

AVALIAÇÃO DA OCORRÊNCIA DE ÍON FLUORETO NAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS DOS AQUÍFEROS TUBARÃO E CRISTALINO, REGIÃO DE SALTO (SP)

Ezaki, S.¹; Hypolito, R.²; Pérez-Aguilar, A.³; Moschini, F.A.⁴; Moura, C.L.⁵; Pugas, M.S.⁶

Resumo

Nos Municípios de Salto e Indaiatuba (SP), foram detectadas concentrações anômalas de fluoreto em águas de 19 poços tubulares profundos, com valores médios de 3,03 mg dm⁻³ e o máximo de 6,95 mg dm⁻³, constituindo restrição ao uso das águas para consumo humano.

Os poços extraem água dos Aquíferos Tubarão (sedimentar, granular) e Cristalino (granítico, fissural) e são utilizados para fins sanitários e/ou em processos industriais.

A fonte de fluoreto no Aquífero Cristalino pode estar associada a fluidos de percolação hidrotermal através de fraturas ou à hidrólise de biotitas ou anfibólios de rochas graníticas. O flúor pode ser fixado em hidroxil-silicatos e hidroxil-alumino-silicatos complexos, substituindo os íons hidroxilas (OH⁻) de anfibólios e de minerais do grupo das micas. Para o Aquífero Tubarão a presença de flúor nas rochas sedimentares pode estar relacionada a argilominerais (esmectita, vermiculita, clorita) pela troca iônica de OH⁻ por F⁻. A liberação dos íons F⁻ para as águas subterrâneas é controlada pela composição mineralógica das formações geológicas, pH, presença de íons colóides complexantes, pelas águas que percolam através dos materiais e o tempo de interação rocha-água.

Abstract

Anomalous concentration of fluoride in groundwater were identified in 19 drilling wells in Salto and Indaiatuba Municipal Districts, São Paulo State, under the average concentration of 3,03 mg dm⁻³ and maximum of 6,95 mg dm⁻³, which constitutes a restriction for the use of water in terms of human consumption. The wells exploit water form Tubarao Aquifer (sedimentary,

¹ Pesquisadora do Instituto Geológico – Secretaria do Meio Ambiente do Estado de São Paulo – Endereço Profissional: Av. Miguel Stéfano, 3900 – Água Funda – CEP 04301-903 São Paulo SP – E-mai: sibezaki@igeologico.sp.gov.br.

² Pós-graduanda do Instituto de Geociências-USP – E-mail: sibezaki@usp.br

³ Professo Titular do Instituto de Geociências-USP, Departamento de Geologia Sedimentar e Ambiental. E-mail: rhypo@igc.usp.br

⁴ Pesquisadora do Instituto Geológico – IG/SMA-SP

⁵ Biólogo; Prefeitura Municipal de Salto

⁶ Pesquisadora do Grupo de Estudos de Recuperação de Ambientes Degradados (GERAD) – Universidade do Grande ABC

⁶ Pós-graduanda do Instituto de Geociências-USP

granular) and Crystalline Aquifer (granitic, fractured), that are destined to sanitary or industrial uses.

The sources of fluoride in Crystalline Aquifer can be related to percolation of hydrothermal fluids through faults or to hydrolysis of biotite and amphiboles from granitic rocks. Fluorine can be fixed to hydroxyl-silicates and complex hydroxyl-aluminosilicates, by substituting hydroxyl (OH-) in amphiboles and mica group minerals. In the Tubarao Aquifer the presence of fluorine in sedimentary rocks can be associated to clay minerals (smectite, vermiculite, chlorite) due to ionic change of OH⁻ to F⁻. The release of F⁻ ion to groundwaters is controlled by mineralogical composition of geological formations, pH, presence of complexing colloidal ion, percolating water and time-residence in the rock-water interaction

Palavras-Chave: Fluoreto; Águas Subterrâneas; Aquífero Tubarão; Aquífero Cristalino

1- INTRODUÇÃO

No Município de Salto constatou-se a ocorrência de teores elevados de íons fluoreto nas águas subterrâneas captadas por alguns poços tubulares profundos de uso restrito e privado. Os poços municipais de abastecimento público de Salto encontram-se desativados e os poços tubulares em funcionamento são utilizados em sua totalidade para fins sanitários, domésticos ou em processo industrial. Na porção sul de Indaiatuba, limítrofe com Salto, há também algumas ocorrências de elevadas concentrações em poços de uso privado.

O limite para ingestão em água potável considerado pela Organização Mundial de Saúde é de 1,5 mg dm⁻³ (WHO, 2006), também adotado pela Portaria Nº 518 do Ministério da Saúde. A ingestão contínua de águas com concentrações elevadas pode acarretar riscos à saúde, como a doença fluorose esquelética ou dentária, sendo esta identificada por leves manchas esbranquiçadas no esmalte do dente até manchas castanhas levando a fratura na estrutura dental; pode também ocasionar mal estar, ânsia, vômitos e até a morte quando associada à toxicidade. Apesar desta problemática deve-se lembrar que a presença de íons fluoreto nas águas é benéfica à saúde bucal, na dosagem de 0,7 mg dm⁻³, podendo variar de 0,6 a 0,8 mg dm⁻³, uma vez que o flúor fortalece o esmalte do dente e inibe sua desmineralização, prevenindo à cárie.

Na Região de Salto os poços profundos ativos extraem água dos Aquíferos Tubarão (de porosidade granular, sedimentar) e Cristalino/Pré-Cambriano (fissural, predominantemente granítico). Os sedimentos do Subgrupo Itararé-Grupo Tubarão pertencentes à Bacia do Paraná estão em contato e sobrepostos aos Granitos de Itu, na borda oeste desta bacia. O teor de íon fluoreto

nestes aquíferos chega a atingir $6,95 \text{ mg dm}^{-3}$ e $3,3 \text{ mg dm}^{-3}$, respectivamente, podendo representar anomalias geoquímicas naturais, associadas à lixiviação de minerais de rochas e solos que contenham flúor em sua estrutura cristalina ou na forma complexada.

Há alguns estudos que discutem a ocorrência e origem dos fluoretos em outras unidades aquíferas do Estado de São Paulo, como no Aquífero Botucatu/Guarani (Fraga 1992; Campos 1993), no Aquífero Taubaté (Vidal 2002). Poucos, entretanto, são os trabalhos que tratam da ocorrência e comportamento de flúor nas águas dos Aquíferos Tubarão e Cristalino no Estado, devendo ser citados os de Pinheiro *et al* (1965) e o de Ribeiro (1992) na Região de Pereiras (SP). O primeiro autor registrou resultados analíticos de flúor em água de poços com variação de $0,66$ a $6,20 \text{ mg dm}^{-3}$.

Ribeiro (1992) analisou águas de poços na Bacia do Médio Tietê, sendo os fluoretos associados a rochas sedimentares do Subgrupo Itararé ($1,50$ a $5,20 \text{ mg dm}^{-3}$) com destaque para o Município de Pereiras (SP); a Formação Corumbataí - Grupo Passa-Dois (até $10,80 \text{ mg dm}^{-3}$); a sills de diabásio intrusivo no Grupo Tubarão; e a rochas do embasamento Cristalino, em Porto Feliz e Valinhos. A origem do flúor é atribuída a fluidos residuais do magmatismo neoproterozóico ácido e alcalino granítico (instalados em fraturas) e ao magmatismo mesozóico que originou depósitos hidrotermais com soluções residuais com flúor que foram transportadas para as bacias de sedimentação. Os fluoretos ocorrem em águas bicarbonatadas sódicas na maioria dos casos, pobres em cálcio, com pH variando de $8,0$ a $9,2$.

A partir de dados de monitoramento da qualidade das águas subterrâneas a CETESB (2007) estabeleceu Valores de Referência de Qualidade – VRQ que indicam a condição de qualidade natural das águas dos aquíferos do Estado de São Paulo (Tabela 1).

Esta rede de monitoramento abrange 15 poços tubulares no Aquífero Tubarão e 38 no Pré-Cambriano (Cristalino), estando os pontos mais próximos em relação à área de estudo em Elias Fausto e Monte Mor, para o Aquífero Tubarão, e em Valinhos e Jarinu, para o Aquífero Cristalino (Figura 1).

Os valores de referência (VRQ) para fluoreto dos aquíferos Tubarão e Pré-Cambriano são semelhantes e encontram-se em $0,6 \text{ mg L}^{-1}$ e foram estabelecidos com base nos valores do 3º quartil dos dados analíticos obtidos nos períodos de 1998-2000, 2001-2003 e 2004-2006 (Tabela 1).

Analisando dados de alguns poços de monitoramento, para o período de 2004-2006, observa-se grande variação de dados para um poço bem como entre si (Tabela 2). As anomalias de fluoreto que ocorrem na água do poço de Cesário Lange não aparecem quando se avalia o Aquífero Tubarão como um todo.

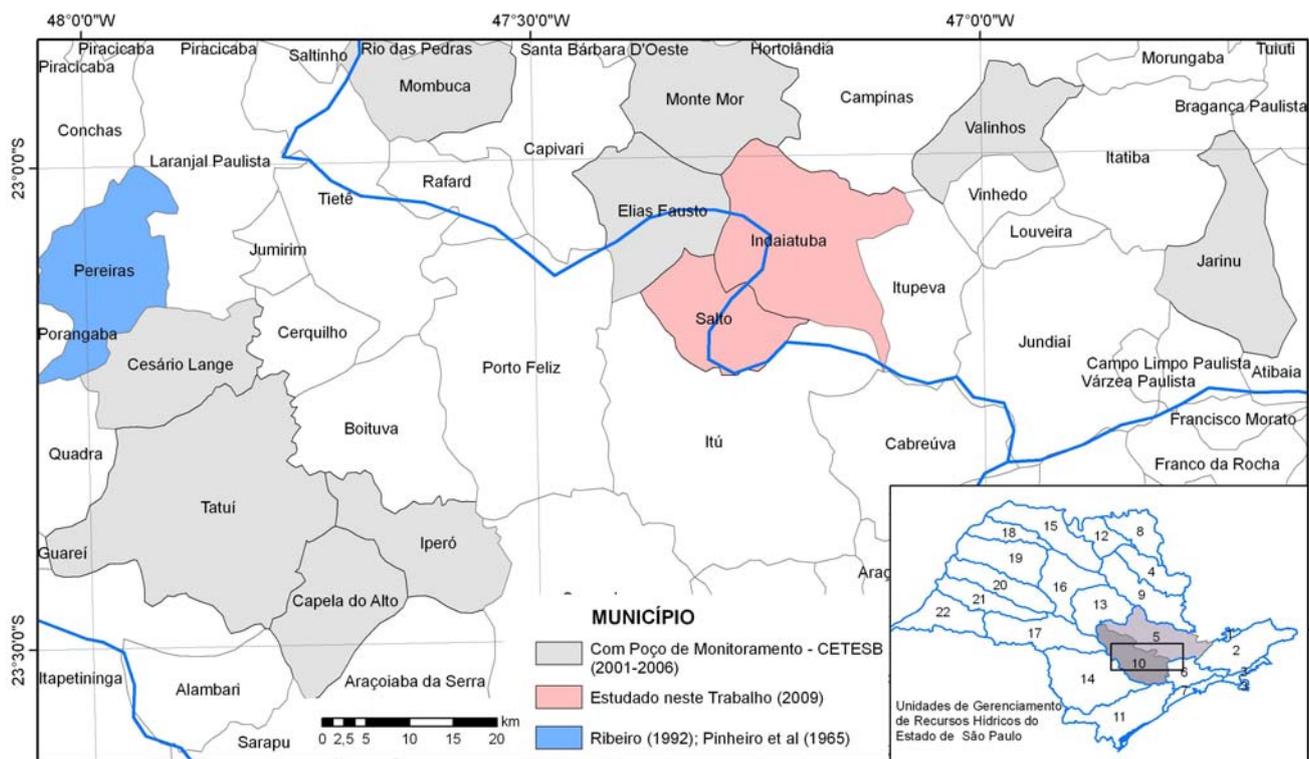


Figura 1. Municípios com dados analíticos de águas de poços de monitoramento ou referentes a estudos hidroquímicos.

Tabela 1. Resultados de qualidade de águas subterrâneas (3º quartil) dos Aquíferos Tubarão e Pré-Cambriano nos períodos 1998-2000, 2001-2003 e 2004-2006.

Parâmetro	Aquífero	VRQ*	Tubarão			Pré-Cambriano			
			Unidade	1998/2000	2001/2003	2004/2006	VRQ*	1998/2000	2001/2003
pH	-	9,0	9,0	8,9	9,0		7,9	7,7	7,5
Condutividade	$\mu\text{S cm}^{-1}$	410	452	407	385	240	251	252	243
Sólidos Totais	mg dm^{-3}	360	331	285	361	190	180	184	204
Dureza Total	mg dm^{-3}	60	60	66	63	90	82	102	81
Alcalinidade Bicarbonato	$\text{mg dm}^{-3} \text{CaCO}_3$	150	156	150	173	105	98	104	99
Alcalinidade Carbonato	$\text{mg dm}^{-3} \text{CaCO}_3$	<2,0	17,0	2,0	2,0	<2,0	0	0	<2
Alcalinidade Hidróxido	$\text{mg dm}^{-3} \text{CaCO}_3$	<2,0	0	0	2	<2,0	0	0	<2
Alumínio	mg dm^{-3}	0,04	0,035	0,03	0,04	0,07	0,02	0,04	0,09
Cálcio	mg dm^{-3}	18,5	18,7	22,9	18,4	28,5	30	32	25,1
Cloreto	mg dm^{-3}	10,0	16,2	16,3	10,2	5,0	3,6	4,4	4,6
Ferro Total	mg dm^{-3}	0,12	<0,12	0,02	0,07	0,12	<0,12	0,07	0,1
Fluoreto	mg dm^{-3}	0,6	0,8	0,55	0,56	0,6	0,7	0,65	0,68
Magnésio	mg dm^{-3}	4,0	3,35	3,85	3,9	5,5	5,36	6,3	5
Manganês Total	mg dm^{-3}	0,02	<0,009	0,003	0,03	0,03	0,009	0,0012	0,01
Potássio	mg dm^{-3}	2,0	2,5	2,4	2,1	2,5	3,2	3,0	2,3
Sódio	mg dm^{-3}	25,0	103	89	90,3	14,5	16,0	16,0	15,5
Sulfato	mg dm^{-3}	20,0			17,7	10,0			10,5

* VRQ: Valor de Referência de Qualidade

Fonte: CETESB, 2004, 2007.

Tabela 2. Concentração de fluoreto (mg dm^{-3}) em alguns poços de monitoramento da CETESB para o período de 2004-2006.

Aquífero	Tubarão						Pré-Cambriano	
	Município/ período	Capela do Alto – P6 Sabesp	Cesário Lange – P4 Sabesp	Tatuí – P1 Sabesp	Iperó – P4 Sabesp	Elias Fausto – P4 Sabesps	Monte Mor – P3 Sabesp	Valinhos – Poço San Fernando
mar-04	0,94	1,58	0,24	<0,12	1,27	0,95	0,79	0,64
set-04	0,90	1,76	0,25	0,17	<0,05	0,51	0,62	0,59
mar-05	0,92	1,67	0,29	0,12	0,20	0,50	0,5	1,00
set-05	1,00	1,79	0,24	<0,12	0,10	0,50	0,5	0,80
mar-06	1,09	1,33	0,16	<0,12	0,07	0,40	0,5	0,70
set-06	0,60	1,25	0,16	<0,12	0,40	1,00	0,46	0,70
média	0,91	1,56	0,22	0,15	0,41	0,64	0,56	0,74

Fonte: CETESB, 2007.

Foram identificadas anomalias de fluoretos em 16 poços tubulares profundos de Salto e em 3 da porção sul de Indaiatuba. Embora nenhum seja utilizado para abastecimento público, a ocorrência de flúor em poços particulares, normalmente também inviabiliza seu uso para consumo humano.

Desta forma, este trabalho tem como proposta caracterizar os níveis de ocorrência do fluoreto nas águas de poços, bem como pesquisar sua origem, com o intuito de avaliar a qualidade das águas subterrâneas para consumo humano e definir áreas onde deverão ser definidos critérios para sua captação e uso.

2 – OBJETIVO

Este trabalho teve como objetivo avaliar preliminarmente a ocorrência e proveniência de íon fluoreto nas águas profundas de Salto e porção sul de Indaiatuba.

3 – METODOLOGIA

Para avaliação da ocorrência de fluoreto nas águas de poços, foi efetuado um levantamento de dados de análises a partir de relatórios de poços junto ao Departamento de Águas e Energia Elétrica - DAEE e empresas de perfuração atuantes no Estado de São Paulo. As informações analíticas foram catalogadas para compor um banco de dados de 121 poços, dos quais 60 localizam-se me Salto e 61 na porção centro-sul de Indaiatuba. Deste total, somente 62 continham dados de concentração de fluoreto (39 em Salto e 23 em Indaiatuba).

A partir deste banco de dados, também foram selecionados alguns poços tubulares para amostragem, tendo sido escolhidos aqueles localizados em três áreas-piloto, previamente determinadas, abrangidas pelas micro-bacias do Córrego do Ajudante e próximas ao Rio Tietê

(Distrito Industrial Parque do Lago; Condomínio Santa Filomena). Foram coletadas amostras em 31 poços tubulares profundos, todos em funcionamento (Figura 2), e preferencialmente na saída do poço para caixa d'água ou diretamente em torneira do poço.

Os parâmetros analisados em campo foram: Eh (com eletrodos de vidro e combinado de platina, modelo multiline P3 – marca WTW), pH, Temperatura, Condutividade Elétrica e Oxigênio Dissolvido (com eletrodo P3/oxi/cond. WTW) e Alcalinidade conforme metodologia de Hypolito *et al.* (2008).

As amostras foram devidamente acondicionadas em frascos de polietileno (500 mL), preservadas à temperatura inferior a 4°C e encaminhadas para laboratório, onde foram filtradas à vácuo com filtro de acetato 0,45 µm, até 24 h após coleta, e em seguida preservadas com HNO₃ concentrado (até pH <2 para determinação de cátions; e mantidas em refrigeração para determinação de ânions). Posteriormente, as amostras foram encaminhadas para análise química por Espectrofotometria por Absorção Atômica de Chama – GBC 932B Plus (cátions), Fotometria de Chama – Micronal B262 (Na⁺, K⁺) e Cromatografia Líquida - Dionex-ICS 90 (ânions).

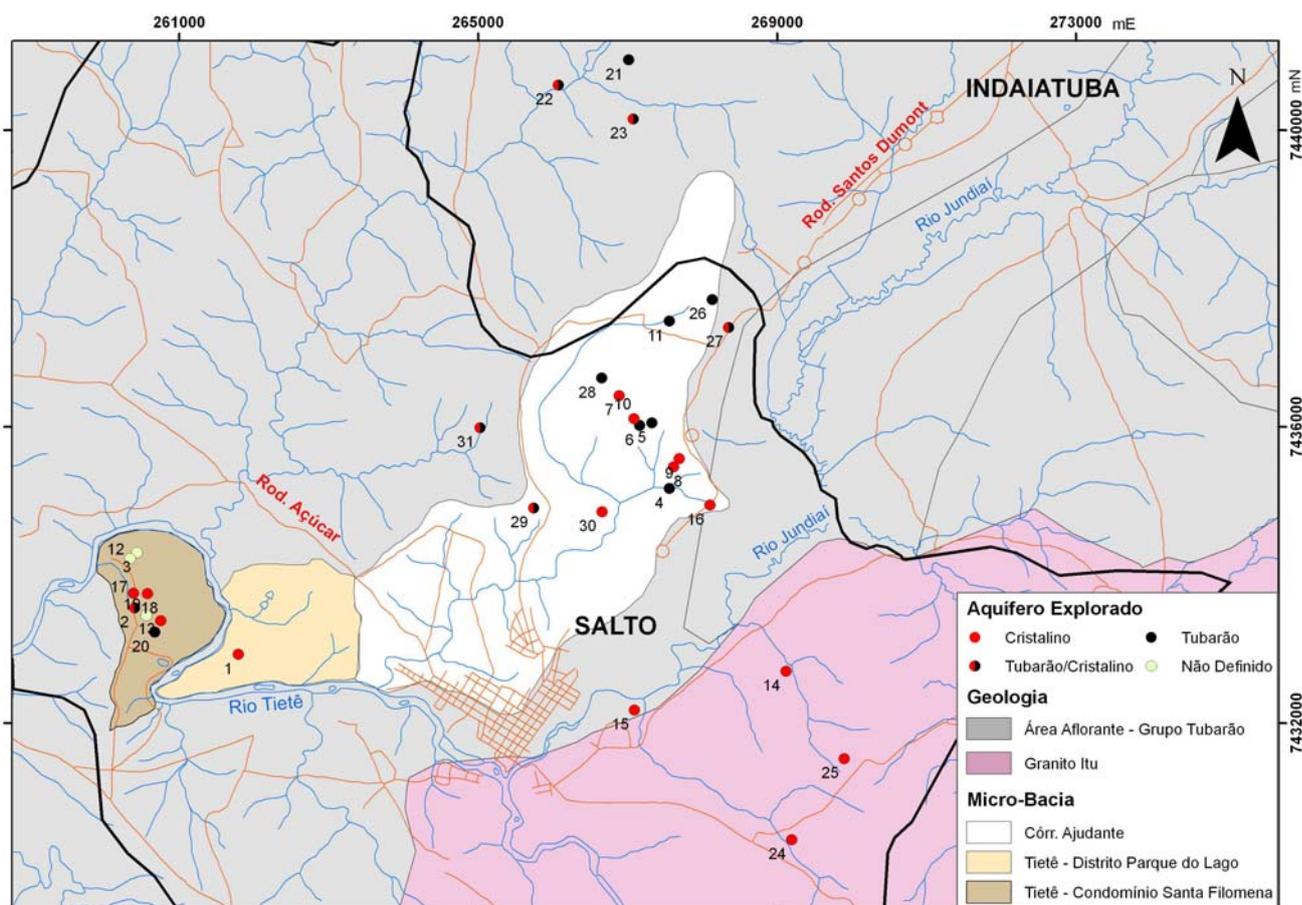


Figura 2. Localização dos poços tubulares onde foram amostradas águas subterrâneas.

Os resultados de concentração de fluoretos em água de poços tubulares foram apresentados a

partir do programa ArcView para representação de sua distribuição na área estudada. A classificação hidroquímica foi obtida a partir dos dados de análise físico-químicas e químicas de águas (íons maiores: Na, K, Ca, Mg, Cl, SO₄, HCO₃+CO₃) tratados pelo programa AquaChem 5.1.

Para investigar a proveniência do flúor nas rochas das unidades geológicas da Região de Salto, foi efetuado reconhecimento geológico da área com coleta de amostras sólidas em afloramentos de superfície (Figura 3). Uma das dificuldades encontradas neste trabalho foi a obtenção de amostragem representativa das rochas sedimentares do Sub-Grupo Itararé, dada sua heterogeneidade e à inacessibilidade de amostras profundas nas proximidades dos poços.

Foi realizada caracterização geoquímica preliminar das rochas para determinação da composição química total por Fluorescência de Raios X (PW2400-Phillips) e mineralógica por Difração de Raios X com radiação Cu K α (X/D5000-Siemens) e análise petrográfica. Os resultados foram comparados com dados obtidos em trabalhos como os de Florêncio (2000) e de Gallembeck (1997). Algumas amostras de siltito, folhelho e arenito encontram-se em fase de análise para suas caracterizações químicas e mineralógicas.

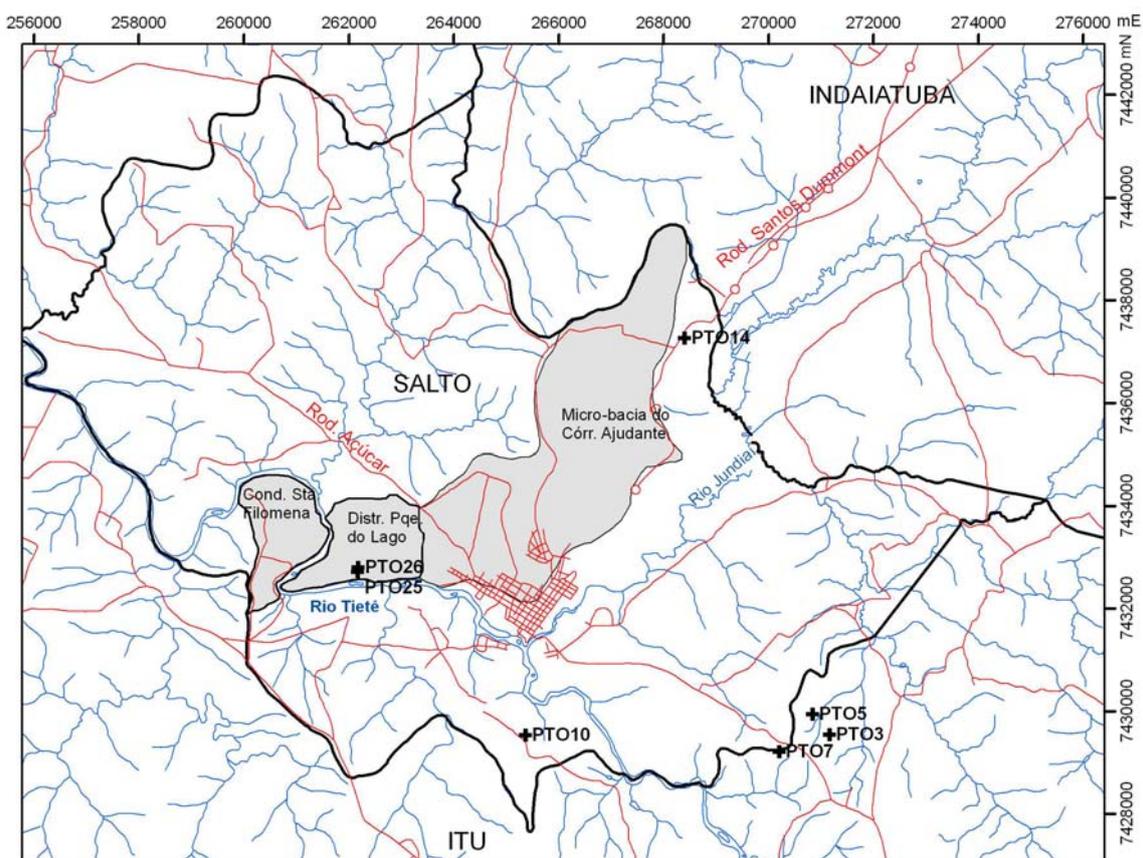


Figura 3. Localização dos afloramentos de coleta de amostras de rocha e sedimento.

4 - RESULTADOS

Para caracterização dos níveis de fluoreto nos poços da área estudada foram utilizados dados de 31 relatórios de poços obtidos nas empresas e resultados de 31 amostras de água coletadas e

analisadas neste trabalho (Tabela 3), considerando poços de Salto e ao sul de Indaiatuba.

Tabela 3. Dados de poços tubulares com resultados analítico de concentração de fluoreto.

Nº Poço	UTME (m)	UTMN (m)	Município	Data da análise	Prof. (m)	F ⁻ (mg dm ⁻³)	pH	Aquífero Explorado	Fonte do dado
1	261.798	7.432.931	Salto	31/03/08	198	2,93	7,30	C	analisado para este trabalho
2	260.410	7.433.558	Salto	02/04/08	172	nd	7,40	TC	analisado para este trabalho
3	260.439	7.434.302	Salto	02/05/07	117	0,06	6,03	ND	analisado para este trabalho
4	267562	7435168	Salto	31/03/08	65	0,68	7,61	T	analisado para este trabalho
5	267329	7436052	Salto	31/03/08	200	4,46	8,10	T	analisado para este trabalho
6	267167	7436017	Salto	31/03/08	216	4,25	7,98	T	analisado para este trabalho
7	266.892	7.436.420	Salto	03/05/07	300	0,07	6,46	C	analisado para este trabalho
8	267621	7435457	Salto	31/03/08	160	2,5	7,39	C	analisado para este trabalho
9	267695	7435568	Salto	01/04/08	182	3,31	7,38	C	analisado para este trabalho
10	267089	7436108	Salto	02/04/08	54	nd	6,93	C	analisado para este trabalho
11	267.566	7.437.427	Salto	03/05/07	150	0,29	7,16	T	analisado para este trabalho
12	260348	7434223	Salto	14/08/07	80	1,95	9,89	ND	analisado para este trabalho
13	260762	7433382	Salto	03/04/08	300	1,06	7,97	C	analisado para este trabalho
14	269.124	7.432.704	Salto	01/04/08	175	1,86	6,36	C	analisado para este trabalho
15	267.098	7.432.181	Salto	01/04/08	142	0,71	6,48	C	analisado para este trabalho
16	268108	7434943	Salto	02/04/08	450	1,08	6,33	C	analisado para este trabalho
17	260393	7433757	Salto	02/04/08	138	nd	6,58	C	analisado para este trabalho
18	260580	7433750	Salto	02/04/08	120	2,67	6,32	ND	analisado para este trabalho
19	260565	7433455	Salto	03/04/08	138	nd	7,20	ND	analisado para este trabalho
20	260680	7433229	Salto	03/04/08		1,95	7,45	T	analisado para este trabalho
21	267020	7440950	Indaiatuba	15/05/08	150	3,74	7,84	T	analisado para este trabalho
22	266080	7440610	Indaiatuba	15/05/08	150	1,27	6,87	TC	analisado para este trabalho
23	267080	7440150	Indaiatuba	15/05/08	167	nd	6,88	TC	analisado para este trabalho
24	269200	7430430	Salto	21/11/08	40	nd	5,19	C	analisado para este trabalho
25	269905	7431525	Salto	21/11/08	160	0,71	6,87	C	analisado para este trabalho
26	268137	7437717	Salto	21/11/08	150	0,07	7,61	T	analisado para este trabalho
27	268359	7437340	Salto	21/11/08	276	0,91	8,06	TC	analisado para este trabalho
28	266659	7436658	Salto	21/11/08	175	0,54	7,27	T	analisado para este trabalho
29	265746	7434903	Salto	21/11/08	170	3,58	7,94	TC	analisado para este trabalho
30	266663	7434854	Salto	21/11/08	180	3,14	7,87	C	analisado para este trabalho
31	265031	7435988	Salto	21/11/08	282	6,95	8,56	TC	analisado para este trabalho
32	269600	7445800	Indaiatuba	24/11/80	150	nd	6,60	C	compilado de relatório
33	268983	7439290	Indaiatuba	15/09/04	111	0,01	5,87	C	compilado de relatório
34	274.000	7.446.300	Indaiatuba	21/06/01	192	0,10	8,60	T	compilado de relatório
35	273190	7442240	Indaiatuba	-	267	0,10	6,53	TC	compilado de relatório
36	277700	7446250	Indaiatuba	01/04/03	135	0,13	7,30	TC	compilado de relatório
37	263916	7436752	Salto	16/12/03	186	0,13	6,70	TC	compilado de relatório
38	266680	7445780	Indaiatuba	13/09/02	150,0	0,15	6,40	T	compilado de relatório
39	276530	7440510	Indaiatuba	31/10/03	250,0	0,15	7,28	C	compilado de relatório
40	272.000	7.446.030	Indaiatuba	27/04/05	104,0	0,17	7,39	T	compilado de relatório
41	273700	7442050	Indaiatuba	26/07/79	102	0,20	6,50	C	compilado de relatório
42	272.520	7.440.550	Indaiatuba	09/11/04	228	0,20	7,50	TC	compilado de relatório
43	269077	7439286	Indaiatuba	21/06/04	144	0,27	8,10	T	compilado de relatório
44	272.380	7.440.660	Indaiatuba	22/10/04	190,0	0,32	7,80	T	compilado de relatório
45	269280	7438020	Indaiatuba	24/09/02	96,0	0,33	7,80	T	compilado de relatório
46	277520	7442650	Indaiatuba	09/04/03	91,0	0,37	6,70	C	compilado de relatório
47	269705	7439822	Indaiatuba	28/04/97	150	0,50	7,80	TC	compilado de relatório
48	269834	7439762	Indaiatuba	28/04/97	150	0,67	7,40	TC	compilado de relatório
49	274850	7443500	Indaiatuba	18/12/80	150	0,80	8,40	TC	compilado de relatório
50	266290	7431620	Salto	06/11/01	130	0,82	6,05	C	compilado de relatório
51	266517	7432041	Salto	06/11/01	120	0,94	6,64	C	compilado de relatório
52	266455	7431819	Salto	06/11/01	124	0,97	6,62	C	compilado de relatório
53	269.124	7.432.704	Salto	06/11/01	175	1,12	6,36	C	compilado de relatório
54	266389	7432863	Salto	06/11/01	120	1,40	6,78	C	compilado de relatório
55	267230	7432201	Salto	06/11/01	150	1,64	6,91	C	compilado de relatório
56	266480	7431470	Salto	11/06/96	152	1,83	7,50	C	compilado de relatório
57	266300	7431800	Salto	11/06/96	130	1,85	7,30	C	compilado de relatório
58	267.419	7.430.794	Salto	17/06/08	270	1,91	6,60	C	compilado de relatório
59	267.490	7.436.010	Salto	26/10/07		3,10	8,00	ND	compilado de relatório
60	270980	7440500	Indaiatuba	01/08/77	112	4,00	6,80	T	compilado de relatório
61	277280	7445450	Indaiatuba	31/01/03	93	nd	6,60	T	compilado de relatório
62	269720	7438800	Indaiatuba	12/11/03	258	nd	7,90	TC	compilado de relatório

nd: não detectado

Aquífero Explorado: C-Cristalino; TC: Misto - Tubarão/Cristalino; T: Tubarão; ND: Não Definido

Analisando os teores de fluoreto de 62 poços tubulares de Salto e a sul de Indaiatuba, 30,6% apresentaram valores acima de 1,50 mg/L, que corresponde ao limite de potabilidade estabelecido pelo Ministério da Saúde (Portaria N° 518, de 25/03/2004). A concentração média de fluoreto é de 1,39 mg dm⁻³, a mediana é 0,87 mg dm⁻³ e o 3° quartil apresenta valor 1,94mg dm⁻³, e o máximo detectado atingiu 6,95mg dm⁻³. O teor médio de F⁻ para os Aquíferos Tubarão, Cristalino e Misto (Tubarão/Cristalino) são muito próximos: 1,42 mg dm⁻³ (n=16 poços); 1,33 mg dm⁻³ (n=28 poços); 1,38 mg dm⁻³ (n=14 poços), respectivamente.

O valor médio do pH das águas dos 62 poços com dados de concentração de F⁻ é de 7,19. Considerando os 19 poços com teor de fluoreto acima de 1,5 mg/L, o pH médio da água apresenta-se mais elevado, 7,55. A profundidade média destes 19 poços é de 172 m, variando de 80 a 282 m.

A distribuição espacial dos poços e a variação das concentrações de fluoreto foram representadas na Figura 4.

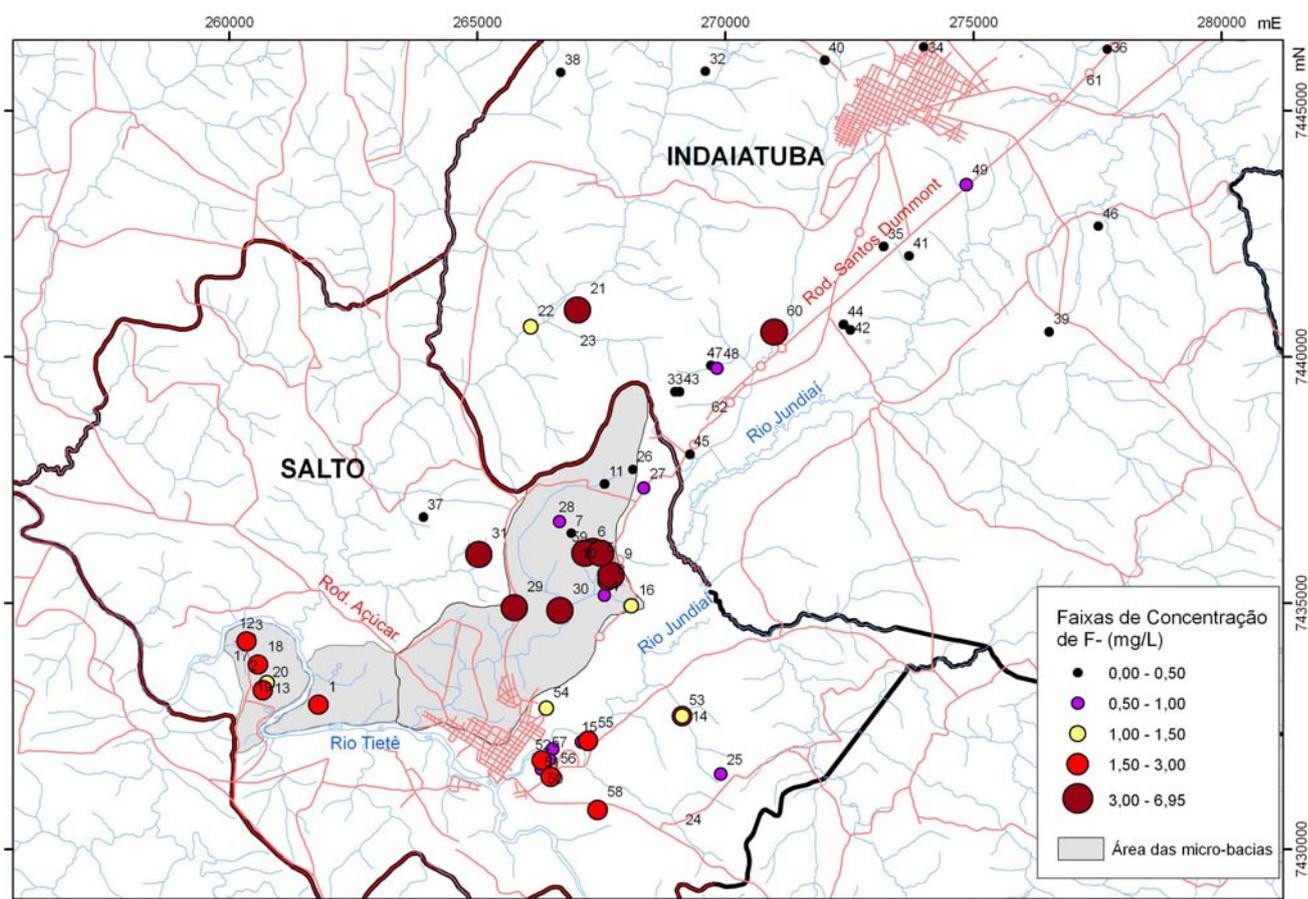


Figura 4. Concentração de fluoreto em poços tubulares de Salto e sul de Indaiatuba (SP).

Foram constatados pelo menos três focos de concentrações anômalas de fluoreto: a sudoeste, no Condomínio Santa Filomena (poços n^{os} 13; 18; 20) e Distrito Industrial Parque do Lago (poço n^o 1), separados pelo Rio Tietê; na porção centro-norte de Salto, próximo do limite com Indaiatuba, no

Distrito Industrial Tranquili Gianinni (poços n^{os} 5; 6; 8; 9) e arredores (poços 29; 30; 31); e na porção sudoeste de Salto, onde afloram granitos (poços n^{os} 55; 56; 57; 58).

As concentrações mais elevadas de fluoreto estão associadas aos sedimentos do Subgrupo Itararé, nos poços que extraem água do Aquífero Tubarão ou nos poços mistos (Tubarão/Cristalino). Há poços que extraem água somente do Aquífero Cristalino, mas têm cobertura sedimentar do Subgrupo Itararé, mesmo que pouco espessa, que pode exercer influência sobre suas características hidroquímicas. Nestes casos, é difícil avaliar a qual rocha a origem do flúor está associada de forma predominante.

Os resultados das análises físico-químicas das águas dos poços demonstram correlação entre as concentrações de fluoreto e valores de pH (7,5-8,5), associados a águas bicarbonatadas ou sulfatadas com consideráveis concentrações de sódio (Tabela 4).

Tabela 4. Caracterização físico-química preliminar de águas de poços tubulares de Salto.

Nº Poço	Prof.	CE	pH	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	F ⁻	Alc HCO ₃ ⁻	Na ⁺	Ca ²⁺	Classificação das Águas	Aquífero Explorado
	m	µS cm ⁻¹		mg dm ⁻³	mg dm ⁻³	mg dm ⁻³	mg dm ⁻³ CaCO ₃	mg dm ⁻³	mg dm ⁻³		
24	40	69	5,19	7,6	0,2	nd	15,0	6,3	0,1	Na-K-HCO3-Cl-NO3	C
10	54	207	6,93	nd	nd	nd	115,2	17,8	15,6	Ca-Na-Mg-HCO3	C
17	138	502	6,58	3,9	15,1	nd	130,2	27,6	20,0	Na-Ca-HCO3	C
15	142	430	6,48	7,7	13,3	0,71	210,3	18,1	60,0	Ca-HCO3	C
8	160	432	7,39	20,9	82,2	2,5	145,2	69,3	15,0	Na-HCO3-SO4	C
25	160	124	6,87	0,5	1,3	0,71	50,1	12,4	3,0	Na-Mg-HCO	C
14	175	244	6,36	nd	nd	1,86	95,1	16,8	18,8	Ca-Na-HCO3	C
30	180	337	7,87	2,4	14,0	3,14	215,3	59,9	13,9	Na-HCO3	C
9	182	367	7,38	15,9	68,4	3,31	180,2	74,2	18,0	Na-HCO3-SO4	C
1	198	1302	7,3	108,0	555,0	2,93	100,1	164,1	144,0	Ca-Na-SO4	C
7	300	109	6,46	0,3	0,3	0,07	70,1	7,5	4,3	Na-Mg-Ca-HCO3	C
13	300	243	7,97	nd	nd	1,06	140,2	32,2	16,6	Na-Ca-HCO3	C
16	450	375	6,33	4,0	nd	1,08	240,3	54,3	31,0	Na-Ca-HCO3	C
12	80	822	9,89	64,2	258,9	1,95	25,0	140,9	28,9	Na-SO4-Cl	ND
3	117	123	6,03	4,0	0,6	0,06	55,1	7,9	5,4	Mg-Na-Ca-HCO3	ND
18	120	1474	6,32	125,0	590,0	2,67	35,0	166,0	108,0	Na-Ca-SO4-Cl	ND
19	138	252	7,20	5,0	24,8	nd	120,2	13,2	25,5	Ca-Na-HCO3-SO4	ND
4	65	285	7,61	nd	7,8	0,68	210,3	30,5	21,0	Na-Ca-HCO3	T
11	150	290	7,16	9,9	40,1	0,29	100,1	24,8	15,3	Na-Ca-Mg-HCO3-SO4	T
21	150	322	7,84	23,9	44,6	3,74	80,1	71,9	3,0	Na-HCO3-SO4-Cl	T
26	150	215	7,61	0,2	1,5	0,07	170,2	9,6	10,9	Mg-Ca-HCO3	T
28	175	241	7,27	1,6	4,9	0,54	145,2	36,4	5,5	Na-HCO3	T
5	200	331	8,1	13,2	49,9	4,46	115,2	53,1	13,4	Na-Ca-HCO3-SO4	T
6	216	314	7,98	9,1	40,4	4,25	115,2	46,2	15,2	Na-Ca-HCO3-SO4	T
20	-	856	7,45	70,0	288,0	1,95	70,1	102,0	53,1	Na-Ca-SO4-Cl	T
22	150	196	6,87	2,6	10,5	1,27	105,1	20,1	15,8	Na-Ca-HCO3	TC
23	167	158	6,88	nd	nd	nd	85,1	9,6	17,1	Ca-Na-Mg-HCO3	TC
29	170	361	7,94	7,7	74,3	3,58	95,1	61,6	17,1	Na-Ca-HCO3-SO4	TC
2	172	261	7,4	nd	nd	nd	165,2	12,8	27,0	Ca-Mg-HCO3	TC
27	276	313	8,06	5,2	25,5	0,91	225,3	65,5	5,3	Na-HCO3	TC
31	282	293	8,56	7,2	10,6	6,95	140,2	71,1	3,3	Na-HCO3	TC

nd: não detectado

Aquífero Explorado: C-Cristalino; TC: Misto - Tubarão/Cristalino; T: Tubarão; ND: Não Definido

Em geral, as águas dos poços classificam-se como bicarbonatadas cálcicas ou magnesianas, bicarbonatadas sódicas, podendo ocorrer águas cloretadas ou sulfatadas sódicas (Tabela 4). As águas dos Aquíferos Cristalino e Tubarão, apresentam valores de pH e de condutividade elétrica com médias respectivas de 6,85 e 7,62 e 364,7 $\mu\text{S cm}^{-1}$ e 316,86 $\mu\text{S cm}^{-1}$.

A presença e predomínio de sódio nas águas subterrâneas de Salto podem estar associados à hidrólise de plagioclásio e feldspatos. Baixas concentrações de Ca^{2+} na água devem-se à precipitação e/ou troca iônica (com Na^+) em argilominerais presentes em fraturas dos granitos (Gascoyne 2004) ou nos sedimentos.

A fonte de fluoreto no Aquífero Cristalino pode estar associada a fluidos de percolação hidrotermal ou hidrólise de biotitas ou anfibólios de rochas graníticas. O flúor pode ser fixado em hidroxil-silicatos e hidroxil-alumino-silicatos complexos, substituindo os íons hidroxilas (OH^-) de anfibólios (exemplo: Hornblenda – $\text{Ca}_2\text{Na}(\text{Mg},\text{Fe})^{4+}(\text{Al},\text{Fe},\text{Ti})^{3-}\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{O},\text{OH})$) e minerais do grupo das micas (biotita - $\text{K}(\text{Mg},\text{Fe})_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ e muscovita - $\text{K}(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_8$) (Goldschmidt 1977 apud Andreazzini *et al* 2005; Fraga 1992; Chae *et al.* 2007).

A presença de minerais ferromagnesianos ricos em flúor em rochas graníticas nesta área foi caracterizada por Gallemebeck (1997). Os anfibólios são escassos, predominando biotitas, que são da série annita-siderofilita (ricas em ferro) e pertencem a rochas subalcalinas. O teor médio (mínimo-máximo) de flúor em cristais de biotita da Intrusão Salto é de 0,96% (0,22-1,33%).

O mineral fluorita nos granitos poderia ser outra fonte de flúor, mas por sua solubilidade em água ser baixa e a taxa de dissolução lenta, acredita-se que elevadas concentrações de fluoreto estejam mais associadas à dissolução de biotita, que contém F^- nos sítios OH^- dos octaedros (Chae *et al* 2007). A fluorita e apatita ocorrem como minerais-traço nas amostras graníticas analisadas.

A Tabela 5 apresenta sucintamente a caracterização geoquímica preliminar de algumas amostras de granito e de rochas sedimentares do Subgrupo Itararé coletadas da área de estudo (Figura 3), em comparação a dados pré-existentes.

As rochas sedimentares do Subgrupo Itararé, especialmente os folhelhos e siltitos apresentaram em algumas amostras, teores consideráveis de flúor total em sua composição (Tabela 5). A presença do flúor deve estar associada às frações mais finas das rochas, uma vez que não foram detectados minerais como apatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$) e fluorita (CaF_2). Florêncio (2000) associou a presença do flúor a argilominerais esmectita de amostras de argilito e ritmito estudadas em Indaiatuba.

Os resultados de difração de Raios X das amostras analisadas indicam a presença de emectita ($(\text{Al},\text{Mg})_8(\text{Si}_4\text{O}_{10})_3(\text{OH})_{10}.12\text{H}_2\text{O}$), vermiculita ($(\text{Ca},\text{Mg})_{0,3}(\text{Mg},\text{Fe},\text{Al})_{3,0}(\text{Al},\text{Si})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_4.8\text{H}_2\text{O}$), clorita ($(\text{Fe},\text{Mg})_3(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2(\text{Mg},\text{Fe})_3(\text{OH})_6$), caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) nos sedimentos do Subgrupo Itararé, em Salto (SP).

Tabela 5. Composição mineralógica e química de amostras de rocha da área estudada.

Local	Amostra	Descrição	Mineralogia	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	FeO	H ₂ O	F
				%												ppm
Salto	Galembeck (2001) SA-3	granito - fácies sienogranítica	Quartzo, feldspato potássico, plagioclásio, biotita, acessórios: magnetita, titanita;	72,44	13,24	0,07	0,45	1,13	3,74	5,32	0,38	0,08	1,00	1,10	0,53	-
PTO7 Salto	IND-6	porfiróide rapakivi, rósea	traços: zircão, fluorita, clorita	72,83	13,34	0,04	0,45	1,12	3,63	5,26	0,37	0,09	1,90	-	0,56	975
PTO5 Salto	5E			72,75	12,96	0,047	0,50	1,07	3,48	5,03	0,39	0,092	2,05	-	0,80	1405
Salto	Galembeck (2001) SA-4	granito - fácies sienogranítica	qtzo, feld-K, plag. biot, acessórios: magnetita, titanita;	74,09	12,92	0,06	0,41	0,92	3,55	5,21	0,34	0,06	0,93	0,96	0,51	-
PTO10 Salto	PTO-10	porfiróide rapakivi, vermelha	traços: zircão, clorita, pirita, apatita, calcita	75,38	12,23	0,035	0,22	0,60	3,49	5,12	0,20	0,04	1,25	-	0,70	1104
PTO3 Salto	3D			71,69	13,22	0,052	0,60	1,16	3,33	5,43	0,47	0,11	2,38	-	0,78	1878
PTO 25 Salto	PAS-4e	folhelho cinza esverdeado	Qtzo, feld, mica; argila: caulín, hemat; illita, verm, interestratificado	52,4	18,8	0,062	3,95	1,08	0,47	4,94	0,92	0,294	10,5	-	7,02	1227
PTO 26 Salto	PAS-5b	siltito cinza claro	Qtzo, feld; argila: caul, mica, esmec, clorita, dolomita.	70,8	11,8	0,04	2,15	1,55	2,58	2,71	0,6	0,15	3,42	-	4,02	839
PTO 14 Salto	2Ae	argila maciça ocre	Mica; caulinita; esmectita; goethita	64,7	18	0,01	1,2	0,13	0,08	2,88	0,86	0,12	5,71	-	6,39	1097
Indaia tuba	Florêncio (2000)	Argilito amarelo	Qtzo, caul, illita, esmectita, clorita, interestra-tificado.,	71,06	14,55	0,04	0,93	0,08	0,07	2,4	0,77	0,08	4,26	0,6	6,0	390
Indaia tuba	Florêncio (2000)	Ritmito cinza	feld, hematita ou goethita	64,3	15,59	0,06	2,09	0,1	0,5	3,79	0,78	0,17	6,15	0,7	5,92	450

O íon fluoreto apresenta carga e raio iônico (1,33Å) semelhante ao dos íons hidróxido, podendo ocorrer substituição entre si nas estruturas minerais, como em argilominerais (montmorilonita, caulinita, clorita e glauconita), favorecendo a formação de complexos com vários cátions e algumas espécies minerais de baixa solubilidade (Hem 1989 *apud* WHO 2006).

Este processo e capacidade de troca iônica de OH⁻ por F⁻ nos materiais dos aquíferos pode explicar as concentrações de fluoreto nas águas, como sendo um fator controlador. Ampabire *et al* (1997 *apud* Andreazzini *et al* 2005) indicam outros fatores que podem exercer influência sobre a lixiviação e adsorção do flúor são temperatura, pH, presença de íons e colóides complexantes, solubilidade dos minerais que contêm flúor, tamanho e tipo de formações geológicas percoladas pelas águas e tempo que as águas estão em contacto com uma formação particular.

5 – CONSIDERAÇÕES

O estudo hidrogeoquímico dos Aquíferos Tubarão e Cristlino no Município de Salto encontra-se em fase de desenvolvimento, tendo como um de seus objetivos caracterizar os níveis de fluoreto nas águas e definir a origem das anomalias geoquímicas.

Foram efetuadas análises hidroquímicas para determinação dos teores de fluoreto, classificação das águas e correlações preliminares com o tipo de aquífero e a geoquímica de interação rocha-água.

A presença de flúor nas águas foi interpretada como ocorrência natural associada à mineralogia das rochas sedimentares e graníticas da região, com teores mais elevados no Aquífero Tubarão em relação ao Cristalino. O teor médio ($1,39 \text{ mg dm}^{-3}$) de fluoreto e aquele referente ao 3º quartil ($1,94 \text{ mg dm}^{-3}$) ultrapassam os valores de referência VRQ estabelecidos pela CETESB ($0,60 \text{ mg dm}^{-3}$) para os aquíferos analisados.

Pelo levantamento das fontes potenciais de contaminação, basicamente do ramo industrial de maior impacto, não foram identificadas, até o presente, atividades que tenham acarretado elevação dos teores de fluoreto em águas subterrâneas. As atividades cerâmicas existentes na região encontram-se afastadas da área de amostragem de águas, mas também não foram descartadas como fontes potenciais de flúor para as águas.

6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANDREAZZINI, M.J.; FIGUEIREDO, B.R.; LICHT, O.A.B. 2005. *Geoquímica do Flúor em Águas e Sedimentos Fluviais da Região de Cerro Azul, Estado do Paraná: Definição de Áreas de Risco para Consumo Humano*. In: WORKSHOP INTERNACIONAL DE GEOLOGIA MÉDICA – 2005. p. 118-125. (Disponível em: www.cprm.gov.br/publique/media/geo_med18.pdf)
- CAMPOS, H.C.N.S. 1993. Caracterização e cartografia das províncias hidrogeoquímicas do Estado de São Paulo. Tese de Doutorado. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 177p.
- CETESB-Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. 2004. Relatório de qualidade das Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo 2001 - 2003 - São Paulo : CETESB, 2004. (Série Relatórios/CETESB, ISSN 0103-4103).
- CETESB-Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. 2007. Relatório de Qualidade das Águas Subterrâneas do Estado de São Paulo 2004-2006: CETESB, 2007. (Disponível no site www.cetesb.sp.gov.br).
- CHAE, GI-T.; YUN, S.T.; MAYER, B.; KIM, K.H.; KIM,S.Y.; KWON, J.K.; KIM,K.; KOH, Y. 2007. Fluorine geochemistry in bedrock groundwater of South Korea. *Science of the Total Environment*, 385, p. 272-283.
- DAEE – Departamento de Águas e Energia Elétrica. 1981a. *Estudo de Águas Subterrâneas. Região Administrativa 5. Campinas*. São Paulo, DAEE, 2 vol.
- DAEE – Departamento de Águas e Energia Elétrica. 1981b. *Estudo de Águas Subterrâneas. Região*

Administrativa 4. Sorocaba. São Paulo, DAEE, 2 vol.

- FRAGA, C.G. 1992. Origem de Fluoreto em águas subterrâneas dos sistemas aquíferos Botucatu e Serra Geral da Bacia do Paraná. Tese de Doutorado. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, USP-IGC, 178p.
- FLORENCIO, R. V. S. 2000. As argilas do Subgrupo Itararé: potencialidades como matérias primas cerâmicas e como inertizadoras de resíduos industriais. Doutorado (Tese). São Paulo, Instituto de Geociências-USP.
- GALEMBECK, T.M.B. 1997. O Complexo Múltiplo, centrado e plurisserial Itu – SP. Tese de Doutorado, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, 1v., 2 mapas, 374 p.
- GASCOYNE, M. 2004. Hydrogeochemistry, groundwater ages and sources of salts in a granitic batholith on the Canadian Shield, southeastern Manitoba. *Applied Geochemistry*, 19, p. 519-560.
- HYPOLITO, R.; ANDRADE, S.; SILVA, L.H.; NASCIMENTO, S.C. 2008. Alcalinidade - Metodologia para Determinação em Campo. *Analytica*, v. 35, p. 52-61. (Disponível em: http://www.revistaanalytica.com.br/analytica/revista_digital/).
- PINHEIRO, C.E.; CARVALHO, A.C.; VONO, B.G.; ZARAMELLA, A. 1965. Estudo Preliminar sobre o teor de flúor das águas da Região de Pereiras (Estado de São Paulo, Brasil). *Rev. Inst. Méd. Trop. São Paulo*, 1(1t): 228-232, julho-agosto, 1965.
- RIBEIRO, R.G. 1992. Contribuição ao estudo do fluoreto nas águas subterrâneas da Bacia do Médio-Tietê (Região de Piracicaba) – Caracterização e Metodologias propostas para sua extração. Mestrado (Dissertação). São Paulo, ITc/USP. 151p.
- VIDAL, A.C. 2002. *Estudo hidrogeológico do Aquífero Tubarão na área de afloramento da porção central do Estado de São Paulo*. Tese de Doutorado. Instituto de Geociências e Ciências Exatas – UNESP, Rio Claro, 109p.
- WHO World Health Organization. 2006. *Fluoride in Drinking-water*. World Health Organization titles with IWA Publishing. Printed by TJ International (Ltd), Padstow, Cornwall, UK.

AGRADECIMENTOS

À FAPESP pelo Auxílio à Pesquisa – Processo N° 06/51699-0.

Ao CNPq pelo Projeto N° 473081/2006-7.