

Hidroquímica do Sistema Aquífero Bauru na área urbana de Marília (SP)

RESUMO

Este trabalho avaliou a hidroquímica do Sistema Aquífero Bauru na área urbana de Marília, São Paulo. Dezesete pontos de amostragem foram selecionados e realizaram-se amostragens nos dias 16 e 17 de maio de 2012, analisando-se os seguintes parâmetros: condutividade elétrica, temperatura, pH, oxigênio dissolvido, sólidos totais em suspensão, cor, HCO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , Cl^- , F^- , N-NO_3^- , Ca, Na, K, Mg, Si, Fe, Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Se e Zn. Os resultados hidroquímicos indicaram que as águas subterrâneas da área urbana de Marília possuem pH ligeiramente ácido, baixa condutividade, cor e oxigênio dissolvido dentro dos limites estabelecidos para águas potáveis. A composição iônica indicou que as águas subterrâneas têm baixa concentração de cátions e ânions, sendo elas classificadas como moles ou moderadamente duras e cálcio-bicarbonatadas. Testes estatísticos de correlação sugeriram que a condutividade e o pH são controlados pela dissolução das carbonatos durante o processo de interação água/rocha. Além disso, é possível concluir que as concentrações de N-NO_3^- e Pb encontradas nas águas subterrâneas na área urbana de Marília são originadas devido às atividades antrópicas.

Palavras-chave: qualidade da água subterrânea, interação água-rocha, Sistema Aquífero Bauru.

Hydrochemistry of the Bauru Aquifere System in the urban area of Marília (SP)

ABSTRACT

This work evaluated the hydrochemistry of the Bauru Aquifer System in the urban area of Marília, São Paulo State. Seventeen sampling points were established and it was carried out field campaigns in 16 and 17 May 2012, analyzing the following parameters: electrical conductivity, temperature, pH, dissolved oxygen, total suspended solids, color, HCO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , Cl^- , F^- , N-NO_3^- , Ca, Na, K, Mg, Si, Fe, Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Se e Zn. The results indicated that the groundwaters in the urban area of Marília possess pH slightly acid, low conductivity, color and dissolved oxygen inside the limits established for drinking waters. The ionic composition indicated that the groundwaters have low cations and anions concentration, being they classified as soft water and calcium-bicarbonated. Statistical tests of correlations suggested that conductivity and pH are controlled for the carbonate dissolution during the water/rock interaction process. Besides, it is possible to conclude that the high N-NO_3^- e Pb concentrations found in the groundwaters in the urban area of Marília are originated due to anthropogenic activities.

Key words: groundwater quality, water-rock interaction, Bauru Aquifer System.

1 – INTRODUÇÃO

Uma grande preocupação, nos dias de hoje, em relação à água subterrânea, é a sua contaminação, pois mesmo o solo tendo a capacidade de imobilização de grande parte das impurezas, essa capacidade é limitada. O Sistema Aquífero Bauru representa uma das principais fontes de exploração de águas subterrâneas no Estado de São Paulo. Entre os 462 municípios paulistas que são abastecidos, parcial ou integralmente, por água subterrânea, aproximadamente 59% captam água do Sistema Aquífero Bauru, sendo que em 88% deles o abastecimento é feito exclusivamente por água subterrânea. As vazões obtidas em perfurações no Sistema Aquífero Bauru são extremamente variáveis, em virtude da diversidade litofaciológica existente, que coloca em contato lateral e vertical sedimentos com diferentes características de porosidades e permeabilidades (PAULA e SILVA et al., 2005).

2 – ASPECTOS GERAIS DO MUNICÍPIO DE MARÍLIA

O município de Marília possui uma área territorial de 1.170 km², localizando-se a 450 km da capital do estado de São Paulo, na porção oeste do Estado de São Paulo (Figura 1). A população total deste município é de 216.684 habitantes, com 207.021 habitantes ocupando a sua área urbana (IBGE, 2011).

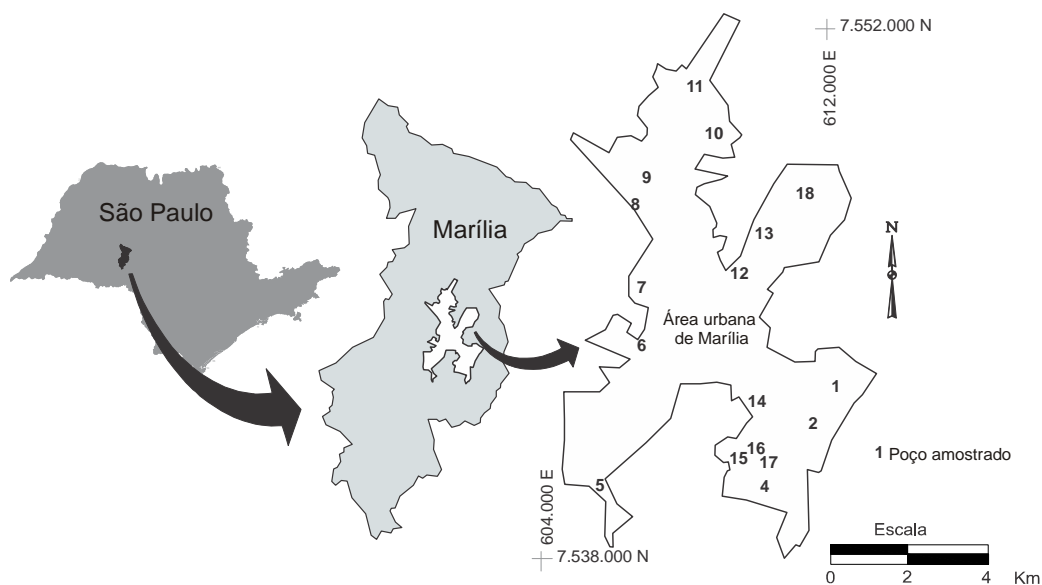


Figura 1 - Localização dos poços amostrados na área urbana do município de Marília.

3 – MATERIAIS E MÉTODOS

Coletaram-se diretamente do poço de amostragem, antes da fluoretação e cloração, dois litros de águas subterrâneas por poço, após escoamento de 15 minutos, para que não fossem coletadas amostras estagnadas e/ou contaminadas (CONCEIÇÃO et al., 2009; SILVA E CHANG, 2010). Utilizou-se para isso, garrafas de polietileno (PET), devidamente lavadas e, posteriormente, re-lavadas com água do próprio local de coleta. Condutividade elétrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$), temperatura da água ($^{\circ}\text{C}$), potencial hidrogeniônico (pH), cor (mg PT-Co/L) e oxigênio dissolvido – OD (mg/L) foram caracterizados, com equipamentos de leitura direta, no próprio local de amostragem (sonda multiparâmetros *YSI 556*). O eletrodo de pH é do tipo combinado e os padrões de alta pureza utilizados para calibração foram de pH 4,00 ($4,005 \pm 0,010$ à $25^{\circ}\text{C} \pm 0,2^{\circ}\text{C}$) e 7,00 ($7,000 \pm 0,010$ à $25^{\circ}\text{C} \pm 0,2^{\circ}\text{C}$). O condutivímetro foi calibrado utilizando-se uma solução padrão de KCl (1,0 mmol/L) de condutividade conhecida, ou seja, $147 \mu\text{S}/\text{cm}$ à 25°C .

O primeiro frasco, contendo 1000 mL, foi conservado em caixas de isopor com gelo, e transportadas até o Laboratório de Geoquímica Ambiental (LAGEA) do Departamento de Planejamento Territorial e Geoprocessamento (DEPLAN) do Instituto de Geociências e Ciências Exatas (IGCE) da UNESP de Rio Claro, onde foram mantidas à 4°C até a realização das análises hidroquímicas. As amostras de águas subterrâneas foram filtradas no próprio local de amostragem utilizando-se membrana Millipore $0,45 \mu\text{m}$, para a determinação de alcalinidade, sulfato, fosfato, nitrato, cloreto, fluoreto. O segundo frasco com 1000 mL foi coletado e também filtrado na mesma membrana, ainda em campo, preservadas em HNO_3 , a 2%, sendo estas amostras utilizadas para a quantificação dos teores de alumínio, arsênio, cálcio, cádmio, cobalto, cromo, cobre, ferro, potássio magnésio, sódio, níquel, chumbo, selênio, silício e zinco.

Alcalinidade (1 a $500 \pm 0,2$ mg/L) foi quantificada por titulação com ácido sulfúrico $0,01$ N. Sulfato (método turbidimétrico de sulfato de bário, 1 a 70 ± 1 mg/L), fosfato (método do ácido ascórbico, $0,01$ a $3 \pm 0,01$ mg/L), nitrato (redução de cádmio, $0,10$ a $30 \pm 0,3$ mg/L), sólidos totais em suspensão (método fotométrico, 1 a $810 \pm 0,3$ mg/L) e cor (método platina-cobalto, 1 a $500 \pm 0,2$ mg/L) e foram quantificados por espectrofotômetro Hach DR-2800. Cloreto ($0,01$ a $100 \pm 0,02$ mg/L) e fluoreto ($0,01$ a $2 \pm 0,01$ mg/L) foram quantificados por eletrodos seletivos (Orion) calibrados com padrões específicos para cada íon. Alumínio, arsênio, cálcio, cádmio, cobalto, cromo, cobre, ferro, potássio magnésio, sódio, níquel, chumbo, selênio, silício, zinco, foram

quantificados por Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-AES), instalado no Departamento de Engenharia Civil da UNESP de Bauru, com os seguintes limites de determinação: 0,005 mg/L para K, Mg, Al e Fe, 0,067 mg/L para Ca, 0,276 para Na, 0,042 mg/L para Si e 0,001 mg/L para As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Se e Zn.

4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 - Variáveis físico-químicas

A média dos valores de condutividade elétrica foi de 166 $\mu\text{S}/\text{cm}$, sendo os maiores valores caracterizados nos poços 5, 6, 7 e 12 ($> 200 \mu\text{S}/\text{cm}$). Os menores valores foram obtidos nos poços 9, 10 e 15 ($< 100 \mu\text{S}/\text{cm}$). A temperatura média foi de 23,7°C. O valor máximo de temperatura foi registrado no poço 8 (25,9°C), com profundidade de 260,0 m e com a menor vazão dos poços observados, e no poço 14 foi encontrado o menor valor (22,1°C), com profundidade de 240 m.

A hidrólise é a reação mais importante que afeta o pH de águas naturais. O valor médio encontrado para as águas subterrâneas do município de Marília foi de 6,8, sendo o valor máximo obtidos no poço 12 (7,9). Destaca-se que o menor valor de pH foi obtido para o poço 10 (4,8), ou seja, o poço de amostragem que explora somente o Aquífero Marília. Ao todo, cinco poços (10, 11, 12, 15 e 18) possuem pH abaixo do mínimo recomendado pela Portaria do Ministério da Saúde nº 2914/2011, a qual fornece o padrão de potabilidade de água para o consumo no Brasil (BRASIL, 2011), ou seja, valores de pH entre 6 e 9.

Dentre todos os poços amostrados, os maiores e o menores valores da concentração de oxigênio dissolvido foram obtidos nos poços 17 (9,0 mg/L) e 7 (7,5 mg/L), respectivamente, enquanto a média deste parâmetro foi de 8,4 mg/L. A cor representa à transparência da água. A Portaria do Ministério da Saúde nº 2914/2011 limita o valor máximo permitido de cor em 15 uH (Unidade Hazen) ou 15 mg Pt-Co/L (BRASIL, 2011). Para os poços 8 e 15 os valores de cor apresentaram-se acima do valor máximo permitido, isso provavelmente vem da questão que na coleta foi observado uma quantidade de areia nas amostras, onde após filtragem observa-se a coloração amarelada, alterando também o parâmetro sólidos totais em suspensão. A quantidade de areia em um poço pode ser relacionada por diversas questões, as principais estão às falhas na execução do poço e à superexploração.

4.2 – Composição aniônica

. Os processos de intemperismo químico são os principais responsáveis pelo aumento dos valores de alcalinidade nas águas subterrâneas e fluviais em relação às águas pluviais. Nas amostras analisadas, o valor médio encontrado foi de 84,5 mg/L. O maior resultado obtido foi do poço 7 (171,2 mg/L) e o menor foi do poço 15 (16,2 mg/L).

O fósforo é um elemento fundamental para o metabolismo dos seres vivos e sua presença em águas naturais depende das características das rochas da região. O íon sulfato constitui a principal fonte de enxofre para os produtores primários. O valor médio de fosfato encontrado para as águas subterrâneas do município de Marília foi de 0,06 mg/L. Em relação ao sulfato, todas as amostras ficaram abaixo do limite de detecção da técnica utilizada para sua quantificação, ou seja, < 1 mg/L, bem abaixo do valor máximo permitido da Portaria nº 2914/2011 do Ministério da Saúde (BRASIL, 2011) que é de 250 mg/L.

Cloro e flúor são um elementos que aparecem em pequena proporção na composição química da crosta terrestre. Os valores encontrados para cloreto e fluoreto indicam que nenhuma amostra ultrapassou o valor limite recomendado pela Portaria do Ministério da Saúde nº 2914/2011 (BRASIL, 2011), ou seja, 250 mg/L para o cloreto e 1,5 mg/L e flúor, sendo que para todas as amostras, o valor da concentração de flúor ficou abaixo do limite de detecção de 0,1 mg/L do método usado neste trabalho.

O nitrato é o poluente de ocorrência mais freqüente nas águas subterrâneas. Em concentrações superiores a 10 mg/L N-NO_3^- pode causar metahemoglobinemia e câncer. O valor médio de nitrato encontrado nas análises das águas subterrânea do município de Marília foi de 1,6 mg/L. Nenhum poço apresentou valores acima do valor máximo permitido pela Portaria do Ministério da Saúde nº 2914/2011 (BRASIL, 2011).

A CETESB tem uma referência de valor de alerta de 5 mg/L de N-NO_3^- e tomando como base este valor, os poços 12 e 17 apresentam concentrações deste parâmetro acima do valor de alerta estabelecido pela CETESB, indicando que estes poços devem ser monitorados anualmente e que a vigilância sanitária municipal e a CETESB devem ser avisadas sobre estes valores. Os demais poços, por possuírem concentrações de nitrato menores que 5 mg/L, devem ser monitorados a cada cinco anos. De acordo com o estudo realizado por Vanier et al., (2010), poços com profundidade inferior a 150 m localizados a região central de Marília, sobretudo nos bairros mais antigos e de maior adensamento urbano, apresentaram as maiores concentrações de nitrato no ano de 2010, com valor máximo de 16,9 mg/L, sendo este fato explicado pela contaminação do Aquífero Marília.

4.3 – Composição catiônica

Os valores de cálcio nas amostras analisadas indicam um valor máximo de 32,96 mg/L (poço 5) e mínimo de 7,74 mg/L (poço 15), sendo a média dos valores encontrados nas águas subterrâneas de 20,77 mg/L. Os poços 5 e 10 apresentaram a maior e menor concentração de magnésio, ou seja, 12,50 e 2,25 mg/L, sendo 6,36 mg/L a média deste parâmetro nos poços subterrâneos de abastecimento de água do município de Marília.

O valor médio de sódio encontrado nas águas subterrâneas do município de Marília foi de 4,06 mg/L, com os poços 12 (9,76 mg/L) e 2 (0,73 mg/L) apresentando a maior e menor concentração deste parâmetro, respectivamente. Todos os valores obtidos de sódio ficaram bem abaixo do valor limite permitido pela Portaria do Ministério da Saúde nº 2914/2011 (BRASIL, 2011) de 200 mg/L. O valor médio obtido de potássio para as águas subterrâneas da área urbana de Marília foi de 2,78 mg/L, com variação entre 2,00 mg/L para o poço 17 e 4,36 mg/L para o poço 15.

A média de Si, Al e Fe para as águas subterrâneas do município de Marília foi de 10,45, 0,06 e 0,21 mg/L, respectivamente. As amostras coletadas nos poços 7 e 8 ultrapassaram o valor máximo permitido de Al e Fe pela Portaria do Ministério da Saúde nº 2914/2011 (BRASIL, 2011), que é de 0,20 e 0,30 mg/L, respectivamente. Ainda, os poços 9 e 10 também apresentam concentrações superiores aos valores limites para Fe. Estes mesmos limites são estabelecidos pela CETESB no estado de São Paulo para intervenção em poços de abastecimento de água. O excesso de Al causa riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana, visto que há considerável evidência que o alumínio é neurotóxico e seu acúmulo de no homem tem sido associado ao aumento de casos de demência senil do tipo Alzheimer. O excesso de ferro pode trazer sérios problemas de saúde relacionados ao sistema cardiovascular, câncer, mal de Parkinson e Alzheimer.

Os valores médios de As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Se e Zn foram de 0,006, 0,005, 0,004, 0,008, 0,057, 0,004, 0,007, 0,006 e 0,152 mg/L, respectivamente. De acordo com a Portaria do Ministério da Saúde nº 2914/2011 (BRASIL, 2011), as concentrações de todos estes metais na águas subterrâneas de abastecimento do município de Marília ficaram abaixo dos valores máximos permitidos, ou seja, 0,010 mg/L de As, 0,005 mg/L de Cd, 0,050 mg/L de Cr, 2,000 mg/L de Cu, 0,020 mg/L de Ni, 0,010 mg/L de Pb, 0,010 mg/L de Se e 5,000 mg/L de Zn. Estes valores também são os máximos valores orientadores permitidos para águas subterrâneas no estado de São Paulo.

Contudo, os poços 7 (0,021 mg/L), 8 (0,015 mg/L) e 12 (0,023 mg/L) apresentam concentrações de chumbo acima dos valores máximos da Portaria do Ministério da Saúde nº 2914/2011 e dos valores orientadores da CETESB, respectivamente. Estes poços estão localizados

na área centro-norte do município de Marília, não distantes das áreas contaminadas apontadas pelo relatório da CETESB, podendo-se concluir que os altos valores de chumbo encontrados para estes poços devem estar associados às áreas contaminadas. O chumbo é considerado tóxico para os seres humanos devido à alta toxicidade, provocando efeitos neurológicos, hematológicos, hepáticos, endocrinológicos, renais, cardiovasculares e gastrointestinais, além de ser um elemento carcinogênico e afetar a reprodução, desenvolvimento e crescimento dos seres humanos.

4.4 - Classificação das águas subterrâneas

A média dos valores de dureza foi de 78,02 mg/L, variando de 29,35 (poço 15) a 133,65 mg/L (poço 5). De acordo com o proposto por Sawyer et al. (2000), as águas subterrâneas da área urbana do município de Marília podem ser classificadas como moles ou moderadamente duras, não prejudicando o abastecimento público devido à baixa dureza.

De maneira a classificar quimicamente as águas subterrâneas da área urbana de Marília, decidiu-se utilizar um dos diagramas mais úteis para representar e comparar os resultados das análises de águas subterrâneas, isto é, o diagrama de Piper (1944), o qual indica a característica química da água e aponta semelhanças entre várias águas. Os cátions e ânions (expressos em porcentagem de mEq/L) são representados por dois triângulos distintos. Conforme o diagrama, quase todas as amostras são classificadas como cálcicas em relação aos cátions dissolvidos, com exceções das amostras coletadas nos poços 15 e 9, as quais podem ser classificadas como sódico potássicas. Quanto aos ânions dissolvidos, observa-se que as amostras dos poços 12, 15 e 17 são classificadas como cloro nitrogenadas, sendo as demais amostras de águas subterrâneas classificadas como bicarbonatadas. As amostras classificadas como cloro nitrogenadas devem-se aos altos valores de $N-NO_3^-$ quantificados nestes poços em relação aos outros avaliados neste estudo. Esses resultados são compatíveis com os propostos por Varnier et al. (2010) e Silva & Chang (2010) para o Aquífero Bauru nos municípios de Marília e Bauru, respectivamente.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANA - Agência Nacional de Águas. **Panorama da qualidade das águas subterrâneas no Brasil**. Brasília, ANA, 2005.
- BRASIL - MINISTÉRIO DA SAÚDE. **Portaria MS nº 2914**. Brasília, Ministério da Saúde, 2011.
- BARROS NETO, B. de; SCARMINIO, I.S.; BRUNS, R.E.. . Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria. 2ªed. Editora Unicamp, 2003.

- CONCEIÇÃO, F. T.; CUNHA, R.; SARDINHA, D. S.; SOUZA, A. D. G.; SINELLI, O. Hidrogeoquímica do Aquífero Guarani na área urbana de Ribeirão Preto (SP). **Geociências**, v. 28, n. 1, p. 65-77, 2009.
- GODOY, M. T. F., BOIN, M., SANAIOTTI, D., SILVA, J. Contaminação das águas subterrâneas por nitrato em Presidente Prudente – SP, Brasil. **Revista do Instituto Adolfo Lutz**, v. 63, n. 2, p. 208-214, 2004.
- HIRATA, R. **Estudo da contaminação por nitrato no Distrito de Tibiriçá, Bauru**. São Paulo, DAE/IGc-USP. Relatório técnico, 2000.
- IBGE - INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Censo Demográfico de 2010**. IBGE, 2011. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/>. Acesso em: 19/01/2012.
- PARKHURST, D. L., APPELO, C. A. J. **User's guide to PHREEQ C – A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport and inverse geochemical calculations**. Denver: USGS, Water-resources investigation, Report 99-4259, 1999, 310 p.
- PAULA e SILVA, F., CHANG, H. K., CAETANO-CHANG, M. R. Hidroestratigrafia do Grupo Bauru (K) no Estado de São Paulo. **Águas Subterrâneas**, v. 19, n. 2, p. 19-36, 2005.
- PROCEL, S. **Contaminação por nitrato e sua relação com o crescimento urbano no Sistema Aquífero Bauru em Presidente Prudente (SP)**. IGc, USP, Dissertação de Mestrado, 2011.
- PIPER, A. M. A graphic procedure in the geochemical interpretation of water-analyses. **Transactions American Geophysical Union**, v. 25, p. 914-928, 1944.
- SAWYER, C. N.; McCARTY, P. L.; PARKIN, G. F. **Chemistry for sanitary engineers**. 4º ed, New York, McGraw-Hill, 2000.
- SILVA, S. R., CHANG, H. K. Hidroquímica dos sistemas aquíferos Bauru e Guarani na região metropolitana de Bauru (SP). **Águas Subterrâneas**, v. 24, n. 1, p. 69-84, 2010.
- SOARES, P. C., LANDIM, P. M. B., FÚLFARO, V. J., SOBREIRO NETO, A. F. Ensaio de caracterização estratigráfica do Cretáceo no Estado de São Paulo: Grupo Bauru. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 10, n. 3, p.177-185, 1980.
- VARNIER C., IRITANI, M. A., VIOTTI, M., ODA, G. H., FERREIRA, L. M. R. Nitrato nas águas subterrâneas do Sistema Aquífero Bauru área urbana do município de Marília (SP). **Revista do Instituto Geológico**, v. 31, n. 1/2, p. 1-21, 2010.