

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PAMPA

KARINE GOMES JUNGES

**ANÁLISE DAS CONCENTRAÇÕES DE NITRATO EM ÁGUAS SUPERFICIAIS E
SUBTERRÂNEAS EM ÁREA DE ATIVIDADE MINEIRA NO MUNICÍPIO DE
CAÇAPAVA DO SUL - RS**

Caçapava do Sul

2016

KARINE GOMES JUNGES

**ANÁLISE DAS CONCENTRAÇÕES DE NITRATO EM ÁGUAS SUPERFICIAIS E
SUBTERRÂNEAS EM ÁREA DE ATIVIDADE MINEIRA NO MUNICÍPIO DE
CAÇAPAVA DO SUL - RS**

Trabalho de Conclusão de Curso II
apresentado no Curso de Graduação em
Geologia da Universidade Federal do
Pampa, requisito parcial para o título de
Bacharel em Geologia.

Orientadora: Prof. Dra. Cristiane
Heredia Gomes

Caçapava do Sul

2016

Ficha catalográfica elaborada automaticamente com os dados fornecidos pelo(a) autor(a) através do Módulo de Biblioteca do Sistema GURI (Gestão Unificada de Recursos Institucionais).

J18a

Junges, Karine Gomes

ANÁLISE DAS CONCENTRAÇÕES DE NITRATO EM ÁGUAS SUPERFICIAIS E SUBTERRÂNEAS EM ÁREA DE ATIVIDADE MINEIRA NO MUNICÍPIO DE CAÇAPAVA DO SUL - RS / Karine Gomes Junges.

53 p.

Trabalho de Conclusão de Curso(Graduação)-- Universidade Federal do Pampa, GEOLOGIA, 2016.

"Orientação: Cristiane Heredia Gomes".

1. Nitrato. 2. Qualidade da água. 3. Mineração.

KARINE GOMES JUNGES

**ANÁLISE DAS CONCENTRAÇÕES DE NITRATO EM ÁGUAS SUPERFICIAIS E
SUBTERRÂNEAS EM ÁREA DE ATIVIDADE MINEIRA NO MUNICÍPIO DE
CAÇAPAVA DO SUL - RS**

Trabalho de Conclusão de Curso II
apresentado no Curso de Graduação em
Geologia da Universidade Federal do
Pampa, requisito parcial para o título de
Bacharel em Geologia.

Trabalho de Conclusão de Curso II defendido em 9 de dezembro de 2016:
Banca examinadora:

Prof. Dra. Cristiane Heredia Gomes
Orientadora
Geologia - UNIPAMPA

Ms. Rafael Lima Dessart
Geólogo

Prof. Dr. Pedro Daniel da Cunha Kemerich
Engenharia Ambiental e Sanitária - UNIPAMPA

“ Minha vida é estrada
Eu não ligo pra nada
Só quero cantar
Flutuar no universo
Ver o mundo de perto
Ver a Terra girar.”

Ventania.

RESUMO

O nitrato é o contaminante inorgânico de maior preocupação nas águas subterrâneas originando-se principalmente de quatro fontes: aplicação de esterco, fertilizantes e inorgânicos com nitrogênio; cultivo do solo; esgoto humano; e deposição atmosférica que ocorre naturalmente. Devido a ações antrópicas sua concentração tem aumentado nas últimas décadas e valores máximos permitidos para águas potáveis foram estabelecidos por órgãos reguladores em função de algumas doenças que são atribuídas ao consumo de água com concentração elevada de nitrato, em especial a metahemoglobinemia infantil. Outra fonte que pode estar associada à contaminação por nitrato são os explosivos que possuem compostos nitrogenados em sua composição e são amplamente utilizados em atividades mineradoras para o processo de desmonte das rochas. Apesar das principais fontes de contaminação por nitrato estarem associadas ao excremento de animais; fertilizantes nitrogenados; cultivo do solo; e efluentes domésticos, a atividade mineradora também pode representar uma possível fonte de contaminação. Esta atividade está presente na região sendo responsável por cerca de 80% do pó de rocha produzido no Rio Grande do Sul. Este trabalho apresenta as análises realizadas em cinco pontos da área de estudo com objetivo de verificar a influência da atividade mineira nas concentrações de nitrato das águas da região. A amostragem consistiu na coleta de duas amostras de águas de poços e três amostras de água de arroios localizados no município de Caçapava do Sul-RS. Foram também realizadas caracterizações físico-químicas como pH, condutividade elétrica, alcalinidade total e dureza segundo as metodologias da Agência Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) e do *Standart Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 21ª Ed (2005). A avaliação dos resultados foi correlacionada com base nas Resoluções nº 357/2005 e 396/2008 no Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) e nos parâmetros para qualidade da água do Ministério da Saúde Portaria nº 2914/2011.

Palavras-chave: qualidade da água, mineração, metahemoglobinemia.

ABSTRACT

Nitrate is the most important inorganic contaminant in groundwater originating mainly from four sources: application of manure, fertilizers and inorganic with nitrogen; Soil cultivation; Human sewage; And naturally occurring atmospheric deposition. Due to anthropogenic actions its determination has increased in the last decades and the maximum values allowed for drinking water have been established for the regulators in the function of some diseases that are attributed to the consumption of water with the high concentration of nitrate, especially the Infant methemoglobinemia. Another source that may be associated with a nitrate contamination is an explosive substance that contains nitrogen in its composition and is widely used in mining for the process of dismantling rocks. Although the main sources of nitrate contamination are associated with animal excrement; Nitrogen fertilizers; Soil cultivation; And domestic effluents, a mining activity can also represent a source of contamination. This activity is present in the region, being responsible for about 80% of the limestone rock powder (it is not what is certain) produced in Rio Grande do Sul. This work presents as analyzes carried out in five points of the study area with the objective of To verify an influence of the mining activity on the nitrate concentrations of the waters of the region. Sampling consisted of the collection of two samples of well water and three samples of water from streams located in the municipality of Caçapava do Sul, RS. Physico-chemical analyzes were also carried out according to ABNT and *Standart Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 21^a Ed (2005). The results were done based on resolutions n° 357/2005 and 396/2008 (CONAMA) and parameters for the water quality of the Ministry of Health resolution n° 2914/2011.

Key words: water quality, mining, methemoglobinemia.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Mapa de localização da área de estudo.....	14
Figura 2 - Mapa geológico regional da área de estudo.....	15
Figura 4 - Esquematização do ciclo do nitrogênio	21
Figura 3 - Locais dos pontos de coleta das amostras de água analisadas.....	33
Figura 5 - Gráfico dos valores de pH	37
Figura 6 - Gráfico dos valores de condutividade elétrica.....	38
Figura 7 - Gráfico das concentrações de Ca e Mg.....	40
Figura 8 - Gráfico dos valores de dureza total.....	41
Figura 9 - Gráfico de dureza total vs Ca e Mg	42
Figura 10 - Gráficos dos valores de alcalinidade total	44
Figura 11 - Gráficos dos valores de nitrato	45

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Inserção da Bacia Hidrográfica no município de Caçapava do Sul.....	16
Tabela 2 - Forma de abastecimento de água no município.	18
Tabela 3 - Poços de captação cadastrados pelo SIAGAS.....	18
Tabela 5 - Resultados das análises de pH, condutividade elétrica (CE), dureza total, cálcio, magnésio, alcalinidade total e nitrato	39

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 OBJETIVOS	13
2.1 Geral	13
2.2 Específicos.....	13
3 LOCALIZAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA	14
3.1 Geologia Local	14
3.2 Hidrografia Local	16
3.3 Hidrogeologia Local	16
3.4 Abastecimento de Água.....	17
3.5 Poços de Captação	18
4 FUNDAMENTOS TEÓRICOS	19
4.1 Ciclo do Nitrogênio	20
4.1.1 Fixação	21
4.1.2 Amonização	22
4.1.3 Nitrificação	22
4.1.4 Desnitrificação	23
4.2 Nitrato.....	23
4.2.1 Fontes de contaminação da água por nitrato	24
4.2.2 Problemas de saúde associados	24
4.2.3 Problemas ambientais associados.....	25
4.2.4 Métodos de remediação para contaminação	25
4.2.5 Explosivos nitrogenados em atividades mineradoras	27
4.3 Classificação e qualidade da água subterrânea.....	28
4.3.1 A água subterrânea	28

4.3.2 Classificação da água subterrânea	29
4.3.3 Classificação de aquíferos	30
5 MATERIAIS E MÉTODOS	31
5.1 Revisão Bibliográfica	32
5.2 Trabalho de Campo	32
5.3 Análises Físico-químicas.....	32
5.3.1 Nitrato.....	32
5.3.2 Potencial Hidrogeniônico - pH	34
5.3.3 Condutividade Elétrica.....	34
5.3.4 Dureza	34
5.3.5 Alcalinidade.....	36
6 RESULTADOS E DISCUSSÕES	37
6.1 Potencial Hidrogeniônico - pH.....	37
6.2 Condutividade Elétrica	38
6.3 Dureza.....	41
6.4 Alcalinidade.....	43
6.5 Nitrato.....	44
7 CONCLUSÃO.....	46
REFERÊNCIAS	47
ANEXOS	51

1 INTRODUÇÃO

A água é um recurso essencial para manutenção da vida na Terra. Sua distribuição quantitativa e espacial no planeta é de aproximadamente 96,5% água salgada dos oceanos e 3,5% de água doce. Desta água doce, 68,7% são de áreas congeladas, 30,1% constituem a água subterrânea e apenas 0,26% representam a água em superfície de rios e lagos (1). Portanto de toda água doce e líquida que serviria para consumo, 99,01% seria de origem subterrânea e apenas 0,99% de origem superficial. Se levarmos em consideração a água que pode ser explorada, pois muitas se encontram em áreas de difícil acesso, esta porcentagem de água disponível para utilização representa apenas 0,007% de toda água presente no planeta (2). Estes dados evidenciam a importância do cuidado com os nossos recursos hídricos superficiais e subsuperficiais contra a poluição, contaminação e até mesmo a exaustão dos mesmos.

Dentre estes contaminantes destaca-se o nitrato, que normalmente ocorre em aquíferos de zonas rurais e suburbanas (3). O nitrato é o principal componente inorgânico associado à contaminação das águas subterrâneas. Isso ocorre pelo fato de que o ânion é caracterizado por ser pouco retido nas cargas positivas dos colóides, tendendo a permanecer em solução nas camadas superficiais do solo. Na solução em solo o nitrato está sujeito ao processo de lixiviação e ao longo do tempo pode haver aumento de seus teores em águas profundas. Seus efeitos são nocivos tanto para saúde humana quanto para os animais. Problemas podem ocorrer com bovinos e ovinos, e alguns equinos que apresentam certas bactérias no trato digestivo. Neste contexto, ocorre a conversão de nitrato para nitrito, levando a uma forma de envenenamento (4).

Pessoas adultas podem ingerir quantidades relativamente altas de nitrato por meio de alimentos e da água e excretá-lo pela urina sem maiores prejuízos à saúde. Contudo, bebês menores de seis meses de idade, que também possuem bactérias no trato digestivo, reduzem o nitrato a nitrito. Quando o nitrito alcança a corrente sanguínea ocorre uma reação com a hemoglobina formando o composto metahemoglobina, que diminui a capacidade do sangue em transportar oxigênio. Nessa situação, a criança pode sofrer asfixia ficando com a pele azulada, sintomas típicos da metahemoglobinemia ou síndrome do bebê azul (4).

Diante deste risco foram estabelecidos pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) segundo as resoluções nº 357/2005 e nº 396/2008 para águas superficiais e subterrâneas respectivamente, o limite máximo de nitrato em 10 mg/L (5, 6).

A cidade de Caçapava de Sul-RS, onde se localiza a área de estudo deste trabalho, fundamenta sua economia no setor agrícola, de pecuária e mineração de calcário (7). Apesar das principais fontes de contaminação por nitrato estarem associadas ao excremento de animais; fertilizantes nitrogenados; e efluentes domésticos (8), a atividade mineradora também pode representar uma possível fonte de contaminação. Esta atividade presente na região é responsável por cerca de 80% do pó de rocha produzido do Rio Grande do Sul (7). Sua exploração a partir do processo de desmonte das rochas se dá através do uso de explosivos que contém compostos de nitrato em sua composição. Estes compostos ficam sujeitos à lixiviação e podem vir a se tornar uma fonte contaminante se carregados pelas drenagens e afluentes da área percolando através do solo, de falhas e fraturas alcançando o aquífero da região.

2 OBJETIVOS

2.1 Geral

Analisar os níveis de nitrato em água superficial de afluentes e subterrânea de poços tubulares coletadas na área de estudo localizada no município de Caçapava do Sul – RS.

2.2 Específicos

- Determinar as características físico-químicas da água superficial e subterrânea com relação ao pH, condutividade elétrica, alcalinidade, dureza e nitrato.
- Correlacionar os resultados com os parâmetros para águas subterrâneas e superficiais segundo as resoluções nº 396/2008 e nº 357/2005 do CONAMA e da Portaria nº 2914/11 do Ministério da Saúde.

3 LOCALIZAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA

A área de estudo encontra-se a sudeste da zona urbana do município de Caçapava do Sul, localizada a 260 km da capital Porto Alegre. O acesso á área a partir de Caçapava do Sul é feito através na BR 392 localizada na saída norte da cidade, e pela BR 153 a partir de Porto Alegre. A área é limitada pelas seguintes coordenadas UTM com fuso 22J: 266.000 E e 6620.000 S; 272.000 E e 6620.000 S; 266.000 E e 6612.000 S; 272.000 E 6612.000 S (figura 1).

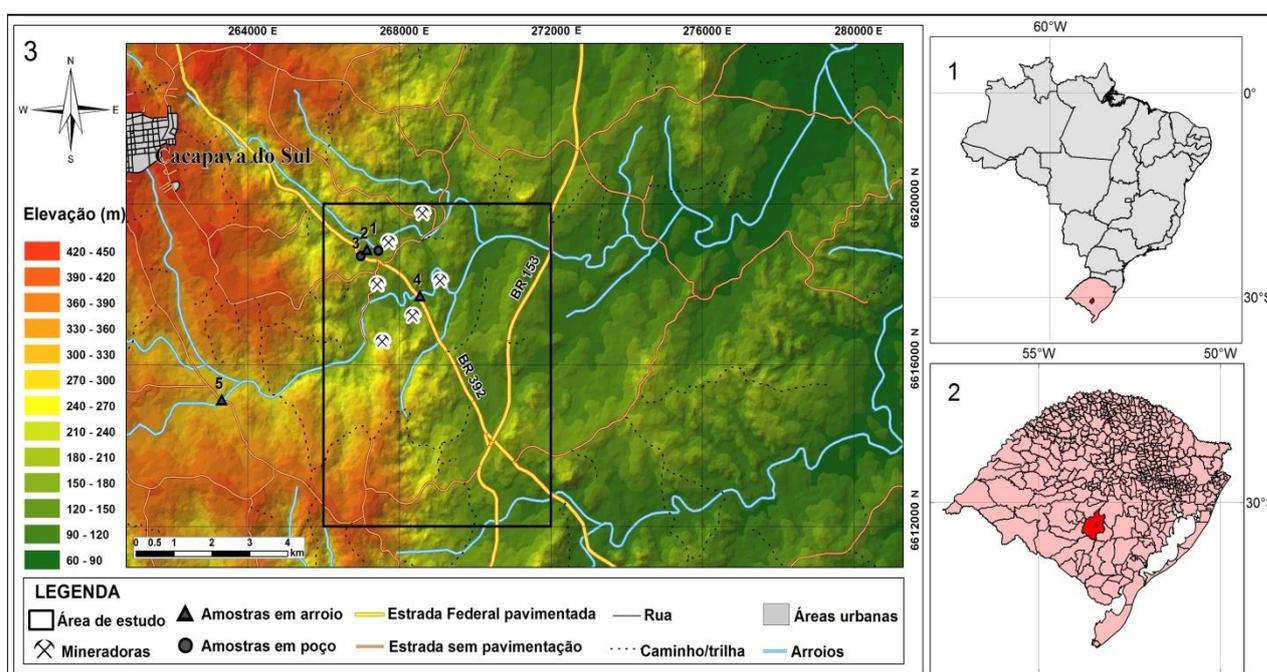


Figura 1 - Mapa do Brasil com a localização do Rio Grande do Sul; 2) Mapa de localização da área de estudo no contexto estadual; 3) Mapa de localização da área de estudo com as principais vias de acesso e pontos de coleta de águas.

3.1 Geologia Local

A área de estudo no contexto geotectônico situa-se no Escudo Sul-rio-grandense (figura 2), o qual corresponde à porção meridional da Província Mantiqueira que é representada por associações de terrenos metamórficos de alto a baixo grau, diferentes granitóides e depósitos vulcano-sedimentares, que se desenvolveu do pré-cambriano até o início do Paleozóico (9). O Escudo Sul-rio-grandense subdivide-se em quatro domínios: Taquarembó, São Gabriel, Santana da Boa Vista e Pelotas (10). Destes, o domínio São

Gabriel compreende a área de interesse sendo representado na mesma por rochas da Suíte Granítica Caçapava do Sul, do Complexo Metamórfico Vacacaí e rochas da Bacia do Camaquã. A Suíte Granítica Caçapava do Sul constitui-se de sienogranitos com idade aproximada de 562 ± 8 Ma (37) que contornam e intrudem monzogranitos e allanitas granodioritos, médios a finos dominantes da porção central, com foliação protomilonítica nas bordas do corpo granítico. O Complexo Metamórfico Vacacaí de idade Neoproterozóica aparece em sua unidade vulcano-sedimentar caracterizado por xistos provenientes de metapelitos, grafita xistos, quartzitos, anfibolitos e lentes de mármore (11). A Bacia do Camaquã tem seu desenvolvimento relacionado aos estágios finais da orogênese Brasileira/Panafricana e sua deposição compreende quatro pulsos tectono-vulcano-sedimentares consecutivos que estão limitados por discordâncias angulares (24). Na área de estudo a bacia está representada pelo Grupo Bom Jardim que possui cerca de 670 metros de espessura e está subdividido em três unidades litoestratigráficas: (i) Unidade de Ritmitos Inferiores, com depósitos gerados em ambiente deltaico; (ii) Unidade de Conglomerados Intermediários, de ambientes aluviais e (iii) Unidade de Arenitos e Pelitos Superiores, de ambiente fluvio-lacustre (25).

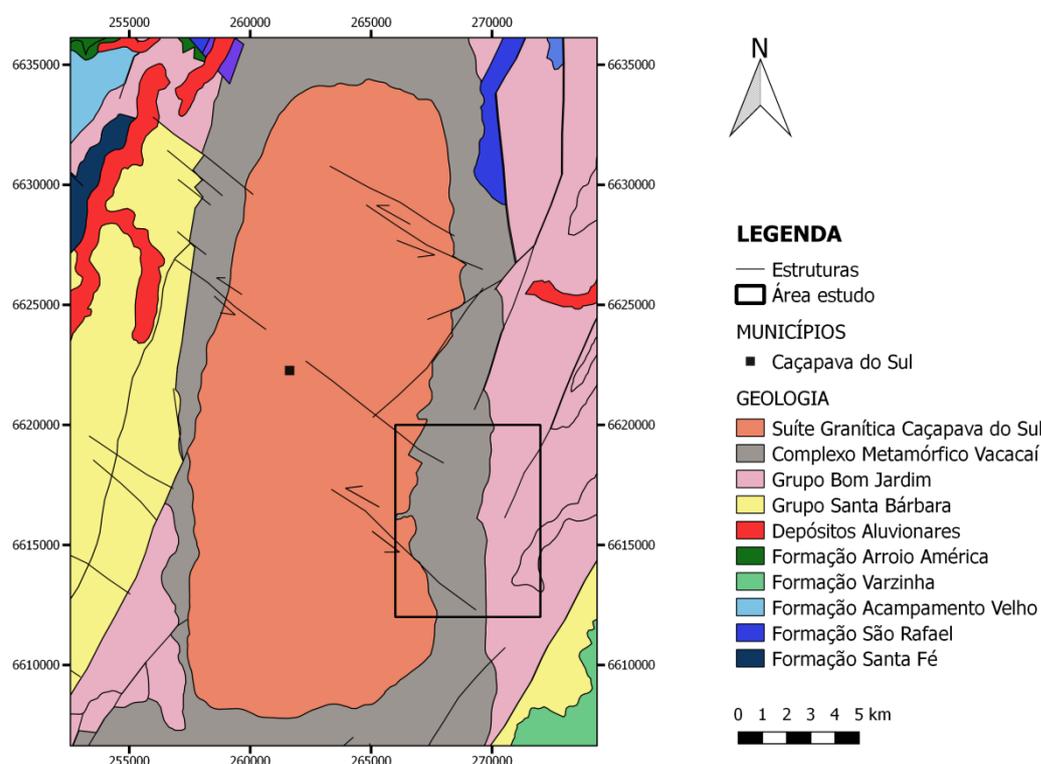


Figura 2 - Mapa geológico regional da área de estudo. Fonte: (11).

3.2 Hidrografia Local

A área de estudo localiza-se dentro da Bacia Hidrográfica do Baixo Jacuí situada na porção centro-leste do Estado do Rio Grande do Sul. Esta bacia integra à Região Hidrográfica do Guaíba responsável por outras oito bacias hidrográficas, onde residem mais de 7,1 milhões de habitantes, representando 65,02% da população do Estado em apenas 30% da superfície estadual.

A Bacia do Baixo Jacuí abrange 29 municípios e seus principais corpos hídricos são: os arroios Irapuã, Capané, Botucacaí, Capivari, do Conde, dos Ratos, dos Cachorros, Ibacurú e o rio Jacuí. Possui uma área de 17.345,15 km² com população estimada em 391.860 habitantes, sendo 264.958 habitantes de zonas urbanas e 126.902 de zonas rurais. A vazão média mais próxima da foz é de 1.969 m³/s (Estação Passo do Raso). A descarga específica média (vazão média/área) é de 0,028 m³/s/km³. As Unidades de Conservação existentes na bacia são: o Parque Estadual do Delta do Jacuí que abrange os municípios de Canoas, Charqueadas, Eldorado do Sul, Nova Santa Rita, Porto Alegre e Triunfo e o Parque Estadual da Quarta Colônia que abrange os municípios de Agudo e Ibarama. A água utilizada nesta bacia é voltada principalmente para irrigação seguidos do consumo industrial, humano e animal. No caráter não consuntivo, é usada para navegação, mineração, turismo/lazer, pesca e preservação ambiental (12). Dentro do município de Caçapava do Sul, a bacia do Baixo Jacuí apresenta as seguintes características (tabela 1):

Tabela 1 - Inserção da Bacia Hidrográfica no município de Caçapava do Sul. Fonte: (12).

Bacia Hidrográfica	Área do Município na Bacia (%)	População Urbana na Bacia (habitantes)	População Rural na Bacia (habitantes)	População Total na Bacia (habitantes)
Baixo Jacuí	40,08	22.585	3.378	25.963

3.3 Hidrogeologia Local

Na de área de estudo estão presentes dois domínios hidrogeológicos: i) o Cristalino e; ii) dos Metassedimentos e Metavulcânicas. Ambos domínios são

caracterizados e delimitados de acordo com condicionamentos litológicos e estruturais (Anexo A).

O Domínio Cristalino possui um comportamento típico de aquífero fissural, sendo constituído basicamente pelos granitóides da Suíte Granítica Caçapava do Sul. A porosidade primária nestes tipos de rochas é praticamente ausente, logo, a ocorrência de água subterrânea é condicionada por uma porosidade secundária derivada de fraturas e falhas, o que se traduz por reservatórios aleatórios, descontínuos e de pequena extensão. De maneira geral, as vazões produzidas por poços deste domínio são pequenas e a água em função da falta de circulação e do tipo de rocha entre outros é na maior parte das vezes salinizada. Deste modo, existe uma tendência de que este domínio tenha menor possibilidade ao acúmulo de água subterrânea dentre os aquíferos fissurais (13).

O Domínio dos Metassedimentos e Metavulcânicas reúne na área de estudo xistos, metapelitos, grafita xistos, quartzitos, anfíbolitos e lentes de mármore que estão relacionados também ao aquífero fissural. Similar ao Domínio Cristalino, quase não existe porosidade primária nestes tipos de rochas e a ocorrência de água subterrânea fica, portanto, condicionada pela porosidade secundária. Apesar deste domínio ter comportamento semelhante ao do Domínio Cristalino, a separação entre eles é necessária visto que as rochas têm comportamentos geológicos distintos. Isto é, por possuir estruturação e competência diferente, irão reagir diferentemente aos esforços causadores das falhas e fraturas, parâmetros que são fundamentais no acúmulo e fornecimento de água. Entretanto, espera-se uma maior favorabilidade hidrogeológica neste domínio em relação ao Cristalino (13).

3.4 Abastecimento de Água

O abastecimento de água no município é realizado pela Companhia Riograndense de Saneamento (CORSAN). De acordo com os dados da Fundação de Economia e Estatística (FEEDADOS), no ano de 2010 na zona urbana do município de Caçapava do Sul 97,60% dos domicílios eram atendidos pela rede geral de abastecimento de água, enquanto 2,19% eram atendidos por poço ou nascente, e apenas 0,21% dos domicílios urbanos eram abastecidos de outra forma (água de reservatório ou caixa, abastecido com água das chuvas, carro-pipa, etc). Na zona rural mais da metade dos domicílios (87,32%)

são abastecidos por poço ou nascente, 10,04% pela rede geral e apenas 2,64% dos domicílios rurais são abastecidos de outras formas (tabela 2).

Tabela 2 - Forma de abastecimento de água em número e percentual de domicílios. Fonte: (45).

Tipo de Abastecimento	Zona Urbana		Zona Rural	
	Nº de Domicílios	%	Nº de Domicílios	%
Rede Geral	8931	97,6	296	10,04
Poço ou Nascente	200	2,19	2576	87,32
Outros	19	0,21	78	2,64

3.5 Poços de Captação

De acordo com dados disponibilizados pela Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais (CPRM) através do Sistema de Informações de Águas Subterrâneas (SIAGAS) (27), o município de Caçapava do Sul possui 34 poços de captação cadastrados e distribuídos ao longo do território municipal. Destes, três estão ativos e se localizam dentro da área de estudo, dos quais dois foram possíveis o acesso e amostragem (tabela 3).

Tabela 3 - Poços de captação cadastrados pelo SIAGAS. Em evidência os poços amostrados neste estudo. Fonte: (27).

Código do Ponto	Situação	Município	Localidade
4300002184	Equipado	Caçapava do Sul	PROX.BR.392
4300002185	Equipado	Caçapava do Sul	PROX.AO POÇO 1561-1
4300017787	Não Informado	Caçapava do Sul	TREVO DAS ESTRADAS RS E GUARITAS
4300020715	Parado	Caçapava do Sul	BR392 KM 191 INDULAC INDÚSTRIA DE ALIMENTOS
4300020716	Bombeando	Caçapava do Sul	RS357 KM45 FONTE CERRO DO POSTO
4300020717	Seco	Caçapava do sul	RS357 KM45 FAZENDA SEIVAL
4300020757	Abandonado	Caçapava do sul	FAZENDA MORADA TIO GERALDO
4300020758	Abandonado	Caçapava do sul	RS 357 KM 7,5 FAZENDA DE PEDRA

4300020759	Bombeando	Caçapava do sul	ESTRADA PINHEIRO CHACARA QUEIMADA
4300020760	Abandonado	Caçapava do sul	BR 392 FRIGORIFICO
4300020761	Abandonado	Caçapava do sul	BR 392 FRIGORIFICO
4300020762	Bombeando	Caçapava do sul	RODOVIA BR 392 KM 247
4300020763	Abandonado	Caçapava do sul	VILA PEREIRINHA
4300020764	Abandonado	Caçapava do sul	PASSO DA CANOA
4300020765	Não Instalado	Caçapava do sul	VARZINHA
4300020766	Bombeando	Caçapava do sul	FAZENDA POUSO ALEGRE PITANGUEIRA
4300020767	Bombeando	Caçapava do sul	VILA PROGRESSO PATIO DA CAPELA
4300020768	Bombeando	Caçapava do sul	VILA PROGRESSO
4300020769	Abandonado	Caçapava do sul	VILA PROGRESSO MARGEM BR 290 BR 392 KM 253
4300020770	Bombeando	Caçapava do sul	VILA BELO SOARES
4300020771	Bombeando	Caçapava do sul	VILA BELO SOARES
4300021428	Não Informado	Caçapava do sul	COMUNIDADE DO POSTO DA FONTE VAI MIRIM
4300021445	Não Informado	Caçapava do sul	VILA STA BARBARA
4300022738	Não Informado	Caçapava do sul	BR-392
4300022739	Não Informado	Caçapava do sul	FAXINAL-QUARTO
4300022740	Não Informado	Caçapava do sul	DISTRITO DURASNAL
4300023324	Não Informado	Caçapava do sul	VILA PEREIRINHA
4300023794	Seco	Caçapava do sul	RINCAO DOS SEIXAS
4300023795	Seco	Caçapava do sul	RINCAO DOS SEIXAS
4300023796	Seco	Caçapava do sul	RINCAO DOS SEIXAS
4300023803	Seco	Caçapava do sul	COXILHA SAO JOSE
4300023875	Não Informado	Caçapava do sul	VARZINHA
4300023876	Não Informado	Caçapava do sul	VAI MIRIM
4300024105	Abandonado	Caçapava do sul	CAIEIRAS

4 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Esta revisão buscou retratar a contaminação por nitrato em águas sobre três aspectos principais. Primeiro, mostrando o que é e como o nitrato se insere em nosso ambiente de maneira natural através do ciclo do nitrogênio. Segundo, apresentando as fontes de contaminação antrópicas por nitrato, consequências do seu excesso para vida e o meio ambiente, bem como os métodos de remediação disponíveis. E por fim, disponibilizar

informações gerais quanto à classificação e parâmetros de qualidade das águas segundo os órgãos regulamentadores.

4.1 Ciclo do Nitrogênio

O nitrogênio ocorre na Terra na forma molecular (N_2) como principal constituinte do ar correspondendo aproximadamente a 78% de seu volume. Na forma iônica encontra-se o nitrogênio como gás amônia (NH_3), íons amônio (NH_4^+), nitrito (NO_2^-) e nitrato (NO_3^-). Os compostos inorgânicos do nitrogênio não são comumente encontrados como minerais porque a maioria deles é solúvel em água, entretanto o nitrogênio é encontrado em compostos orgânicos em todos os seres vivos, animais e plantas desempenhando um papel fundamental na constituição de proteínas, ácidos, vitaminas, enzimas e hormônios (14).

Apesar de sua importância e abundância na atmosfera, apenas um pequeno grupo de organismos consegue fazer uso deste nitrogênio na forma gasosa N_2 , portanto, grande parte do nitrogênio presente nos organismos não vem desta fonte, uma vez que a principal forma de nutriente usado pelos produtores são os nitratos. Os nitratos são produtos da decomposição da matéria orgânica onde o nitrogênio é quebrado em uma série de compostos orgânicos e inorgânicos por bactérias com funções especializadas em cada parte do processo. Pode também ser obtido através de bactérias fixadoras de nitrogênio da atmosfera ou de descargas elétricas que ocorrem na mesma, sendo posteriormente carregado pela chuva até o solo (15).

Existe uma relação complexa envolvendo o N_2 da atmosfera, o NO_3^- , NO_2^- e NH_4^+ do solo, e o nitrogênio orgânico das bactérias e organismos de grande porte (tabela 4). Essa relação mantém o conteúdo do nitrogênio atmosférico constante no que conhecemos como ciclo do nitrogênio (14).

No ciclo do nitrogênio (figura 4) observamos distintos e importantes mecanismos como: a fixação do nitrogênio atmosférico, a nitrificação e a desnitrificação.

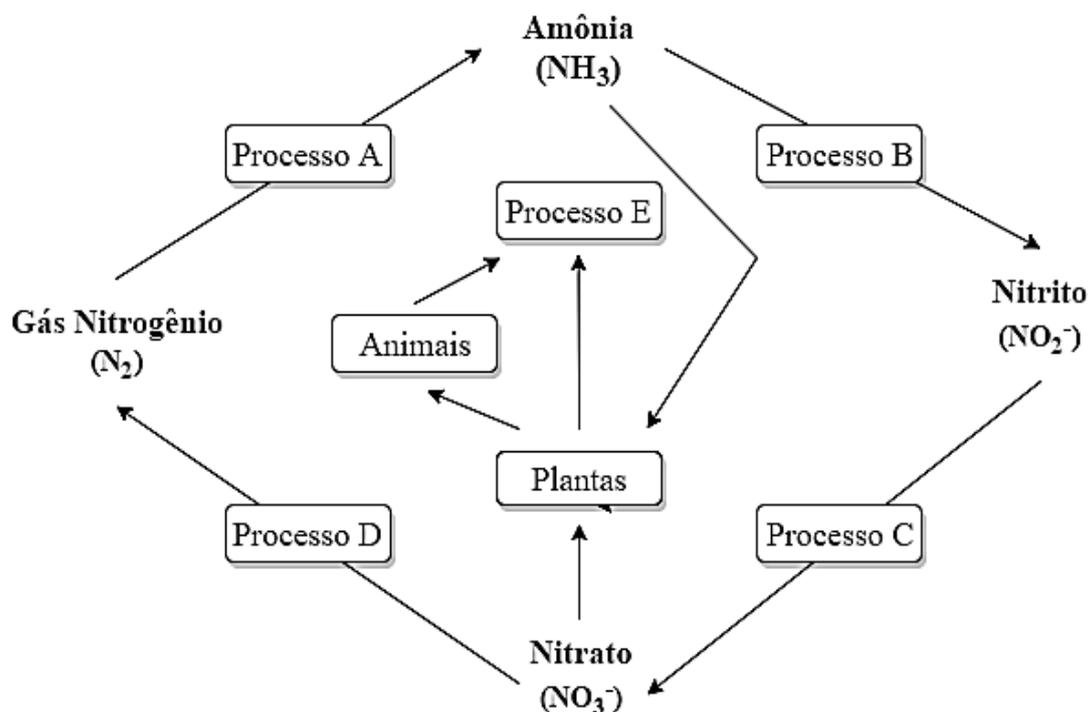


Figura 3 - Esquemática do ciclo do nitrogênio. Os processos A, B, C, D e E, representam respectivamente: fixação, nitrosação, nitração, desnitrificação e decomposição. Fonte: Modificado de Nature Education (2016).

4.1.1 Fixação

A fixação pode ser realizada de maneira biológica ou físico-química. A fixação biológica do nitrogênio atmosférico acontece por meio dos organismos simbióticos, organismos de vida livre e organismos fotossintéticos. Dentre estes organismos se destaca a bactéria *Rhizobium* que vive numa situação simbiótica de mutualismo com raízes de vegetais leguminosos. Entre os organismos de vida livre encontramos as bactérias aeróbicas (*Azotobacter*) e anaeróbicas (*Clostridium*), e algas principalmente cianofíceas. Entre os fotossintéticos temos a bactéria *Rhodospirillum*. A fixação feita através dos organismos simbióticos é no mínimo cem vezes maior que a fixação feita pelos organismos de vida livre. A fixação físico-química que ocorre através das descargas elétricas é menos representativa sendo responsável por apenas 35 mg/m²/ano dos 140 a 700 mg/m²/ano de nitrato fixados biologicamente. O nitrogênio fixado é dissolvido rapidamente na água ficando à disposição no solo para as plantas na forma de nitrato que transformam o mesmo em moléculas nitrogenadas necessárias para vida (15).

4.1.2 Amonização

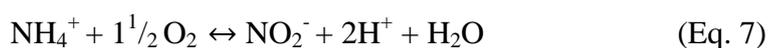
Quando os decompositores começam a atuar sobre a matéria orgânica nitrogenada liberam diversos resíduos para o ambiente, entre eles a amônia (NH_3). Combinando-se com a água solo, a amônia forma o hidróxido de amônio que ionizado produz o íon amônio (NH_4^+) e hidroxila (OH^-). Esse processo caracteriza a amonização (equação 6). A amônia também pode ser produzida na fixação do nitrogênio pelas bactérias fixadoras de vida livre, tais como: *Azotobacter* (aeróbias) e *Clostridium* (anaeróbias) (15).



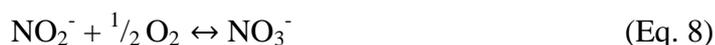
4.1.3 Nitrificação

Existem argilominerais no solo que podem adsorver a amônia por meio de troca catiônica. A amônia que não for adsorvida é convertida em nitrito (NO_2^-) e posteriormente oxidada a nitrato (NO_3^-), caracterizando o processo de nitrificação.

A nitrificação é, portanto, um processo aeróbio por meio do qual ocorre a degradação de substâncias orgânicas nitrogenadas por intermédio de bactérias e pode ser dividido em duas etapas: nitrosação e nitração. A bactéria que oxida a amônia (NH_4^+) a nitrito (NO_2^-) é a *Nitrosomonas* e caracteriza a etapa de nitrosação (Eq. 7):



A bactéria que oxida o nitrito (NO_2^-) a nitrato (NO_3^-) é a *Nitrobacter*, e caracteriza a etapa de nitração (Eq 8):



A nitrificação irá depender da quantidade de oxigênio disponível e da matéria orgânica no solo, ocorrendo com mais facilidade nas zonas não saturada e saturada rasa, onde estas condições são normalmente satisfeitas (16).

4.1.4 Desnitrificação

A desnitrificação ocorre em ambientes pobres em oxigênio que acarretam um aumento no potencial redutor das águas. Este processo acontece devido à ação das bactérias pseudomonas que utilizam o oxigênio contido em compostos nitrogenados para sua respiração. Nesta condição, o nitrato (NO_3^-) pode ser reduzido a óxido de nitrogênio (N_2O) ou nitrogênio molecular (N_2) dependendo do pH existente. Valores de pH acima de 7 favorecem a liberação de nitrogênio molecular (N_2), enquanto valores abaixo de 6 favorecem a liberação de óxido de nitrogênio (N_2O). Estes compostos são gases, portanto, não são encontrados dissolvidos na água. (16).

Tabela 4 - Espécies e estados de oxidação do nitrogênio e sua provável fonte. Fonte: (19).

Espécie	Estado de Oxidação	Fonte
NO_3^-	+5	Fertilizantes, efluentes domésticos e industriais
NO_2	+4	Combustíveis fósseis
NO_2^-	+3	Fase intermediária da nitrificação e desnitrificação
NO	+2	Combustíveis fósseis
N_2O	+1	Combustíveis fósseis (fase intermediária da nitrificação)
N_2	0	Fertilizantes, atividade biológica e atmosférica
NH_4^+ NH_3	-3	Fertilizantes, excrementos de animais, efluentes domésticos e industriais

4.2 Nitrato

Os nitratos são as formas mais oxidadas do nitrogênio e dos produtos da decomposição da matéria orgânica, da ação de bactérias fixadoras de nitrogênio da atmosfera ou de descargas elétricas que ocorrem na mesma (15). Este íon, geralmente, ocorre em baixos teores nas águas superficiais, mas pode atingir altas concentrações em águas profundas.

4.2.1 Fontes de contaminação da água por nitrato

O nitrato é o contaminante inorgânico de maior preocupação nas águas originando-se, principalmente, de quatro fontes: aplicação de esterco, fertilizantes com nitrogênio; cultivo do solo; esgoto humano depositado em fossas sépticas; e deposição atmosférica que ocorre naturalmente (3).

A aplicação de esterco e uso de fertilizantes nitrogenados contaminam as águas subterrâneas, pois o nitrogênio reduzido presente em sua composição não passa pelas plantas sendo convertido naturalmente a nitrato, que é altamente solúvel e pode ser facilmente lixiviado para a água subterrânea (4).

O cultivo do solo mesmo sem aplicação de esterco e fertilizantes nitrogenados também se torna um risco, onde solos ricos em matéria orgânica ou com restos de cultura sobre atuação de microrganismos heterotróficos decompõem resíduos orgânicos contribuindo para a conversão de formas de nitrogênio orgânico para a amônia e esse, pela nitrificação, é rapidamente oxidado a nitrato (4).

As fossas sépticas também são contribuintes significativos de contaminação, onde a deposição inadequada dos efluentes muitas vezes pode acontecer diretamente no aquífero com fossas escavadas até o nível freático ou percolar em camadas profundas do solo. Da mesma forma, a presença de nitrato proveniente de esgoto doméstico em efluentes pode se tornar um problema contribuindo para o crescimento inadequado de algas, que após morrerem contaminam a água (3).

4.2.2 Problemas de saúde associados

O excesso deste íon em água pode apresentar riscos à saúde humana e em animais. Problemas podem ocorrer com os ruminantes (bovinos e ovinos) e alguns monogástricos (equinos) que apresentam certas bactérias no trato digestivo, os quais realizam a conversão do nitrato em nitrito, levando a uma forma de envenenamento. Em humanos adultos o risco é menor podendo haver ingestão de quantidades relativamente altas de nitrato por meio de alimentos e da água sem maiores prejuízos à saúde, pois o mesmo é excretado pela urina. Entretanto, bebês menores de seis meses de idade possuem bactérias no trato digestivo que também reduzem o nitrato a nitrito, ocasionando possível envenenamento através da formação do composto metahemoglobina. Isto acontece quando

o nitrito alcança a corrente sanguínea e reage com a hemoglobina diminuindo a capacidade do sangue em transportar oxigênio. Nessa situação a criança pode sofrer asfixia ficando com a pele azulada, sintomas típicos da metahemoglobinemia ou síndrome do bebê azul tornando-se letal quando 70% da hemoglobina do corpo é convertida em metahemoglobina (4).

Alguns cientistas têm debatido que altas concentrações de nitrato podem estar associadas à ocorrência de câncer estomacal uma vez que parte deste é convertido em nitrito no estômago. Este nitrito pode reagir com aminas do corpo produzindo N-nitrosaminas que são cancerígenas em animais (3).

4.2.3 Problemas ambientais associados

Além da contaminação de águas subterrâneas, o nitrato pode causar a eutrofização acelerada de águas doces. A eutrofização causa um enriquecimento das águas com os nutrientes necessários ao crescimento da vida vegetal aquática (algas), principalmente o fósforo e o nitrogênio em forma de nitrato, provocando crescimento e proliferação onde a água apresenta pouca circulação. As principais fontes destes nutrientes são os esgotos domésticos, esgotos industriais e fertilizantes agrícolas. Além dos efeitos à vida aquática, o excesso de algas obstrui filtros das estações de tratamento, dificultando a operação para o controle de pH e da floculação gerando altos custos para o tratamento da água (17).

4.2.4 Métodos de remediação para contaminação

Com o aumento substancial da contaminação de aquíferos por nitrato houve a necessidade da busca por soluções frente á este problema. Tradicionalmente os recursos como: cloração, filtração, coagulação, raio ultravioleta e tratamento com ozônio não obtiveram resultados satisfatórios. Entretanto, alguns dos métodos a seguir se mostraram mais eficientes (18).

- **Eletrodialise:** tem como princípio a troca de íons utilizando uma membrana semipermeável onde os íons são atraídos pela aplicação de corrente elétrica para o ânodo e retidos pelas membranas dispostas paralelamente ao fluxo de água e perpendicular ao fluxo da corrente. Para a sua realização são necessários: água

pressurizada, membranas de troca aniônica e catiônica em sequência e uma fonte de corrente contínua de energia (18).

- **Desnitrificação:** neste processo o nitrato é transformado biologicamente por bactérias específicas no aquífero através de uma série de componentes intermediários como gás nitrogênio (N_2) ou ainda em óxido nitroso (N_2O). A vantagem é a melhoria da qualidade da água, pois dificilmente os produtos desta reação retomam a forma de nitrato no aquífero (18).
- **Osmose Reversa:** este método baseia-se na remoção dos íons onde é induzida uma passagem forçada pela aplicação de pressão superior à osmótica da água contaminada por uma membrana semipermeável que filtra o íon nitrato. No entanto, este processo remove muitos íons junto com o nitrato sendo pouco seletivo. Este método também apresenta sensibilidade à presença de componentes orgânicos suspensos, partículas coloidais, variações no pH, exposição ao cloro e elevada quantidade de sólidos totais dissolvidos, sendo necessário o pré-tratamento da água (18).
- **Troca iônica:** consiste na passagem de água contaminada por uma coluna preenchida com resina com grupos funcionais neutralizados por ânions de bases fortes, que são trocados pelo contaminante até a exaustão completa da resina. Este processo é muito atraente, pois o seu controle é fácil, a sua automação é simples e as temperaturas típicas não afetam a sua operação. Usualmente, propõem-se como remediação o sistema de coluna única (*single-bed*). Este sistema funciona a partir da entrada da água contaminada e a sua posterior divisão em dois fluxos. Um com 25% da vazão inicial e o outro com 75% da vazão inicial. A vazão maior percorre as colunas de troca aniônica de bases fortes onde, após a saída, o efluente formado possui sais de cloreto (NaCl, MgCl, FeCl, etc.) dissolvidos na água devido à troca com a resina. Ao final do sistema, os dois fluxos, o tratado na resina e o outro não tratado se juntam e formam o produto final de descontaminação (18).

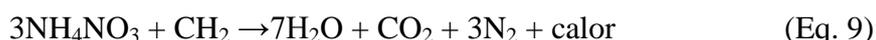
4.2.5 Explosivos nitrogenados em atividades mineradoras

Enquanto fatores como a acidez e a presença de metais são preocupações comuns nas águas, onde ocorrem atividades mineradoras próximas os compostos como nitrato, nitrito e amônia recebem menos atenção por serem naturalmente pobres em rochas. Assim, os estudos e avaliações ambientais raramente consideram a lixiviação do nitrogênio nessas áreas.

Explosivos comuns utilizados em processos de desmonte de rochas apresentam grandes quantidades de compostos de nitrogênio que podem contribuir ao longo do tempo para um aumento nos valores das concentrações normais desses compostos em minerações de grande escala. Estes compostos após a detonação são lixiviados e depositam no solo e na água e podem vir a se tornar uma fonte contaminante. Principalmente, se percolarem o solo, falhas e fraturas alcançando o aquífero da região (20).

Além dos fatores antrópicos, existem também fatores naturais biológicos e químicos que podem estar envolvidos na explicação quanto à presença desses compostos de nitrogênio em drenagens. Alguns exemplos são os minerais das rochas quem contém nitrogênio de alta solubilidade em sua estrutura e as espécies de nitrogênio reativas, de modo que o nitrato, nitrito e amônia podem converter entre si, elevando as concentrações de um e baixando as de outro. Essas conversões geoquímicas podem envolver também a atividade biológica, que é de difícil definição dentro do ambiente da mina (20).

A composição química dos explosivos utilizados na mineração possui grande variabilidade. Um exemplo é o *Ammonium Nitrate Fuel Oil* (ANFO), explosivo comercial de alto poder destrutivo e baixo custo amplamente utilizado também na construção civil. Para o preparo do ANFO, são necessários 5,5% em massa de combustível/óleo (simplificado como CH₂) e 94,5% de nitrato de amônio (NH₄NO₃) no formato de grão ou (*prill*) do tipo agrícola industrial (21). Sua reação explosiva é dada pela Equação 9:



Contudo, esta reação, muitas vezes, não é totalmente completa fazendo com que os compostos de nitrogênio fiquem disponíveis no ambiente podendo ser transportado às drenagens posteriormente. Os valores de concentração destes compostos estão sujeitos a fatores como: o tratamento desses explosivos, manuseio, queda ou derrame do mesmo no

local; a eficácia da explosão que inclui a perfuração e embalagem dos buracos; e a efetividade das denotações, pois em buracos não detonados o explosivo permanece na rocha ficando sujeito à lixiviação posterior.

As quantidades transportadas desses compostos também estão diretamente ligadas ao fluxo de água presente no local e a extensão das superfícies de rocha que são ‘lavadas’ por este fluxo de água. É importante ressaltar que outros compostos como hidrocarbonetos, nitrato de cálcio, nitrato de sódio e demais aditivos também estão presentes neste quadro. Estudos realizados em minas de carvão a céu aberto no Canadá em 1988, revelaram que usando principalmente o explosivo ANFO em condições de clima seco ocasionaram na perda de cerca de 0,2 % de nitrogênio para drenagens. Enquanto em condições mais úmidas houve perda de 2% a 5%. Outro estudo mais recente realizado entre 2005 e 2006 em mina subterrânea, também no Canadá, revelou que aproximadamente 28% do nitrogênio presente no explosivo foi lixiviado. Cerca de 51% deste nitrogênio foi identificado como nitrato, 3% como nitrito, e 46% como amônia (20).

4.3 Classificação e qualidade da água subterrânea

4.3.1 A água subterrânea

Água subterrânea caracteriza-se por ser a água que ocorre abaixo da superfície da Terra, preenchendo os poros ou vazios intergranulares das rochas sedimentares, ou das fraturas, falhas e fissuras das rochas maciças. Esta água está submetida a duas forças, de adesão e gravidade e desempenha um papel essencial na manutenção da umidade do solo, do fluxo dos rios, lagos e brejos. Durante o percurso no qual a água percola entre os poros do subsolo e das rochas, ocorre a depuração da mesma através de uma série de processos físico-químicos (troca iônica, decaimento radioativo, remoção de sólidos em suspensão, neutralização de pH em meio poroso, entre outros) e bacteriológicos (eliminação de microorganismos devido à ausência de nutrientes e oxigênio que os viabilizem) que agindo sobre a água, modificam as suas características adquiridas anteriormente, tornando-a particularmente mais adequada ao consumo humano. De acordo com o censo de 2000 do IBGE aproximadamente 61 % da população brasileira é abastecida, para fins domésticos, com água subterrânea, sendo que 6% se auto abastece das águas de poços rasos, 12% de nascentes ou fontes e 43% de poços profundos (22). No município de Caçapava do Sul

97,60% dos domicílios são atendidos pela rede geral de abastecimento de água, enquanto 2,19% são atendidos por poço ou nascente, e apenas 0,21% dos domicílios urbanos são abastecidos de outra forma (água de reservatório ou caixa, abastecido com água das chuvas, carro-pipa, etc). Na zona rural mais da metade dos domicílios (87,32%) são abastecidos por poço ou nascente, 10,04% pela rede geral e apenas 2,64% dos domicílios rurais são abastecidos de outras formas (tabela 2).

4.3.2 Classificação da água subterrânea

Segundo a resolução nº 396/2008 do CONAMA, as águas subterrâneas são classificadas em:

I - Classe Especial: águas dos aquíferos, conjunto de aquíferos ou porção desses destinadas à preservação de ecossistemas em unidades de conservação de proteção integral e as que contribuam diretamente para os trechos de corpos de água superficial enquadrados como classe especial;

II - Classe 1: águas dos aquíferos, conjunto de aquíferos ou porção desses, sem alteração de sua qualidade por atividades antrópicas, e que não exigem tratamento para quaisquer usos preponderantes devido às suas características hidrogeoquímicas naturais;

III - Classe 2: águas dos aquíferos, conjunto de aquíferos ou porção desses, sem alteração de sua qualidade por atividades antrópicas, e que podem exigir tratamento adequado, dependendo do uso preponderante, devido às suas características hidrogeoquímicas naturais;

IV - Classe 3: águas dos aquíferos, conjunto de aquíferos ou porção desses, com alteração de sua qualidade por atividades antrópicas, para as quais não é necessário o tratamento em função dessas alterações, mas que podem exigir tratamento adequado, dependendo do uso preponderante, devido às suas características hidrogeoquímicas naturais;

V - Classe 4: águas dos aquíferos, conjunto de aquíferos ou porção desses, com alteração de sua qualidade por atividades antrópicas, e que somente possam ser utilizadas, sem tratamento, para o uso preponderante menos restritivo; e

VI - Classe 5: águas dos aquíferos, conjunto de aquíferos ou porção desses, que possam estar com alteração de sua qualidade por atividades antrópicas, destinadas a atividades que não têm requisitos de qualidade para uso.

O Anexo B apresenta uma lista de parâmetros com maior probabilidade de ocorrência em águas subterrâneas, seus respectivos Valores Máximos Permitidos (VMP) para cada um dos usos considerados como preponderantes e os limites de quantificação praticáveis (LQP), considerados como aceitáveis.

4.3.3 Classificação de aquíferos

Os aquíferos são formações geológicas que contém água e permitem que quantidades significativas dessa água se movimentem no seu interior em condições naturais. São classificados em função da pressão das águas nas suas superfícies limítrofes (superior chamada topo e inferior chamada base), e também em função da capacidade de transmissão de água das respectivas camadas limítrofes (23). De acordo com esta classificação temos:

- **Aquífero livre ou não confinado:** caracteriza-se por ser aquele cujo limite superior é a superfície de saturação ou freático na qual todos os pontos se encontram à pressão atmosférica.
- **Aquífero confinado:** caracteriza-se por ser aquele onde a pressão da água em seu topo é maior do que a pressão atmosférica. Em função das camadas limítrofes pode ser definido ainda como: confinado não drenante e confinado drenante. O aquífero confinado não drenante é aquele em que as camadas limítrofes, inferior e superior, são impermeáveis. Nesse tipo de aquífero, a água jorra naturalmente sem necessidade de bombeamento. Já o aquífero confinado drenante possui pelo menos uma das camadas limítrofes semipermeável, permitindo a entrada ou saída de fluxos (23).

Tem-se ainda um terceiro tipo aquífero denominado suspenso. Este aquífero representa um caso especial de aquífero livre formado sobre uma camada impermeável ou semipermeável que nem armazena nem transmite água (23).

Outro tipo de classificação de aquíferos se faz em função de sua litologia, ou seja, a sua constituição geológica. A porosidade e permeabilidade intergranular ou de fissuras determinam a velocidade da água em seu meio, a qualidade da água e a sua qualidade como reservatório. A litologia é decorrente da origem geológica, que pode ser fluvial, lacustre, eólica, glacial e aluvial (rochas sedimentares), vulcânica (rochas fraturadas) e

metamórfica (rochas calcáreas), e caracterizam os diferentes tipos de aquíferos caracterizados abaixo.

- **Aquífero fraturado ou fissural:** caracteriza o aquífero presente na área de estudo, formado por rochas ígneas, metamórficas ou cristalinas, duras e maciças, onde a circulação da água se faz nas fraturas, fendas e falhas. A capacidade dessas rochas de acumularem água está relacionada à quantidade de fraturas, suas aberturas e intercomunicação, permitindo a infiltração e fluxo da água. Poços perfurados nessas rochas fornecem poucos metros cúbicos de água por hora, sendo que a possibilidade de se ter um poço produtivo dependerá, tão somente, desse poço interceptar fraturas capazes de conduzir a água. Nesses aquíferos, a água só pode fluir onde houver fraturas, que, quase sempre, tendem a ter orientações preferenciais.
- **Aquífero poroso ou sedimentar:** formado por rochas sedimentares consolidadas, sedimentos inconsolidados ou solos arenosos. A circulação da água se faz nos poros formados entre os grãos de areia, silte e argila de granulação variada. Constituem os mais importantes aquíferos pelo grande volume de água que armazenam e por sua ocorrência em grandes áreas. Ocorrem em bacias sedimentares e em várzeas onde se acumularam sedimentos arenosos. Possuem porosidade quase sempre homoganeamente distribuída, permitindo que a água flua para qualquer direção, em função tão somente dos diferenciais de pressão hidrostática ali existente.
- **Aquífero cárstico:** formado em rochas calcáreas ou carbonáticas onde a circulação da água se faz nas fraturas e outras descontinuidades (diáclases) que resultaram da dissolução do carbonato pela água. Essas aberturas podem atingir grandes dimensões criando verdadeiros rios subterrâneos. São, portanto aquíferos heterogêneos, descontínuos, com águas duras e fluxo em canais (22).

5 MATERIAIS E MÉTODOS

Para o desenvolvimento deste trabalho foram realizadas etapas distintas que envolveram a pesquisa e obtenção de informações sobre a área de estudo, desenvolvimento

do trabalho em campo, e processamento e discussão dos resultados obtidos em laboratório segundo as análises realizadas com o suporte fornecido pela revisão da bibliografia.

5.1 Revisão Bibliográfica

O suporte inicial fornecido pela revisão bibliográfica teve como objetivo disponibilizar informações para a compreensão e posterior interpretação dos resultados obtidos. Esta revisão buscou retratar a contaminação por nitrato em águas e disponibilizar informações sobre classificação e qualidade da água segundo as normas dos órgãos regulamentadores.

5.2 Trabalho de Campo

O trabalho de campo foi realizado com a finalidade de coletar amostras de água em afluentes e poços localizados na área de estudo. Para tanto, foram estabelecidos cinco pontos de coleta. Nos pontos de coleta 1 e 3 foram amostradas águas de poços para as análises de água subterrânea (figura 3). Nestes poços a água é utilizada para o abastecimento de empresas mineradoras e da comunidade local. Nos pontos 2, 4 e 5 foram amostradas águas de arroio (figura 3). Vale ressaltar que os pontos de coleta 1, 2, 3 e 4 foram escolhidos com o objetivo de capturar a influência da atividade mineradora nas águas da região. O ponto de coleta 5 amostrado fora da área de estudo visou servir de referencial para comparação com os outros pontos de coleta por estar fora da área de influência da atividade mineira. Neste ponto, também é realizada captação de água para tratamento e abastecimento da cidade.

5.3 Análises Físico-químicas

Os procedimentos de análises físico-químicas e de nitrato para a caracterização das águas estudadas foram realizados segundo as seguintes metodologias e materiais:

5.3.1 Nitrato

Para a determinação do nitrato utilizou-se a seguinte metodologia:

Tratamento da amostra: pipetar, volumetricamente, 50 mL de amostra límpida, filtrada se necessário, e colocar em erlenmeyer, adicionar 1 mL de solução de HCl 1N e misturar totalmente

Preparação de curva padrão: preparar padrões na faixa de 0 a 7 mg NO_3^- -N/L pela diluição a 50 mL de volume final. Tratar os padrões de nitrato da mesma maneira que as amostras.

Medição espectrofotométrica: ler a absorbância ou transmitância contra conjunto de água redestilada a zero de absorbância ou 100% de transmitância. Usar um comprimento de onda de 220 nm para obter a leitura de nitrato e um comprimento de onda de 275 nm para determinar a interferência devido à matéria orgânica dissolvida (29).



Figura 4 - Locais dos pontos de coleta das amostras de água analisadas.

5.3.2 Potencial Hidrogeniônico - pH

O pH permite determinar se uma água é neutra, ácida ou básica (alcalina) e em que grau. A molécula de água H₂O dissocia-se em íons H⁺ e OH⁻, que reagem com outros componentes dissolvidos na água, podendo um deles ficar em excesso. Quando há uma maior quantidade de íons H⁺ a água é dita ácida, caso contrário, a água é básica. No caso de estarem em proporções iguais a classificação é água neutra. Recomenda-se que no sistema de distribuição para consumo humano o pH da água seja mantido na faixa de 6,0 a 9,5 (28).

Logo após a coleta das amostras foi verificado o pH em aparelho de bancada Hanna Instruments - Modelo HI 2221. O pH por definição mede a atividade do hidrogênio, pela concentração dos íons H⁺, como apresentado na Equação 1:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] \quad (\text{Eq. 1})$$

5.3.3 Condutividade Elétrica

A condutividade elétrica é a expressão numérica da capacidade de uma água conduzir a corrente elétrica sendo expressa normalmente como microsiemens por centímetro (μS/cm). Depende das concentrações iônicas, da temperatura e indica a quantidade de sais existentes na coluna d'água representando, portanto uma medida indireta da concentração de poluentes. Em geral, águas naturais apresentam teores de condutividade na faixa de 10 a 100 μS/cm, e em ambientes poluídos os valores podem chegar a 1.000 μS/cm (26).

As condutividades das amostras foram medidas por meio de um condutivímetro de bancada de corrente alternada da marca GEHAKA – Modelo CG1800, reportando as devidas condutividades em microsiemens (μS/cm).

5.3.4 Dureza

A dureza indica a concentração de cátions multivalentes em solução na água. Os cátions mais frequentemente associados à dureza são os de cálcio e magnésio (Ca⁺², Mg⁺²) e, em menor escala, ferro (Fe⁺²), manganês (Mn⁺²), estrôncio (Sr⁺²) e alumínio (Al⁺³). A

dureza da água é expressa em mg/L de equivalente em carbonato de cálcio (CaCO_3) e pode ser classificada em mole ou branda: < 50 mg/L de CaCO_3 ; dureza moderada: entre 50 mg/L e 150 mg/L de CaCO_3 ; dura: entre 150 mg/L e 300 mg/L de CaCO_3 ; e muito dura: >300 mg/L de CaCO_3 . Para águas de abastecimento, o padrão de potabilidade estabelece o limite de 500 mg/L CaCO_3 (26).

Para determinação da dureza total utilizou-se EDTA-Na como titulante e indicador eriocromo-T com o pH das amostras ajustado para 10 com tampão adequado (31). Em paralelo procedeu-se a titulação de prova em branco utilizando água destilada/deionizada. A Equação 3 indica o cálculo de determinação de dureza total utilizado:

$$\frac{\text{mg}}{\text{L}} \text{CaCO}_3 = \frac{(V_1 - V_b) \cdot f_c \cdot 0,01 \cdot 100.000}{V_a} \quad (\text{Eq. 3})$$

Onde:

V_1 = Volume (mL) de solução de EDTA-Na gasto na titulação da amostra.

V_b = Volume (mL) de solução de EDTA-Na gasto na titulação da prova em branco.

f_c = fator de correção volumétrica da solução de EDTA-Na.

V_a = Volume (mL) da amostra.

A análise de cálcio foi realizada utilizando-se o mesmo titulante e indicador murexida, onde a Equação 4 indica o cálculo do teor de cálcio da amostra (31).

$$\frac{\text{mgCa}}{\text{L}} = \frac{(V_2 - V_b) \cdot f_c \cdot 0,01 \cdot 40,08 \cdot 1000}{V_a} \quad (\text{Eq. 4})$$

Onde:

V_2 = Volume (mL) de solução de EDTA-Na gasto na titulação da amostra.

V_b = Volume (mL) de solução de EDTA-Na gasto na titulação do branco.

f_c = fator de correção volumétrica da solução de EDTA-Na.

V_a = Volume (mL) da amostra.

A concentração de magnésio foi determinada através da diferença entre os volumes de EDTA-Na gasto nas titulações de dureza de cálcio, como apresentado na Equação 5.

$$\frac{mgMg}{L} = \frac{(V_1 - V_2) \cdot fc \cdot 0,01 \cdot 24,31 \cdot 1000}{V_a} \quad (\text{Eq. 5})$$

Onde:

V_1 = Volume (mL) de solução de EDTA-Na gasto na determinação da dureza total.

V_2 = Volume (mL) de solução de EDTA-Na gasto na determinação do cálcio.

fc= fator de correção volumétrica da solução de EDTA-Na.

V_a = Volume (mL) da amostra

5.3.5 Alcalinidade

A alcalinidade indica a quantidade de íons na água que reagem para neutralizar os íons hidrogênio. Constitui-se, portanto em uma medição da capacidade da água de neutralizar os ácidos, ou seja, resistir as mudanças do pH. Os principais constituintes da alcalinidade são os bicarbonatos (HCO_3^-), carbonatos (CO_3^{2+}) e hidróxidos (OH^-) que estão distribuídos na água em função do pH do seguinte modo: pH > 9,4 (hidróxidos e carbonatos); pH entre 8,3 e 9,4 (carbonatos e bicarbonatos); pH entre 4,4 e 8,3 (apenas bicarbonatos). A maioria das águas naturais apresenta valores de alcalinidade na faixa de 30 a 500 mg/L de CaCO_3 (carbonato de cálcio) (26).

A alcalinidade total (equação 2) foi determinada através de titulação, empregando ácido sulfúrico, 0,01 mol/L como titulante e indicador misto verde de bromocresol/vermelho de metila (29). Não foi detectada alcalinidade devida aos hidróxidos, pois as amostras não apresentaram coloração frente ao indicador fenolftaleína (30).

$$\frac{mg}{L} \text{CaCO}_3 = \frac{V_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot N_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot 50.000}{V_a} \quad (\text{Eq. 2})$$

Onde:

$V_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ = Volume (mL) de ácido sulfúrico gasto na titulação da amostra.

$N_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ = Normalidade da solução de ácido sulfúrico usada.

V_a = Volume (mL) da amostra.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

As características físico-químicas das águas são um reflexo dos meios por onde percolam. A quantidade existente de sais dissolvidos reflete, além dos aspectos litológicos, a variação do comportamento geoquímico como um todo. Assim, é de se esperar que exista uma relação estreita entre a composição da água e das rochas no entorno da área investigada. Os resultados ilustrados na Tabela 5 correspondem as análises de determinação de nitrato, pH, condutividade elétrica (CE), dureza total, classificação da dureza total, cálcio, magnésio e alcalinidade total .

6.1 Potencial Hidrogeniônico - pH

O pH das amostras (figura 5), a 25°C, apresentou variações de 6,52 até 7,23, indicando águas neutras. O pH nas amostras 1 e 3, de poço, foi igual a 7,23 e 6,52, respectivamente. Nas amostras (2, 4 e 5) que correspondem as coletas no arroio o pH foi igual a 6,73, 6,62 e 6,98, respectivamente. Desta forma, não se observa variações significativas entre as amostras de águas subterrâneas e superficiais. Assim, os valores de pH das amostras estudadas encontram-se dentro dos limites estabelecidos pela Portaria 2914/11 do Ministério da Saúde (32).

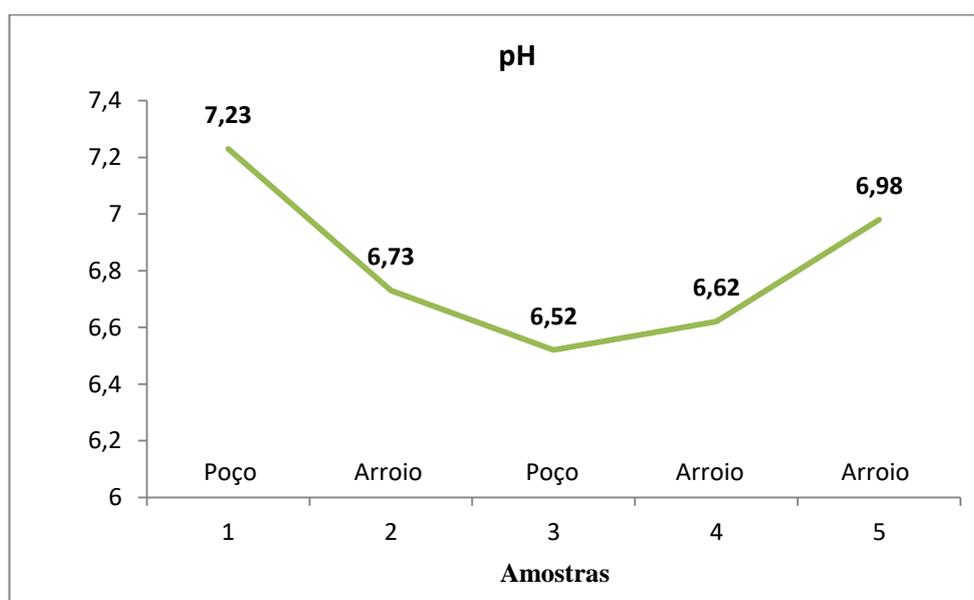


Figura 3 - Gráfico dos valores de pH para as amostras de água estudadas.

6.2 Condutividade Elétrica

Nas amostras analisadas a condutividade elétrica (figura 6) apresentou valores para a água subterrânea da ordem de 405 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (amostra 1) e 162,4 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (amostra 3). Em contraste, as amostras de água superficial apresentaram valores inferiores: 84,7 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (amostra 2), 85,8 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (amostra 4), e 34,6 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (amostra 5).

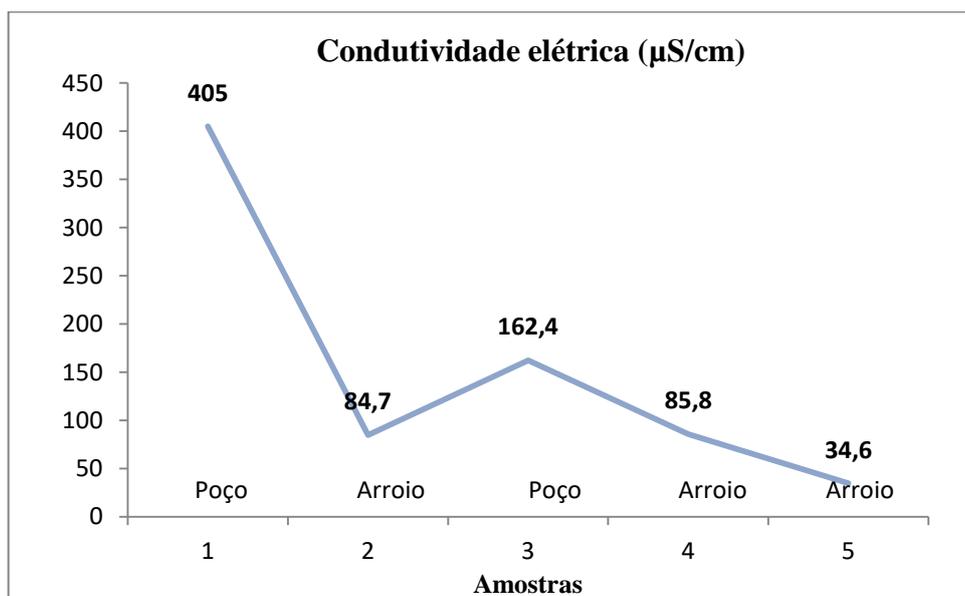


Figura 4 - Gráfico dos valores de condutividade elétrica para as amostras de água estudadas.

Assim, os pontos de coleta dos poços podem estar sofrendo maior influência dos impactos advindos da atividade de mineração ou também podem ser consequência da litologia predominante na região, que detém inúmeros recursos minerais (39, 40, 41). Essa divergência entre os valores de condutividade elétrica para as águas superficiais e subterrâneas reflete também uma tendência natural dessas águas de serem enriquecidas em sais dissolvidos do que as águas superficiais, em função de fatores como a percolação através do substrato rochoso. Principalmente, devido à variação da concentração total de substâncias ionizadas dissolvidas na água, com a temperatura, com a mobilidade dos íons, com a valência dos íons e com as concentrações real e relativa de cada íon.

Tabela 4 - Resultados obtidos das análises de determinação de pH, condutividade elétrica (CE), dureza total, cálcio, magnésio, alcalinidade total e nitrato para as amostras de água estudadas.

Amostra	Tipo	pH	CE ($\mu\text{S/cm}$)	Dureza Total ($\text{mg CaCO}_3/\text{L}$)	Classificação da Dureza	Cálcio (mg Ca/L)	Magnésio (mg Mg/L)	Alcalinidade ($\text{CaCO}_3 \text{ mg/L}$)	Nitrato ($\text{mg NO}_3\text{-N/L}$)
1	Poço	7,23	405	412	Muito dura	168,34	2369,3498	116	8,09
2	Arroio	6,73	84,7	56	Mole	43,2864	123,6270	18	3,31
3	Poço	6,52	162,4	120	Moderadamente Dura	84,9696	340,6356	38	1,85
4	Arroio	6,62	85,8	60	Mole	52,9056	68,9859	16	1,98
5	Arroio	6,98	34,6	20	Mole	24,048	39,3627	14	1,72

Quanto maior a quantidade de íons dissolvidos, maior será a condutividade elétrica na água (33). A condutividade elétrica representa, então, uma medida indireta da concentração de poluentes. Níveis superiores a $100 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ indicam ambientes impactados, mas não fornece nenhuma indicação das quantidades relativas dos vários componentes. Altos valores podem indicar características corrosivas da água (33). Como há sensíveis variações nas composições químicas das rochas, é esperada certa relação entre a composição da água e das rochas presentes na área que se constituem principalmente de mármore (34).

Tanto o cálcio quanto o magnésio têm grande mobilidade e são facilmente lixiviados, então é possível sugerir que a presença deles possa ter elevado a condutividade nesses pontos. O gráfico da Figura 7 mostra que os maiores valores de Ca e Mg obtidos são nos pontos de coleta de poços (amostra 1 e amostra 3). Estes pontos de coleta se localizam próximos da área de mineração. Os pontos de coleta de arroio, em termos de Ca e Mg, se mantiveram com valores próximos e sem variações significativas.

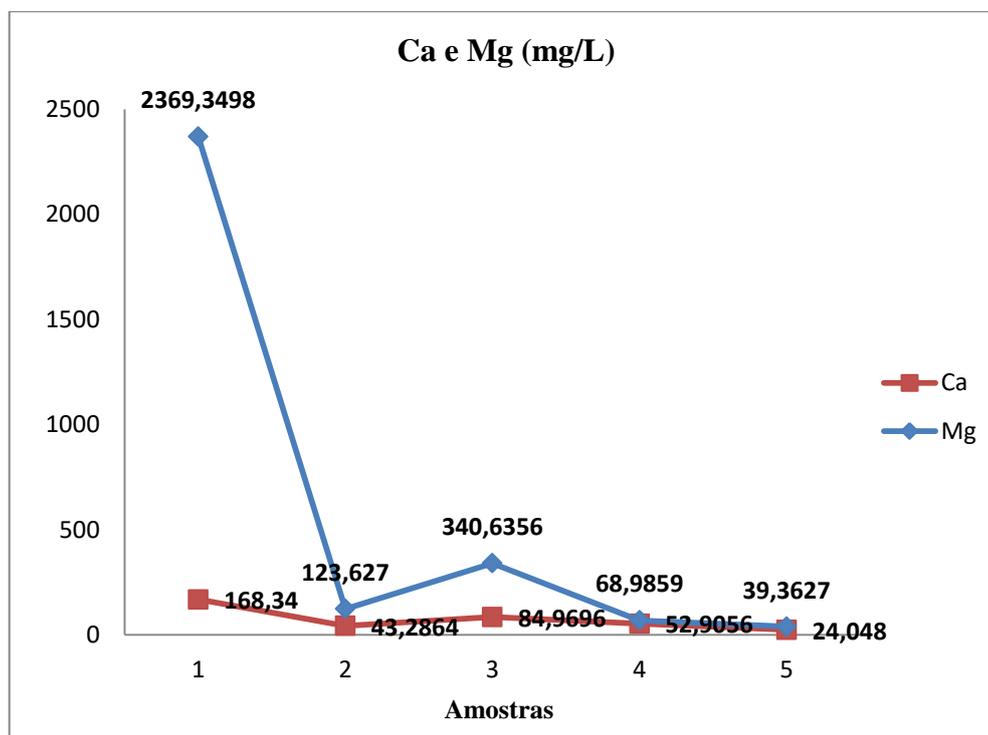


Figura 5 - Gráfico das concentrações de Ca e Mg para as amostras de água estudadas.

Vale ressaltar que se comparar o comportamento das amostras da Figura 6 com o comportamento das amostras da Figura 7, observa-se uma tendência similar. As amostras de água subterrânea com valores mais elevados em ambos os parâmetros e as amostras de

água superficiais com os valores menores. A legislação brasileira não determina um valor máximo permitido para a condutividade elétrica, entretanto, a literatura técnica recomenda que a condutividade de uma boa água potável seja inferior a 750 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (35). Desta maneira, todas as amostras apresentarem-se dentro dos parâmetros.

6.3 Dureza

A dureza refere-se à concentração total de íons alcalino-terrosos na água, particularmente de cálcio (Ca^{2+}) e magnésio (Mg^{2+}), cujas concentrações são superiores às dos demais íons alcalino-terrosos encontrados em águas naturais (36). Os resultados para dureza total demonstram valores mais elevados para as amostras de água subterrânea: 412 mg/L CaCO_3 (amostra 1) e 120 mg/L CaCO_3 (amostra 3). Para as amostras de água superficial os valores foram de 56 mg/L CaCO_3 (amostra 2), 60 mg/L CaCO_3 (amostra 4), 20 mg/L CaCO_3 (amostra 5; figura 8). Desta maneira, todas as amostras se enquadraram dentro do limite estabelecido pela Portaria 2914/11 do Ministério da Saúde que definiu como máximo permitido o valor de 500 mg/L CaCO_3 (32). De acordo com a classificação para dureza (32), as amostras foram ainda caracterizadas como: Muito dura (amostra 1); Mole (amostra 2); Moderadamente dura (amostra 3); Mole (amostra 4) e Mole (amostra 5). Os dados apresentados corroboram com as classificações de dureza para águas urbanas e rurais do Brasil e do Rio Grande do Sul (39, 40, 41, 42, 43, 44).

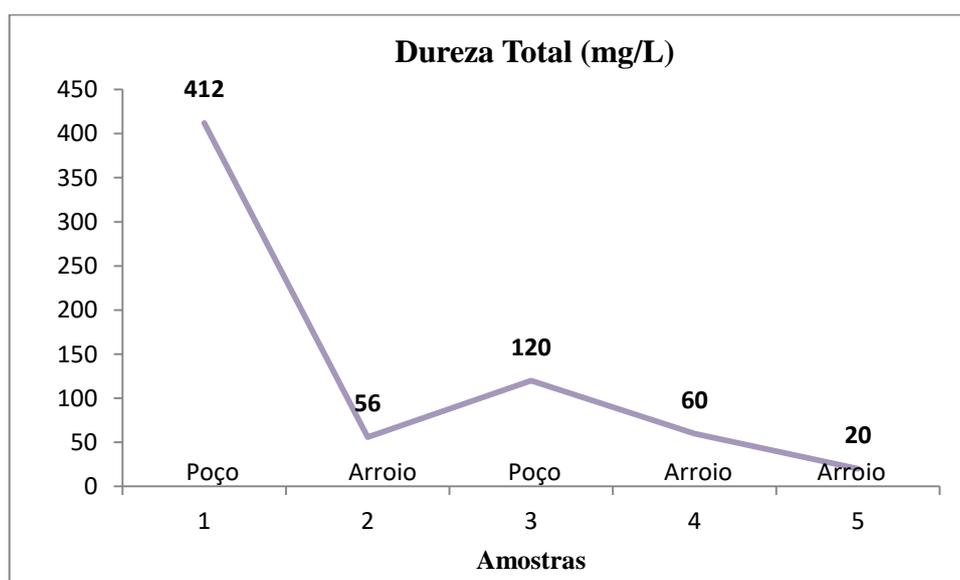


Figura 6 - Gráfico dos valores de dureza total para as amostras de água estudadas.

A dureza ainda pode ser dividida em temporária, também chamada de dureza de carbonato e, permanente, chamada de dureza de não carbonato (38). A primeira considera a quantidade de cálcio e magnésio em se combinar com bicarbonatos, o que provoca incrustações. A ação do calor decompõem os bicarbonatos em gás carbônico, água e carbonatos insolúveis que precipitam. A segunda é a diferença entre a dureza total medida e a dureza de carbonato. Nela constata-se a presença de sulfatos, cloretos e nitratos de cálcio e magnésio. A ação do calor não tem influência na decomposição, seus sais muito solúveis não produzem incrustações (36).

Os valores relativamente superiores de dureza total observados nas águas subterrâneas podem refletir a lixiviação nas rochas da localidade caracterizadas como mármore cujos principais constituintes são a dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) e a calcita (CaCO_3) (34) condicionando, portanto, um aumento nos valores para dureza nessas águas, tendo como maiores contribuintes rochas ricas em Mg em relação aquelas ricas em Ca, devido, neste caso, há correlação do Mg com a classificação de dureza total em torno de 94%, ao ponto que o Ca tende a acompanhar, de forma crescente, a dureza total em torno de 80% (figura 9).

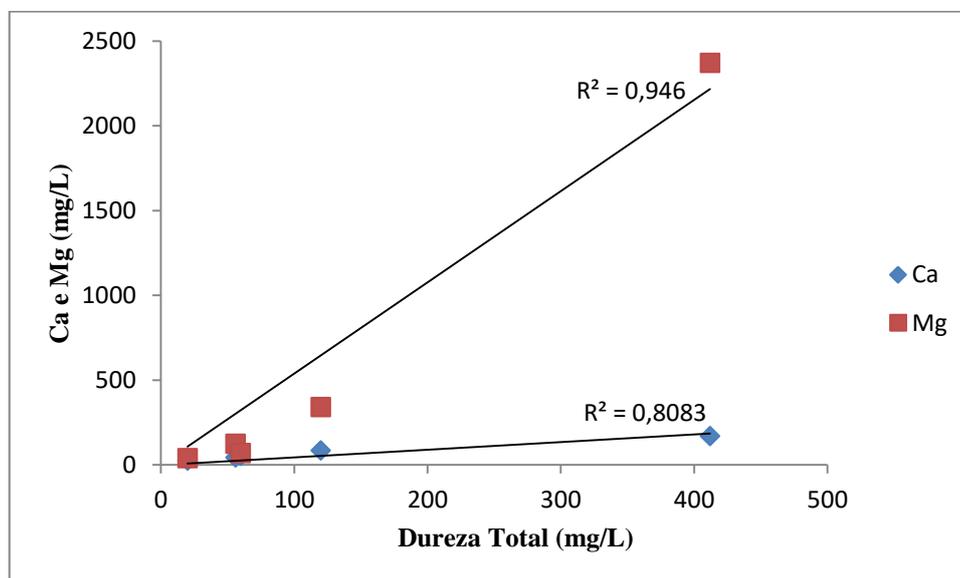


Figura 7 - Gráfico de dureza total vs Ca e Mg para as amostras de água estudadas.

Os teores dos íons de cálcio (Ca^{2+}) variam entre um mínimo de 24,048 mg/L no ponto de coleta da amostra 5 (arroio) e um máximo de 168,34 mg/L no do ponto de coleta da amostra 1 (poço). Nas amostras de arroio os valores variaram entre 24,048 mg/L (amostra 5), 43,864 mg/L (amostra 2) e 52,9056 mg/L (amostra 4). Nos poços as

concentrações foram mais elevadas entre 84,9696 mg/L (amostra 3) e 168,34 mg/L (amostra 1). O mesmo fenômeno foi observado para os teores dos íons de magnésio, cuja concentração no arroio variou entre 39,3627 mg/L (amostra 5), 68,9859 mg/L (amostra 4) e 123,627 mg/L (amostra 2). E novamente nos poços o teor de magnésio foi superior variando entre um mínimo de 340,6356 mg/L (amostra 3) a um máximo de 2369,3498 mg/L (amostra 1) (figura 7).

Os maiores teores de cálcio e magnésio nas águas dos poços que abastecem a população local em relação aos outros pontos de coleta refletem a assinatura geoquímica dos mármores presentes naquele local. Na Figura 9, observa-se uma correlação positiva registrada entre a dureza e os íons de cálcio e magnésio das amostras estudadas. Essa correlação sugere que a dureza dessas águas, provavelmente, tenha uma relação direta com a composição dos litotipos do Complexo Metamórfico Vacacaí, significativamente com os lentes de mármore.

A correlação mais significativa foi obtida entre a dureza total e os íons de Mg ($r^2 = 0,946$), porém entre a dureza total e os íons de Ca a correlação obtida foi de $r^2 = 0,8083$ (Figura 9). Isto confirma que a dureza nas águas do arroio e dos poços da área estudada deve-se principalmente a bicarbonatos de magnésio e dissolução de minerais oriundos das litologias próximas ricas em cálcio e magnésio. Assim, durante o processo de interação fluido/rocha, a dissolução da dolomita é a principal responsável pela presença de bicarbonatos nas águas.

6.4 Alcalinidade

A alcalinidade indica a quantidade de íons na água que reagem para neutralizar os íons hidrogênio. Constitui-se, portanto, em uma medição da capacidade da água de neutralizar os ácidos, servindo, assim, para expressar a capacidade de tamponamento da água, isto é, sua condição de resistir a mudanças do pH (26). Os valores obtidos para a alcalinidade total novamente se mostraram superiores nas amostras de água subterrâneas, sendo eles de 116 CaCO₃ mg/L (amostra 1), e 38 CaCO₃ mg/L (amostra 3) em relação aos valores das águas superficiais, que foram de 18 mg/L (amostra 2), 16 mg/L (amostra 4), e 14 mg/L (amostra 5; figura 10).

A alcalinidade não representa risco potencial à saúde pública. Contudo, valores elevados estão associados diretamente com os processos de intemperismo químico

(hidrólise parcial ou total) e, também, podem acarretar em sabor desagradável. Associa-se ainda à dureza, sendo responsável pela precipitação de carbonatos. A maioria das águas naturais apresenta valores de alcalinidade na faixa de 30 a 500 mg/L de CaCO_3 (36). Vale ressaltar que houve um aumento relevante nas amostras de poço e do arroio, possivelmente devido ao excesso de carbonatos dissolvidos na água devido à passagem pelo solo. Em um solo rico em rochas com abundância de Ca e Mg, o gás carbônico dissolvido na água pode solubilizá-lo, transformando-o em bicarbonato. O solo pode ter um efeito importante sobre o pH das águas superficiais e subterrâneas, seu escoamento, principalmente em áreas de mineração, acarreta a percolação de partículas e, provavelmente, o aumento do material particulado em suspensão, contribuindo, desta forma, para aumentá-lo tornando-o alcalino.

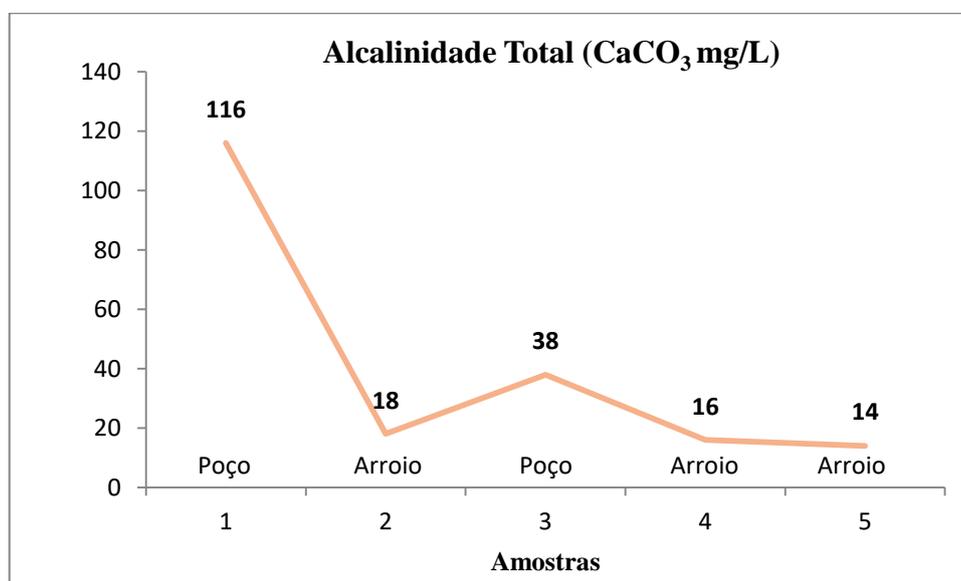


Figura 8 - Gráficos dos valores de alcalinidade total para as amostras de água estudadas.

6.5 Nitrato

Entre os parâmetros de qualidade da água para o consumo humano, o nitrato é um ânion em destaque em várias pesquisas científicas e está relacionada a uma ampla variedade de fontes de contaminação industrial, agrícola e urbana.

Diferente dos outros parâmetros (condutividade elétrica, dureza total e alcalinidade total) e ao mesmo tempo levando-se em consideração o tipo de água (subterrânea e superficial), os resultados apontam que a maior diferença entre as amostras devem estar relacionada à localização das mesmas (figura 1).

As amostras 1 e 2 subterrânea e superficial, respectivamente, apresentam os maiores valores para nitrato, sendo eles 8,09 mg NO₃-N/L e 3,32 mg NO₃-N/L. As demais amostras apresentaram valores relativamente inferiores a estas: 1,85 mg NO₃-N/L (amostra 3), 1,98 mg NO₃-N/L (amostra 4), e 1,72 (amostra 5; figura 11). De qualquer forma, todas as cinco amostras analisadas apresentaram resultados inferiores a 10 mg NO₃-N/L, valor máximo permitido segundo a Portaria 2914/11 do Ministério da Saúde (28). Contudo, as amostras 1 e 2 merecem atenção visto que seus valores são superiores, possivelmente em função de suas localizações que atentam para uma possível relação com presença da atividade mineradora na região. Nestas áreas o emprego de explosivos que possuem compostos nitrogenados em sua composição é comum nos processos de desmonte das rochas. Estes compostos, como mencionado anteriormente, após a detonação ficam a disposição no meio ambiente e estão sujeitos a lixiviação. Neste sentido, podem ser carregados para os cursos de águas superficiais ou percolar através do solo e rocha e atingir o aquífero da região.

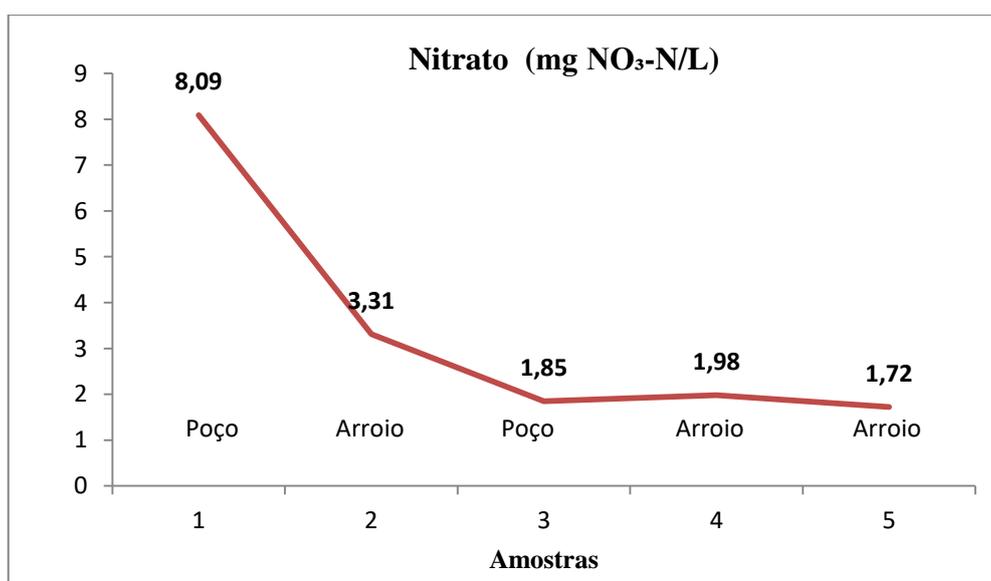


Figura 9 - Gráficos das concentrações de nitrato para as amostras de água estudadas.

7 CONCLUSÃO

As águas dos poços e do arroio analisados na área de estudo quanto a seus níveis de nitrato encontram-se dentro dos valores permitidos segundo as resoluções nº 357/2005 e nº 396/2008 do CONAMA, e de acordo com o padrão de potabilidade para consumo humano estabelecido pela Portaria nº 2914/11.

Apesar de todas as amostras estudadas se enquadrarem dentro dos parâmetros analisados a influência da atividade mineradora e a litologia da região é notada. Assim, um controle contínuo e atemporal das concentrações de nitrato seria uma opção interessante para o controle da qualidade dessas águas e da saúde da população que faz uso da mesma.

No entanto, vale ressaltar que este estudo só analisou alguns fatores físico-químicos citados na legislação brasileira vigente, sendo, desta forma, insuficientes para se concluir que as águas estudadas são próprias para consumo humano sem restrições. Neste sentido, avalia-se que é necessária uma continuação dos estudos visando um controle total dos parâmetros indicadores de potabilidade das águas na região.

REFERÊNCIAS

- 1 SHNEIDER, S.H. *Encyclopedia of Climate and Weather*. Nova York: Oxford University Press, p. 817-823, 1996.
- 2 TEIXERA, Wilson & Colaboradores. **Decifrando a Terra**. São Paulo, 2ª Edição, p. 448-450, 2009.
- 3 BAIRD, C. **Química Ambiental**. Porto Alegre, 4ª Edição, p. 642-645, 2011.
- 4 RESENDE, A. V. **Agricultura e Qualidade da Água: Contaminação da Água por Nitrato**. Planaltina-DF, p. 13-23, 2002.
- 5 CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente). **Resolução CONAMA nº 357**. Publicada no DOU nº 053, de 18/03/2005, p. 58-63, 2005.
- 6 CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente). **Resolução CONAMA nº 396**. Publicada no DOU nº 66, de 07/04/2008, p. 64-68, 2008.
- 7 Prefeitura Municipal de Caçapava do Sul. Disponível em: <<http://prefeitura.cacapava.net/portal/?i=1>>. Acesso 03/05/2016.
- 8 CHAPELLE, F. H. *Ground-water Microbiology and Geochemistry*. 2ª Edição, p. 477, 2000.
- 9 ALMEIDA, E.F.M. & HASUI, Y. **O Pré-Cambriano do Brasil**. São Paulo, *Blücher*, p. 378, 1984.
- 10 CHEMALE JR, F. **Evolução Geológica do Escudo Sul-rio-grandense**. Geologia do Rio Grande do Sul, p. 13-52, 2000.
- 11 CPRM - Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais. Disponível em: http://www.cprm.gov.br/publique/media/mapa_rio_grande_sul.pdf. Acesso em: 03/05/2016.
- 12 SEMA – Secretaria do Meio Ambiente. **Relatório Anual Sobre a Situação dos Recursos Hídricos no Estado do Rio Grande do Sul**. Porto Alegre, p. 28-56, 2012.

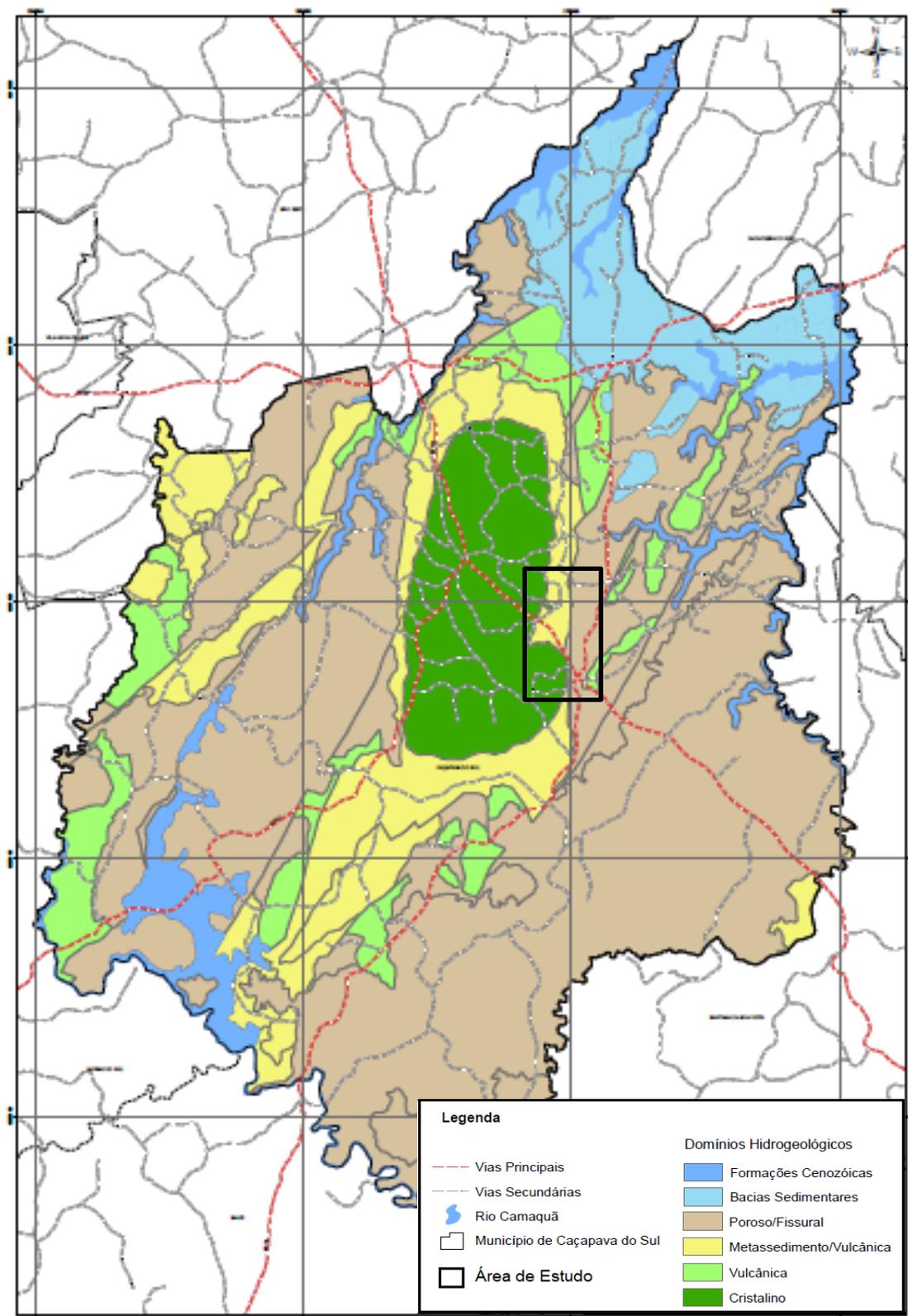
- 13 Prefeitura Municipal de Caçapava do Sul. **Plano Ambiental Municipal de Caçapava do Sul – RS**. Porto Alegre, p. 49-51, 2010.
- 14 RUSSEL, J. B. **Química Geral**. 2ª Edição, v. 2, p. 417.
- 15 BRAGA *et al.* **Introdução a Engenharia Ambiental**. 2ª Edição, p. 29-30.
- 16 FREEZE R.A. & CHERRY J.A. **Groundwater**. Nova Jérsei, p. 604, 1979.
- 17 FERNANDES, B. C. **Hidrogeoquímica e a contaminação por nitrato em água subterrânea no bairro Piranema, Seropédica-RJ**. Dissertação de Mestrado. Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, p. 19-24, 2005.
- 18 CESARINO, A. **Seleção de materiais para remediação de aquíferos contaminados por nitrato através de barreiras reativas**. Dissertação de mestrado. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, p. 20-27, 2002.
- 19 CAGNON, F.A. **Origem e hidroquímica do nitrato nas águas subterrâneas do aquífero Adamantina em Urânia, SP**. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, p. 148-150, 2003.
- 20 MORIN, A. K. & HUTT, M. N. **Mine-Water Leaching of Nitrogen Species from Explosive Residues**. British Columbia, Canada, p. 2-6, 2009.
- 21 SALATIEL, A. R. **Desenvolvimento de explosivos utilizando combustíveis não convencionais**. Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto Ouro, p. 20, 2011.
- 22 ABAS - Associação Brasileira de Águas Subterrâneas. Disponível em: <<http://www.abas.org/educacao.php>>. Acesso em: 02/06/2016.
- 23 CPRM - Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais. Disponível em: <<http://www.cprm.gov.br/publique/Redes-Institucionais/Rede-de-Bibliotecas---Rede-Ametista/Canal-Escola/Aquiferos-1377.html>> Acesso em: 02/06/2016.
- 24 PAIM, P. S. G.; CHEMALE JR, F.; LOPES, R. C. **A Bacia do Camaquã**. Geologia do Rio Grande do Sul, p. 251-374, 2000.

- 25 JANIKIAN, L., de ALMEIDA, R. P., FRAGOSO-CESAR, A. R. S., & FAMBRINI, G. L. **Redefinição do Grupo Bom Jardim (Neoproterozóico III) em sua área-tipo: litoestratigrafia, evolução paleoambiental e contexto tectônico.** Brazilian Journal of Geology, v. 33, n. 4, p. 349-362, 2003.
- 26 Ministério da Saúde. Fundação Nacional de Saúde. **Manual de controle da qualidade da água para técnicos que trabalham em ETAS.** Brasília-DF, p. 20-22, 2014.
- 27 SIAGAS – **Sistema de Informações de Águas Subterrâneas.** Disponível e: < <http://siagasweb.cprm.gov.br/layout/apresentacao.php>>. Acesso em: 25/11/2016
- 28 Ministério da Saúde. **Portaria nº 2914/11.** Publicada em 14/12/2011. Acesso em: 25/11/2016.
- 29 APHA - **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.** Washington: American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environmental Federation. 21 Ed^a, 2005.
- 30 ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 13736. Determinação de alcalinidade – Métodos potenciométrico e titulométrico.** Rio de Janeiro, 1996.
- 31 ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 12621. Método titulométrico do EDTA-Na.** Rio de Janeiro, 1992.
- 32 SAWYER, C.N., MCCARTY, P.L., PARKIN, G.F. **Chemistry for environmental engineering.** Tata McGraw-Hill, New Delhi, 2000.
- 33 CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Variáveis de qualidade das águas.** Disponível em: <http://cetesb.sp.gov.br>. Acesso em: 25/11/2016.
- 34 BORTOLOTTI, O.J. **Petrografia dos Mármore de Caçapava do Sul, RS.** Ciencia e Natura. Santa Maria, RS vol. 9, p. 37-65, 1987.
- 35 LOGAN, J. 1965. **Interpretação de Análises Químicas da Água.** US. Agency for International Development. Recife, 1965.
- 36 FUNASA – Fundação Nacional de Saúde. **Manual Prático de Análise de Água.** Brasília-DF, p. 38-49, 2009.

- 37 REMUS, M. V. D, et al. 2000. **Distal Magmatic-Hydrothermal Origin for the Camaquã Cu (Au-Ag) and Santa Maria Pb, Zn (Cu-Ag) Depósitos, Southern Brazil.** Gondwana Research, v. 3, n. 2, p. 155-174.
- 38 PEREIRA, H.M., LEADLEY P,W., PROENÇA, V., ALKEMADE, R., SCHARLEMANN, J.P.W., FERNANDEZ-MANJARRES, J.F. **Scenarios for global biodiversity in the 21st century.** Science n° 330, p.1496-1501, 2010.
- 39 BARROSO, I., OLIVEIRA, J.G de., GOMES, C.H., DESSART, R.L. **Geoquímica Preliminar de Águas Superficiais do Município de Caçapava do Sul – RS Brasil.** 15° Congresso da Associação Brasileira de Estudos do Quaternário – ABEQUA, Tramandaí, 2015.
- 40 ROSA, L., CAMARGO, S., GOMES, C.H., SCHMIDT, A.M. **Investigação da Saúde Coletiva através da Geoquímica das Águas do Arroio Passo do Salso na Região de Caçapava do Sul, RS.** 1° Congresso de Engenharia Ambiental do Sul do Brasil, Porto Alegre, 2015.
- 41 SCHMIDT, A.M., GOMES C.H., CASANOVA, G.P., QUINTANILHA, J., VIEIRA, L.Q., MATHIAS, A.P.O. **Avaliação de Impacto Ambiental de Lavras de Calcário em Caçapava do Sul, RS.** 15° Congresso Brasileiro de Geologia e Engenharia Ambiental, Bento Gonçalves, 2015.
- 42 ABDALLA, K.V.P., CAVALCANTE, P.R.S., NETO, J.P.C., BARBIERI, R., NETO, M.C.M. **Avaliação da Dureza e das Concentrações de Cálcio e Magnésio em Águas Subterrâneas da Zona Urbana e Rural do Município de Rosário, MA,** 2010.
- 43 CONSTANTIN, A.M., MUSA, C.I., GRILLO, H.C.Z., BARBOSA, L.N., RIKILS, V.S.S., OLIVEIRA, E.C., SANTANA, E.R.R. **Análise da qualidade da água de quatro pontos do rio Taquari próximos a Barragem/Eclusa de Bom Retiro do Sul, Rio Grande do Sul.** Revista Destaque Acadêmicos 6(4), p. 48-58, 2014.
- 44 CONCEIÇÃO, F.T., SARDINHA, D.S., SOUZA, A.D.G., BONOTTO, D.M. **Hydrochemical Relationships at Meio Stream Watershed, São Paulo, Brazil.** Revista Brasileira de Geociências, p. 37(2): 389 - 401, 2007.
- 45 Prefeitura Municipal de Caçapava do Sul. **Plano de Saneamento Básico.** Caçapava do Sul, p. 49, 2013.

ANEXOS

ANEXO A - Mapa de domínios hidrogeológicos de Caçapava do Sul – RS



ANEXO B - Parâmetros inorgânicos com maior probabilidade de ocorrência em águas subterrâneas, seus respectivos Valores Máximos Permitidos (VMP) para cada um dos usos considerados como preponderantes e os limites de quantificação praticáveis (LQP).

Parâmetros	Usos Preponderantes				LQP Praticável
	Consumo Humano	Dessedentação de Animais	Irrigação	Recreação	
Inorgânicos	µg.L-1				
Alumínio	200	5.000	5.000	200	50
Antimônio	5				5
Arsênio	10	200		50	8
Bário	700			1.000	20
Berílio	4	100	100		4
Boro	500	5.000	500	1.000	200
Cádmio	5	50	10	5	5
Chumbo	10	100	5.000	50	10
Cianeto	70			100	50
Cloreto	250.000		100.000- 700.000	400.000	2.000
Cobalto		1.000	50		10
Cobre	2.000	500	200	1.000	50
Crômio	1.000	1.000	100	50	10
Ferro	300		5.000	300	100

Fluoreto	1.500	2.000	1.000		500
Lítio			2.500		100
Manganês	100	50	200	100	25
Mercúrio	1	10	2	1	1
Molibdênio	70	150	10		10
Níquel	20	1.000	200	100	10
Nitrato (expresso em N)	10.000	90.000		10.000	300
Nitrito (expresso em N)	1.000	10.000	1.000	1.000	20
Prata	100			50	10
Selênio	10	50	20	10	10
Sódio	200.000			300.000	1.000
Sólidos Totais Dissolvidos (STD)	1.000.000				2.000
Sulfato	250.000	1.000.000		400.000	5.000
Urânio	15	200	10		
100 (5)	50				
Vanádio	50	100	100		20
Zinco	5.000	24.000	2.000	5.000	100