

MONITORAMENTO DA QUALIDADE DA ÁGUA COM CLASSIFICAÇÃO HIDROQUÍMICA DA BACIA DO RIO PIRAPÓ NA CIDADE DE MARINGÁ - PR

WATER QUALITY MONITORING WITH HYDROCHEMICAL CLASSIFICATION OF THE PIRAPÓ RIVER BASIN IN THE CITY OF MARINGÁ - PR

DANIEL MANTOVANI^{1*}, ALINE TAKAOKA ALVES BAPTISTA², CHARLESTON DE OLIVEIRA BEZERRA³, LUÍS FERNANDO CUSIOLI³, DRIANO REZENDE⁴, ROSÂNGELA BERGAMASCO⁵, PAULO FERNANDO SOARES⁶

1. Pós-Doutorando em Engenharia Urbana, Universidade Estadual de Maringá; 2. Pós-Doutoranda em Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá; 3. Mestre em Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá; 4. Docente na Faculdade de Educação e Meio Ambiente, FAEMA; 5. Docente do Departamento de Engenharia Química na Universidade Estadual de Maringá; 6. Docente do Departamento de Engenharia Civil na Universidade Estadual de Maringá.

*Avenida Colombo, 5790, Jardim Universitário, Maringá, Paraná, Brasil. CEP: 87020-900. daniel26mantovani@gmail.com

Recebido em 04/05/2018. Aceito para publicação em 02/07/2018

RESUMO

Os recursos hídricos subterrâneos estão sob a ameaça da poluição, especialmente pelo uso inadequado do solo e atividades antrópicas. O presente trabalho avaliou o grau de contaminação pela presença de contaminantes químicos derivados de nitrogênio, pesticidas, Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno, Xileno (BTEX) e metais pesados sobre a bacia Hidrográfica do Rio Pirapó em diferentes pontos localizados na Região Metropolitana de Maringá/PR. Como resultado obteve-se o perfil dos compostos minerais como cálcio, magnésio, cloretos, potássio, carbonatos. Os valores obtidos ficaram dentro das médias previstas pela legislação brasileira. Com a aplicação de membranas impregnadas com dióxido de titânio a 3% na retirada do íon nitrato presente nas amostras coletadas de águas subterrâneas e superficiais, a membrana NF – TS 80 KDa apresentou o melhor resultado na retenção do íon. Conclui-se que o estudo realizado em uma pequena região da cidade de Maringá/PR, possui águas consideradas de boa qualidade para consumo.

PALAVRAS-CHAVE: Qualidade da água subterrânea, tratamento com dióxido de titânio, identificação de pesticidas, sistema de ultrafiltração.

ABSTRACT

Groundwater resources are under threat of pollution especially by inappropriate land use and human activities. The present project evaluated the degree of contamination by the presence of chemical contaminants derived from nitrogen, pesticides, Benzene, Toluene, Ethylbenzene, Xylene compounds (BTEX), and heavy metals on

the hydrographic basin of the Rio Pirapó at different points located in the metropolitan region of Maringá/PR. As a result, it was obtained the profile of the mineral compounds such as calcium, magnesium, chlorides, potassium, carbonates. The results were within the averages provided by the legislation. With the application of membranes impregnated with 3% titanium dioxide in the nitrate ion withdrawal present in the collected samples of ground and surface water, the membrane NF - TS 80 KDa presented the best result in ion retention. To sum up, that the study carried out in a small region of the city of Maringá/PR, has water considered of good quality for consumption.

KEYWORDS: Groundwater quality, treatment with titanium dioxide, identification of pesticides, ultrafiltration system.

1. INTRODUÇÃO

Água potável em quantidade e com qualidade é uma questão cada vez mais preocupante atualmente, entre os fatores que contribuem para essa crise estão o crescimento da população e urbanização, a deterioração das infraestruturas de tratamento e fornecimento de água, o número crescente de contaminantes emergentes e mudanças climáticas¹.

Os recursos hídricos subterrâneos estão sob a ameaça da poluição especialmente pelo uso inadequado da terra em atividades antrópicas. A crescente preocupação mundial em relação à contaminação de águas subterrâneas está ligada principalmente à ocorrência de nutrientes nas águas subterrâneas, a alta intensidade de uso de fertilizantes, à proliferação de algas tóxicas e lagos com eutrofização, que podem ocorrer devido às descargas de águas subterrâneas em riachos e lagos, e águas com concen-

trações de nitratos superiores às concentrações recomendadas para abastecimento de água potável¹.

Assim, é importante ressaltar de forma sistêmica, o que ocorrer com o solo repercutirá nas águas subterrâneas, já que fazem parte do mesmo contexto, podendo resultar em alterações na qualidade da mesma. Portanto, a migração dos poluentes através do solo para as águas subterrâneas constitui uma ameaça para a qualidade dos recursos hídricos utilizados em abastecimento público, industrial, agrícola, comercial, lazer e serviços. Entre os principais contaminantes que podem constituir risco a saúde humana inclui-se contaminantes químicos como compostos de nitrogênio, metais pesados, pesticidas, hidrocarbonetos e microrganismos patogênicos^{2,3}.

O nitrogênio, na forma de nitrato presente na água de consumo, está associado a doenças como a metahemoglobinemia e a indução de nitrosaminas cancerígenas. O desenvolvimento da metahemoglobinemia depende da conversão de nitrato para nitrito durante a digestão em pH ácido, podendo ocorrer na saliva e no trato intestinal. Crianças menores de três meses de idade são bastante susceptíveis ao desenvolvimento desta doença, devido às condições propícias de seu sistema gastrointestinal. Diferentes estudos apontam que comunidades abastecidas por água com nitrato em concentração próxima ou acima do estabelecido pela Portaria do Ministério da Saúde Portaria 2914 de 12 de dezembro de 2011 a qual menciona valores de nitrato em água na ordem de (10mg L^{-1} de N-NO_3^-), por estar associado à maior prevalência de câncer, em especial na bexiga e trato intestinal⁴.

A presença de compostos nitrogenados em concentrações acima do normal, em águas subterrâneas, está associada principalmente a disposição de efluentes domésticos em fossas negras na área urbana e o uso demasiado de fertilizantes agrícolas na região. Outros contaminantes químicos preocupantes são os pesticidas, onde sua presença na forma de resíduo em água potável aumenta os riscos de ocorrência de câncer, bem como podendo causar danos aos sistemas nervoso, cardíaco, endócrino e reprodutivo, estes provenientes da agricultura².

Entretanto, a presença de metais pesados na água, como o chumbo, cádmio, mercúrio, zinco e outros é preocupante por apresentarem características cumulativas e persistentes em organismos vivos. Estes metais podem causar doenças cardiovasculares, câncer, perturbações psicológicas, distúrbio de aprendizagem em crianças entre outros⁵. A presença de concentrações de metais acima do normal em águas subterrâneas é influenciada por indústrias e, principalmente, pela disposição inadequada dos resíduos urbanos em aterros e lixões (lâmpadas, pilhas, baterias e eletrônicos)^{4,5}. Assim, a presença de outros contaminantes de água subterrânea são os hidrocarbonetos benzeno, tolueno, etilbenzeno entre outros como: xilenos orto, meta e para, chamados compostos BTEX, provindos dos constituintes da gaso-

lina, estes são indicativos de vazamentos em tanques de combustíveis, descaso por oficinas mecânicas e lavajatos com gerenciamentos inadequados de seus efluentes. Hidrocarbonetos possuem maior solubilidade em água e, portanto, estes contaminantes são considerados substâncias perigosas por serem desprezadas do sistema nervoso central e por causarem leucemia em exposições crônicas⁶.

Já os microrganismos patogênicos, vírus e protozoários, podem estar presentes na água e podem provocar doenças ou causar epidemias na região contaminada. Diferentes estudos voltados à avaliação da qualidade da água em propriedades rurais apontam contaminantes presentes na água de consumo e irrigação de hortaliças, os mais comuns são os microbiológicos entre eles os coliformes totais, coliformes fecais provindos da *Escherichia coli*^{3,6,7}.

Portanto, a avaliação da qualidade das águas subterrâneas é essencial para detectar tendências das concentrações de poluentes e para determinar o impacto de contaminações de atividades antrópicas. Os dados obtidos por meio de avaliações periódicas das fontes de água subterrânea permitem um melhor entendimento dos impactos antropogênicos nessa água e, principalmente, correlacionar possíveis fontes dos contaminantes.

O tratamento convencional utilizado nas estações de tratamento de água do país não é capaz de remover de forma eficiente, contaminantes químicos responsáveis por inúmeras doenças descritas neste contexto⁸. Assim, como contrapartida o presente projeto, propõe-se avaliar e identificar contaminantes presentes na água subterrânea e propor tratamentos eficazes, dependendo do grau de contaminação a partir dos inúmeros compostos químicos a serem encontrados ao longo das coletas realizadas derivados de nitrogênio, pesticidas, compostos BTEX, metais pesados⁹. Já, Rezende (2010)¹⁰ realizou um estudo na bacia Hidrográfica do Ribeirão Borba Gato em Maringá-PR, o qual obteve bons resultados na remoção de nitrato com filtros de carvão de origem vegetal.

O processo de adsorção com carvão ativado é reconhecido como uma eficiente tecnologia de controle para o tratamento da água. Devido a sua estrutura porosa altamente desenvolvida, o carvão ativado possui uma grande capacidade adsorvente para remover o sabor e o odor da água, eliminar contaminantes orgânicos e inorgânicos¹¹. A partir do contexto apresentado as tecnologias não convencionais, voltadas à filtração por meio de membranas é uma das mais difundidas tecnologias utilizadas para o tratamento da água potável no mundo. Trata-se de um processo no qual as membranas desempenham o papel de uma barreira seletiva restringindo a passagem de poluentes considerados de extrema agressividade à saúde pública presentes na água, entre os quais microrganismos, íons e compostos orgânicos entre eles:

E. coli, nitrato, corantes entre outros. Contudo a aplicação da tecnologia de membranas é vantajosa na remoção de partículas que conferem cor e turbidez à água e efluentes e, também, na remoção de microrganismos patogênicos entre outros¹². Assim, com o uso das membranas sintéticas surgiram alternativas para buscar assimilar a membranas naturais, no quesito características únicas de seletividade e permeabilidade. Neste sentido, a aplicação de membranas são barreiras feitas com alta tecnologia, que permitem a passagem seletiva de materiais de acordo com seu tamanho, formato e características como a porosidade, atuando como uma barreira permeável e seletiva, que restringe a transferência de massa entre duas fases. Sendo assim, uma membrana é um filme sólido que separa duas soluções que atuam como barreira seletiva para o transporte de componentes destas soluções, quando aplicado algum tipo de força externa¹³. O objetivo principal dessa proposta foi avaliar a qualidade das fontes de águas subterrâneas da bacia Hidrográfica do Rio Pirapó, localizada na Região Metropolitana de Maringá, Paraná, bem como, identificar e quantificar a presença de contaminantes químicos e microbiológicos, e aplicação de técnicas de superfície de membranas utilizando o dióxido de titânio focando a melhoria da qualidade das águas.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Área de estudo

A escolha da bacia hidrográfica do Rio Pirapó é justificada por possuir diferentes usos e ocupação do solo (uso agrícola, residencial, área de transição/ocupação imediata e industrial), de fácil acesso no município de Maringá.

Após a escolha da área, iniciou-se a caracterização da área de estudo por meio de pesquisa bibliográfica e o levantamento do número de poços com outorga de uso, por meio de pedido formal ao Instituto das águas do Paraná¹⁴ para ter acesso às informações quantitativas de poços outorgados no município de Maringá-PR. Por meio das coordenadas geográficas de cada poço, foi possível ilustrar a distribuição espacial de todas estas fontes em mapas. Nesta etapa, alguns mapas base foram editados/organizados. Entretanto, a escolha desses mapas foi cautelosa, provenientes de fontes confiáveis.

Os poços escolhidos conforme mapeamento das Bacias Hidrográficas do Estado do Paraná¹⁴ conforme mapa Macrozoneamento de Maringá, Lei 632/2006, com delimitação por imagem de satélite da bacia hidrográfica do Rio Pirapó (Secretaria de Geoprocessamento da Prefeitura de Maringá-PR). Com a definição da área de estudo realizada e localizações da bacia pelo uso do mapeamento que incluiu os pontos de coletas a serem realizados conforme apresentado na Figura 1.

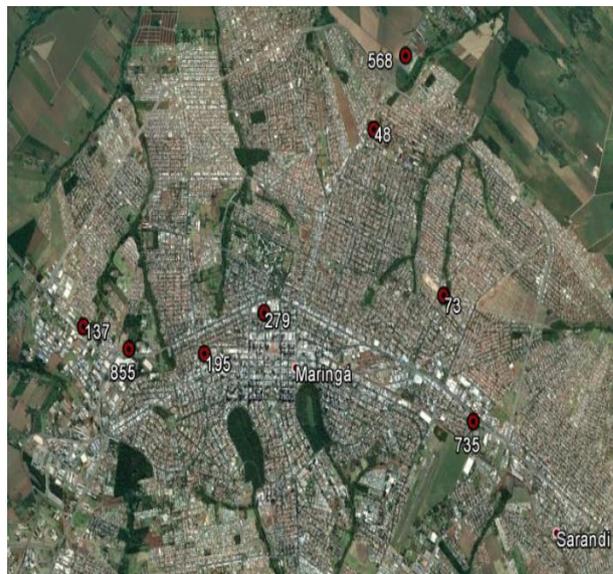


Figura 1. Mapeamento dos pontos de coletas realizadas. Fonte: Google Earth.

Amostragens, coletas, parâmetros físico-químicos e microbiológicos

As coletas foram realizadas conforme recomendações descritas no “Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras” (Poços freáticos e profundos equipados com bomba), utilizado e recomendado pela Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) e Agência Nacional de Águas-ANA¹⁵. Para a preservação das amostras foi utilizada como referência o APHA^{16,17}. Desse modo, foi necessário organizar alguns materiais indispensáveis ao estudo em campo.

Com base na imagem do mapeamento dos oito (8) pontos de coletas realizadas para o presente projeto, foi definido a sua localização mediante ao uso do GPS, com coordenadas referentes a partir da latitude e longitude conforme demonstrado na Tabela 1.

Tabela 1. Identificação dos poços selecionados para a pesquisa.

Poço (P)	Outorga de uso?	Coordenadas geográficas		Área	Vazão (m ³ .h ⁻¹)	Elevação m
855	Sim	23° 25' 05.4" S	51° 58' 07.9" O	Urbana	6,0	554
48	Sim	23° 24' 14" S	51° 56' 11.6" O	Urbana	5,0	419
73	Sim	23° 24' 14.3" S	51° 56' 11.5" O	Urbana	2,5	490
735	Sim	23° 24' 14.3" S	51° 56' 11.5" O	Urbana	3,0	546
137	Sim	23° 24' 54.3" S	51° 58' 48.6" O	Urbana	5,0	566
195	Sim	23° 25' 07.0" S	51° 57' 10.3" O	Urbana	3,0	566
568	Sim	23° 23' 12.6" S	51° 54' 57.2" O	Urbana	5,0	499
279	Sim	23° 25' 07.1" S	51° 57' 10.2" O	Urbana	3,0	574

Fonte: Autor, 2017.

Parâmetros físicos

Os parâmetros físicos avaliados foram a cor, turbidez, condutividade elétrica, temperatura e sólidos de acordo com a metodologia de APHA (2005)¹⁷.

Parâmetros químicos

Já para o estudo voltado para as características químicas das águas é de grande importância do ponto de vista sanitário, pois a presença de alguns elementos ou compostos podem inviabilizar determinadas tecnologias no tratamento e exigir processos específicos. Entre os parâmetros químicos, avaliados neste projeto foram o: pH, alcalinidade, a presença de amônia, cloro livre, dureza, nitrato, nitrito fluoreto, cloreto, sulfato, metais pesados (cádmio, chumbo, cromo, magnésio), pesticidas (atrazina e diuron) e compostos formados pelos hidrocarbonetos benzeno, tolueno, etilbenzeno e os xilenos (BTEX)¹⁷.

Parâmetros microbiológicos

O parâmetro microbiológico no caso do coliforme fecal, "*Escherichia coli*" que é considerada como um microrganismo indicador, facilmente detectável e quantificável. Em geral, as principais fontes de contaminação dos aquíferos por microrganismos estão relacionadas com infiltração do esgoto no solo, manutenção dos sistemas de retirada de água como os poços tubulares profundos, perfuração de poços inadequados, entre outros.

Índice de Qualidade da Água Potável

O Índice de Qualidade da Água (IQA) é utilizado para transformar vários parâmetros analíticos em uma única grandeza, que representa o nível de qualidade da água de interesse. Possui praticidade, pois pesquisas e práticas rotineiras de acompanhamento da qualidade da água em determinadas áreas e espaço de tempo, fornecem muitos dados com a necessidade de serem traduzidos em uma forma compreensível e significativa do estado atual.

Aplicação do sistema de pressão por passagem de membranas

Com base no objetivo de melhoria da qualidade da água, e retirada do composto nitrato contaminado com água, foi possível definir o sistema com utilização de quatro membranas comerciais planas, duas membranas de nanofiltração e duas de ultrafiltração cujas especificações se encontram descritas no Tabela 2.

A solução de nitrato, 50 mg.L⁻¹ de NO₃⁻, foi preparada com nitrato de sódio P.A. em água de osmose inversa. A concentração em nitrato foi medida com um espectrofotômetro de UV/Vis (Shimadzu® UV 1800) a um comprimento de onda de 205 nm, conforme descrito na 4ª edição do livro de Normas Analíticas do Instituto

Adolfo Lutz o qual, segue os procedimentos descritos no Standard Methods¹⁶, leitura direta da absorbância da amostra de água, com adição de ácido clorídrico 1 mol.L⁻¹, aplicável em águas com baixo teor de matéria orgânica.

Tabela 2. Especificações das membranas utilizadas no presente estudo.

Membrana	NF TS – 80	NF - 270	UF – GE 1 KDa	UF UA – 3,5 KDa
Fabricante/ Designação	Trisep Flat Sheet®	Dow Chemical Filmtec®	Ge Osmonics®	Trisep Flat Scheet®
Peso nominal de corte	150 Da	300 - 400 Da	1 KDa	3,5 KDa
Composição/ material	Poliamida	Thin-Film Piperazina Semi-Aromático	Composto de poliamida	Poliamida
Hidrofilidade	Hidrofóbica	Hidrofílica	Hidrofílica	Hidrofílica
Carga superficial Rejeição (MgSO₄)	Negativa 99%	Negativa 99,2%	Negativa -*	Negativa 70%

Fonte: Autor, 2017. **Legenda:** NF – Nanofiltração; UF – Ultrafiltração. *Não especificado

Os ensaios de filtração foram realizados com o módulo de membrana modelo HP 4750 da STERLITECH®, com uma área de filtração efetiva de 1,22 x 10⁻³ m², acoplado um agitador eletromagnético com agitação constante (40 rpm) (Benchmark Scientific®/Biomega®). Inicialmente, foram realizados ensaios de permeabilidade a 3 pressões distintas, ascendentes e descendentes, e os valores dos fluxos (*J*) foram registrados. Todos os ensaios foram realizados em duplicado. As equações utilizadas para calcular o fluxo (*J*) (L.m⁻².h⁻¹), capacidade de retenção do nitrato (*R_c*) (%) e a resistência da membrana (*R_m*) (m⁻¹) são detalhadas nas Equações 1, 2 e 3¹³.

Eq. 1

$$J = \frac{V}{t * A}$$

Eq. 2

$$R_c = \left(\frac{C_i - C_f}{C_i} \right) * 100$$

Eq. 3

$$R_m = \left(\frac{\Delta p}{J_a * \eta} \right) * 100$$

Em que *V* é o volume do permeado, *t* o tempo, *A* a área filtrante, *C_i* a concentração de nitrato inicial/concentrado, *C_f* é a concentração de nitrato no permeado, Δp é a variação da pressão, *J_a* é o fluxo de água de osmose e η é a

viscosidade da água à 25°C. As pressões utilizadas durante o processo de filtração de nitrato, pelas membranas de ultrafiltração e nanofiltração foram de 4 bar e 13 bar, respectivamente, e o tempo de filtração com água de osmose contaminada com nitrato (50 mg.L⁻¹ de NO₃⁻) com tempo fixado de 150 minutos para todos os testes realizados.

3. RESULTADOS

Caracterização hidrogeoquímica

O perfil relacionado à análise hidrogeoquímica foram realizadas pelo perfil do equilíbrio de carga iônica, menor ou igual a 10% de erro. É um erro aceitável para a caracterização hidrogeoquímica¹⁸. Dentre as análises realizadas foram obtidos alguns resultados que ultrapassaram; 25% superiores a 10% e demais amostras com valores próximos a 10%. Assim, foram mantidos os resultados para discussão, especialmente pelo fato do desvio de alcalinidade ser um fator de menor importância, pois é intrínseco ocorrer desvios durante os períodos de coletas e transporte (amostras) para o laboratório podendo alterar o resultado da alcalinidade do carbonato de cálcio CaCO₃ devido a sua instabilidade^{19,20}.

Na Tabela 3 remete os resultados do perfil hidrogeoquímico obtidos referentes aos valores mínimos e máximos, média e desvio padrão.

Tabela 3. Valores mínimos, valores máximos das análises hidrogeoquímicas.

Parâmetros	Valor Mínimo e máximo
Sólidos totais dissolvidos (mg L ⁻¹)	88 – 160
Condutividade elétrica (µS cm ⁻¹)	115 – 369
Dureza total (mg L ⁻¹ como CaCO ₃)	5 – 63
Alcalinidade a bicarbonato (mg L ⁻¹ como CaCO ₃)	15 – 85
Alcalinidade a carbonato (mg L ⁻¹ como CaCO ₃)	*- 101
pH	6,3 – 7,3
Potássio (mg.L ⁻¹)	1,57 – 3,4
Cálcio (mg.L ⁻¹)	2,1 – 10,4
Flúor (mg.L ⁻¹)	*- 0,21
Cloreto (mg.L ⁻¹)	2,4 – 3,2
Sulfato (mg.L ⁻¹)	0,9 – 2,5
Sódio (mg.L ⁻¹)	16,7 – 8,2
Magnésio (mg.L ⁻¹)	2,0 – 4,03
Vanádio (mg.L ⁻¹)	*- 0,11
Estrôncio (mg.L ⁻¹)	*- 0,12
Chumbo (mg.L ⁻¹)	*0,00
Carbono inorgânico (mg.L ⁻¹)	0,372 – 15,2

*Não detectado. Fonte: Autor, 2017.

Os resultados obtidos a partir das coletas realizadas dos poços tubulares contém perfil de água branda a moderadamente dura. Conforme resultados, as águas dos poços tubulares são consideradas entre mista a carbona-

tadas (15 a 85 mg.L⁻¹ como CaCO₃), a condutividade elétrica variou entre 115 a 369 µS.cm⁻¹, cálcio, sólidos dissolvidos totais e sódio apresentaram variação moderada a alta, 2,1 a 10,4, 80 a 160, 16,7 a 8,2 mg.L⁻¹, respectivamente, com pH variando entre 6,3 a 7,3.

A concentração de carbono inorgânico variou entre 0,372 a 15,2 alcalinidade a bicarbonato e carbonato de 15 a 85 e 0 a 101 mg.L⁻¹ como CaCO₃, respectivamente.

O estudo abrangeu uma área relativamente pequena, se considerar a dimensão da bacia do rio Pirapó. Assim, a influência voltada a profundidade e perfil geológico apresenta mudanças voltadas aos parâmetros estudados na para a condição íons bicarbonato e íons carbonato estão sujeitas a alterações. No entanto, considerando o teor de carbono orgânico total (COT), a variação dos compostos inorgânicos deve-se a forma de armazenamento da água subterrânea em cisternas, que não passaram por limpeza voltada a retirada de espécies aquáticas a qual gera a proliferação de algas entre outras formas aquáticas.

O carbono nas águas subterrâneas é derivado principalmente dos sedimentos de carbonatos, dos húmus do solo e da degradação da biomassa vegetal, e está ligado principalmente ao pH.

Essas variações podem ser relacionadas com a mistura de águas com proximidades dos aquíferos existentes aqui na região de Maringá/PR este fenômeno ocorre através de fissuras de rochas e diferenças de pressões. Os resultados colaboram com as pesquisas de Athayde *et al.* (2012)²¹ e Nanni *et al.* (2008)²².

Caracterização dos principais contaminantes nocivos à saúde humana

Para obter um perfil referente aos contaminantes considerados nocivos à saúde humana 48 análises foram realizadas e os resultados estão demonstrados na Tabela 4.

Tabela 4. Análises referentes aos perfis físico-químicos e microbiológicos

Parâmetros	Menor valor/maior valor	OMS/Port. 2914 de 2011
Menor risco a saúde humana:		
Sólidos dissolvidos totais (mg.L ⁻¹)	88 – 160	1500/1000
pH	6,3 – 7,3	6,5-8,5/6-9,5
Dureza total (mg.L ⁻¹ as CaCO ₃)	5 – 63	500
Principais poluentes nocivos a saúde humana:		
Nitrato (mg.L ⁻¹)	0,25 - 0,33	50/45
Atrazina (mg.L ⁻¹)	<0,01* - 0,02	0,1/0,002***
Diuron (mg.L ⁻¹)	<0,01* - 0,0,2	**/0,09
Benzeno (µg.L ⁻¹)	<0,5*	10/5
Tolueno (µg.L ⁻¹)	<0,5*	170
Etilbenzeno (µg.L ⁻¹)	<0,5*	200
Xilenos (µg.L ⁻¹)	<0,5*	300
<i>Escherichia coli</i> (MPN em 100 mL)	Não detectado	0
Cromo (mg.L ⁻¹)	<0,005*	0,05
Manganês (mg.L ⁻¹)	<0,005*	0,6/0,1
Níquel (mg.L ⁻¹)	<0,005*	0,07
Cobre (mg.L ⁻¹)	<0,005* - 0,13	2

Arsênio (mg.L ⁻¹)	<0,005*	0,01
Chumbo (mg.L ⁻¹)	<0,005*	0,01
pH	6,3 – 7,3	6,5/8,5
Turbidez (NTU)	0,6 – 1,4	5

*valores inferiores aos limites de detecção (método analítico); **Valor não especificado. ***valor menor que o limite da curva de calibração.

Os resultados demonstrados na Tabela 6 relacionam o período que representa as coletas realizadas para o respectivo projeto, entre os parâmetros estudados os sólidos dissolvidos totais, dureza, benzeno, cobre e turbidez não excederam o valor mínimo recomendado pela Organização Mundial de Saúde (OMS) e Portaria 2914/2011. Entretanto, a aplicação do IQA voltado a obter um perfil de contaminação e qualidade da água dos poços estudados a Tabela 5 relaciona os dados obtidos.

Tabela 5. Resultados do IQA e limites máximos e mínimos de entrada conforme (CETESB/2014)²³.

Poço	Uso	Trabalho	CETESB/2014
		Valor IQA _m	IQA _m
855	Doméstico	54	Bom
48	Doméstico	60	Bom
73	Doméstico	59	Bom
735	Doméstico	60	Bom
137	Doméstico	55	Bom
195	Doméstico	55	Bom
568	Doméstico	60	Bom
279	Doméstico	57	Bom

Os valores referentes ao IQA apresentados na Tabela 6 relaciona a coleta dos poços analisados classificados como bons para todos os 8 pontos de coleta. Fato esse, é observado pelas condições envolvendo a profundidade dos poços bem como a pouca mudança do perfil relacionado às camadas rochosas responsável pela retenção das águas subterrâneas.

Os resultados apresentados referem-se a ensaios de filtração com água de osmose contaminada com 50 mg L⁻¹ de NO₃⁻ a pH 6,5. A retenção (%) e a concentração média do nitrato no permeado são ilustrados na Figura 2.

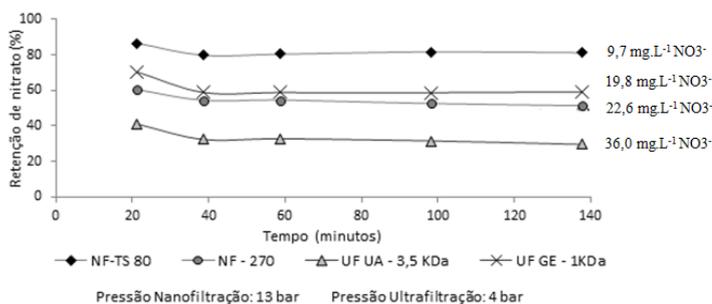


Figura 2. Retenção de nitrato pelas membranas de Ultrafiltração de Nanofiltração.

Nesta primeira etapa, as membranas com as maiores remoções de nitrato seguem a seguinte ordem: NF – TS 80 > UF GE – 1KDa > NF – 270 > UF UA - 3,5 KDa. As concentrações médias de nitrato no permeado variam entre 9,7 a 36 mg.L⁻¹ de NO₃⁻. Nestes resultados foi possível observar que a membrana de ultrafiltração (UF GE – 1 KDa) apresenta remoções de nitrato superiores às da membrana de nanofiltração (NF -270). Possivelmente esta diferença está relacionada com as interações eletrostáticas membrana/ soluto. Como ambas as membranas são hidrofílicas pode-se concluir que a membrana de poliamida apresentou melhor desempenho do que a membrana de piperazina semi-aromática. Os valores obtidos para o fluxo e resistência das membranas são apresentados no Tabela 6.

Tabela 6. Fluxo e resistência das membranas.

Membranas	Fluxo H ₂ O osmose (L.m ⁻² . h ⁻¹ bar ⁻¹)	Fluxo solução de nitrato (L.m ⁻² .h ⁻¹ . bar ⁻¹)	Resistência H ₂ O osmose (m ⁻¹)	Resistência solução de nitrato (m ⁻¹)
NF TS - 80	1,2	1,2	9,24E+07	8,66E+07
NF - 270	0,07	0,07	1,39E+09	1,35E+09
UF UA – 3,5 KDa	5,4	6,1	1,53E+07	1,36E+07
UF – GE 1 KDa	1,4	1,4	5,72E+07	5,76E+07

Fonte: Autor, 2017.

Como se observa na Tabela 6 a maior variação do fluxo (aumento de 11,4%) foi observada na membrana que apresenta uma menor remoção de nitrato (UF UA – 3,5 KDa). Este comportamento também é visível nos resultados de resistividade das membranas, com exceção da membrana de UF – GE 1 KDa que apresenta uma variação mínima. Este comportamento é característico de interações eletrostáticas entre membrana e solutos, como é caso das membranas de poliamida que possuem cargas negativas e interagem com o soluto (nitrato de sódio). Inicialmente, os co-íons (mesma carga que a membrana (nitrato) são repelidos pela membrana, a fim de garantir a eletroneutralidade do permeado, os contra-íons (carga oposta da membrana (sódio)) também são retidos. A medida que aumenta a concentração do soluto, os contra-íons alteram progressivamente as características superficiais da membrana, o que favorece a passagem dos co-íons, possibilitando assim mudanças significativas do fluxo e retenção da membrana²⁴.

As membranas de NF – TS 80 e UF – GE 1 KDa apresentam maior retenção para o ânion nitrato e relativamente à resistividade é a membrana de ultrafiltração UF – GE 1 KDa que apresenta o menor valor.

4. CONCLUSÃO

É observado que a outorga concedida pela secretária do meio ambiente, não relata dados suficientes para ob-

ter perfis geológicos de cada poço perfurado. Assim, a falta desses dados influencia diretamente nos parâmetros avaliados entre eles o teor de bicarbonato e carbonato bem como a quantidade de carbono orgânico total. Entretanto, o presente estudo contribuiu com resultados explorativos buscando obter um perfil da qualidade das águas subterrâneas pertencentes a bacia hidrográfica do rio Pirapó, especialmente para a região urbana da cidade de Maringá/PR. Neste sentido, é necessário buscar novos poços para aprofundar resultados voltados aos parâmetros de qualidade para definir o perfil de outros poços localizados na bacia do rio Pirapó entre outras bacias ou microbacias presentes na cidade de Maringá/PR. Portanto, os resultados obtidos referentes aos parâmetros de qualidade analisados são considerados satisfatórios conforme Portaria 2914/2011 não causando qualquer agressão química ou microbiológica ao consumidor embora os resultados foram considerados excelentes, não podemos deixar de lado todo o contexto para prevenir contaminações futuras nos lenções freáticos da região estudada.

Contaminantes de grande impacto ambiental como chumbo, pesticidas como atrazina e diuron já foram encontrados em estudos anteriores feitos aqui na cidade de Maringá/PR. Entretanto, a faixa estudada voltada a bacia hidrográfica do rio Pirapó, foi pouco estudada e resultados voltados a esta caracterização foram poucos e inclusive preliminares. Para esse contexto, realizou-se uma grande e complexa faixa de parâmetros voltados a obter um perfil de controle para a qualidade da água na cidade, e com os resultados obtidos conclui-se que a qualidade da água encontrada atende a portaria vigente.

REFERÊNCIAS

- [1] Libânio M. Fundamentos de qualidade e tratamento de água, Editora Átomo, Campinas, 2008.
- [2] Athayde G, Müller CV, Rosa Filho EF. Compartimentação hidroestrutural e aptidões químicas do Sistema Aquífero Serra Geral no estado do Paraná. *Revista Brasileira de Geociências*. 2012; 42(1):167-185.
- [3] Amaral L, Nader filho A, Rossi Junior, OD, Ferreira, FLA, Barros, LSS. Água de consumo humano como fator de risco à saúde em propriedades rurais. *Revista de Saúde Pública*. 2003; 37(4): 510-514.
- [4] Nishihara L, Alaburda J. Presença de compostos de nitrogênio em águas de poços. *Revista de Saúde Pública*. 2008; 32(2); 531-537.
- [5] Brick T, Primrose B, Chandrasekhar R, Roy S, Muliylil J, Kang G. Water contamination in urban south India: house-hold storage practices and their implications for water safety and enteric infections. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*. 2004; 207: 473-480.
- [6] Corseuil HX, Weber WJ, JR. Potential Biomass Limitations on Rates of Degradation of Monoaromatic Hydrocarbons by Indigenous Microbes in Subsurface Soils. *Water Research*. 1994; 28: 1407-1414.
- [7] Otenio MH, Ravanhani C, Claro EMT, Silva, MI, Roncon TJ. Qualidade da Água Utilizada para consumo Humano de Comunidades Rurais do Município de Bandeirantes – Pr. *Revista Salusvita*. (2007); 26: 83-91.
- [8] Azevedo Neto MJ, Martins JÁ, Puppi IC, Borsari Neto F, Franco PNC. Planejamento de Sistemas de Abastecimento de Água, CETESB, 2 ed., 1987.
- [9] CETESB. Relatório de qualidade das águas subterrâneas do Estado de São Paulo:1998-2000. Série Relatórios Ambientais. (2001); 96.
- [10] Rezende D, Camacho FP, Nishi L, Bergamasco R. Avaliação da qualidade da água de diferentes fontes em propriedades rurais na região de Maringá, Paraná. In: I Simpósio Ambiental da UTFPR, Campo Mourão, I SIAUT, 2010.
- [11] Shimabuku QL, Nakamura TU, Bergamasco R, Klen MR. Chick-Watson kinetics of virus inactivation with granular activated carbon modified with silver nanoparticles and/or copper oxide. *Process Safety and Environmental Protection*. 2018; 117: 33-42.
- [12] Alexander KL, Alt S, Owens E, Patel MV, McGovern L. Low fouling reverse osmosis membranes: Evidence to the contrary of microfiltered secondary effluent. In: Proceedings of American Water Works Association Membrane Technology Conference. Atlanta, GA, March 2-5, 2003.
- [13] Laszlo Z, Kertesz S, Beszedes S, Hovorka-Horvath Z, Szabo G, Hodur C. Effect of preozonation on the filterability of model dairy waste water in nanofiltration. *Desalination*. 2009; 240(1):170-177.
- [14] Águas-Paraná - Instituto das Águas do Estado do Paraná, escritório regional de Maringá - PR. Base de dados interno do Instituto. Acesso em outubro de 2013.
- [15] Brandão CJ. Guia nacional de coleta e preservação de amostras: água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidos. São Paulo: CETESB, 2011.
- [16] APHA, Standard methods for the examination of water and wastewater. American Public Health Association (APHA): Washington, DC, USA, 1998.
- [17] APHA-American Public Health Association, Standard Methods for the Examination for Water and Wastewater, 20th ed., Washington, DC, 2005.
- [18] Kuma M, Ramanathan AL, Rao MS, Kumar B. Identification and evaluation of hydrogeochemical processes in the groundwater environment of Delhi. *India. Environmental Geology*. 2006; 50(7): 1025-1039.
- [19] Todd DK, Mays LW. Groundwater hydrology edition. Wiley, New Jersey, 2005.
- [20] Voutsis N, Kelepertzis E, Tziritis E, Kelepertzis A. Assessing the hydrogeochemistry of groundwaters in ophiolite areas of Euboea Island, Greece, using multivariate statistical methods. *Journal of Geochemical Exploration*. 2015; 159: 79-92.
- [21] Athayde G, Müller CV, Rosa filho EF. Compartimentação hidroestrutural e aptidões químicas do Sistema Aquífero Serra Geral no estado do Paraná. *Revista Brasileira de Geociências*. 2012; 42: 167-185.
- [22] Nanni A, Roisenberg A, Fachel JMG, Mesquita G, Danieli C. Fluoride characterization by principal component analysis in the hydrochemical facies of Serra Geral Aquifer System in Southern Brazil. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*. 2008; 80(4): 693-701.

- [23] CETESB. Relatório de qualidade das águas subterrâneas do Estado de São Paulo:1998-2000. Série Relatórios Ambientais. (2014); 102.
- [24] Garcia F, Ciceron D, Saboni A, Alexandrova S. Nitrate ions elimination from drinking water by nanofiltration: membrane choice. Separation and Purification Technology. 2006; 52 (1): 196-200