

**UNESP – UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA**

Instituto de Geociências e Ciências Exatas

**Campus de Rio Claro (SP)**

**AVALIAÇÃO DAS OCORRÊNCIAS DE NITRATO E  
FLUORETO NAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS DO ESTADO  
DE SÃO PAULO**

**MILENA CÁSSIA BALERINE DA SILVA**

Orientador: Prof. Dr. Chang Hung Kiang

Co-orientador: Dr. Didier Gastmans

*Monografia apresentada à Comissão do Trabalho de Conclusão do Curso de Geologia do Instituto de Geociências e Ciências Exatas – UNESP, Campus de Rio Claro, como parte das exigências para o cumprimento da disciplina Trabalho de Conclusão de Curso no ano letivo de 2011.*

Rio Claro – SP

2011

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Instituto de Geociências e Ciências Exatas

Campus de Rio Claro

Milena Cássia Balerine da Silva

**Avaliação das ocorrências de nitrato e fluoreto nas águas  
subterrâneas do Estado de São Paulo**

Trabalho de Formatura apresentado ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – Campus de Rio Claro, para obtenção do grau de Geóloga.

**Orientador:** Prof. Dr. Chang Hung Kiang

**Co-orientador:** Dr. Didier Gastmans

551.49 Silva, Milena Cássia Balerine da  
S587a Avaliação das ocorrências de nitrato e fluoreto nas águas  
subterrâneas do Estado de São Paulo / Milena Cássia Balerine  
da Silva. - Rio Claro : [s.n.], 2011  
50 f. : il., figs., gráfs., tabs., quadros

Trabalho de conclusão de curso (bacharelado - Geologia) -  
Universidade Estadual Paulista, Instituto de Geociências e  
Ciências Exatas

Orientador: Chang Hung Kiang  
Co-Orientador: Didier Gastmans

1. Águas subterrâneas. 2. Contaminação. I. Título.

Milena Cássia Balerine da Silva

**Avaliação das ocorrências de nitrato e fluoreto nas águas subterrâneas do Estado de São Paulo**

Trabalho de Formatura apresentado ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – Rio Claro, como requisito para obtenção do grau de Geóloga.

Comissão Examinadora

---

Prof. Dr. Chang Hung Kiang, IGCE – UNESP Rio Claro

---

Ms. Marcia Regina Stradioto, IGCE – UNESP Rio Claro

---

Ms. Elias Hideo Teramoto, IGCE – UNESP Rio Claro

Rio Claro – SP, 18 de Novembro de 2011

Assinatura da aluna

Assinatura do orientador

Dedico este trabalho à minha família e ao meu noivo.

## AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Silvino e Marilda pelo apoio e carinho em todos os momentos da minha vida e por serem meu porto seguro.

Aos meus irmãos, Marina e Pedro, pelo carinho.

Ao amor da minha vida, Igor, por me ajudar sempre a passar por todas as dificuldades com tranquilidade e autoconfiança, além dos momentos cheios de alegria e amor. Amo-te.

Aos Geozelithos por tornar os 5 anos de curso em 5 anos de diversão. Em especial à Juliana (Sakura), pelos pensamentos mirabolantes, à Letícia (Caloi), pelas muitas e muitas risadas e ao Adriano, por compartilhar o vício por animes.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Chang Hung Kiang.

Ao meu co-orientador, Dr. Didier Gastmans. Agradeço muito pela incansável ajuda, paciência e, claro, pela diversão.

Aos colegas de trabalho do Laboratório de Estudo de Bacias (LEBAC), em especial Marcia, Cristiane, Elias, Maria Fernanda, Ariane, Izete e Roger.

Aos 'bixos' e 'bixetes' pela diversão, em especial Patrícia (Seqüela), Marry, Larissa (Polaca), Vanessa (Cabocla), Stefanie (Cremosa), Isabela (Ximbica) e Murilo (Senta).

Aos amigos da Física, Everton (Zóio), Rafael (Peter), Guilherme (Alemão), Eduardo (USB), Vinícius, Rodrigo (Precoce), Tiago (Carunxo), Carol, Taína, Ana, pelas cantorias engraçadas.

Às bibliotecárias da UNESP de Rio Claro, em especial à Cristina, Ângela e Vivian, pela ajuda na padronização deste trabalho.

À Fundação para o Desenvolvimento da UNESP pela bolsa de estudo concedida.

Para finalizar, a todos que me ajudaram e me apoiaram ao longo do curso e não foram citados.

“Stay hungry. Stay foolish.”  
(Informação Verbal<sup>1</sup>)

<sup>1</sup>Citação retirada de um discurso feito por Steve Jobs no ano de 2005 para os formandos da Universidade de Stanford.

## RESUMO

A preocupação com a qualidade das águas subterrâneas tem sido cada vez maior, uma vez que é crescente sua importância no abastecimento público no Estado de São Paulo, e considerando as alterações que a ação antrópica vem promovendo na qualidade natural do recurso. Assim, é de extrema relevância a identificação de focos de contaminação nos aquíferos do Estado de São Paulo. Este trabalho visa avaliar as concentrações de nitrato (como nitrogênio) e fluoreto nos aquíferos do Estado, identificando os locais onde ocorre alteração da qualidade das águas subterrâneas, por meio da comparação das concentrações observadas frente a valores de referência: valor de intervenção (ou valor máximo permitido) e valor de alerta. Para isso, realizaram-se a compilação e a organização dos dados de análises químicas de poços outorgados, inseridos no Sistema de Informações de Águas Subterrâneas (SIDAS), fornecidos pela Divisão de Procedimentos de Outorga (DPO) do Departamento de Água e Energia Elétrica (DAEE). Esse trabalho propiciou a elaboração de uma base de dados composta por 6.860 poços com dados analíticos prontos para interpretação com informações de pH, condutividade elétrica, dureza e concentrações de cloreto, ferro, fluoreto, nitrogênio, nitrato e sólidos totais dissolvidos. Esse banco de dados possui 6.157 poços com dados de concentração de nitrato e 3.316 de fluoreto. A partir dessas informações, foram produzidos mapas de distribuição das concentrações desses elementos, tanto por aquíferos, quanto por Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos (UGRHI), que possibilitaram identificar os locais onde se encontram as maiores concentrações destes compostos. A avaliação realizada permitiu identificar, para o nitrato, a existência de fontes de contaminação provenientes de zonas rural e urbana para o nitrato, concentradas principalmente na região oeste do Estado de São Paulo, área de ocorrência do Sistema Aquífero Bauru, e que podem estar associadas à ocupação urbana. Para o fluoreto observa-se que as maiores concentrações estão ligadas ao Sistema Aquífero Tubarão e ao Aquífero Cristalino, ocorrências essas associadas a fontes naturais, segundo diversos autores, relacionadas à interação de águas alcalinas com biotitas e argilominerais e também à percolação hidrotermal rica em flúor, não descartando a hipótese de contaminação por ação antrópica, uma vez que a área de ocorrência dessas concentrações está associada à região mais industrializada do Estado.

**Palavras-chave:** Nitrato. Fluoreto. Contaminação. Águas subterrâneas. Estado de São Paulo.



## ABSTRACT

Concerns about the quality of groundwater have been continuously rising, considering its importance for the public water supply in the State of São Paulo, and even more due to the impact that anthropic action has been causing to the original quality of that natural resource. It is extremely relevant to identify the contamination focuses along the aquifers of the State of São Paulo. This report aims to evaluate nitrates and fluorides concentrations along the aquifers present in the state, in order to identify places where change in the quality of groundwater is observed, through the comparison between measured concentrations and reference values, such as: “Intervention Value” (maximum allowed value) and “Alert Value” (attention required value). To perform this research, a full compilation and organization has been done on chemical analysis data from the “Sistema de Informações de Águas Subterrâneas - SIDAS”, made available by the “Divisão de Procedimentos de Outorga – DPO” of the “Departamento de Água e Energia Elétrica – DAEE”. This work has made possible the build-up of a database composed by 6,860 wells, with analytical data ready to be interpreted, containing information about water pH, electrical conductivity, hardness and chloride, iron, fluoride, nitrogen, nitrates and total dissolved solids concentrations. This database shows concentration data for nitrates (6,157 wells) and fluoride (3,316 wells). From this information, maps for nitrates and fluorides concentration distributions have been made, by each aquifer and each “Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos – UGRHI”, which has enabled the identification of wells where the concentrations of these chemical compounds exceeds the reference values. Concerning nitrates, these analysis indicated the existence of contamination sources from rural and urban zones, mostly present in the west region of the State of São Paulo, where the Bauru Aquifer System occurs, which may be attributed to urban densification. Concerning fluorides, greatest concentrations have been observed in the Tubarão Aquifer System and Cristalino Aquifer, whose occurrences have been linked to natural sources, according to several researchers, mostly related to the interaction between alkaline water and biotites and clay-minerals, besides fluorine-rich hydrothermal percolation. Anthropic action should not be disregarded, once these occurrences are associated to the most industrialized region in the State of São Paulo.

**Keywords:** Nitrate. Fluoride. Contamination. Groundwater. State of São Paulo.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Domínios hidrogeológicos do Estado de São Paulo .....	18
Figura 2 – Mapa de afloramento das unidades aquíferas do Estado de São Paulo.....	19
Figura 3 - O ciclo do Nitrogênio. ....	27
Figura 4 – Reações químicas que caracterizam a fixação de nitrogênio. ....	27
Figura 5 – Reação química que caracteriza a amonificação.....	28
Figura 6 – Reação química que caracteriza a síntese. ....	28
Figura 7 – Reações químicas que caracterizam a nitrificação.....	28
Figura 8 - Reações químicas características da desnitrificação.....	29
Figura 9 - Distribuição dos poços com análise química – base de dados para a interpretação.....	32
Figura 10 - Distribuição das concentrações de nitrato (como N).....	34
Figura 11 - Municípios com poços cujas águas possuem mais de 10 mg/L de nitrogênio. ....	35
Figura 12 - Municípios com poços cujas águas possuem mais de 0,8 mg/L de flúor. ....	36
Figura 13 - Distribuição das concentrações de fluoreto. ....	37
Figura 14 - Distribuição das concentrações de nitrato (como N) por UGRHI's. ....	38
Figura 15 - Distribuição das concentrações de fluoreto por UGRHI's. ....	39
Figura 16 - Distribuição das concentrações de fluoreto por aquíferos.....	41
Figura 17 - Distribuição das concentrações de nitrato (como N) por aquíferos.....	42

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Distribuição das classes de concentrações de nitrogênio. ....	33
Tabela 2 - Distribuição das classes de concentrações de fluoreto. ....	33
Tabela 3- Relação do número de poços e classes de concentração de nitrato pelos aquíferos do Estado de São Paulo. ....	39
Tabela 4 - Relação do número de poços e classes de concentração de fluoreto pelos aquíferos do Estado de São Paulo. ....	40

## LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Caracterização das unidades litoestratigráficas consagradas do Grupo Bauru. ....	23
Quadro 2 - Fórmulas químicas dos compostos nitrogenados formados pelos diferentes estados de oxidação do nitrogênio.....	26
Quadro 3 - Limites recomendados para a concentração do fluoreto em mg/L.....	31
Quadro 4 - Quantidade de poços por classe de concentração de nitrogênio nas respectivas UGHRI's.....	43
Quadro 5 - Quantidade de poços por classe de concentração de fluoreto nas respectivas UGHRI's.....	44

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	12
2 OBJETIVOS.....	15
3 MÉTODOS E ETAPAS DE TRABALHO .....	16
4 UNIDADES HIDROGEOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO .....	18
4.1 Domínio Cristalino .....	19
4.1.1 Aquífero Cristalino .....	19
4.2 Domínio Sedimentar/Vulcânico .....	20
4.2.1 Aquífero Furnas .....	20
4.2.2 Sistema Aquífero Tubarão.....	20
4.2.3 Aquiclude Passa Dois .....	21
4.2.4 Sistema Aquífero Guarani (SAG) .....	21
4.2.5 Sistema Aquífero Serra Geral.....	22
4.2.6 Sistema Aquífero Bauru .....	22
4.2.7 Aquífero São Paulo.....	23
4.2.8 Aquífero Taubaté.....	24
4.2.9 Aquífero Litorâneo .....	25
5 NITROGÊNIO NAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS .....	26
5.1 O Ciclo do Nitrogênio .....	26
5.2 Fontes de Nitrato nas Águas Subterrâneas .....	29
6 FLUORETO NAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS .....	30
6.1 Fontes de Fluoreto nas Águas Subterrâneas .....	30
6.2 Concentrações de Fluoreto nas Águas de Abastecimento .....	30
7 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	32
8 CONCLUSÕES .....	47
REFERÊNCIAS .....	48

## 1 INTRODUÇÃO

Em função da crescente utilização de recursos hídricos subterrâneos para o suprimento das mais diversas demandas, em detrimento aos recursos hídricos superficiais, devido principalmente à melhor qualidade das águas subterrâneas, atenção especial deve ser dada à sua proteção, face à crescente ação antrópica, que pode modificar a sua qualidade, e ações de controle e restrição ao uso, quando necessárias, vêm sendo tomadas nas mais diversas partes do mundo.

Atualmente um dos principais contaminantes encontrados nas águas subterrâneas é o nitrato, que, em função da sua alta solubilidade e mobilidade, vem sendo detectado em altas concentrações nas águas subterrâneas. Essas ocorrências têm causado preocupações aos administradores dos recursos hídricos em função dos potenciais impactos à saúde humana. A legislação brasileira (Portaria nº 518/04 do Ministério da Saúde) considera a água com teor de nitrato maior que 10 mg/L de nitrogênio ( $\text{N-NO}_3^-$ ) ou 45 mg/L de nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) como imprópria para o consumo humano (BRASIL, 2005).

A toxicidade do nitrato aos seres humanos é decorrente da redução de nitrato para nitrito, reação que ocorre na saliva de humanos de todas as idades, e no trato gastrointestinal de bebês de até três meses de idade. A doença resultante dessa intoxicação é chamada de Metemoglobinemia, que surge quando ocorre a combinação do nitrito com a hemoglobina, produzindo a metemoglobina e resultando no comprometimento da capacidade de transporte de oxigênio no sangue (CANTER, 1997).

Os efeitos dessa doença são reversíveis em humanos de todas as idades, porém, os bebês de até três meses requerem mais cuidado, pois 10% do nitrato ingerido é transformado em nitrito, o que leva ao sofrimento do bebê por falta de oxigênio nas células, fazendo com que sua pele passe a apresentar um tom azulado (doença conhecida como “síndrome do bebê azul”).

Além desse efeito adverso, muitos estudos indicam que a ingestão de nitrito combinada a aminas resulta em câncer em vários órgãos do corpo humano.

As principais fontes de nitrogênio responsáveis pela contaminação das águas subterrâneas estão geralmente associadas à interferência humana, principalmente devido à aplicação de fertilizantes orgânicos e inorgânicos e o uso de sistemas de saneamento *in situ* (BARBOSA, 2005).

Keeney (1986, 1989 Apud CANTER, 1997) apontam para a existência de quatro tipos de fontes de nitrato que podem contaminar as águas subterrâneas, a saber: natural, disposição de resíduos, cultura permanente e agricultura irrigada.

Em países do hemisfério norte, como os Estados Unidos da América (EUA) e os países da comunidade europeia, a preocupação com a contaminação por nitrato das águas subterrâneas é muito maior. Nos EUA é feito o monitoramento da qualidade dessas águas pelo USEPA – United States Environmental Protection Agency, cujas informações são armazenadas em uma base de dados chamada SDWIS/Fed (Safe Drinking Water Information System/Federal version) e disponibilizados para a população através de páginas da internet (eg: <http://water.epa.gov/drink/index.cfm>), além de relatórios anuais entregues na casa do consumidor.

Na Europa os principais problemas estão relacionados ao uso descontrolado de fertilizantes nitrogenados em atividades agrícolas, o que levou diversas organizações, tais como a *France Nature Environnement*, a proporem mudanças no uso desses fertilizantes. Mais de trezentos diferentes programas de ação estão sendo criados na União Europeia. Entre eles destacam-se a proibição do uso de fertilizantes em certos períodos, a minimização da armazenagem de estrume e, também, o estabelecimento de regras que limitam a aplicação de fertilizantes perto de cursos d'água e em encostas, de maneira a reduzir o risco de poluição (UNIÃO EUROPEIA, 2010).

No Brasil há grande preocupação com este tipo de contaminação devido principalmente à falta de saneamento básico nas periferias dos grandes centros urbanos, além da forte presença da agricultura no país, caracterizando as principais fontes desse contaminante nas zonas urbana e rural, respectivamente.

Estudos pontuais referentes às concentrações de nitrato nas águas subterrâneas vêm sendo realizados em alguns municípios do interior do Estado de São Paulo, como Presidente Prudente (PROCEL, 2011), Bauru e Marília, onde foram observadas concentrações desse contaminante acima dos limites permitidos.

Além do nitrato, o fluoreto também é um contaminante muito recorrente nas águas subterrâneas do Estado de São Paulo (CAMPOS, 1993; FRAGA, 1992).

O flúor é o mais leve dos elementos químicos do grupo dos halogênios, e apresenta comportamento distinto nas águas subterrâneas em relação aos outros elementos que constituem esse grupo. Ocorre dissolvido nas águas subterrâneas sob a forma do radical fluoreto (F<sup>-</sup>), não sendo observados outros estados de oxidação. Por possuir raio semelhante

ao do ânion hidroxila ( $\text{OH}^-$ ), pode ocorrer substituindo esse ânion na estrutura de diversos minerais (HEM, 1985).

As fontes naturais de fluoreto nas águas subterrâneas estão relacionadas a vulcanismo e contato entre as águas e rochas ricas em minerais que contém flúor, enquanto que fontes relacionadas à ação antrópica são relacionadas ao escoamento e infiltração de fertilizantes químicos aplicados à agricultura, à descarga de estações de tratamento de esgoto em comunidades abastecidas por água fluoretada e a resíduos industriais (CANADA, 2007).

Em função de sua importância na formação e estrutura de ossos e dentes, o flúor é adicionado à água de consumo humano para auxiliar a prevenção de cáries, porém, em concentrações excessivas, pode causar a fluorose óssea ou dentária. No caso da fluorose óssea, danificam-se os ossos e articulações, e, no caso da fluorose dentária, ocorrem manchas nos dentes de crianças de até 12 anos de idade. Com isso, a fim de evitar tanto a falta, quanto o excesso de fluoreto na água fornecida para o abastecimento público, o Ministério da Saúde definiu limites (mínimo, máximo e ótimo) para o consumo humano.

Uma das maneiras de se reconhecer a existência de ocorrências desses compostos acima dos valores recomendados, com vistas à implantação de medidas de proteção e controle das águas subterrâneas, é por meio da avaliação da distribuição das concentrações desses contaminantes nas unidades hidroestratigráficas que constituem o arcabouço hidrogeológico do Estado, visando a delimitação das regiões com concentrações acima do valor máximo permitido pela legislação brasileira.



## **2 OBJETIVOS**

Este trabalho tem como objetivo avaliar, com base em informações coletadas em base de dados oficiais, a distribuição, ao longo dos aquíferos do Estado de São Paulo, das concentrações de nitrato e fluoreto presentes nas águas subterrâneas, identificando-se áreas onde essas concentrações encontrem-se acima dos valores máximos permitidos, possibilitando apontar possíveis fontes e, conseqüentemente, adotar ações específicas para a proteção destes recursos.

### 3 MÉTODOS E ETAPAS DE TRABALHO

As informações necessárias para a realização desse trabalho foram obtidas junto ao Departamento de Águas e Energia Elétrica do Estado de São Paulo (DAEE) e foram analisadas dentro de um projeto de extensão universitária contratado pelo DAEE, financiado com recursos do Fundo Estadual de Recursos Hídricos (FEHIDRO), intitulado “Projeto de Regionalização de Diretrizes de Utilização e Proteção das Águas Subterrâneas – Etapas I e II – Bacias do Leste e Bacias do Oeste”, o qual está sendo realizado pelos pesquisadores do Laboratório de Estudos de Bacias (LEBAC).

Inicialmente, foi cedida pela DPO – Divisão de Procedimentos de Outorga do DAEE, uma cópia dos dados do Sistema de Informações de Águas Subterrâneas (SIDAS) – banco de dados do Departamento de Águas e Energia Elétrica (DAEE), contendo informações de poços outorgados e cadastrados no Estado de São Paulo, totalizando 17.822 poços. Essas informações foram georreferenciadas, com indexador constituído por dois números, o primeiro correspondente à folha topográfica na escala 1:50.000, no qual o poço está localizado, e o segundo uma numeração sequencial, atribuída pelo próprio DAEE em seus processos de outorga (343/23, por exemplo).

As informações referentes às análises químicas encontravam-se armazenadas fisicamente na DPO, sob a forma de boletins, sendo necessária a digitalização dessas informações. Foram feitas fotografias das análises químicas das amostras de água subterrânea e os arquivos foram organizados segundo a numeração das folhas topográficas.

A seguir foi feita a transcrição em planilha Excel dos seguintes parâmetros, considerados mais importantes para o trabalho: número do poço, data da análise química, pH, condutividade elétrica, dureza total, sólidos totais dissolvidos e as concentrações de cloreto, ferro, fluoreto, nitrato (como N) e nitrato (como  $\text{NO}_3^-$ ), produzindo um total de 8.009 análises químicas transcritas.

Em função da notação das concentrações de Nitrogênio, ora apresentadas como mg/L de  $\text{NO}_3^-$ , ora apresentadas como mg/L de N- $\text{NO}_3^-$ , as concentrações foram todas transformadas para N- $\text{NO}_3^-$ , visando uma uniformização. Já no caso do fluoreto, não foi necessária uma uniformização, tendo em vista que as concentrações já se apresentavam padronizadas.

A consolidação das informações em um banco de dados georreferenciado foi efetuada com a utilização do programa ArcGIS 10, através da ferramenta ‘Join’, que uniu, em uma única base de dados, as informações dos poços informadas no SIDAS com os resultados

analíticos. Dessa maneira, os dados dos poços provenientes do SIDAS foram complementados com suas análises químicas. O resultado dessa união foi uma tabela onde todos os poços possuem tanto os dados do SIDAS, quanto os parâmetros das análises químicas.

Com base nessa base de dados gerada, foram produzidos mapas (utilizando o ArcGIS 10) e gráficos (utilizando o Microsoft Office Excel 2007) de diversos tipos, com o objetivo de avaliar a distribuição das concentrações de nitrato (como N) e fluoreto.

Tendo como referência os valores de alerta e de intervenção definidos pela Portaria MS nº 518/2004, os poços foram divididos em quatro classes quanto às concentrações observadas: 0 a 1,0; 1,0 a 5,0; 5,0 a 10,0 e maior que 10 mg/L de N. Tratamento semelhante foi dado às concentrações de fluoreto, sendo definidas, também, quatro classes: 0 a 0,4; 0,4 a 0,8; 0,8 a 1,5 e maior que 1,5 mg/L de Flúor.

Os poços também foram classificados de acordo com o uso da água subterrânea informado na base de dados, compondo uma escala numérica de 0 a 11 definida pelo DAEE nos processos de outorga, sendo 0 não informado, 1 abastecimento público, 2 industrial (sanitário), 3 doméstico, 4 recreação, 5 irrigação, 6 criação animal, 7 industrial (processo), 8 não utilizada, 9 outro, 10 transporte de água e 11 água mineral. Para resumir esses tipos de usos em três áreas foi necessário um resumo composto por duas etapas. Inicialmente foi criada uma nova escala numérica de 1 a 6, sendo 1 abastecimento (unindo os antigos usos 1 e 3 – abastecimento público e doméstico), 2 industrial (unindo os antigos usos 2 e 7 – industrial/sanitário e industrial/processo), 3 agrícola ( unindo os usos 5 e 6 – irrigação e criação animal), 4 recreação, 5 outros usos (composto pelos antigos usos 8, 9, 10 e 11 – não utilizada, outro, transporte de água e água mineral) e 6 não informado (antigo uso 0 – não informado). A segunda etapa compõe uma re-divisão destes seis novos usos em três usos básicos: urbano (incorporando os novos usos 1, 2 e 4 – abastecimento, industrial e recreação), agrícola (composto pelo novo uso de número 3 – agrícola) e outros (unindo os usos 5 e 6 – outros usos e não informado). Com isso, redefiniu-se a classificação de usos, das originais doze classes (de 0 a 11) para apenas três principais: urbano, agrícola e outros.

#### 4 UNIDADES HIDROGEOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO

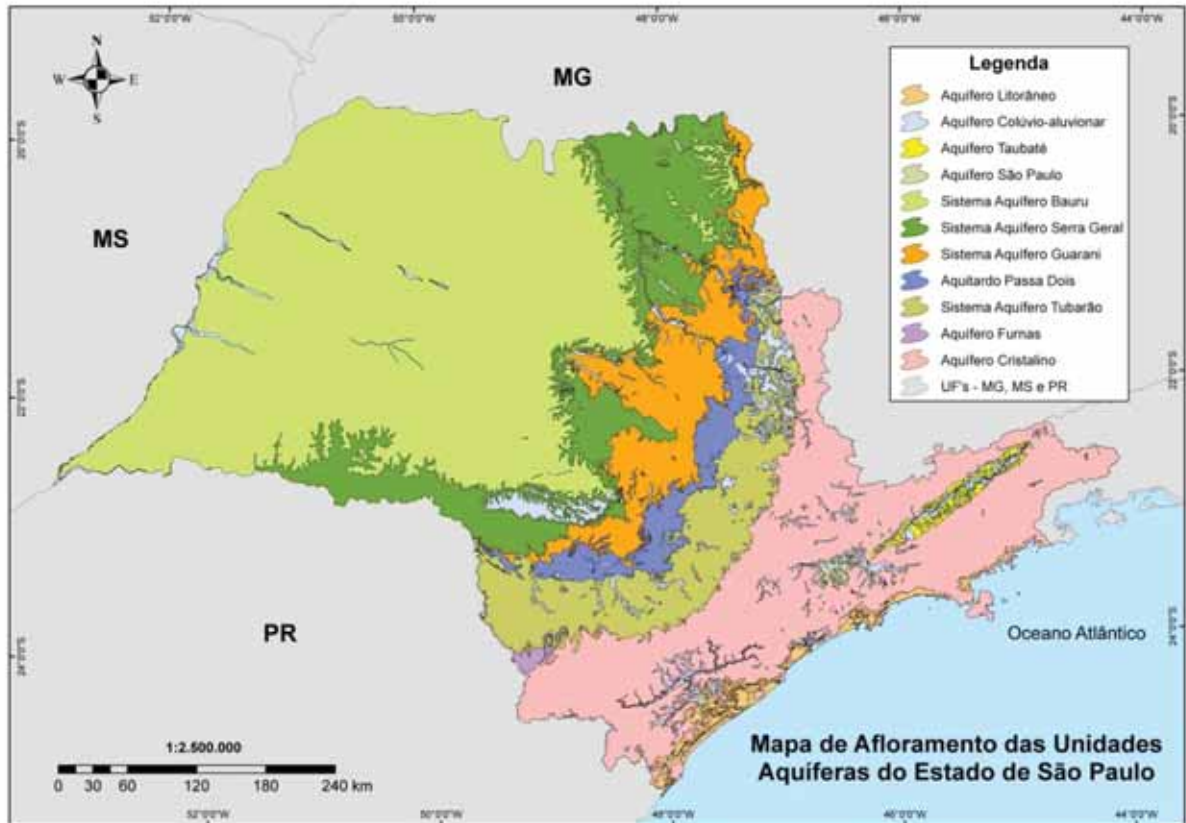
O território paulista pode ser dividido em dois grandes domínios hidrogeológicos, associados aos principais compartimentos geológicos do Estado, a saber: o domínio sedimentar/vulcânico e o domínio cristalino (Figura 1). O primeiro é composto pelas rochas sedimentares associadas às principais bacias sedimentares do Estado, a Bacia do Paraná, cujo registro sedimentar estende-se do início do Paleozóico até o Cretáceo, período ao qual está associado o vulcanismo basáltico da Formação Serra Geral e as bacias terciárias de São Paulo e Taubaté. Este domínio caracteriza-se por abranger os aquíferos cujo armazenamento ocorre nos poros dos sedimentos e na porosidade fissural das rochas vulcânicas. O segundo domínio, denominado Cristalino é constituído pelas rochas cristalinas magmáticas e metamórficas de idade pré-cambriana, nas quais o armazenamento ocorre principalmente associado às suas descontinuidades (fraturas e falhas).

No Estado de São Paulo são reconhecidas dez unidades aquíferas: o Aquífero Cristalino, unidade do Domínio Cristalino, os sistemas aquíferos Tubarão, Guarani, Serra Geral e Bauru e os aquíferos Furnas, São Paulo, Taubaté e Litorâneo, além do Aquíclode Passa Dois, situados no Domínio Vulcano-Sedimentar. Além destes aquíferos é reconhecida, em escala local, a existência de uma unidade associada aos depósitos colúvio-aluvionares (Figura 2) (SÃO PAULO, 2005).

**Figura 1** - Domínios hidrogeológicos do Estado de São Paulo



**Fonte:** Elaborada pela autora.

**Figura 2** – Mapa de afloramento das unidades aquíferas do Estado de São Paulo.

Fonte: Elaborada pela autora.

## 4.1 Domínio Cristalino

### 4.1.1 Aquífero Cristalino

O Aquífero Cristalino está associado às rochas pré-cambrianas aflorantes no Estado de São Paulo, que podem ser divididas em dois grupos: metamórficas e ígneas; e mármores e calcários. O primeiro grupo aflora na porção leste do Estado, sendo caracterizado pelo armazenamento de água em fraturas e falhas. O segundo grupo ocorre na região sul do Estado e é caracterizado por feições de dissolução, responsáveis pelo armazenamento de água subterrânea. Quanto à produção, os granitos e as rochas metamórficas possuem capacidade específica que varia de 0,01 a 0,67 m<sup>3</sup>/h/m (metros cúbicos por hora por metro) e as rochas carbonáticas, por apresentarem cavidades de dissolução, possuem capacidade específica superior que varia de 0,12 a 7 m<sup>3</sup>/h/m (SÃO PAULO, 2005).

## 4.2 Domínio Sedimentar/Vulcânico

### 4.2.1 Aquífero Furnas

O Aquífero Furnas está associado aos arenitos quartzosos esbranquiçados de granulação média a grossa com níveis conglomeráticos na base e estratificações cruzadas planar e acanalada em todo o pacote, que compõe a Formação Furnas (THEODOROVICZ, 1986 Apud SÃO PAULO, 2005). Aflora na porção sudoeste do Estado de São Paulo, ocupando uma área de 530 km<sup>2</sup>, constituindo um aquífero livre com porosidade granular, apresentando 0,035 m<sup>3</sup>/h/m de capacidade específica, nível estático médio de 48 metros de profundidade e vazão explorável de até 10 m<sup>3</sup>/h.

### 4.2.2 Sistema Aquífero Tubarão

Este aquífero está associado às unidades geológicas permo-carboníferas da Bacia do Paraná - Grupo Itararé e Formação Aquidauana - depositadas em ambiente glacial continental com aporte marinho, e à unidade permiana Grupo Guatá, compreendendo as formações Tatuí, Rio Bonito e Palermo, de ambiente marinho raso. O contato inferior do Sistema Aquífero Tubarão é principalmente com o embasamento cristalino (Aquífero Cristalino) e, também, com o Aquífero Furnas, enquanto que o seu contato superior é com o Aquicludo Passa Dois.

O Grupo Itararé é composto por uma grande variedade de rochas, sendo reconhecidos diamictitos, ritmitos, siltitos, argilitos, folhelhos, conglomerados e arenitos, de colorações acinzentadas, cuja espessura total na porção aflorante atinge 800 metros. São produtos do ambiente glacial, com subambientes desde fluvial, marinho, lacustre, praiano até deltaico, entre outros. A Formação Aquidauana contém arenitos, conglomerados, siltitos e folhelhos, de ambiente glacial e subambientes fluvial e lacustre, atingindo até 300 metros de espessura.

Dentro do Grupo Guatá é a Formação Tatuí que tem maior ocorrência, com siltitos em maior quantidade e arenitos, calcários, folhelhos e sílex em menor quantidade. Sua espessura na porção aflorante varia de 30 a 50 metros podendo atingir 70 metros em outras porções.

A grande heterogeneidade litológica da unidade confere ao aquífero uma capacidade específica que varia entre 0,002 e 4,67 m<sup>3</sup>/h/m, com média em 0,3 m<sup>3</sup>/h/m, sua espessura saturada é em média 134 metros, enquanto sua vazão, também fortemente afetada pelas heterogeneidades, varia de 0 a 40 m<sup>3</sup>/h, com predominância de 0 a 10 m<sup>3</sup>/h (SÃO PAULO, 2005).

#### 4.2.3 Aquiclude Passa Dois

Os sedimentos do Grupo Passa Dois, no Estado de São Paulo, são divididos em duas formações: Irati e Corumbataí, ambas do Neopermiano. A Formação Irati compreende folhelhos, argilitos, siltitos, folhelhos pirobetuminosos associados com calcários dolomíticos (SCHNEIDER et al., 1974). A Formação Corumbataí consiste em argilitos, folhelhos e siltitos cinza escuro, na porção inferior, e na porção superior, em argilitos, folhelhos e siltitos arroxeados a avermelhados com intercalações de bancos carbonáticos e lentes de arenito fino. As características da parte inferior da Formação Corumbataí sugerem ambiente marinho de águas rasas, em condições redutoras. Já a porção superior sugere deposição em águas rasas, em condições oxidantes, sob influência de marés (SCHNEIDER et al., 1974).

No Estado de São Paulo, segundo LEBAC (2008a, 2008b), o contato erosivo com as unidades superiores representa o limite inferior do Sistema Aquífero Guarani.

Há poucos estudos referentes ao Aquiclude Passa Dois devido à sua baixa produtividade e, conseqüentemente, baixa exploração. Localmente, pode apresentar certa produtividade relacionada a fraturas na rocha, passando a ser denominado de aquitarde (SÃO PAULO, 2011).

#### 4.2.4 Sistema Aquífero Guarani (SAG)

Representa uma das mais importantes unidades hidroestratigráficas do continente sul-americano, sendo composto no Estado de São Paulo pelas formações Pirambóia na base e Botucatu no topo. A primeira possui arenitos de granulação média a fina, localmente grossos e conglomeráticos, cujo ambiente de deposição é fluvio-lacustrino e eólico e possui estratificações cruzada planar ou acanaladas, de médio porte, e também estratificações plano-paralelas. A segunda é composta por arenitos avermelhados de granulação média a fina com grãos esféricos e bem selecionados, apresentando estratificações cruzadas de grande porte (CAETANO-CHANG & WU, 1992, MILANI et al., 1994 Apud SÃO PAULO, 2005).

Encontra-se livre na parte aflorante, que ocorre em uma faixa de direção norte-sul na porção centro-leste do Estado, com uma área de 16.000 km<sup>2</sup>, e predominantemente confinado na porção oeste do Estado, onde é recoberto pelos derrames basálticos da Formação Serra Geral, ocupando 174.000 km<sup>2</sup>. O SAG pode ser definido como um aquífero granular e homogêneo, com espessuras variando de 100 metros, no afloramento, até 400 metros. O fluxo

da água subterrânea se dá de leste para sudoeste, regionalmente, e a vazão explorável, considerando um rebaixamento de 12% da espessura saturada em 20 anos, é dividida em faixas: 20 a 40 m<sup>3</sup>/h e 40 a 80 m<sup>3</sup>/h, na porção livre, e 80 a 120 m<sup>3</sup>/h, 120 a 250 m<sup>3</sup>/h e 250 a 360 m<sup>3</sup>/h, na porção confinada (SÃO PAULO, 2005).

#### 4.2.5 Sistema Aquífero Serra Geral

Representa um aquífero fraturado constituído pelos basaltos originados de uma intensa atividade vulcânica no Eocretáceo, ocupando uma área de cerca de 20.000 km<sup>2</sup> na região central do Estado e ao longo dos principais rios que cortam o Estado. Sua espessura varia de até 300 metros, na porção aflorante, e até 1.500 metros, em subsuperfície, aumentando de leste para oeste. Apresenta, em função de seu caráter descontínuo, uma grande variação nas vazões dos poços, que vão desde 1 a 100 m<sup>3</sup>/h/m (SÃO PAULO, 2005).

#### 4.2.6 Sistema Aquífero Bauru

Constitui a principal unidade aquífera aflorante no Estado de São Paulo, ocupando uma área de 96.880 km<sup>2</sup>, sendo formado pelos sedimentos do Grupo Bauru, que recobrem os derrames basálticos, caracterizados por depósitos de lençóis secos de areias com dunas eólicas e com interdunas úmidas (clima desértico) e depósitos de sistemas fluviais e leques aluviais com pantanal interior bem definido (clima semi-árido) (FERNANDES, 1998 Apud SÃO PAULO, 2005). De acordo com Paula e Silva (2003 Apud DAEE, 1976) esta unidade é composta litologicamente por arenitos, arenitos argilosos, carbonatados ou não, siltitos, lamitos e argilitos, com conglomerados e camadas calcárias mais restritos. O mesmo autor separa o Grupo Bauru em cinco sub-unidades: Formações Marília, Adamantina, Araçatuba, Santo Anastácio e Caiuá (Quadro 1), sendo que todas representam unidades aquíferas.

O Sistema Aquífero Bauru apresenta espessura, em média, de 100 metros, podendo ultrapassar 300 metros na região de Marília (Estado de São Paulo) (PAULA E SILVA, 2003). Equivale a um aquífero de extensão regional, contínuo, livre a semiconfinado, utilizado principalmente como reservatório de água subterrânea para abastecimento público (PAULA E SILVA, 2003).

O fluxo das águas subterrâneas se dá em direção às drenagens principais. A capacidade específica se apresenta, em média, 0,57 m<sup>3</sup>/h/m, com mínimo e máximo de 0,022 e 4,9 m<sup>3</sup>/h/m, respectivamente (SÃO PAULO, 2005). A diversidade litológica presente no



Sistema Aquífero Bauru faz com que as vazões exploradas sejam bastante variáveis (PAULA E SILVA, 2003).

**Quadro 1** - Caracterização das unidades litoestratigráficas consagradas do Grupo Bauru.

<b>Unidade</b>	<b>Características litológicas</b>
Marília	Foi formalmente caracterizada por Soares et al. (1980) como uma unidade composta por arenitos grossos a conglomeráticos, teor de matriz variável, ricos em feldspatos, minerais pesados e minerais instáveis, maciços ou com acamamento incipiente subparalelo e descontínuo, raras estratificações cruzadas de médio porte e raras camadas descontínuas de lamitos vermelhos e calcários. Sua espessura máxima foi estimada em 160 metros, na região de Marília - SP.
Adamantina	Foi formalmente caracterizada por Soares et al. (1980) como um conjunto de fácies compostas por bancos de arenito róseo a castanho, de espessura variando entre 2 e 20 metros, de granulação fina a muito fina, portando estratificação cruzada, intercalados com bancos de lamitos, siltitos e arenitos lamíticos, de cor castanho avermelhada a cinza castanho, maciços ou com acamamento plano-paralelo, com marcas de onda e microestratificação cruzada. Sua espessura máxima foi estimada em 182 metros, no sudoeste paulista (MEZZALIRA, 1974).
Araçatuba	Proposta por Suguio (1981) e redefinida por Batezelli et al. (1999), foi descrita como constituída por siltitos arenosos cinza esverdeados, ora maciços, ora com estratificações plano-paralelas e cruzadas, com variações laterais para siltitos argilosos ou arenitos lamíticos, intercalados a bancos de arenitos muito finos, com ocorrências de moldes romboédricos de cristais salinos e espessura média estimada em 30 metros.
Santo Anastácio	Foi formalmente caracterizada por Soares et al. (1980) como constituída predominantemente por arenitos de cor marrom avermelhada, de granulação muito fina a média, com grãos recobertos por película limonítica, teor de matriz inferior a 15%, elevada percentagem (até 15%) de grãos de opala e feldspato, cimentação e nódulos calcíferos localizados, com incipiente estratificação plano-paralela e cruzada tangencial de baixo ângulo (5 a 10 °C) e lentes descontínuas de lamito marrom avermelhado. Sua espessura foi estimada em 80 metros.
Caiuá	Foi formalmente definida por Soares et al. (1980) como uma unidade caracterizada por sua notável uniformidade litológica, representada por arenitos avermelhados e arroxeados, muito finos a médios, com grãos envoltos por película limonítica, com estratificação cruzada tangencial de grande porte, teor de matriz lamítica inferior a 5%, de ocorrência restrita à região sudoeste do Estado de São Paulo. Sua espessura máxima conhecida é de 200 metros no Morro dos Três Irmãos, no noroeste do Paraná.

**Fonte:** PAULA E SILVA, 2003.

#### 4.2.7 Aquífero São Paulo

O Aquífero São Paulo está associado aos sedimentos do Grupo Taubaté (Paleógeno), Formação Itaquaquecetuba (Neógeno) e das coberturas aluvionares e coluvionares

(Quaternário), que preenchem a Bacia de São Paulo (RICCOMINI & COIMBRA, 1992 Apud SÃO PAULO, 2005). Os ambientes deposicionais estão associados a leques aluviais, sistemas fluviais entrelaçados e meandantes e flúvio-lacustres, gerando um pacote com predominância de camadas argilosas intercaladas por lentes de areia.

Este aquífero livre está localizado na porção leste do Estado, ocupando uma área de mais de 1.000 km<sup>2</sup> onde a vazão explorável atinge até 40 m<sup>3</sup>/h. Seu contato com o embasamento pré-cambriano é irregular devido aos intensos falhamentos decorrentes de atividade tectônica (SÃO PAULO, 2005).

#### 4.2.8 Aquífero Taubaté

Situada numa depressão no embasamento pré-cambriano, este aquífero ocorre na Bacia de Taubaté, composta pelos sedimentos do Grupo Taubaté (Paleógeno) sobrepostos pela Formação Pindamonhangaba (Mioceno). O Grupo Taubaté é formado por três formações, Resende, Tremembé e São Paulo (RICCOMINI, 1989 Apud SÃO PAULO, 2005), que são caracterizadas pela deposição de arenitos, conglomerados, diamictitos e lamitos, em sistema de leques aluvionares associados a planícies aluviais de rios entrelaçados, argilitos, folhelhos, margas e calcários dolomíticos, de sistema lacustre, e arenitos, argilitos, siltitos e arenitos conglomeráticos, de sistema fluvial meandrante, respectivamente. A Formação Pindamonhangaba é formada por arenitos, conglomerados, argilitos e siltitos, de sistema fluvial meandrante, restrito ao centro da bacia (RICCOMINI, 1989; MANCINI, 1995 Apud SÃO PAULO, 2005).

Essa bacia está localizada na porção leste do Estado de São Paulo, no vale do rio Paraíba do Sul, e possui um formato oval orientado ENE (168 km de comprimento e 20 km de largura) com área 2.340 km<sup>2</sup>. Constitui aquífero do tipo multicamadas, em função da variedade litológica, alternando de camadas aquíferas (arenosas), associadas a fácies fluviais, e camadas confinantes (argilosas), associadas a fácies lacustre ou de planície de inundação, mas, de maneira geral, a unidade pode ser definida como um aquífero livre. A espessura saturada deste aquífero varia de 200 a 400 metros e a área de descarga está associada ao rio Paraíba do Sul. Sua capacidade específica varia entre 0,02 e 14 m<sup>3</sup>/h/m, sendo que 73% dos poços possui capacidade específica abaixo de 3 m<sup>3</sup>/h/m, e a vazão explorável varia até 120 m<sup>3</sup>/h (SÃO PAULO, 2005).

#### 4.2.9 Aquífero Litorâneo

Composto por arenitos, siltitos e conglomerados, de ambiente fluvial, da Formação Pariquera Açu (Mioceno), areias com camadas de argila, de ambiente marinho, da Fm. Cananéia (Pleistoceno), areias e argilas do Quaternário, e areias de praia e argilas de mangue do Holoceno.

Localiza-se no extremo leste do Estado de São Paulo, ao longo da linha de costa, apresentando largura que varia de 70 km a 300 metros, com espessura total que pode chegar até 167 metros.

A unidade pode ser caracterizada como um aquífero livre, de porosidade granular e de extensão limitada. As camadas arenosas em meio às argilosas e siltosas formam aquíferos lenticulares, com regimes hidrológicos independentes. O fluxo das águas subterrâneas se dá em direção ao oceano e aos principais rios.

A vazão explorável e a capacidade específica são, respectivamente,  $13\text{m}^3/\text{h}$  e de 0,8 a  $1\text{ m}^3/\text{h}/\text{m}$ . Deve-se adotar uma distância da linha de costa para a exploração das águas, considerando a influência da cunha salina, equilíbrio entre a água doce e a salgada (SÃO PAULO, 2005).

## 5 NITROGÊNIO NAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS

### 5.1 O Ciclo do Nitrogênio

O nitrogênio, um dos elementos químicos que entra na composição do nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ), ocorre em abundância na atmosfera, da qual é constituinte principal, sob a forma de gás ( $\text{N}_2$ ), sendo responsável por 79% de sua composição (UNITED STATES, 1993). Para ser assimilado por plantas, este elemento deve se combinar com oxigênio ou hidrogênio, gerando, assim, uma série de produtos possíveis a partir das combinações do nitrogênio com outros elementos devido aos diferentes estados de oxidação que o mesmo pode assumir (Quadro 2).

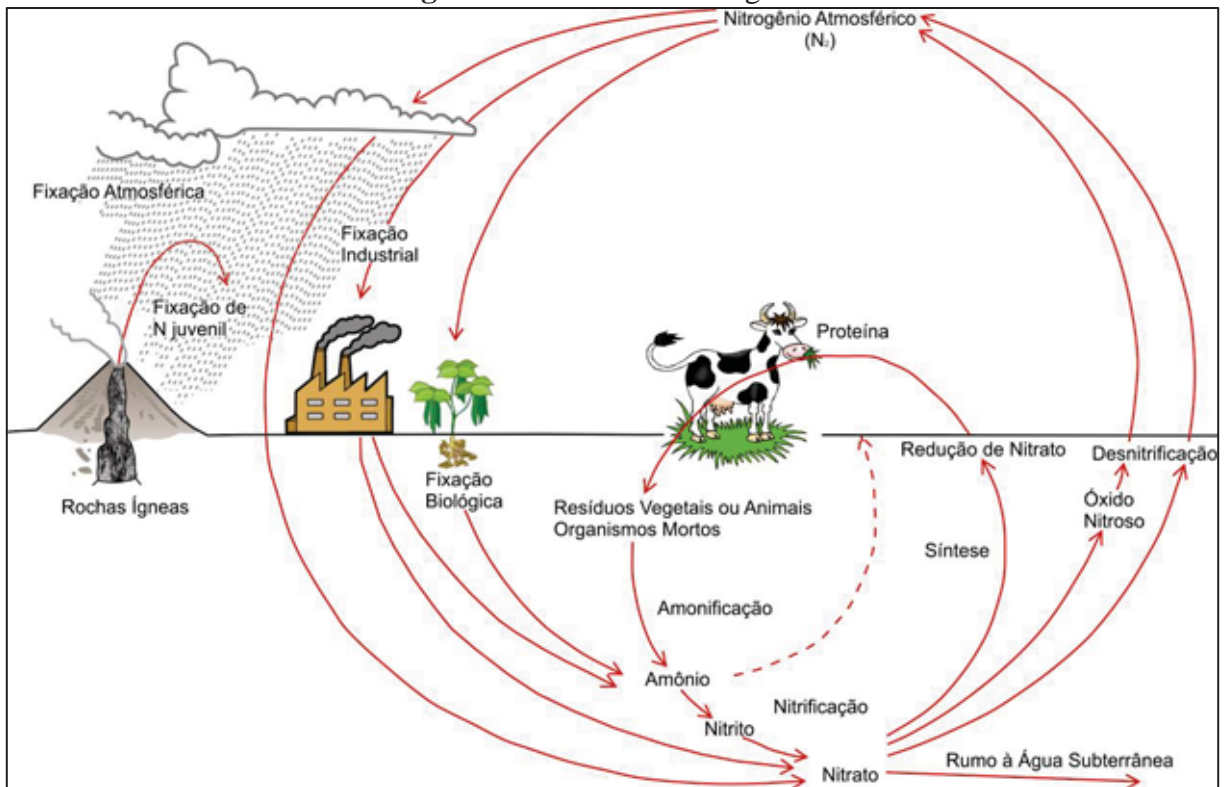
**Quadro 2** - Fórmulas químicas dos compostos nitrogenados formados pelos diferentes estados de oxidação do nitrogênio.

Composto nitrogenado	Fórmula	Estado de oxidação
<b>Amônia</b>	$\text{NH}_3$	-3
<b>Amônio (íon)</b>	$\text{NH}_4^+$	-3
<b>Gás nitrogênio</b>	$\text{N}_2$	0
<b>Nitrito (íon)</b>	$\text{NO}_2^-$	3
<b>Nitrato (íon)</b>	$\text{NO}_3^-$	5

**Fonte:** UNITED STATES, 1993.

As transformações ocorridas e o transporte dos compostos nitrogenados na superfície terrestre e na atmosfera são descritas pelo ciclo do nitrogênio (Figura 3).

Os principais mecanismos de transformação aos quais os compostos nitrogenados estão sujeitos são: a fixação, a amonificação, a síntese, a nitrificação e a desnitrificação (Figura 3) (UNITED STATES, 1993).

**Figura 3 - O ciclo do Nitrogênio.**

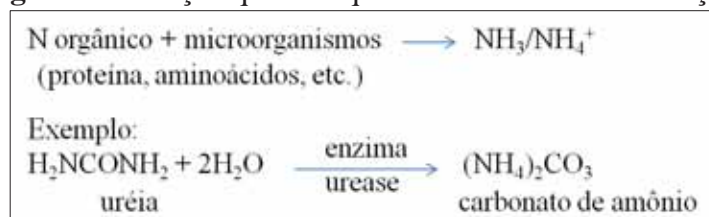
Fonte: Modificado de UNITED STATES, 1993.

A fixação ocorre quando o gás nitrogênio (N<sub>2</sub>) é transformado para nitrogênio orgânico, podendo ser consumido por plantas e animais. Este processo pode ocorrer de três maneiras: biologicamente; industrialmente, sendo o gás transformado diretamente em amônio ou nitrato por meio da produção de fertilizantes e outros produtos químicos; e pela descarga elétrica proveniente de raios, sendo transformado em nitrato (Figura 4).

**Figura 4 – Reações químicas que caracterizam a fixação de nitrogênio.**

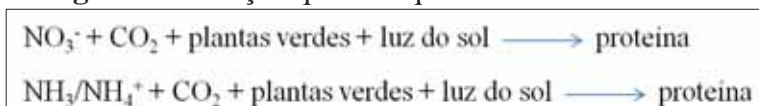
Fonte: UNITED STATES, 1993.

O segundo processo é a amonificação, reação caracterizada pela passagem de nitrogênio orgânico para o íon amônio, por meio da ação de microorganismos e enzimas. Esse processo promove a transformação da uréia, presente na excreta e no excremento, para amônia em sistemas de esgotamento sanitário *in situ* (Figura 5).

**Figura 5** – Reação química que caracteriza a amonificação.

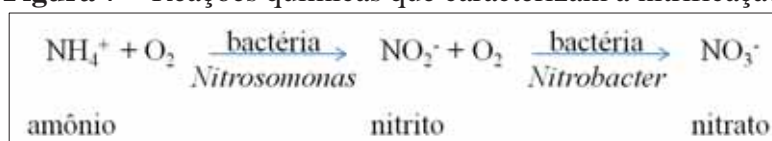
**Fonte:** UNITED STATES, 1993.

A síntese equivale ao mecanismo bioquímico que transforma amônio, ou compostos a base de nitrato, em proteína vegetal e outros tipos de compostos nitrogenados (Figura 6). Os animais consomem este tipo de proteína, assim, suas fezes e urina (contendo uréia) passarão pelo processo de amonificação, retornando ao ciclo.

**Figura 6** – Reação química que caracteriza a síntese.

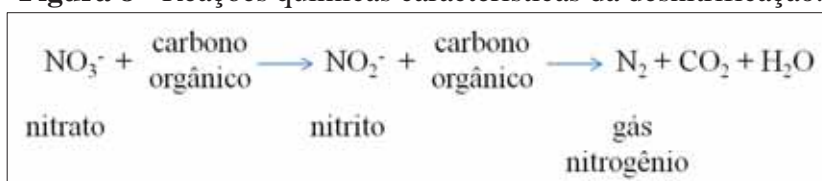
**Fonte:** UNITED STATES, 1993.

O processo da nitrificação pode ser definido como a oxidação biológica da amônia. Esta etapa é caracterizada por dois processos, a passagem de amônio para nitrito, e a passagem do nitrito para o nitrato (Figura 7). Estas duas reações são agrupadas devido à velocidade que elas ocorrem, ou seja, a permanência do nitrogênio sob a forma de nitrito é pequena, pois ele rapidamente se transforma em nitrato.

**Figura 7** – Reações químicas que caracterizam a nitrificação.

**Fonte:** UNITED STATES, 1993.

A desnitrificação representa a redução biológica de nitrato para o gás nitrogênio, passando pelo nitrito (Figura 8), processo importante na remediação de áreas contaminadas por nitrato. Para que esses processos ocorram é necessária a existência de bactérias e disponibilidade de carbono orgânico como fonte de energia para a reação, tudo associado a condições anóxicas do ambiente.

**Figura 8** - Reações químicas características da desnitrificação.

Fonte: UNITED STATES, 1993.

As condições que afetam o comportamento dessas reações são a temperatura, pH, potencial oxi-redutor, microbiologia e a disponibilidade de nutrientes e oxigênio, portanto, devem ser consideradas na avaliação do ciclo do nitrogênio.

O transporte do nitrogênio pelo meio ambiente é feito pela precipitação, chuva de poeira, sedimentação em ambientes aquosos, vento, fluxo de água subterrânea, fluxo de canal, escoamento superficial e volatilização (UNITED STATES, 1993). Estes mecanismos também podem alterar as condições do meio de modo a favorecer as transformações dos compostos nitrogenados.

O transporte e as reações que ocorrem nos compostos nitrogenados ao longo do ciclo do nitrogênio geralmente estão em equilíbrio, entretanto, a interferência humana pode alterar esse equilíbrio por meio da inserção de cargas de compostos de maneira não natural. Esse equilíbrio pressupõe que, existindo uma quantidade excessiva de N no sistema, somente uma pequena parte é desnitrificada, ou seja, o excesso de nitrato escoar para as águas subterrâneas.

## 5.2 Fontes de Nitrato nas Águas Subterrâneas

Keeney (1986, 1989 Apud CANTER, 1997) define quatro fontes naturais para as contaminações por nitrato das águas subterrâneas: natural, disposição de resíduos, cultura permanente e agricultura irrigada.

A fonte natural inclui precipitação atmosférica, chuva de poeira, escoamento não urbano e agrícola e fixação biológica (UNITED STATES, 1993). A disposição de resíduos envolve problemas de saneamento básico, onde há despejo de fossas negras e sépticas no solo, vazamentos de esgotos e também a disposição de esterco com altas concentrações de compostos nitrogenados. A cultura permanente como fonte de contaminação é caracterizada pela excessiva aplicação de fertilizantes nitrogenados no solo. A agricultura irrigada é uma fonte de nitrato quando ocorre intenso uso de fertilizantes combinado com uma irrigação inadequada.

## 6 FLUORETO NAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS

### 6.1 Fontes de Fluoreto nas Águas Subterrâneas

As fontes naturais de fluoreto nas águas subterrâneas estão associadas à deposição de partículas vulcânicas presentes na atmosfera e principalmente à decomposição de rochas e solos cujos minerais contêm flúor, como a fluorita ( $\text{CaF}_2$ ), a fluorapatita [ $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ ], a criolita ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ), hornblenda [ $(\text{Ca},\text{Na})_{2-3}(\text{Mg},\text{Fe},\text{Al})_5(\text{Al},\text{Si})_8\text{O}_{22}(\text{OH},\text{F})_2$ ] - quando o fluoreto substitui a hidroxila - e algumas micas (CANADA, 2007; HEM, 1985). De acordo com Frencken (1992 Apud FLUORIDE, [201-?]), concentrações de fluoreto em rochas ígneas e vulcânicas podem alcançar 100 ppm em rochas ultramáficas, ultrapassando 1000 ppm em rochas alcalinas. Em rochas sedimentares as concentrações de fluoreto variam de 200 ppm (calcários) a 1000 ppm (folhelhos) e em rochas metamórficas, através de enriquecimento por metassomatismo, os teores variam de 100 ppm (metamorfismo regional) a valores superiores a 5000 ppm (metamorfismo de contato).

Na região de Rio Grande (RS) foram identificadas por Mirlean, Casartelli e Garcia (2002) fontes de fluoreto derivadas de ação antrópica ligadas à poluição atmosférica proveniente das emissões das indústrias de fertilizantes. Com as chuvas, esses contaminantes no ar se associam à água e penetram no solo, contaminando a água subterrânea. Outra fonte associada à ação antrópica é o despejo de efluentes domésticos que penetram no aquífero, devido à ausência de esgotamento sanitário, e a invasão de águas contaminadas das lagoas de efluentes das indústrias (produção de fertilizantes e cerâmicas).

### 6.2 Concentrações de Fluoreto nas Águas de Abastecimento

A definição de uma concentração de fluoreto adequada (“ótimo”), assim como uma variação aceitável (mínimo e máximo), segundo Gallagan e Vermillion (1957), está relacionada à variação da temperatura atmosférica local. Assim, as concentrações de fluoreto recomendadas para o abastecimento público são calculadas pela equação:

---

onde



sendo

T = média de Temperatura máxima diárias observadas durante um período mínimo de 1 ano (recomendado 5 anos) em graus centígrados (°C);

C = concentração “ótima” de fluoreto.

Desta maneira, variando as faixas de temperaturas, calcularam-se os limites para cada intervalo, apresentados no quadro 3.

**Quadro 3** - Limites recomendados para a concentração do fluoreto em mg/L.

Média das temperaturas máximas diárias do ar. °C	Limites recomendados para a concentração do íon fluoreto em mg/L		
	Mínimo	Máximo	Ótimo
10,0 - 12,1	0,9	1,7	1,2
12,2 - 14,6	0,8	1,5	1,1
14,7 - 17,7	0,8	1,3	1,0
17,8 - 21,4	0,7	1,2	0,9
21,5 - 26,3	0,7	1,0	0,8
26,3 - 32,5	0,6	0,8	0,7

Fonte: BRASIL, 1975.

Por meio da Resolução MS-518 (BRASIL, 2004) foi regulamentado o VMP (valor máximo permitido) de fluoreto nas águas destinadas ao abastecimento público, equivalente a 1,5 mg/L de fluoreto. No entanto, considerando que maior parte do território brasileiro situa-se na faixa de maior temperatura atmosférica (26,3 a 32,5 °C, de acordo com o quadro 3), a concentração ideal de flúor é reduzida para 0,7 mg/L de flúor, com exceção da Região Sul do país que, por apresentar baixas temperaturas, possui concentração ideal de 0,8 mg/L de flúor.

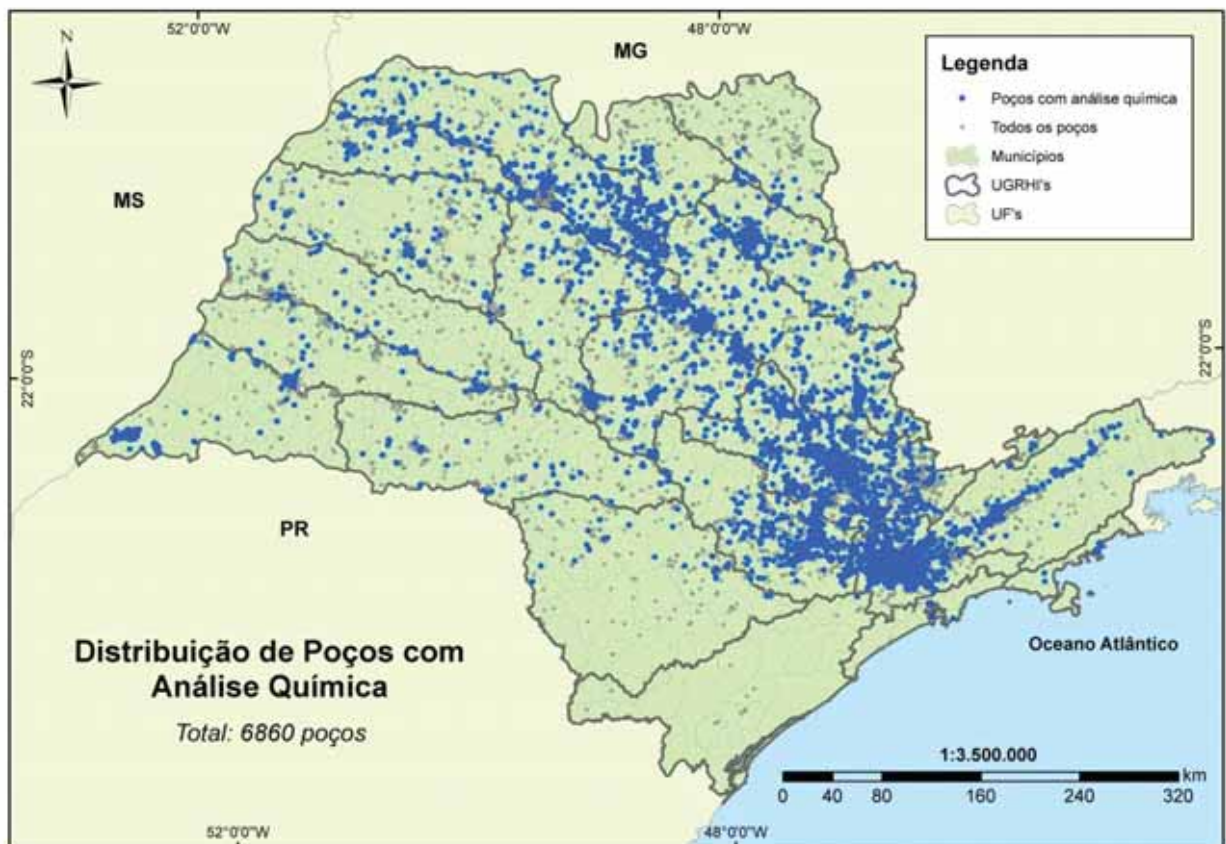
## 7 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Após a compilação e transcrição das informações contidas nos laudos analíticos disponibilizados pela DPO, organizadas numa planilha, contendo informações referentes às concentrações de nitrato, cloreto, fluoreto, ferro, dureza total, sólidos totais dissolvidos, pH e condutividade elétrica, foi gerado um banco de dados contando com os resultados de 8.009 análises.

Essas informações foram adicionadas ao conjunto de informações de poços do SIDAS, utilizando-se o código do poço, em acordo com o utilizado pelo DAEE na inserção de novos poços no sistema. Essa junção forneceu uma única base de dados, com 6.860 poços com análise química.

A distribuição desses poços ao longo do Estado de São Paulo pode ser visualizada na figura 9.

**Figura 9** - Distribuição dos poços com análise química – base de dados para a interpretação.



**Fonte:** Elaborada pela autora. Descrição do mapa - Pode-se observar no mapa como os 6.860 poços com análise química (cor azul) estão distribuídos pelo Estado. Os poços fornecidos pelo SIDAS (17.822 poços), com e sem análise química são os representados por pontos de coloração cinza claro.

A base de dados gerada contém 6.157 poços com dados analíticos referentes ao nitrato e 3.316 poços com dados referentes ao fluoreto, sendo esta a base para avaliação e interpretações referentes à distribuição das concentrações destes compostos ao longo dos aquíferos do Estado de São Paulo.

O tratamento inicial dado aos parâmetros estudados (nitrato e fluoreto) foi o agrupamento dos poços em classes de concentração, possibilitando a visualização, dentro do universo amostral, da quantidade de poços onde concentrações acima dos valores permitidos são observadas (Tabelas 1 e 2).

**Tabela 1** - Distribuição das classes de concentrações de nitrogênio.

<b>Concentração de Nitrato (como N)</b>	<b>Número de poços</b>	<b>%</b>
0 a 1,0 mg/L	4829	78%
1,0 a 5,0 mg/L	979	16%
5,0 a 10,0 mg/L	296	5%
Maior que 10,0 mg/L	53	1%
<i>Total</i>	<i>6157</i>	<i>100%</i>

**Fonte:** Elaborada pela autora.

**Tabela 2** - Distribuição das classes de concentrações de fluoreto.

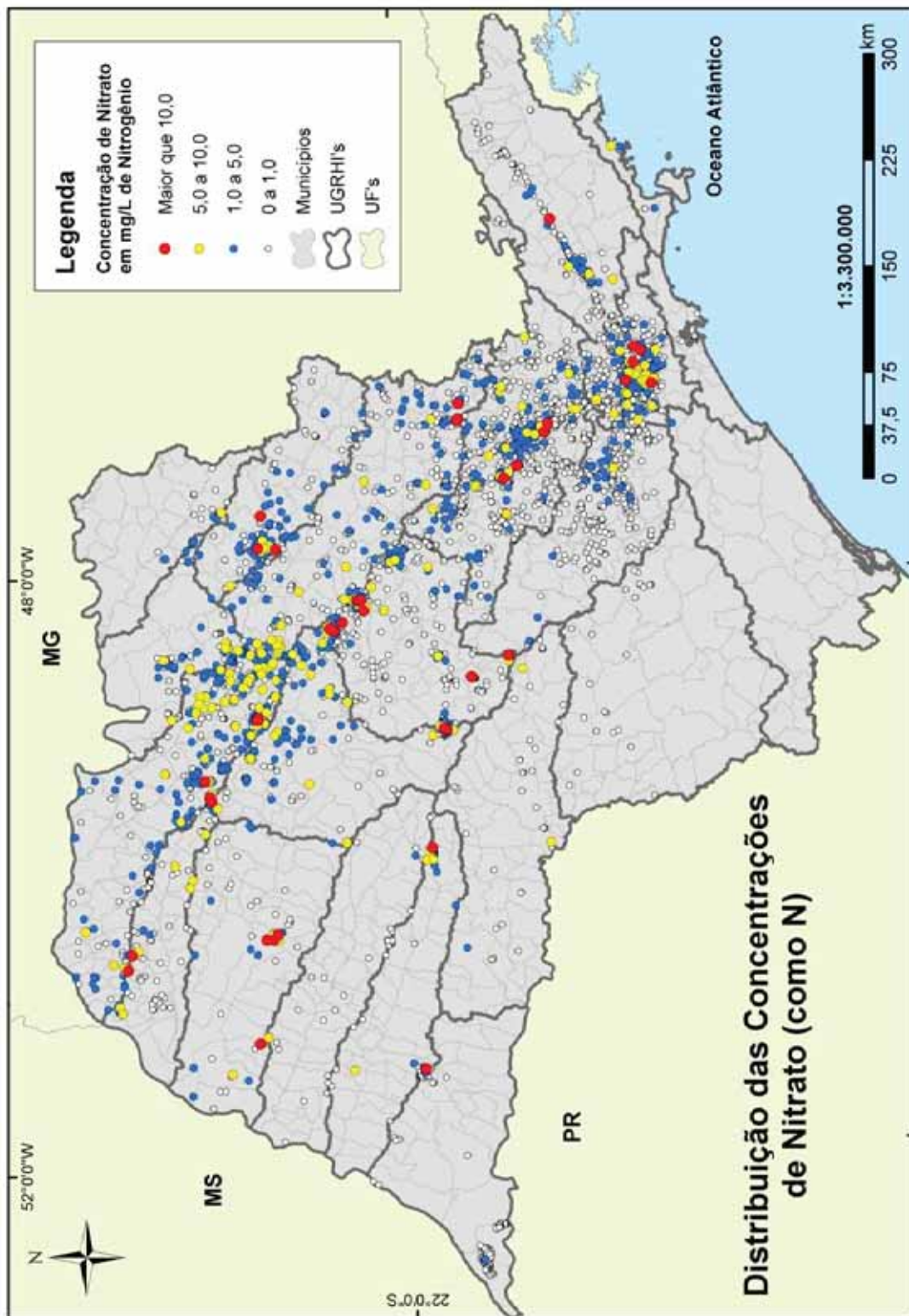
<b>Concentração de Fluoreto</b>	<b>Número de poços</b>	<b>%</b>
0 a 0,4 mg/L	2848	86%
0,4 a 0,8 mg/L	246	7%
0,8 a 1,5 mg/L	160	5%
Maior que 1,5 mg/L	62	2%
<i>Total</i>	<i>3316</i>	<i>100%</i>

**Fonte:** Elaborada pela autora.

Os dados avaliados indicam que a maior parte dos poços apresenta concentrações abaixo de 5 mg/L de nitrogênio e 0,8 mg/L de flúor, representando 94% e 93%, respectivamente, do total de poços, evidenciando que, no geral, a qualidade da água subterrânea no Estado de São Paulo é boa.

A distribuição das concentrações de nitrato nas amostras avaliadas ao longo do Estado de São Paulo pode ser visualizada na figura 10.

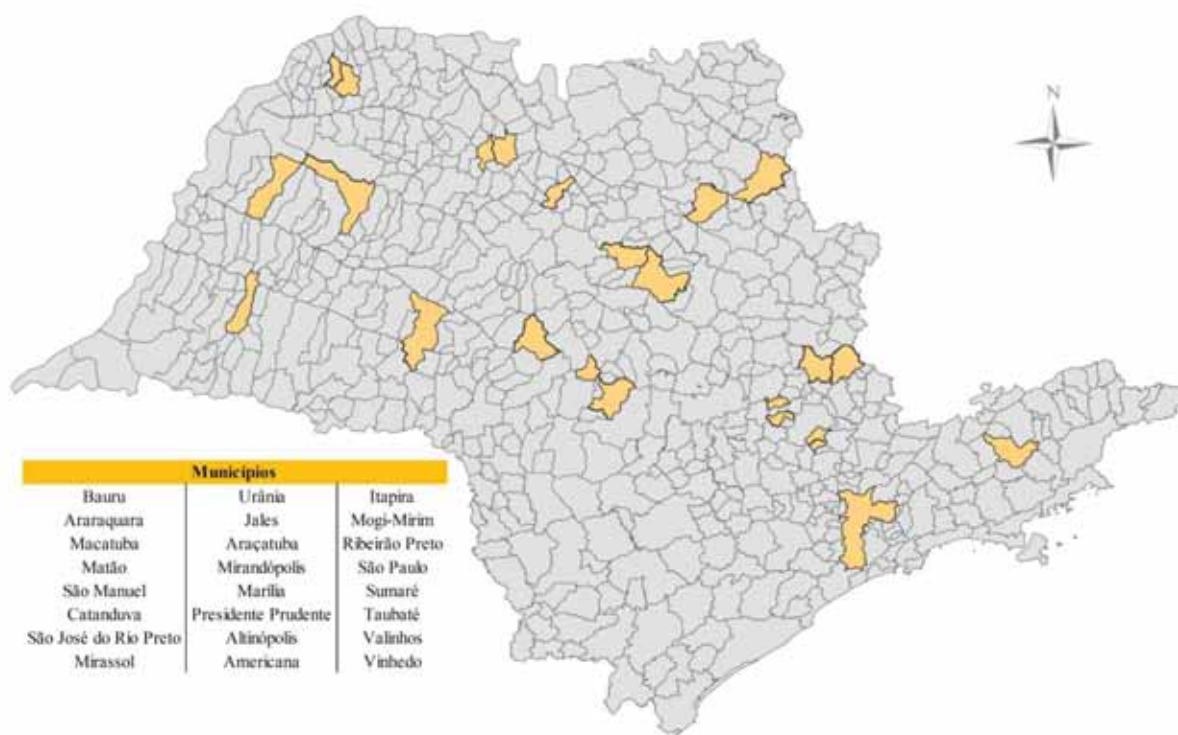
Figura 10 - Distribuição das concentrações de nitrato (como N).



Fonte: Elaborada pela autora.

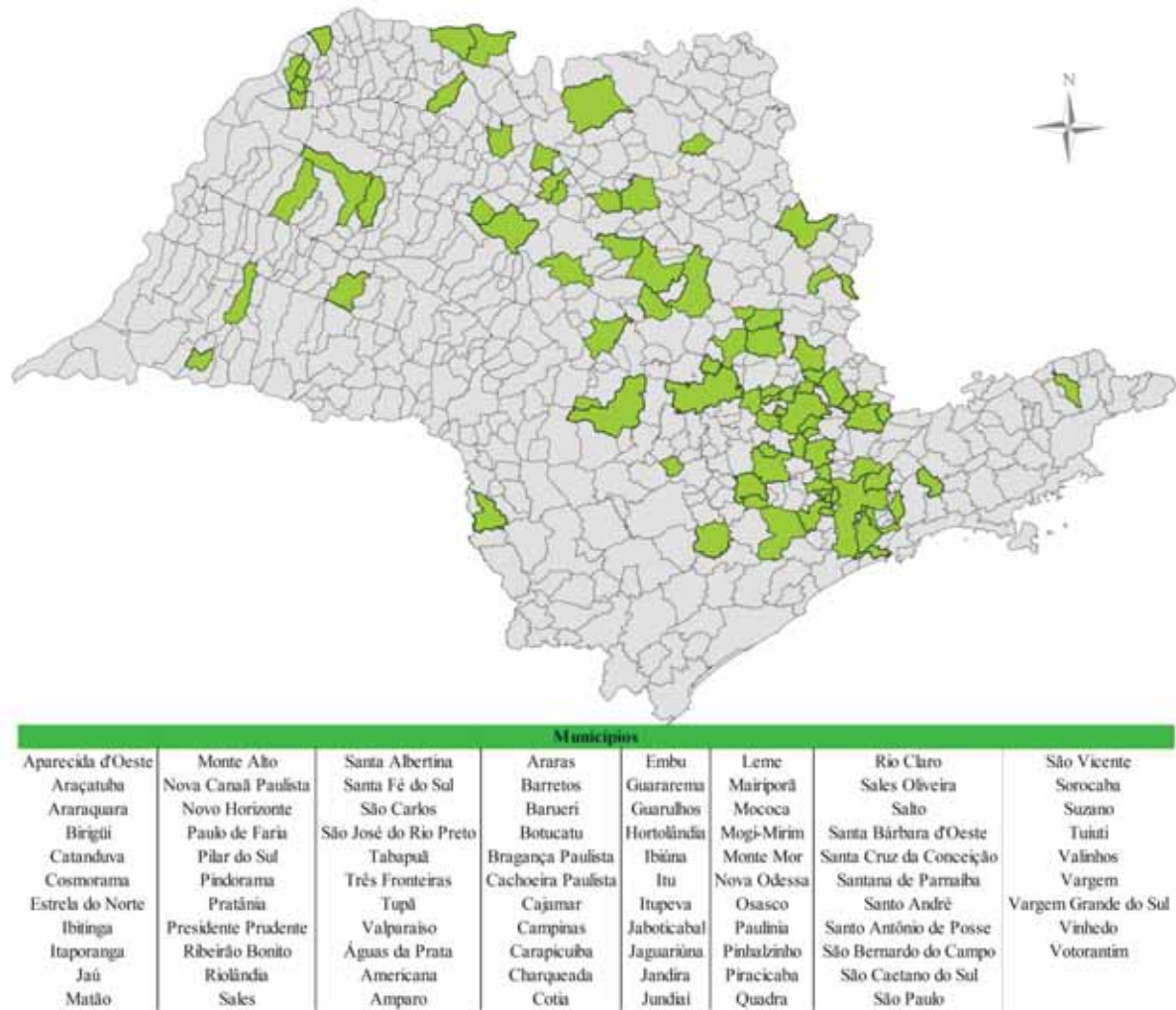
Os municípios que apresentam poços com concentrações de nitrato superiores ao limite preconizado podem ser visualizados na figura 11. Esses municípios são: Taubaté, Ribeirão Preto, Altinópolis, Americana, Valinhos, Vinhedo, Sumaré, São Paulo, Mogi-Mirim, Itapira, Bauru, Araraquara, Macatuba, Matão, São Manuel, Catanduva, São José do Rio Preto, Mirassol, Urânia, Jales, Araçatuba, Mirandópolis, Marília e Presidente Prudente.

**Figura 11** - Municípios com poços cujas águas possuem mais de 10 mg/L de nitrogênio.



**Fonte:** Elaborada pela autora.

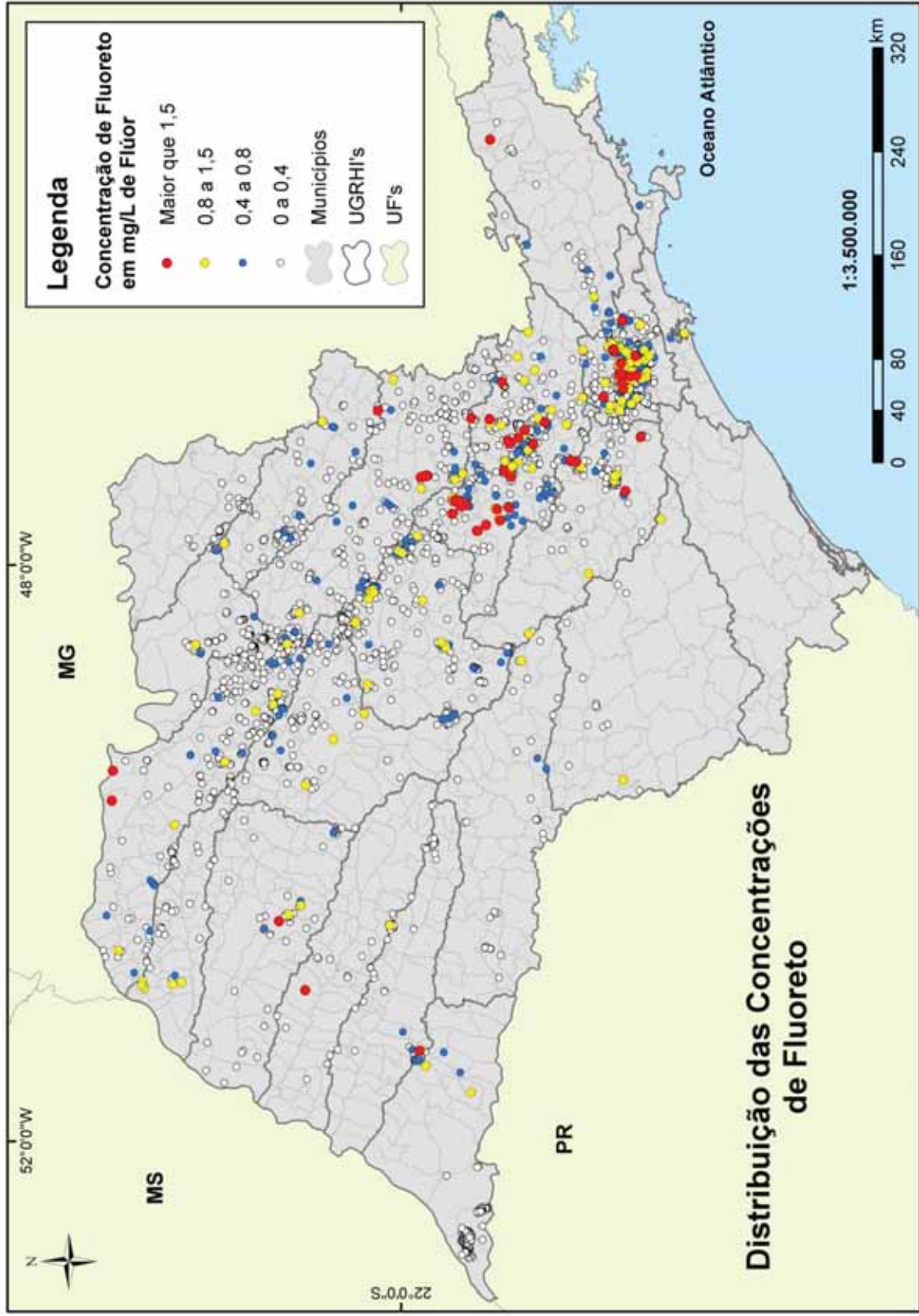
Considerando que o clima da área de estudo, no geral, é tropical a subtropical (SÃO PAULO, 2007), podendo ser inserido nas faixas de temperatura do ar mais quentes apresentadas no quadro 3, é possível calcular o VMP, para o fluoreto, mais adequado à área, utilizando as fórmulas propostas por Gallagan e Vermillion (1957). Portanto, o limite de potabilidade mais adequado para toda a área de estudo, no caso do fluoreto, é de 0,8 mg/L e os municípios cujos poços possuem águas com concentrações acima desse VMP estão apresentados na figura 12.

**Figura 12** - Municípios com poços cujas águas possuem mais de 0,8 mg/L de flúor.

Fonte: Elaborada pela autora.

A distribuição das concentrações de fluoreto nas amostras utilizadas para a avaliação ao longo do Estado de São Paulo pode ser visualizada na figura 13.

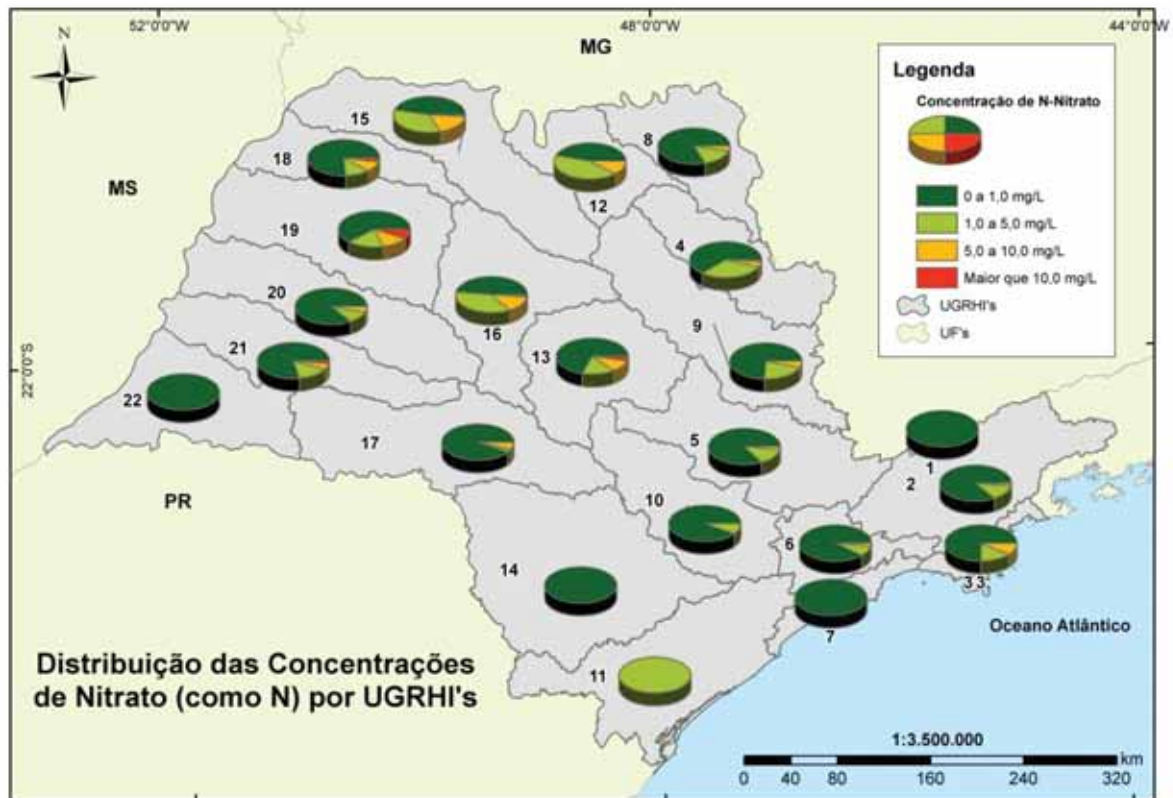
Figura 13 - Distribuição das concentrações de fluoreto.



Fonte: Elaborada pela autora.

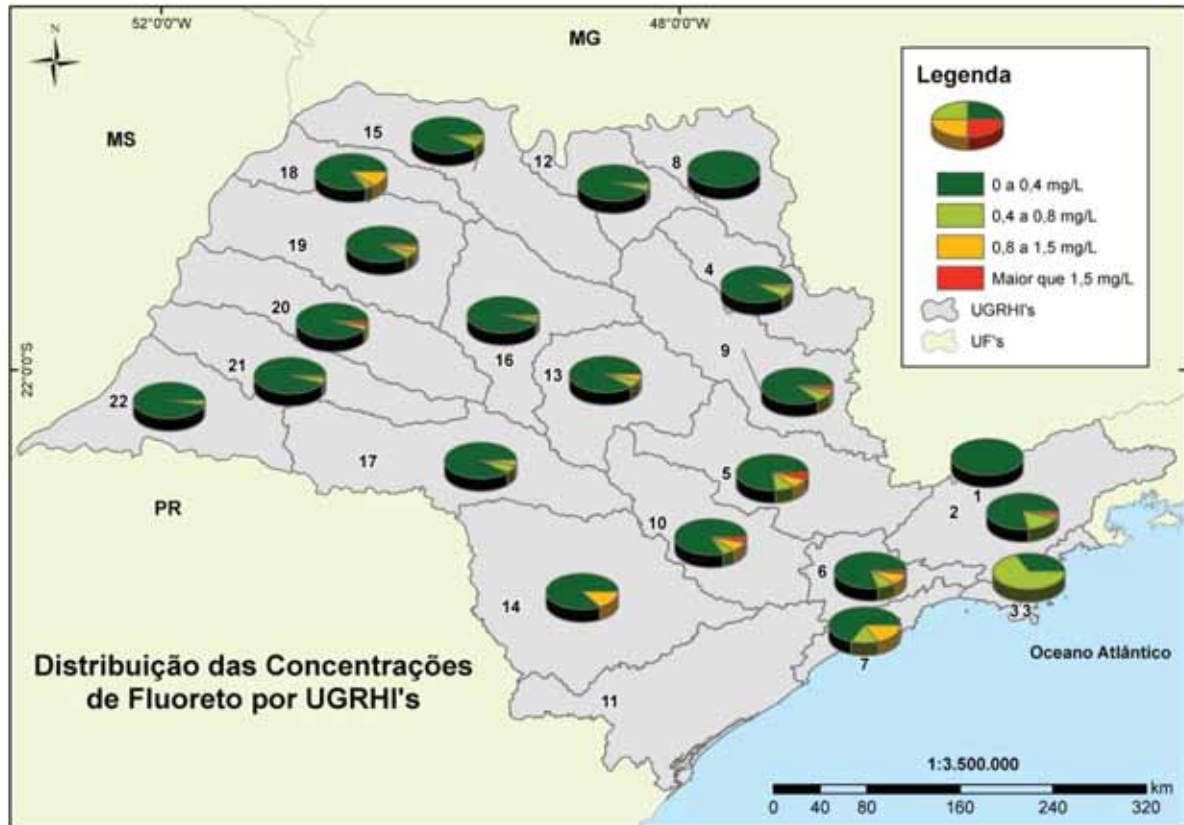
Utilizando as classes de concentração de nitrato e fluoreto definidas, foram elaborados mapas mostrando a distribuição dessas classes para o nitrato (Figura 14) e fluoreto (Figura 15), por Unidades de Gerenciamento de Recursos Hídricos (UGRHI). O mesmo critério foi aplicado em relação às unidades aquíferas dos poços perfurados e o resultado pode ser visualizado nas tabelas 3 e 4 e na figura 16. Foi realizada a análise das concentrações de nitrato (como N) por aquífero, assim como para o fluoreto na figura 16, porém, não foram observadas fortes associações da distribuição dessas classes de concentração com as unidades aquíferas (Figura 17).

**Figura 14** - Distribuição das concentrações de nitrato (como N) por UGRHI's.



Fonte: Elaborada pela autora.



**Figura 15** - Distribuição das concentrações de fluoreto por UGRHI's.

Fonte: Elaborada pela autora.

**Tabela 3-** Relação do número de poços e classes de concentração de nitrato pelos aquíferos do Estado de São Paulo.

Sistema Aquífero	Nº de poços	Classes de Concentrações de Nitrogênio							
		0 a 1,0 mg/L Poços	1,0 a 5,0 mg/L Poços	5,0 a 10,0 mg/L Poços	> 10,0 mg/L Poços				
Aquífero Colúvio-aluvionar	69	78,26%	54	17,39%	12	4,35%	3	0,00%	0
Aquífero Litorâneo	6	83,33%	5	0,00%	0	16,67%	1	0,00%	0
Aquífero São Paulo	372	88,17%	328	8,87%	33	2,69%	10	0,27%	1
Aquífero Taubaté	177	83,62%	148	14,12%	25	1,69%	3	0,56%	1
Sistema Aquífero Bauru	1529	60,89%	931	25,05%	383	12,16%	186	1,90%	29
Sistema Aquífero Serra Geral	461	65,51%	302	26,46%	122	6,94%	32	1,08%	5
Sistema Aquífero Guarani	565	75,93%	429	20,53%	116	2,65%	15	0,88%	5
Aquicludo Passa Dois	43	88,37%	38	9,30%	4	2,33%	1	0,00%	0
Sistema Aquífero Tubarão	865	89,36%	773	8,90%	77	1,27%	11	0,46%	4
Aquífero Furnas	0	--	0	--	0	--	0	--	0
Aquífero Cristalino	2070	87,97%	1821	10,00%	207	1,64%	34	0,39%	8

Fonte: Elaborada pela autora.

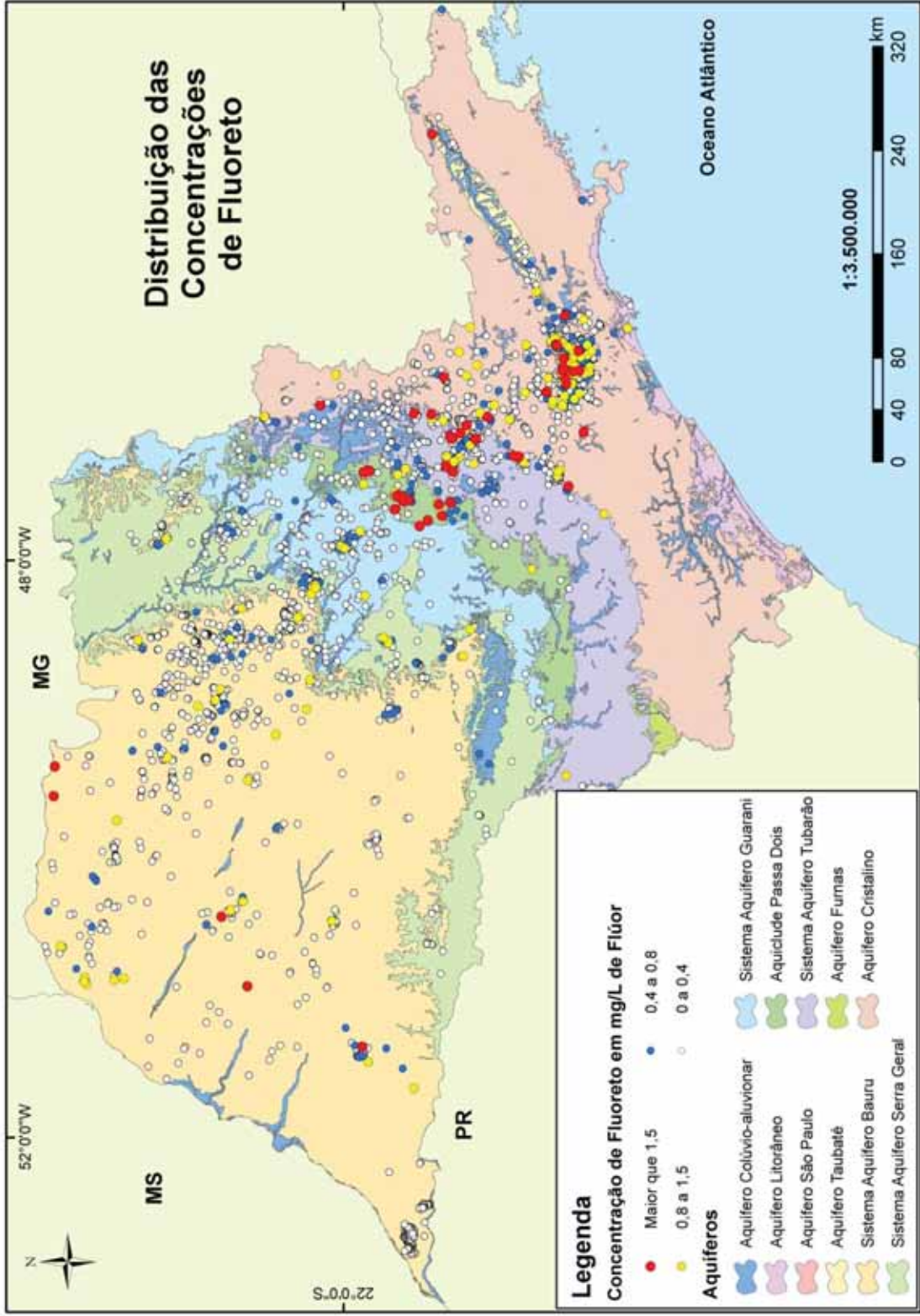
**Tabela 4** - Relação do número de poços e classes de concentração de fluoreto pelos aquíferos do Estado de São Paulo.

Aquífero	Nº de poços	Classes de Concentrações de Fluoreto							
		0 a 0,4 mg/L	Poços	0,4 a 0,8 mg/L	Poços	0,8 a 1,5 mg/L	Poços	> 1,5 mg/L	Poços
Aquífero Colúvio-aluvionar	29	86,21%	25	6,90%	2	6,90%	2	0,00%	0
Aquífero Litorâneo	2	0,00%	0	100,00%	2	0,00%	0	0,00%	0
Aquífero São Paulo	158	79,11%	125	9,49%	15	8,86%	14	2,53%	4
Aquífero Taubaté	27	92,59%	25	3,70%	1	0,00%	0	3,70%	1
Sistema Aquífero Bauru	1050	93,71%	984	4,38%	46	1,71%	18	0,19%	2
Sistema Aquífero Serra Geral	344	88,66%	305	5,81%	20	4,94%	17	0,58%	2
Sistema Aquífero Guarani	354	90,68%	321	6,21%	22	2,82%	10	0,28%	1
Aquicludo Passa Dois	22	72,73%	16	9,09%	2	9,09%	2	9,09%	2
Sistema Aquífero Tubarão	460	75,00%	345	11,74%	54	7,17%	33	6,09%	28
Aquífero Furnas	0	--	0	--	0	--	0	--	0
Aquífero Cristalino	870	80,69%	702	9,43%	82	7,36%	64	2,53%	22

**Fonte:** Elaborada pela autora.

Com base nos dados utilizados na confecção dos mapas de distribuição das concentrações de fluoreto e nitrogênio por UGRHI, foi produzido um quadro reproduzindo essas informações e destacando as porcentagens dos poços cujas concentrações ultrapassaram os VMP's (Quadros 4 e 5).

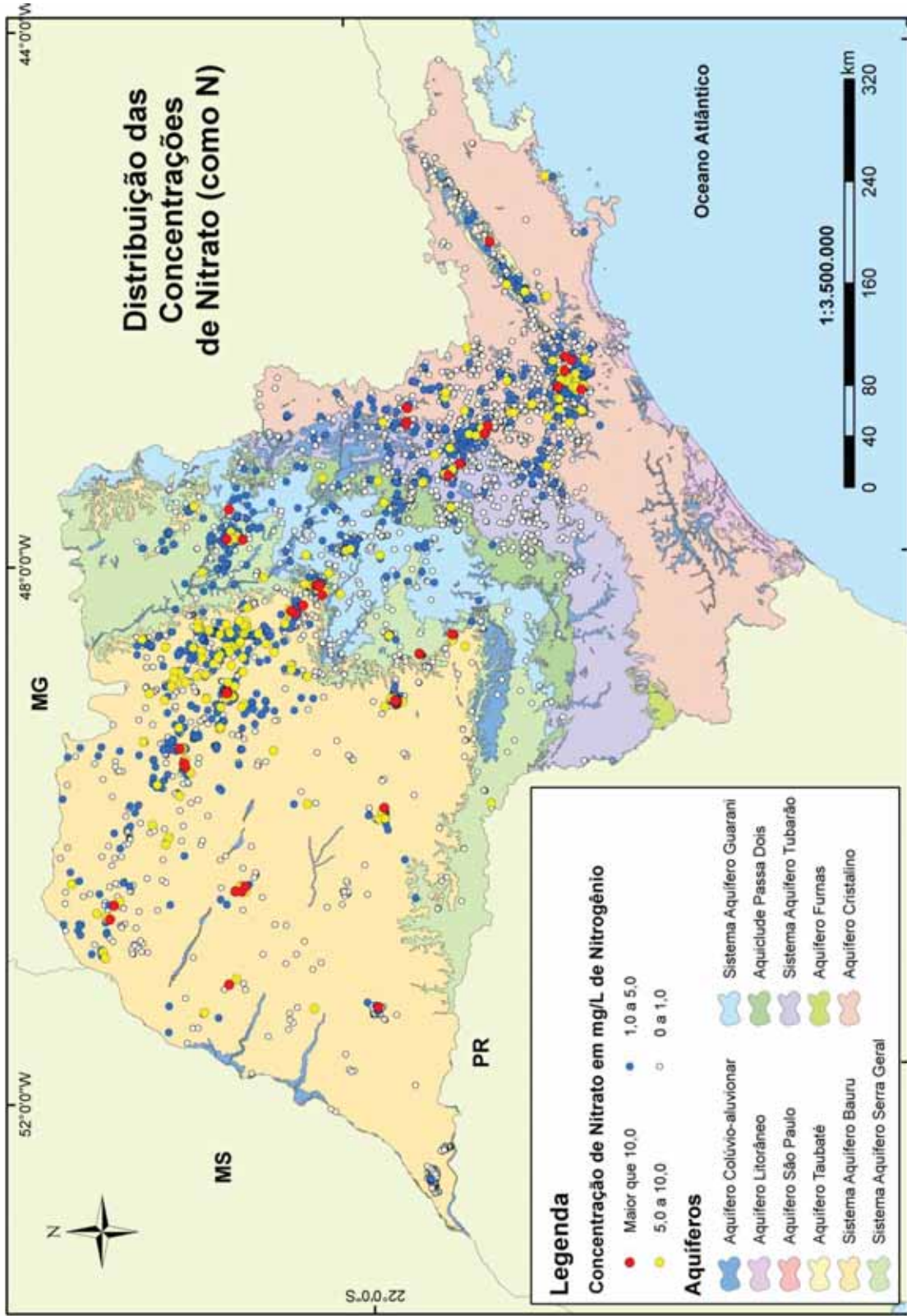
Figura 16 - Distribuição das concentrações de fluoreto por aquíferos.



Fonte: Elaborada pela autora.

Milena Cássia Balerine da Silva

Figura 17 - Distribuição das concentrações de nitrato (como N) por aquíferos.



Fonte: Elaborada pela autora

**Quadro 4 - Quantidade de poços por classe de concentração de nitrogênio nas respectivas UGHRI's.**

UGHRI	Teor de Nitrogênio						Número poços	Acima 5,0 mg/L	Acima 10,0 mg/L
	0 - 1,0 mg/L	1,0 - 5,0 mg/L	5,0 - 10,0 mg/L	> 10,0 mg/L					
Mantiqueira (1)	3	0	0	0	0	3	0,00%	0,00%	
Paraíba do Sul (2)	193	26	4	1	1	224	2,23%	0,45%	
Litoral Norte (3)	9	2	1	0	0	12	8,33%	0,00%	
Pardo (4)	139	78	8	3	3	228	4,82%	1,32%	
Piracicaba / Capivari / Jundiá (5)	998	145	25	4	4	1172	2,47%	0,34%	
Alto Tietê (6)	1429	120	29	6	6	1584	2,21%	0,38%	
Baixada Santista (7)	5	0	0	0	0	5	0,00%	0,00%	
Sapucaí / Grande (8)	27	5	1	0	0	33	3,03%	0,00%	
Mogi-guaçu (9)	261	77	15	3	3	356	5,06%	0,84%	
Tietê / Sorocaba (10)	379	29	1	0	0	409	0,24%	0,00%	
Ribeira de Iguape / Litoral (11)	0	1	0	0	0	1	0,00%	0,00%	
Baixo Pardo / Grande (12)	48	46	10	0	0	104	9,62%	0,00%	
Tietê / Jacaré (13)	449	125	60	19	19	653	12,10%	2,91%	
Alto Paranapanema (14)	26	0	0	0	0	26	0,00%	0,00%	
Turvo / Grande (15)	258	194	93	6	6	551	17,97%	1,09%	
Tietê / Batalha (16)	104	82	27	3	3	216	13,89%	1,39%	
Médio Paranapanema (17)	40	1	2	0	0	43	4,65%	0,00%	
São José dos Dourados (18)	61	11	6	2	2	80	10,00%	2,50%	
Baixo Tietê (19)	37	13	8	4	4	62	19,35%	6,45%	
Aguapeí (20)	46	5	2	0	0	53	3,77%	0,00%	
Peixe (21)	85	17	4	2	2	108	5,56%	1,85%	
Pontal do Paranapanema (22)	232	2	0	0	0	234	0,00%	0,00%	

**Fonte:** Elaborado pela autora.

**Quadro 5** - Quantidade de poços por classe de concentração de fluoreto nas respectivas UGHRI's.

UGHRI	Teor de Fluoreto							Número Poços	Acima 0,8 mg/L	Acima 1,5 mg/L
	0 - 0,4 mg/L	0,4 - 0,8 mg/L	0,8 - 1,5 mg/L	> 1,5 mg/L	0	1	2			
Mantiqueira (1)	1	0	0	0	0	0	1	0,00%	0,00%	
Paraíba do Sul (2)	33	7	1	1	1	1	42	4,76%	2,38%	
Litoral Norte (3)	1	2	0	0	0	0	3	0,00%	0,00%	
Pardo (4)	93	8	2	1	1	1	104	2,88%	0,96%	
Piracicaba / Capivari / Jundiá (5)	424	60	40	27	40	27	551	12,16%	4,90%	
Alto Tietê (6)	590	74	59	18	59	18	741	10,39%	2,43%	
Baixada Santista (7)	4	1	1	0	1	0	6	16,67%	0,00%	
Sapucaí / Grande (8)	28	0	0	0	0	0	28	0,00%	0,00%	
Mogi-guaçu (9)	192	16	6	6	6	6	220	5,45%	2,73%	
Tietê / Sorocaba (10)	90	7	8	4	8	4	109	11,01%	3,67%	
Ribeira de Iguape / Litoral (11)	0	0	0	0	0	0	0	---	---	
Baixo Pardo / Grande (12)	77	3	1	0	1	0	81	1,23%	0,00%	
Tietê / Jacaré (13)	386	24	18	0	18	0	428	4,21%	0,00%	
Alto Paranapanema (14)	12	0	2	0	2	0	14	14,29%	0,00%	
Turvo / Grande (15)	316	22	8	2	8	2	348	2,87%	0,57%	
Tietê / Batalha (16)	148	5	3	0	3	0	156	1,92%	0,00%	
Médio Paranapanema (17)	30	2	1	0	1	0	33	3,03%	0,00%	
São José dos Dourados (18)	37	2	5	0	5	0	44	11,36%	0,00%	
Baixo Tietê (19)	51	3	2	1	2	1	57	5,26%	1,75%	
Aguapeí (20)	33	0	1	1	1	1	35	5,71%	2,86%	
Peixe (21)	74	3	0	1	0	1	78	1,28%	1,28%	
Pontal do Paranapanema (22)	228	7	2	0	2	0	237	0,84%	0,00%	

Fonte: Elaborado pela autora.

A maior parte dos poços com concentrações de nitrogênio maiores que os valores máximos permitidos estão localizados na porção oeste do Estado de São Paulo (Figuras 11 e 14), onde aproximadamente 80% dos municípios do oeste paulista são abastecidos total ou parcialmente por água subterrânea, portanto, a manutenção da qualidade da água é extremamente importante. É provável que a causa esteja relacionada ao processo de urbanização e crescimento pelo qual as cidades dessa porção do Estado passaram, conforme já sugerido por Procel (2011) para a cidade de Presidente Prudente. Neste município o sistema de esgotamento sanitário dos domicílios era feito por meio de fossas, e a instalação de sistemas de esgotamento sanitário ocorreu em meados da década de 1980.

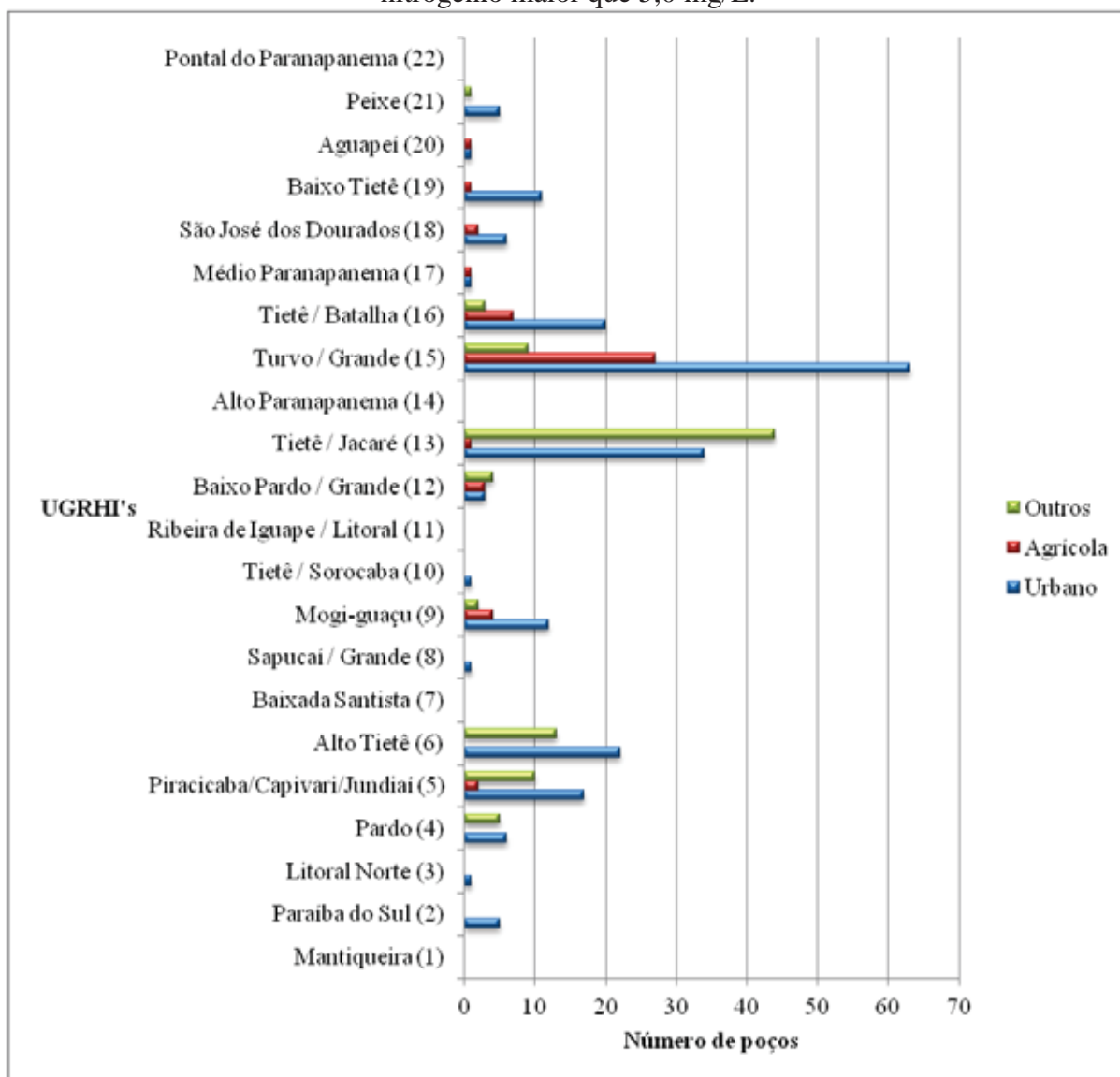
Nessa porção do Estado de São Paulo, ocorre o Sistema Aquífero Bauru que possui uma grande quantidade de poços contaminados. De todos os poços que captam a água deste aquífero, 1,9% estão com concentração de nitrato acima do VMP. Por se tratar de um aquífero livre, portanto mais susceptível à contaminação, esta ocorre com maior facilidade.

Também se observa grande quantidade de poços com nitrogênio acima de 10 mg/L na porção sudeste do Estado de São Paulo, visível na figura 10. Esses poços estão localizados principalmente em municípios populosos, onde há predomínio de fontes de contaminação associadas à zona urbana.

Em relação às concentrações de fluoreto que ultrapassam os VMP's, observa-se que estão associadas principalmente ao Aquífero Cristalino e ao Sistema Aquífero Tubarão (Figura 15). Segundo Hypolito, Ezaki e Pérez-Aguilar (2010), esses aquíferos apresentam elevadas concentrações de fluoreto, interpretadas como anomalias naturais. A fonte do fluoreto no Aquífero Cristalino e no Sistema Aquífero Tubarão resulta da interação de águas alcalinas com biotita, presente nos corpos granitóides, e argilominerais presentes nas rochas sedimentares, e/ou à percolação de fluidos hidrotermais ricos em flúor em fraturas. Esses fluidos foram associados ao evento magmático básico extrusivo que ocorreu na ruptura do Supercontinente Gondwana e abertura do Atlântico Sul. Desse modo, as concentrações de fluoreto são fortemente controladas pela composição das rochas presentes na área.

Quanto aos usos da água subterrânea, foi citado anteriormente que existem onze tipos de usos da água. Para uma melhor visualização, esses onze foram resumidos em três usos básicos: urbano, agrícola e outros. Visando auxiliar a interpretação, elaborou-se um gráfico de barras com estes três usos para cada UGRHI, utilizando somente os dados de poços cuja concentração de nitrogênio se encontra acima do valor de alerta – 5,0 mg/L (Gráfico 1).

**Gráfico 1** - Classificação dos usos da água subterrânea para os poços com concentração de nitrogênio maior que 5,0 mg/L.



Fonte: Elaborado pela autora.

O gráfico de classificação dos usos (Gráfico 1) permite ter uma idéia das possíveis fontes de nitrato em cada UGRHI, sendo identificadas, principalmente, como proveniente de regiões urbanas ou rurais. Como é possível observar, a UGRHI do Turvo/Grande apresenta fortes indícios tanto de contaminação urbana quanto agrícola. Já no caso da Tietê/Jacaré, a presença de fontes urbanas de contaminação é bem clara, assim como o Alto Tietê e o Tietê/Batalha. Vale ressaltar que destas UGRHI's citadas, três se localizam sobre o Sistema Aquífero Bauru e uma próximo à Grande São Paulo.



## 8 CONCLUSÕES

Com base nos dados expostos e discutidos, conclui-se que as pequenas porcentagens representadas pelos poços com valores de nitrato (como N) e fluoreto acima do VMP indicam que, no geral, a qualidade da água subterrânea do Estado de São Paulo é boa.

As maiores concentrações de nitrogênio nos aquíferos estão ligadas tanto a fontes de contaminação agrícolas quanto fontes urbanas.

Após análise dos dados, conclui-se que grande parte dos poços com fluoreto maior que o VMP está localizada no Sistema Aquífero Tubarão e no Aquífero Cristalino, portanto, é possível confirmar o estudo de Hypolito, Ezaki e Pérez-Aguilar (2010), que associou as altas concentrações de fluoreto desses aquíferos ao contato de águas alcalinas com biotitas e argilominerais e à percolação de fluidos hidrotermais ricos em flúor. No entanto, não se deve descartar a possibilidade da ação antrópica como fonte de fluoreto, tendo em vista que sobre o Sistema Aquífero Tubarão e o Aquífero Cristalino encontram-se grandes pólos industriais.

Uma grande preocupação é a quantidade de focos de nitrato com mais de 10 mg/L identificados no Sistema Aquífero Bauru, sendo 29 poços (do total de 53 no Estado) que captam a água deste aquífero. Por ser um aquífero livre, com boas características permo-porosas, é suscetível às contaminações superficiais.

Nos municípios com maior número de habitantes, há uma concentração maior de poços com teores de nitrato acima do valor de alerta (5 mg/L), podendo associar esse dado com a forte presença de saneamento *in situ* nas periferias.

## REFERÊNCIAS

- BARBOSA, C.F. **Hidrogeoquímica e a contaminação por nitrato em água subterrânea no bairro Piranema, Seropédica-RJ**. Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas. 200 p.
- BRASIL. Ministério da Saúde. Secretaria de Atenção à Saúde; Departamento de Atenção Básica. **Guia de recomendações para o uso de Fluoretos no Brasil**. Brasília, DF, 2009. (Série A. Normas e Manuais Técnicos) 53 p.
- BRASIL. Ministério da Saúde. Secretaria de Vigilância e Saúde. **Portaria MS nº 518/2004**. Brasília, DF, 2005. (Série E. Legislação de Saúde) 30 p.
- BRASIL. Ministério da Saúde. **Portaria N° 635/BSB., de 26 de dezembro de 1975**. 13 p. Disponível em: <<http://www.snatural.com.br/Downloads-Meio-Ambiente-Tratamento-Agua.html>>. Acesso em: 26 out. 2011.
- BRUNT, R.; VASAK, L.; GRIFFIOEN, J. **Fluoride in Groudwater**: Probability of occurrence of excessive concentration on global scale. Utrecht: UNESCO, 2004. 12 p. Disponível em: <[http://www.un-igrac.org/dynamics/modules/SFIL0100/view.php?fil\\_Id=125](http://www.un-igrac.org/dynamics/modules/SFIL0100/view.php?fil_Id=125)>. Acesso em: 10 nov. 2011.
- CAMPOS, H. C. N. S. **Caracterização e cartografia das províncias hidrogeoquímicas do Estado de São Paulo**. 1993. 117 f. Tese (Doutorado) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1993.
- CANADA. Ministry of Environment. **Fluoride in Groundwater**. 2007. 2 p. (Water Stewardship Information Series). Disponível em: <[http://www.env.gov.bc.ca/wsd/plan\\_protect\\_sustain/groundwater/library/ground\\_fact\\_sheets/pdfs/f\(020715\)\\_fin2.pdf](http://www.env.gov.bc.ca/wsd/plan_protect_sustain/groundwater/library/ground_fact_sheets/pdfs/f(020715)_fin2.pdf)>. Acesso em: 24 out. 2011.
- CANTER, L.W. **Nitrates in Groundwater**. Boca Raton, Florida: CRC Press LLC, 1997. 260 p.
- CETESB. **Relatório de Qualidade de Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo 2004-2006**. São Paulo, 2007. 119 p.
- FEITOSA, F.A.C. **Hidrogeologia: conceitos e aplicações**. 3. Ed. Rio de Janeiro: CPRM, 2008. 812 p.
- FLUORIDE in groundwater worldwide**. [201-?]. Não paginado. Disponível em: <<http://www.un-igrac.org/publications/150>>. Acesso em: 25 out. 2011.
- FRAGA, C.G. **Origem de fluoreto em águas subterrâneas dos sistemas aquíferos Botucatu e Serra Geral da Bacia do Paraná**. 1992. 178 f. Tese (Doutorado) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1992.
- GALLAGAN, D.J.; VERMILLION, J.R. **Determining optimum fluorides concentrations**. Public Health Reports, [S.l.], v. 72, n. 6, p. 491-493, 1957.

HEM, J.D. **Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Water**. 3<sup>rd</sup> ed. [S.l.]: United States Government Printing Office, 1985. 263 p.

HYPOLITO, R.; EZAKI, S.; PÉREZ-AGUILAR, A. **Fluoreto das águas subterrâneas dos aquíferos Tubarão e Cristalino, região de Salto-Indaiatuba (SP)**. REM: revista da Escola de Minas, Ouro Preto, V.63, n.4, p.715-726, out./dez., 2010.

LEBAC. **Mapa Hidrogeológico do Sistema Aquífero Guarani**. Rio Claro, 2008. 2008a. 54 p.

LEBAC. **Informe Final de Hidrogeologia do Projeto Aquífero Guarani**. Rio Claro, 2008. 2008b. 172 p.

MILANI, E.J. **Comentários sobre a Origem e a Evolução Tectônica da Bacia do Paraná**. In: Geologia do Continente Sul-Americano: Evolução da Obra de Fernando Flávio Marques de Almeida. Neto, V.M.; Bartorelli, A.; Carneiro, C.D.R.; Brito Neves, B.B. (Org.). São Paulo: Beca Editora, 2004, p. 265-279.

MIRLEAN, N.; CASARTELLI, M.R.; GARCIA, M.R.D. **Propagação da poluição atmosférica por flúor nas águas subterrâneas e solos de regiões próximas às indústrias de fertilizantes (Rio Grande, RS)**. Química Nova, v. 25, n. 2, p. 191-195, 2002.

PAULA E SILVA, F. **Geologia de subsuperfície e hidroestratigrafia do Grupo Bauru no estado de São Paulo**. 2003. Tese (Doutorado em Geociências e Meio Ambiente) – Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro. 166 p.

PROCEL, S. **Contaminação por nitrato e sua relação com o crescimento urbano no Sistema Aquífero Bauru em Presidente Prudente (SP)**. 2011. Dissertação (Mestrado em Recursos Minerais e Hidrogeologia) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo. 90 p.

SÃO PAULO (Estado). Conselho Estadual de Recursos Hídricos. **Mapa de Águas Subterrâneas do Estado de São Paulo**. São Paulo, 2005. 119 p.

SÃO PAULO (Estado). Biblioteca Virtual do Governo do Estado de São Paulo. **Geografia do Estado de São Paulo**. 2007. 18 p. Disponível em: <<http://www.bibliotecavirtual.sp.gov.br/pdf/saopaulo-geografia.pdf>>. Acesso em: 23 nov. 2011.

SÃO PAULO (Estado). Secretaria do Meio Ambiente. **Projeto Aquíferos**. Não paginado. Disponível em: <<http://homologa.ambiente.sp.gov.br/aquiferos/aquiferos.asp>>. Acesso em: 30 set. 2011.

SCHNEIDER, R.L et al. **Revisão estratigráfica da Bacia do Paraná**. 1974. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 28, Porto Alegre. Anais. Porto Alegre, SBG. V.1, p.41-65.

STADIOTO, M.R. **Hidroquímica e aspectos diagenéticos do sistema aquífero bauru na região sudeste do estado de São Paulo**. 2007. Dissertação (Mestrado em Geociências e Meio

Ambiente) – Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro. 103 p.

SUTTON, M.A. (Ed.) et al. **The european nitrogen assessment: Sources, effects and policy perspectives**. New York: Cambridge University Press, 2011. 612 p.

UNIÃO EUROPÉIA. **A Directiva “Nitratos” da União Européia**. 2010. 4 p. Disponível em: <<http://ec.europa.eu/environment/pubs/pdf/factsheets/nitrates/pt.pdf>>. Acesso em: 12 maio 2011.

UNITED STATES. Environmental Protection Agency. **Manual: Nitrogen Control**. Washington, DC: Office of Research and Development; Office of Water, 1993. 311 p.

USEPA. **Groundwater and Drinking Water**. Não paginado. Disponível em: <<http://water.epa.gov/drink/index.cfm>>. Acesso em: 12 maio 2011.

VELÁSQUEZ, L.N.M.; FANTINEL, L.M.; UHLEIN, A.; COSTA, W.D.; ARANHA, P.R.A.; FERREIRA E FERREIRA, E.; DE CASTILHO, L.S.; VARGAS, A.M.D. **Flúor na Água Subterrânea e Endemia de Fluorose Dentária no Município de São Francisco, Minas Gerais**. [20-?]. 21 p. Disponível em: <<http://www.cprm.gov.br/publique/media/Palestra07.pdf>>. Acesso em: 26 out. 2011.