



CONCENTRAÇÕES ANÔMALAS DE FLUORETOS EM ÁGUAS SUBTERRÂNEAS DO SISTEMA AQUÍFERO GUARANI

Jose Luiz SILVERIO DA SILVA¹, Mariana Ribeiro SANTIAGO², Valderi Luiz DRESSLER³

1) Universidade Federal de Santa Maria (UFSM) Departamento de Geociências silverioufsm@gmail.com; 2) Mariana Ribeiro Santiago (UNIFRA) Eng. Ambiental, 3) Departamento de Química vdressler@gmail.com

RESUMO

O Sistema Aquífero Guarani/SAG é um dos maiores reservatórios de águas subterrâneas do Planeta. Suas águas são geralmente potáveis e apresentam baixa mineralização, a despeito das suas pequenas velocidades de circulação. Porém, em algumas áreas restritas existem concentrações elevadas de flúor e salinidade como nos estados do Rio Grande do Sul, Santa Catarina, Paraná e São Paulo. Até o presente momento essas anomalias geoquímicas não têm a sua origem conhecida. Apresentam-se algumas hipóteses sobre a origem deste elemento neste sistema. Discute-se resultados de 14 amostras com concentração de flúor acima dos padrões para consumo humano no Brasil (1,5 mg/L) distribuído nas zonas (afloramento, confinamento e forte confinamento). Aceita-se a hipótese sobre a origem deste elemento que sugere como fonte original as misturas com águas de formações sedimentares Pré-SAG. Acredita-se que com a necessidade de outorga das águas subterrâneas novas informações serão conhecidas em relação às concentrações anômalas de flúor. A origem do flúor não está ainda esclarecida necessitando projetos de monitoramento de sua qualidade.

Palavras-chave: hidroquímica, flúor, sistema aquífero

ABSTRACT

The Guarani Aquifer System/GAS is one of the largest reservoirs of groundwater on the planet. Its waters are potable and generally have low mineralization, in spite of their small speeds of movement. However, in some limited areas there are high concentrations of fluoride and salinity like as Rio Grande do Sul, Santa Catarina, *Paraná* and *São Paulo* states. So far these geochemical anomalies have their origin not known. Present some hypotheses on the origin of this element in this system. It discusses the results of 14 samples with fluoride concentration above the standard for human consumption in Brazil (1.5 mg/L) distributed in areas (outcrops, confinement and strong confinement). Accepts the hypothesis on the origin of this element that suggests the original source is related as mixtures with water of Pre-GAS sedimentary formations. It is believed that the need for licensing of groundwater new information is known about the anomalous concentrations of fluoride. The source of fluoride is not yet clarified. New projects requiring monitoring of their quality are necessary.

Keywords: hydrochemistry, fluorine, aquifer system

1. Introdução

O Sistema Aquífero Guarani/SAG composto por uma seqüência de camadas sedimentares de Idade Permo-Triássica representa um dos maiores reservatórios subterrâneos do Planeta. Ele é parte de oito estados brasileiros (RS, SC, PR, SP, MG, GO, MT, MS) e ainda parte do Uruguai, da Argentina e do Paraguai com uma extensão aproximada de cerca de 1.200.000 km². O Projeto de Proteção Ambiental e Sustentável do Aquífero Guarani/PSAG (2009) ampliou os conhecimentos deste recurso.

Este projeto revelou que a maior parcela é utilizada no abastecimento humano de áreas urbanas e rurais. Destaca-se no Estado de São Paulo o Município de Ribeirão Preto 605.114 habitantes (IBGE, 2011). Já no Estado do Rio Grande do Sul; Santana do Livramento (82.513 hab.), Ivoti (19.877 hab.), Quaraí (23.021 hab.), Cacequi (13.685 hab.) e outras, são abastecidas completamente por águas subterrâneas. As águas deste aquífero também são utilizadas na indústria de transformação, ou de alimentos, como no envasamento de águas minerais nos Municípios de Novo Hamburgo e em Três Cachoeiras, (BRASIL/DNPM/SIGHIDRO, 2011).



Outra importante parcela destas águas é utilizada em estâncias hidrominerais termais como, por exemplo: em Salto (Uruguai), Concórdia (Argentina), no RS (Nova Prata e Três Arroios) e em Santa Catarina: Piratuba, Chapecó, Itá, Palmitos e Presidente Castelo Branco. Estas ocorrências, segundo resultados da avaliação do Projeto PSAG (2009) serão brevemente discutidas neste artigo. O SAG foi subdividido em três zonas: 1) zona de afloramento {Z.A.}; 2) zona de confinamento {Z.C.} e 3) zona de forte confinamento {Z.F.C.}. As ocorrências de águas termais no SAG estão relacionadas à zona de forte confinamento e apresentam uma hidroquímica diferenciada como por exemplo, em Nova Prata: águas sulfatadas, litinadas, fluoretadas e vanádicas BRASIL/DNPM (SIGHIDRO, 2011). A concentração de flúor desta água é cerca de 2,7 mg/L. Silvério da Silva et al. (2008) e Santiago (2010) relataram que existem águas fluoretadas nas três zonas {Z.A., Z.C. e Z.F.C.} do SAG no RS e SC.

2. Geologia

O SAG, originalmente conhecido como Aquífero Gigante do MERCOSUL Araújo et al. (1995) compõem-se de uma sequência de camadas arenosas reservatórios de Idade Triássico-Jurássicas confinadas pelo derrame basáltico Cretácico, com extensão de cerca de 1.194.000 km², incluindo a Bacia do Paraná e do Chaco-Paraná. Este Sistema Hidroestratigráfico é constituído por estratos de Idade Triássico (formações Pirambóia e Rosário do Sul no Brasil, Buena Vista no Uruguai) e do Jurássico (formações Botucatu no Brasil, *Misiones* no Paraguai e Tacuarembó no Uruguai e na Argentina).

Machado (2005) considerou este sistema para o Estado do Rio Grande do Sul como sendo constituído por nove Unidades Hidroestratigráficas (Botucatu, Guará, Arenito Mata, Caturrita, Alemoa, Passo das Tropas 1 e Passo das Tropas 2, Sanga do Cabral e Pirambóia). Informações detalhadas constam em Freitas e Machado (2005) e BRASIL/CPRM (2008).

3. Materiais e Métodos

Discutir brevemente os resultados obtidos em campanhas de coletas e análises químicas de águas subterrâneas em diferentes projetos de pesquisa, com diferentes áreas de abrangência Silvério da Silva et al. (2007) e PSAG (2009).

Apresentar alguns aspectos hidroquímicos relacionados às ocorrências de águas subterrâneas do SAG com concentração de fluoretos acima do Valor Máximo Permissível (VMP) Portaria MS nº518/2004, estipulado em 1,5 mg/L. Serão consideradas 14 amostras com fluoretos acima do VMP, avaliadas pela empresa consultora para o Projeto PSAG (2009). Estas foram selecionadas tendo em vista os Erros Prático e Teórico Custódio & Llamas (1983) avaliado ser inferior a 10%.

4. Resultados

Inicialmente deve-se destacar que diferentes pesquisadores, trabalhando em distintas zonas têm encontrado valores anômalos de flúor em águas subterrâneas no SAG. Destacam-se na área central do Estado do Rio Grande do Sul: Baccar (1998), Costa et al. (1999), Silvério da Silva et al. (2000), Marimon (2006) e outros. Já nos estados de São Paulo e Paraná Giampá e Franco Filho (1982), Gouveia da Silva (1983), Fraga (1992), Sracek e Hirata (2002), Martins Netto et al. (2004).

Até o presente momento têm-se várias hipóteses sobre a origem dos fluoretos, porém nenhuma delas é aceita por todos os pesquisadores do tema. Os resultados do II Congresso Aquífero Guarani (2008) "As águas do SAG são geralmente potáveis e apresentam baixa mineralização, a despeito das suas pequenas velocidades de circulação. Há, entretanto, problemas em algumas áreas restritas com relação ao flúor, arsênico, e salinidade. Essas anomalias geoquímicas não têm a sua origem conhecida até o momento".

Originalmente, no Estado do Rio Grande do Sul, no Vale do Rio Pardo, região central, imaginou-se a ocorrência de um domo salino. Posteriormente, observando-se uma correlação espacial entre as ocorrências anômalas de fluoretos conhecidas e a distribuição espacial da Formação Santa Maria. Silvério da Silva et al. (2002) testaram vários materiais



geológicos (calcretes, silcretes, coprólitos, ossos fósseis de répteis, além de rochas sedimentares). Foram estudadas pela técnica de pirohidrólise, encontrando-se valores de flúor em rochas até 1.500 ppms. Por outro lado, um osso fóssil réptil, atingiu a concentração de 25.000 ppm, contendo flúorapatita identificada com uso de difração de raios-X Silvério da Silva et al. (2002). Também foram testados por esta técnica, materiais fertilizantes Flores et al. (2003), principalmente de origem fosfática, uma vez que o flúor apresenta grande afinidade com este tipo rochoso, utilizado na formulação dos superfosfatos. Marimon (2006) testou diversas técnicas geoquímicas, utilizando inclusive as isotópicas, sem apresentar a fonte primária para o flúor. Especulou-se também, devido a grande extensão de rochas vulcânicas que estas poderiam estar relacionadas com emanações vulcânicas de ácido fluorídrico (HF) da Formação Serra Geral ou tardias, de origem alcalina, ainda pouco conhecida Frank et al. (2007).

O PSAG (2009) apresentou uma conclusão simplista, para explicar as concentrações anômalas de flúor (F⁻), considerando-as associadas a águas mais salinas, termais e com uma relação rNa/rCl (r=meq/L) mais próxima de 1, a qual sugere que a fonte de flúor (pelo menos a principal), estaria nas formações salinas Pré-SAG. Kern et al. (2008) sugeriram que a fluorita microcristalina existente nas formações Ponta Grossa e Irati seria a fonte de flúor para o SAG.

Silvério da Silva et al. (2007) realizaram duas campanhas de coletas nos anos de (2005 e 2006) na fronteira Brasil/Uruguai e análises através da técnica ICP/MS no Laboratório de Química Ambiental e Industrial da UFSM, e eletrodo íon seletivo para flúor. Já, os resultados do PSAG (2009) foram de amostras coletadas em 2008, englobando toda a Bacia do Paraná e Chaco-Paraná. Assim, o Quadro 1 apresenta resultados de 14 amostras anômalas de fluoretos.

Parâmetro	Z.A.	Z.C.	Z.F.C.
Fluoretos (mg/L)	2,90 - 4,00	1,60 - 4,60	1,52 - 2,84
C.E.(μ S/cm)	361 - 371	235 - 296	515 - 1870
rNa/rCl	4,5 - 7,2	1,0 - 3,3	1,7 - 3,4
Número amostras	02	06	07

Quadro 1- Parâmetros de 14 amostras anômalas de fluoretos dos estados RS e SC. Fonte PSAG (2009) inéditos.

Notar que a faixa de concentração mais elevada de fluoretos foi na Zona de Forte Confinamento, termais ($T > 25^{\circ}\text{C}$) associada às águas sulfatadas, cloretadas, também com maior C.E. as quais apresentam maior concentração de sais. Porém merece atenção especial às faixas de concentrações de rNa/rCl em (meq/L), todas variaram amplamente em relação a 1, conforme sugerido pelo PSAG (2009). Portanto a ideia mais atual para explicar estas concentrações anômalas de fluoretos em águas subterrâneas do SAG relaciona-se as misturas de águas com unidades hidroestratigráficas Pré-SAG, e, portanto, contendo sais em pontos da Bacia do Paraná e Chaco-Paraná.

5. Conclusões

Os resultados apresentados mostram que existem diversos politipos de águas os quais podem ter diferentes origens e sofrer processos de misturas. As águas do SAG são geralmente potáveis e apresentam baixa mineralização. Há, entretanto, problemas em algumas áreas restritas com relação às concentrações de flúor e salinidade. Essas anomalias geoquímicas não têm ainda sua origem conhecida, estudos futuros de outorga fornecerão mais informações possibilitando espacializar suas ocorrências e compreender melhor sua origem.

6. Referências Bibliográficas

ARAUJO et al. Aquífero Gigante do MERCOSUL, no BR, AR, PY, UY...UFPR, PETROBRAS,1995.



- BACCAR, N.M., Estudo da Qualidade da água de poços artesianos da região do Vale do Rio Pardo, RS, Brasil, com destaque para a concentração de fluoretos. Santa Cruz do Sul. RS. Dissertação de Mestrado UNISC. p.130, 1998.
- BRASIL/DNPM/ https://sistemas.dnmp.gov.br/sighidro/Paginas/Pagina_Principal.asp. Visitada 2011.
- BRASIL/IBGE/http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/censo2010/tabelas_pdf/total_populacao_rio_grande_do_sul.pdf. Visitada em 03/04/2011.
- FLORES, E. L. M.; DUARTE, F. A.; PANIZ, J. N.G.; SILVERIO DA SILVA, J. L.; FLORES, E. M. M.; DRESSLER, V. L., Utilização de pirohidrólise para a determinação de flúor em fertilizantes e sal mineral; In: Livro de Resumos: 26ª Reunião Anual da Soc. Bras. Química, 26 a 29 Maio de 2003.
- FRANK et al. Contaminação de Flúor dos Aquíferos da Bacia do Paraná derivada da desgaseificação de intrusivas da Formação Serra Geral: Nova Hipótese. XV Encontro Nacional de Perfuradores de Poços, I Simpósio de Hidrogeologia do Sul-Sudeste, 2007, p.12.
- GOUVEIA DA SILVA, R. B. Estudo Hidroquímico e Isotópico das águas subterrâneas do Aquífero Botucatu no Estado de São Paulo. Inst. Geoc., Tese de Doutorado, USP,SP, 1983, p.133.
- KERN et al. Disponível em: <http://www.springerlink.com/content/t7345727t21x7k15/fulltext.pdf>. 2008.
- MARIMON, M. P. C. O Flúor nas Águas Subterrâneas da Fm. Santa Maria, na Região de Santa Cruz do Sul e Venâncio Aires, RS, BR. Prog. Pós-G. Geoc. Tese Doutorado UFRGS, Porto Alegre. 2006.
- MARTINS NETTO et al. A ocorrência de fluoreto na água de poços da RMSP e novas tecnologias para sua remoção. Anais XIII Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, Cuiabá, MT. 2004.
- PSAG (2009) Projeto de Proteção Ambiental e Desenvolvimento Sustentável do Sistema Aquífero Guarani. PSAG/OEA/GEF. Disponível em <http://www.sg-guarani.org>. 2009, 175p.
- SANTIAGO, M.R. Análises das ocorrências anômalas de Flúor em águas subterrâneas. UFSM, Dissertação de Mestrado. Prog. Pós-Graduação em Recursos Hídricos e Saneamento, 102 f, 2010.
- SILVERIO DA SILVA, J. L; FLORES, E. M. M.; BERTAZZO, V. M. Estudo Hidroquímico das águas Subterrâneas na Região de Santa Maria, no estado RS. Anais XXVII Cong. Int. Eng. San. Amb. 2000.
- SILVERIO DA SILVA, J. L. et al. Novas hipóteses sobre a origem do flúor no Sistema Aquífero Guarani na Depressão Gaúcha, Brasil. Anais XII Cong. Bras. de Águas Sub. SC, Florianópolis. 2002.
- SILVERIO DA SILVA, J. L. et al. "Caracterización de Áreas de recarga y descarga del SAG en R- L y Q – A. Estudio de vulnerabilidad en el área de influencia de A – Q". OEA/GEF/PSAG, 2 vol., 2007.
- SILVERIO DA SILVA, J. L. et al. Ocorrências anômalas de flúor em águas subterrâneas do SAG no RS. In: Anais V Seminário Latino - Amer. e Ibero-Americano Geografia Física/Santa Maria-RS, 2008.
- SRACEK, O. and HIRATA, R.C.A. Geochemical and Stable Isotopic Evolution of the GAS in the State of São Paulo, Brazil, Hydrogeology Journal, N°10, 643-655, 2002.