



Classificação hidroquímica e contaminação por nitrato no aquífero livre Barreiras na bacia do rio Capitão Pocinho região do médio rio Guamá na Amazônia oriental

(<http://dx.doi.org/10.4136/ambi-agua.199>)

**Paulo Pontes Araújo¹; Francisco de Assis Oliveira²; Itabaraci Nazareno Cavalcante³,
Joaquim Carlos Barbosa Queiroz⁴; Bruno Santana Carneiro⁵; Antonio Carlos Felice
Nicola Savério Tancredi⁶**

¹Serviço Geológico do Brasil (CPRM), Belém, PA, Brasil; e-mail: paulo.pontes@hotmail.com;

²Universidade Federal Rural da Amazônia (UFRA), Belém, PA, Brasil; e-mail: fdeassis@gmail.com;

³Universidade Federal do Ceará (UFC – Campus do Pici), Fortaleza-CE, Brasil; e-mail: ita@fortalnet.com.br;

⁴Universidade Federal do Pará (UFPA), Belém, PA, Brasil; e-mail: joaquim@ufpa.br;

⁵Instituto Evandro Chagas (IEC), Ananindeua, PA, Brasil; e-mail: brunocarneiro@iec.pa.gov.br;

⁶Instituto de Pesquisas da Amazônia (IPEA), Manaus, AM, Brasil; e-mail: actancredi@gmail.com

RESUMO

A microbacia do rio Capitão Pocinho, localizada no nordeste do Pará, no médio rio Guamá, é uma região importante como produtora de citros, especialmente *Citrus Sinenses* L com uso de herbicidas e fertilizantes, no manejo. Analisou-se a dinâmica do nitrato (NO_3^-) e a classificação de íons predominantes. Foram construídos 16 poços de monitoramento, no plantio de laranja e parte da vila de Capitão Pocinho. A coleta de água foi realizada no período chuvoso e seco de 2009. Não obstante os teores de nitrato detectados estarem abaixo do Valor Máximo Permitido (VMP) de 10 mg L^{-1} , em todos os poços analisados, ocorrem evidências do processo de nitrificação em 60% dos poços. Em 30% da área pesquisada, os teores de nitrato são superiores a 2 mg L^{-1} . Os íons Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- e NO_3^- apresentaram uma relação significativa ($p < 0.05$), enquanto que para a análise multivariada dos demais íons a relação estatística não foi significativa, para os intervalos de confiança de 95% e para a média populacional de cada variável. As águas subterrâneas rasas do aquífero livre Barreiras foram classificadas como bicarbonatadas cálcicas e mistas.

Palavras-chave: lençol freático; qualidade da água; citricultura; microbacia hidrográfica; nordeste do Pará.

Hydrochemical classification and nitrate contamination of the Barreiras unconfined aquifer in Capitão Pocinho river basin of the mid Guamá river region in eastern Amazonia

ABSTRACT

The Capitão Pocinho river basin at the northeastern Pará constitutes one important area of orange production in Brazil, with use of herbicides and fertilizers in the management practice. This research analyzed the diffusion of nitrate ions and classified the occurrence of the most important ions. To collect the samples, 16 monitoring wells were dug in the citrus plantation in the Capitão Pocinho village. Water samples were collected during the wet and dry seasons of 2009. Even though the levels of nitrate detected were below the Maximum Allowable Value (MAV) of mg L^{-1} in all wells analyzed, there was evidence of nitrification in 60% of the wells. In 30% of the area surveyed, the levels of nitrate were higher than 2 mg L^{-1} . The Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- and NO_3^- showed a significant relation ($p < 0.05$), while for the multivariate analyses of the remaining ions, the relationships were not significant at 95%

confidence level and as well as for the population mean of each variable. The shallow ground waters of the Barreiras unconfined aquifer were classified as calcic bicarbonate and mixed.

Keywords: shallow groundwater; water quality, citrus; watershed, northeast of Pará.

1. INTRODUÇÃO

A região de Capitão Pocinho está localizada na Amazônia oriental, no nordeste do Pará, e constitui-se em uma importante área de produção de laranja do país, com elevado nível de utilização de herbicidas e fertilizantes. Essa região configura-se também como importante área de recarga para as águas subterrâneas rasas do aquífero livre Barreiras.

O cultivo de laranja na microbacia hidrográfica do rio Capitão Pocinho demanda o frequente uso de nitrogênio como fertilizante. O nitrogênio, base dos fertilizantes compostos com fósforo e potássio, é aplicado conjuntamente à taxa de 30 kg/ha. Após cada colheita anual é aplicada ao solo a uma taxa de 60 a 120 kg/ha. Os pesticidas como a Atrazina, Glifosato, Diuron, Hexazinone, 2,4-D, Ethion, Fenprothion, Difenconazole, Triclofon, Chlorpyrifos, Bifenthrin, Diazinon, Methidathion, dentre outros classificados como altamente tóxicos, são aplicados em valores variáveis. Nesta área, a citricultura está sendo desenvolvida há cerca de uma década e meia.

A contaminação de águas subterrâneas por nitrato pode ser um problema quando ocorre o uso intensivo de fertilizantes na agricultura, especialmente, em áreas de recarga de aquíferos livres, como é o caso da área de pesquisa. O nitrato e o nitrito podem reagir com aminas e amidas e formarem agentes cancerígenos a partir de compostos N-nitrosos.

Em áreas agrícolas, o nitrato constitui-se no principal contaminante de água potável (Ward et al., 2007). Os efeitos na saúde devido à transformação dos nitratos em nitritos e, eventualmente, a transformação de nitritos em nitrosaminas, no estômago, pode causar metahemoglobinemia em crianças com até dois anos de vida devido à sua presença na água utilizada para reconstituir o leite para a alimentação (Levallois e Phaneuf, 1994; Sacco et al., 2007). Criança afetada por esse composto nitrogenado desenvolve uma cor de pele azul-cinza e pode tornar-se irritável ou letárgica, dependendo da gravidade do seu estado (Knobeloch et al., 2000). No Brasil, o nível de concentração máxima permitida de nitratos na água de consumo é de 10 mg / L (Brasil, 2005).

Na última década, foram publicados outros estudos abordando as questões relacionadas ao nitrato, dentre os quais, se destacam: Spadotto et al. (2002); Aronsson e Bergström (2001); Arumi et al. (2005); Kramer et al. (2006); Knobeloch et al. (2000); Sacco et al. (2007); Ward et al. (2007); Kolpin et al. (1998); Spark e Swift (2002); Carvalho et al. (2002).

O objetivo principal deste trabalho é avaliar as variações dos teores de componentes nitrogenados na água do aquífero livre Barreiras, na microbacia hidrográfica do rio Capitão Pocinho, considerando-se como principais fontes dessas substâncias os fertilizantes aplicados no solo e classificar os íons predominantes nas águas subterrâneas rasas localizadas em área de plantio de laranja. Para tanto, foram estudados os efeitos da sazonalidade e as características hidrogeológicas locais do aquífero livre Barreiras.

2. MATERIAL E MÉTODOS

A área de estudo, com 1,20 km², está localizada no município de Capitão Poço, nas nascentes da microbacia do rio Capitão Pocinho, entre as coordenadas 01° 49' 58,9" S e 01° 49' 22,4" S e 53° 12' 07" W e 53° 11' 27" W (Figura 1 A e B). Nessa área, além do plantio intensivo de citros se encontra também parte da vila Capitão Pocinho, cuja população

residente de 2.000 habitantes (IBGE 2000) faz uso de águas superficiais e subterrâneas rasas para consumo doméstico. Essa vila é desprovida de saneamento básico.

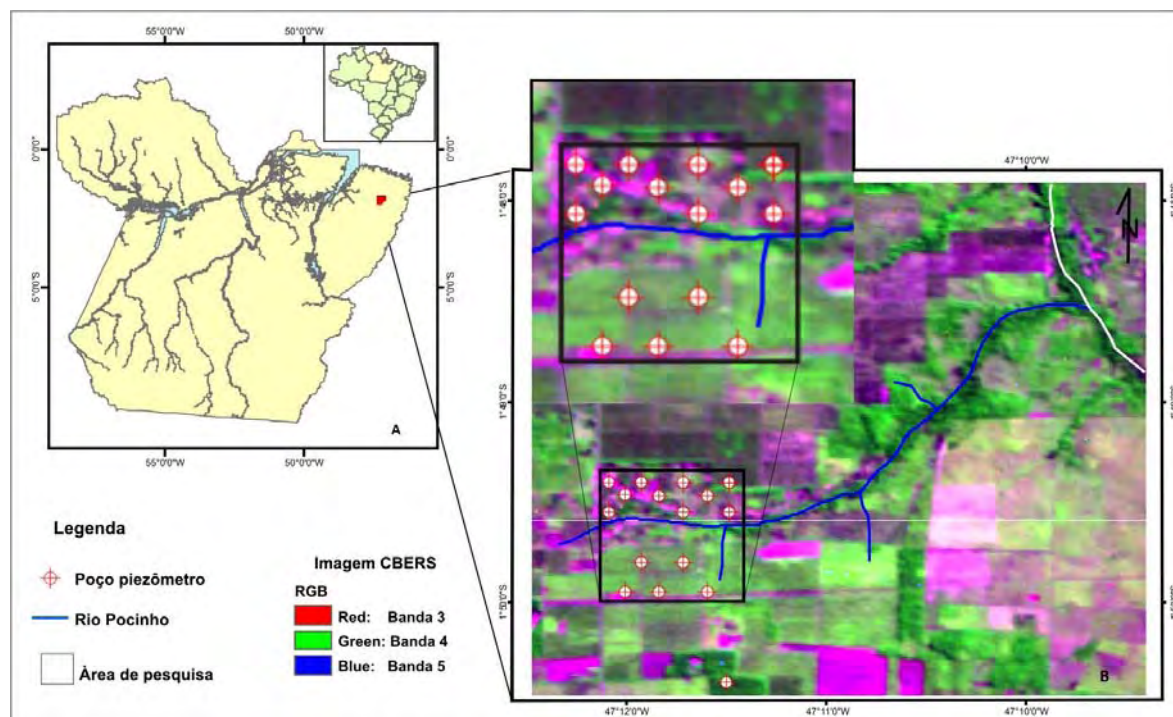


Figura 1. A Localização do município de Capitão Poço, no contexto do Pará, onde está inserida a microbacia hidrográfica do rio Capitão Pocinho. B Área de pesquisa delimitada pelo contorno retangular.

Na região pesquisada, para o período de 1980 a 2001, a média anual de excedente hídrico foi de 1.010,6 mm, com uma variação em torno de 10 mm em julho e 270 mm em março, enquanto que a deficiência hídrica superou a precipitação em outubro e novembro (Pacheco e Bastos, 2001).

A geomorfologia da área apresenta modelados de aplainamento do tipo pediplano conservado, com depósitos detríticos areno-argilosos, formando os tabuleiros costeiros de interflúvios no domínio morfotectônico bragantinos (Bemerguy et al., 2002). O tipo de solo encontrado na região é, predominantemente, o argissolo amarelo B textural, com textura arenoargilosa; areia quartzosa distrófica A franco arenosa (Vieira et al., 1967).

A geologia regional é composta por sedimentos Tércio-Quaternário: Aluviões, Pós-Barreiras e Grupo Barreiras. Litologicamente predominam rochas sedimentares do Grupo Barreiras representadas por arenitos finos, siltitos, argilitos caulínicos e arenitos grosseiros pouco consolidados ou até friáveis (Araújo, 2001).

O sistema hidrogeológico regional, na parte superior do terreno, é constituído por rochas sedimentares do Quaternário e do Grupo Barreiras. Os principais aquíferos são constituídos pelos sedimentos clásticos arenosos de origem continental do Quaternário e do Grupo Barreiras. Na zona saturada os aquíferos do Quaternário são do tipo livre, enquanto que aqueles associados ao Grupo Barreiras são classificados como livres, livres suspensos e confinados.

Quanto à hidrogeologia local, dados de campo, obtidos na construção dos 15 poços de monitoramento, sugerem dois tipos de aquíferos relacionados ao Grupo Barreiras: livre e livre com cobertura, ambos freáticos, o segundo pode funcionar como aquífero de transferência e ter suas águas captadas por poços manuais rasos, durante o período chuvoso. O aquífero livre Barreiras está presente em 90% da área de pesquisa. Litologicamente são constituídos por

matriz areno-argilosa e, de forma incipiente, por cascalhos. Os níveis arenosos estão intercalados com argilas. O nível estático oscila sazonalmente entre o mínimo de 8,0 m e o máximo de 16,0 m de profundidade.

Na área de estudo foram construídos 16 poços de monitoramento (Figura 2), a fim de ser efetuada a coleta do material do aquífero e das águas subterrâneas, um dos poços (PR), localizado em Área de Proteção Ambiental (APA), distante 1,2 km ao sul da área de pesquisa, foi utilizado para definição do *background* regional.

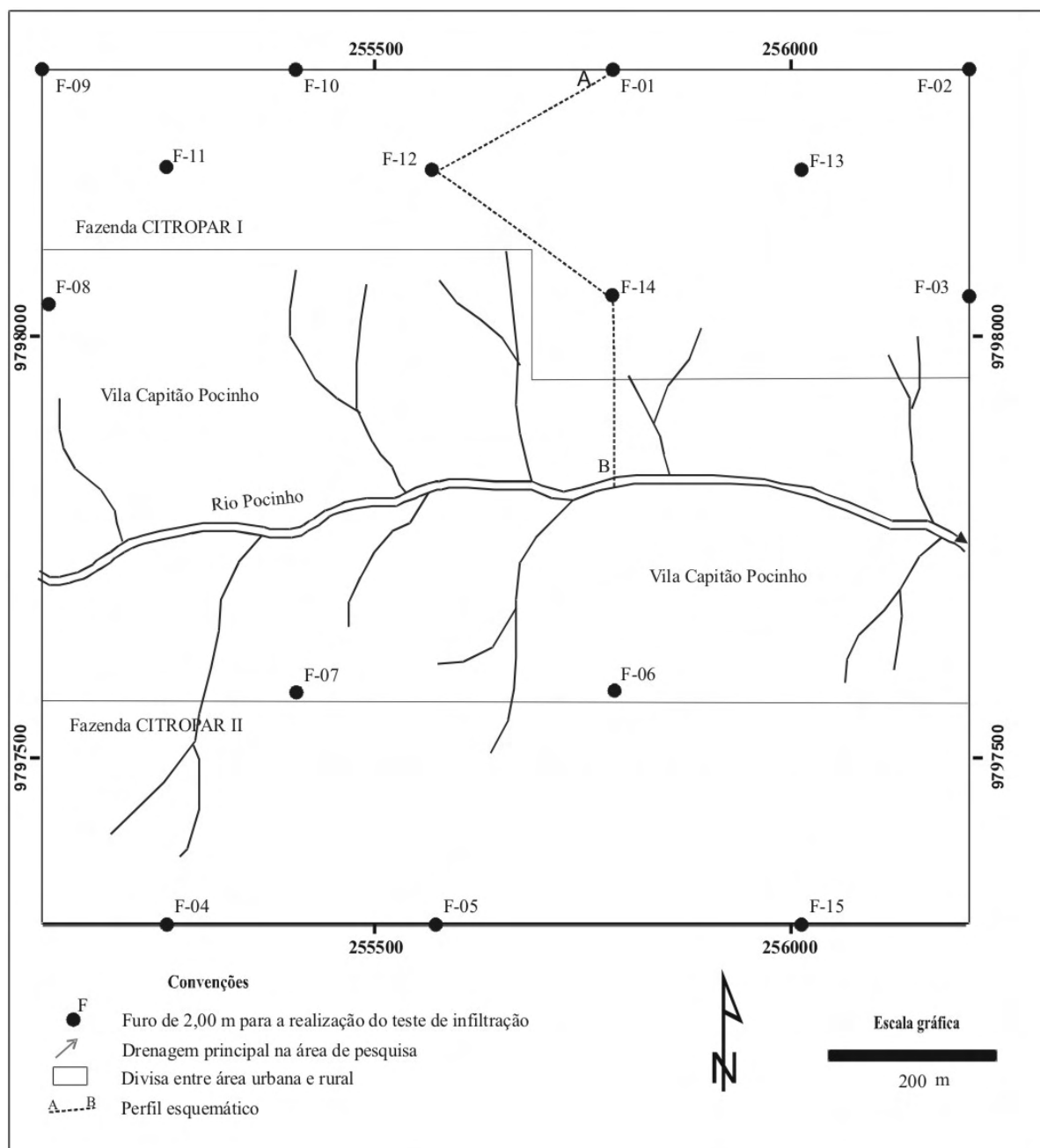


Figura 2. Detalhe da área de estudo mostrando a localização dos 15 poços de monitoramento. O poço de referência (PR) encontra-se fora desta área a 1,2 km de distância.

Para a construção dos poços foi utilizada Sonda/Trado Mecânico Motorizado MB1. Nas perfurações foi utilizado um trado “cavadeira” com diâmetro de 101,6 mm (4”) acoplado a uma sonda mecanizada. Posteriormente, esses poços foram usados também para avaliar as características hidrodinâmica dos aquíferos.

A evolução das características físico-químicas das águas subterrâneas foi analisada em seis coletas, durante um ciclo hidrológico de 2009 (Figura 3).

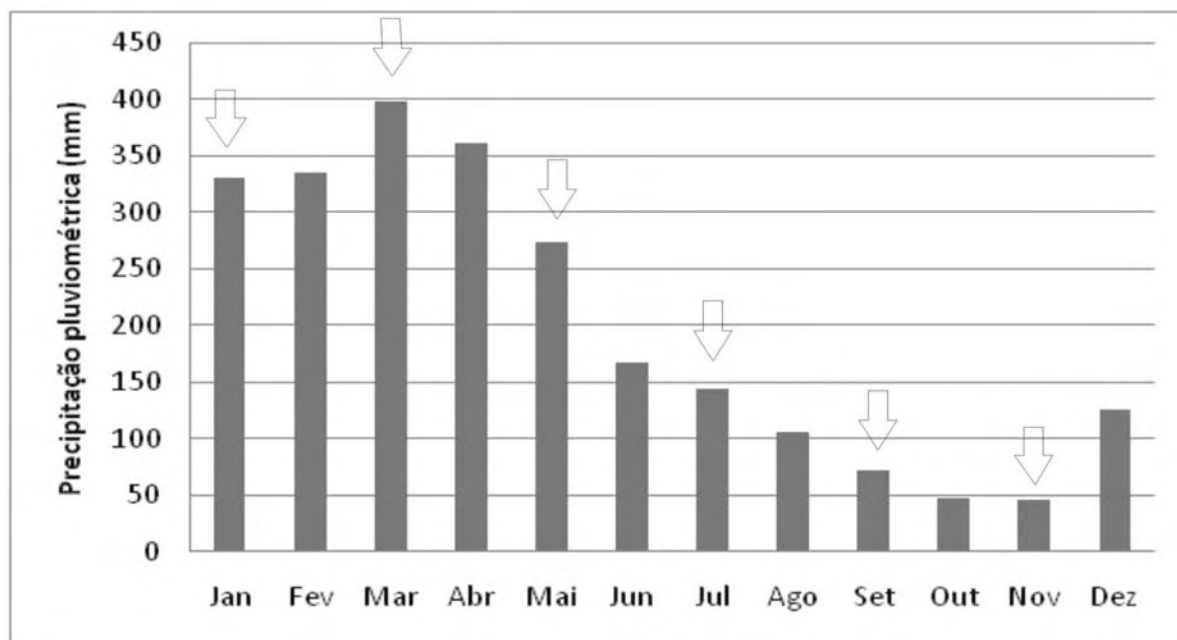


Figura 3. Distribuição média mensal da precipitação pluviométrica anual no período de 1980 a 2001 (Embrapa Amazônia Oriental, Capitão Poço). As setas representam os meses de coleta das águas subterrâneas rasas para análise, ano 2009

Neste trabalho foram realizadas seis amostragens e os procedimentos de coleta e preservação das amostras de água seguiram os critérios do American Public Health Association (APHA et al., 2005). As técnicas de análises seguiram a metodologia descrita na 21ª Edição do “*Standard Methods for the Examination of water and Wastewater*” (APHA et al., 2005). Em cada ponto de coleta de água foram determinadas as coordenadas geográficas utilizando-se *Global Positioning System* - GPS e o nível estático nos poços aferido com medidor Altronic.

As análises físico-químicas foram consideradas a partir das seguintes condições: a) as análises que não possuíam todas as determinações de cátions e ânions maiores foram excluídas e; b) admitiu-se um erro prático (Ep) menor que 10% para cada análise admitindo-se que os Sólidos Totais Dissolvidos – STD das águas subterrâneas da região permitem a estimativa deste erro percentual, considerada a partir da equação: $Ep (\%) = \left(\frac{\sum \text{anion} - \sum \text{cátion}}{\sum \text{anion} + \sum \text{cátion}} \right) \times 100$, em que as concentrações estão em meq/L.

As amostras de águas subterrâneas foram filtradas, em membranas em ésteres de celulose com porosidade de 0,45 µm (marca Millipore) e com o auxílio de uma bomba de vácuo elétrica. Em seguida, foram analisadas através da cromatografia de íons, em um sistema ICS2000DUAL (DIONEX, USA), para a determinação de ânions (fluoreto, cloreto, nitrito, nitrato, sulfato e fosfato) e cátions (sódio, amônio, potássio, magnésio e cálcio), no laboratório da seção de Meio Ambiente do Instituto Evandro Chagas/Pará. A condutividade elétrica e o pH foram medidas no campo.

Optou-se por utilizar o Diagrama de Piper, através do software (Mobüs, 2003), para a caracterização hidroquímica das águas subterrâneas, pelo fato de esse software permitir que se obtenha uma série de outras informações além da referida classificação hidroquímica. Os cátions (Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , Mg^{2+}) e os ânions (Cl^- , SO_4^{2-} e HCO_3^-) foram plotados em porcentagem de miligramas por litro (mg/L), em duas bases triangulares. Os dados contidos

nesses triângulos foram projetados em um losango, possibilitando a classificação das águas em função da concentração de íons.

O estabelecimento dos valores naturais para os parâmetros das águas subterrâneas, por uma questão de representatividade estatística, deve ser estabelecido a partir de, pelo menos, quatro amostragens realizadas em intervalos de três meses (APHA et al., 2005). Neste trabalho foram realizadas seis amostragens Os resultados obtidos nas diferentes análises foram organizados e representados em histogramas. Para elaboração destes , utilizou-se o software “*Estatística for Windows*”.

As análises estatísticas incluíram a comparação de uma categoria a uma referência entre proporções e entre distribuições das observações e permitiram comparar as diferenças entre o valor médio da variável físico-química nos poços de monitoramento (PM), em relação a um valor da variável de referência (PR).

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os valores dos parâmetros físico-químicas das águas subterrâneas rasas, obtidos nas épocas chuvosa e seca, na área do laranjal, bem como no poço adotado como representativo das condições naturais da região de estudo (Poço PR), são apresentados nas Tabelas 1 e 2.

Tabela 1. Média dos parâmetros físico-químicos das águas subterrâneas rasas, durante a época chuvosa (janeiro, março e maio/2009), nas nascentes da microbacia do rio Capitão Pocinho – Pará.

Poço	pH	CE ($\mu\text{S/cm}$)	Ca ²⁺ (mg/L)	Na ⁺ (mg/L)	K ⁺ (mg/L)	Mg ²⁺ (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	HCO ₃ ⁻ (mg/L)	NH ₄ ⁺ (mg/L)	N- NO ₃ (mg/L)
PM01	6,0	86,0	8,67	4,00	ND	ND	4,08	0,01	219,60	0,86	0,48
PM02	6,1	51,0	14,14	5,99	2,46	0,96	1,23	0,02	196,83	1,17	0,35
PM03	5,8	65,7	15,65	3,01	3,66	1,36	9,87	0,01	102,47	1,63	0,27
PM04	5,9	111,0	12,42	2,28	2,41	1,91	9,88	0,00	150,47	0,92	0,44
PM05	5,7	110,0	21,96	3,00	2,06	2,53	6,47	0,01	187,07	0,42	0,36
PM06	5,9	127,0	19,98	7,11	1,68	2,09	14,47	ND	223,67	0,43	0,39
PM07	5,9	125,0	26,97	8,79	2,69	1,35	3,73	0,01	146,40	0,38	0,37
PM08	4,8	88,0	10,54	6,67	1,32	0,91	ND	0,01	97,60	0,68	ND
PM10	ND	ND	5,21	6,62	ND	ND	ND	ND	ND	1,99	ND
PM11	6,3	146	5,07	6,61	ND	ND	2,13	0,01	488,00	1,97	1,15
PM12	6,2	95,7	26,32	1,23	8,52	1,04	2,56	0,01	333,47	4,76	0,80
PM13	5,5	97,3	12,84	4,27	3,83	1,19	1,94	0,01	264,33	4,01	0,50
PM14	5,7	91,0	12,94	3,59	1,89	0,72	15,21	0,01	178,93	4,96	0,25
PM15	5,6	95,3	14,84	3,05	1,01	1,56	11,83	0,03	134,20	0,52	0,14
PR	5,3	53,0	12,80	2,81	2,13	0,96	3,56	3,32	57,00	0,002	0,39
Mínimo	4,8	51,0	5,1	1,2	1,0	0,7	1,2	0,0	57,0	0,002	0,1
Máximo	6,3	146,0	27,0	8,8	8,5	2,5	15,2	3,3	488,0	5,0	1,2

ND = não detectado.

Na área de pesquisa, o aquífero livre Barreiras tem espessura entre 8,00 m e 16,00 m. O nível estático varia de 8,08 m – 8,58 m nas Aluviões; 10,75 m – 14,31 m no Pós-Barreiras e de 8,50 m – 15,61 m nos aquíferos livres do Barreiras. Este aquífero livre Barreiras é constituído por níveis arenosos intercalados com argilas e, eventualmente, cascalho. O contato superior desse aquífero é delimitado, às vezes, por sedimentos Pós-Barreiras areno-argiloso, com espessura variando de 3,70 m a 6,00 m. Já o contato inferior é marcado pelos sedimentos da Formação Itapecuru. Na região da pesquisa cinco poços tubulares profundos interceptaram esse contato a uma profundidade de 30 m.

Tabela 2. Média dos parâmetros físico-químicos das águas subterrâneas rasas, durante a época seca (julho, setembro e novembro/2009), nas nascentes da microbacia do rio Capitão Pocinho, PA.

Poço	pH	CE ($\mu\text{S/cm}$)	Ca ²⁺ (mg/L)	Na ⁺ (mg/L)	K ⁺ (mg/L)	Mg ²⁺ (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	HCO ³⁻ (mg/L)	NH ₄ ⁺ (mg/L)	N-NO ₃ (mg/L)
PM01	5,2	32,0	6,89	1,85	1,01	0,58	1,43	1,24	12,20	ND	0,08
PM02	4,8	54,0	4,35	1,79	0,90	0,67	3,11	0,47	6,10	0,20	2,32
PM03	6,2	85,7	16,14	0,83	4,42	0,81	4,93	1,11	30,50	0,94	0,36
PM04	5,6	90,5	10,81	0,82	4,01	0,61	4,48	0,86	21,35	4,67	0,36
PM05	4,2	73,7	3,26	1,13	1,61	0,89	8,35	0,40	12,20	0,10	2,20
PM06	4,6	60,3	3,15	2,87	1,16	0,64	5,08	0,38	7,65	0,11	2,75
PM07	4,4	84,7	10,99	2,34	1,62	0,52	11,05	0,44	ND	0,08	2,57
PM08	4,9	42,7	3,90	2,46	0,82	0,23	3,01	0,51	9,15	0,38	1,80
PM09	4,7	78,0	17,20	1,58	1,28	0,77	11,96	1,50	9,15	0,03	1,86
PM10	4,6	40,0	4,81	1,25	1,52	0,29	3,76	0,35	4,60	0,14	0,99
PM11	4,6	44,0	2,29	0,69	2,66	0,73	5,30	1,08	12,20	0,03	1,05
PM12	5,8	83,0	10,60	2,56	1,81	0,48	2,96	1,68	32,53	2,18	1,62
PM13	4,7	53,0	4,20	1,16	3,19	0,42	4,09	0,19	9,15	0,13	2,35
PM14	4,8	39,0	3,43	1,83	0,34	0,25	2,17	0,57	9,15	0,44	1,40
PM15	4,4	75,3	8,96	1,10	0,59	0,39	8,73	0,51	3,20	0,89	0,32
PR	5,2	46,0	6,49	1,76	0,73	0,49	3,70	0,78	15,30	0,002	0,35
Mínimo	4,2	32,0	2,29	0,69	0,34	0,23	1,43	0,19	3,20	0,002	0,08
Máximo	6,2	90,5	17,20	2,87	4,42	0,89	11,96	1,68	32,53	4,67	2,75

ND = não detectado

Os parâmetros físico-químicos analisados refletem os processos químicos e/ou bioquímicos que ocorrem nas zonas, não saturada e saturada do aquífero livre Barreiras. Desta maneira, foram determinados o pH, condutividade elétrica, Ca²⁺, Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Cl⁻, SO₄²⁻, HCO³⁻, NH₄⁺ e NO₃⁻. Da análise de cada um dos parâmetros físico-químicos para o conjunto de amostras observou-se que:

- a análise hidroquímica temporal das águas do poço de referência (PR), localizado na Área de Proteção Ambiental – APA (Figura 4) apontou as características naturais das águas subterrâneas rasas (*background*) provenientes da formação geológica que representa o aquífero livre Barreiras e sua classificação. Essas águas são classificadas como bicarbonatadas cálcicas, onde o STD varia de 28,0 a 42,0 mg/L, com média de 35,0 mg/L.

A abundância relativa dos cátions Ca²⁺, Na⁺, K⁺ e Mg²⁺ e dos ânions Cl⁻, SO₄²⁻, HCO³⁻ e CO³⁻, em miliequivalente grama por litro (%), visualizada no diagrama de gráfico circular simples, mostra a predominância de águas subterrâneas rasas com HCO³⁻ (34%), seguidas de CO³⁻ (28%) e Ca²⁺ (20%). O cátion predominante é o Ca²⁺, enquanto que o ânion predominante é o HCO³⁻ (Figura 5).

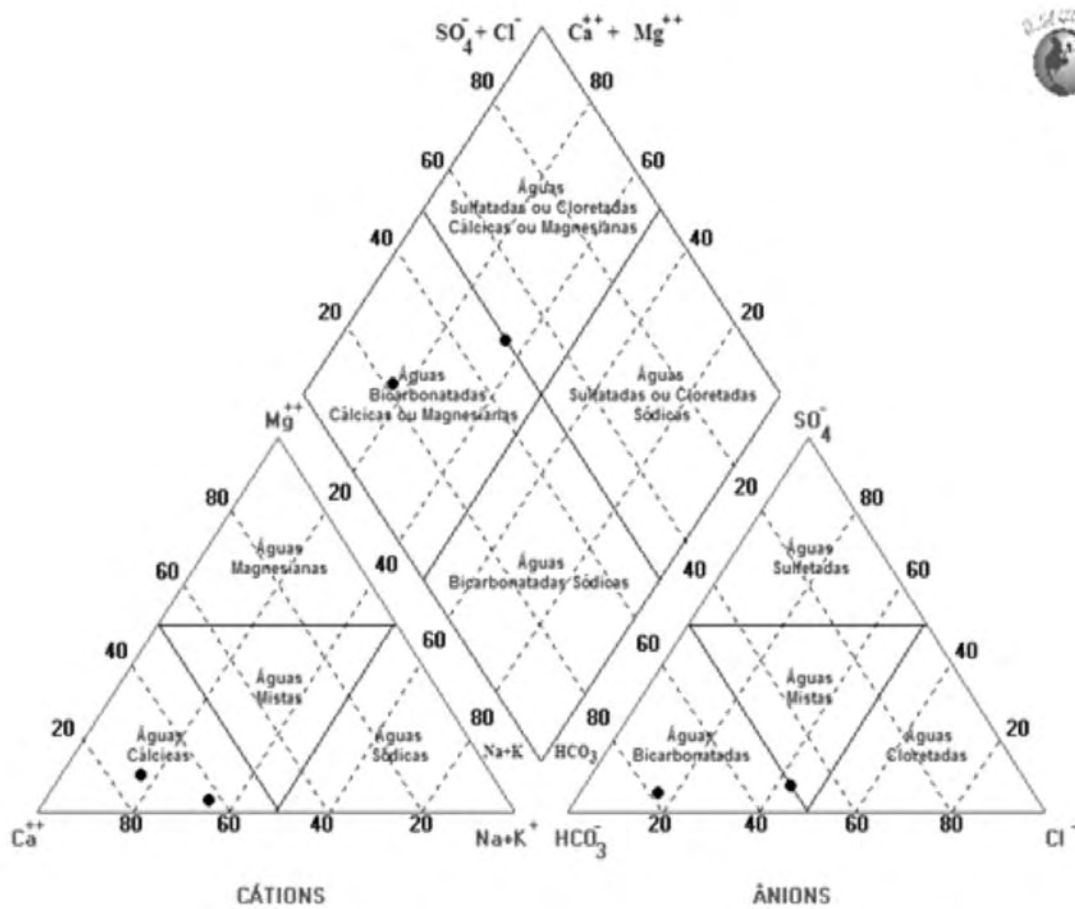


Figura 4. Classificação das águas subterrâneas rasas do aquífero Barreiras, coletadas no poço de referência (PR), durante os meses de julho e novembro/2009 (Diagrama de Piper).

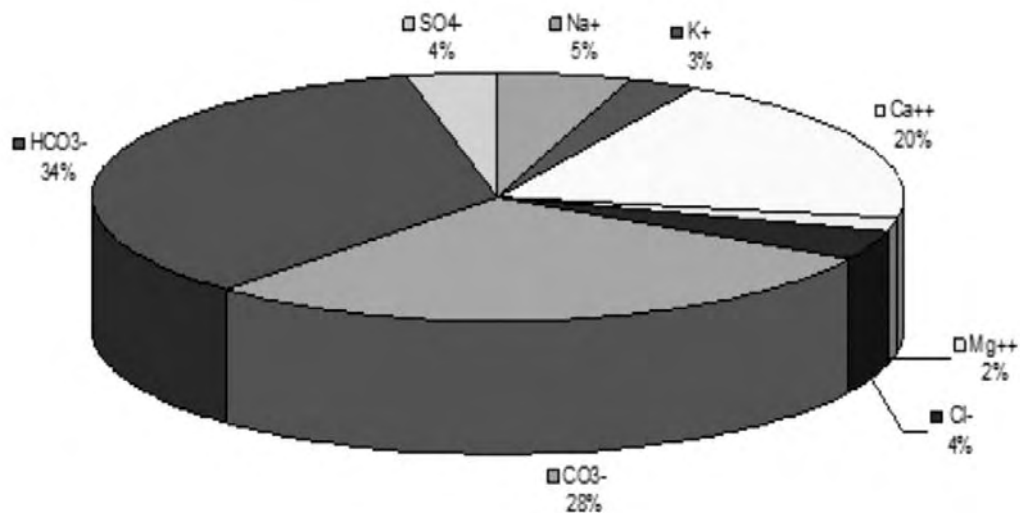


Figura 5. Composição química de cátions e ânions das águas subterrâneas rasas do aquífero Barreiras (PM01, PM02, PM03, PM06, PM08, PM09, PM10, PM14 e PM15).

As análises das características permo-porosas indicaram variações das condições de fluxo vertical, influenciadas pela intensa precipitação pluviométrica e granulometria da rocha (Araújo, 2011). A análise hidroquímica apontou a presença de águas bicarbonatadas cálcicas, com discreta tendência de águas cálcicas com teores variando entre 2,29 e 17,20 mg/L.

A análise dos diagramas de Piper permitiu constatar que o fácies bicarbonatado foi dominante nas três amostragens (julho, setembro e novembro), seguida do fácies cálcico. Quanto aos ânions, foi demonstrado que o HCO_3^- apresentou valores médios mais elevados na amostragem realizada na época chuvosa (488,0 mg/L) do que na época seca (32,5 mg/L), enquanto que o cátion Ca^{2+} permaneceu elevado nas duas amostragens, 27,0 mg/L e 17,2 mg/L, respectivamente.

Em julho, a maioria (67%) das águas era cálcica e bicarbonatada, dominando as primeiras. Águas do tipo mistas (7%) e cloretadas (13%) também ocorrem, contudo em menores proporções (Figura 6).

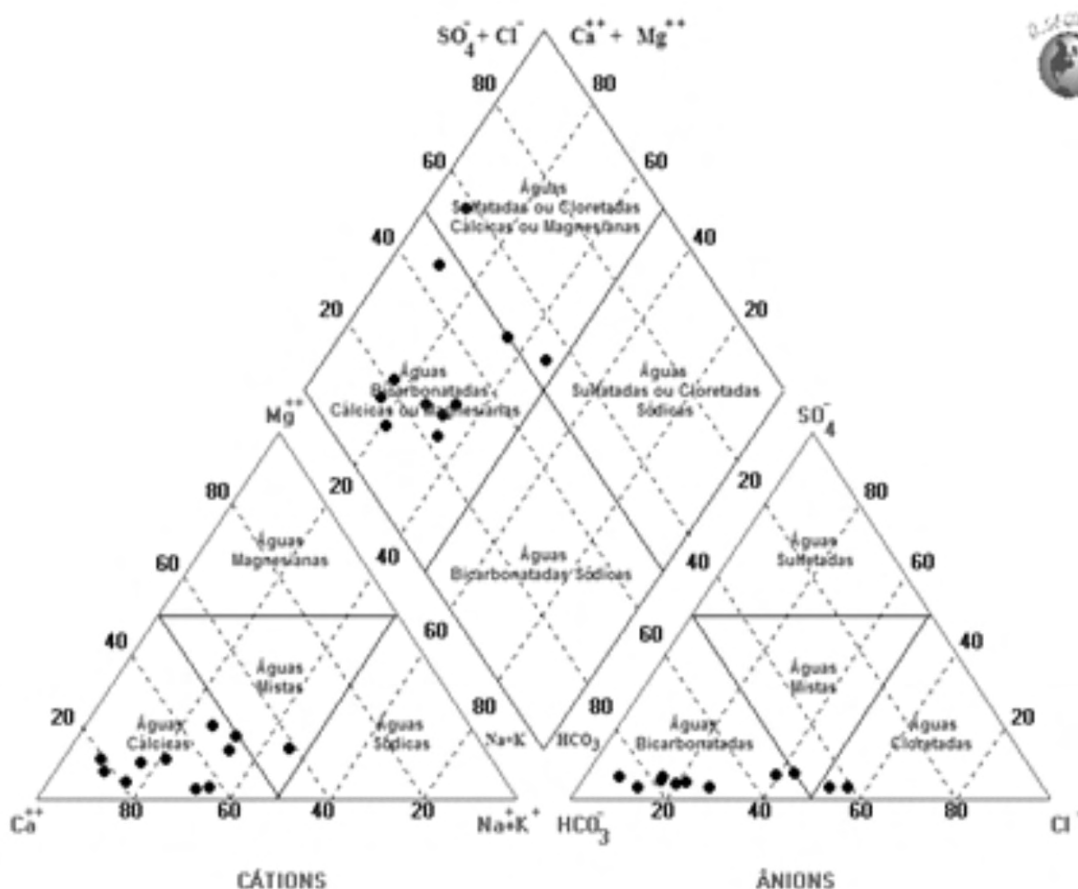


Figura 6. Classificação das águas rasas do aquífero Barreiras, coletadas nos poços de monitoramento (PM01, PM02, PM03, PM04, PM06, PM08, PM09, PM12, PM14 e PM15), durante o mês de julho de 2009 (Diagrama de Piper).

Em setembro, período no qual a difusão das fácies foi maior, as águas bicarbonatadas e as cálcicas estavam equiparadas, também ocorrendo águas mistas (7%) e cloretadas (13%) em pequenas proporções (Figura 7).

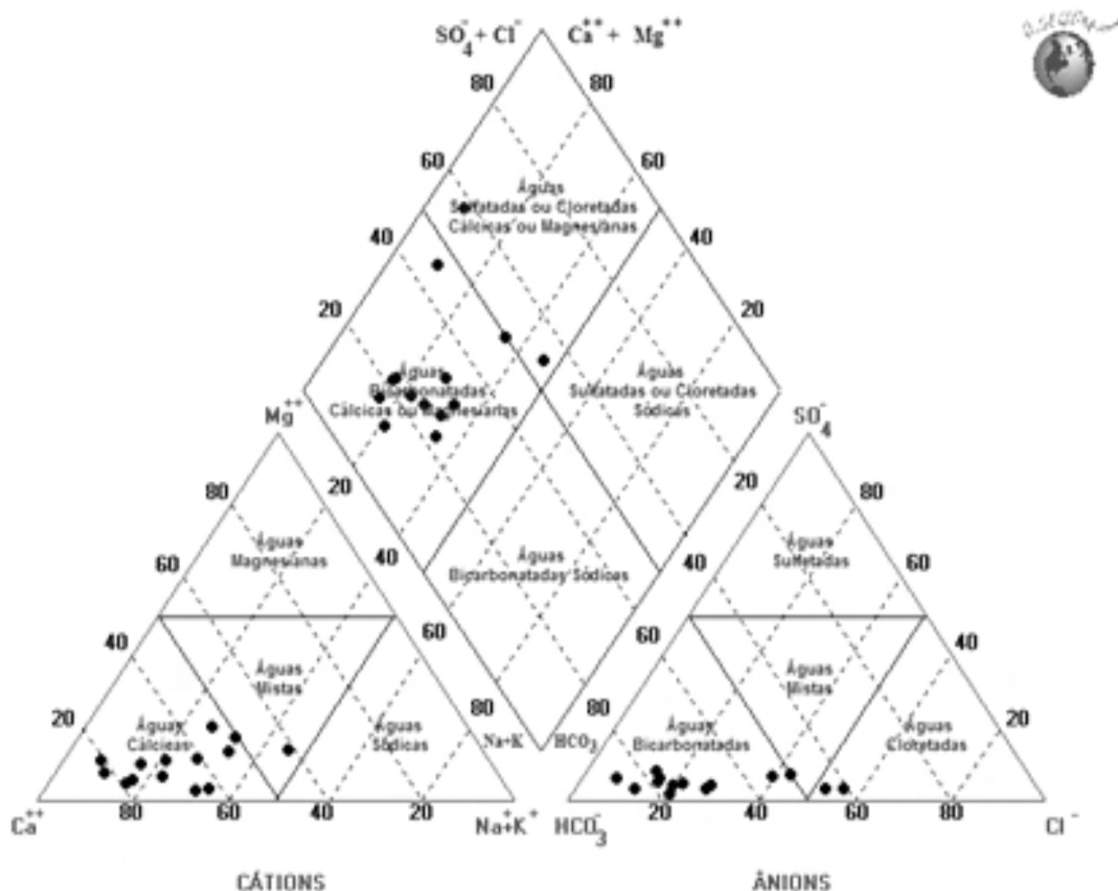


Figura 7. Classificação das águas rasas do aquífero Barreiras, coletadas nos poços de monitoramento (PM02, PM03, PM09, PM10 e PM12), durante o mês de setembro de 2009 (Diagrama de Piper).

A análise dos dados contou também com procedimentos estatísticos apropriados e, para isso, utilizou-se o “Teste T”, um teste estatístico para médias (Tabela 3).

Tabela 3. Dados dos valores médios de cátions e ânions, em mg/L, utilizados no cálculo do teste “t”.

Poço monitoramento	Na ⁺ (mg/L)	K ⁺ (mg/L)	Ca ²⁺ (mg/L)	Mg ²⁺ (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	CO ³⁻ (mg/L)	HCO ³⁻ (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	CE (µS/cm)	N-NO ₃ (mg/L)
PM 01	1,9	1,0	6,9	0,6	1,4	10,0	12,2	1,2	32,0	0,3
PM 02	2,1	1,4	9,0	0,8	3,4	63,3	77,3	0,3	64,7	1,2
PM 03	0,8	4,4	16,1	0,8	4,9	27,5	30,5	1,1	92,5	0,3
PM 04	0,9	3,5	11,7	1,0	6,3	35,0	34,6	0,6	85,3	0,3
PM 05	1,7	2,0	29,5	2,5	9,9	160,0	195,2	0,00	112,0	1,3
PM 06	2,9	1,4	9,3	1,2	5,7	54,2	66,1	0,2	67,3	1,5
PM 08	2,8	0,9	7,2	0,5	3,2	31,7	38,6	0,3	71,3	1,2
PM 09	0,8	1,5	17,0	0,5	12,0	7,5	9,2	1,5	78,0	1,3
PM 10	0,8	2,7	2,7	0,9	4,9	10,0	12,2	1,5	37,0	0,8
PM 11	0,8	2,7	2,7	0,9	4,9	10,0	12,2	1,5	37,0	0,8
PM 12	2,3	5,3	19,0	0,8	2,8	153,3	187,0	1,3	97,7	1,2
PM 13	1,5	3,4	10,2	0,9	3,7	107,5	131,1	0,1	76,0	1,4
PM 14	2,1	0,9	7,6	0,4	2,1	78,3	95,6	0,4	60,3	0,9
PM 15	0,9	0,5	11,3	0,8	13,1	5,0	6,1	0,5	60,0	0,3
PR	1,8	1,0	8,3	0,5	3,8	29,4	35,8	0,6	49,0	0,4
Média amostral	1,6	2,2	11,4	0,9	5,6	53,8	64,8	0,8	69,4	0,9
Desvio padrão	0,7	1,4	7,1	0,5	3,6	53,0	65,1	0,6	23,6	0,5

Em novembro, época que apresenta a menor variabilidade, a maioria (27%) das águas era cálcica e bicarbonatada, com discreto domínio da primeira. Águas mistas e cloretadas, também ocorrem em menores proporções (Figura 8).

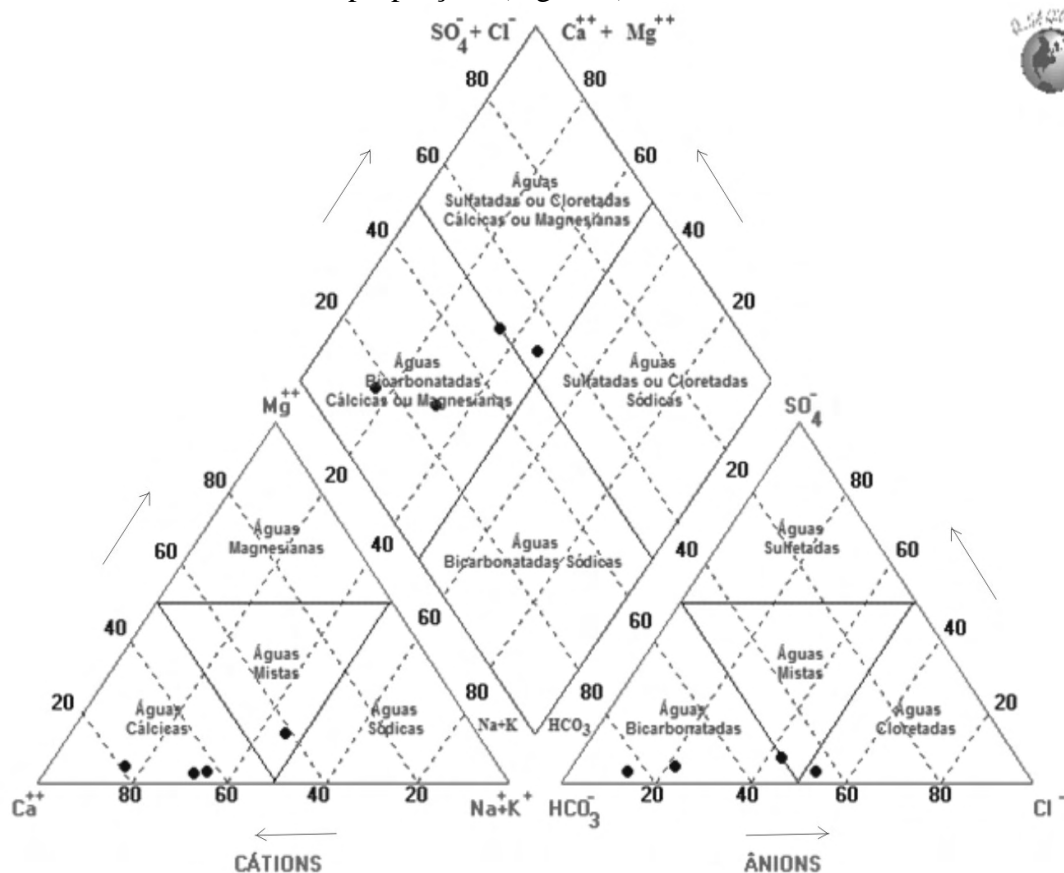


Figura 8. Classificação das águas rasas do aquífero Barreiras, coletadas nos poços de monitoramento (PM03, PM06, PM08, PM10 e PM14), durante o mês de novembro de 2009 (Diagrama de Piper).

Foi utilizado o programa estatístico Minitab 15, obtendo-se a normalidade conforme os respectivos resultados em p-valor: K^+ (0,064), Cl^- (0,077), CO_3^{3-} (0,150), SO_4^{2-} (0,144), Ca^{2+} (0,120), $N-NO_3^-$ (0,092) e CE (0,150). Para as variáveis $*HCO_3^-$ (0,150), $*Mg^{2+}$ (0,150) e $*Na^+$ (0,050) foi obtido à normalidade após a transformação logarítmica \log_{10} .

Na área de estudo o teor médio obtido no poço de referência (PR) foi: Na^+ (1,86), K^+ (1,09), Ca^{2+} (8,25), Mg^{2+} (0,50), Cl^- (3,76), CO_3^{3-} (29,38), HCO_3^- (35,84), SO_4^{2-} (0,57), CE (49,00) e $N-NO_3^-$ (0,36).

Conforme o teste “t” para as variáveis calculadas individualmente pode-se verificar que, estatisticamente, existem diferenças significativas para: Na^+ (0,000), K^+ (0,014), Mg^{2+} (0,000), HCO_3^- (0,000), CE (0,007) e $N-NO_3^-$ (0,001) com seus respectivos p-valor, ou seja, esta é a probabilidade de se obter um valor extremo da estatística de teste ao acaso se a hipótese nula for verdadeira. Esse valor é chamado de “nível de significância”. Portanto, rejeita-se H_0 para níveis 0,05 aceitável quando for maior que o p-valor. Na Tabela 4, são apresentados os intervalos de confiança de 95% para a média populacional de cada variável. Como o desvio usado é s em vez de σ , o t é o desvio da média, estimado em relação à média da população e medido em termos de s/\sqrt{n} como unidade (Centeno, 1999).

Tabela 4. Teste “t” para a média amostral.

Variável	N	Média	Desvio padrão	SE médio	95% CI	T	P
Na ⁺	14	0,16	0,21	0,06	(0,036; 0,280)	-30,06	0,000
K ⁺	14	2,19	1,45	0,39	(1,350; 3,021)	2,83	0,014*
Ca ²⁺	14	11,44	7,09	1,9	(7,350; 15,53)	1,68	0,116
Mg ²⁺	14	-0,09	0,19	0,05	(-0,20; 0,019)	-11,45	0,000
Cl ⁻	14	5,59	3,6	0,96	(3,514; 7,673)	1,91	0,079
CO ³⁻	14	53,8	53,0	14,2	(23,20; 84,40)	1,72	0,109
HCO ³⁻	14	1,57	0,51	0,13	(1,278; 1,863)	-252,96	0,000
SO ₄ ²⁻	14	0,76	0,57	0,15	(0,426; 1,086)	1,22	0,245
CE	14	69,37	23,56	6,3	(55,76; 82,97)	3,23	0,007
NO ₃ ⁻	14	0,91	0,45	0,12	(0,650; 1,172)	4,56	0,001

(*) 0.05 < p-valor existe diferença significativa

(**) não existe diferença significativa

A distribuição espacial dos teores de nitrato no aquífero livre Barreiras, no âmbito da área de pesquisa, fundamentou-se nos resultados analíticos de teores de nitrato obtidos nas águas subterrâneas rasas (freática) nos 15 poços estudados, durante o período chuvoso e seco de 2009. Esses dados, ao serem processados pelo programa computacional (*Surfer for Windows*), produziram os mapas de isoteores de nitrato, apresentados nas Figuras 9 e 10.

Comparando-se a Figura 9 (isoteores na época chuvosa, em 2009) com a Figura 10 (isoteores na época seca, em 2009), observa-se uma heterogeneidade espacial entre a delimitação das áreas com teores de nitrato acima de 2 mg/L e aquelas com valores de nitrato que inferem concentrações dessa ordem ou superiores. Esse resultado já era esperado, pois não foram observadas melhorias das atividades de disposição difusa de fertilizantes e agrotóxicos nos últimos anos. Isso evidencia também o caráter acumulativo do processo de contaminação, entre o período chuvoso e seco, comprovando ainda que parte da área pesquisada (60%) já apresenta indicadores de águas rasas impactadas pelo uso de fertilizantes na citricultura.

Observa-se que a pluma de contaminação encontra-se mais expressivamente representada na margem direita do rio Capitão Pocinho e na área da vila de Capitão Pocinho onde se concentra a maior parte da população local. O fluxo das águas subterrâneas rasas no sentido da vila (Araújo et al., 2011), contribui para o aumento da taxa de recarga do aquífero livre Barreiras e influencia no processo de acumulação dos compostos nitrogenados. Ressalte-se que esta contaminação na área urbana pode estar associada também a compostos nitrogenados provenientes do sistema de saneamento ineficiente nessa comunidade rural. Um trabalho realizado por Sioli (1960), em águas de poços rasos localizados nas cidades de Vigia e Igarapé-Açu, ambas situadas no nordeste do Estado do Pará, revelou que a proximidade entre poços e fossas, favoreceu o surgimento de um índice elevado de cloretos, fosfatos e nitratos em aquíferos livres.

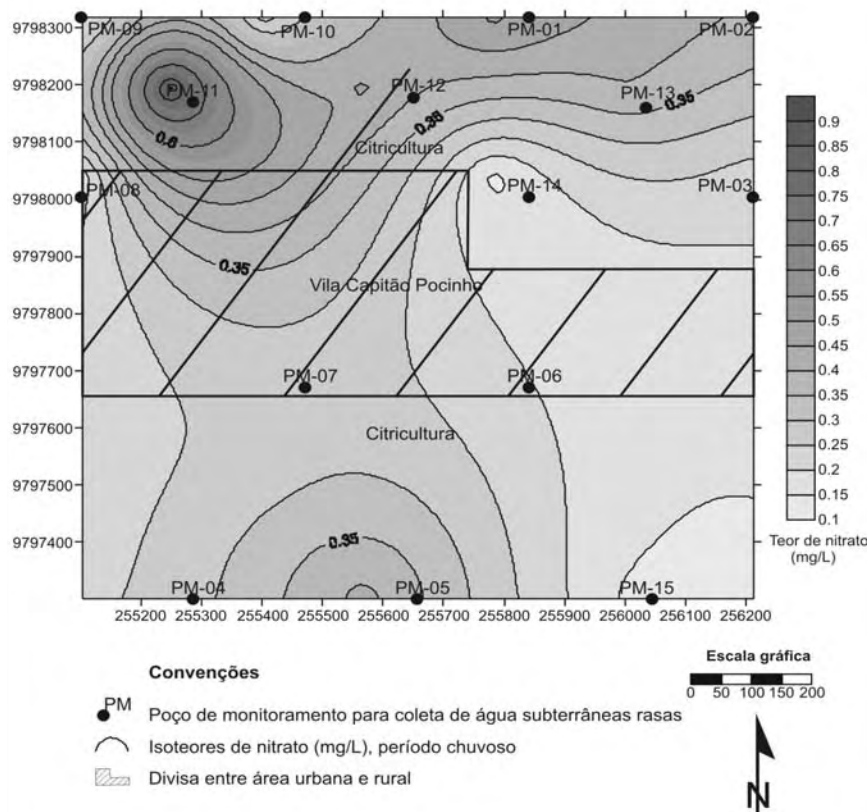


Figura 9. Distribuição dos isotores de nitrato nas águas dos poços de monitoramento, em área de citricultura, nas nascentes da microbacia do rio Capitão Pocinho, na época chuvosa (janeiro a maio) do ano de 2009.

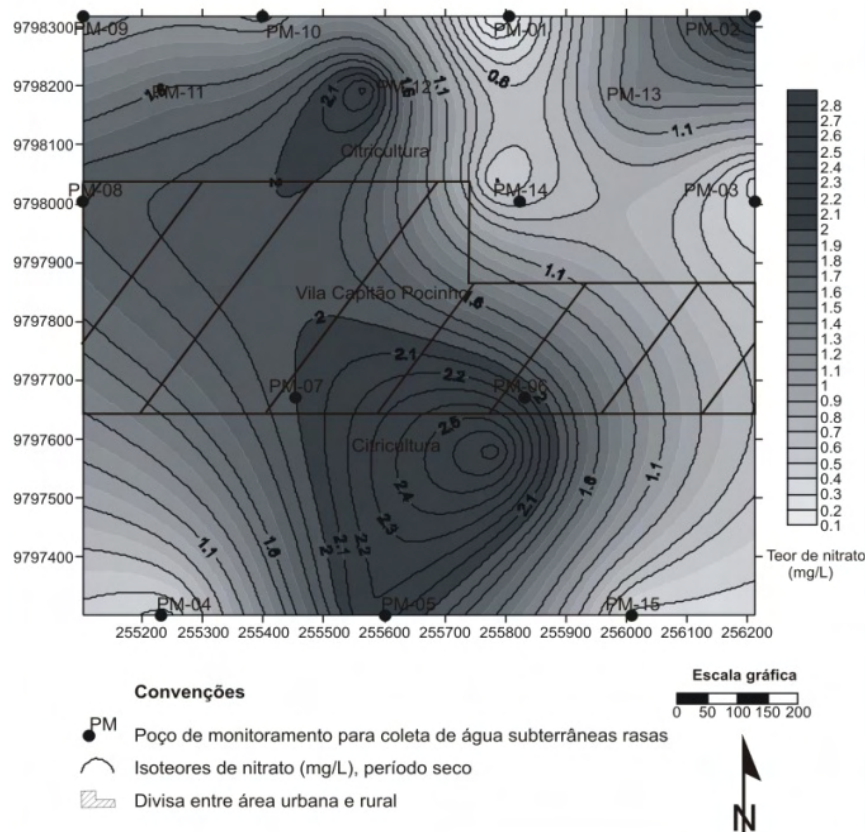


Figura 10. Distribuição dos isotores de nitrato nas águas dos poços de monitoramento, em área de citricultura, nas nascentes da microbacia do rio Capitão Pocinho, na época seca (julho a novembro) do ano de 2009.

Na área de pesquisa é possível sugerir que os poços PM05, PM11, PM13 e PM14, situados em cotas mais elevadas, onde a concentração de amônio é maior no período chuvoso, estejam sofrendo maior influência de contaminantes utilizados na citricultura do que os demais poços analisados. À medida que se inicia o período seco, ocorre diminuição na concentração de amônio e aumento da concentração de nitrato.

4. CONCLUSÃO

As águas subterrâneas rasas do aquífero livre Barreiras foram classificadas como bicarbonatadas cálcicas e mistas.

De julho para setembro ocorreu um nítido deslocamento do fácies hidroquímico no sentido do polo bicarbonatado e de cálcio, enquanto que de setembro para novembro se verificou um deslocamento menos acentuado do fácies hidroquímico no sentido do bicarbonato e do cálcio.

A evolução hidroquímica temporal é comandada pela variação sazonal do processo de lixiviação das águas pluviométricas na zona não saturada do aquífero livre Barreiras.

Os compostos nitrogenados (NO_3^- e NH_4^+) apresentaram mudanças relevantes entre a época chuvosa e seca, indicando alterações antrópicas na qualidade natural das águas rasas do aquífero Barreiras.

A presença de amônio (NH_4^+) em alguns poços de monitoramento sugeriu uma contaminação recente, antes que ocorresse o processo de nitrificação originando o nitrato.

Os teores atuais apresentaram valor mínimo de 0,041 e máximo de 3,079 mg/L N- NO_3^- , portanto, abaixo do valor máximo permissível para águas destinadas ao consumo humano, que é de 10 mg/L N- NO_3^- .

O nitrato (NO_3^-) sofreu alteração sazonal significativa durante o ciclo hidrológico de 2009.

As águas subterrâneas rasas estão sendo, gradativamente, contaminadas por nitratos de origem antrópica multipontual gerados na fertilização dos citros cultivados.

5. AGRADECIMENTOS

Agradecemos à Universidade Federal Rural da Amazônia – UFRA / EMBRAPA Projeto 003 PROPED-BIOGEOCON 2007, Instituto Evandro Chagas – IEC, Seção de Meio Ambiente, Serviço Geológico do Brasil – CPRM, Cítricos do Pará S/A - CITROPAR e Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq, Número do Processo: 484848/2007-0. Ao Adelson Campelo de Medeiros pelas análises laboratoriais e a José Leocyvan Gomes Nunes pela participação nas análises estatísticas. A Nelma Fabrícia da P. Ribeiro, pela revisão bibliográfica (ABNT-NBR 10520).

6. REFERÊNCIAS

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION; AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION; WATER POLLUTION CONTROL FACILITIES. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 21. ed. Washington, 2005.

ARAÚJO, P. P. **Variações sazonais dos compostos nitrogenados, em aquífero livre na zona urbana de Santa Isabel do Pará, nordeste do Estado do Pará**. 2001. 103f. Dissertação (Mestrado em Hidrogeologia) - Universidade Federal do Pará, Belém, 2001.

ARAÚJO, P. P.; OLIVEIRA, F.de A.; CAVALCANTE, I. N.; QUEIROZ, J. C. B.; CARNEIRO, B. S.; TANCREDI, A. C. F. N. S. Classificação hidroquímica e contaminação por nitrato no aquífero livre Barreiras na bacia do rio Capitão Pocinho região do médio rio Guamá, na Amazônia oriental. **Ambi-Agua**, Taubaté, v. 6, n. 2, p. 266-281, 2011. ([doi:10.4136/ambi-agua.199](https://doi.org/10.4136/ambi-agua.199))

ARONSSON, P. G.; BERGSTRÖM, L. F. Nitrate leaching from lysimeter-grown short-rotation willow coppice in relation to N-application, irrigation and soil type. **Biomass and Bioenergy**, v. 21, p. 155-164, 2001.

[http://dx.doi.org/10.1016/S0961-9534\(01\)00022-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0961-9534(01)00022-8)

ARUMI, J. L.; OYARZUN, R.; SANDOVAL, M. Natural protection against groundwater pollution by nitrates in the Central Valley of Chile. **Hydrological Sciences Journal**, v. 50, p. 331-340, 2005.

<http://dx.doi.org/10.1623/hysj.50.2.331.61799>

BEMERGUY, R. L.; COSTA, J. B. S.; HASUI, Y.; BORGES, M.S.; SOARES JR., A.V. Structural geomorphology of the Brazilian Amazon region. In: KLEIN, E. L.; VASQUE, M. L.; ROSA-COSTA, L. T. (Eds.). **Contribuições a geologia da Amazônia**. Belém: SBG-Sociedade Brasileira de Geologia- Núcleo Norte, 2002. p. 245-258.

BRASIL. Ministério da Saúde. Secretaria de Vigilância em Saúde. Coordenação-Geral de Vigilância em Saúde Ambiental. **Portaria MS 518/2004**. Brasília: Ministério da Saúde, 2005. (Série E. Legislação em Saúde). ISBN 85-334-0935-4.

CARVALHO, R. F.; RIGITANO, R. L. O.; LIMA J. M. Sorção e degradação do fungicida triadimenol em solos representativos do município de Lavras-MG. **Ciênc. Agrotec.**, v. 26, p. 332-341, 2002.

CENTENO, A. J. **Curso de estatística aplicada à biologia**. 2. ed. Goiânia: UFG, 1999. 234 p.

KNOBELOCH, L.; SALNA, B.; HOGAN, A.; POSTLE, J.; ANDERSON, H. Blue babies and nitrate-contaminated well water. **Environmental Health Perspectives**, v. 108, p. 675-678, 2000. <http://dx.doi.org/10.1289/ehp.00108675>

KOLPIN, D. W.; BARBASH, J. E.; GILLIOM, R. J. Occurrence of pesticides in shallow groundwater of the United States: initial results from the National Water - Quality Assessment Program. **Environ. Sci. Technol.**, v. 32, n 5, p. 558-566, 1998. <http://dx.doi.org/10.1021/es970412g>

KRAMER, S. B.; REGANOLD, J. P.; GLOVER, J. D.; BOHANNAN, B. J. M.; MOONEY, H. A. Reduced nitrate leaching and enhanced denitrifier activity and efficiency in organically fertilized soils. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA**, v. 103, p. 4522-4527, 2006. <http://dx.doi.org/10.1073/pnas.0600359103>

LEVALLOIS, P.; PHANEUF, D. Contamination of drinking water by nitrates: analysis of health risks. **Canadian Journal of Public Health**, v. 85, p. 192-196, 1994.

MOBÛS, G. **Qualigraf**: software para interpretação de análises físicas. Fortaleza: Fundação Cearense de Meteorologia e Recursos Hídricos- FUNCEME, 2003. Disponível em: <www.funceme.br>. Acesso: 28 jul. 2011.

PACHECO, N. A.; BASTOS, T. X. **Caracterização climática do município de Capitão Poço – PA**. Belém: Embrapa Amazônia Oriental, 2001. (Documentos, 79) 17 p.

ARAÚJO, P. P.; OLIVEIRA, F.de A.; CAVALCANTE, I. N.; QUEIROZ, J. C. B.; CARNEIRO, B. S.; TANCREDI, A. C. F. N. S. Classificação hidroquímica e contaminação por nitrato no aquífero livre Barreiras na bacia do rio Capitão Pocinho região do médio rio Guamá, na Amazônia oriental. **Ambi-Agua**, Taubaté, v. 6, n. 2, p. 266-281, 2011. ([doi:10.4136/ambi-agua.199](https://doi.org/10.4136/ambi-agua.199))

SACCO, D.; OFI, M.; DE MAIO, M.; GRIGNANI, C. Groundwater nitrate contamination risk assessment: a comparison of parametric systems and simulation modelling. **American Journal of Environmental Sciences**, v. 3, p. 117-125, 2007. <http://dx.doi.org/10.3844/ajessp.2007.117.125>

SIOLI, H. Pesquisas limnológicas na Região da Estrada de Ferro de Bragança, estado do Pará, Brasil. **Boletim Técnico do Instituto Agrônomo do Norte**, v. 37, p. 11, 1960.

SPADOTTO, C. A.; GOMES, M. A. F.; HORNSBY, A. G. Pesticide leaching potential assessment in multi-layered soils. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v. 12, p. 1-12, 2002.

SPARK, K. M.; SWIFT, R. S. Effect of soil composition and dissolved organic matter on pesticide sorption. **The Science of the Total Environment**, v. 298, n. 1/3, 2002.

VIEIRA, L. S.; SANTOS, W. H. P.; FALESI, I. C.; OLIVEIRA FILHO, J. P. Levantamento de reconhecimento dos solos da Região Bragantina, Estado do Pará. **Pesq. Agropec. Bras.**, Brasília, v. 2, n. 1-63, 1967.

WARD, M. H.; RUSIECKI, J. A.; LYNCH, C. F.; CANTOR, K. P. Nitrate in public water supplies and the risk of renal cell carcinoma. **Cancer Causes Control**, v. 18, p. 1141-1151, 2007. <http://dx.doi.org/10.1007/s10552-007-9053-1>