

HIDROGEOQUÍMICA DO AQÜÍFERO GUARANI NA ÁREA URBANA DE RIBEIRÃO PRETO (SP)

Fabiano Tomazini da CONCEIÇÃO ¹, Rafael CUNHA ², Diego de Souza SARDINHA ³,
Antonio Donizetti Gonçalves de SOUZA ², Osmar SINELLI ²

- (1) DEPLAN, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, UNESP/Campus Rio Claro. Avenida 24-A, 1515 – Bela Vista. CEP 13506-900. Rio Claro, SP. Endereço eletrônico: ftomazini@rc.unesp.br
(2) Departamento de Engenharia Ambiental/Faculdades COC/Ribeirão Preto. Rua Abraão Issa Halack, 980 – Ribeirania. CEP 14096-160. Ribeirão Preto, SP. Endereço eletrônico: donizetti@coc.com.br
(3) Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, UNESP/Campus Rio Claro. Avenida 24-A, 1515 – Bela Vista. CEP 13506-900. Rio Claro, SP. Endereço eletrônico: sardinha@rc.unesp.br

Introdução
Aspectos Gerais do Município de Ribeirão Preto
Materiais e Métodos
Resultados e Discussões
 Variáveis Físico-Químicas
 Composição Iônica
 Classificação das Águas Subterrâneas
 Análise Estatística dos Dados Hidrogeoquímicos
Considerações Finais
Agradecimentos
Referências Bibliográficas

RESUMO – Este trabalho avaliou a hidrogeoquímica do Aquífero Guarani na área urbana de Ribeirão Preto, São Paulo. Trinta e um pontos de amostragem foram estabelecidos e realizaram-se amostragens nos dias 7 e 8 de julho de 2005, analisando-se os seguintes parâmetros: condutividade, temperatura, pH, turbidez, cor, resíduo seco, oxigênio dissolvido, Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Fe^{3+} , Al^{3+} , HCO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , NO_3^- , Cl^- e F^- . Os resultados indicaram que as águas subterrâneas da área urbana de Ribeirão Preto possuem pH ligeiramente ácido, baixa condutividade, turbidez, cor e oxigênio dissolvido dentro dos limites estabelecidos para águas potáveis. A composição iônica indicou que as águas subterrâneas têm baixa concentração de cátions e ânions, sendo elas classificadas como água moles e cálcio-bicarbonatadas. Testes estatísticos sugeriram que a condutividade e o pH são controlados pela dissolução das calcitas (CaCO_3) durante o processo de interação água/rocha. Além disso, é possível concluir que as concentrações de NO_3^- e PO_4^{3-} encontradas nas águas subterrâneas na área urbana de Ribeirão Preto são originadas devido às atividades antrópicas.

Palavras-chave: qualidade da água subterrânea, interação água-rocha, atividades antrópicas.

ABSTRACT – *F.T. da Conceição, R. Cunha, D. de S. Sardinha, A.D.G. de Souza, O. Sinelli - Hydrogeochemistry of the Guarani Aquifer in the urban area of Ribeirão Preto (SP).* This work evaluated the hydrogeochemistry of the Guarani Aquifer in the urban area of Ribeirão Preto, São Paulo State. Thirty one sampling points were established and it was carried out field campaigns in 7 and 8 July 2005, analyzing the following parameters: conductivity, temperature, pH, turbidity, color, dry residue, dissolved oxygen, Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Fe^{3+} , Al^{3+} , HCO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , NO_3^- , Cl^- and F^- . The results indicated that the groundwaters in the urban area of Ribeirão Preto pH possess slightly acid, low conductivity, turbidity, color and dissolved oxygen inside the limits established for drinking waters. The ionic composition indicated that the groundwaters have low cations and anions concentration, being they classified as soft water and calcium-bicarbonated. Statistical tests suggested that conductivity and pH are controlled for the calcite dissolution (CaCO_3) during the water/rock interaction process. Besides, it is possible to conclude that the high NO_3^- and PO_4^{3-} concentrations found in the groundwater in the urban area of Ribeirão Preto are originated due to anthropogenic activities.

Keywords: groundwater quality, water-rock interaction, anthropogenic activities.

INTRODUÇÃO

A água doce representa apenas 3% do total de água na natureza. Os restantes 97% encontram-se nos oceanos e mares salgados. A maior parte desta água doce, aproximadamente 2,3% dos 3% restantes, está congelada nas calotas polares e geleiras, ou em lençóis subterrâneos muito profundos (Porto, 1991). A água é um bem essencial à vida e ao desenvolvimento econômico-social das nações.

Por esse motivo, preocupações atuais existem quanto à preservação desse importante recurso, sobretudo neste início de século, quando as atividades humanas têm contribuído significativamente para a degradação da sua qualidade, tornando impróprio seu uso para as mais diversas finalidades (Conceição & Bonotto, 2002, 2004; Conceição et al., 2007).

O ciclo hidrológico é a origem das águas subterrâneas, que dentre seus processos, o de infiltração é o que fundamenta a recarga de água no subsolo, ocupando os vazios das formações rochosas ou dos solos, formando os aquíferos, que compreendem zonas saturadas e não saturadas, controlados pelo balanço hídrico (Teixeira et al., 2000). Alguns fatores influenciam na infiltração dos aquíferos, como sua litologia, estratigrafia, estrutura, porosidade, permeabilidade, fluxo subterrâneo e condutividade hidráulica (Feitosa & Filho, 1997). A cobertura vegetal e a ocupação da superfície, bem como as condições climáticas e topográficas são outros fatores que influenciam no processo de infiltração das águas.

A água subterrânea apresenta geralmente excelente qualidade e disponibilidade, sendo apta para o consumo humano, muitas vezes sem tratamento prévio (ANA, 2005). Por este motivo, essas águas desempenham um papel fundamental no abastecimento público e privado em todo o mundo, sendo uma alternativa de baixo custo, fácil obtenção e boa qualidade natural, além de grande valor econômico (Feitosa & Filho, 1997). Outro importante papel desempenhado pelas águas subterrâneas é sua descarga em cursos de água superficial, permitindo sua manutenção durante a época de estiagem, além de ser uma reserva estratégica menos vulnerável a eventos catastróficos, tais como vulcanismo, terremotos, enchentes, entre outros (Teixeira et al., 2000).

Uma grande preocupação, nos dias de hoje, em relação à água subterrânea, é a sua contaminação, pois mesmo o solo tendo a capacidade de imobilização de

grande parte das impurezas, essa capacidade é limitada. A contaminação ocorre quando alguma alteração na água coloca em risco a saúde ou o bem estar de uma população. A contaminação da água subterrânea pode ter várias origens, principalmente por atividades domésticas (matéria orgânica e microorganismos patogênicos), industriais (componentes químicos, metais e elementos radioativos) e agrícolas (fertilizantes e defensivos agrícolas), podendo ainda afetar essas reservas as atividades minerais, exploração de petróleo e outras possíveis formas de contaminação.

No Brasil, estima-se que aproximadamente 51% da água potável provem dos aquíferos e no Estado de São Paulo seu uso para abastecimento público cresce gradativamente nos últimos anos, sendo 71,6% de seus municípios abastecidos total ou parcialmente por esse recurso, principalmente, proveniente do Aquífero Guarani (CETESB, 2006). Dentre estes locais, a maior cidade abastecida pelo Aquífero Guarani é Ribeirão Preto, que se destaca devido ao seu desenvolvimento, possuindo uma economia baseada predominantemente nas atividades agro-industrial e de prestação de serviços, fatores que podem estar afetando a qualidade e disponibilidade da água do Aquífero Guarani neste município. Assim, o objetivo deste trabalho consiste em avaliar a qualidade da água subterrânea do Aquífero Guarani na área urbana de Ribeirão Preto, a fim de diagnosticar a atual situação deste importante recurso e relacioná-la com dados hidrogeoquímicos históricos para a avaliação de possíveis alterações ocorridas durante as últimas décadas de exploração deste importante aquífero em Ribeirão Preto.

ASPECTOS GERAIS DO MUNICÍPIO DE RIBEIRÃO PRETO

O município de Ribeirão Preto localiza-se na porção nordeste do Estado de São Paulo (latitude 21° e 21°30' S e longitude 47°30' e 48° W) (Figura 1), possui aproximadamente 550.000 habitantes e uma área total de 651 km² (IBGE, 2000). A Rodovia Anhanguera (SP 330) é a principal via de acesso ao município, que dista cerca de 320 km da cidade de São Paulo. O município limita-se a sul com Guataporã, a sudeste com Cravinhos, a norte com Jardinópolis, a leste com Serrana, a oeste com Dumont, a noroeste com Sertãozinho e a nordeste com Brodósqui.

O município de Ribeirão Preto é tipicamente urbano e suas principais atividades estão centradas no comércio e na prestação de serviços, além de importantes centros universitários e de pesquisa. A agricultura ganha um papel de destaque na região como um todo, sendo a principal atividade econômica em uma série de municípios vizinhos. A principal cultura é a cana-

de-açúcar, que se constitui em, praticamente, uma monocultura na região, o que acaba estimulando o desenvolvimento de outros setores, como por exemplo, o de máquinas agrícolas e equipamentos para usinas. Estas atividades fornecem suporte para a exploração do turismo de negócios, associado, principalmente, à realização de feiras, festas e convenções no município, assim como em municípios vizinhos.

O clima típico é Cwa, ou seja, tropical úmido, caracterizado pelo verão chuvoso e pelo inverno seco. No verão, a temperatura média mensal é de ~25°C e umidade relativa do ar de ~80%. Já o inverno apresenta uma temperatura média mensal de ~19°C e umidade relativa do ar de ~60%. Entre os anos de 1937 e 2005, a precipitação média anual no município foi de 1.476,6 mm e, como se pode observar na Figura 2, o mês de janeiro é o mais chuvoso e agosto o mais seco (DAEE, 2006). O município está situado como um

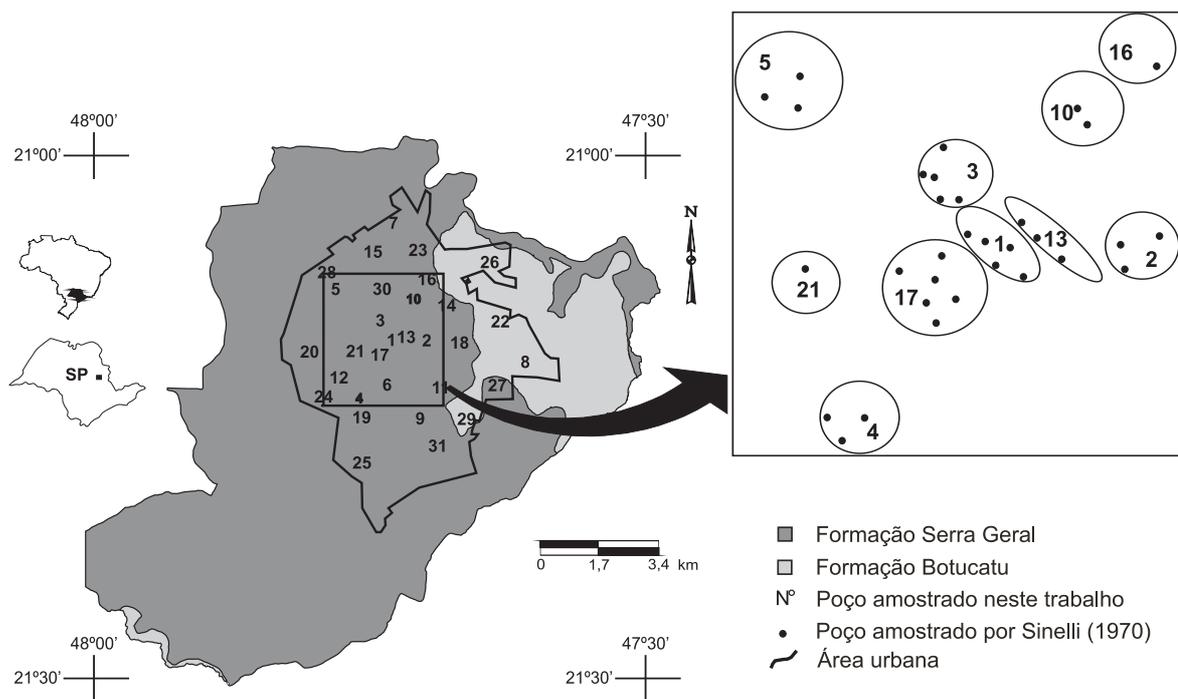


FIGURA 1. Localização do município de Ribeirão Preto, mapa geológico (modificado de Fontes, 1997) e localização dos poços amostrados na área urbana desta cidade. Em destaque, os poços selecionados neste trabalho para a comparação estatística, através do Teste T, com os poços analisados por Sinelli (1970).

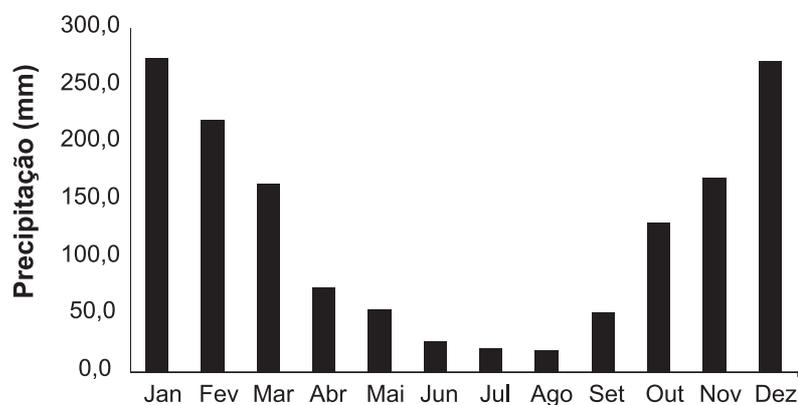


FIGURA 2. Precipitação média mensal no município de Ribeirão Preto entre os anos de 1937 e 2005 (DAEE, 2006).

divisor de águas de duas grandes bacias hidrográficas, a Bacia do Rio Pardo (UGRHI 04) ao norte e a Bacia do Rio Mogi-Guaçu (UGRHI 09) ao sul.

Geologicamente, o município é composto por rochas magmáticas e sedimentares pertencentes ao Grupo São Bento, ou seja, formações Serra Geral e Botucatu (Figura 1). No Jurássico, ocorreu o predomínio de um ambiente tipicamente desértico, onde sedimentaram arenitos com boa seleção e grande estratificação cruzada que constituem a Formação Botucatu. Esses arenitos possuem granulação média

a fina com porções argilosas (IPT, 1981a). No Cretáceo, extensos processos tectônicos desencadearam o extravasamento de lavas basálticas da Formação Serra Geral. Ainda, encontram-se sedimentos aluvionares recentes ao longo das principais drenagens (Sinelli, 1970).

Dos solos que recobrem a área, os dominantes são os Latossolos (roxo, vermelho-escuro e vermelho-amarelo) e solos de alteração incompleta (Neossolos Líticos e Quartzarênicos, Cambissolos e Gleissolos). Com uma altitude média de 545 m e apresentando

regiões de planaltos, planícies e várzeas, o município encontra-se inserido no reverso das Cuestas Basálticas, com relevo de colinas e morros amplos ou arredondados, segundo o Mapa Geomorfológico do Estado de São Paulo (IPT, 1981b). Em relação ao uso e ocupação do solo, Henriques (2003) caracterizou uma forte presença da área urbana e do cultivo de cana-de-

açúcar, compreendendo ainda pequenas áreas de pastagem e de vegetação natural (Tabela 1). Este estudo mostrou ainda que entre o período de 1962 a 2003 a área urbana do município quadruplicou e houve uma redução de 70% da área de vegetação natural, transformada predominantemente em cultivo de cana-de-açúcar, principalmente na zona leste do município.

TABELA 1. Uso e ocupação do solo no município de Ribeirão Preto (Henriques, 2003).

Uso do solo	Área ocupada (km ²)	%
Área urbana	104,20	16,04
Chácaras urbanas	7,95	1,22
Pastagens	71,06	10,91
Várzea	16,27	2,49
Cultura anual	24,03	3,69
Vegetação natural	28,60	4,39
Cana-de-açúcar	389,01	59,75
Reflorestamento	1,43	0,22
Área urbana especial	8,45	1,29
Total	651	100

MATERIAIS E MÉTODOS

As amostragens de água subterrânea no Aquífero Guarani foram realizadas nos dias 7 e 8 de julho de 2005 (Tabela 2 e Figura 1). Porém, antes das coletas, houve a definição da localização dos poços de abastecimento público de interesse, buscando uma distribuição que abrangesse a maior parte da área urbana do município de Ribeirão Preto, procurando manter proximidade com alguns poços amostrados por Sinelli (1970), possibilitando, assim, as comparações históricas em relação à qualidade das águas subterrâneas neste município.

Coletaram-se dois litros de águas subterrâneas por poço, após escoamento de 15 minutos, para que não fossem coletadas amostras estagnadas e/ou contaminadas. Utilizou-se para isso, garrafas de polietileno (PET), devidamente lavadas e, posteriormente, relavadas com água do próprio local de coleta. Condutividade elétrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$), temperatura da água ($^{\circ}\text{C}$), potencial hidrogeniônico (pH), oxigênio dissolvido – OD (mg/L), cor (ppm Pt) e turbidez (UNT) foram caracterizados, com equipamentos de leitura direta, no próprio local de amostragem (*YSI e Texas Instruments*).

Após a coleta, as amostras foram preservadas em caixas de isopor com gelo e transportadas até o Laboratório de Química das Faculdades COC em Ribeirão Preto (SP), onde foram divididas em duas

alíquotas, armazenadas em vasilhames de polietileno e encaminhadas ao Laboratório de Geoquímica Ambiental do Departamento de Engenharia Ambiental da UNESP de Sorocaba. A primeira alíquota foi composta pelas amostras de águas subterrâneas filtradas (membrana Millipore 0,45 μm), para a determinação de alcalinidade, sulfato, fosfato, nitrato, cloreto, fluoreto e resíduo seco, e a segunda por águas subterrâneas filtradas e acidificadas (HNO_3 , $\text{pH} < 2$), para a quantificação dos teores de cálcio, magnésio, sódio, potássio, ferro e alumínio.

Alcalinidade ($1 \text{ e } 500 \pm 0,2 \text{ mg/L}$) foi quantificada por titulação com ácido sulfúrico $0,01 \text{ mol/L}$ (Hach, 1992). Sulfato (método turbidimétrico de sulfato de bário, $1 \text{ a } 70 \pm 1 \text{ mg/L}$), fosfato (método do ácido ascórbico, $0,01 \text{ a } 3 \pm 0,01 \text{ mg/L}$) e nitrato (redução de cádmio, $0,10 \text{ a } 30 \pm 0,3 \text{ mg/L}$) foram quantificados por espectrofotômetro *Hach DR-2800* (Hach, 1992). Cloreto ($0,01 \text{ a } 100 \pm 0,02 \text{ mg/L}$) e fluoreto ($0,01 \text{ a } 2 \pm 0,01 \text{ mg/L}$) foram quantificados por eletrodos seletivos (*Orion*) calibrados com padrões específicos para cada íon. Cálcio, magnésio, sódio, potássio, ferro e alumínio foram quantificados por espectrometria de absorção atômica (AAS – *Varian 240-FS*). Para o resíduo seco (expresso em miligramas de material sólido por litro de amostra), utilizou-se a técnica de pesagem e secagem descrita por Tonetto (1996).

TABELA 2. Relação dos poços amostrados na área urbana de Ribeirão Preto. ¹ DAERP (2005).

Poço	Localização (UTM - 23)		Profundidade (m) ¹	Vazão (m ³ /h) ¹
	Latitude S	Longitude W		
1	208554	7656175	104,3	76,1
2	210813	7656145	236,0	56,8
3	208012	7657470	208,0	131,5
4	206506	7652861	282,0	86,2
5	204970	7659428	271,0	---
6	208343	7653404	337,5	65,2
7	208675	7663343	195,4	37,8
8	217169	7654819	134,4	49,8
9	210904	7651355	189,8	78,7
10	209699	7658765	164,0	69,0
11	211777	7653223	197,8	88,0
12	204849	7653645	368,3	63,4
13	209187	7656355	339,3	405,4
14	212560	7658193	194,3	236,1
15	207108	7661627	234,0	341,8
16	210271	7659910	184,3	156,1
17	207620	7655392	263,5	233,7
18	213193	7656054	199,0	141,1
19	206536	7651416	308,7	161,5
20	202922	7655361	202,0	73,1
21	205904	7655452	290,0	226,4
22	215301	7657319	220,4	98,5
23	210331	7661536	176,5	177,3
24	204006	7652500	308,0	206,2
25	206386	7648283	269,7	46,3
26	214699	7660633	367,4	81,0
27	214880	7653735	227,0	225,8
28	203916	7660392	359,5	265,4
29	213404	7650602	236,0	211,0
30	208313	7659458	192,2	234,6
31	211837	7649639	263,0	120,0

RESULTADOS E DISCUSSÕES

VARIÁVEIS FÍSICO-QUÍMICAS

Os resultados das análises físico-químicas obtidos neste trabalho são apresentados na Tabela 3 e na Figura 3. A condutividade elétrica é a capacidade de uma solução em conduzir corrente elétrica, sendo essa capacidade função dos íons presentes na água, na qual se espera que quanto maior a concentração iônica, maior sua condutividade. Vários fatores podem influenciar a composição iônica, tais como geologia, regime de chuvas, temperatura e pH. A média dos valores de condutividade elétrica foi de 55 $\mu\text{S}/\text{cm}$, sendo os maiores valores caracterizados nos poços 3, 27 e 31 (110 $\mu\text{S}/\text{cm}$). Os menores valores foram obtidos

nos poços 7, 8, 18, 22 e 23 (10 $\mu\text{S}/\text{cm}$) e 10, 14 e 16 (20 $\mu\text{S}/\text{cm}$), e, como se pode observar na Figura 1, esses poços são muito próximos entre si e localizam-se próximo e na zona de recarga do Aquífero Guarani na área urbana de Ribeirão Preto.

Quimicamente, a temperatura exerce influência nas reações químicas ou bioquímicas e nas atividades microbianas, acelerando-as com o seu aumento. As duas principais fontes de calor são o sol e o gradiente geotérmico no subsolo. Outras fontes de calor são as reações químicas exotérmicas e as desintegrações radioativas. Dentre os poços analisados, a temperatura média foi de 25,6°C. O valor máximo de temperatura foi registrado no poço 17 (30,0°C), com profundidade

TABELA 3. Valores de condutividade (mS/cm), temperatura (°C), pH, turbidez (UNT), cor (ppm Pt), resíduo seco – RS (mg/L) e oxigênio dissolvido - OD (mg/L) das águas subterrâneas da área urbana de Ribeirão Preto.

Poço	Condutividade	Temperatura	pH	Turbidez	Cor	RS	OD
1	50,0	23,0	5,9	0,5	2,5	100,0	7,5
2	90,0	25,1	6,6	0,6	2,5	80,0	6,2
3	110,0	23,9	6,1	0,4	2,5	40,0	5,7
4	100,0	23,5	6,0	0,3	2,5	60,0	6,3
5	60,0	24,1	6,4	0,3	2,5	40,0	6,8
6	30,0	26,7	5,9	0,4	2,5	10,0	6,5
7	10,0	24,4	5,4	0,5	2,5	40,0	6,4
8	10,0	24,8	5,6	0,7	2,5	40,0	6,2
9	50,0	25,4	5,8	0,5	2,5	40,0	5,6
10	20,0	24,3	5,5	0,4	2,5	20,0	6,1
11	30,0	22,3	5,6	0,4	2,5	40,0	7,2
12	70,0	28,7	6,1	0,4	2,5	10,0	6,2
13	60,0	25,6	6,1	0,5	2,5	40,0	5,7
14	20,0	24,7	5,9	0,6	2,5	20,0	5,6
15	40,0	23,5	6,4	0,4	2,5	10,0	6,4
16	20,0	24,2	5,4	0,9	2,5	20,0	5,9
17	30,0	30,0	5,8	0,5	2,5	40,0	5,6
18	10,0	25,0	6,5	0,6	2,5	40,0	7,2
19	60,0	28,2	6,0	0,6	2,5	10,0	5,8
20	70,0	29,4	6,7	0,3	2,5	120,0	6,1
21	50,0	29,6	6,1	0,5	2,5	40,0	6,6
22	10,0	24,3	5,6	0,6	2,5	120,0	6,2
23	10,0	24,3	5,3	0,4	2,5	20,0	7,2
24	100,0	29,2	6,4	0,4	2,5	100,0	6,6
25	90,0	29,6	6,2	0,5	2,5	10,0	5,8
26	70,0	25,0	6,2	0,5	2,5	60,0	5,5
27	110,0	25,1	6,6	0,4	2,5	40,0	5,1
28	70,0	24,7	6,2	0,4	2,5	20,0	6,2
29	60,0	25,2	5,6	0,3	2,5	10,0	6,4
30	90,0	24,4	5,9	0,5	2,5	20,0	5,2
31	110,0	25,3	6,0	0,8	2,5	40,0	7,2

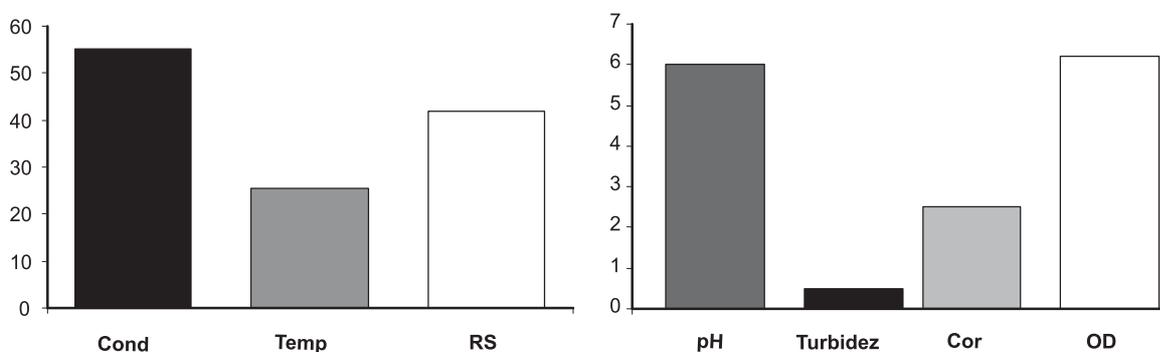


FIGURA 3. Média de condutividade - Cond (µS/cm), temperatura – Temp (°C), resíduo seco – RS (mg/L), pH, turbidez (UNT), cor (ppm Pt) e oxigênio dissolvido – OD (mg/L) nos 31 pontos de amostragem de água subterrânea na área urbana de Ribeirão Preto.

de 263,5 m, sendo que no poço 11 foi encontrado o menor valor (22,3°C), com profundidade de 197,8 m.

A importância do pH é dada a sua relação com a acidez e alcalinidade, tendo suas variações bruscas associadas a despejos ácidos ou alcalinos e a predominância de fases nos processos biológicos. A hidrólise é a reação mais importante que afeta o pH de águas naturais. O pH indica o tipo de água que exerce efeito corrosivo sobre as tubulações e equipamentos de sistemas de água e esgoto, influenciando na coagulação química e sedimentação em estações de tratamento de água. O valor médio encontrado para as águas subterrâneas da área urbana do município de Ribeirão Preto foi 5,9, sendo os valores máximo e mínimo obtidos nos poços 20 (6,7) e 23 (5,3), respectivamente. Ao todo, 14 poços possuem pH abaixo do mínimo recomendado pela Portaria nº 518 de 2004 do Ministério da Saúde (de 6 a 9,5), a qual fornece o padrão de potabilidade de água para o consumo no Brasil (MS, 2004).

A turbidez e a cor representam a transparência da água. A turbidez deve-se a substâncias em suspensão ou coloidais e as medidas são feitas baseando-se na intensidade luminosa que atravessa a água. A cor da água é devida a substâncias em solução, ou seja, em águas não poluídas, a cor é determinada pela presença de ácidos húmicos/fúlvicos e compostos de ferro, mas, quando poluídas, deriva-se de uma variedade de compostos orgânicos. Os valores analisados indicam baixos valores de turbidez e cor nos poços amostrados (média de 0,5 UNT e 2,5 ppm Pt, respectivamente), estando ambos dentro do padrão recomendado pela Portaria nº 518 do Ministério da Saúde, ou seja, 5 UNT e 15 ppm Pt, respectivamente (MS, 2004).

Resíduo seco é o termo aplicado ao material deixado no recipiente após a evaporação da amostra de água e sua subsequente secagem num forno ou estufa, a uma temperatura definida. Pelo fato de existirem vários sólidos voláteis, algumas vezes os sólidos determinados por cálculos podem ser maiores do que os determinados por evaporação. Os maiores e menores valores deste parâmetro foram obtidos nos poços 20 e 22 (120 mg/L) e 6, 12, 15, 19, 25 e 29 (10 mg/L), sendo 42 mg/L o seu valor médio nas águas subterrâneas da área urbana do município de Ribeirão Preto.

Dentre os gases dissolvidos na água, o oxigênio, é um dos mais importantes na dinâmica e na caracterização de ecossistemas aquáticos, sendo que, em águas subterrâneas, assume concentrações conforme percorre as etapas do ciclo hidrológico. O oxigênio é um importante indicador de poluição, mostrando a redução de substâncias orgânicas e intensidade da autodepuração. Sua solubilidade na água depende, como em todos os gases, dos fatores de

temperatura e pressão, ou seja, com a elevação da temperatura e diminuição da pressão ocorrem redução e solubilidade do oxigênio na água, respectivamente. Dentre todos os poços amostrados, os maiores e o menores valores da concentração de oxigênio dissolvido foram obtidos nos poços 1 (7,5 mg/L) e 27 (5,1 mg/L), respectivamente, enquanto que o média deste parâmetro foi de 6,2 mg/L.

COMPOSIÇÃO IÔNICA

Na Tabela 4 e na Figura 4 constam os resultados obtidos para os principais ânions e cátions dissolvidos nas águas subterrâneas da área urbana de Ribeirão Preto.

O cálcio influencia a ciclagem do fosfato, além de interferir no pH das águas fluviais e pluviais. Cálcio é um elemento muito ativo e não aparece livre na natureza, mas ocorre, sobretudo, sob a forma de carbonatos, sulfatos, fluoretos, fosfatos, silicatos e boratos. O valor médio da concentração de cálcio nas amostras analisadas foi de 21,39 mg/L, sendo o valor máximo de 56 mg/L (poço 27) e mínimo de 4 mg/L (poços 7, 8 e 23). O magnésio é um constituinte necessário da clorofila. Além disso, o magnésio é abundante na natureza principalmente na água do mar e na crosta terrestre, onde é encontrado na forma de magnesita, dolomita e vários silicatos. A média de magnésio nos poços foi de 4,06 mg/L, sendo o seu maior valor (20 mg/L) obtido para o poço 29 e o menor valor (1 mg/L) para os poços 2, 5, 6, 7, 12, 14, 15, 16, 18, 19, 20, 21, 23, 24, 25, 26, 27 e 28.

Já o sódio possui as mesmas funções que o potássio, atuando na troca e transporte de outros íons para os meios intra e extracelulares. O sódio apresenta uma forte reação com a água e reage rapidamente com oxigênio e halogênios, dando origem a uma extensa e importante cadeia de compostos, sendo sua principal fonte primária o plagioclásio. As fontes de potássio para águas naturais costumam estar associadas aos feldspatos. Os valores médios da concentração de sódio e potássio foram de 5,92 e 3,43 mg/L, respectivamente. A concentração de potássio na água foi menor que o sódio, embora tenha a mesma capacidade de manter-se em solução até grandes concentrações. Para o sódio, os menores e maiores valores foram obtidos nos poços 17 (1,79 mg/L) e 1 (12,97 mg/L), respectivamente. Já para o potássio, os menores e maiores valores foram encontrados para os poços 8 (1,48 mg/L) e 3 (6,06 mg/L), respectivamente.

Existem abundantes fontes de ferro na crosta terrestre, sendo que ele participa da composição de vários minerais formadores de rochas. Um aumento na concentração de ferro nas águas pode indicar contaminações por indústrias metalúrgicas ou de

TABELA 4. Composição iônica (mg/L) para as águas subterrâneas da área urbana de Ribeirão Preto.

Poço	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Fe ³⁺	Al ³⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	F ⁻
1	16,00	2,00	12,97	2,28	0,06	0,01	16,00	<1,00	0,60	0,10	1,50	0,13
2	38,00	1,00	5,89	2,17	0,05	0,03	38,00	<1,00	0,66	4,00	3,50	0,18
3	23,00	11,00	8,76	6,06	0,07	0,03	23,00	<1,00	0,35	3,10	5,00	0,14
4	18,00	3,00	7,08	3,71	0,06	0,01	18,00	<1,00	0,32	0,04	2,00	0,10
5	26,00	1,00	3,38	4,20	0,06	0,01	27,00	<1,00	1,39	0,03	2,00	0,20
6	13,00	1,00	2,82	3,57	0,03	0,02	15,00	<1,00	0,23	0,33	1,50	0,11
7	4,00	1,00	5,64	3,30	0,07	0,01	6,00	<1,00	0,06	0,05	2,00	0,04
8	4,00	11,00	5,33	1,48	0,02	0,01	4,00	<1,00	0,06	0,09	1,50	0,10
9	12,00	4,00	5,75	1,80	0,02	0,01	12,00	<1,00	0,06	0,17	1,50	0,15
10	9,00	2,00	2,50	2,13	0,06	0,04	9,00	<1,00	0,20	0,72	2,50	0,07
11	7,00	7,00	4,50	1,65	0,06	0,01	7,00	<1,00	0,02	0,81	2,00	0,08
12	28,00	1,00	8,42	4,37	0,06	0,01	30,00	<1,00	0,70	0,04	2,00	0,12
13	21,00	17,00	5,93	4,40	0,08	0,02	21,00	<1,00	0,73	2,00	2,50	0,08
14	11,00	1,00	5,37	2,64	0,05	0,01	14,00	<1,00	0,16	0,06	1,50	0,08
15	20,00	1,00	2,95	3,64	0,04	0,01	20,00	<1,00	1,05	0,05	1,00	0,06
16	11,00	1,00	2,66	2,64	0,07	0,02	11,00	<1,00	0,19	0,75	1,50	0,07
17	15,00	7,00	1,79	3,76	0,05	0,01	15,00	<1,00	0,38	0,11	2,00	0,08
18	9,00	1,00	6,08	2,46	0,05	0,01	10,00	<1,00	0,08	0,53	1,50	0,09
19	21,00	1,00	7,12	4,87	0,03	0,01	25,00	<1,00	0,37	0,03	2,50	0,08
20	35,00	1,00	4,79	3,99	0,04	0,01	36,00	<1,00	0,99	0,03	1,50	0,18
21	24,00	1,00	4,50	4,24	0,05	0,01	25,00	<1,00	1,22	0,08	2,00	0,13
22	9,00	2,00	5,49	2,41	0,08	0,01	9,00	<1,00	0,13	0,11	1,50	0,08
23	4,00	1,00	4,21	1,76	0,05	0,01	4,00	<1,00	0,02	0,04	1,50	0,03
24	44,00	1,00	4,58	3,45	0,05	0,02	48,00	<1,00	0,54	0,10	2,50	0,09
25	38,00	1,00	7,32	4,38	0,05	0,01	40,00	<1,00	0,97	0,21	3,00	0,10
26	19,00	1,00	12,15	3,32	0,08	0,02	25,00	<1,00	0,22	0,08	1,50	0,10
27	56,00	1,00	4,72	4,27	0,05	0,01	56,00	<1,00	0,48	0,03	1,00	0,07
28	27,00	1,00	7,42	4,37	0,01	0,02	30,00	<1,00	1,36	0,14	1,50	0,13
29	55,00	20,00	6,45	3,71	0,01	0,03	55,00	<1,00	0,13	8,50	10,00	0,11
30	25,00	16,00	7,38	5,62	0,02	0,01	25,00	<1,00	0,75	3,60	5,50	0,09
31	21,00	6,00	9,69	3,77	0,03	0,01	21,00	<1,00	0,28	0,75	2,50	0,09

processamento de metais. A maior parte do alumínio ocorre nas argilas, micas e feldspatos. Há consideráveis evidências que o alumínio é neurotóxico e seu acúmulo no corpo humano tem sido associado ao aumento de casos de demência senil do tipo Alzheimer. Os valores das concentrações médias de ferro e alumínio nas águas subterrâneas da área urbana de Ribeirão Preto foram de 0,05 e 0,01 mg/L, respectivamente. Em nenhum poço amostrado foi quantificada uma concentração de ferro ou alumínio

maior que a recomendada pela Portaria nº 518 do Ministério da Saúde, ou seja, 0,3 e 0,2 mg/L, respectivamente (MS, 2004).

A alcalinidade decorre da presença de carbonatos, bicarbonatos e hidróxidos e expressa a capacidade de tamponamento da água ou dos componentes de um efluente. Os processos de intemperismo químico (hidrólise parcial ou total) são os principais responsáveis pelo aumento dos valores de alcalinidade nas águas subterrâneas e fluviais em relação às águas pluviais.

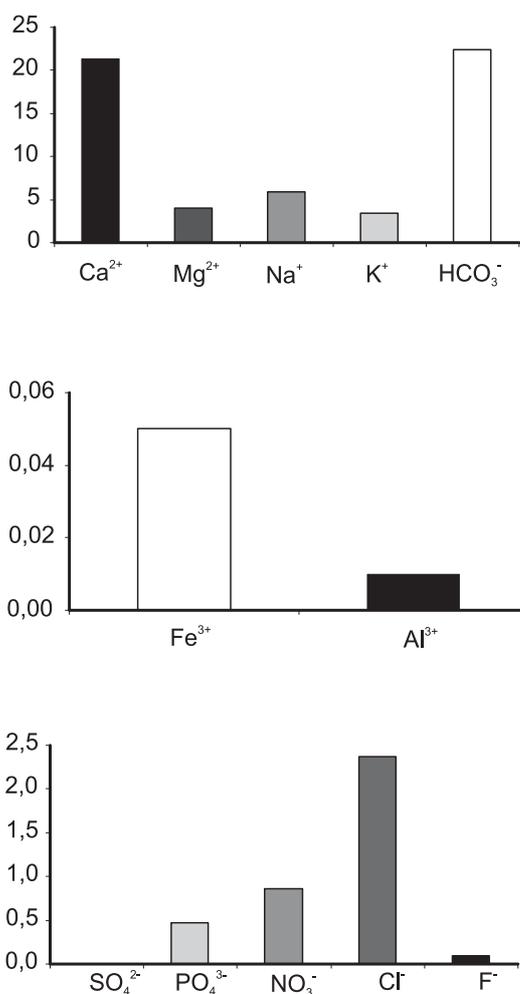


FIGURA 4. Média de cátions e ânions (mg/L) nos 31 pontos de amostragem de água subterrânea na área urbana de Ribeirão Preto.

O íon sulfato constitui a principal fonte de enxofre para os produtores primários, sendo que sua presença na água se dá pela oxidação de sulfetos ou compostos sulfatados, podendo atingir elevadas concentrações naturais devido à grande presença destes minerais, como é o caso das drenagens ácidas em algumas minerações. A alcalinidade em todas as amostras é devida a HCO₃⁻, sendo o valor médio de 22,42 mg/L. Os poços 8 e 23 apresentam os menores valores de alcalinidade (4 mg/L), fato inverso ao observado para o poço 29 (55 mg/L), que possui o maior valor. Já em relação ao sulfato, todas as amostras ficaram abaixo do limite de detecção da técnica utilizada para sua quantificação, ou seja, 1 mg/L.

O fósforo é um elemento fundamental para o metabolismo dos seres vivos e sua presença em águas naturais depende das características das rochas da região. O nitrato é encontrado em águas como resultado da oxidação de compostos nitrogenados. Todos os componentes nitratos são facilmente solúveis em água

e uma vez formados no intemperismo, permanecem em solução. Os valores médios de fosfato e nitrato foram de 0,47 e 0,86 mg/L, respectivamente. Fato interessante se deve a uma elevada concentração de fosfato em quase todos os poços, com exceção dos poços 11 e 23 (0,02 mg/L), sendo estes valores maiores que o permitido para a Classe 2 da Resolução CONAMA nº 357 de 2005, ou seja, 0,05 mg/L (CONAMA, 2005). Apesar de alguns poços apresentarem alta concentração de nitrato (poços 2, 3, 13, 29 e 30), todos os valores obtidos ficaram abaixo do permitido para a Classe 2 da mesma resolução (10 mg/L) (CONAMA, 2005).

Cloro é um elemento que aparece em pequena proporção na composição química da crosta terrestre, embora se apresente em grandes concentrações nas águas subterrâneas. Quando ingerido em grande quantidade provoca reações fisiológicas, porém, em quantidades razoáveis, ele não é prejudicial à saúde humana, apenas determinando à água sabor salgado e repulsivo. As águas de despejos industriais, principalmente químicas, podem contaminar as águas com fluoreto, sendo este utilizado na proteção dentária. A falta ou excesso de flúor pode ser prejudicial à saúde e em doses muito elevadas podem levar a morte. Os valores médios de cloreto e fluoreto nas águas subterrâneas da área urbana de Ribeirão Preto foram de 2,37 e 0,10 mg/L, respectivamente. Os valores encontrados para estes parâmetros indicam que nenhuma amostra ultrapassou o valor limite recomendado pela Portaria nº 518 do Ministério da Saúde, ou seja, 250 e 1,5 mg/L, respectivamente (MS, 2004).

CLASSIFICAÇÃO DAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS

Os termos “duro” ou “mole” são muito antigos e costumeiramente aplicados às águas, os quais tiveram origem no discurso de Hipócrates, o pai da medicina, em seu tratado de higiene pública “Ar, Água e Localidades” (Todd, 1980). O seu significado popular está relacionado com o comportamento da água quando entra em ebulição ou quando sofre adição de sabão (Bonotto & Mancini, 1992). A dureza é uma medida baseada no teor de cálcio e magnésio da água. A dureza relativa ao CaCO₃ (mg/L) é obtida pela equação (Todd, 1980):

$$DT = 2,5.Ca + 4,1.Mg \quad (1)$$

onde: DT = dureza total (mg/L); Ca = teor de cálcio (mg/L); Mg = teor de magnésio (mg/L).

A Tabela 5 apresenta a classificação das águas em relação à sua dureza de acordo com Sawyer et al. (2000). Todas as águas subterrâneas da área urbana de Ribeirão Preto podem ser classificadas como moles, uma vez que o maior valor obtido foi de 74 mg/L (poço 29), não prejudicando o abastecimento público devido à baixa dureza.

TABELA 5. Classificação de dureza das águas (mg/L de CaCO₃), segundo Sawyer et al. (2000).

Dureza	Classificação das águas
0 - 75	Mole
75 - 150	Moderadamente dura
150 - 300	Dura
Maior que 300	Muito dura

De maneira a classificar quimicamente as águas subterrâneas da área urbana de Ribeirão Preto, decidiu-se utilizar um dos diagramas mais úteis para representar e comparar os resultados das análises de águas subterrâneas, isto é, o diagrama de Piper (1944), o qual indica a característica química da água e aponta semelhanças entre várias águas (Bonotto & Mancini, 1992). Os cátions e ânions (expressos em mEq/L, como porcentagem total de cátions e ânions) são representados por dois triângulos distintos. Conforme o diagrama apresentado na Figura 5, quase todas as amostras são classificadas como cálcicas em relação aos cátions dissolvidos. Quanto aos ânions dissolvidos, observa-se que todas as amostras de águas subterrâneas são classificadas como bicarbonatadas. Esses resultados são compatíveis com os propostos por Araújo et al. (1999) e Bonotto (2006) para o Aquífero Guarani no município de Ribeirão Preto.

ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS DADOS HIDROGEOQUÍMICOS

Testes estatísticos de correlação são usados para identificar semelhanças, ou não, entre o comportamento químico de dois elementos/compostos em águas subterrâneas (Bonotto, 2006). A Figura 6 apresenta correlação para algumas amostras de águas subterrâneas da área urbana de Ribeirão Preto. Outro teste estatístico, o Teste T, foi utilizado para comparar os dados levantados neste trabalho e os dados hidrogeoquímicos obtidos para o município no ano de 1970 (Sinelli, 1970), possibilitando, assim, uma comparação histórica da qualidade das águas subterrâneas neste município (Figura 1).

Seria esperado que a profundidade estivesse controlando algum dos parâmetros analisados neste trabalho. Porém, os testes estatísticos de correlação não indicaram isso. O Teste T indica que a profundidade e a vazão captada de todos os poços aumentaram em relação aos poços vizinhos analisados em 1970 (Sinelli, 1970), devido ao acréscimo da demanda deste importante recurso causado pelo crescimento populacional que ocorreu no município de Ribeirão Preto durante este período. A temperatura variou no máximo 2°C, exceto nos poços 17 e 21, onde houve um aumento de aproximadamente 6°C.

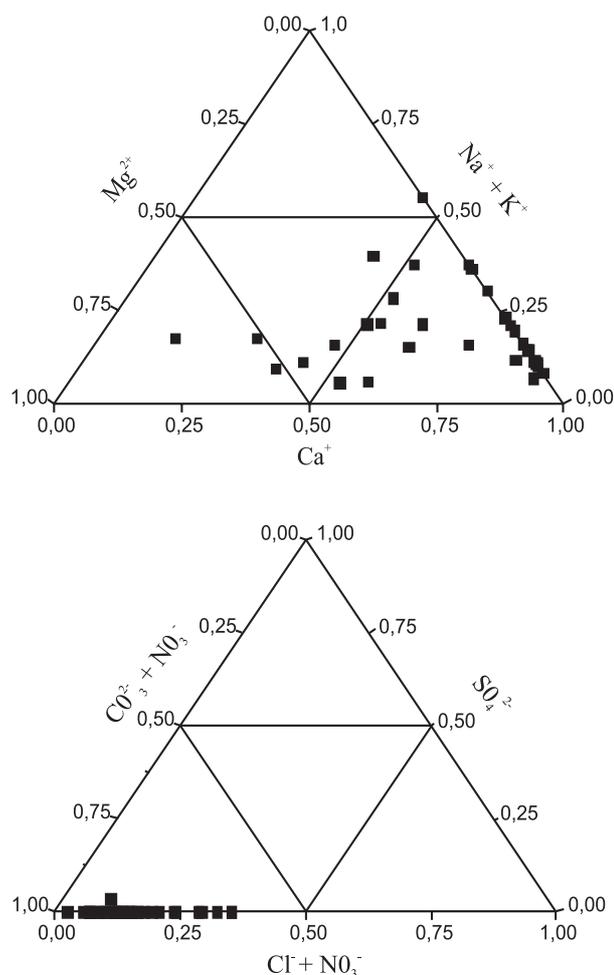


FIGURA 5. Classificação das águas subterrâneas na área urbana de Ribeirão Preto de acordo com o diagrama de Piper (1944).

A mais significativa correlação foi obtida entre alcalinidade e cálcio ($r = 0,99$ - Figura 6a), confirmando que a alcalinidade nas águas subterrâneas do Aquífero Guarani em Ribeirão deve-se principalmente a bicarbonatos de cálcio, como indicado pelo Diagrama de Piper. Assim, conclui-se que, durante o processo de interação água/rocha, à dissolução das calcitas (CaCO₃), que estão presentes nos arenitos da Formação Botucatu e Pirambóia, é a principal responsável pela presença de bicarbonatos de cálcio nas águas subterrâneas em Ribeirão Preto.

Em todos os poços, os valores de alcalinidade e cálcio foram maiores neste trabalho em relação à amostragem realizada por Sinelli (1970). Os valores de sódio, potássio, ferro e alumínio não apresentam variação significativa entre os poços comparados. Além disso, há significativas correlações entre a condutividade e cálcio ($r = 0,70$ - Figura 6b), condutividade e alcalinidade ($r = 0,70$ - Figura 6c), pH e cálcio ($r = 0,60$), pH e alcalinidade ($r = 0,61$) e pH e condutividade ($r = 0,62$). Assim, os testes estatísticos indicam que tanto a condutividade quanto o pH também devem estar

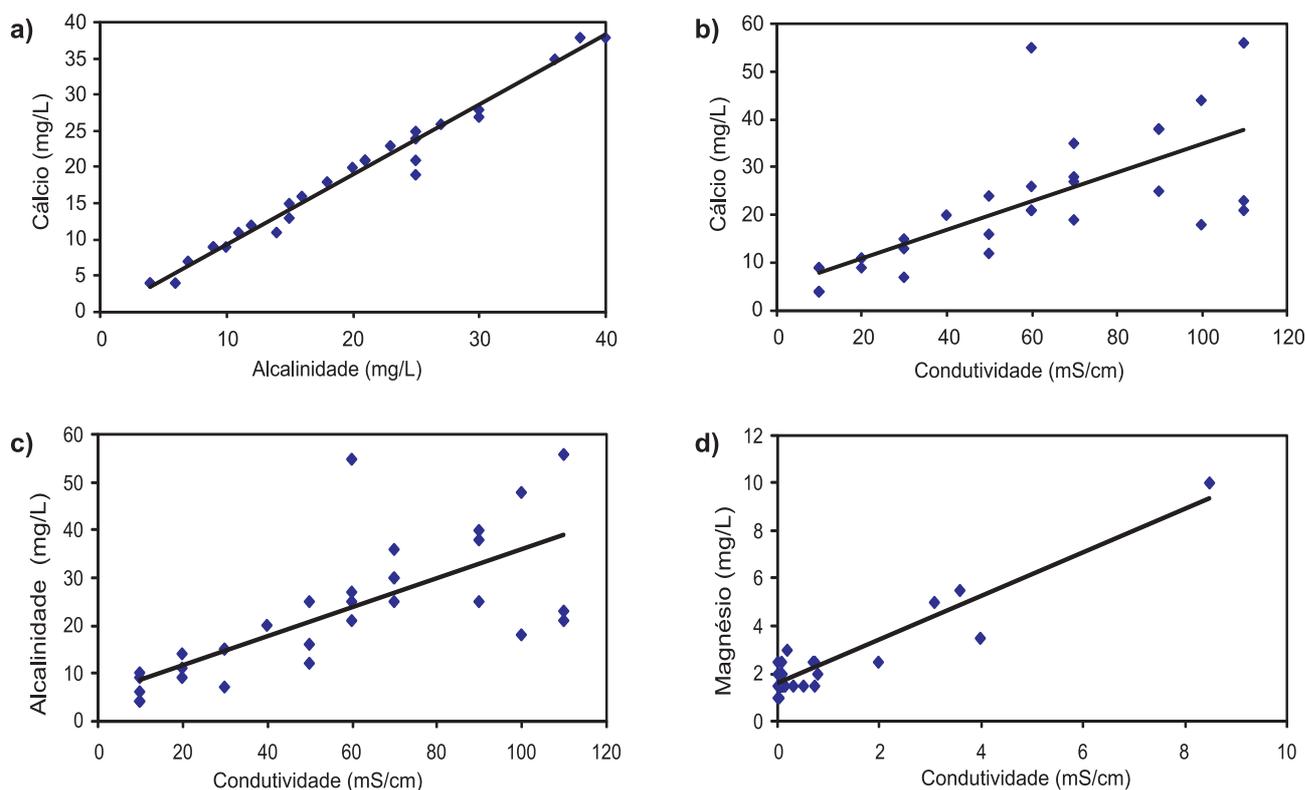


FIGURA 6. Correlações entre parâmetros obtidos nas águas subterrâneas da área urbana de Ribeirão Preto: (a) alcalinidade e cálcio; (b) condutividade e cálcio; (c) condutividade e alcalinidade; (d) nitrato e cloreto.

sendo controlados pela dissolução das calcitas durante o processo de interação água/rocha.

As rochas da bacia do Ribeirão Preto não possuem concentração significativa de Cl^- , NO_3^- , PO_4^{3-} nos seus minerais e, conseqüentemente, pouca entrada natural desses elementos/compostos é esperada devido ao processo de interação água/rocha. A significativa correlação entre nitrato e cloreto ($r = 0,83$ - Figura 6d) sugere que a presença de ambos deve ser associada à mesma fonte. Como não houve significativa correlação entre nitrato e fosfato ($r = -0,10$) e cloreto e fosfato ($r = -0,06$), os testes de correlação indicam que deve haver diferentes fontes para o fosfato em relação ao nitrato e cloreto. De acordo com o Teste T, as concentrações destes parâmetros são maiores nos poços

analisados durante este trabalho em relação aos poços amostrados em 1970 (Sinelli, 1970), onde não se constatou a presença de nitrato e fosfato nas águas subterrâneas da área urbana de Ribeirão Preto. Com isso, a presença destes elementos/compostos deve estar associada a fontes antrópicas, ou seja, entradas atmosféricas, esgoto sanitário e atividades agrícolas e industriais, como demonstrado nos estudos realizados por Pawar et al. (1998), Djabri et al. (2003), Kralik & Kemil (2003), Conceição & Bonotto (2004), Tonetto & Bonotto (2005) e Bonotto (2006). Somente um estudo mais completo, que envolva todo o ciclo hidrológico, poderá indicar quais são as principais fontes antrópicas destes elementos nas águas subterrâneas do município de Ribeirão Preto.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

O município de Ribeirão Preto encontra-se localizado na área de recarga do Aquífero Guarani, onde há uma maior vulnerabilidade natural à poluição e um intenso uso da água subterrânea para o abastecimento público. Por se um pólo de desenvolvimento regional em constante crescimento, a cidade necessita de maior demanda de água, fato que já está causando rebaixamento do nível potenciométrico na área urbana

do município (devido a um aumento da profundidade, vazão e bombeamento nos últimos anos), formando um extenso cone de rebaixamento na porção confinada do Aquífero Guarani.

Muitos poços encontram-se desativados e em má conservação, sendo uma ameaça à proteção da qualidade da água subterrânea. Os resultados obtidos neste trabalho evidenciam que as águas subterrâneas

da área urbana do município de Ribeirão Preto possuem pH ligeiramente ácido, baixa condutividade, cor, turbidez e concentração de oxigênio dissolvido dentro dos limites estabelecidos para a sua potabilidade (MS, 2004). Já a composição iônica indicou que essas águas são moles, possuem baixa concentração de Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , F^- e SO_4^{2-} , sendo a maioria das amostras consideradas como cálcio-bicarbonatadas. Testes de correlação sugerem que tanto a condutividade como o pH devem estar sendo controlados pelas dissoluções de carbonatos de cálcio (calcita) durante o processo de interação água/rocha. Altas concentrações de NO_3^- e PO_4^{3-} podem ser explicadas devido às entradas antrópicas.

Sendo a água subterrânea um recurso renovável que pode degradar-se e converter-se em um recurso

não utilizável, deve-se prevenir esta situação. Portanto, é necessária a delimitação de áreas de proteção que já deveriam estar caracterizadas por um plano diretor municipal. Nas zonas urbanas deve-se estabelecer um “zoneamento da vulnerabilidade à poluição”, a partir das características naturais dos aquíferos. Nas zonas rurais, deveriam ser implantadas melhorias nas práticas agrícolas, a fim de controlar os tipos de fertilizantes e pesticidas aplicados e as quantidades máximas permitidas. Além disso, seria necessário desenvolver campanhas de divulgação, educação e capacitação para a população em relação ao manejo adequado deste importante recurso natural, para que haja uma exploração sustentável sem que se comprometa a sua qualidade, preservando-o para as gerações futuras.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem as Faculdades COC, pelo incentivo a realização dessa pesquisa, e ao DAERP (Departamento de Águas e Esgotos da Prefeitura Municipal de Ribeirão Preto) pela permissão e colaboração durante a amostragem dos poços de abastecimento da área urbana de Ribeirão Preto.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ANA – Agência Nacional de Águas. **Panorama da qualidade das águas subterrâneas no Brasil**. Brasília, ANA, 74 p., 2005.
2. ARAÚJO, L.M.; FRANÇA, A.B.; POTTER, P.E. Hydrogeology of the Mercosul aquifer system in the Paraná and Chaco-Paraná basins, South America, and comparison with the Navajo-Nugget aquifer system, USA. **Hydrogeology Journal**, v. 7, p. 317-336, 1999.
3. BONOTTO, D.M. Hydro(radio) chemical relationships in the giant Guarani aquifer, Brazil. **Journal of Hydrology**, v. 323, p. 353-386, 2006.
4. BONOTTO, D.M. & MANCINI, L.H. Estudo hidroquímico e isotópico dos aquíferos de Rio Claro (SP). **Geochimica Brasiliensis**, v. 6, n. 2, p. 153-167, 1992.
5. CETESB – COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Relatório de qualidade das águas interiores do estado de São Paulo**. São Paulo, CETESB, 274 p., 2006.
6. CONCEIÇÃO, F.T. & BONOTTO, D.M. Relações hidroquímicas aplicadas à avaliação da qualidade de água e diagnóstico ambiental na bacia do Rio Corumbataí (SP). **Geochimica Brasiliensis**, v. 16, n. 1, p. 1-21, 2002.
7. CONCEIÇÃO, F.T. & BONOTTO, D.M. Weathering rates and anthropogenic influences in a sedimentary basin, São Paulo State, Brazil. **Applied Geochemistry**, v. 19, n. 4, p. 575-591, 2004.
8. CONCEIÇÃO, F.T., SARDINHA, D.S.; SOUZA, A.D.G.; BONOTTO, D.M. Hydrochemical relationships at Meio Stream Watershed, Leme, São Paulo. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 37, n. 2, p. 390-401, 2007.
9. CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005**. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiano1.cfm>>. Acesso em: 02out2007.
10. DJABRI, L.; HANI, A.; LAOUAR, R.; MANIA, J.; MUDRY, J.; LOUHI, A. Potential pollution of groundwater in the valley of the Seybouse River, north-eastern Algeria. **Environmental Geology**, v. 44, p. 738-744, 2003.
11. DAEE – DEPARTAMENTO DE ÁGUAS E ENERGIA ELÉTRICA – Disponível em: <http://www.sigrh.sp.gov.br>, 2006.
12. DAERP – DEPARTAMENTO DE ÁGUA E ESGOTO DE RIBEIRÃO PRETO – **Relatório Interno**. Ribeirão Preto, 158 p., 2005.
13. FEITOSA, F.A.C. & FILHO, J.M. **Hidrogeologia: conceitos e aplicações**. Fortaleza, CPRM, LABHID-Universidade Federal de Pernambuco, 412 p., 1997.
14. FONTES, A.T. **Aspectos do macrozoneamento utilizando SIG como instrumento de gestão ambiental: diagnóstico e cenários regionais no estudo de caso da região de Ribeirão Preto, SP**. São Carlos, 1997. 67 p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
15. HACH. **Water Analysis Handbook**. 2nd ed. Colorado, USA, 658 p., 1992.
16. HENRIQUES, O.K. **Caracterização da vegetação natural em Ribeirão Preto, SP: bases para conservação**. Ribeirão Preto, 2003. 221 p. Tese (Doutorado) – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo.
17. IBGE – INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Censo Demográfico de 2000**. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/>. Acesso em: 19jan2008.

18. IPT – INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS. **Mapa Geológico do Estado de São Paulo (1:500.000)**. São Paulo, IPT, 1981 (a).
19. IPT – INSTITUTO DE PESQUISA TECNOLÓGICAS. **Mapa Geomorfológico do Estado de São Paulo (1:1000.000)**. São Paulo, IPT, 1981 (b).
20. KRALIK, M. & KEIMEL, T. Time-input, an innovative groundwater-vulnerability assessment scheme: application to an alpine test site. *Environmental Geology*, v. 44, p. 679-686, 2003.
21. MS – MINISTÉRIO DA SAÚDE. **Portaria nº 518**. Brasília, Ministério da Saúde, 2004.
22. PAWAR, N.J.; PONDHE, G.M.; PATIL, S.F. Groundwater pollution due to sugar-mill effluent, at Sonai, Maharashtra, India. *Environmental Geology*, v. 34, p. 627-638, 1998.
23. PIPER, A.M. A graphic procedure in the geochemical interpretation of water-analyses. *Transactions American Geophysical Union*, v. 25, p. 914-928, 1944.
24. PORTO, F.A. Estabelecimento dos parâmetros de controle da poluição. In: PORTO, S.M.; CLEARY, R.W.; COIMBRA, R.M.; EIGER, S.; LUCA, S.J.; NOGUEIRA, V.P.O.; PORTO, M.F.A. (Coords.), **Hidrologia Ambiental**. São Paulo, EDUSP, p. 375-390, 1991.
25. SAWYER, C.N.; McCARTY, P.L.; PARKIN, G.F. **Chemistry for sanitary engineers**. New York: McGraw-Hill, 4º ed., 634 p., 2000.
26. SINELLI, O. **Geologia e água subterrânea no município de Ribeirão Preto e adjacências**. Ribeirão Preto, 1970. 116 p. Tese (Doutorado) – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo.
27. TEIXEIRA, W.; TOLEDO, M.C.M.; FAIRCHILD, T.R.; TAIOLI, F. **Decifrando a Terra**. São Paulo: Oficina de Textos, 568 p., 2000.
28. TODD, D.K. **Groundwater Hydrology**. New York: John Wiley & Sons, 535 p., 1980.
29. TONETTO, E.M. **O tório em águas subterrâneas de Águas da Prata (SP)**. Rio Claro, 1996. 73 p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista.
30. TONETTO, E.M. & BONOTTO, D.M. Hydrochemical relationships in groundwater from central São Paulo State, Brazil. *Environmental Geology*, v. 4, p. 942-955, 2005.

*Manuscrito Recebido em: 20 de dezembro de 2008
Revisado e Aceito em: 29 de março de 2009*

