

Influências Naturais e Antrópicas na Qualidade da Água Subterrânea de Poços de Abastecimento Público na Área Urbana de Marília (SP)

Fabiano Tomazini da Conceição*, **Fernando Mazzini***, **Rodrigo Braga Moruzzi***,
Guillermo Rafael Beltran Navarro*

ftomazini@rc.unesp.br, fer_mazzini@hotmail.com; rmoruzzi@rc.unesp.br; navarro@rc.unesp.br

Recebido: 14/10/13 - revisado: 26/11/13 - aceito: 15/03/14

RESUMO

Neste trabalho buscou-se avaliar as influências naturais e antrópicas na qualidade da água subterrânea de poços de abastecimento público na área urbana de Marília, interior do Estado de São Paulo. Para tal, foram selecionados dezessete pontos de amostragem de águas subterrâneas no Aquífero Adamantina, Sistema Aquífero Bauru, analisando-se os seguintes parâmetros: condutividade elétrica, temperatura, pH, sólidos totais em suspensão, HCO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , Cl^- , F^- , $N-NO_3^-$, Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Si^{4+} , Fe^{3+} e Al^{3+} . Já o nitrato foi monitorado para avaliação da contaminação de origem antrópica. Os resultados indicaram que as águas subterrâneas dos poços de abastecimento público na área urbana de Marília possuem pH ligeiramente ácido e baixa condutividade, com sua composição iônica apresentando baixa concentração de cátions e ânions, sendo elas classificadas como moles ou moderadamente duras e bicarbonatadas cárnicas. As fontes naturais de elementos/compostos podem ser atribuídas a dissolução dos carbonatos, durante o processo de interação água/rocha, controlando o pH, alcalinidade e condutividade elétrica, e hidrólise dos demais minerais constituintes das rochas sedimentares da Formação Adamantina, com exceção do quartzo. As elevadas concentrações de $N-NO_3^-$ encontradas em alguns poços de abastecimento público na área urbana de Marília são originadas devido às atividades antrópicas oriundas do esgotamento sanitário.

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

INTRODUÇÃO

A água subterrânea apresenta geralmente excelente qualidade e disponibilidade, sendo apta para o consumo humano, muitas vezes empregando somente desinfecção (ANA, 2005). Assim, essas águas desempenham um papel fundamental no abastecimento público e privado em todo o mundo, sendo uma alternativa de baixo custo, fácil obtenção e boa qualidade natural, além de grande valor econômico. Outro importante papel desempenhado pelas águas subterrâneas é sua descarga em cursos de água superficial, permitindo sua manutenção durante a época de estiagem, além de ser uma reserva estratégica menos vulnerável a eventos catástroficos, tais como vulcanismo, terremotos, enchentes, inundações, entre outros.

O Sistema Aquífero Bauru (SAB) representa uma das principais fontes de exploração de águas

subterrâneas no Estado de São Paulo. Dentre os 462 municípios paulistas que são abastecidos, parcial ou integralmente, por água subterrânea, aproximadamente 59% captam água do SAB, sendo que em 88% deles o abastecimento é feito exclusivamente por água subterrânea. As vazões obtidas em perfurações no SAB 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).

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. A contaminação ocorre quando alguma alteração na água coloca em risco a saúde e o bem estar de uma população. A contaminação da água subterrânea pode ter várias origens, naturais ou antrópicas. As naturais são decorrentes do intemperismo, dada pela dissolução das rochas a partir do contato com a água. As antrópicas, por sua vez, devem-se principalmente por atividades domésticas (matéria orgânica, microrganismos patogênicos

*Departamento de Planejamento Territorial e Geoprocessamento – DEPLAN/UNESP Campus de Rio Claro (SP)

e nitratos), industriais (componentes químicos, metais e elementos radioativos) e agrícolas (nutrientes, metais e compostos orgânicos não biodegradáveis usados como defensivos agrícolas), além de outras possíveis formas de contaminação.

O principal contaminante das águas subterrâneas é o nitrato, sendo suas fontes em áreas urbanas associadas ao sistema sanitário como fossas negras e vazamento na tubulação da rede de coleta de esgoto (REINOLDS-VARGAS et al., 2006; VANIER et al., 2010). A Companhia de Tecnologia e Saneamento do estado São Paulo (CETESB) vem realizando monitoramento da qualidade da água subterrânea dos Sistemas Aqüíferos Guarani e Bauru desde 1990 (CETESB, 2010), as quais indicaram concentração de N-NO_3^- acima do permitido pela Portaria de Potabilidade do Ministério da Saúde nº 2914/11, ou seja, 10 mg/L de N-NO_3^- (BRASIL, 2011), para o Sistema Aqüífero Bauru.

O SAB na cidade de Marília é representado pelos aquíferos Marília (superior a 150 m de profundidade) e Adamantina (inferior a 150 m de profundidade). De acordo com Varnier et al. (2010), alguns poços particulares localizados nos bairros mais antigos da área urbana do município de Marília apresentaram concentrações de N-NO_3^- acima do Valor de Alerta (5 mg/L de N-NO_3^-) e/ou Valor de Intervenção (10 mg/L de N-NO_3^-) estabelecidos pela CETESB (CETESB, 2005). A maioria destes poços localiza-se no Aqüífero Marília e as altas concentrações de nitrato foram associadas a problemas no sistema de esgotamento sanitário. Outros municípios que também explotam o SAB apresentaram o mesmo problema, ou seja, os municípios de Bauru, Presidente Prudente e São José do Rio Preto (BAR-CHA, 1980; HIRATA, 2000; GODOY et al., 2004; PROCEL, 2011).

Assim, o objetivo deste trabalho foi verificar as influências naturais e antrópicas na qualidade da água subterrânea de poços de abastecimento público localizados sobre o Aqüífero Adamantina, Sistema Aquífero Bauru, na área urbana do município de Marília, estado de São Paulo. Com isso, será possível dar continuidade a pesquisas relacionadas aos elevados valores de nitrato encontrados na região do SAB na região de Marília, além de vários outros elementos/compostos, e possíveis alterações ocorridas nos últimos anos de exploração deste importante aquífero na cidade de Marília.

ASPECTOS GERAIS DA ÁREA DE ESTUDO

O município de Marília possui uma área 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).

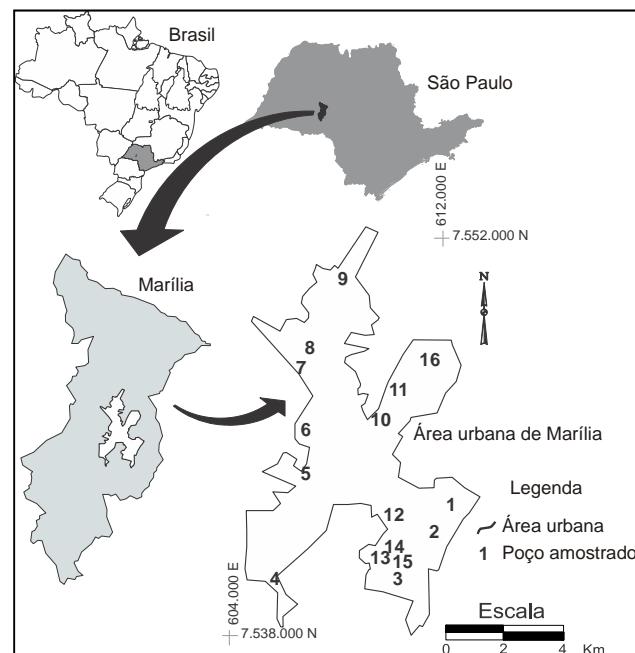


Figura 1 - Localização dos poços amostrados na área urbana do município de Marília.

O abastecimento público de Marília se dá pela captação de mananciais superficiais (Rio do Peixe e as represas do Arrependido, Água do Norte, Cascata e Ribeirão dos Índios) e por águas subterrâneas provenientes de poços tubulares que explotam os Sistemas Aquíferos Bauru, Serra Geral e Guarani. Já, o saneamento básico é efetuado pelo Departamento de Água e Esgoto de Marília (DAEM), onde os índices de coleta e tratamento de esgoto no município são, respectivamente, 78% e 2%. Esta situação de saneamento básico precário, na prática, se traduz na deposição inadequada dos efluentes líquidos, muitas vezes diretamente nos aquíferos mais superficiais através de fossas negras escavadas até o nível freático.

Adotando-se a subdivisão proposta por Paula e Silva et al. (2005), o SAB é composto por rochas sedimentares do Grupo Bauru (Figura 2), o qual pertence à Bacia Sedimentar do Paraná, mais especificamente pelas Formações Caiuá, Santo Anastácio, Birigüi, Adamantina, Marília, Pirapozinho e Araçatuba. O SAB possui uma área de 96.880 km², ocupando a metade oeste do estado de São Paulo, sendo seus limites a oeste e noroeste o rio Paraná, a norte o rio Grande, a sul o rio Paranapanema e áreas de afloramento da Formação Serra Geral, que delimitam também o aquífero na região leste.

A Formação Marília é composta por arenitos de grossos a conglomeráticos, com grãos angulosos, matriz variável, seleção pobre, ricos em feldspatos e minerais pesados, raramente apresentando estratificação cruzada de médio porte e camadas descontínuas de lamitos vermelhos e calcários (SOARES et al., 1980). A constituição principal dos sedimentos da Formação Adamantina é de camadas arenitos de granulometria fina a muito fina, com estratificações cruzadas, sendo estas camadas alternadas com lamitos, siltitos e arenitos lamíticos (SOARES et al., 1980).

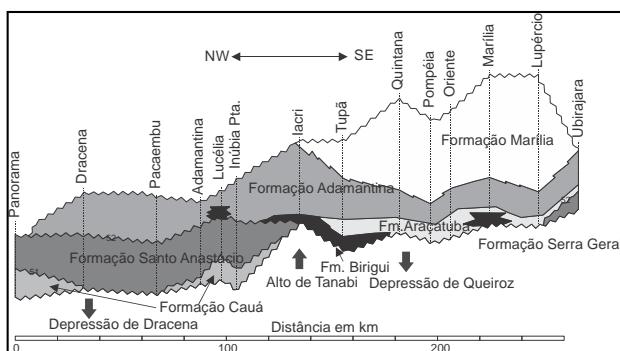


Figura 2 - O Grupo Bauru nas bacias hidrográficas dos Rios Aguapeí e Peixe (modificado de PAULA e SILVA, 2005).

A sedimentação na Bacia Bauru ocorreu em duas fases principais, a primeira em condições essencialmente desérticas e, a segunda, em clima semiárido, com maior presença de água. Estas fases compreendem, respectivamente, depósitos de lençóis secos de areias com dunas eólicas e com inter-dunas úmidas, e depósitos de sistemas fluviais e leques aluviais com pantanal interior bem definido.

Na área de estudo, o SAB é representado pelos aquíferos Marília e Adamantina. A localização das duas formações na área de estudo é bem definida. O Aquífero Marília é do tipo livre com espessura de até 150 m, vazão e profundidade média de 4,0 m^3/h e 94,1 m, respectivamente, ocorrendo nas porções mais altas (Planalto de Marília), onde se concentra a área urbana do município (VANIER et al., 2010). Segundo Prandi (2010), a Formação Marília recobre a Formação Adamantina, constituindo dois aquíferos sobrepostos sem que um interfira no outro, a qual aflora nas cotas topográficas mais baixas. O Aquífero Adamantina apresenta uma melhor produtividade, com vazão média de 7,9 m^3/h , sendo sua profundidade média de 234,1 m (VANIER et al., 2010).

MATERIAIS E MÉTODOS

Primeiramente, foi feito um levantamento do número de poços do Sistema de Abastecimento Urbano da Cidade de Marília, administrada pelo DAEM – Departamento de Água e Esgoto de Marília, buscando uma distribuição que abrangesse a maior parte da área urbana deste município. Vinte e cinco pontos de amostragem foram pré-selecionados. O DAEM não possui informações referentes aos perfis construtivos destes poços, muito menos informações sobre a localização dos filtros.

Dezesseis pontos de amostragem localizados no Aquífero Adamantina foram avaliados, pois os demais poços não estavam em funcionamento devido a vários problemas relacionados à falta de manutenção por parte do DAEM (Figura 1). A amostragem para a avaliação da qualidade da água subterrânea foi feita em dias distintos de maio de 2012 (Tabela 1). Os poços amostrados neste estudo apresentam profundidade variando entre 180 e 300 m, com média de 244 m. Em relação à vazão, fica evidente uma grande variação nos valores, com a menor e maior vazão obtidas para os poços 7 (2,00 m^3/h) e 2 (15,30 m^3/h), respectivamente, sendo a vazão média de 7,7 m^3/h , valor muito próximo ao obtido por Vanier et al. (2010) para os poços do Aquífero Adamantina na cidade de Marília.

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). Condutividade elétrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$), temperatura da água ($^{\circ}\text{C}$), potencial hidrogeniônico (pH) e oxigênio dissolvido – OD (mg/L) foram medidos, 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 .

Tabela 1 - Poços amostrados de águas subterrâneas na área urbana do município de Marília.

Poço	UTM (N) km	UTM (E) km	Prof. (m)	Vazão (m ³ /h)
1	7.541,124	612,107	260,00	6,80
2	7.540,049	611,381	250,00	15,30
3	7.538,131	609,940	260,00	11,00
4	7.542,434	604,990	220,00	5,10
5	7.542,425	606,237	250,00	-
6	7.544,129	606,240	240,00	4,50
7	7.546,650	606,041	260,00	2,00
8	7.547,499	606,385	300,00	12,50
9	7.550,260	607,818	260,00	9,00
10	7.544,587	609,145	-	-
11	7.545,796	609,900	180,00	5,00
12	7.540,723	609,666	240,00	11,70
13	7.538,989	609,273	180,00	-
14	7.539,054	609,674	260,00	4,00
15	7.539,064	609,907	262,00	5,00
16	7.547,012	611,124	-	-

Os itens com traçado (-) não se conhece os dados.

Um 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 hidrogeoquímicas. As amostras de águas subterrâneas foram filtradas no próprio local de amostragem utilizando-se membrana Millipore 0,45 μm , para a determinação de alcalinidade, sulfato, fosfato, nitrato, cloreto, fluoreto. Outro frasco com 1000 mL foi coletado e também filtrado na mesma membrana, ainda em campo, preservadas em HNO₃, a 2%, sendo estas amostras utilizadas para a quantificação dos teores de alumínio cálcio, ferro, potássio, magnésio, sódio e silício.

Alcalinidade (1 e $500 \pm 0,2 \text{ mg/L}$) foi quantificada por titulação com ácido sulfúrico 0,01 N. Sulfato (método turbidimétrico de sulfato de bário, 1 a $70 \pm 1 \text{ mg/L}$), fosfato (método do ácido ascórbico, 0,01 a $3 \pm 0,01 \text{ mg/L}$), nitrato (redução de cátio de ferro, 0,10 a $30 \pm 0,3 \text{ mg/L}$), e cor (método platina-

cobalto, 1 a $500 \pm 0,2 \text{ mg/L}$) e foram quantificados por espectrofotômetro Hach DR-2800. Cloreto (0,01 a $100 \pm 0,02 \text{ mg/L}$) e fluoreto (0,01 a $2 \pm 0,01 \text{ mg/L}$) foram quantificados por eletrodos seletivos (Orion) calibrados com padrões específicos para cada íon. Alumínio, cálcio, ferro, potássio, magnésio, sódio e silício 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⁺, Mg²⁺, Al³⁺ e Fe³⁺, 0,067 mg/L para Ca²⁺, 0,276 para Na⁺, 0,042 mg/L para Si⁴⁺.

O critério usado para controlar a qualidade dos resultados obtidos foi feito com base no balanço de massa iônica. O balanço de massa (ΔIon) foi calculado de acordo com Equação 1. Do total de dezesseis poços estudados, nenhum foi descartado, pois mostraram um balanço iônico menor que 10%, indicando que os resultados foram representativos da realidade do aquífero estudado e adequados para este estudo (VANIER et al., 2010).

$$\Delta\text{Ion} = \frac{[(\sum \text{cátions} - \sum \text{ânions})100]}{(\sum \text{cátions} + \sum \text{ânions})} \quad (1)$$

Em que:

$$\sum \text{cátions} = [\text{Ca}^{2+}] + [\text{Na}^+] + [\text{Mg}^{2+}] + [\text{K}^+] + [\text{Al}^{3+}] + [\text{Fe}^{3+}] + [\text{Si}^{4+}];$$

$$\sum \text{ânions} = [\text{HCO}_3^-] + [\text{Cl}^-] + [\text{PO}_4^{3-}] + [\text{NO}_3^-] + [\text{SO}_4^{2-}].$$

Para a obtenção das correlações entre os parâmetros quantificados neste trabalho, utilizou-se o software *Statistica for Windows 4.3TM*. A análise de correlação linear de Pearson foi utilizada para identificação em que valores acima de $\pm 0,7$ indicam forte grau de correlação (direta ou indireta), sendo que valores iguais a zero indicam variáveis estatisticamente independentes (BARROS NETO et al., 2003).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Variáveis físico-químicas

Os resultados das análises físico-químicas obtidos neste trabalho são apresentados na Tabela 2. A média dos valores de condutividade elétrica foi de 166 $\mu\text{S}/\text{cm}$, sendo os maiores valores caracterizados nos poços 4, 5, 6 e 10 ($> 200 \mu\text{S}/\text{cm}$). O menor valor foi obtido no poço 15 (99 $\mu\text{S}/\text{cm}$). A temperatura média das águas subterrâneas foi de $23,7^{\circ}\text{C}$. O valor

máximo de temperatura da água subterrânea foi registrado no poço 7 (25,9°C), com profundidade de 260,0 m e com a menor vazão dos poços observados. No poço 12 foi quantificado o menor valor de temperatura da água subterrânea (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 foi de 6,8, sendo o valor máximo obtidos no poço 10 (7,9). Destaca-se que o menor valor de pH foi obtido para o poço 9 (5,7). Ao todo, três poços (9, 13 e 16) possuem pH abaixo do mínimo recomendado pela Portaria do Ministério da Saúde nº2914/2011, a qual define o padrão de potabilidade de água para o consumo no Brasil (BRASIL, 2011), ou seja, valores de pH entre 6 e 9.

Para a maioria dos poços amostrados os valores da concentração de sólidos totais em suspensão ficaram abaixo do limite de detecção de 1 mg/L. Contudo, para os poços 7 e 13 obtiveram-se concentrações de sólidos totais de 10 e 13 mg/L, respectivamente. Este fato pode ser explicado pela presença de areia nas amostras. A quantidade de areia em um poço pode ser relacionada a diversas questões, as principais estão às falhas na execução do poço e à superexplotação.

Tabela 2 – Resultados dos parâmetros físico-químicos obtidos para as águas subterrâneas na área urbana do município de Marília.

Poço	Cond (μ S/cm)	Temp (°C)	pH	STS (mg/L)
1	131	22,9	6,8	<1
2	122	22,3	7,1	<1
3	136	23,0	6,6	<1
4	248	24,5	7,5	<1
5	221	24,0	7,6	<1
6	225	22,4	7,5	<1
7	188	25,9	7,4	10
8	193	24,9	6,4	<1
9	108	23,4	5,7	<1
10	276	23,9	7,9	<1
11	181	23,6	7,2	<1
12	182	22,1	7,4	<1
13	99	23,0	5,9	13
14	183	23,8	7,1	<1
15	141	23,7	7,2	<1
16	114	24,6	5,9	<1
Média	166	23,7	6,8	—

Os itens com tracejado (—) não foram determinados.

Composição aniónica

Na Tabela 3 constam os resultados obtidos para os principais ânions dissolvidos nas águas subterrâneas na área urbana de Marília. Os processos de intemperismo químico são os principais responsáveis pelo aumento dos valores de alcalinidade nas águas subterrâneas e fluviais em relação às águas de chuva. Nas amostras analisadas, o valor médio de alcalinidade encontrado foi de 84,5 mg/L. O maior resultado obtido foi do poço 4 (171,2 mg/L) e o menor foi do poço 13 (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.

Os valores encontrados para os íons 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 para o 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, por sua vez, 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 subterrâneas 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), ou seja, 10 mg/L.

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 10 e 15 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 a mesma agência.

Tabela 3 – Resultados dos ânions obtidos para as águas subterrâneas na área urbana do município de Marília.

Poco	HCO_3^-	PO_4^{3-}	SO_4^{2-}	Cl^-	Fl^-	N-NO_3^-	(mg/L)
1	67,5	0,05	<1,0	8,7	<0,1	1,2	
2	83,7	0,05	<1,0	1,2	<0,1	0,8	
3	61,2	0,04	<1,0	10,9	<0,1	0,2	
4	171,2	0,07	<1,0	1,1	<0,1	0,3	
5	128,7	0,04	<1,0	13,6	<0,1	0,3	
6	146,2	0,05	<1,0	9,9	<0,1	0,4	
7	130,0	0,09	<1,0	1,5	<0,1	0,6	
8	66,2	0,03	<1,0	1,3	<0,1	1,1	
9	73,7	0,16	<1,0	1,2	<0,1	0,5	
10	40,0	0,04	<1,0	31,4	<0,1	6,0	
11	115,0	0,06	<1,0	1,1	<0,1	0,5	
12	125,0	0,06	<1,0	1,0	<0,1	0,1	
13	16,2	0,02	<1,0	18,6	<0,1	3,4	
14	113,7	0,06	<1,0	1,2	<0,1	0,5	
15	46,2	0,05	<1,0	31,1	<0,1	7,8	
16	32,5	0,04	<1,0	5,9	<0,1	2,7	
Média	88,5	0,06	—	8,7	—	1,7	

Os itens com tracinho (—) não foram calculados.

Composição catiônica

Na Tabela 4 constam os resultados obtidos para os cátions nas amostras de águas subterrâneas da área urbana do município de Marília.

Os valores de cálcio nas amostras analisadas indicam um valor máximo de 32,96 mg/L (poço 4) e mínimo de 7,74 mg/L (poço 13), sendo a média dos valores encontrados nas águas subterrâneas de 21,52 mg/L. Os poços 4 e 13 apresentaram a maior e menor concentração de magnésio, ou seja, 12,50 e 2,44 mg/L, sendo 6,62 mg/L a média deste parâmetro.

O valor médio de sódio encontrado foi de 4,18 mg/L, com os poços 10 (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 foi de 2,79 mg/L, com variação entre 2,00 mg/L para o poço 15 e 4,36 mg/L para o poço 13.

Tabela 4 – Resultados dos cátions obtidos para as águas subterrâneas na área urbana do município de Marília.

Poco	Ca^{2+} (mg/L)	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Si^{4+}	Al^{3+}	Fe^{3+}
1	20,24	0,82	3,34	3,78	11,78	0,01	0,12
2	18,13	0,73	2,50	5,61	11,69	0,06	0,23
3	18,15	3,78	2,27	4,30	9,55	0,08	0,30
4	32,96	4,63	2,41	12,50	11,48	0,01	0,06
5	28,36	7,18	2,57	9,12	10,88	0,02	0,07
6	30,25	5,10	3,08	10,90	11,39	0,23	0,59
7	21,27	6,49	2,83	8,16	9,43	0,26	0,36
8	8,16	6,78	2,99	3,44	10,27	0,17	0,44
9	14,69	2,28	2,10	4,75	9,32	0,01	0,09
10	31,81	9,76	3,95	5,98	13,44	0,01	0,11
11	26,81	1,44	2,58	8,74	10,26	0,02	0,15
12	28,62	0,77	2,72	8,28	11,86	0,01	0,06
13	7,74	4,56	4,36	2,44	8,33	0,02	0,13
14	26,25	1,29	2,09	8,29	9,76	0,01	0,08
15	19,37	9,72	2,00	6,29	9,30	0,01	0,10
16	11,58	1,52	2,79	3,30	10,40	0,01	0,12
Média	21,52	4,18	2,79	6,62	10,57	0,06	0,19

Os itens com tracinho (—) não foram calculados.

A média de silício, alumínio e ferro foi de 10,57, 0,06 e 0,19 mg/L, respectivamente. As amostras coletadas nos poços 6 e 7 ultrapassaram o valor máximo permitido de alumínio e ferro estabelecidos pela Portaria do Ministério da Saúde nº 2914/2011 (BRASIL, 2011), ou seja, 0,20 e 0,30 mg/L, respectivamente. O poço 8 também apresentou concentração superior ao valor limite proposto para ferro. Estes mesmos limites são estabelecidos pela CETESB no estado de São Paulo para intervenção em poços de abastecimento de água subterrânea.

O excesso de alumínio causa riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana, visto que há considerável evidência que o alumínio é neurotóxico e seu acúmulo 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.

Classificação das águas subterrâneas

A dureza é uma medida baseada no teor de cálcio e magnésio da água. A dureza relativa ao CaCO_3 (mg/L) é obtida pela Equação 2. A Tabela 5 representa a classificação das águas em relação à sua dureza de acordo com Sawyer et al (2000).

$$DT = 2,5.[Ca^{2+}] + 4,1.[Mg^{2+}] \quad (2)$$

Onde:

DT = dureza total (mg/L);

$[Ca^{2+}]$ = concentração de cálcio (mg/L);

$[Mg^{2+}]$ = concentração de magnésio (mg/L).

Tabela 5 - Classificação de dureza das águas (Sawyer et al., 2000).

Dureza (mg/L de $CaCO_3$)	Classificação das águas
0 - 75	Mole
75 - 150	Moderadamente dura
150 - 300	Dura
Maior que 300	Muito dura

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 dos poços de abastecimento na 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 apresentado na Figura 3, quase todas as amostras são classificadas como cárnicas em relação aos cátions dissolvidos, com exceções das amostras coletadas nos poços 13 e 8, as quais podem ser classificadas como sódico potássicas. Quanto aos ânions dissolvidos, observa-se que as amostras dos poços 10, 13, 15 e 16 são classificadas como cloro nitrogenadas, sendo as demais amostras classificadas como bicarbonatadas.

Estes resultados são compatíveis com o proposto por Vanier et al. (2010) e CETESB (2010), os quais indicaram que as águas do Aquífero Adamantina na área urbana do município de Marília são classificadas como bicarbonatadas cárnicas. As amostras classificadas como cloro nitrogenadas cárnicas devem-se aos altos valores de $N-NO_3^-$ quantificados nestes poços em relação aos outros parâmetros avaliados neste estudo.

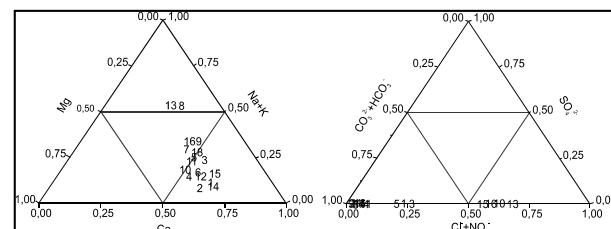


Figura 3 – Diagrama de Piper para as águas subterrâneas coletadas na área urbana do município de Marília.

Influências naturais e antrópicas na qualidade das águas subterrâneas de poços de abastecimento de água em Marília

Os testes estatísticos de correlação indicaram que não houveram parâmetros influenciados pela profundidade. Temperatura e oxigênio dissolvido não obtiveram correlações com os demais parâmetros quantificados neste estudo.

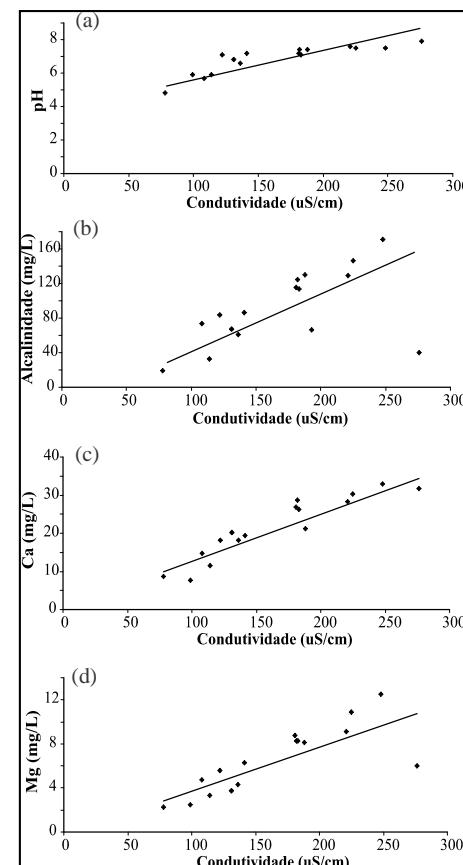


Figura 4 – Correlação entre condutividade elétrica e pH (a), alcalinidade (b), cálcio (c) e magnésio (d) para as águas subterrâneas na área urbana do município de Marília.

Houve correlações significativas entre condutividade elétrica e pH ($r=0,81$, Figura 4a), condutividade elétrica e alcalinidade ($r=0,76$, Figura 4b), condutividade elétrica e cálcio ($r=0,78$, Figura 4c) e condutividade elétrica e magnésio ($r=0,74$, Figura 4d).

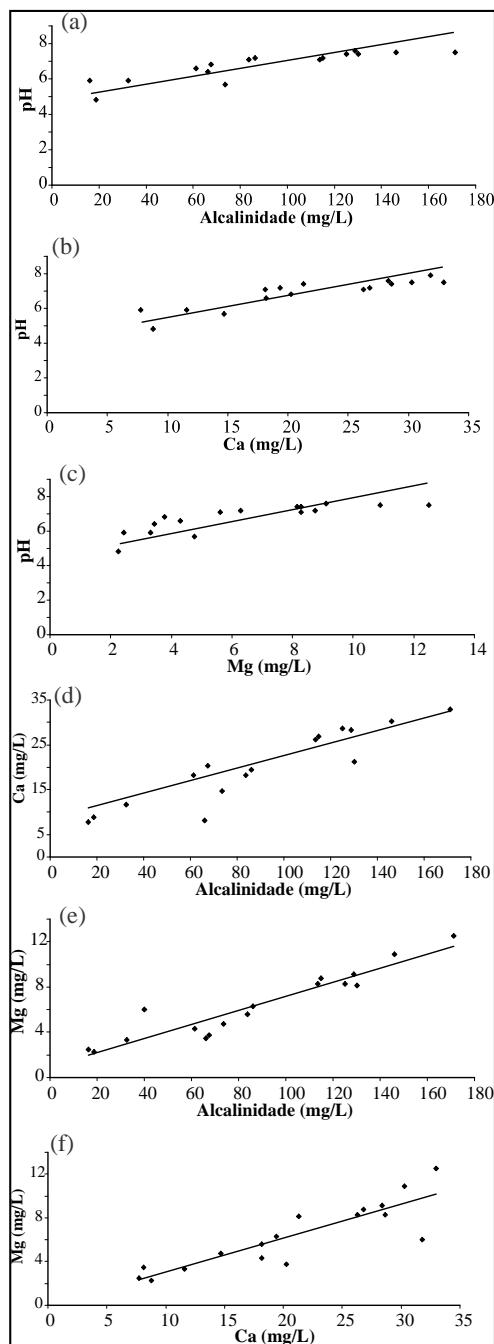


Figure 5 – Correlação entre pH e alcalinidade (a), cálcio (b), magnésio (c), alcalinidade e cálcio (d), magnésio (e) e cálcio e magnésio (f) para as águas subterrâneas na área urbana do município de Marília.

Significativas correlações também foram obtidas entre pH e alcalinidade ($r=0,81$, Figura 5a), pH e cálcio ($r=0,76$, Figura 5b), pH e magnésio ($r=0,78$, Figura 5c), alcalinidade e cálcio ($r=0,81$, Figura 5d), alcalinidade e magnésio ($r=0,91$, Figura 5e) e cálcio e magnésio ($r=0,87$, Figura 5f).

Estas correlações indicam que o pH e a condutividade elétrica estão sendo controlados pela alcalinidade, cálcio e magnésio, além de confirmar que a alcalinidade deve-se principalmente a bicarbonatos de cálcio e magnésio, como indicado pelo Diagrama de Piper (Figura 3).

Para confirmar essa hipótese, foi usado um programa computacional que visa à especiação hidroquímica, i.e. o programa *Phreeq C* (PARKRUSRT e APPELO, 1999). A insaturação das águas subterrâneas do município de Marília em relação à calcita (Figura 6) indica que as fontes de cálcio, magnésio e alcalinidade estão relacionadas à dissolução dos carbonatos [calcitas – CaCO_3 e dolomitas – $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$] presentes nas rochas sedimentares da Formação Adamantina, como pode ser visualizado pelas equações 3 e 4.

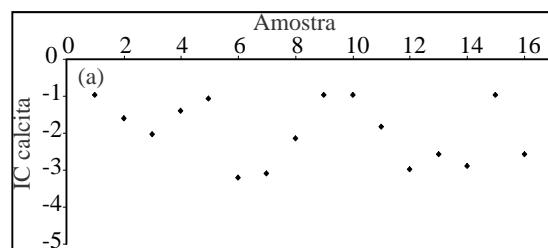
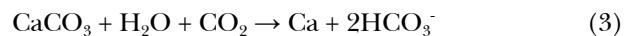


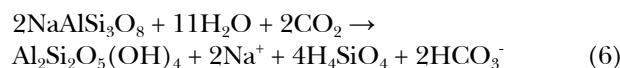
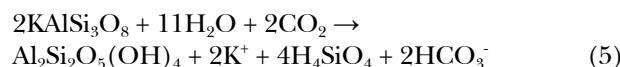
Figura 6 – Índice de saturação da calcita para as amostras de água subterrânea na área urbana do município de Marília.

Além do processo de dissolução dos carbonatos que cimentam as rochas sedimentares da Formação Adamantina, outros minerais são encontrados nestas rochas, tais como microclínio – $2\text{KAlSi}_3\text{O}_8$, albita – $2\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ e quartzo – SiO_2 (SOARES et al., 1980). Pedro & Sieffermann (1979) consideram que o intemperismo deve-se basicamente à alteração de minerais primários, ou seja: minerais primários + solução de ataque = minerais secundários + lixiviados. A degradação primária ou total destruição das estruturas dos minerais primários pode produzir fases secundárias, onde o processo é

fortemente influenciado pela natureza dos minerais primários, clima, biosfera e pelo tempo (MARTINI & CHESWORTH, 1992).

De acordo com o equilíbrio químico das amostras de águas subterrâneas obtido com o uso do programa *Phreeq C* (PARKRUSRT e APPELO, 1999), todas as amostras encontram-se no campo das caulinitas - $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ (Figuras 7a, 7b e 7c), indicando que o principal processo intempérico atuante nos minerais primários das rochas sedimentares da Formação Adamantina é a hidrólise parcial, ou monossilicitação.

Esse processo ocorre pela hidrólise parcial da rocha mãe, com parte do Si permanecendo no perfil de alteração e Na^+ , Ca^{2+} , K^+ e Mg^{2+} sendo eliminados. Assim, o Na^+ e K^+ são esperados ser lixiviados pela hidrólise do microclínio e da albita, respectivamente (Equações 5 e 6). Quartzo não sofre processo intempérico, ou seja, não sofre alteração química, indicando que a presença de Si^{4+} nas águas subterrâneas deve-se a hidrólise dos mesmos minerais.



As rochas sedimentares da Formação Adamantina não apresentam minerais que possuem Cl^- , F^- , NO_3^- , SO_4^{2-} ou PO_4^{3-} nas suas fórmulas estruturais, sendo esperada pouca entrada desses elementos/compostos nas águas subterrâneas devido à interação água-rocha, como indicado pelos resultados aqui apresentados. A exceção foram as concentrações de nitrato acima de 2,5 mg/L de N-NO_3^- nos poços de abastecimento 10, 13, 15 e 16. Além disso, os resultados estatísticos indicaram uma boa correlação entre os íons cloreto e nitrato ($r=0,87$, Figura 8a) e apontam a uma mesma fonte de origem antrópica para estes íons.

O poço 10 localiza-se na zona central do município de Marília, estando os poços 13 e 15 na zona sul e o poço 16 na zona norte. A zona central do município de Marília foi o primeiro local a ser ocupado nos começo dos anos 30. Já após 1950, houve um grande incremento populacional que proporcionou uma expansão urbana para as zonas norte e sul. Com isso, os primeiros poços de abastecimento de água foram construídos nestas épocas, juntamente com a rede coletora de esgoto.

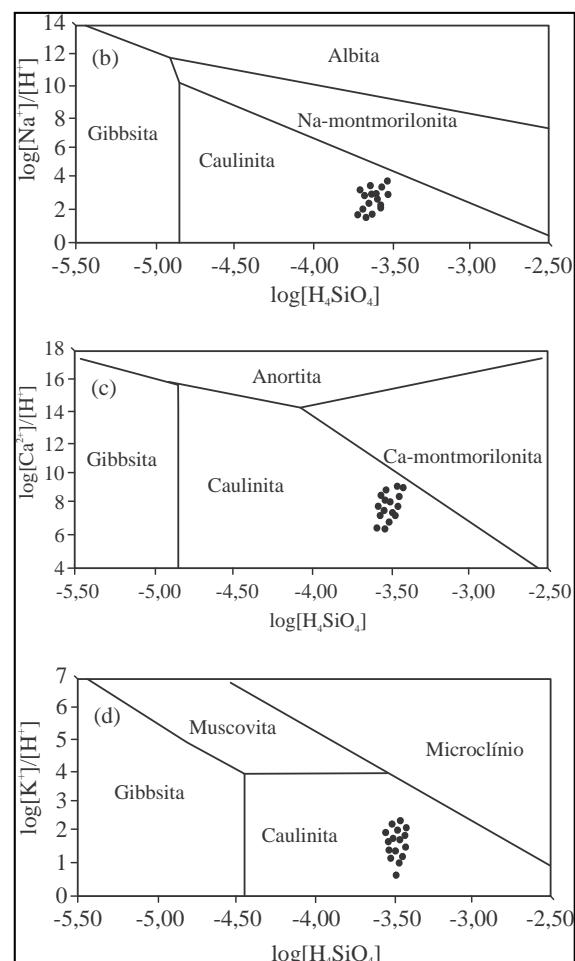


Figura 7 – Diagrama de estabilidade à 25°C $\text{NaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Si}_2\text{O-H}_2\text{O}$ (a), $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Si}_2\text{O-H}_2\text{O}$ (b) e $\text{K}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-Si}_2\text{O-H}_2\text{O}$ (c) para as amostras de água subterrânea na urbana do município de Marília.

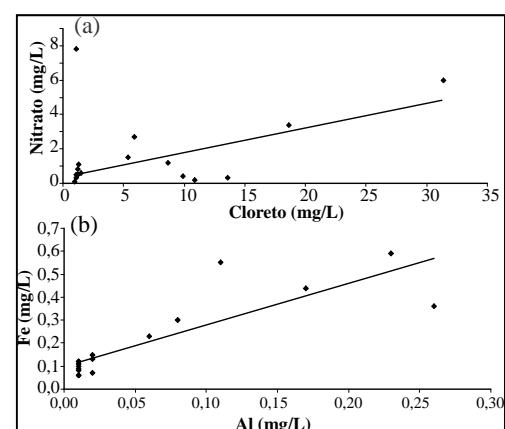


Figure 8 – Correlação entre nitrato e cloreto (a) e ferro e alumínio (b) para as águas subterrâneas na área urbana do município de Marília.

Vanier et al. (2010) encontraram variação na concentração de N-NO_3^- nos poços de água subterrânea no município de Marília, sendo os maiores valores quantificados em alguns poços mais rasos que explotam o Aquífero Marília (poços com profundidade menor que 150 m), chegando até a 16,9 mg/L de N-NO_3^- . Os elevados valores de N-NO_3^- foram atribuídos a contaminação dos poços pela infiltração no solo de efluentes domésticos originados por vazamentos na rede coletara de esgoto sanitário.

Porém, alguns poços que explotam o Aquífero Adamantina também apresentaram valores de N-NO_3^- acima de 2,5 mg/L. Essa contaminação foi associada a serem mal construção destes alguns poços, permitindo uma conexão hidráulica entre os diferentes níveis dos aquíferos e contaminando o Aquífero Adamantina em locais específicos. Assim, este fato também justifica os altos valores de N-NO_3^- obtidos neste estudo para alguns poços de abastecimento na área urbana do município de Marília.

Nas condições de pH das águas subterrâneas na área urbana de Marília, tanto o alumínio quanto o ferro são imóveis, e suas concentrações esperadas devem ser baixas. Contudo, para alguns poços as concentrações de alumínio e ferro foram maiores que o preconizado pela Portaria do Ministério da Saúde nº 2914/2011 (BRASIL, 2011), como apresentado anteriormente. Boa correlação entre alumínio e ferro foi obtida ($r=0,91$, Figura 8b), sugerindo que a presença destes elementos deve ser associada à mesma fonte antrópica, ou seja, pela possível corrosão dos tubos de ferro fundido antigos usados como revestimentos de alguns destes poços de abastecimento.

CONCLUSÕES

O município de Marília encontra-se localizado na área do Sistema Aquífero Bauru, onde há intenso uso da água subterrânea para o abastecimento público. Em geral, os resultados obtidos neste trabalho evidenciam que as águas subterrâneas do município de Marília possuem pH ligeiramente ácido, baixa condutividade e sólidos totais em suspensão em alguns pontos específicos. Já os parâmetros químicos indicaram que essas águas são de molles a moderadamente duras (em relação a sua dureza total), possuem baixa concentração de ânions e cátions, com a maioria das amostras consideradas como bicarbonatadas cálcicas. Testes estatísticos de correlação e especiação hidrogeoquímica sugerem

que tanto a condutividade elétrica como o pH devem estar sendo controlados pela pelas dissoluções de carbonatos durante o processo intempérico de interação água/rocha.

A presença de caulinitas - $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ indica que o principal processo intempérico atuante nos minerais silicatados formadores das rochas sedimentares da Formação Adamantina é a hidrólise parcial, ou monossialitização. Além disso, as rochas sedimentares da Formação Adamantina não apresentam minerais que possuem Cl^- , F^- , NO_3^- , SO_4^{2-} ou PO_4^{3-} nas suas fórmulas estruturais. As altas concentrações de N-NO_3^- encontradas em alguns poços de abastecimento podem ser explicadas pela contaminação por efluentes domésticos, pois eles são mal construídos, permitindo uma conexão hidráulica entre os aquíferos Marília e Adamantina. Da mesma maneira, a alta concentração de ferro e alumínio, juntamente com a correlação entre esses metais, sugere uma fonte antrópica para eles, provavelmente advinda da corrosão dos antigos tubos usados como revestimentos de alguns poços de abastecimento da área urbana de Marília.

Sendo a água subterrânea um recurso renovável que pode degradar-se e converter-se em um recurso não utilizável, deve-se prevenir esta situação, controlando o lançamento de efluentes, principal fonte de contaminação das águas subterrâneas na área de estudo. Além disso, é conveniente e necessária a delimitação de áreas de proteção, as quais já deveriam estar caracterizadas por um plano diretor municipal. Nas zonas urbanas seria importante estabelecer o zoneamento da vulnerabilidade à poluição, a partir das características naturais dos aquíferos. Deveriam ser realizadas campanhas de divulgação, educação e capacitação de todos os atores em relação ao manejo desse recurso natural, para que haja uma exploração adequada sustentável sem que se comprometa a sua qualidade, preservando-o para as gerações futuras.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao DAEM (Departamento de Águas e Esgotos de Marília) pela permissão e colaboração durante a amostragem dos poços de abastecimento da área urbana do município de Marília. Além disso, gostaríamos de agradecer a dois revisores anônimos pelas importantes sugestões que permitiram uma melhora nas discussões feitas neste manuscrito.

REFERÊNCIAS

- ANA - Agência Nacional de Águas. *Panorama da qualidade das águas subterrâneas no Brasil*. Brasília, ANA, 2005.
- BARCHA, S. F. *Aspectos geológicos e províncias hidrogeológicas da Formação Bauru na região norte-ocidental do Estado de São Paulo*. Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, UNESP, São José do Rio Preto, Tese de Livre Docência, 1980.
- BARROS NETO, B. de; SCARMINIO, I.S.; BRUNS, R.E. *Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria*. 2^ªed. Editora Unicamp, 2003.
- BRASIL - MINISTÉRIO DA SAÚDE. *Portaria MS nº 2914*. Brasília, Ministério da Saúde, 2011.
- CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. *Relatório de qualidade das águas subterrâneas do Estado de São Paulo: 2007-2009*. CETESB, São Paulo, 2010.
- CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. *Decisão de Diretoria nº 195-2005*. CETESB, São Paulo, 2005.
- 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.
- MARTINI, I. P., CHESWORTH, W. *Weathering, soils and paleosols*. Elsevier Science Publications, Amsterdam, 1992, p. 618.
- 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.
- PEDRO, G., SIEFFERMANN, G. *Weathering of rocks and formation of soils*. In: Siegel, F. R. (ed.), *Review in Modern Problems of Geochemistry*. UNESCO, p. 39-55, 1979.
- PRANDI, E. *Gestão integrada das águas do Sistema Aquífero Bauru nas bacias hidrográficas dos rios do Aguapeí e Peixe/SP*. Tese de Doutorado, IGCE, UNESP, Rio Claro, 2010, 142 p.
- 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.
- REYNOLDS-VARGAS, J.; FRAILE-MERINO, J.; HIRATA, R. Trends in nitrate concentrations and determination of their origin using stable isotopes (¹⁸O and ¹⁵N) in groundwater of the western Central Valley, Costa Rica. *Ambio: A Journal of the Human Environment*, v. 35, n. 5, p. 229-236, 2006.
- SAWYER, C. N.; McCARTY, P. L.; PARKIN, G. F. *Chemistry for sanitary engineers*. 4^ª 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
- Natural And Anthropic Influence On The Quality Of Groundwater From Public Supply Wells In The Urban Area Of Marilia (SP)***
- ABSTRACT***
- This work evaluated the natural and anthropogenic influences on the quality of groundwater from public*

supply wells in the urban area of Marília, São Paulo State. Sixteen sampling points were established in the Adamantina Aquifer, Bauru Aquifer System, analyzing the following parameters: electrical conductivity, temperature, pH, total suspended solids, HCO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , Cl^- , F^- , $N-NO_3^-$, Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Si^{4+} , Fe^{3+} and Al^{3+} . The results indicated that the groundwater in the urban area of Marília has a slightly acid pH and low conductivity, with the ionic composition presenting a low cation and anion concentration and is classified as soft water and calcium-bicarbonated water. Natural sources of elements/compounds can be attributed to the dissolution of carbonates during the water/rock interaction, controlling pH, alkalinity and electrical conductivity, and hydrolysis of other mineral constituents of sedimentary rocks from Adamantina Formation, with the exception of quartz. High concentrations of $N-NO_3^-$ found in some public supply wells in urban Marilia were due to sewage.

Key-words: Quality of groundwater, water/rock interactions, anthropogenic sources, Bauru Aquifer System.