

INSTITUTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS - GEOQUÍMICA

INGRID FERNANDES DIAS DA CRUZ

**MODELAGEM HIDROGEOQUÍMICA DAS ÁGUAS MINERAIS DO PARQUE
SALUTARIS, PARAÍBA DO SUL, RJ**



NITERÓI

2016

**MODELAGEM HIDROGEOQUÍMICA DAS ÁGUAS MINERAIS DO PARQUE
SALUTARIS, PARAÍBA DO SUL, RJ.**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Geociências da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre. Área de Concentração: Geoquímica Ambiental.

Orientadora:

Prof^ª. Dr^ª. Olga Venimar de Oliveira Gomes

Coorientador:

Prof^º. Dr^º. Emmanoel Vieira da Silva Filho

NITERÓI

2016

C957 Cruz, Ingrid Fernandes Dias da.

Modelagem hidrogeoquímica das águas minerais do Parque Salutaris, Paraíba do Sul, RJ / Ingrid Fernandes Dias da Cruz. – Niterói : [s.n.], 2016.

121 f. : il. ; 30 cm

Dissertação (Mestrado em Geociências - Geoquímica Ambiental) - Universidade Federal Fluminense, 2016. Orientadora: Profª Drª Olga Venimar de Oliveira Gomes. Coorientador: Profº Drº Emmanoel Vieira da Silva Filho.

1. Água subterrânea. 2. Hidrogeoquímica. 3. Aquífero. 4. Poluição da água. 5. Paraíba do Sul (RJ). 6. Produção intelectual. I. Título.

CDD 551.49

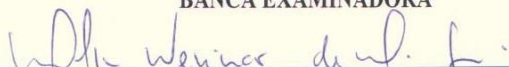
INGRID FERNANDES DIAS DA CRUZ

**MODELAGEM HIDROGEOQUÍMICA DAS ÁGUAS
MINERAIS DO PARQUE SALUTARIS, PARAIBA DO SUL,
RJ**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós - Graduação
em Geociências da Universidade Federal Fluminense,
como requisito parcial para a obtenção do **Grau
de Mestre**. Área de Concentração: **Geoquímica
Ambiental**.

Aprovada em abril de 2016.

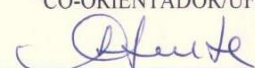
BANCA EXAMINADORA



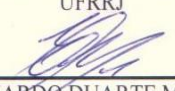
PROFA. DRA. OLGA VENIMAR DE OLIVEIRA GOMES
ORIENTADORA/UFF



PROF. DR. EMMANOEL VIEIRA DA SILVA FILHO
CO-ORIENTADOR/UFF



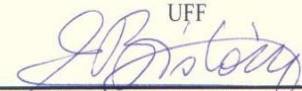
PROF. DR. SERGIO DE CASTRO VALENTE
UFRRJ



DR. EDUARDO DUARTE MARQUES
CPRM



PROFA. DRA. CARLA SEMIRAMIS SILVEIRA
UFF



PROF. DR. EDISON DAUSACKER BIDONE
UFF

NITERÓI
2016

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus primeiramente, porque Dele são todas coisas. E até aqui Ele me sustentou.

A minha família, ao Rodrigo e sua família que sempre me apoiaram e nunca me deixaram desistir nos momentos difíceis. Foram muitos conselhos, conversas, orações, incentivos e amor que sempre estiveram fazendo a diferença.

A Universidade Federal Fluminense e ao departamento de Geoquímica, juntamente com seus funcionários e professores pela colaboração, espaço e ensino gratuito de qualidade. E à CAPES pelo incentivo financeiro de apoio a pesquisa.

A minha orientadora Olga Venimar de Oliveira Gomes, mais conhecida agora como Mãe do Joel; por todo apoio e dedicação, pelas lições, broncas, conselhos, críticas, incentivo, comprometimento, contribuições, e principalmente por ser ela mesma, verdadeira e sincera, aquela que conhece quando você está feliz ou triste, inspirada ou não, e compreende sem delongas e questionamentos. Esse é o seu diferencial.

Ao meu coorientador Emmanoel Vieira da Silva Filho por ter me acolhido, pelas lições e experiências passadas durante todo tempo. Pelo acompanhamento e dedicação em todos os campos e por ter dado o suporte necessário à realização das análises no laboratório de hidrogeoquímica.

À Prof. Dr^a Carla Semiramis pela oportunidade e suporte no DRX no laboratório de Física da UFF.

Ao Dr. Eduardo Duarte Marques (Festinha) pelo apoio e discussões sobre o projeto em questão. E ao David Neves de Oliveira, que em pouco tempo pôde fazer grandes coisas.

Aos amigos que a UFF me presenteou e que de alguma forma ajudaram no desenvolvimento do projeto e as minhas companheiras de laboratório Conceição Maria Filgueiras (Ciça), Nizara Ratiere e Camila Rodrigues, pelo apoio e ajuda, por me socorrerem devidamente quando algo dava errado, por compartilhar seus conhecimentos, por me ouvir e transformar o laboratório num lugar fraternal.

A Fabi, Cris, Estela e Pri, pelo acolhimento e amizade quando eu mais precisei. Mesmo no curto tempo em que ficamos juntas, por vocês eu tenho um apreço imenso. Obrigada por fazerem eu me sentir em casa.

Enfim, a todos que de alguma forma me ajudaram, ou ficaram na torcida por mais essa vitória, muito obrigada!

RESUMO

As águas minerais do Parque Salutaris no município de Paraíba do Sul, região centro-sul do estado do Rio de Janeiro, consistem em um recurso explorado para consumo humano desde 1887. Essas águas são provenientes de aquíferos fissurais com litologias variadas, tais como gnaisse, granulito e diabásio que lhes conferem características hidroquímicas excepcionais. O objetivo desse trabalho foi compreender os processos geoquímicos responsáveis pela mineralização das águas subterrâneas do Parque Salutaris e identificar possíveis riscos quanto ao consumo dessa água pela população. Para tanto, dentro do parque, foi realizado um monitoramento das águas minerais durante 10 meses, a partir de 3 poços tubulares que captam as águas, nas fontes de distribuição dessas águas e em uma cava que acumula água subterrânea dentro de uma gruta. Também foram realizadas amostragens no rio Paraíba do Sul e em uma nascente a montante do parque, como medidas de background. Foram realizadas medidas físico-químicas “in situ” e análises laboratoriais dos íons maiores Na, K, Mg, Ca, Cl, SO₄, HCO₃, constituintes menores e traços Al, Mn, Fe, e F, dos nutrientes, SiO₂, N-NO₂, N-NO₃ e P-PO₄, de coliformes totais e termotolerantes. Para os materiais geológicos considerados produtos do intemperismo na região foram realizadas análises mineralógicas por DRX da fração argila e comparadas com a modelagem das espécies minerais, disponíveis em água através do PHREEQC. Os tipos hidroquímicos das águas foram: águas bicarbonatada sódica na gruta, bicarbonatada sódica a mista para o poço Nilo Peçanha, bicarbonatada mista no poço Alexandre Abraão e bicarbonatada magnésiana a mista no poço Maria Rita. Verificou-se que as concentrações dos íons dissolvidos teriam origens principais a partir do intemperismo químico de minerais como micas, feldspatos, piroxênio e plagioclásio, presentes no embasamento gnáissico e granulítico. A modelagem hidrogeoquímica permitiu identificar que as espécies minerais carbonáticas tendem ao equilíbrio, enquanto os argilominerais e óxidos de ferro tendem a saturação. Os minerais secundários, identificados através do DRX, estão de acordo com a modelagem no PHREEQC, sendo encontrados principalmente a caulinita, gibbsita, goethita, calcita e clorita no material geológico. Também foram confirmadas que concentrações dissolvidas do flúor e manganês possuem origens naturais. Não foi identificada contaminação por efluentes nos poços de captação das águas minerais. A pesquisa considerou a ingestão de flúor e manganês das águas minerais por receptores residenciais na avaliação de risco à saúde humana, sendo constatado que bebês e infantes podem estar submetidos a riscos crônicos no que tange o desenvolvimento de fluorose dentária.

Palavras-Chave: Geoquímica. Água Subterrânea. PHREEQC. Aquífero Fissural.

ABSTRACT

The mineral waters of Salutaris Park, located at the south-central part of Rio de Janeiro State, are exploited for human consumption since 1887. Those waters come from fractured aquifers as gneiss, granulite and diabase, yielding a variety of hydrogeochemical features. The aim of this study was to understand the geochemical processes responsible for the groundwater mineralization of Salutaris Park and identify the possible risks for human health through the population consumption of those waters. The monitoring of mineral waters was carried out in 3 wells and their respective sources of distribution, besides an ancient pit lake located in cave, inside the park. In order to considerate background measures for the mineral waters, were also collected samples from the Paraíba do Sul River and a spring in upstream of the park. The physicochemical parameters were directly measured in the field. In laboratory, were carried out the measures of major ions Na, K, Mg, Ca, Cl, SO₄, HCO₃, minor and traces constituents as Al, Mn, Fe and F, nutrients, SiO₂, N- NO₂, N-NO₃, P-PO₄ and total and fecal coliforms. The mineralogical characterization of the geological materials were performed by DRX of the clay fraction, which was posterior compared to the mineral species indicated by the PHREEQC hydrogeochemical modeling, through the measure of the minerals saturation indexes. Three different hydrochemical water types were identified in the studied area, namely: 1) sodium bicarbonate type from the pit lake; 2) sodium and mixed bicarbonate types from the Nilo Peçanha well; 3) mixed bicarbonate type from Alexandre Abraão well and 4) magnesium bicarbonate and mixed types from Maria Rita well. It is noticed that the increase of the dissolved concentrations is due to the weathering processes of primary minerals, mainly micaceous minerals, K-feldspar, pyroxene and plagioclase, which are the main constituents of the regional rocks (gneisses and granulites). The hydrogeochemical modeling identified the carbonate species are in equilibrium with those waters, while the clay minerals and iron oxides trend to be supersaturated. The secondary minerals, estimated by the DRX, are in according to the PHREEQC modeling, identifying mainly kaolinite, gibbsite, goethite, calcite and chlorite. Based on the results, there was no identification of anthropogenic impacts by effluents in the minerals waters wells. The fluoride and manganese have natural sources, although they present concentrations above of the standard potability. For that reason, in order to the accomplishment of a risk assessment for the mineral waters consumption, considering the fluoride and manganese intake by human beings, it was found that the babies and infants may be subjected to chronic risks of dental fluorosis development.

Keywords: Geochemistry. Groundwater. PHREEQC. Fractured Aquifer.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação das zonas subterrâneas.....	19
Figura 2 - Tipologia de aquíferos a)Poroso b)Cárstico c)Fraturado ou Fissural.....	20
Figura 3 - Modelo conceitual de um aquífero fraturado com manto de intemperismo.....	22
Figura 4 - Intemperismo do piroxênio no sedimento sob ação da água, gás carbônico e oxigênio, sintetizando novos minerais como caulinita e goethita.....	24
Figura 5 - Sequência de alteração mineral de Goldich.....	25
Figura 6 - Papel do clima é preponderante na determinação do tipo e eficácia do intemperismo.....	26
Figura 7 - Diagrama de Piper.....	35
Figura 8 - Procedimento da difração de raios X sob um cristal.....	39
Figura 9 - Esquema ilustrativo de fonte, rota do contaminante e receptor.....	40
Figura 10 - Localização do Parque Salutaris.....	42
Figura 11 - Fotografias da área de estudo. a) Gruta, b) Fontanário onde é distribuída a água mineral, c) Poço Alexandre Abraão e d) Poço Maria Rita.....	43
Figura 12 - Médias de precipitação mensal entre os anos de 2000 e 2015, no município de Paraíba do Sul.....	44
Figura 13 - Domínios Tectônicos de Andrelândia, Juiz de Fora e Klippe Paraíba do Sul evidenciados na região da área de estudo.....	47
Figura 14 - Mapa e bloco diagrama geológico da área de estudo.....	49
Figura 15 - Mapa de Favorabilidade do Sistema Aquífero Fissural ou Cristalino do estado do Rio de Janeiro, com ênfase na área de estudo.....	52
Figura 16 - Caracterização das áreas de recarga e descarga na área de estudo.....	53
Figura 17 - Consumo constatado na área do fontanário, onde é realizada a distribuição das águas minerais do Parque.....	55
Figura 18 - Pontos de Amostragem na Área de Estudo.....	59
Figura 19 - Pontos de amostragem de material para análise mineralógica. Solos (A2, A3 e A4); material intemperizado de afloramento rochoso (A1) e material exposto na parede da gruta (A5).....	63
Figura 20 - Fotografias da amostragem. A1) Amostra na fratura do Granulito; A3) Coleta no solo fora do parque; A4) Amostra no horizonte C acima do dique de diabásio; A5) Amostragem do material na parede da gruta.....	64

Figura 21 - Diagramas de Scatter para os parâmetros de pH-Eh-CE-Temperatura.....	75
Figura 22 - Gráfico demonstrativo do balanço iônico dos resultados de cátions e ânions encontrados na área de estudo.....	76
Figura 23 - Somatório dos íons dissolvidos associado aos índices pluviométricos no ano hidrológico amostrado.....	79
Figura 24 - Diagramas de Piper.....	80
Figura 25 - Difratoograma de raios X. (Caulin=Caulinita; Qtz=Quartzo; K-feldsp=K-feldspato e Prx=Piroxênio).....	84
Figura 26 - Resultados de SI máximos e mínimos para as espécies encontradas na modelagem, delimitando a faixa de equilíbrio entre +/-0,5.....	94
Figura 27 - Matriz de correlação de Spearman associando alguns parâmetros analisados.....	97
Figura 28 - Esquema descrito do processo de hidrólise da biotita, formação da fluorita e posteriormente sua quebra em contato com o bicarbonato de sódio, liberando os íons fluoreto e sódio na solução; e saturação da calcita na gruta (P-09).....	99
Figura 29 - Índice de Saturação da Fluorita com a Calcita.....	99
Figura 30 - Diagramas de Scarter para pH-Eh-Mn.....	100
Figura 31 - Manchas escuras presente nas rochas em torno do Parque.....	101
Figura 32 - Associação entre o SI da rodocrosita com o SI da calcita.....	102
Figura 33 - Modelo do Cenário de Exposição à água mineral no Parque Salutaris.....	103
Figura 34 - Quociente de Risco para consumo de água das fontes do Parque Salutaris, considerando como SQI flúor (Cenário 1).....	105
Figura 35 - Quociente de Risco para consumo de água dos poços do Parque Salutaris considerando como SQI flúor (Cenário 2).....	108

LISTA DE TABELAS

Tabela 01 - Concentrações de Fluoreto em Águas Naturais.....	28
Tabela 02 - Minerais que contém flúor em sua composição, principal ocorrência e concentração média de flúor.....	29
Tabela 03 - Dados relativos aos pontos de amostragem.....	58
Tabela 04 - Descrição da amostragem de solos.....	60
Tabela 05 - Fatores de exposição para cada receptor.....	68
Tabela 06 - Resultados completos dos parâmetros físico-químicos realizados in situ durante 10 meses, nos poços, gruta e background.....	73
Tabela 07 - Resultados dos íons maiores utilizados no balanço iônico.....	77
Tabela 08 - Relação da composição dos minerais encontrados no DRX.....	83
Tabela 09 - Elementos traços e nutrientes monitorados na água subterrânea.....	87
Tabela 10 - Dados de Coliformes (Totais + E.Coli) monitorados.....	90
Tabela 11 - Valores dos índices de saturação (SI) resultantes da modelagem através do PHREEQC.....	92
Tabela 12 - Resultados das concentrações de fluoreto na área de estudo.....	96
Tabela 13 - Cálculo do Risco para o Flúor.....	104
Tabela 14 - Cálculo do Risco para o Manganês.....	109

LISTA DE ABREVIATURAS

- ABAS** – Associação Brasileira de Águas Subterrâneas
- APA** - Área de Proteção Ambiental
- CE** – Condutividade Elétrica
- CETESB** - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
- CONAMA** – Conselho Nacional do Meio Ambiente
- CPRM** – Companhia de Pesquisa e Recursos Minerais
- DNPM** - Departamento Nacional de Produção Mineral
- DRM** – Departamento de Recursos Minerais
- DRX** - Difratometria de Raios-X
- Eh** - Potencial oxi-redutor
- FCPS** – Fundação Cultural de Paraíba do Sul
- K_{sp}** - Constante do produto de solubilidade mineral
- IAP** - Produto da atividade iônica
- IBAMA** – Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis
- ICP-MS** – Espectrômetro de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado
- INEA** – Instituto Estadual do Ambiente
- MS** – Ministério da Saúde
- MMA** – Ministério do Meio Ambiente
- NMP** – Número Mais Provável
- pH** - Potencial hidrogeniônico
- pe** - potencial de elétrons
- PGRH** – Plano de Gerenciamento de Recursos Hídricos
- RS** – Resíduo seco
- SI** – Índice de Saturação
- SQI** – Substância Química de Interesse
- T** – Temperatura
- TDS** – Totais de sólidos dissolvidos
- US.EPA** – Agência de proteção ambiental dos Estados Unidos da América
- UTM** - Sistema Universal Transverso de Mercator
- WGS84** - Sistema geodésico de referência
- WHO** - World Health Organization

SUMÁRIO

RESUMO.....	3
ABSTRACT.....	4
LISTA DE FIGURAS.....	5
LISTA DE TABELAS.....	7
LISTA DE ABREVIATURAS.....	8
1 INTRODUÇÃO.....	13
2 OBJETIVOS.....	16
2.1 OBJETIVOS GERAIS.....	16
2.1.1 Objetivos específicos.....	16
3 JUSTIFICATIVAS E HIPÓTESES.....	17
3.1 JUSTIFICATIVAS.....	17
3.2 HIPÓTESES.....	17
4 BASE TEÓRICA.....	19
4.1 HIDROGEOLOGIA.....	19
4.1.1 Características hidrogeológicas do Aquífero Fraturado ou Fissural.....	20
4.1.1.1 Aspectos dinâmicos das águas subterrâneas.....	22
4.2 HIDROGEOQUÍMICA.....	23
4.2.1 Importância da qualidade das águas subterrâneas.....	26
4.2.1.1 Comportamento hidrogeoquímico do Flúor.....	28
4.2.1.2 Comportamento hidrogeoquímico do Manganês.....	30
4.3 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E FÍSICO-QUÍMICA DAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS.....	32
4.3.1 Propriedades físico-químicas da água subterrânea.....	32
4.3.2 Principais íons das águas subterrâneas.....	33
4.3.2.1 Cátions principais.....	33
4.3.2.2 Ânions principais.....	34
4.4 DIAGRAMAS DE CLASSIFICAÇÃO HIDROGEOQUÍMICA.....	34
4.4.1 Diagrama de Piper.....	35
4.4.2 Diagrama de Scatter.....	36
4.5 MODELAGEM GEOQUÍMICA UTILIZANDO O SOFTWARE PHREEQC.....	36
4.6 A UTILIZAÇÃO DA DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X (DRX) NA HIDROGEOQUÍMICA.....	38
4.7 AVALIAÇÃO DE RISCO.....	39

5	ÁREA DE ESTUDO.....	41
5.1	ÁREA DE AMOSTRAGEM.....	41
5.2	ASPECTOS CLIMATOLÓGICOS.....;	43
5.3	ASPECTOS PEDOLÓGICOS.....	44
5.4	GEOLOGIA REGIONAL.....	45
5.4.1	Aspectos Geológicos Locais.....	48
5.5	HIDROGEOLOGIA REGIONAL.....	50
5.5.1	Aspectos Hidrogeológicos Locais.....	53
5.6	ASPECTO SOCIOECONÔMICO E AMBIENTAL DO PARQUE SALUTARIS.....	54
6	MATERIAL E MÉTODOS.....	57
6.1	LEVANTAMENTO DE DADOS SECUNDÁRIOS.....	57
6.2	PONTOS DE CAMPANHAS DE AMOSTRAGEM.....	57
6.3	ANÁLISE DOS PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS.....	60
6.4	MÉTODOS ANALÍTICOS.....	60
6.4.1	Coliformes (totais + E. coli).....	60
6.4.2	Alcalinidade.....	60
6.4.3	Espectrofotometria.....	61
6.4.4	Cromatografia Líquida de Alta Performance (HPLC).....	61
6.4.5	Determinação de Metais.....	61
6.5	DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X (DRX).....	61
6.6	TRATAMENTO DOS DADOS.....	64
6.6.1	Cálculo do Erro Analítico.....	64
6.6.2	Análise dos Dados Hidrogeoquímicos.....	65
6.7	METODOLOGIA DE AVALIAÇÃO DE RISCO.....	65
6.7.1	Identificação do Perigo.....	66
6.7.2	Avaliação da Exposição.....	66
6.7.3	Avaliação da Toxicidade.....	68
6.7.3.1	Toxicidade do Flúor.....	68
6.7.3.2	Toxicidade do Manganês.....	69
6.7.4	Caracterização do Risco.....	70
7	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	71

7.1	PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS.....	71
7.2	CARACTERIZAÇÃO HIDROGEOQUÍMICA DOS ÍONS MAIORES.....	76
7.3	DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X (DRX).....;	82
7.4	DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS-TRAÇOS E PARÂMETROS DE QUALIDADE DA ÁGUA.....	85
7.5	MODELAGEM HIDROGEOQUÍMICA.....	91
7.6	GEOQUÍMICA DO FLUORETO E DO MANGANÊS.....	95
7.6.1	Fluoreto.....	95
7.6.2	Manganês.....	100
7.7	AVALIAÇÃO DE RISCO.....	103
7.7.1	Modelo do Cenário de Exposição para a área de estudo.....	103
7.7.2	Cálculo do Risco ao Flúor.....	103
7.7.3	Cálculo do Risco ao Manganês.....	109
8	CONCLUSÕES.....	111
9	REFERÊNCIAS.....	113

1 INTRODUÇÃO

A água é um elemento fundamental para a manutenção de todas as formas de vida em nosso planeta. Genericamente, as águas disponíveis na crosta terrestre e na atmosfera fazem parte do ciclo hidrológico e, apesar de dois terços da superfície da Terra estar coberta por água, apenas uma pequena porção é doce e disponível para consumo humano (0,5%). Desse recurso natural, 7% consiste em água de superfície e 93% em água subterrânea, que é encontrada geralmente em poros e fissuras de materiais geológicos que compõem a crosta terrestre.

As águas subterrâneas são um recurso natural imprescindível para a vida e mais da metade da população mundial depende desse recurso para abastecimento público (RIBEIRO, 2009). Essas águas que são extensamente utilizadas pela população e pelo mercado econômico são águas que se acumulam em zonas saturadas chamadas de aquíferos, onde todos os poros, no caso de rochas sedimentares, e fissuras, no caso de rochas cristalinas, encontram-se preenchidos por água (CUSTODIO; LLAMAS, 1983).

Quimicamente, a água é uma substância muito ativa, que tem grande facilidade de dissolver e reagir com outras substâncias inorgânicas e orgânicas. A característica que dá essa importância à água nos processos geoquímicos decorre principalmente da estrutura dipolar de sua molécula (FENZL, 1986), conferindo a ela a capacidade de agregar cátions, ânions e moléculas orgânicas. A decomposição de grande parte dos minerais das rochas ocorre porque a água é um solvente natural, capaz de dissolver uma infinidade de substâncias.

Reações como dissolução-precipitação, hidrólise, hidratação-desidratação, oxidação-redução entre a água que infiltra e o material geológico alteram sua composição, ou seja, o maior responsável pela composição química das águas subterrâneas consiste no intemperismo químico, que é influenciado principalmente pela intensidade das precipitações, pelas variações de temperatura, troca de gases com a atmosfera (DEUTSCH, 1997; FENZL, 1986).

O comportamento dos íons dissolvidos disponibilizados pelo intemperismo químico pode ser estimado através de modelagem hidrogeoquímica, sendo utilizado, por exemplo, para descrever os processos de evolução hidroquímica de um ou vários tipos de aquíferos que podem ser porosos, cársticos ou fissurais.

Os aquíferos porosos recobrem apenas de 20% do Rio de Janeiro e as rochas cristalinas cerca de 80% do estado estando, as águas subterrâneas e conseqüentemente, as águas minerais predominantemente distribuídas em aquíferos fissurais (MARTINS et al., 2006). De acordo com DNPM (2004), captações em aquíferos fissurais no Rio de Janeiro prevalecem em rochas granitóides (granito-gnáissicas-migmatíticas).

Poucos são os estudos sobre condições de ocorrência, tipos hidroquímicos e comportamentos hidrogeoquímicos das águas subterrâneas provenientes de sistemas fissurais no estado do Rio de Janeiro, especialmente na região de produção de águas minerais da Bacia do Rio Paraíba do Sul, onde encontra-se o Parque Salutaris.

Pinto et al. (2006) classificaram as águas subterrâneas provenientes de aquíferos fissurais no norte do estado do Rio de Janeiro (Itaperuna) em bicarbonatadas cálcicas e sulfatadas, na região serrana (Nova Friburgo, Petrópolis e Teresópolis) predominaram faces bicarbonatadas sódicas e cálcicas e na região centro-sul fluminense, na Bacia do Rio Paraíba do Sul, foram identificadas águas minerais bicarbonatadas cálcicas, sódicas e magnesianas atribuídas à presença de gnaisses e migmatitos na zona de recarga.

As águas minerais do Parque Salutaris consistem em um recurso natural de inestimável importância, explorado para consumo humano desde 1887, com produção e engarrafamento industrial datados do início do século 20 (FCPS, 2012). Atualmente, o parque é administrado pela prefeitura de Paraíba do Sul e a disponibilização das águas minerais é feita de forma gratuita para a população, através de fontanário no interior do parque.

Considerando que a população das redondezas do parque ingere suas águas sem tratamento prévio, a necessidade de se entender o comportamento geoquímico dos aquíferos torna-se mais importante, bem como conhecer as características geoquímicas que podem influenciar diretamente a saúde dos indivíduos consumidores.

Além da importância do consumo dessas águas, foi relevante para o desenvolvimento dessa pesquisa considerar o fato que estudos anteriores como o de Lima et al. (2013), Gomes et al. (2013) e Cruz (2014) verificaram distintos grupos hidroquímicos de águas minerais e valores altos de flúor e manganês dissolvidos, que seriam resultantes do intemperismo químico, atuante nos vários sistemas aquíferos fissurais da área.

Baseando-se nas premissas anteriores, este trabalho envolve a compreensão do comportamento geoquímico e caracterização do risco pelo consumo das águas minerais do Parque Salutaris, localizado no município de Paraíba do Sul, na região centro-sul do estado do Rio de Janeiro.

A interpretação do comportamento hidrogeoquímico das águas doces naturais através da modelagem pode auxiliar na compreensão de níveis de toxicidade, biodisponibilidade e mobilidade de elementos no ambiente, bem como suporte para o estabelecimento de indicadores de sustentabilidade ambiental, ações de mitigação e apoio à tomada de decisão, no que diz respeito, por exemplo, às medidas de saúde pública (CESAR, 2011).

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste estudo é caracterizar e modelar o comportamento hidrogeoquímico das águas subterrâneas do Parque Salutaris, localizado no município de Paraíba do Sul (RJ), monitorado durante um ano hidrológico.

2.1.1 Objetivos específicos

- Classificação hidroquímica das águas minerais do Parque Salutaris em período de estiagem e chuvoso;
- Análises da qualidade das águas, adotando as normas legais para consumo humano do Ministério da Saúde nº2.914 (2011) e da resolução CONAMA 420 (2009), a partir de íons menores, traços, nutrientes e coliformes;
- Caracterização da origem de íons com concentrações acima dos padrões de referência;
- Caracterização de minerais secundários de materiais geológicos produtos do intemperismo na área;
- Modelagem hidrogeoquímica com auxílio do software PHREEQC;
- Avaliação de risco à saúde humana a partir do consumo das águas minerais do Parque Salutaris.

3 JUSTIFICATIVAS E HIPÓTESES

3.1 JUSTIFICATIVAS

O Parque Salutaris é considerado uma área de preservação ambiental, que consiste em espaços territoriais legalmente protegidos, ambientalmente frágeis e vulneráveis, mas infelizmente não possui um plano de monitoramento da qualidade das suas águas minerais, ou mesmo de seu fragmento florestal. As atividades urbanas se intensificam cada vez mais ao redor dessa área, aumentando a pressão e a vulnerabilidade potencial.

Além disso, pesquisas anteriores (LIMA et al., 2013; GOMES et al., 2013; CRUZ, 2014) apontaram que as águas minerais do parque possuem concentrações de Mn e F acima do padrão de potabilidade, definidos na portaria MS 2.914 do Ministério da Saúde.

A população utiliza essas águas diariamente para consumo, sem um tratamento prévio, o que pode ser um indicativo de risco a saúde humana, considerando que o flúor, por exemplo, em altas concentrações pode provocar fluorose dentária.

Logo, a compreensão do comportamento hidrogeoquímico dessas águas consiste numa ferramenta de gestão ambiental que poderá contribuir para a preservação dessa área de grande valor ambiental, social e de utilidade pública.

3.2 HIPÓTESES

As hipóteses que motivaram este trabalho foram:

- ✓ O comportamento hidrogeoquímico das águas minerais do Parque Salutaris seria alterado em função de períodos de estiagens e chuvosos da região;
- ✓ A existência de altos valores de fluoreto e manganês dissolvidos nas águas minerais do Parque Salutaris estaria subordinada principalmente a época de seca, em função de um maior tempo de residência das águas subterrâneas nas rochas;
- ✓ Considerando que a geologia local é constituída por uma diversidade de rochas tais como gnaisses, diabásios e granulitos, a disponibilidade de flúor em altas

concentrações poderia estar subordinada as biotitas do gnaissé ou as apatitas do dique.

- ✓ As águas subterrâneas exploradas no Parque já estariam sendo impactadas por contaminações antropogênicas oriundas de efluentes domésticos, resultantes da crescente urbanização nos arredores da área de estudos.

4 BASE TEÓRICA

4.1 HIDROGEOLOGIA

Define-se como água subterrânea aquela que preenche os espaços vazios (poros) existentes entre as partículas ou grãos do material geológico (CUSTODIO; LLAMAS, 1983). O material geológico pode ser definido como solo, sedimento, rochas sedimentares e rochas cristalinas.

Em subsuperfície, a água contida no solo e nas formações geológicas é dividida em duas zonas horizontais sendo elas a zona insaturada e zona saturada. (Figura 01). A zona insaturada fica mais próxima da superfície e seus poros encontram-se parcialmente preenchidos por água. A zona saturada, considerada de fato água subterrânea, possui nela todos os espaços vazios preenchidos com água (DREVER, 1982).

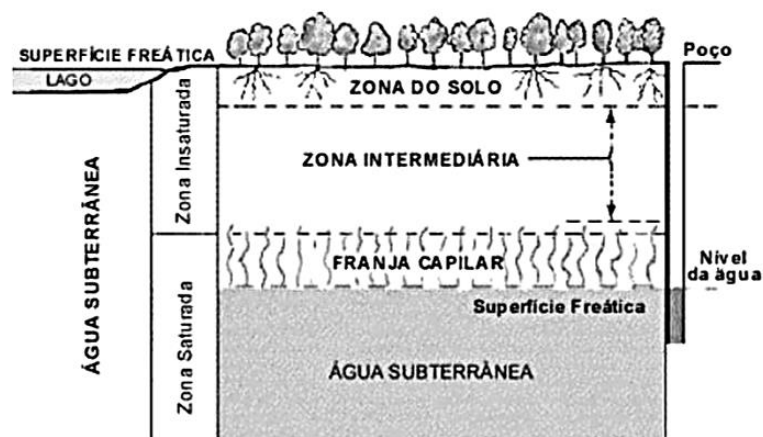


Figura 01 - Representação das zonas subterrâneas.
Fonte: MARQUES, 2010.

A água que infiltra para então chegar a zona saturada dependerá de dois parâmetros para se movimentar no sistema aquífero, porosidade e permeabilidade. Porosidade é definida como a relação entre o volume de vazios e o volume total da rocha (ou solo) e permeabilidade é a facilidade da rocha em permitir a passagem de um fluido (FETTER, 2001). A porosidade e a permeabilidade definem então os tipos de ambientes nos quais a água pode circular em subsuperfície, neste caso, os aquíferos.

Os aquíferos são formações geológicas que armazenam água subterrânea e que permitem que quantidades significativas dessa água se movimentem em condições naturais. A litologia do aquífero, ou seja, a sua constituição geológica bem como

parâmetros como porosidade e permeabilidade para o caso de sedimentos ou rochas sedimentares, ou intensidade e conexão de fissuras, para o caso de rochas cristalinas, irão determinar a velocidade da água em seu meio, podendo condicionar inclusive a qualidade e a quantidade desse recurso no reservatório (TODD, 2005).

Quanto aos tipos os aquíferos podem ser classificados como poroso ou sedimentar, fraturado ou fissural e cárstico (Figura 02).

O aquífero poroso é formado por rochas sedimentares consolidadas, sedimentos inconsolidados ou solos arenosos, onde a circulação da água se faz nos poros formados a partir da deposição de grãos/partículas tais como areia, silte e argila. O tipo fraturado ou fissural é formado por rochas ígneas, metamórficas, ambas comumente chamadas de cristalinas, onde a circulação da água se faz por descontinuidades que podem ser fissuras, falhas, formadas por movimentos tectônicos, além de juntas de alívio, zonas de contato entre litologias, etc. O aquífero cárstico é formado em rochas calcárias e dolomíticas, onde a circulação da água se faz em descontinuidades resultantes da dissolução dos carbonatos pela água (CUSTODIO; LLAMAS, 1983).

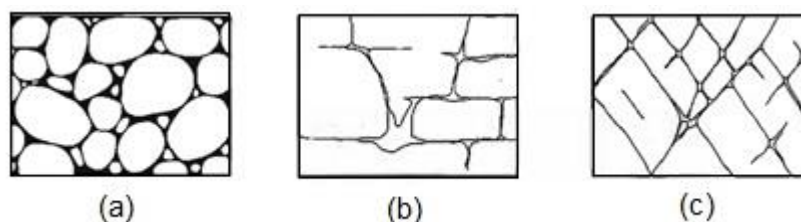


Figura 02 - Tipologia de aquíferos. a) Poroso b) Cárstico c) Fraturado ou Fissural.

Fonte: Adaptado de TODD, 2005.

4.1.1 Características hidrogeológicas do Aquífero Fraturado ou Fissural

A água subterrânea só se acumula nas rochas cristalinas por causa da sua porosidade secundária, ou seja, em função dos espaços vazios que surgiram nesse material geológico após sua formação. Mais da metade da superfície dos continentes é formada por rochas cristalinas, de porosidade primária muito baixa e que adquirem porosidade secundária em função do grau de intemperismo e intensidade de faturamento (CUSTODIO; LLAMAS, 1983).

No Brasil, sob o ponto de vista hidrogeológico, os terrenos cristalinos são importantes em grande parte das regiões Nordeste e Sudeste, tendo esses terrenos comportamentos distintos, principalmente em função de fatores climáticos. Os sistemas

fraturados no Brasil ocupam uma área de cerca de 4,6 milhões de km², correspondente a 53,8% do território nacional (ABAS, 2016).

Apesar desse tipo de aquífero ter sido considerado por muito tempo problemático em termos de disponibilidade hídrica, devido sua baixa permeabilidade e dificuldade de perfuração de poços, nas últimas décadas, com a necessidade crescente de água para abastecer centros urbanos e áreas rurais, as rochas fraturadas passaram a ser mais investigadas (FEITOSA; MANOEL FILHO, 2008).

A capacidade das rochas cristalinas acumularem água está relacionada à quantidade dessas fissuras/fraturas, suas aberturas e intercomunicação, permitindo a infiltração e circulação do fluxo da água. Essas descontinuidades tendem a ter orientações preferenciais e forma um aquífero anisotrópico, ou seja, que possui características hidrodinâmicas diferentes (DAVIS, 1969).

Próximos a superfície, as rochas estão submetidas à ação meteórica, principalmente aquelas sob clima úmido. A rocha fissurada geralmente está sob um manto intemperizado, que possui uma maior porosidade e que influi substancialmente nas condições de circulação, armazenamento e infiltração da água subterrânea antes de atingir a rocha (CUSTODIO; LLAMAS, 1983). Essa camada constitui o regolito, que se caracteriza como material intemperizado que recobre a superfície. Dentro desta camada, há o saprólito que é derivado da alteração e desagregação *in situ* da rocha mãe, que se desenvolve a partir dos processos químicos, físicos e biológicos (LEPSCH, 2010).

As vazões dos poços nesse tipo de aquífero situam-se, de maneira geral, entre 6 e 8 m³/h no Brasil (ANA, 2005). Para Lachassagne (2001), a espessura do manto de alteração é um dos fatores mais importantes que mantém a disponibilidade de água subterrânea por longos períodos em terrenos cristalinos. Em seu modelo conceitual o perfil de um aquífero fraturado é formado por 3 intervalos distintos da base para a superfície: Rocha sã, rocha alterada (saprólito) e manto de intemperismo (regolito) (Figura 03).

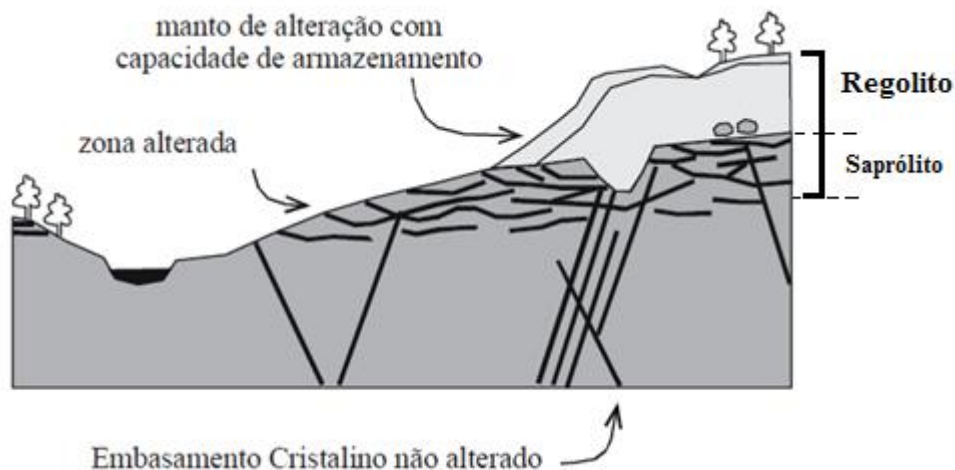


Figura 03 - Modelo conceitual de um aquífero fraturado com manto de intemperismo.

Fonte: Adaptado de LACHASSAGNE, 2001.

Para Custodio e Llamas (1983) um fenômeno característico do perfil de um aquífero cristalino é a sua permeabilidade diminuir com aumento da profundidade. Por isso a presença de regolito (manto de intemperismo) relativamente espesso em regiões úmidas é de grande importância em termos de armazenamento do aquífero. Investigações hidrogeológicas para abastecimento público no Malawi (África Ocidental) indicam que a parte basal do regolito possivelmente fornece a maior parte da água dos poços mais produtivos (CHILTON; SMITH-CARINGTON, 1984). O perfil de alteração estudado por estes autores nas rochas cristalinas é bastante similar ao encontrado no Sudeste do Brasil.

4.1.1.1 Aspectos dinâmicos das águas subterrâneas

As águas subterrâneas como já observado estão condicionadas ao tipo de geologia que determina o modo de distribuição pela permeabilidade; mas também é influenciada pelo tipo de morfologia do terreno, que define as áreas de recarga e descarga do ambiente, como também os aportes de precipitação e escoamento superficial (CUSTODIO; LLAMAS, 1983).

Tais condições de circulação das águas subterrâneas, juntamente com o clima, criam uma inter-relação entre o potencial hidráulico, temperatura e qualidade da água, umidade do solo, tipo de vegetação, efeitos hidrodinâmicos e estabilidade do terreno (CUSTODIO; LLAMAS, 1983).

Em um sistema simples de fluxo subterrâneo as áreas de recarga se produzem em locais mais altos, formando um fluxo vertical descendente; sendo as áreas de descarga locais mais baixos, em vales e depressões, com um fluxo vertical ascendente, efetuando uma ação reguladora em rios, lagos e depressões pantanosas. Além disso, também existe o fluxo que é predominantemente horizontal chamado de zona de transferência, que conecta as outras duas áreas (CUSTODIO; LLAMAS, 1983).

O limite entre esses sistemas de fluxos geralmente se caracteriza pela mudança na qualidade da água, determinado principalmente pelo tempo de residência da água na rocha, influenciado pela dimensão do aquífero e a sua permeabilidade (TODD, 2005). Segundo Custodio e Llamas (1983), para um sistema de fluxo local o tempo de transito da água pode ser rápido, permanecendo por dias, meses ou poucos anos no sistema; já para um fluxo regional o tempo é maior, podendo ser prolongado por muitos anos.

Para aquíferos fraturados o tempo de residência, mesmo local, pode ser bem superior, e o contato entre estruturas geológicas pode tornar um fluxo horizontal para um fluxo vertical, aumentando o tempo de residência da água no sistema.

4.2 HIDROGEOQUÍMICA

A hidrogeoquímica é uma ciência interdisciplinar que relaciona a qualidade das águas subterrâneas a vários processos e reações químicas que ocorrem em aquíferos (KOVALEVSKY et al., 2004). O principal objetivo deste tema é investigar e entender as fontes, as concentrações e o destino dos componentes químicos presentes na água subterrânea, para obter uma melhor informação sobre a sua qualidade.

A água subterrânea ao percolar na rocha hospedeira interage quimicamente com os minerais presentes, atuando como o principal fator para ocorrência de diversas espécies químicas na água (BERTOLO, 2007). Os fatores que afetam a química de água subterrânea no sistema aquífero são: a taxa cinética de reação química, o tempo de residência no interior da zona saturada, mineralogia da rocha matriz e fatores climáticos da região; ou seja, a química da água está subordinada a características do aquífero como a espessura, permeabilidade, porosidade e quantidade de recarga. (KOVALEVSKY et al., 2004; CUSTODIO; LLAMAS, 1983).

Os diferentes processos de intemperismo refletem diretamente na composição da água, qualquer que seja a natureza de uma rocha, magmática, metamórfica ou sedimentar (MACHADO, 2016). As alterações dos minerais primários através de reações químicas podem sintetizar outros novos minerais (minerais secundários), como os argilominerais (Figura 04) e os íons disponibilizados dessas reações químicas podem formar novos minerais, podem ficar retidos na superfície dos argilominerais, do húmus ou percolarem para as águas subterrâneas, alterando assim sua composição (DEUTSCH, 1997).

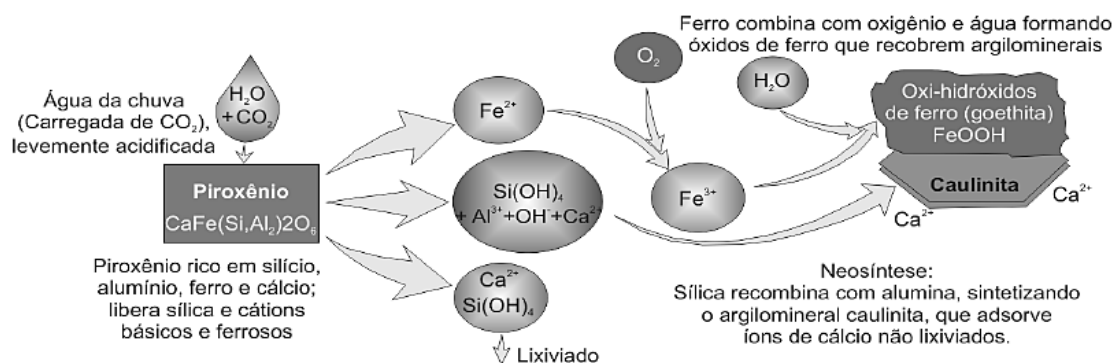


Figura 04 - Intemperismo do piroxênio no sedimento sob ação da água, gás carbônico e oxigênio, sintetizando novos minerais como caulinita e goethita.
Fonte: LEPSCH (2010).

A água de recarga de um aquífero normalmente possui baixos teores de constituintes dissolvidos. Nessas mesmas áreas a hidrólise dos minerais é potencializada em função da acidez das águas meteóricas, devido à presença de CO_2 (EZAKI, 2011).

Com o progresso do intemperismo químico e o distanciamento da área de recarga, a concentração de íons dissolvidos na água vai aumentando. Onde o tempo de contato entre a água e os minerais for curto, ou seja, em aquíferos rasos, a concentração será baixa. Ao contrário disto, em sistemas aquíferos profundos o tempo de contato é prolongado e a concentração dos íons dissolvidos tende a ser alta (CUSTODIO; LLAMAS, 1983).

Os minerais mais abundantes presentes num aquífero, seja ele sedimentar ou fraturado, são os silicatos e suas diversas espécies. Os mais comuns são os feldspatos, quartzo, piroxênio, anfibólios e micas. A alteração intempérica das rochas depende da natureza dos minerais constituintes, de sua textura, estrutura, condições climáticas, condições de cobertura do aquífero, etc. A série de Goldich (Figura 05) representa a sequência normal de estabilidade dos principais minerais frente ao intemperismo

(HISCOCK, 2005). Como consequência dessa diferenciação de comportamento dos minerais pelo intemperismo, os perfis de alteração serão naturalmente enriquecidos nos minerais mais resistentes, como o quartzo, e empobrecidas ou mesmo desprovidas de minerais mais alteráveis, como a olivina (TEIXEIRA, 2000).



Figura 05 - Sequência de alteração mineral de Goldich.
Fonte: HISCOCK, 2005.

O intemperismo químico geralmente atinge os feldspatos e micas, comumente presentes em rochas cristalinas, através das reações de hidrólise (HISCOCK, 2005; FENZL 1986). Além da hidrólise, nos minerais também podem ocorrer reações de dissolução, hidrólise, precipitação e oxidação-redução; produzindo íons solúveis como os cátions e ânions maiores (TEIXEIRA, 2000; EZAKI, 2011; FENZL 1986). Vale ressaltar que as substâncias disponíveis em água se comportam de acordo com seu grau de solubilidade, que geralmente é controlado pela temperatura (T), pressão (P), pH e potencial de oxidação-redução da solução (SZIKSZAY, 1993).

O clima é um fator que, isoladamente, mais influencia no intemperismo. Mais do que qualquer outro fator, determina o tipo e a velocidade do intemperismo numa dada região. A temperatura e a precipitação regulam a natureza e a velocidade das reações químicas. Assim, a quantidade de água disponível nos perfis de alteração, fornecida pelas chuvas, bem como a temperatura, agem no sentido de acelerar ou retardar as reações do intemperismo, ou ainda modificar a possibilidade de eliminação de componentes potencialmente solúveis (TEIXEIRA, 2000).

O gráfico seguinte (Figura 06) mostra as variações das condições de intemperismo em função da pluviosidade anual e da temperatura média anual. O

intemperismo químico geralmente é favorecido quando se tem temperatura e pluviosidade mais altas.

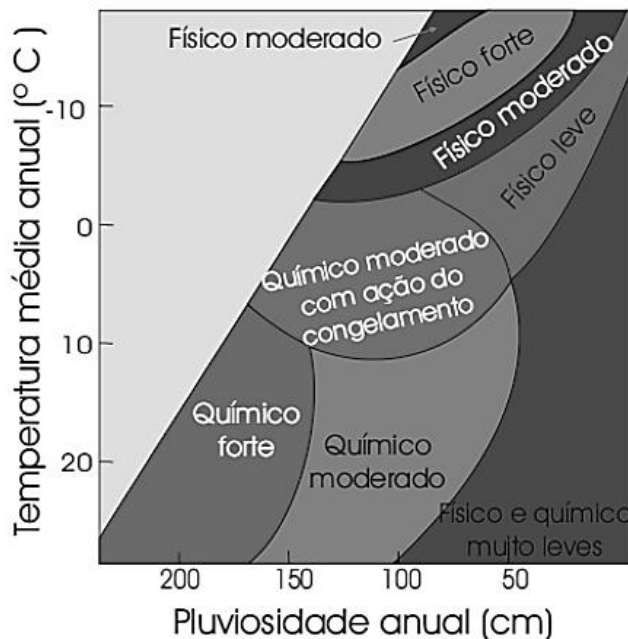


Figura 06 - Papel do clima é preponderante na determinação do tipo e eficácia do intemperismo.
Fonte: TEIXEIRA, 2000.

4.2.1 Importância da qualidade das águas subterrâneas

Considerado o recurso mais abundante de água doce, indústrias, propriedades rurais, escolas, hospitais e outros estabelecimentos utilizam com frequência as águas subterrâneas de poços profundos no Brasil. O maior volume de água ainda é, destinado principalmente ao abastecimento público. Além disso, atualmente, a água mineral é amplamente usada pelas populações dos centros urbanos, por sua qualidade (ABAS, 2016).

Segundo o Censo de 2000 (IBGE, 2003), aproximadamente 61 % da população brasileira é abastecida, para fins domésticos, com água subterrânea, sendo que 6% se auto-abastece das águas de poços rasos, 12% de nascentes ou fontes e 43% de poços profundos. No entanto, as águas subterrâneas que percolam pelo aquífero podem conter elementos químicos acima do padrão para consumo, provenientes de contaminação antrópica ou do próprio contato da água com a rocha.

Do ponto de vista hidrogeológico, a qualidade da água subterrânea é tão importante quanto o aspecto quantitativo da mesma. A disponibilidade dos recursos hídricos subterrâneos para determinados tipos de uso, depende fundamentalmente da

qualidade físico-química, biológica e radiológica. De modo geral, a água subterrânea destinada ao consumo humano só pode ser disponibilizada se for considerada potável (CUSTODIO; LLAMAS, 1983).

Durante o percurso no qual a água percola entre os poros do subsolo e das rochas, ocorre a depuração da mesma através de uma série de processos físico-químicos e bacteriológicos (eliminação de microorganismos devido à ausência de nutrientes e oxigênio que os viabilizem) que agindo sobre a água, modificam as suas características adquiridas anteriormente, tornando-a particularmente mais adequada ao consumo humano (HISCOCK, 2005).

A avaliação dos parâmetros químicos e físico-químicos pode fornecer uma ideia da qualidade água de um determinado local. Se o uso da água for para consumo humano, sua qualidade deve atender aos padrões de potabilidade da legislação vigente na Portaria 2914/2011 do Ministério da Saúde. Segundo a CETESB (2004) considera-se que concentrações abaixo dos padrões de potabilidade indicam que a água tem uma boa qualidade. Em concentrações acima desses padrões, a água poderá ter qualidade aceitável se a substância em desacordo for removida por tratamentos convencionais.

Para WHO (2012), o controle da qualidade da água é importante na redução do potencial de epidemias, considerando que um abastecimento de água contaminada é um dos caminhos mais eficazes para a transmissão de patógenos em massa para grande parte da população. Produtos químicos que ocorrem naturalmente na água raramente são perigosos para a saúde, mas alguns tais como o flúor, arsênio, manganês e ferro, podem causar problemas crônicos quando ingeridos durante um longo período. Por tal razão notamos a importância dos estudos hidrogeoquímicos da água subterrânea, que é capaz de entender a fonte desses elementos e os processos que os disponibilizam.

Considerando que estudos anteriores na região do Parque Salutaris verificaram concentrações acima do padrão de referência para flúor e manganês dissolvidos em suas águas minerais, apresenta-se a seguir uma revisão do comportamento geoquímico desses íons, para se estimar que tipo de processo que possa estar ocorrendo.

4.2.1.1 Comportamento hidrogeoquímico do Flúor

O Flúor é um elemento químico mais eletronegativo e reativo de todos os elementos da tabela periódica. Essa "eletronegatividade" é relativa a tendência de um átomo para adquirir carga negativa em soluções, formando-se íons de fluoreto (F^-).

Em decorrência do intemperismo, os íons de fluoreto presentes no ambiente de interação rocha-solo-água podem ser enriquecidos nas águas subterrâneas. A concentração de flúor nas águas naturais resulta do equilíbrio entre a água e os minerais das rochas, da capacidade destes minerais em liberar flúor para a solução, ou, ao contrário, de absorver este elemento em solução (MARIMON, 2006). Traços de fluoreto são normalmente encontrados em águas naturais e em maiores concentrações em águas subterrâneas, como mostra a Tabela 01.

Tabela 01 - Concentrações de Fluoreto em Águas Naturais

Águas não poluídas	Concentrações médias – mg/L
Águas superficiais	0,1 - 0,4
Maioria dos rios do mundo	0,01 - 0,02
Águas subterrâneas	0,1 - 3,0
Oceanos	0,3 - 1,3

Fonte: HEM, 1985.

Nas rochas cristalinas, o F^- normalmente é encontrado nos constituintes de rochas silicáticas sendo a fluorapatita, $Ca_5F(PO_4)_3$ um dos minerais mais ricos em F^- , sendo encontrado também em fluorita (CaF_2) e criolita (Na_3AlF_6) (ANDREAZZINI, 2006; KLEIN; DUTROW, 2012).

O Flúor também pode ser fixado em alguns hidroxil-silicatos e hidroxil-aluminossilicatos complexos, nos quais os íons hidroxilas (OH^-) podem ser substituídos por F^- , como é o caso dos anfibólios, minerais do grupo das micas, especialmente na biotita e argilominerais tais como illita, clorita e esmectita (ANDREAZZINI, 2006; KLEIN; DUTROW, 2012). Os íons de fluoreto possuem a mesma carga e quase o mesmo raio que os íons de hidróxido; dessa forma, os íons podem substituir-se mutuamente em estruturas minerais (HEM, 1985). É essa alteração mineral que pode aumentar a concentração de fluoreto nas águas.

A tabela 02 apresenta os minerais com ocorrência de flúor que podem disponibilizá-lo no ambiente através das alterações químicas bem como a concentração média presente nas litologias.

Tabela 02 - Minerais que contêm flúor em sua composição, principal ocorrência e concentração média de flúor

Mineral	Ocorrência	Concentração de flúor (%)
Anfibólio (eckermanita)	Nefelina-sienito	2,69
Anfibólio (hornblenda)	Rocha ultrabásica	0,50
Anfibólio (oxi- hornblenda)	Latito	0,35
Anfibólio (pargasita)	Calcário metamorfizado	1,90
Anfibólio (riebeckita)	Aegerina-riebeckita sienito	0,30
Biotita	Quartzo latito	1,11
Biotita	Granito	0,85
Clorapatita	Quartzo-diorito	1,15
Criolita(Na_3AlF_6)	Filão e Granito	30
Esfeno	Areia de praia	0,67
Flogopita	Mármore	0,62
Fluorapatita	Veio hidrotermal	3,73
Fluorita (CaF_2)	Veio e granito	49
Francolita (flúor-carbonatoapatita)	Lava alterada	5,60
Hidroxi-apatita	Terraço hidrotermal	0,16
Hidroxi-fluorapatita	Piroxênio-granulito	1,63
Lepidolita	Pegmatito	6,85
Manganoapatita	Pegmatito	3,41
Muscovita rósea	Pegmatito	0,91
Topázio	Riolito e veio hidrotermal	13,23 - 20,37
Turmalina (schorlita e rubelita)	Pegmatito	0,98

Fonte: DEER, 1997 apud NANNI, 2008.

No estudo realizado por Andreazzini (2006) na Bacia do Paraná, as correlações obtidas entre F^- permitiram inferir que além da solubilização de fluorita, esse elemento em baixos teores também poderia ser proveniente da alteração de silicatos como biotita e hornblenda. Segundo Apambire et al. (1997), os fatores mais importantes que controlam a concentração de F^- nas águas naturais são temperatura, pH, presença ou ausência de íons e coloides complexantes, solubilidade dos minerais que contêm flúor, capacidade de troca iônica dos materiais do aquífero (OH^- por F^-), tamanho e tipo de formações geológicas que a água percola.

Muitas investigações foram feitas relacionando a origem e hidrogeoquímica do flúor nas águas subterrâneas para diferentes regiões do mundo (KUNDU et al. 2001.; GUPTA et al., 2005; JACKS et al., 2005; CHAE, 2005; GUO et al., 2006; SREEDEVI et al., 2006; DINIZ, 2006; DAVRAZ, 2008; MONDAL, 2014). Nessas pesquisas, as águas subterrâneas têm sido estudadas em amostras obtidas de nascentes e poços escavados e apontam que o alto índice apresentado de flúor pode ter se originado a partir da interação água-rocha e de águas termais regionais.

Segundo Panagoulas (2006), os principais minerais que influenciam na variação da concentração hidrogeoquímica do fluoreto são: fluorita, apatita, mica, anfibólio, certos tipos de argilas e a vermiculita; sendo o sódio o principal elemento químico que pode ter correlação positiva com o flúor em vários tipos de águas subterrâneas, especialmente as com baixas concentrações de Ca. Como também ressaltado em estudos realizados nas águas subterrâneas de Minas Gerais, em sistemas aquíferos Carbonático, Gnáissico-granítico, Xistoso, Pelítico-carbonático e Pelítico, o fluoreto se mostrou inversamente correlacionado com o cálcio e diretamente relacionado com o sódio, condutividade elétrica e potássio (DINIZ, 2006).

A crescente investigação do comportamento do flúor na água deve-se ao aumento da preocupação com o consumo em excesso do mesmo. O limite tolerável para a ingestão de flúor estabelecido pelo Ministério da Saúde é 1,5 mg/L e em muitos lugares tem-se encontrado valores superiores a este. A ingestão constante de águas com essas concentrações ou maiores podem causar fluorose dentária no período de formação dos dentes das crianças e até a fluorose esquelética que desenvolve o endurecimento ou aumento anormal da densidade óssea em pessoas que ingerem esse elemento de forma contínua, com teores superiores a 3,0 mg/L de flúor (ANDREAZZINI et al., 2005).

4.2.1.2 Comportamento hidrogeoquímico do Manganês

O manganês é um metal de transição e facilmente oxidável. Assemelha-se ao ferro, e é menos abundante nas rochas, conseqüentemente, sua presença nas águas naturais é menos comum e a sua concentração, em geral, é muito menor que a do ferro (HEM, 1985). O manganês aparece principalmente na forma de MnO_2 (pirolusita), Mn_2O_3 (braunita), $Mn_2O_3 \cdot H_2O$ (manganita), Mn_3O_4 (ausmanita), $MnCO_3$ (rodocrosita) e silicato de manganês $(Mn,Ca,Fe)SiO_3$ (rodonita) (KLEIN; DUTROW, 2012). O

manganês não é um constituinte essencial dos minerais formadores de rocha silicáticas mais comuns, entretanto, pode substituir o ferro, o magnésio, o cálcio nas estruturas do silicato (HEM, 1985).

O manganês tem três estados possíveis de valência (2^+ , 3^+ e 4^+) e pode formar uma grande variedade de óxidos de valência mista. A espécie 3^+ é mais instável e pode oxidar ou reduzir espontaneamente para formar outros compostos (HEM, 1985). O manganês e seus compostos são altamente persistentes na água, e frequentemente está presente com baixos teores ($< 0,2$ mg/L) em quase todas as águas naturais (FEITOSA; MANOEL FILHO, 2008). As condições de redução encontrada nas águas subterrâneas também favorecem os níveis elevados de manganês (WHO, 2011).

Muitas rochas ígneas e metamórficas contêm minerais com manganês na forma bivalente como um componente menor. É um constituinte significativo de basalto e muitas olivinas e de piroxênio e anfibólio (HEM, 1985). Quando este manganês bivalente é liberado na solução aquosa durante o intemperismo, pode se precipitar em contato com a atmosfera, e em locais onde o pH é suficientemente elevado, formando uma crosta de óxido de manganês tetravalente. Estas incrustações geralmente contêm uma quantidade substancial de ferro coprecipitados e, sob certas condições, uma quantidade significativa de outros íons metálicos, bem como, em especial o cobalto, chumbo, zinco, cobre, níquel e bário (HEM, 1985).

O manganês é um elemento essencial para muitos organismos vivos, incluindo os humanos. Por exemplo, algumas enzimas requerem manganês e algumas são ativadas por ele (WHO, 2011). Efeitos adversos à saúde podem ser causados por ingestão ou exposição excessiva inadequada. O limite máximo recomendado para o manganês em águas de abastecimento público nos Estados Unidos é de $0,05$ mg/L (HEM, 1985) e $0,1$ mg/L no Brasil, definido pelo Ministério da Saúde (Portaria nº2914). A deficiência de manganês no organismo humano é um pouco rara, porque ele está presente em muitos alimentos comuns.

A ingestão crônica de $1-2$ mg/kg/dia (peso corporal) pode produzir mudanças no apetite, fraqueza muscular, menor rigidez do membro e redução da síntese de hemoglobina. Já a neurotoxicidade pode ser um efeito de uma longa exposição ao manganês por inalação, podendo gerar a síndrome de Parkinson; o efeito do mesmo por ingestão é bem menor (WHO, 2011). Por outro lado, alguns autores perceberam que o aumento progressivo da concentração de manganês na água estaria diretamente

relacionado com o aumento dos sinais neurológicos de intoxicação e a concentrações de manganês no cabelo das pessoas estudadas (KONDAKIS, 1989 apud WHO, 2011).

Os íons manganês em águas destinadas ao abastecimento também podem causar depósitos, incrustações e possibilitar o aparecimento de bactérias ferruginosas nocivas nas redes de abastecimento, além de serem responsáveis pelo aparecimento de gosto e odor, manchas em roupas e aparelhos sanitários e interferir em processos industriais (CUSTODIO; LLAMAS, 1983).

4.3 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E FÍSICO-QUÍMICA DA ÁGUA SUBTERRÂNEA

Um estudo hidrogeoquímico tem por finalidade conhecer a dinâmica dos principais constituintes químicos e físico-químicos. Para tanto é necessário definir algumas propriedades desses parâmetros que podem auxiliar na compreensão dos processos geoquímicos do ambiente de estudo.

4.3.1 Propriedades físico-químicas da água subterrânea

Constituem os principais parâmetros físico-químicos das águas subterrâneas o potencial hidrogeniônico (pH), a condutividade elétrica (CE), a temperatura (T), totais de sólidos dissolvidos (TDS), potencial oxi-redutor (Eh) e resíduo seco (RS). Esses parâmetros podem definir comportamentos e condições de reações do ambiente, bem como a solubilidade dos íons.

De acordo com Fenzl (1986) os valores de pH no ambiente é o principal fator que influencia nos processos geoquímicos e pode determinar a solubilidade de muitos íons, exceto o cloreto, potássio e nitrato que modificam minimamente suas solubilidades em toda a faixa de pH. Em águas onde prevalece a temperatura ambiente (25°C) o pH fica em torno de 7,0 (neutro); mas a maioria das águas subterrâneas tem uma variação de pH entre 6 e 9, que pode ser influenciado pela temperatura e os íons (CO_2 e HCO_3) em solução (HISCOCK, 2005).

A condutividade elétrica de um aquífero reflete a quantidade de sais dissolvidos na água que são capazes de conduzir corrente elétrica. É também uma medida indireta dos sólidos totais dissolvidos (TDS). As soluções contendo íons inorgânicos, tais como

os ânions Cl^- , SO_4^{2-} e NO_3^- e os cátions Ca^{2+} , Na^+ e Cu^{2+} , são boas condutoras de corrente elétrica.

O potencial redox (Eh) determina a característica do ambiente, se redutor ou oxidante, controlando inúmeros processos químicos. O Eh das águas naturais é mais positivo em um meio oxidante e negativo no redutor. Essa característica se dá pela transferência de elétrons entre reagentes e produtos. Mudanças das condições de Eh e pH afetam a solubilidade de minerais e, por consequência, a mobilidade de muitos metais nas águas subterrâneas, principalmente Fe, Mn, Cu (FENZL, 1986).

4.3.2 Principais íons das águas subterrâneas

As substâncias dissolvidas podem estar sob a forma molecular ou iônica, porém, nas águas subterrâneas esta última é a predominante (CANEIRO, 2013). As concentrações dos elementos químicos dissolvidos fazem parte de um ciclo geoquímico, que dependem da mobilidade geoquímica de cada elemento, ou seja, sua facilidade de transitar pelo sistema por processos geoquímicos (FENZL, 1986). Dessa forma, os íons mais encontrados nas águas subterrâneas são os que possuem maior solubilidade ou disponibilidade litológica. São estes chamados de íons maiores ou principais, por conterem concentrações maiores que 5 mg/L (CUSTODIO; LLAMAS, 1983).

Outros íons que também estão disponíveis em solução podem estar em concentrações inferiores aos íons maiores, são chamados de íons menores quando possuem concentração menor de 5 mg/L (B (III) , NO_3^- , Sr^{+2} , F^- , Fe^{+2} e Fe^{+3}), e íons traços quando a concentração é inferior a 0,01 mg/L (Br^- , PO_4^{-3} , Mn^{+2} , Mn^{+3} , Zn^{+2} , Cu^{+2}).

Abaixo uma breve caracterização dos íons maiores foi feita de acordo com duas literaturas principais: Fenzl (1986) e Custodio e Llamas (1983).

4.3.2.1 Cátions Principais

O sódio (Na^+) é um dos íons mais importantes e abundantes nas águas subterrâneas, que se deve principalmente à ampla distribuição dos minerais fonte, como os feldspatos, anfibólios e piroxênios.

O potássio (K^+) já ocorre em menores quantidades nas águas subterrâneas, que é explicado pela sua fácil adsorção em argilas, ou seja, intensa participação em processos de troca iônica.

O cálcio (Ca^{2+}) é um dos principais constituintes das águas e principal responsável pela dureza. Possui de moderada a elevada solubilidade e é muito comum se precipitar.

O magnésio (Mg^{2+}) é mais solúvel e mais difícil de precipitar que o cálcio e também é responsável pela dureza. Os principais minerais fonte são as rochas carbonatadas, algumas ígneas e metamórficas.

4.3.2.2 Ânions Principais

O cloreto (Cl^-) é abundante em todas as águas naturais, bastante solúvel e muito estável em solução. Em rochas ígneas é pouco encontrado, mas é um bom indicador de poluição ou contaminação.

Os sulfatos (SO_4^{2-}) são muito solúveis e geralmente estáveis. Têm sua origem ligada a ambientes ácidos e oxidantes, mais comumente de lixiviação de minerais como gipsita e anidrita.

O bicarbonato (HCO_3^-) e carbonato (CO_3^{2-}) estão relacionados com a hidrólise de silicatos em presença de CO_2 . O primeiro pode se precipitar na forma de bicarbonato de cálcio e o segundo é encontrado em maiores concentrações somente quando o pH for igual ou superior a 10.

4.4 DIAGRAMAS DE CLASSIFICAÇÃO HIDROGEOQUÍMICA

Um estudo hidroquímico pode-se valer do uso de representações gráficas e de diagramas que possibilitam realizar comparações entre as várias amostras de águas. Esses gráficos e diagramas ressaltam as relações entre os íons principais de uma amostra e suas variações espaciais e temporais. Os diagramas utilizados neste trabalho são descritos a seguir.

4.4.1 Diagrama de Piper

O diagrama de Piper, proposto por Piper (1944) é utilizado frequentemente na classificação das águas, através dos constituintes catiônicos (Na^+ , K^+ , Mg^{+2} , Ca^{+2}) e aniônicos (HCO_3^- , CO_3^{-2} , SO_4^{-2} , Cl^-) que são utilizados como variáveis.

Este diagrama combina três diferentes campos para plotagem, sendo dois triângulos menores com escalas em porcentagem, onde se indicam as concentrações relativas dos constituintes dissolvidos e um campo central maior que é usado para mostrar o caráter químico total da água, através da intersecção obtida pela projeção das plotagens feitas nos triângulos menores (Figura 07) (BARISON, 2003). A posição obtida indica a composição relativa da água, ou seja, o tipo químico da água, que pode ser classificada da seguinte maneira:

- Água bicarbonatada cálcica ou magnésiana;
- Água bicarbonatada sódica;
- Água cloro sulfatada sódica;
- Água cloro sulfatada cálcica ou magnésiana.

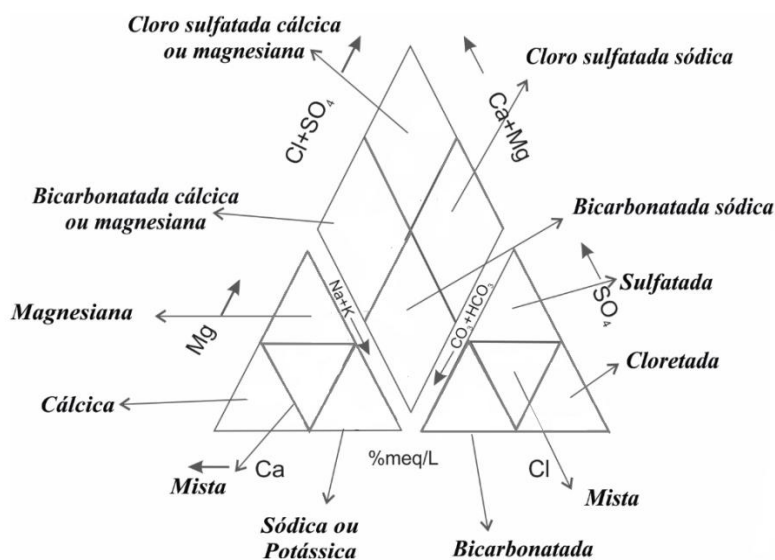


Figura 07 - Diagrama de Piper.

4.4.2 Diagrama de Scatter

O diagrama de Scatter ou de dispersão é construído a partir de coordenadas cartesianas (X e Y) que são organizadas uma em função da outra. Para dados hidroquímicos, geralmente as variáveis utilizadas são os íons analisados e/ou parâmetros físico-químicos, que podem ser correlacionados entre si.

4.5 MODELAGEM GEOQUÍMICA UTILIZANDO O SOFTWARE PHREEQC

Um modelo hidrogeoquímico conceitual envolve um conjunto de equações matemáticas subordinadas aos princípios das reações químicas que são utilizadas na predição de processos geoquímicos que acontecem, por exemplo, num sistema aquífero (MERKEL; FRIEDRICH, 2008).

Plummer (1984) dividiu a modelagem geoquímica em dois tipos: modelagem direta e modelagem inversa. A modelagem direta utiliza algumas hipóteses de reações geoquímicas que ajudam a inferir a composição da água. Já a modelagem inversa utiliza a composição química da água para entender as possíveis reações químicas que acontecem. No presente estudo o modelo que será utilizado é a inversa.

Segundo Merkel e Friedrich (2008), os modelos geoquímicos são aplicados às seguintes situações: especiação; determinação dos índices de saturação; ajuste do equilíbrio/desequilíbrio de minerais ou gases; mistura de águas diferentes; modelagem dos efeitos da temperatura; reações estequiométricas (titulação, por exemplo); reações com fases sólidas, líquidas e gasosas (em sistemas abertos e fechados) e sorção (troca de cátions e complexação de superfície).

Os cálculos dos equilíbrios das fases minerais para amostras de água são úteis na predição da presença de minerais passíveis de precipitação diretamente da solução, tais como sais em água saturada, além de realizar estimativas de reatividade mineral (DEUTSCH, 1997).

O software utilizado para realização da modelagem é o PHREEQC, que consiste num programa de computador desenvolvido pelo Serviço Geológico Americano (USGS) que simula reações de transporte unidimensionais e cálculos de modelagem

geoquímica inversa (PARKHURST, 1995). Ele pode ser usado como um programa de especiação que calcula índices de saturação (SI) e a distribuição das espécies minerais no meio aquoso.

A determinação dos índices de saturação, relativos às diferentes fases minerais, permite avaliar os estados de equilíbrio termodinâmico da solução (STUMM; MORGAN, 1996). O estado de saturação apenas indica a direção em que os processos podem passar; logo, para a insaturação, a dissolução é esperada, sendo que a saturação, no entanto, sugere a presença de minerais reativos, que são passíveis de precipitação (APPELO; POSTMA 2005).

Na realização do cálculo do índice de saturação (SI) de uma determinada espécie a partir das equações de atividade iônica e força iônica, utilizamos a seguinte equação (Equação 01):

$$SI = \log_{10} (IAP/K_{sp}) \quad \text{Eq. 01}$$

onde SI é o índice de saturação, IAP é o produto da atividade iônica e K_{sp} é a constante do produto de solubilidade mineral. Para os valores de $SI=0$, a fase mineral está em equilíbrio e, portanto, pode estar presente na solução. Quando $SI<0$, considera-se que a fase mineral está insaturada em seus componentes na solução, logo, esta fase mineral não existe ou seus componentes estão presentes como outra fase mineral ou adsorvidos por alguma superfície de troca; e finalmente para $SI>0$, os componentes de uma fase mineral estão saturados em relação à solução, ou seja, a fase mineral tende à precipitação que é dependente da taxa de reação de cada mineral (STUMM; MORGAN, 1996).

O principal agente reativo nas soluções aquosas e que determina os processos geoquímicos que interferem nos resultados do índice de saturação é o potencial redox (Eh). Tal potencial juntamente com o pH podem definir ambientes e os seus tipos de reações, solubilizando e precipitando compostos minerais alterando o equilíbrio dinâmico de um sistema.

No programa de modelagem é imprescindível a utilização dos dados desses potenciais. Para o valor de Eh é primeiramente realizada uma correção através da Equação 02, utilizando o valor do potencial padrão de 205 mV do eletrodo de referência

de Ag/AgCl (KCl 3mol L-) estimado em função da temperatura de 30°C (JARDIM, 2014).

$$E_h = E_{\text{medido}} + E_{\text{ref}} \quad \text{Eq. 02}$$

O Eh pode definir a habilidade de um ambiente natural de conduzir um processo redox, expressa em intensidade, mas para o entendimento do fluxo ou quantidade de elétrons na solução, necessário na realização da modelagem, é preciso calcular o potencial de elétrons (pe), definido como o logaritmo negativo da concentração ou atividade de elétrons (FEITOSA; MANOEL FILHO, 2008). Fazendo isto se tem uma relação entre pe e pH no sistema, plotados na modelagem, permitindo principalmente a verificação mais apropriada da estabilidade das espécies químicas.

Nos últimos anos, diversos autores vêm utilizando o PHREEQC e outros softwares para produzir modelos hidrogeoquímicos, adotando métodos como a especiação química e a determinação dos índices de saturação dos minerais, para encontrar relações entre os índices resultantes e a geoquímica da água (CARNEIRO, 2013; MARQUES, 2010; BERTOLO, 2009; LECOMTE, 2005; CHAE, 2005; SREEDEVI, 2006).

4.6 A UTILIZAÇÃO DA DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX) NA HIDROGEOQUÍMICA

Dentre as várias técnicas utilizadas para identificação mineral a difratometria de raios X é a mais utilizada pela sua simplicidade, rapidez e confiança. A sua principal aplicação refere-se à identificação de compostos cristalinos, sejam eles inorgânicos ou orgânicos.

Para a hidrogeoquímica é importante associar compostos químicos da água com a mineralogia da litologia de um aquífero a fim de compreender processos geoquímicos dominantes.

Na difratometria é possível identificar minerais através do seu plano cristalino, que são separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios X. Ao incidir um feixe de raios X em um cristal, o

mesmo interage com os átomos presentes, originando o fenômeno de difração (Figura 08) (ALBERS, 2002; KLEIN; DUTROW, 2012).

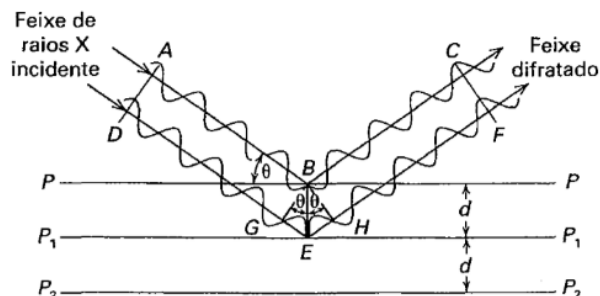


Figura 08 - Procedimento da difração de raios X sob um cristal.
Fonte: KLEIN; DUTROW, 2012.

O resultado da difratometria é o difratograma, que mostram picos que correspondem aos valores (espaçamentos) dos minerais em Å (ângstroms) que são obtidos através da escala 2θ na base do difratograma (BRINDLEY; BROWN, 1980). A identificação dos minerais é feita com a utilização das fichas de dados de difração de JCPDS (Centro Internacional de Dados de Difração) ou através de livros como dos autores Brindley e Brown (1980).

4.7 AVALIAÇÃO DE RISCO

Conforme ilustrado na Figura 09, a modelagem do risco à saúde humana parte de uma cadeia de eventos, iniciando-se na fonte, seguindo pela rota do contaminante e terminando no receptor (GOMES, 2004). Para a realização dessa análise é necessário, portanto, a definição de um modelo conceitual de exposição (MCE) que envolve caracterização de uma fonte, meio de exposição e receptor.

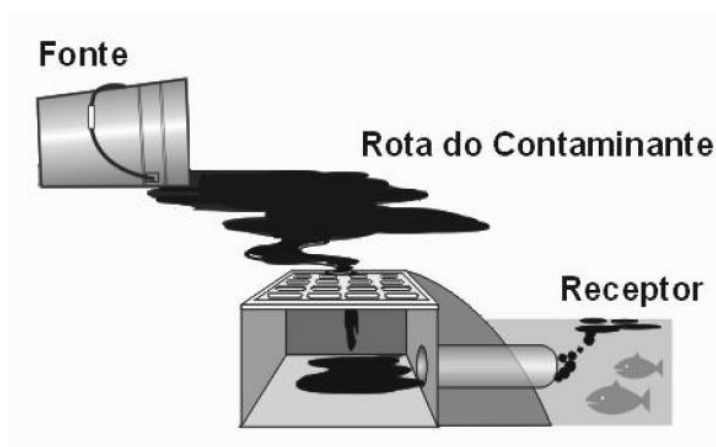


Figura 09 - Esquema ilustrativo de fonte, rota do contaminante e receptor.
Fonte: GOMES, 2004.

A evolução do risco envolve a identificação da concentração da(s) substância(s) química(s) de interesse para o local estudado (SQIs), a descoberta da origem do(s) contaminante(s), o percurso e a estimativa da concentração absorvida pelo(s) organismo(s) do(s) receptor(es), tudo isso fundamentado na caracterização detalhada da população.

A avaliação de risco a saúde humana oferece como resultado uma estimativa numérica de risco toxicológico e/ou carcinogênico, dependendo do SQI, estando as equações do risco embasadas inicialmente a partir do método de Ações Corretivas Baseadas no Risco (*Risk Based Corrective Action*) desenvolvido pela USEPA (1997) e atualmente orientado aqui no Brasil pela norma brasileira NBR 16.209 - Avaliação de Risco a Saúde Humana para Fins de Gerenciamento de Áreas Contaminadas. Os cálculos comumente utilizados são designados para prover um resultado para proteção à saúde humana mediante exposição de contaminantes em uma área impactada.

5 **ÁREA DE ESTUDO**

5.1 **ÁREA DE AMOSTRAGEM**

A área de estudo consiste no Parque Salutaris que explora as águas minerais e se situa no município de Paraíba do Sul, na região centro-sul Estado do Rio de Janeiro. O município está inserido na bacia do Vale Médio do rio Paraíba do Sul, localizado nas coordenadas: Latitude Sul 22°09'43''S e Longitude Oeste 43°17'34''W, próximo ao limite do estado do Rio de Janeiro com Minas Gerais. Sua altitude em relação ao nível do mar é de 275 m e possui uma área territorial de 580,8 km² (IBGE, 2016) (Figura 10).

O Parque das Águas Minerais Salutaris possui três fontes de águas minerais ativas: fonte Nilo Peçanha (P-10F), fonte Maria Rita (P-11F) e fonte Alexandre Abraão (P-13F) que distribui água captada de seus respectivos poços tubulares (P-10, P-11 e P-13). Uma vez bombeada, a água é enviada para reservatórios distintos, onde passa por um processo de decantação do material em suspensão. As águas armazenadas nesses reservatórios são utilizadas para abastecimento do próprio parque e distribuídas gratuitamente para população por intermédio do fontanário (Figura 11B).

O parque ainda possui uma gruta aberta a visitação que foi produzida a partir da dinamitação de uma encosta formada por gnaisse. A água infiltra pela fratura da rocha e se acumula numa cava que foi amostrada como o P-09 (Figura 11A). Nesse local ainda existe um poço antigo de captação que está desativado e que não foi amostrado por estar fechado.

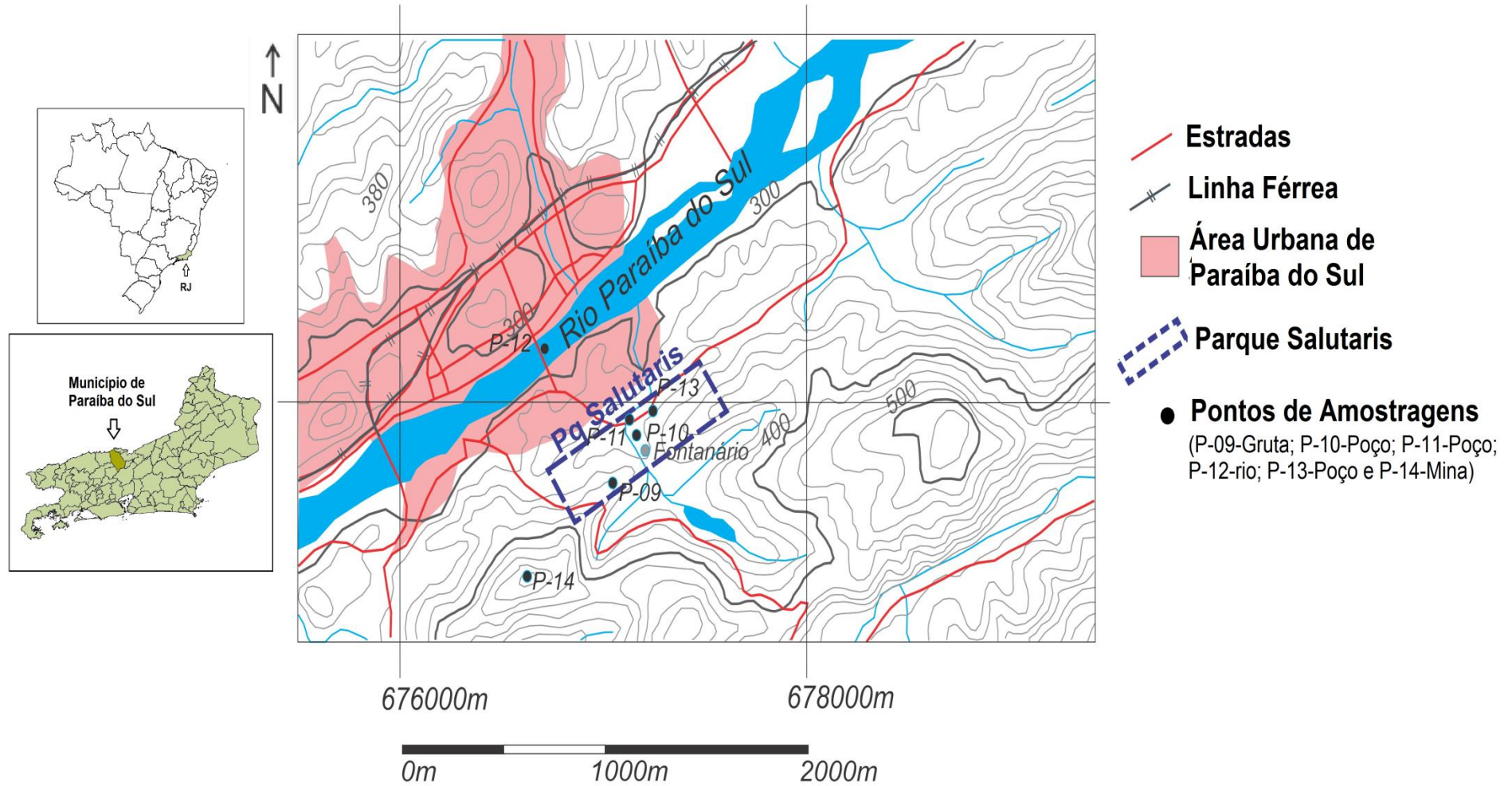


Figura 10 - Localização do Parque Salutaris.

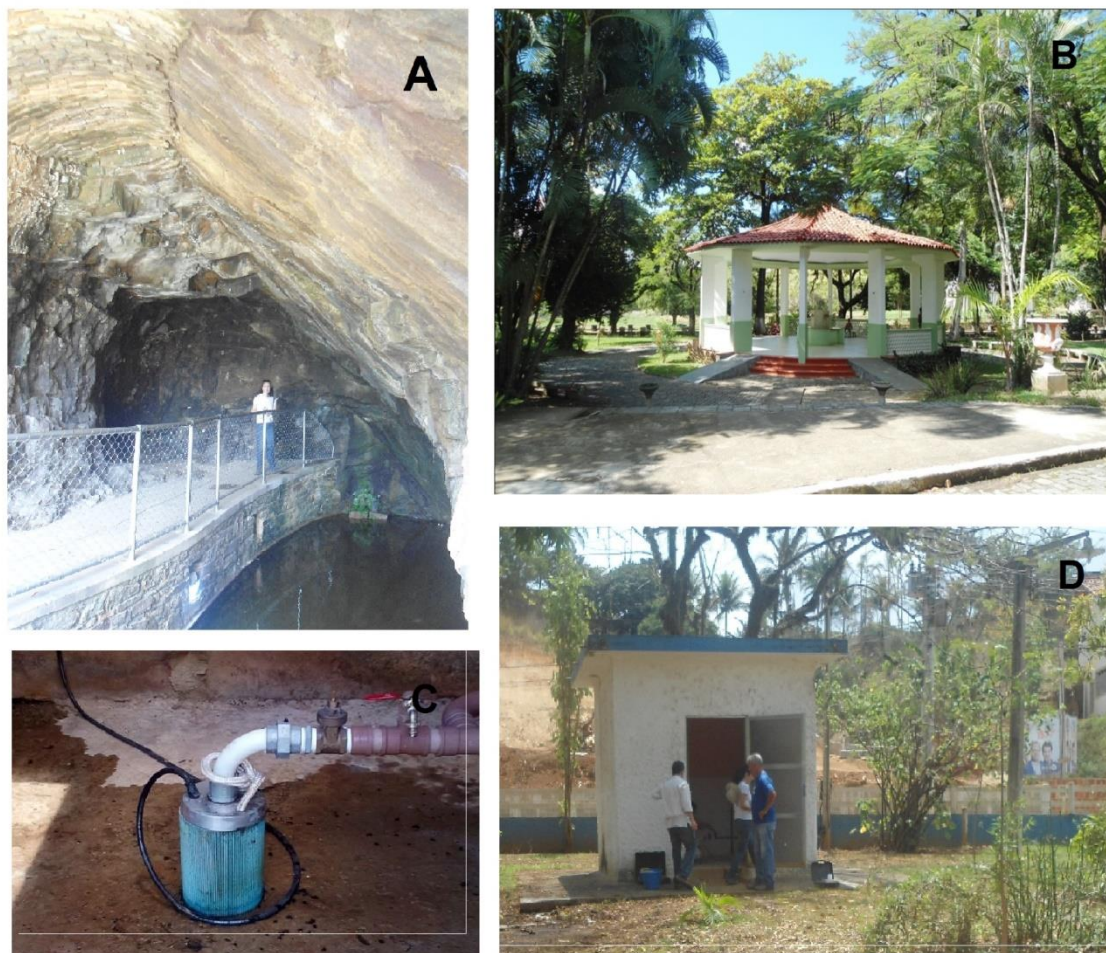


Figura 11 - Fotografias da área de estudo. a) Gruta, b) Fontanário onde é distribuída a água mineral, c) Poço Alexandre Abraão e d) Poço Maria Rita.

5.2 ASPECTOS CLIMATOLÓGICOS

O clima da região é classificado como Tropical de Altitude do tipo Cwa de acordo com Köppen (1948). O clima zonal é quente, com temperatura média superior a 18° C e máximas entre 28°C e 30°C no verão e entre 24° e 26°C no inverno.

O ano hidrológico de amostragem apresentou-se abaixo da média histórica, indicando um ano com restrições de chuvas. O total de precipitação de setembro/2014 a agosto/2015 foi de 860 mm, quando a média histórica de chuva foi de 1100 mm.

O período considerado chuvoso foi de Novembro a Março e o período seco foi de Abril a Outubro, como mostra o gráfico de precipitação, com histórico de médias mensais de 2000 a 2015 (Figura 12), da estação de Paraíba do Sul, próxima ao Parque Salutaris.

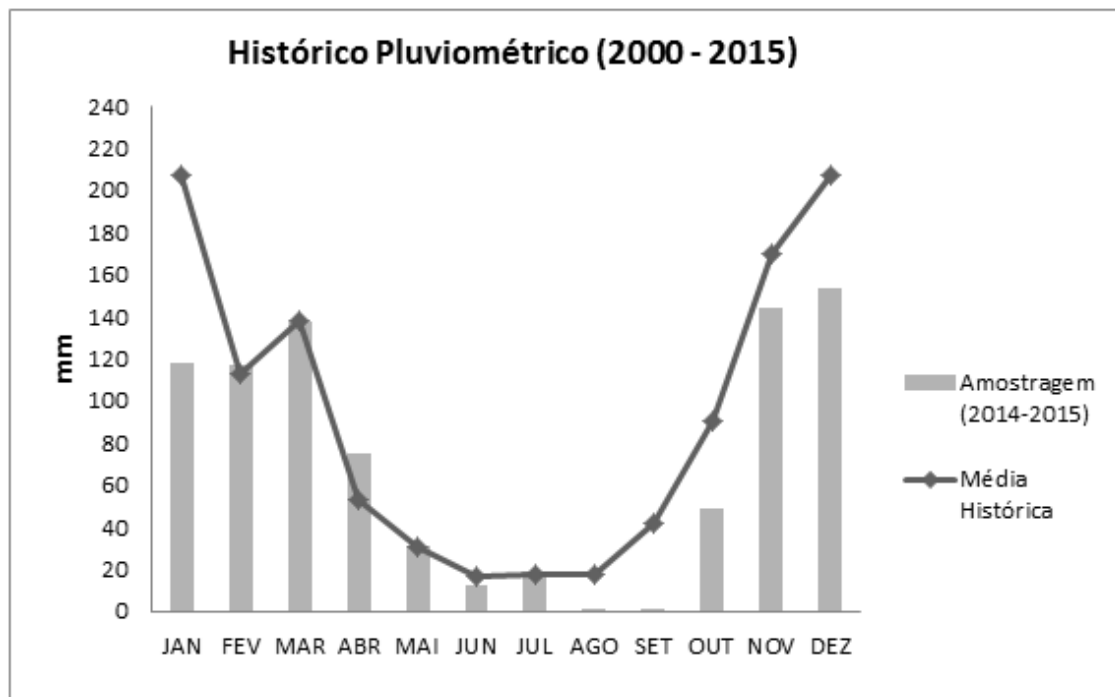


Figura 12 - Médias de precipitação mensal entre os anos de 2000 e 2015, no município de Paraíba do Sul. Fonte: AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS, HIDROWEB (Código da Estação 2243003).

5.3 ASPECTOS PEDOLÓGICOS

O conhecimento sobre os solos é indispensável para avaliação das potencialidades e limitações ambientais de uma dada região e de fundamental importância para a compreensão das inter-relações entre os diversos componentes do meio (CPRM, 2000).

Segundo Dantas et al. (2016), a região que se insere o município de Paraíba do Sul possui uma estreita faixa com colinas e morros baixos, intercalados por morrotes alinhados e colinas mais altas, apresentando solos do tipo Argissolos Vermelho-Amarelos e Vermelhos eutróficos, podendo conter solos mais profundos e lixiviados do tipo Latossolos Vermelho-Amarelos.

Segundo a Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA) as principais classes de solos são definidas em função das descrições morfológicas, análises físicas, químicas e mineralógicas de seus perfis representativos. Abaixo estão os representantes do Médio Vale do rio Paraíba do Sul e do município de estudo segundo o IBGE.

- Argissolos ou Podzólico Vermelho-Amarelo: São solos desenvolvidos de rochas cristalinas que apresentam horizonte de acumulação de argila, com cores vermelho-amareladas devido à presença da mistura dos óxidos de ferro hematita e goethita. São solos profundos a muito profundos; bem estruturados e bem drenados; há predominância do horizonte superficial A do tipo moderado e tem baixa fertilidade natural.
- Argissolos ou Podzólico Vermelho Escuro: São solos com alta fertilidade, bem drenados, possui coloração avermelhada mais escura devido a altos teores de óxido de ferro.
- Latossolos Vermelho Amarelo: São solos em avançado estágio de intemperização, muito evoluídos, são normalmente muito profundos, com espessura em geral superior a 2m, de elevada permeabilidade, bem drenados e apresentam sequência de horizontes do tipo A-Bw-C.

Quanto ao uso do solo na região, segundo o Plano de Gerenciamento da Bacia do rio Paraíba do Sul, a região do Médio Vale Paraíba encontra-se em má situação de cobertura florestal, estando atualmente, o município de Paraíba do Sul com apenas 1,4% de cobertura em relação ao seu território total.

A situação da cobertura vegetal próxima à área de estudo é bastante crítica e isto intensifica cada vez mais a degradação da bacia, alterando a drenagem natural do ambiente, acelerando as taxas de escoamento superficial e erosão, inibindo a infiltração, acarretando uma menor recarga dos aquíferos.

5.4 GEOLOGIA REGIONAL

A área de estudo está inserida na região que compõe a Faixa Ribeira que consiste em um cinturão móvel de idade Neoproterozóica (650-530 Ma) com cerca de 1.400 Km de extensão ao longo da costa brasileira; tem direção preferencial NE e é limitada a sul pelo cráton Luiz Alves e a norte pela Faixa Neoproterozóica Araçuaí (ALMEIDA; HASUI, 1984; CORDANI et al., 2000; CORVAL et al., 2014).

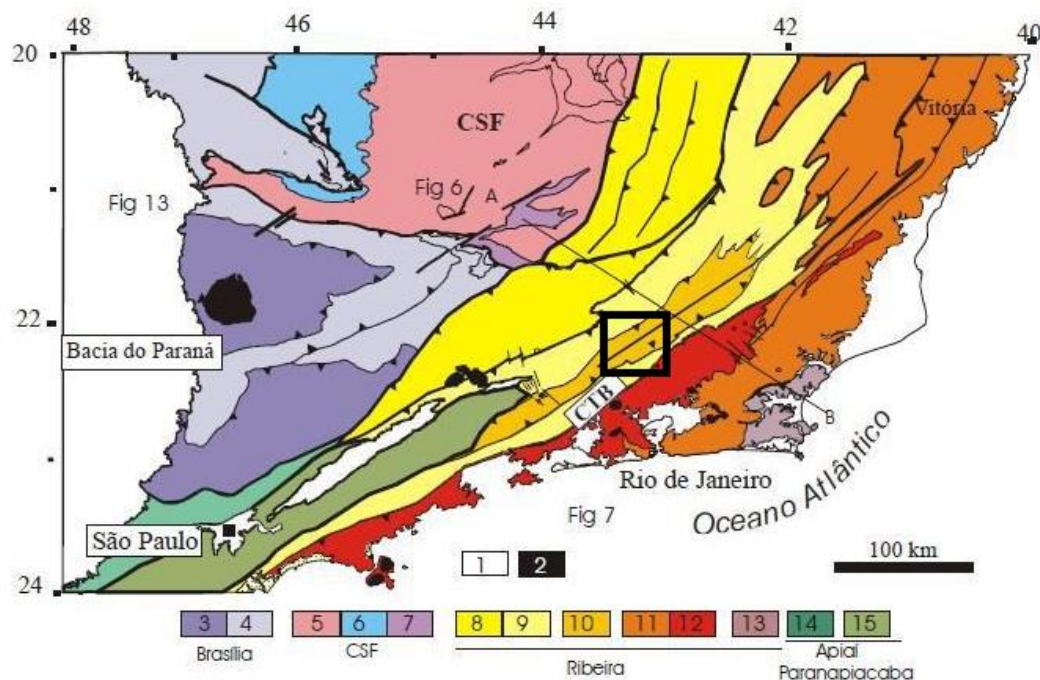
A evolução geológica pós-Proterozóica do segmento central da Faixa Ribeira está relacionada essencialmente aos processos de fragmentação do supercontinente

Gondwana, no Cretáceo Inferior (*c.a.* 130 Ma) e posterior abertura do Oceano Atlântico Sul (ALMEIDA; HASUI, 1984; CORDANI et al., 2000; CORVAL et al., 2014).

Denominado inicialmente por Almeida (1983) para os afloramentos e rochas encontradas no sudeste brasileiro, a Faixa Ribeira é constituída por granitos, ortognaisses e metassedimentos. A estrutura da parte central da Faixa Ribeira é dividida em dois terrenos principais, o terreno Ocidental e o terreno Oriental; e dois secundários, klippe Paraíba do Sul e terreno Cabo Frio (HEILBRON et al., 2000).

O Terreno Ocidental compreende os domínios tectônicos Andrelândia e Juiz de Fora. Já o Terreno Oriental, foi subdividido em três compartimentos tectônicos, Cambuci, Costeiro e Italva (TUPINAMBÁ, 2007); sendo o primeiro terreno que determina a área de estudo, além do terreno klippe Paraíba do Sul (Figura 13).

No compartimento tectônico de Juiz de Fora ocorre uma intercalação entre as rochas do embasamento pré-1,7 Ga e os metassedimentos neoproterozóicos do Andrelândia, ambos metamorfizados em fácies granulito (TUPINAMBÁ, 2007). E esse terreno compreende granulitos gnaissificados de origem ígnea, com composições variando entre gabros, dioritos, tonalitos e granodioritos. Os granulitos deste complexo exibem texturas muito variadas, sendo mais comuns as variedades granoblásticas a foliadas e, subordinadamente miloníticas. A mineralogia principal compreende ortopiroxênio, clinopiroxênio, plagioclásio, K-feldspato, quartzo, hornblenda e biotita em proporções variadas, além de zircão, allanita e minerais opacos, incluindo sulfetos, como acessórios. Os tipos mais félsicos possuem principalmente ortopiroxênio (TUPINAMBÁ, 2007).



Legenda. 1- Riftes Cenozóicos; 2- Rochas alcalinas do Cretáceo e Terciário; Orógeno Brasília (3-4): 3- Nappes Inferiores; 4- Nappes Superiores; 5- Embasamento do CSF e domínio autóctone; 6- Supergrupo São Francisco; 7- Metassedimentos do Domínio Autóctone; Orógeno Ribeira (8-13): 8- Domínio Andrelândia e 9- Domínio Juiz de Fora do Terreno Ocidental; 10- Klippe Paraíba do Sul; 11- Terreno Oriental; 12- Granitóides do Arco Magmático Rio Negro; 13- Terreno Cabo Frio; Orógeno Apiaí/Paranapiacaba (14-15): 14- Terrenos São Roque e Açunguá; 15- Terreno Embu.

Figura 13 - Domínios Tectônicos de Andrelândia, Juiz de Fora e Klippe Paraíba do Sul evidenciados na região da área de estudo.

Fonte: HEILBRON et al., 2007.

A sucessão metassedimentar da região é representada pelo Domínio Andrelândia com uma associação de gnaisses de origem sedimentar com idade entre 1,0 e 0,79 Ga (RIBEIRO et al., 1995) composto principalmente por granada, biotita e sillimanita, além de quartzo, plagioclásio e K-feldspato, sendo acessórios comuns zircão, turmalina, rutilo e apatita (TUPINANBÁ, 2007).

Para o terreno denominado Klippe Paraíba do Sul, seu embasamento é representado por ortognaisses do Complexo Quirino (subdivisão) de idade 1,7 Ga (VALLADARES et al., 2002). A rocha típica dessa unidade é um gnaise de grão grosso, meso a leucocrático, foliação descontínua marcada por aglomerados minerais de hornblenda e com enclaves dioríticos e de gnaisses bandados alongados de dimensões decimétricas a métricas (TUPINAMBÁ, 2007; HEILBRON et al., 2000).

Algumas destas províncias incluem derrames de lava, complexos plutônicos e enxames de diques de idade cretácea (ALMEIDA, 1983; CORVAL et al., 2014).

O Enxame de Diques da Serra do Mar inclui centenas de diques com orientação geral NE-SW que cortam as rochas de idade Brasiliana-Pan/Africana - e mais antigas - da Faixa Ribeira (HASUI et al., 1975 apud CORVAL et al., 2014) no sudeste do Brasil. O enxame é formado por duas séries de diques máficos (VALENTE, 1997). Uma série transicional com afinidade toleítica é constituída fundamentalmente por basaltos. A outra série do Enxame de Diques da Serra do Mar é alcalina e formada por lamprófios e basaltos alcalinos. Esta série pode ser considerada contemporânea a vários complexos plutônicos alcalinos de idade Cretácea Superior (*c.a.* 72 Ma) que ocorrem dentro da Faixa Ribeira e também na área de estudo (VALENTE, 1997; CORVAL et al., 2014).

5.4.1 Aspectos geológicos locais

Os aspectos geológicos locais também foram descritos por Corval et al. (2014), sendo amostradas rochas do Complexo Juiz de Fora que foram caracterizadas por uma intensa intercalação entre unidades de embasamento, constituídas por hornblenda ortognaisses e ortogranulitos (do Complexo Juiz de Fora) e unidades metassedimentares essencialmente compostas de granada-biotita gnaisses (correlacionáveis ao Grupo Andrelândia). No mapa geológico próximo a área de estudo é possível identificar material do quaternário, dique, milonitos, blastomilonitos e principalmente granulitos (Figura 14).

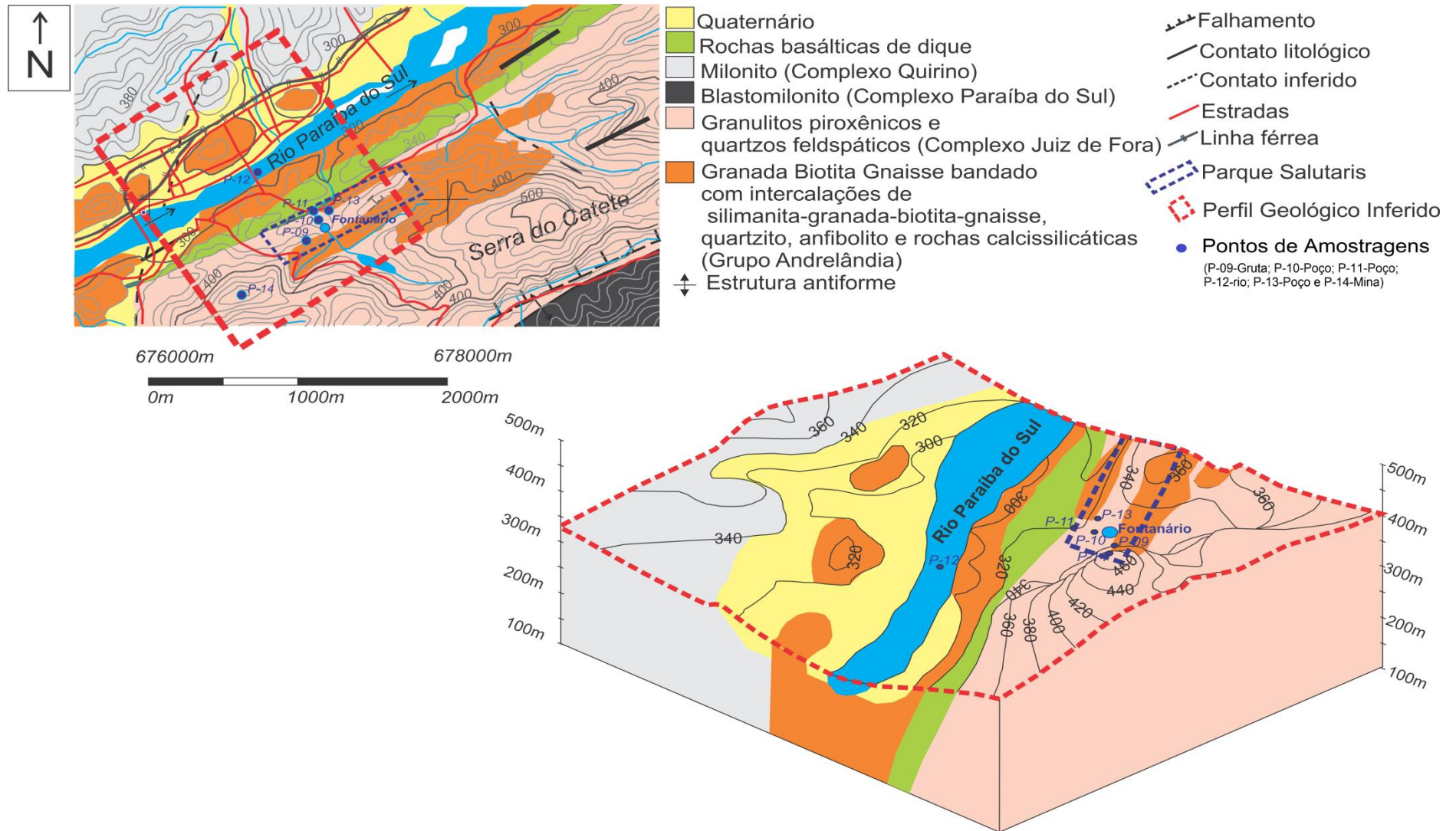


Figura 14 - Mapa e bloco diagrama geológico da área de estudo.
 Fonte: Adaptado de CPRM, 2009; DRM, 1981; IBGE, 1965.

Segundo Gomes et al. (2013) e Corval et al. (2014), dentro do Parque Salutaris foram observadas litologias como o granulito próximo a Fonte Nilo Peçanha (P-10), gnaisses com bandamentos félsicos em escala centimétrica, com predominância de quartzo, plagioclásios, k-feldspatos e bandamentos máficos com piroxênio além de micas encontrados principalmente na área da Gruta do Pingo (P-09). Um dique de diabásio com piroxênio, biotita, anfibólio, sulfetos, vidro vulcânico e apatita também foi caracterizado na porção externa do parque distante cerca de 80 metros do poço de captação da Fonte Maria Rita (P-11). As descrições petrográficas foram detalhadas através de lâminas no Departamento de Geologia da UFRRJ por Corval et al. (2014).

5.5 HIDROGEOLOGIA REGIONAL

Segundo o DRM (2006) 80% do estado do Rio de Janeiro é composto por aquíferos cristalinos (fissurais) e 20% de aquíferos sedimentares (porosos).

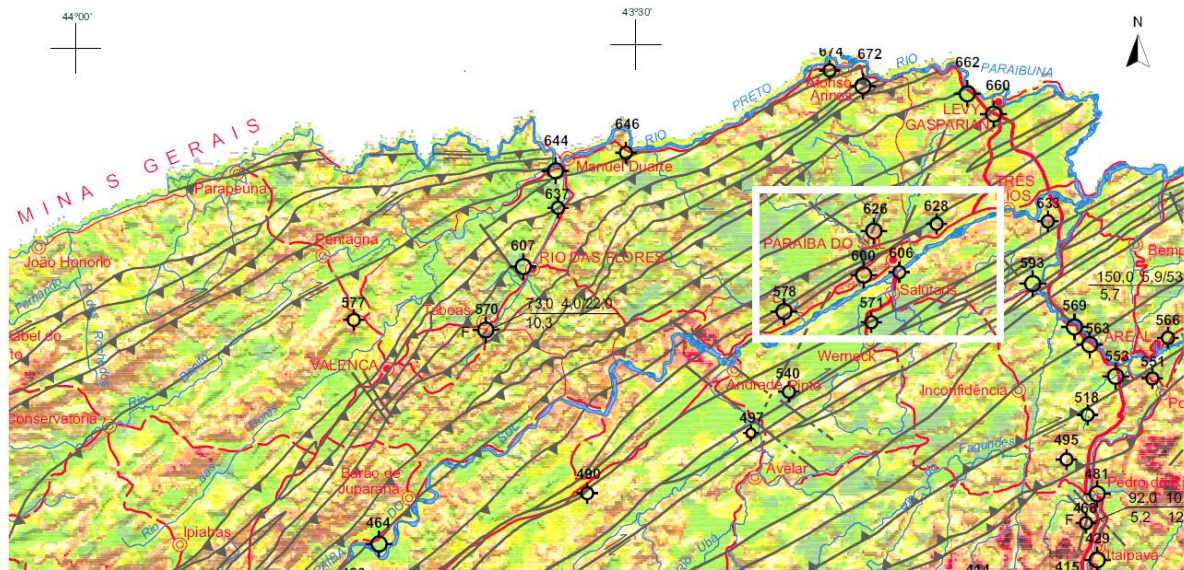
O sistema cristalino estende-se desde o Sul até a região Norte do Estado, formado por fraturas e falhas interconectadas que ocorrem nos maciços rochosos, de idades pré-cambrianas. As características hidráulicas desse sistema aquífero confere uma intensa variação, dificultando a definição de certas propriedades hidrogeológicas. Por conta da água fluir através das discontinuidades das rochas e pelo manto de intemperismo, podemos considerar que quanto maior for o ambiente de falhas e fraturas, maior será a quantidade de água acumulada no aquífero (INEA, 2014).

Tendo em vista os aspectos diversos dos sistemas hidrogeológicos do estado do Rio de Janeiro, foi elaborado pelo Serviço Geológico do Brasil – CPRM (2000) um mapa de Favorabilidade Hidrogeológica do estado, com o intuito de caracterizar os sistemas através da declividade, densidade de fraturas, tipos de solo, uso do solo e cobertura vegetal, litologia e densidade de drenagem. Para o aquífero cristalino os resultados indicaram que 46,25% da área está com favorabilidade alta a muito alta, com vazões maiores que 5 m³/h (Figura 15).

Na região fronteira dos estados do Rio de Janeiro e Minas Gerais na bacia do rio Paraíba do Sul ocorrem estruturas tectônicas favoráveis ao armazenamento de água subterrânea em volume significativo, como o Graben do rio Paraíba do Sul, repleto de falhas (INEA, 2014). As rochas do grupo Paraíba do Sul geralmente possuem aquíferos

livres, fraturados, heterogêneos, anisotrópicos, apresentando vazões médias entre 0,3 a 65 m³/h e capacidade específica variando entre 0 a 3 m³/h/m. Para o domínio geológico de Juiz de Fora/Andrelândia as vazões são bem menores, e conseqüentemente a sua capacidade específica (NASCIMENTO, 2016).

Segundo Capucci et al. (2001), o município de Paraíba do Sul possui 25 poços tubulares cadastrados, com profundidade média de 74,35 metros e vazão média de 8,78 m³/h. Além disso, o mesmo autor enfatiza que na região é muito comum a ocorrência de águas ferruginosas.



MODELAGEM DA FAVORABILIDADE DO SISTEMA AQUÍFERO FISSURAL

FAVORABILIDADE	VAZÕES ESTIMADAS	RELEVO	SOLOS
Alta a muito alta	Vazões maiores que 5m ³ /h. Podem atingir valores da ordem de 60m ³ /h em alguns locais.	Rebaixado com ondulações suaves. Planícies aluviais.	Geralmente espessos e muito permeáveis.
Mediana	Vazões variando entre 1 e 5m ³ /h.	Moderadamente ondulado (talwegues nas áreas serranas).	Localmente espessos e de permeabilidade média a elevada.
Baixa	Vazões menores que 1m ³ /h.	Fortemente ondulado (Encostas).	Pouco espessos. Localmente ausentes.
Desfavorável		Escarpas.	Pouco espessos. Normalmente ausentes.

FAIXA DE VAZÃO DOS POÇOS

- ◊ 0,3 a 2,3m³/h
- ⊕ 2 a 10m³/h
- ⊗ 10 a 50m³/h
- ⊙ 50 a 100m³/h
- ⊛ + de 100m³/h

- Falha / fratura
- Falha encoberta
- Falha / zona de cisalhamento
- CAPITAL DO ESTADO
- CIDADE
- VILA
- Estrada pavimentada
- Falha transcorrente dextral/zona de cisalhamento
- Falha transcorrente sinistral/zona de cisalhamento
- Falha transcorrente oblíqua /zona de cisalhamento
- Estrada sem pavimentação, tráfego permanente
- Limite interestadual
- ▲ Falha contracional / zona de cisalhamento
- Falha extensional
- Curso de água
- Lagoa

Base cartográfica simplificada obtida a partir da integração das folhas do IBGE, escala 1:250.000.
 Projeto Cônica Conforme de Lambert

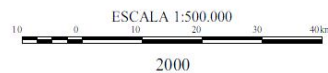


Figura 15 - Mapa de Favorabilidade do Sistema Aquifero Fissural ou Cristalino do estado do Rio de Janeiro, com ênfase na área de estudo.
 Fonte: Adaptado de CPRM, 2000.

5.5.1 Aspectos Hidrogeológicos Locais

Na área de estudos, a água subterrânea é captada de aquíferos fraturados, sendo que o fluxo vai de sudeste / noroeste, em direção ao Rio Paraíba do Sul. Na região de estudo, as áreas que compreendem áreas de recarga e descarga estão apresentados na figura 16, estando o Parque Salutaris predominantemente na área de descarga, com influência direta da área de recarga.

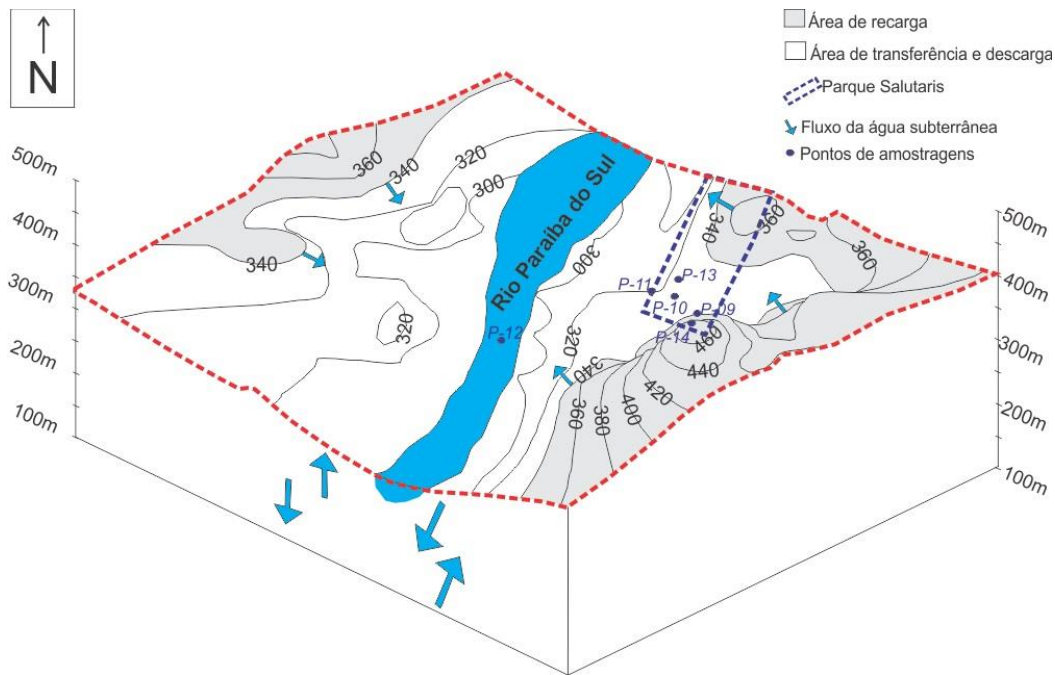


Figura 16 - Caracterização das áreas de recarga e descarga na área de estudo.

Quanto aos sistemas aquíferos inseridos dentro do parque e na sua vizinhança, é possível identificar 3 sistemas fissurais sendo eles: aquífero fissural gnaissico, aquífero fissural basalto e aquífero fissural granulítico,

A influência dos sistemas aquíferos nas águas subterrâneas é regido pelo tempo de residência da água que afeta diretamente a composição química do fluido. (TODD, 2005). Desta forma, a diversidade litológica apresentada numa área pequena como a área do parque Salutaris reflete a variedade de águas captadas na área.

5.7 ASPECTOS SOCIOECONÔMICO E AMBIENTAL DO PARQUE SALUTARIS

O desenvolvimento da região que abrange a bacia do rio Paraíba do Sul vem ocasionando a degradação da qualidade de suas águas e redução de sua disponibilidade hídrica através do desmatamento. Ao longo do rio Paraíba do Sul e de seus principais afluentes, indústrias se instalaram e cidades cresceram, lançando também efluentes em suas águas, na maioria das vezes sem qualquer tipo de tratamento (PGRH, 2015).

Os principais usos da água hoje verificados na bacia do rio Paraíba do Sul referem-se ao abastecimento, à diluição de despejos domésticos, industriais e agrícolas, à irrigação e à geração de energia elétrica (IBGE, 2015).

Próximo à área de estudo é visível que o crescimento demográfico e industrial também afeta bastante a cobertura vegetal, além disso, é cultura da população local a prática de queimadas para limpeza de pastos, o que prejudica ainda mais a qualidade dos recursos hídricos da região, e conseqüentemente a qualidade de vida da população.

Nos período de amostragem ocorrido entre 2014 – 2015, além de ter sido um período mais seco que o normal, ocorreu várias queimadas propositalmente nos arredores do Parque Salutaris e uma no seu interior. Esses fatores contribuíram por secar algumas nascentes anteriormente identificadas na área de recarga.

O município de Paraíba do Sul é considerado a primeira estância hidromineral do estado do Rio de Janeiro, iniciando a produção industrial das águas minerais em 1895. A fábrica foi desativada depois de muitos anos e o Parque Salutaris que foi construído em 1942 recebeu sua reinauguração em 2007, disponibilizando gratuitamente suas águas através de um fontanário (FCPS, 2012).

O Parque Salutaris hoje é o principal ponto turístico do município de Paraíba do Sul e suas águas são muito utilizadas como fonte de consumo da população do entorno, sem nenhum tratamento prévio (Figura 17).



Figura 17 - Consumo constatado na área do fontanário, onde é realizada a distribuição das águas minerais do Parque.

O parque é uma área de preservação ambiental (APA) e não possui fiscalização e manutenção do terreno por profissionais adequados, o que prejudica a implantação de vegetação ou recuperação da pequena fração vegetal existente. Mesmo depois da recente revitalização realizada pela prefeitura (administradora do local), o Parque ainda sofre com queimadas clandestinas e falta de monitoramento. Tal descuido com o passar do tempo reflete principalmente na quantidade e qualidade das águas minerais utilizadas.

Recentemente uma pesquisa foi realizada dentro do parque por Souza (2014) que constatou que 89,3% dos entrevistados se preocupam com a qualidade das águas minerais e sua disponibilidade e não concordam com a utilização do Parque para fins industriais e comerciais. Além disso, 56,3 % consideravam média a conservação ambiental do parque.

Na mesma entrevista 63,1% das pessoas afirmaram que utilizam das águas do parque para consumo em suas residências e 52,4 % estão dispostos a pagar pela conservação do mesmo. Ou seja, a possível valoração desse bem pode ser vantajoso, o

que acarretaria melhorias na qualidade do Parque e do sistema de monitoramento ambiental.

Segundo Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM) pela Portaria nº 231 de 1998, existe uma importante necessidade de delimitação de perímetros de proteção ao redor da captação das águas minerais. São definidas três zonas:

- Zona de Influência, que está associada ao perímetro imediato da captação, onde são permitidas apenas atividades inerentes ao poço ou fonte e, tem por finalidade, promover a sua proteção microbiológica;
- Zona de Transporte, definida entre a área de recarga e o ponto da captação, objetivando a proteção contra contaminantes mais persistentes;
- Zona de Contribuição, que abrange a área de recarga de uma captação e também objetiva a proteção contra contaminantes mais persistentes.

Dessa forma, considerar medidas de conservação ambiental como explicitadas acima são importantes para manutenção dos parâmetros de qualidade das águas minerais e manutenção dos seus benefícios medicinais.

6 MATERIAIS E MÉTODOS

6.1 LEVANTAMENTO DE DADOS SECUNDÁRIOS

Durante o desenvolvimento deste trabalho foram realizados levantamentos de dados secundários considerando informações sobre mapeamento geológico regional e local, dados climatológicos, tipo de solo, aspectos geoquímicos das rochas que compõe a área de estudos, levantamento hidrogeológico regional, bem como características sócio-econômicas da região.

6.2 PONTOS E CAMPANHAS DE AMOSTRAGENS

Dentro do Parque Salutaris foram definidos 9 pontos amostrados mensalmente durante um ano hidrológico (outubro/2014 – setembro/2015) sendo eles:

- 3 poços tubulares profundos denominados como pontos P-10, P-11 e P13;
- 3 fontes (região do fontanário), que distribuem a água inicialmente bombeada dos poços e posteriormente reservada em caixas d'água instaladas dentro do parque denominados como pontos P-10F, P-11F e P-13F
- Um ponto de amostragem na gruta do parque, que acumula água subterrânea numa cava denominada de P-09.

Com intuito de se obter backgrounds hidroquímicos de águas naturais das redondezas do Parque, outras amostragens foram realizadas consistindo um ponto no rio Paraíba do Sul (P-12), distante cerca de 450 metros a noroeste do Parque; além de uma amostragem numa captação de água de nascente (P-14) localizada a 350 metros a sudoeste da área de estudos (Figura 18). O P-12 consiste em um ponto de água superficial coletado no Rio Paraíba do Sul, a jusante do Parque Salutaris. O P-14 consiste em um ponto localizado na região mais alta, circunvizinha ao Parque Salutaris.

Ao todo foram realizadas 10 campanhas de amostragens, com o intuito de analisar o comportamento das águas subterrâneas no Parque Salutaris durante um ano hidrológico, sendo as campanhas realizadas em outubro/2014, novembro/2014, dezembro/2014, janeiro/2015, fevereiro/2015, março/2015, abril/2015, junho/2015, julho/2015 e setembro/2015; contando-se 10 meses. A Tabela 03 apresenta a descrição e a localização em UTM de todos os pontos amostrados para este estudo.

Tabela 03 - Dados relativos aos pontos de amostragem

ID	Descrição	Coordenadas UTM / 23K		Prof. (m)	Sistema aquífero	Campanhas amostradas
P-09	Gruta	676884	7547646	-	Gnaisse	10
P-10	Poço Nilo Peçanha	677036	7547898	128	Granulito	10
P-10F	Fonte Nilo Peçanha (FONTANÁRIO)	677077	7547838	-	-	10
P-11	Poço Maria Rita	677038	7547861	50	Dique de Diabásio	10
P-11F	Fonte Maria Rita (FONTANÁRIO)	677077	7547838	-	-	10
P-12 (RPS)	Rio Paraíba do Sul	676687	7548168	-	-	01
P-13	Poço Alexandre	677126	7547893	130	Granulito	09
P-13F	Fonte Alexandre (FONTANÁRIO)	677077	7547838	-	-	08
P-14	Captação de Nascente	676603	7547647	-	Gnaisse	01

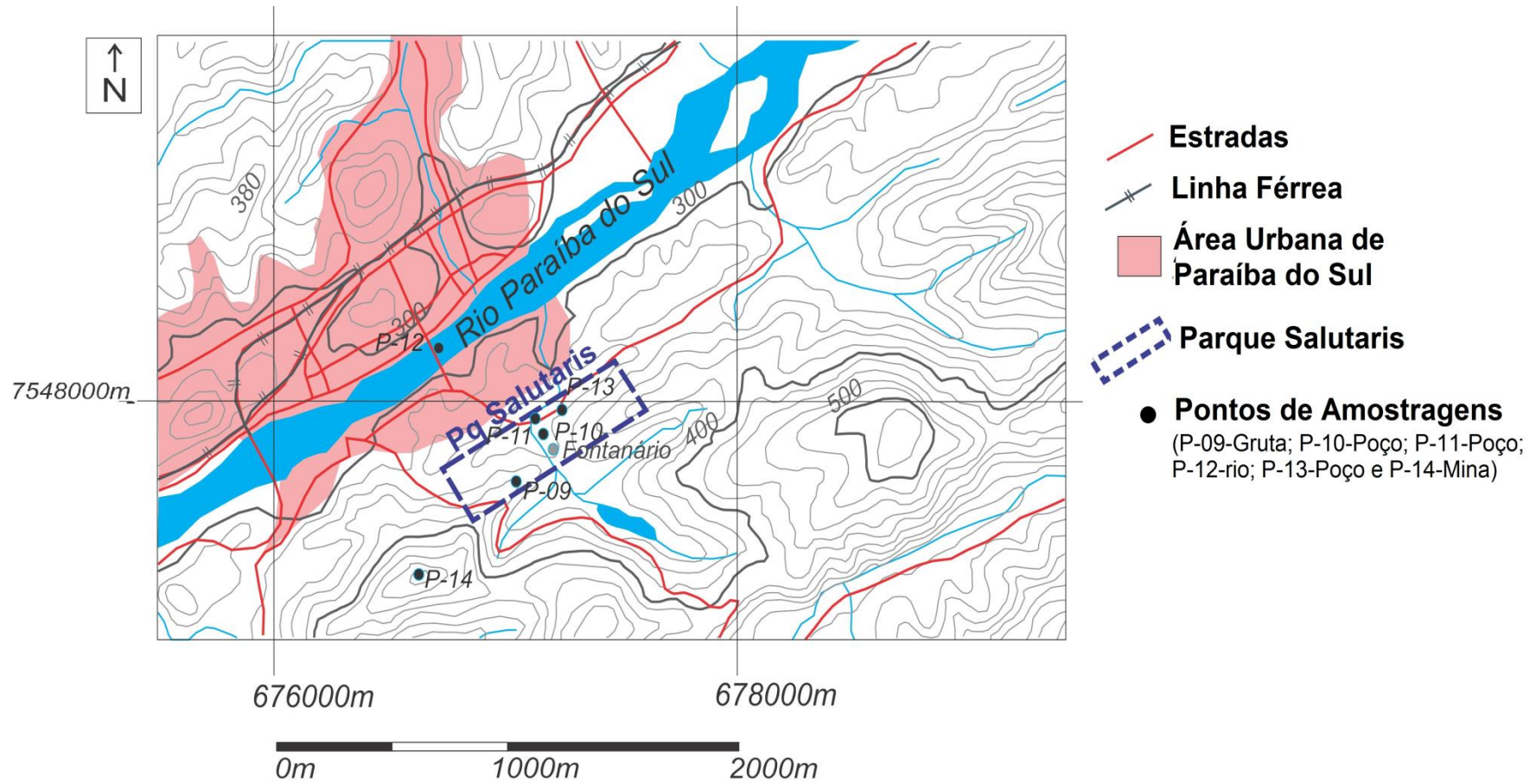


Figura 18 - Pontos de Amostragem na Área de Estudo.
Fonte: Adaptado de IBGE, 1965.

6.3 ANÁLISE DOS PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS

Durante a amostragem foram realizadas análises dos parâmetros físico-químicos “in situ” tais como condutividade elétrica (CE), potencial hidrogeniônico (pH), oxigênio dissolvido (OD), potencial de oxi-redução (Eh), Totais de sólidos dissolvidos (TDS) e temperatura (t), através da sonda multiparamétrica *Hanna Instruments HI 9828*. A turbidez foi medida através de turbidímetro portátil *PoliControl AP 2000*.

Após as coletas, as amostras destinadas a análise dos íons maiores e menores foram armazenadas em frascos descontaminados que “in loco” foram lavados com a própria água do ponto de amostragem para posteriormente serem preservadas com gelo a temperaturas de 2° C a 4° C até serem conduzidas ao laboratório de hidrogeoquímica no Departamento de Geoquímica da Universidade Federal Fluminense (UFF).

6.4 MÉTODOS ANALITICOS

As análises químicas realizadas no Laboratório de Hidrogeoquímica da UFF estão de acordo com os métodos descritos a seguir:

6.4.1 Coliformes (totais + *E. coli*)

As amostras de coliformes totais e *Escherichia coli* foram coletadas em frascos apropriados de 100 ml que continham preservantes sendo suas análises realizadas sempre no mesmo dia da coleta. Após a chegada de cada amostras no laboratório era adicionado reagente denominado Colilert. Posteriormente, as amostras eram transferidas para cartelas do tipo Quanti-Tray/2000 e incubadas em estufa à 36,5 °C durante 14 horas. Após o período de incubação, foram realizadas contagens através de NMP (Número Mais Provável) para coliformes totais e, com o auxílio de uma câmara de ultravioleta, foram realizadas as contagens para *Escherichia coli*.

A análise foi realizada nos meses de outubro/14, janeiro/15, fevereiro/15, março/15 e setembro/15. A sequência foi atingida de acordo com a necessidade de verificação da qualidade da água.

6.4.2 Alcalinidade

A partir da alcalinidade total foram estimadas as concentrações de bicarbonato (HCO_3^-), que foi determinada por titulação da amostra da água com solução

padronizada de ácido clorídrico (0,01N). Toda metodologia utilizada está de acordo com o modelo padrão do Grasshoff et al. (1983).

6.4.3 Espectrofotometria

Foram analisadas através do método colorimétrico o íon Fosfato (PO_4^-) e a sílica (SiO_2), que foram determinadas através dos valores de absorvância e posteriormente transformados em concentrações. O equipamento utilizado foi o espectrofotômetro Instrutherm (Modelo UV-2000A) baseando-se no método padrão do Grasshoff et al. (1983).

6.4.4 Cromatografia Líquida de Alta Performance (HPLC)

Através do íon cromatógrafo foram realizadas análises dos íons fluoreto (F^-), cloreto (Cl^-), nitrito (NO_2^-), nitrato (NO_3^-), sulfato (SO_4^{2-}), sódio (Na^+), potássio (K^+), magnésio (Mg^{2+}) e cálcio (Ca^{2+}). As amostras foram previamente filtradas com membranas de 0,45 μm e 47 mm de diâmetro. Este equipamento utiliza duas colunas de separação iônica com detector de condutividade. As análises seguiram o método padrão do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (Method 9056a)*.

6.4.5 Determinação de Metais

Através do Espectrômetro de Massa (ICP-MS) da Thermo Scientific, modelo XSeries 2, foram realizadas algumas análises dos metais traços Al, Mn e Fe. As amostras foram previamente filtradas com membranas de 0,45 μm e 47 mm de diâmetro e acidificadas com ácido nítrico (HNO_3^-) suprapuro. O método utilizado está de acordo com o Method 6020a – US EPA.

6.5 DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X

Durante a campanha de abril/15 foram realizadas amostragens de materiais geológicos para análise de DRX, com o intuito de se comparar os dados mineralógicos da fração argila obtidos a partir dessas amostras com os dados secundários referentes a descrições litológicas. Foram então coletadas 3 amostras de solo, uma amostra de material intemperizado no interior de fraturas da rocha granulito, localizado num afloramento dentro do parque e uma amostra de um material exposto na parede da gruta (Tabela 04 e Figuras 19 e 20).

Tabela 04 - Descrição da amostragem de solos

AMOSTRAS	DESCRIÇÃO	COORDENADAS UTM/23K
A1	Argila produto do intemperismo químico do ambiente fraturado no granulito com pouca MO* de cor cinza/brilhosa(dentro da fratura da rocha).	677129 - 7547761
A2	Solo com muita MO* de cor avermelhada (0,3m de profundidade)	676876 - 7547690
A3	Solo com muita MO* de cor avermelhada, com feições de ferro oxidado (2m de profundidade)	676776 - 7547736
A4	Solo com muita MO* de cor avermelhada, horizonte C acima do R (dique de diabásio).	676851 - 7547964
A5	Material exposto na parede da gruta do Pingo (Gnaisse)	676876 - 7547643

MO* - Matéria Orgânica.

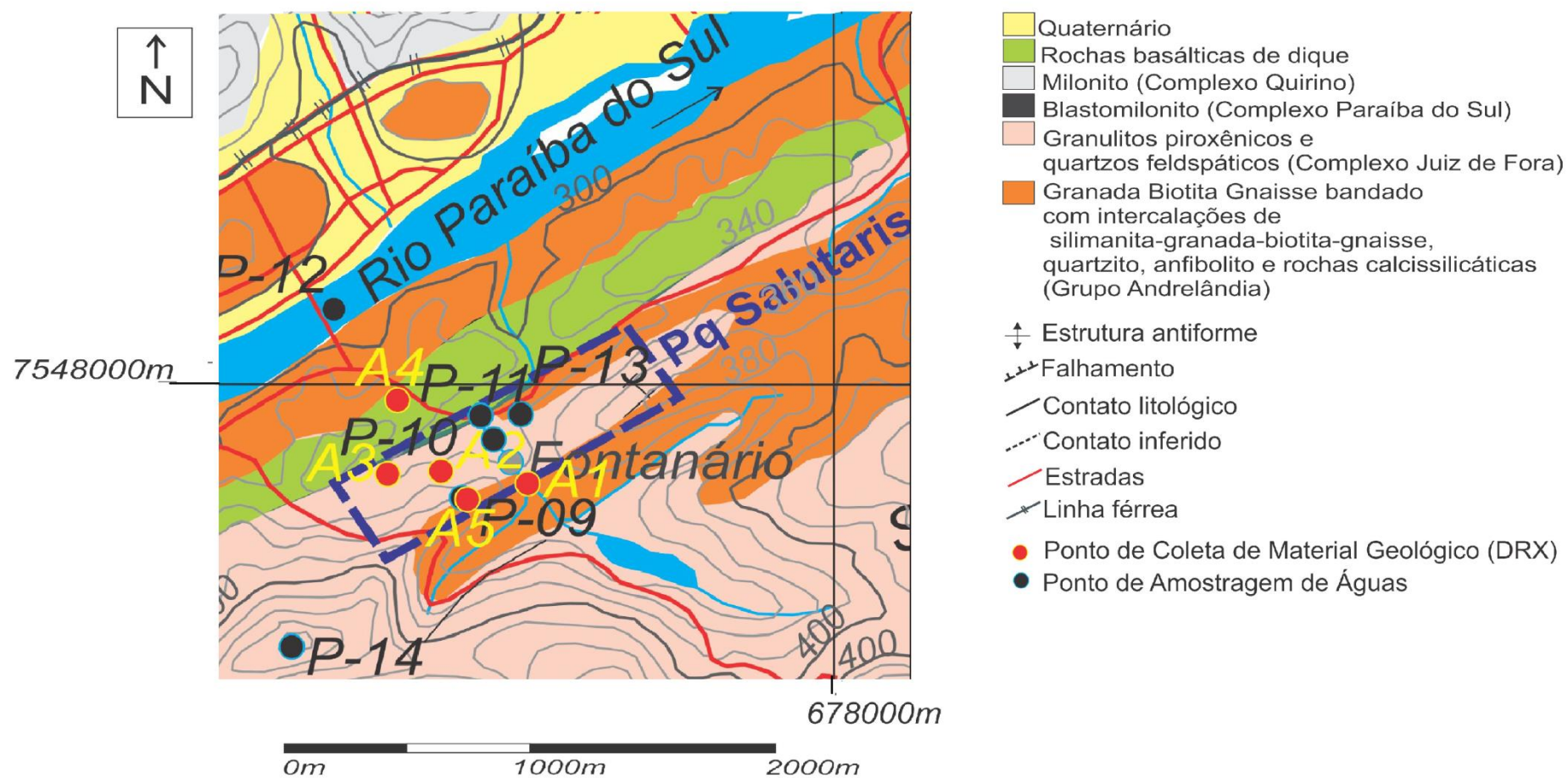


Figura 19 - Pontos de amostragem de material para análise mineralógica. Solos (A2, A3 e A4); material intemperizado de afloramento rochoso (A1) e material exposto na parede da gruta (A5).



Figura 20 - Fotografias da amostragem. A1) Amostra na fratura do Granulito; A3) Coleta no solo fora do parque; A4) Amostra no horizonte C acima do dique de diabásio; A5) Amostragem do material na parede da gruta.

As amostras foram previamente tratadas com peróxido de hidrogênio (30%) para queima de matéria orgânica durante três semanas, secadas em estufa a 40°C, maceradas e peneiradas em malha de 0,063mm, para serem analisadas na fração argila. A amostra do material da gruta foi apenas macerada. Posteriormente, as amostras foram colocadas em uma porta amostra específica para o Difratômetro de Raio-X (DRX) D8 da Bruker, com leitura de 3 a 70 graus, passo de 0,02 graus, tempo de 0,3 s e rotação de 15 rpm. Os minerais foram identificados através da lista disponível na obra de Brindley e Brown (1980).

6.6 TRATAMENTO DOS DADOS

6.6.1 Cálculo do Erro Analítico

Nas análises de químicas de águas naturais há que se considerar o equilíbrio iônico dos resultados obtidos, ou seja, o total de íons catiônicos e aniônicos devem ser

aproximadamente o mesmo. Existem vários autores que se pronunciaram a cerca do cálculo para certificação dos resultados analisados, e muitos concordam com a fórmula (Equação 03) demonstrada a seguir (FENZL, 1986; GOMES, 2010; SCHOELLER, 1962; DEUTSCH, 1997; FEITOSA; MANOEL FILHO, 2008).

$$\text{Erro analítico (e\%)} = \frac{(\sum \text{cátions} + \sum \text{ânions}) \times 100}{(\sum \text{cátions} - \sum \text{ânions})} \quad \text{Eq. 03}$$

O erro analítico (e%) representa o desvio percentual da igualdade entre os ânions e cátions, que deve ser considerada, pois altos valores desse erro pode indicar uma falha na análise, um erro de cálculo, a presença de certos íons não analisados em concentrações consideráveis, e/ou que o método utilizado foi pouco preciso para baixas concentrações (FENZL, 1986; FEITOSA; MANOEL FILHO, 2008).

Como valores aceitáveis, Fenzl (1986) considera um erro até 7%, Schoeller (1962) menor que 5% e Feitosa e Manoel Filho (2008) admite um erro de no máximo 10%, sendo este último considerado no presente trabalho.

6.6.2 Análises dos Dados Hidrogeoquímicos

Os diagramas hidroquímicos foram utilizados na interpretação dos resultados para os íons principais que foram elaborados através do software AquaChem 3.7, para classificação e comparação de distintos grupos de águas quanto aos cátions e ânions dominantes. Também foram utilizados gráficos do excel para correlação de parâmetros físico-químicos e de íons segundo a matriz de spearman.

Os valores de índices de saturação (IS) e a consequente determinação das espécies minerais no sistema aquífero foram calculados através de modelagem a partir software PHREEQC.

6.7 METODOLOGIA DA AVALIAÇÃO DE RISCO

Um modelo para o cálculo dos riscos pela ingestão do flúor e manganês nas águas subterrâneas do Parque Salutaris foi proposto nesta pesquisa, com base na metodologia de avaliação de risco para a saúde humana, internacionalmente conhecida como RBCA (*Risk-Based Corrective Action*) desenvolvido pela USEPA (1997) e

atualmente orientado aqui no Brasil através da norma brasileira NBR 16.209 - Avaliação de Risco a Saúde Humana para Fins de Gerenciamento de Áreas Contaminadas.

Tal metodologia envolve a identificação da concentração da(s) substância(s) química(s) de interesse(s) para o local estudado (SQIs), descoberta da origem dessa(s) substância(s), o percurso e a estimativa da concentração absorvida pelo(s) organismo(s) do(s) receptor(es), tudo isso fundamentado na caracterização detalhada da população.

Para a realização dessa análise torna-se necessário, portanto, a definição de um modelo conceitual de exposição (MCE) que envolva caracterização de uma fonte, meio de exposição e receptor. Para modelar a avaliação de risco, a US.EPA (1989) propõe as seguintes etapas:

- Identificação do Perigo
- Avaliação da Exposição;
- Avaliação da Toxicidade e
- Caracterização do Risco.

6.7.1 Identificação do Perigo

A identificação é realizada a partir de dados no local que apontem Substâncias Químicas de Interesse (SQIs), identifique possível exposição de receptores humanos. Essa etapa engloba atividades como coleta, avaliação de validação de dados e informações que permitam o desenvolvimento do modelo conceitual de exposição (MCE).

6.7.2 Avaliação da Exposição

As exposições diárias a SQIs, neste caso para o flúor e manganês nas águas minerais do Parque Salutaris acontecem a partir da verificação das suas concentrações associadas ao peso corpóreo do indivíduo, ao longo de um tempo de exposição previamente caracterizado. Conforme equação (NBR 16.209) a seguir:

$$In = Ca \times \frac{IRw \times EF \times ED}{BW \times AT} \quad \text{Eq. 04}$$

Onde:

In = ingresso do SQI por ingestão de água, em litros por quilograma por dia (L/kg.dia);

Ca = Concentração da SQI na água (mg/L).

IRw = taxa de ingestão diária de água (L/dia);

EF = frequência da exposição, em anos (dia/ano);

ED = duração da exposição (anos)

BW = massa corpórea, em quilogramas (kg);

AT = tempo médio para episódio de efeitos adversos (dia).

Sabe-se que o flúor pode influenciar sobremaneira os tecidos mineralizados do corpo humano (ossos e dentes) e, considerando que esses tecidos passam por um processo intenso de formação e crescimento nas primeiras fases da vida de um indivíduo, a avaliação de risco foi gerada para 5 grupos da população na forma de receptores distintos, sendo eles: bebês após fase de amamentação, infantes, crianças, adolescentes e adultos.

A idade, o peso, a taxa de consumo diária de água e a duração da exposição considerada para cada grupo de indivíduos que foram utilizados nessa pesquisa encontram-se na Tabela 05. Esses valores foram baseados em padrões apontados por algumas literaturas e pelas características dos brasileiros. A duração da exposição foi calculada tomando como base a expectativa atual de vida do brasileiro, em torno de 75 anos.

A frequência da exposição foi estimada considerando o número médio de dias úteis e feriados do calendário brasileiro. Logo, EF = 350 (dias/ano), que consiste na frequência para exposição residencial. Ou seja, para este estudo, correspondem a quantos dias por ano os receptores em suas residências ingerem a água mineral do Parque Salutaris.

Tabela 05 - Fatores de exposição para cada receptor

Receptor	Idade (anos)	Peso (kg)	Consumo diário de água (L/dia)	Duração da Exposição (anos)
Bebê	1	6	0,5 ¹	0,5
Infante	3	15 ²	0,75 ⁴	2,5
Criança	12	35 ¹	1 ¹	9
Adolescente	18	50	2	6
Adulto	75 ³	60 ²	2 ¹	57

Fontes: 1- EPA, 1989; 2- CETESB, 2001; 3- IBGE, 2014; 4- WHO, 2003.

6.7.3 Avaliação da Toxicidade

O valor de referência para cada SQI deve estar subordinado ao tempo que o receptor está exposto substância, se de forma aguda ou crônica e também a via de exposição (se dermal, oral e/ou inalação).

É comum restringir ingestão de substâncias pelo ser humano considerando concentrações a serem assimiladas através de, por exemplo, água, solo, vegetais, etc. Entretanto, considerando a diversidade de receptores humanos e suas particularidades, o ideal é que se estabeleça a toxicidade para a ingestão das substâncias através de doses de referências, já que a população humana é formada por grupos de indivíduos distintos tais como crianças, adolescentes e adultos com características fisiológicas e temporais diferenciadas.

Concentrações limites e doses de referências para o flúor e manganês pesquisados em alguns países são comentadas a seguir, bem como pontos de vistas referentes a benefícios e malefícios divulgados para o consumo humano dessas substâncias.

6.7.3.1 Toxicidade do Flúor

O Ministério da Saúde Brasileiro (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2011) está em consenso com a União Européia (Directive Européenne) e a Organização Mundial de

Saúde (WHO) quanto ao limite de referência para ingestão do flúor, sendo o padrão de 1,5 mg/L. Já a Agência Ambiental Americana (US.EPA) possui um limite menos conservador considerando como limiar de efeitos adversos por ingestão do flúor o valor de 4,0 mg/L em água de consumo.

O consumo de flúor como ação preventiva é amplamente discutido na comunidade científica e política. Por um lado, pesa a defesa que o consumo de níveis acima de 0,5 mg/L de flúor consiste em uma medida preventiva de cáries, principalmente em crianças (WHO, 2003). Por outro lado, atualmente, muitos países não utilizam e muitos inclusive desaconselham a fluoretação nas águas consumidas, estando majoritariamente os países da Europa Ocidental nesse grupo, tais como: Bélgica, Dinamarca, Suécia, Holanda, Luxemburgo dentre outros (FLUORIDEALERT, 2015). Uma das principais justificativas sobre a não-fluoretação das águas servidas nessas nações é que; apesar de diminuir a incidência de cárie na população infanto-juvenil, os governos não devem obrigar o consumo desse íon para toda a população.

A toxicidade aguda do flúor está relacionada a uma grande quantidade ingerida de uma só vez, onde as consequências podem ser desde a irritação gástrica, diarreia, vômitos, excesso de salivagem até a morte do indivíduo. Já a crônica, envolve a ingestão de pequenas quantidades diárias, podendo afetar o esmalte dos dentes e outros tecidos mineralizados (DHAR; BHATNAGAR, 2009).

A USEPA (IRIS 2007) estabelece como dose de referência (RfDn) para avaliação de risco a saúde humana a ingestão de 60 µg/kg.dia de flúor. Essa dose de referência foi utilizado para modelagem deste estudo no Parque Salutaris.

6.7.3.2 Toxicidade do Manganês

O Ministério da Saúde Brasileiro estabelece como valor máximo permitido para fins de consumo de água uma concentração de 0,1 mg/L, sendo permissível valores de até 0,4 mg/L, caso com elemento esteja complexado com um produto que apresente baixo risco à saúde humana.

Em baixas concentrações, o manganês é considerado um elemento essencial ao organismo humano. A ingestão diária recomendada de manganês é de 2 a 5 mg/dia para adultos e adolescentes (US.EPA, 1992).

Não há relatos sobre efeitos agudos por exposição ao manganês em seres humanos. Exposições crônicas podem implicar em distúrbios do sistema nervoso central, impotência, problemas respiratórios, hiperatividade em crianças, além de uma doença caracterizada como manganismo em adultos. (HOMONICK et al., 2010; US.EPA, 1992) O manganismo é caracterizado por fraquezas e letargia, tremores e distúrbios psicológicos.

Quanto a exposição crônica do manganês, a dose de referência utilizada neste estudo foi de 140 µg/kg.dia de manganês (USEPA – IRIS, 2007).

6.7.4 Caracterização do Risco

A quantificação numérica do risco deve ser realizada individualmente para cada SQI, considerando seus efeitos para cada caminho de exposição identificado no modelo conceitual da área de estudo. No caso de haver mais de um SQI é comum realizar o somatório dos riscos associados à exposição simultânea de todas as substâncias de interesse e todos os caminhos de exposição. No caso de haver substâncias carcinogênicas classificadas como SQI, a caracterização de risco deve apresentar a probabilidade adicional do desenvolvimento de câncer no decorrer do tempo de vida.

O flúor e o manganês não são considerados carcinogênicos, sendo assim, o risco quantificado para as referidas substâncias foram para efeitos não carcinogênicos denominados de efeitos tóxicos. A quantificação do risco não carcinogênico para um determinado SQI em um dado cenário de exposição é calculada pela seguinte equação (NBR 16.209):

$$QR_{in} = \frac{I_n}{RfD_n} \quad \text{Eq. 05}$$

Onde:

QR_{in} é o quociente de risco para a SQI n para o cenário i

In é o ingresso para a SQI n (mg/kg.dia)

RfDn é a dose de referência da SQI n (mg/kg.dia)

O nível de aceitação do quociente de risco (efeito tóxico) para avaliação de risco a saúde humana é igual a 1,0. Quocientes de risco acima de 1 (um) tipicamente necessitam de avaliações detalhadas ou maiores ações na área de estudos.

7 RESULTADOS E DISCUSSÕES

7.1 PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS

O monitoramento dos parâmetros físico-químicos foi realizado “in situ” em todas as campanhas de amostragem, através da sonda multiparamétrica. Os resultados de temperatura (T), condutividade elétrica (CE), turbidez, pH, potencial oxi-redox (Eh) e totais de sólidos dissolvidos (TDS) estão apresentados na tabela 06.

Em relação às características físico-químicas das águas sabe-se que a temperatura pode influenciar determinadas reações, acelerando e reduzindo a solubilidade de minerais e gases, o que pode refletir na qualidade das águas minerais. Em aquíferos rasos a temperatura costuma ser próxima a da superfície. Para os poços amostrados, a temperatura média encontrada foi de 22,16°C para o P-09 (gruta); 24,85°C para o P-10 (poço Nilo Peçanha); 24,52°C para o P-11 (poço Maria Rita); 24,52°C e para o P-13 (poço Alexandre Abraão). Quanto ao ponto do Rio Paraíba do Sul que foi monitorado (P-12), a temperatura verificada foi de 25,90°C (outubro/2014) e 27,26°C para o P-14 amostrado em março/2015.

Ao avaliar as profundidades de extração das amostras de água em relação aos valores de temperatura é possível notar que não há uma associação entre águas mais profundas, tidas como mais isoladas da superfície, e, por conseguinte mais frias. Ao contrário, as amostras da gruta (P-09) possuem as menores temperaturas estando essa água numa cava no nível da superfície do terreno, logo, um sistema que poderia ser considerado raso. O P-11 (poço Maria Rita), que consiste no poço mais raso (50 m de profundidade) possui águas com temperaturas similares ao P-13 (poço Alexandre Abraão) que extrai água a uma profundidade de 130m. O poço Nilo Peçanha (P-10), com captação a 128 m, possui as águas mais quentes de todas as extraídas no Parque Salutaris.

A variação de temperatura verificada para a área de estudo pode ter relação com o tempo de residência das águas nas fraturas. Sendo assim, as águas mais frias possuiriam um tempo de residência maior nas fraturas e fissuras das rochas, consistindo em águas mais antigas e águas com temperaturas maiores seriam mais jovens.

Nas águas subterrâneas é comum encontrarmos valores de condutividade elétrica maiores que 400 $\mu\text{S}/\text{cm}$, pela alta carga de íon presentes, podendo reduzir este valor em épocas de chuvas considerando o fator de diluição, ou outros fatores tais como pH, temperatura e litologia (FENZL, 1986). Considerando épocas de chuva e seca, respectivamente, para a área de estudo foram verificadas médias de 483 $\mu\text{S}/\text{cm}$ e 531,3 $\mu\text{S}/\text{cm}$ no P-09, 590 $\mu\text{S}/\text{cm}$ e 547,5 $\mu\text{S}/\text{cm}$ no P-10; 668 $\mu\text{S}/\text{cm}$ e 733,8 $\mu\text{S}/\text{cm}$ no P-11, 634,2 $\mu\text{S}/\text{cm}$ e 652,3 $\mu\text{S}/\text{cm}$ no P-13, constatando a presença de diluição em períodos chuvosos para a maioria das amostras.

Para o rio Paraíba do Sul (P-12), a condutividade encontrada foi de 71 $\mu\text{S}/\text{cm}$, valor mais baixo se comparado as águas dos poços, por conta da alta vazão de água do rio e influência direta das chuvas na diluição dos compostos iônicos presentes. Na Mina (P-14) próxima ao parque foi encontrado um valor de 421 $\mu\text{S}/\text{cm}$, segundo a análise realizada para uma única campanha (março/2015).

Os ambientes de oxidação e redução desempenham um papel importante num aquífero, como a determinação da espécie mineral disponível em água, podendo definir diversos processos geoquímicos. Dentro de uma zona insaturada ou em poços mais superficiais, geralmente há oxigênio suficiente na fase gasosa para garantir um ambiente oxidante (MERKEL; FRIEDRICH, 2012). Ao contrário disto, com o aumento da profundidade o conteúdo de oxigênio na água diminui, e neste caso o valor de Eh se torna negativo, caracterizando um ambiente reduzido; como encontrado nos pontos de amostragem deste estudo, com médias de Eh entre -5 e -13 (mV) para as águas subterrâneas.

Tabela 06 - Resultados completos dos parâmetros físico-químicos realizados *in situ* durante 10 meses, nos poços, gruta e background

Período	ID	Descrição	pH	Eh	CE	Temp.	Turbidez	TDS
			-	(mV)	(uS/cm)	(°C)	NTU	(mg/L)
out/14	P-09 (10/14)	Gruta	7,49	0,4	751	21,99	2,28	376
	P-10 (10/14)	Nilo Peçanha	6,23	1,1	638	24,9	169	321
	P-11 (10/14)	Maria Rita	6,45	-3,6	732	24,58	1,91	368
	P-12 (10/14)	RPS	6,53	1	71	25,9	20,8	40
nov/14	P-09(11/14)	Gruta	7,17	2,7	712	22,82	10,1	358
	P-10(11/14)	Nilo Peçanha	5,87	1,1	613	25	27	309
	P-11 (11/14)	Maria Rita	6,4	-15,4	666	24,61	11,8	333
	P-13(11/14)	Alexandre	6,14	-14,4	676	24,7	3,45	339
dez/14	P-09(12/14)	Gruta	7,41	-9,3	475	23,17	8,16	237
	P-10(12/14)	Nilo Peçanha	6,31	-10,6	528	24,83	72,2	271
	P-11 (12/14)	Maria Rita	6,21	-11,9	657	25,4	44,9	331
	P-13(12/14)	Alexandre	6,32	-14	679	24,51	0,6	342
jan/15	P-09(01/15)	Gruta	7,56	-9,7	473	24,06	29,2	233
	P-10(01/15)	Nilo Peçanha	6,01	-11,7	660	24,79	5,8	326
	P-11 (01/15)	Maria Rita	6,72	-18,4	751	24,47	56,8	372
	P-13(01/15)	Alexandre	6,81	-17	683	24,61	5,52	334
fev/15	P-09(02/15)	Gruta	7,31	-10,2	219	23,55	99,1	113
	P-10(02/15)	Nilo Peçanha	6,41	-9,5	558	24,85	16	281
	P-11 (02/15)	Maria Rita	6,58	-14,7	574	24,37	2,33	293
	P-13 (02/15)	Alexandre	6,94	-19,1	537	24,48	1,84	273
mar/15	P-09(03/15)	Gruta	7,3	-5,1	269	23,67	45,8	133
	P-10(03/15)	Nilo Peçanha	6,55	-10,8	541	25,08	5,28	269
	P-11 (03/15)	Maria Rita	6,72	-14,8	628	24,49	1,67	318
	P-13(03/15)	Alexandre	6,42	-16	596	24,68	3,08	298
	P-14 (03/15)	MINA	6,11	-3,1	421	27,26	0,61	214
abr/15	P-09(04/15)	Gruta	7,52	-13,4	471	22,04	32,8	240
	P-10(04/15)	Nilo Peçanha	6,27	-10,6	784	24,73	5,05	392
	P-11 (04/15)	Maria Rita	6,77	-12,4	914	24,34	10,4	459
	P-13(04/15)	Alexandre	6,57	-15,1	846	24,45	2,7	425
jun/15	P-09(06/15)	Gruta	7,49	-11,7	486	19,01	8,13	243
	P-10(06/15)	Nilo Peçanha	6,35	-15,2	505	24,84	3,28	253
	P-11 (06/15)	Maria Rita	6,97	-12,8	677	24,34	2,97	333
	P-13 (06/15)	Alexandre	6,66	-12	614	24,42	0,02	301
jul/15	P-09(07/15)	Gruta	7,81	1,5	644	19,04	13,2	323
	P-10(07/15)	Nilo Peçanha	6,79	-8,6	452	24,71	110	234
	P-11 (07/15)	Maria Rita	6,99	-6,5	835	24,23	11,3	421
	P-13 (07/15)	Alexandre	7,4	-5,3	742	24,37	4,91	371
ago/15	P-09(08/15)	Gruta	7,6	5,1	524	22,21	4,86	264
	P-10(08/15)	Nilo Peçanha	6,2	3,3	449	24,74	3,06	225
	P-11 (08/15)	Maria Rita	6,53	-4,8	509	24,36	0,8	259
	P-13(08/15)	Alexandre	6,65	-6,3	407	24,47	0,7	210
MS2914			6-9,5	*	*	*	5	1000
			-	(mV)	(uS/cm)	(oC)	NTU	mg/L

O pH dos pontos de amostragem se manteve com pouca variação durante todo o monitoramento, predominando valores levemente ácidos a neutros, não obtendo uma diferença significativa entre períodos de seca e chuva. A média anual foi de 7,49 no P-09; 6,29 no P-10; 6,60 no P-11 e 6,65 no P-13. Apenas em novembro/2014 o valor do P-10 se mostrou abaixo do limite definido pelo Ministério da Saúde (6,0). Nota-se também que os dados físico-químicos do Poço Maria Rita (P-11) e do Poço Alexandre Abraão (P-13) são semelhantes, com pH, CE e temperaturas muito parecidos.

Os valores de pH nas águas subterrâneas geralmente se encontram entre 5,5 e 8,5. Valores mais alcalinos como encontrado na gruta do Pingo (P-09) pode indicar uma maior presença do íon hidroxila (OH^-) como resultado das reações ácido-base do ambiente, que é uma tendência de águas muito mineralizadas (FENZL, 1986).

Com o intuito de se obter uma compreensão preliminar do comportamento físico-químico do ambiente de estudo, foi realizado uma correlação entre os parâmetros de pH, Eh, CE e temperatura através de diagramas de Scatter (Figura 21).

Não foi possível identificar, para esse método e esse período amostral, correlações substanciais entre o pH, Eh e CE. A temperatura entretanto, mostrou ter relação com o pH, onde em temperaturas maiores há uma tendência de pHs menores (Figura 21E). Tal comportamento pode ser explicado pelo fato de que o período de altas temperaturas, também é um período com mais chuvas, e portanto, tem-se menores concentrações de íons dissolvidos, reduzindo o pH.

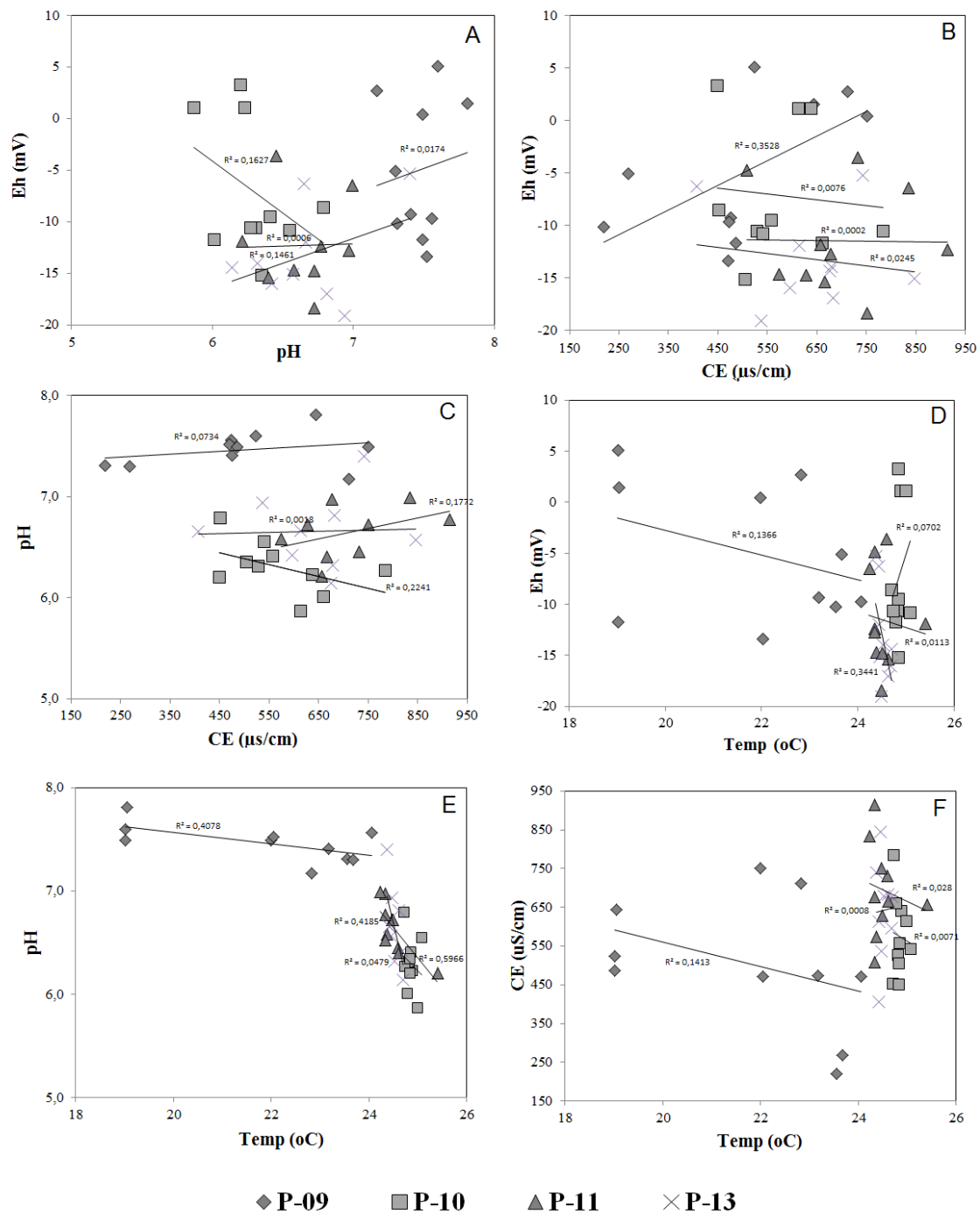


Figura 21 - Diagramas de Scatter para os parâmetros de pH-Eh-CE-Temperatura.

7.2 CARACTERIZAÇÃO HIDROGEOQUÍMICA DOS ÍONS MAIORES

Uma classificação hidrogeoquímica de aquífero se refere às concentrações dos principais íons dissolvidos na água subterrânea, que se encontra em equilíbrio. Para tanto é necessário primeiramente avaliar as informações das análises realizadas (Tabela 07) e determinar o desvio percentual de erro, observando a margem do somatório dos cátions e ânions que devem ser as mesmas, como discutido na Base teórica (Capítulo 4.3.2).

Dessa forma, foi realizado o balanço iônico dos resultados analíticos dos íons maiores que refletiu o equilíbrio iônico das águas, admitindo-se um erro de até 10% (Figura 22).

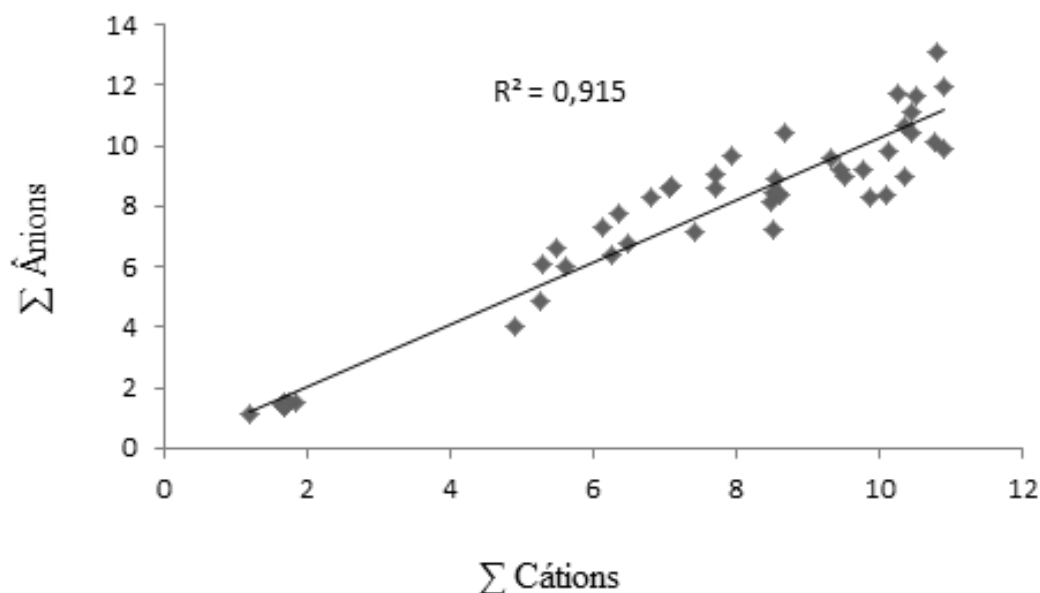


Figura 22 - Gráfico demonstrativo do balanço iônico dos resultados de cátions e ânions encontrados na área de estudo.

Tabela 07 - Resultados dos íons maiores utilizados no balanço iônico

Período	ID	Descrição	Profundidade (m)	(mg/L)						
				Cl ⁻	SO ₄ ⁻²	HCO ₃ ⁻	Na ⁺	K ⁺	Mg ⁺²	Ca ⁺²
out/14	P-09 (10/14)	Gruta	0	7,8	27,4	750	130,6	6,5	22,0	63,5
	P-10 (10/14)	Nilo Peçanha	128	13,2	48,5	479	59,9	3,4	27,5	90,4
	P-11 (10/14)	Maria Rita	50	17,9	19,1	653	39,3	3,3	43,1	103,7
	P-12 (10/14)	RPS (rio Paraíba do Sul)	-	7,8	10,2	57	13,4	3,2	2,05	17,0
nov/14	P-09(11/14)	Gruta	0	4,3	11,8	578	142,0	8,2	16,2	48,4
	P-10(11/14)	Nilo Peçanha	128	7,7	21,2	514	115,4	3,5	26,4	8,6
	P-11 (11/14)	Maria Rita	50	10,0	5,8	591	83,6	3,2	75,5	17,1
	P-13(11/14)	Alexandre	130	7,9	20,7	563,8	94,2	5,0	56,5	41,0
dez/14	P-09(12/14)	Gruta	0	3,7	9,4	485,7	107,0	7,6	12,6	18,3
	P-10(12/14)	Nilo Peçanha	128	8,0	22,7	453,2	71,4	4,3	24,9	64,4
	P-11 (12/14)	Maria Rita	50	10,1	6,5	479,1	54,1	3,3	46,8	71,7
	P-13(12/14)	Alexandre	130	6,1	26,1	519,3	58,4	4,9	31,3	91,2
jan/15	P-09(01/15)	Gruta	0	4,7	13,4	422,0	70,3	4,4	14,7	35,3
	P-10(01/15)	Nilo Peçanha	128	12,5	17,6	478,3	67,2	3,4	35,0	23,4
	P-11 (01/15)	Maria Rita	50	19,5	17,2	384,9	52,7	3,8	65,0	15,6
	P-13(01/15)	Alexandre	130	9,5	20,8	346,0	37,6	2,4	15,6	65,8
fev/15	P-09(02/15)	Gruta	0	2,1	5,1	284,2	64,6	5,0	8,1	33,0
	P-10(02/15)	Nilo Peçanha	128	7,7	19,6	471,8	69,5	4,0	32,2	56,7
	P-11 (02/15)	Maria Rita	50	11,5	9,2	646,7	49,0	4,6	54,6	74,6
	P-13 (02/15)	Alexandre	130	7,0	20,8	471,8	63,6	4,6	34,5	87,5

(continuação)

Período	ID	Descrição	Profundidade	Cl ⁻	SO ₄ ⁻²	HCO ₃ ⁻	Na ⁺	K ⁺	Mg ⁺²	Ca ⁺²
				(mg/L)						
mar/15	P-09(03/15)	Gruta	0	2,4	5,3	357,1	65,6	5,7	8,9	37,6
	P-10(03/15)	Nilo Peçanha	128	5,2	16,1	442,2	49,5	3,1	27,3	37,6
	P-11 (03/15)	Maria Rita	50	12,9	9,9	601,6	71,2	5,0	34,3	52,6
	P-13(03/15)	Alexandre	130	3,5	13,2	378,7	32,1	2,6	19,0	48,8
	P-14 (03/15)	MINA	0	15,6	14,3	200,5	67,1	2,6	16,3	11,3
abr/15	P-09(04/15)	Gruta	0	3,1	6,3	397,6	80,5	6,4	10,0	40,1
	P-10(04/15)	Nilo Peçanha	128	7,1	18,4	505,4	68,0	4,3	31,5	57,9
	P-11 (04/15)	Maria Rita	50	11,2	8,4	697,3	53,2	4,5	55,4	78,4
	P-13(04/15)	Alexandre	130	6,2	19,8	554,4	57,8	4,8	32,8	52,0
jun/15	P-09(06/15)	Gruta	0	7,2	21,6	488,2	70,4	5,6	10,2	61,3
	P-10(06/15)	Nilo Peçanha	128	11,6	37,0	455,4	45,5	2,2	24,5	73,3
	P-11 (06/15)	Maria Rita	50	12,5	5,3	687,6	33,3	3,3	45,0	100,6
	P-13 (06/15)	Alexandre	130	11,6	62,3	485,5	48,5	3,6	30,5	92,8
jul/15	P-09(07/15)	Gruta	0	4,8	8,3	497,9	112,1	8,2	13,4	46,7
	P-10(07/15)	Nilo Peçanha	128	7,0	10,8	410,8	64,4	2,6	28,4	44,2
	P-11 (07/15)	Maria Rita	50	1,0	9,1	634,1	52,5	5,3	61,3	57,9
	P-13 (07/15)	Alexandre	130	4,1	8,5	352,8	32,8	2,6	20,7	41,8
ago/15	P-09(08/15)	Gruta	0	5,2	9,8	528,3	121,4	8,4	19,5	48,8
	P-10(08/15)	Nilo Peçanha	128	7,1	19,8	477,9	69,5	4,1	31,9	56,5
	P-11 (08/15)	Maria Rita	50	10,3	8,0	605,9	51,7	4,1	52,4	75,9
	P-13(08/15)	Alexandre	130	7,2	10,0	522,5	46,4	4,9	55,9	72,6
MS 2914				250 mg/L	250 mg/L	* mg/L	200 mg/L	* mg/L	* mg/L	* mg/L

*Não há valores de referência na MS/2914

A Figura 23 apresenta o somatório dos íons (cátions e ânions em meq/L) para cada ponto de amostragem no Parque Salutaris, associado com os índices pluviométricos para ano hidrológico amostrado. Vale lembrar que durante o ano hidrológico de amostragem (Setembro de 2014 a Agosto de 2015), o período considerado chuvoso foi de Novembro a Março e o período considerado como seco foi de Abril a Outubro.

De acordo com a referida figura é possível observar que o período de seca concentrou os maiores somatórios de íons, indicando que a mineralização das águas ocorre com maior relevância em época de seca, principalmente no P-09. No período chuvoso observam-se somatórios menores de íons, indicando um período com menos sais dissolvidos.

O somatório de íons no P-11 se manteve sempre mais alto que os outros pontos de amostragem, podendo indicar a presença de rochas mais susceptíveis ao intemperismo no local.

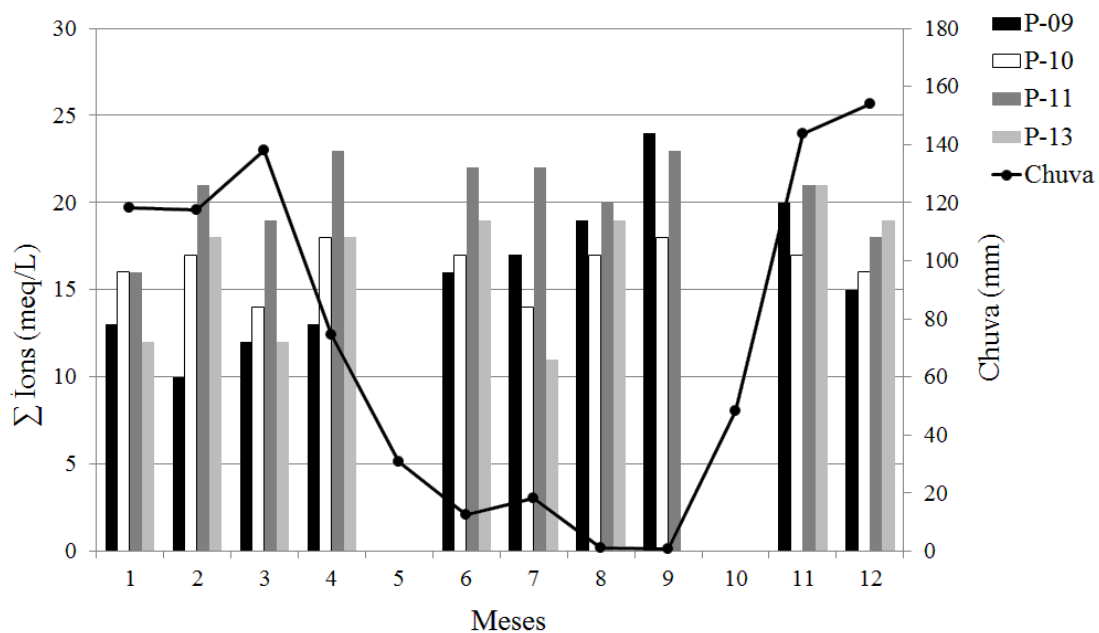


Figura 23 - Somatório dos íons dissolvidos associado aos índices pluviométricos no ano hidrológico amostrado.

Na classificação dos tipos de água utilizando os diagramas de Piper (Figura 24), foram identificados tipos de água bicarbonatada sódica na Gruta (P-09), bicarbonatada sódica a mista no poço Nilo Peçanha (P-10), bicarbonatada magnésiana a mista no poço Maria Rita (P-11), bicarbonatada mista no poço Alexandre Abraão (P-13), bicarbonatada cálcica no rio Paraíba do Sul (P-12) e bicarbonatada sódica na Mina (P-14).

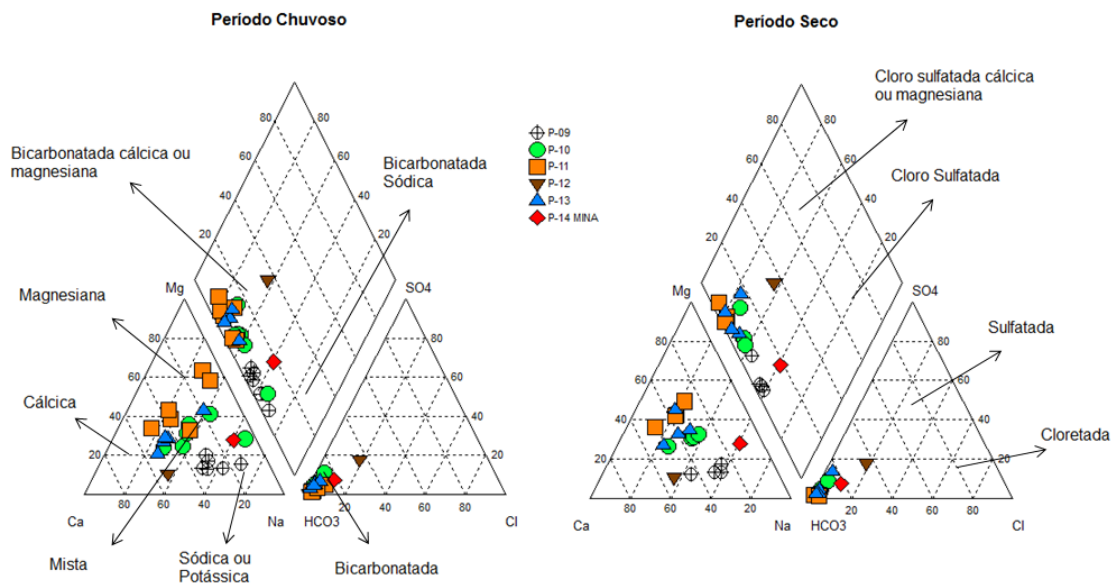


Figura 24 - Diagramas de Piper.

Para Hiscock (2005), aquíferos com águas bicarbonatadas cálcicas podem indicar áreas de recarga e bicarbonatadas sódicas áreas de descarga, onde a concentração de sais é maior, por causa da mineralização mais efetiva, como o P-09 e o P-14.

Da mesma forma, em poços rasos, a água tende apresentar-se mais cálcica e conforme o aumento da profundidade e a redução da velocidade do fluxo de água, a concentração de sódio aumenta. Processos como dissolução de calcita, troca catiônica e hidrólise do plagioclásio também podem influenciar na alteração do tipo de água (CHAE, 2005).

A ocorrência de diferentes litologias também pode ser essencial quanto ao tipo de água, pois é fonte primária dos íons dissolvidos. Quando um aquífero é heterogêneo, o fluxo de água atravessa diferentes rochas e a composição química da água é variável (HISCOCK, 2005). Na área de estudo, a diversidade litológica é a principal característica que classificam as águas minerais e as diferenciam umas das outras.

De acordo com o Mapa Geológico da Folha Paraíba do Sul (1978), na escala 1:50.000, elaborada pelo Departamento de Recursos Minerais do Estado do Rio de Janeiro, o Parque Salutaris encontra-se majoritariamente sobre granulitos piroxênicos e quartzo feldspáticos da Unidade São José de Ubá. A hidrólise de minerais silicatados como mica, piroxênios e plagioclásios certamente influenciam na mineralização das águas que percolam por esse sistema.

As visitas de campo e trabalhos anteriores realizadas na área do Parque Salutaris permitiram detalhar alguns aspectos geológicos da área de estudos, fato que apontou que não só os granulitos influenciam na mineralização das águas minerais em questão. Como aspectos relevantes, o estudo de Gomes et al. (2013) identificou que o granulito é a rocha predominante do poço Nilo Peçanha (P-10) logo, estima-se que a água nesse ponto, que varia de bicarbonatada sódica a mista, reflita a influência do referido material rochoso.

Quanto ao P-09, localizado na gruta, os aspectos geológicos desse ponto dentro do Parque não foram contemplados no Mapa Geológico do DRM (1978), provavelmente restringido em função da escala de mapeamento (1:50.000). A geologia desse ponto consiste em gnaisse com bandamentos félsicos onde predominam quartzo, plagioclásios, k-feldspatos e bandamentos máficos muito intemperizados formados principalmente por piroxênio e micas que influenciam no tipo de água verificado no P-09 que consiste em bicarbonatada sódica. Essa influência será detalhada ao longo da apresentação dos resultados desse estudo.

O dique de diabásio com piroxênio, biotita, anfibólio, sulfetos, vidro vulcânico e apatita, bem demarcado no limite do parque pelo mapa geológico do DRM, está próximo dos poços de captação da Fonte Maria Rita (P-11) e do poço Alexandre Abraão (P-13). A estimativa é que, dada a fácil intemperização desse material geológico, ele influenciaria de forma relevante o tipo de águas bicarbonatadas magnesianas a mistas encontradas nesses pontos de amostragens.

7.3 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)

Buscando compreender ainda mais a interação água – solo – sistemas aquíferos fraturados para a área do Parque Salutaris, as análises mineralógicas dos materiais geológicos foram realizadas através de difratogramas (Figura 25).

Conforme descrito na metodologia, além da amostra do material intemperizado no interior de fraturas do granulito (A1), foram coletadas 3 amostras de solo (A2, A3 e A4) e uma amostra do material exposto na parede da gruta (A5), estando as interpretações do DRX apresentadas a seguir:

- Quanto a A1, que consistiu no material intemperizado que preenche as fraturas do granulito, a mineralogia indica a presença de minerais como illita/mica, caulinita, quartzo e k feldspatos.
- Para a amostra A2, que consistiu numa amostra de solo próximo a gruta, foram identificados argilominerais do tipo 2:1, caulinita, quartzo e k-feldspato.
- Para a amostra A3, um latossolo vermelho-amarelo, foram identificadas caulinita, goetita, quartzo e piroxênio na amostra.
- Na amostra A4, que consistiu no solo formado a partir do dique de diabásio, foram identificados argilominerais do tipo 2:1, caulinita, quartzo, k feldspatos, goetita e piroxênio.
- Quanto material da gruta, a amostra verificou presenças de illita/mica, gibbsita, k-feldspatos, quartzo, calcita e piroxênio.

Em relação aos argilominerais do tipo 2:1 não foi possível a identificação exata do mineral presente, pela falta de um tratamento prévio. O mineral deste grupo que é mais sugestivo para a área de estudo consiste na clorita, por ser um mineral presente no dique de diabásio.

A composição química de cada mineral encontrado se encontra na tabela 08 para melhor identificação dos componentes químicos presentes.

Tabela 08 - Relação da composição dos minerais encontrados no DRX

Mineral	Composição
Mica (biotita)	$K(Mg, Fe^{2+})_3[AlSi_3O_{10}(OH, F)_2]$
Mica (muscovita)	$KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH, F)_2$
Quartzo	SiO_2
Caulinita	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$
K-feldspatos	$KAlSi_3O_8$
Piroxênio	$CaMgSi_2O_6$
Gibbsita	$Al(OH)_3$
Goetita	$FeO(OH)$
Calcita	$CaCO_3$
Clorita	$(Mg, Al, Fe)_{12}(Si, Al)_8O_{20}(OH)_{16}$

Observou-se afinidade entre as descrições litológicas identificadas nos mapeamentos da área de estudos e os minerais primários e secundários, que são produtos do intemperismo, relacionados nas amostras de DRX. Na amostra da fratura do granulito (A1) predomina a illita/mica, representada neste caso pela muscovita, identificada através de observação da cor em lupa. As amostras de solo A2 e A4 apresentam argilominerais do tipo 2:1, como a clorita que é principal componente do intemperismo de solos oriundos do dique de diabásio, o que indicaria a presença do mesmo no interior da área do parque (local de amostragem do A2), muito próximo inclusive da área da gruta.

Na amostra de solo A3, foi encontrado o mineral goetita que é um óxi-hidróxido de ferro e a caulinita, ambos produtos do intemperismo do piroxênio, também encontrado no mesmo difratograma.

Para o material da gruta (A5), merece destaque o carbonato de cálcio precipitado na parede do gnaiss, que teria origem a partir da saturação dos íons Ca^{2+} e HCO_3^- na água. Além disso, também foi encontrado a gibbsita, que teria origem a partir da hidrólise do k-feldspato e posteriormente sua saturação em água.

Entre os minerais primários que foram encontrados nesse material geológico (Amostra A5) estão a illita/mica, k-feldspatos e piroxênio, que seriam resultantes de provável contaminação da amostra em função da fricção durante a remoção do material na parede da gruta (amostragem), ou até mesmo em função da desintegração e arraste de grãos da rocha pela água. Quanto ao tipo de mica presente nessa amostra, foi confirmada a biotita com base em observação da cor em lupa.

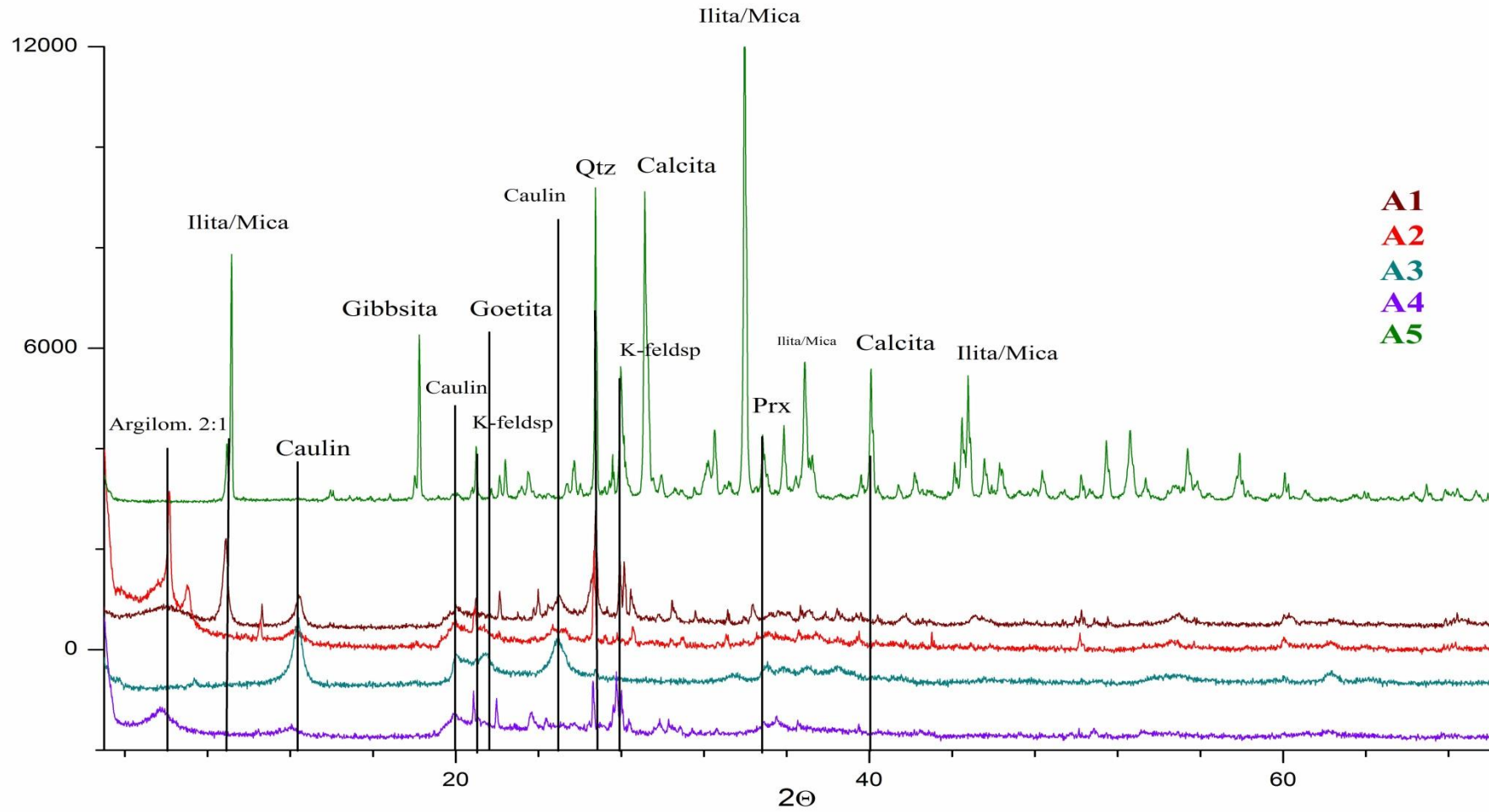


Figura 25 - Difratoograma de raios X. (Caulin=Caulinita; Qtz=Quartzo; K-feldsp=K-feldspato e Prx=Piroxênio).

7.4 DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS-TRAÇOS E PARÂMETROS DE QUALIDADE DA ÁGUA

As concentrações resultantes do monitoramento de alguns metais-traços e nutrientes foram comparadas com os padrões de potabilidade do Ministério da Saúde (MS/2.914) e do CONAMA 420/2009. Os elementos analisados foram Al, Mn e Fe além do F, N-NO₂, N-NO₃, P-PO₄ e SiO₂ (Tabela 09).

Vale ressaltar que a água monitorada no P-09 não é consumida pela comunidade do Parque Salutaris, mas serve de referência de contaminação natural para a área de estudos, tendo em vista que essa água é a notadamente a que percola pelas fraturas da rocha gnáissica identificada no Parque Salutaris.

Só foram verificados valores acima dos padrões de referência para o alumínio no P-09, que condiz com os resultados do drx, onde foram encontrados minerais com alumínio em sua matriz, podendo consistir em fontes naturais de tal elemento. Essas amostras de água da Gruta não são consumidas pela comunidade, e dessa forma, não oferecem risco para consumo de alumínio.

Os valores de manganês extrapolaram os limites de potabilidade para a maioria das análises, exceto para a gruta (P-09), para a amostra do rio Paraíba do Sul (P-12) e para a Mina (P-14). As concentrações variaram de 1,1 a 1731 µg/L, sendo que as maiores concentrações foram verificadas nos poços de exploração de águas referentes aos pontos P-10 e P-11. Apenas as fontes P-10F e P-11F nos meses de outubro e novembro, período considerado seco, foram verificados valores de manganês acima dos limites preconizados para consumo humano.

Quanto ao ferro, os valores variaram entre 0,6 e 1666 µg/L sendo que o P-11 e o P13 apresentaram as maiores concentrações para esse metal. Todos os poços de água subterrânea (P-10, P-11 e P-13), em ao menos uma campanha apresentaram valores acima dos limites preconizados para consumo humano. Na maioria das vezes, os valores de ferro foram inferiores aos de manganês, o que não é muito comum.

Os resultados de manganês e ferro para as fontes são muitas vezes inferiores aos respectivos resultados dos poços. Essas águas são armazenadas e passam por processo de decantação simples nos reservatórios; esse processo poderia reduzir a concentração desses metais antes de serem distribuídas através das fontes, apresentando assim valores aceitáveis para consumo da água.

Os nutrientes que também caracterizam a qualidade da água para consumo se mostraram com concentrações aceitáveis em relação aos padrões de potabilidade em todos os poços e fontes.

Ao contrário do rio Paraíba do Sul (P-12) e da Mina (P-14) que demonstraram altas concentrações de nitrato (4,9 e 20,5 mg/L, respectivamente), identificando uma contaminação por efluentes provavelmente domésticos nos locais de coleta e contra indicando o consumo dessas águas “in natura”. Vale ressaltar que esses pontos estão fora dos limites do Parque Salutaris. Considerando as baixas concentrações de compostos de nitrogênio e fosfato nas águas minerais do Parque Salutaris constata-se que, apesar da proximidade com a área urbana, as águas do Parque não apresentam relevantes influências de contaminação antropogênica.

Tabela 09 - Elementos traços e nutrientes monitorados na água subterrânea

Período	ID	Descrição	Al ug/L	Mn ug/L	Fe ug/L	F mg/L	N-NO ₂ mg/L	N-NO ₃ mg/L	P-PO ₄ mg/L	SiO ₂ mg/L
out/14	P-09 (10/14)	Gruta	10,7	3,6	7,6	2,52	nd	1,263	1,194	54,1
	P-10 (10/14)	Nilo Peçanha	NA	1273,7	130,9	1,16	nd	nd	0,008	49,9
	P-10 F (10/14)	Nilo Peçanha FONTE	NA	1043,5	7,2	1,15	nd	0,548	nd	NA
	P-11 (10/14)	Maria Rita	NA	794,8	1568,6	0,37	nd	0,283	0,017	43,3
	P-11 (10/14)	Maria Rita FONTE	NA	399,7	4,4	0,39	nd	1,242	nd	NA
	P-12 (10/14)	RPS (Ponte Paraíba)	45,7	12,9	130,1	nd	nd	4,987	0,037	9,6
Nov	P-09 (11/14)	Gruta	59,8	1,1	4,9	3,075	nd	0,564	0,928	57,11
	P-10 (11/14)	Nilo Peçanha	26,8	1072,8	102,2	0,581	nd	0,066	0,027	54,21
	P-10 F (11/14)	Nilo Peçanha FONTE	22,6	470,9	4,8	0,679	nd	0,109	nd	NA
	P-11 (11/14)	Maria Rita	94,4	950,9	1621,1	0,114	nd	0,016	0,02	43,14
	P-11 F (11/14)	Maria Rita FONTE	15,0	181,7	3,1	0,122	nd	0,352	nd	NA
	P-13 (11/14)	Alexandre	90,9	922,4	358,3	0,436	0,021	0,011	0,047	64,35
Dez	P-09 (12/14)	Gruta	206,7	5,7	104,6	2,263	0,23	0,902	0,556	31,99
	P-10 (12/14)	Nilo Peçanha	43,7	970,5	318,2	1,328	nd	0,036	0,009	19,34
	P-10F (12/14)	Nilo Peçanha FONTE	20,5	5,4	24,1	1,333	nd	0,148	nd	NA
	P-11 (12/14)	Maria Rita	119,6	628,7	914,0	0,439	nd	0,147	0,042	19,34
	P-11F (12/14)	Maria Rita FONTE	26,7	106,9	116,0	0,459	nd	0,355	nd	NA
	P-13 (12/14)	Alexandre	19,4	314,8	1471,0	1,012	nd	0,048	0,148	27,75
	P-13 F (12/14)	Alexandre FONTE	149,8	149,8	55,2	0,446	nd	0,368	nd	NA
Jan	P-09 (01/15)	Gruta	NA	28,4	20,9	1,998	0,351	0,936	0,490	38,93
	P-10 (01/15)	Nilo Peçanha	NA	409,8	5,0	0,869	0,266	nd	0,003	49,93
	P-10F (01/15)	Nilo Peçanha FONTE	NA	3,4	1,9	1,168	nd	0,392	nd	NA
	P-11 (01/15)	Maria Rita	NA	56,7	9,8	0,394	nd	nd	0,011	42,36
	P-11F (01/15)	Maria Rita FONTE	NA	106,3	16,7	0,637	nd	0,91	nd	NA
	P-13 (01/15)	Alexandre	NA	320,6	37,6	1,13	nd	nd	0,051	61,79
	P-13 F (01/15)	Alexandre FONTE	NA	50,8	46,3	0,318	nd	0,205	nd	NA
MS 2914	/	CONAMA 420/09	200 / 3500 µg/L	100 / 400 µg/L	50 µg/L	1,5 mg/L	1 mg/L	10 mg/L	* mg/L	* mg/L
** Não há valores específicos na MS/2914 e CONAMA 420/09 nd Valor não detectado pelo equipamento LD Limite de detecção = 0,003 ppb NA Não analisado										

(continuação)

Período	ID	Descrição	Al ug/L	Mn ug/L	Fe ug/L	F mg/L	N-NO ₂ mg/L	N-NO ₃ mg/L	P-PO ₄ mg/L	SiO ₂ mg/L
Fev	P-09 (02/15)	Gruta	NA	25,4	1,2	1,355	0,15	0,557	0,188	10,9
	P-10 (02/15)	Nilo Peçanha	NA	779,0	243,5	1,258	nd	0,009	0,008	8,1
	P-10F (02/15)	Nilo Peçanha FONTE	NA	43,0	1,2	1,335	nd	0,183	nd	NA
	P-11 (02/15)	Maria Rita	NA	539,8	485,2	0,439	nd	0,032	0,012	13,6
	P-11F (02/15)	Maria Rita FONTE	NA	39,3	8,4	0,205	nd	0,109	nd	NA
	P-13 (02/15)	Alexandre	NA	65,0	13,4	1,036	nd	0,01	0,047	12,6
	P-13 F (02/15)	Alexandre FONTE	NA	245,9	768,7	0,434	nd	0,366	nd	NA
Mar	P-09 (03/15)	Gruta	300,3	38,2	165,1	1,634	0,031	0,713	0,392	37,3
	P-10 (03/15)	Nilo Peçanha	1,0	1576,8	516,0	0,999	nd	0,007	0,138	51,2
	P-10F (03/15)	Nilo Peçanha FONTE	1,6	575,3	1,0	1,213	nd	0,146	nd	NA
	P-11 (03/15)	Maria Rita	0,9	693,8	297,1	0,444	nd	0,031	0,141	50,1
	P-11F (03/15)	Maria Rita FONTE	5,2	49,6	2,6	0,463	nd	0,414	nd	NA
	P-13 (03/15)	Alexandre	2,3	404,6	1554,7	0,643	nd	nd	0,262	71,1
	P-13 F (03/15)	Alexandre FONTE	4,9	95,1	9,1	0,262	nd	0,439	nd	NA
P-14 (03/15)	MINA	25,8	2,4	3,9	0,929	nd	20,597	0,186	54,1	
Abr	P-09 (04/15)	Gruta	297,6	9,1	114,6	1,704	0,243	0,797	0,556	41,31
	P-10 (04/15)	Nilo Peçanha	2,0	1731,0	334,9	1,274	nd	0,029	0,009	43,89
	P-10F (04/15)	Nilo Peçanha FONTE	9,6	144,2	5,9	1,42	nd	0,139	nd	NA
	P-11 (04/15)	Maria Rita	17,5	520,8	43,5	0,488	nd	nd	0,042	43,05
	P-11F (04/15)	Maria Rita FONTE	7,1	190,6	4,4	0,466	nd	0,479	nd	NA
	P-13 (04/15)	Alexandre	0,6	714,3	282,6	1,084	nd	0,01	0,148	59,70
	P-13 F (04/15)	Alexandre FONTE	0,8	199,3	7,1	0,476	nd	0,471	nd	NA
MS	CONAMA	200 / 3500	100 / 400	50	1,5	1	10	*	*	
2914	420/09	µg/L	µg/L	µg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	
** Não há valores específicos na MS/2914 e CONAMA 420/09										
nd Valor não detectado pelo equipamento										
LD Limite de detecção = 0,003 ppb										
NA Não analisado										

(continuação)

Período	ID	Descrição	Al ug/L	Mn ug/L	Fe ug/L	F mg/L	N-NO ₂ mg/L	N-NO ₃ mg/L	P-PO ₄ mg/L	SiO ₂ mg/L
Jun	P-09 (06/15)	Gruta	NA	3,6	10,6	1,681	0,061	0,041	1,17576	35,99
	P-10 (06/15)	Nilo Peçanha	NA	1035,5	724,5	0,819	nd	nd	0,00896	50,92
	P-10F (06/15)	Nilo Peçanha FONTE	NA	178,6	3,2	1,008	nd	nd	nd	NA
	P-11 (06/15)	Maria Rita	NA	865,3	869,4	0,105	nd	nd	0,01643	39,36
	P-11F (06/15)	Maria Rita FONTE	NA	50,1	1,3	0,125	nd	nd	nd	NA
	P-13 (06/15)	Alexandre	NA	1560,2	439,1	1,001	nd	nd	0,01942	25,39
	P-13 F (06/15)	Alexandre FONTE	NA	6,3	278,8	0,158	nd	0,708	nd	NA
Jul	P-09 (07/15)	Gruta	9,3	24,9	7,1	2,308	nd	0,246	1,31	8,2
	P-10 (07/15)	Nilo Peçanha	8,7	331,7	27,4	1,039	nd	0,67	0,06	3,1
	P-10F (07/15)	Nilo Peçanha FONTE	3,3	4,2	2,5	1,429	nd	0,121	nd	NA
	P-11 (07/15)	Maria Rita	7,5	497,8	715,0	0,128	nd	nd	0,02	5,6
	P-11F (07/15)	Maria Rita FONTE	9,2	33,0	81,3	0,212	nd	0,227	nd	NA
	P-13 (07/15)	Alexandre	6,8	838,6	1666,1	0,527	nd	0,138	0,06	7,4
	P-13 F (07/15)	Alexandre FONTE	1,6	15,3	0,4	0,47	nd	0,44	nd	NA
Ago	P-09 (08/15)	Gruta	6,4	11,5	5,0	2,525	nd	0,286	2,06	45,63
	P-10 (08/15)	Nilo Peçanha	2,4	1190,9	338,7	1,284	nd	0,008	0,023	49,72
	P-10F (08/15)	Nilo Peçanha FONTE	16,9	129,2	2,1	1,386	nd	0,126	nd	NA
	P-11 (08/15)	Maria Rita	7,6	924,1	898,1	0,443	nd	nd	0,026	42,08
	P-11F (08/15)	Maria Rita FONTE	2,9	66,7	1,5	0,471	nd	0,397	nd	NA
	P-13 (08/15)	Alexandre	3,0	1377,3	609,6	1,312	nd	0,008	0,056	50,28
	P-13 F (08/15)	Alexandre FONTE	0,3	82,6	0,6	0,479	nd	0,374	nd	NA
MS	CONAMA		200 / 3500	100 / 400	50	1,5	1	10	*	*
2914	/	420/09	µg/L	µg/L	µg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
** Não há valores específicos na MS/2914 e CONAMA										
nd Valor não detectado pelo equipamento										
LD Limite de detecção = 0,003 ppb										
NA Não analisado										

O flúor dissolvido nas águas monitoradas variou entre 0,105 a 3,075 mg/L. Os valores de fluoreto acima dos padrões de potabilidade foram verificados na gruta (P-09) e concentrações relevantes foram analisadas no poço Nilo Peçanha (P-10) e sua respectiva fonte (P-10F), corroborando as altas concentrações verificadas por Gomes et al. (2013) e Lima et al. (2013) no mesmo local. Trata-se de uma contaminação natural importante a título de qualidade de água para consumo humano que, juntamente com os altos valores de manganês, serão discutidos mais frente.

Além dos resultados químicos apresentados, também foi importante realizar a análise bacteriológica dos pontos de amostragem (Tabela 10 e Figura 26). Durante todo período de monitoramento a gruta (P-09) e o rio Paraíba do sul (P-12) apresentaram altas contagens de coliformes. Em janeiro/2015 foram encontrados coliformes totais e termotolerantes na fonte Nilo Peçanha (P-10F), sendo solicitada a gerência do Parque uma limpeza da caixa d'água, em função de uma provável contaminação pontual no reservatório. Por esse motivo o monitoramento se concentrou nesse ponto nos meses subsequentes (fevereiro e março/2015), até a verificação da total limpeza do local.

Tabela 10 - Dados de Coliformes (Totais + E.Coli) monitorados

Período	ID	Descrição	Coliformes Totais	Coliformes Termotolerantes (E. Coli)
out/14	P-09	Gruta	> 2419,6	195,70
	P-10	Nilo Peçanha	<1	<1
	P-10 F	Nilo Peçanha FONTE	<1	<1
	P-11	Maria Rita	<1	<1
	P-11 F	Maria Rita FONTE	<1	<1
	P-12	RPS (rio Paraíba do Sul)	> 2419,6	> 2419,7
jan/15	P-09	Gruta	> 2419,6	195,70
	P-10	Nilo Peçanha	NA	NA
	P-10 F	Nilo Peçanha FONTE	387,30	27,40
	P-11	Maria Rita	NA	NA
	P-11 F	Maria Rita FONTE	<1	<1
	P-13	Alexandre	NA	NA
fev/15	P-13 F	Alexandre FONTE	<1	<1
	P-10	Nilo Peçanha	<1	<1
mar/15	P-10 F	Nilo Peçanha FONTE	13,50	3,10
	P-14	MINA	7,40	3,10
jul/15	P-10 F	Nilo Peçanha FONTE	<1	<1
	P-11 F	Maria Rita FONTE	<1	<1
	P-13 F	Alexandre FONTE	<1	<1
MS2914	CONAMA 420/09		Ausência em 100 mL	Ausência em 100 mL
Nd	Valor não detectado pelo método			
NA	Não analisado			

A ausência de coliformes termotolerantes nas águas dos poços explorados para consumo humano do Parque Salutaris confirma que essas águas minerais não foram

impactadas por contaminações antropogênicas, sendo os valores de flúor e manganês dissolvidos nessas águas de origem estritamente natural.

7.5 MODELAGEM HIDROGEOQUÍMICA

Os resultados da modelagem hidrogeoquímica realizada através do PHREEQC, demonstraram vários aspectos interessantes sobre as águas subterrâneas que percolam na área de estudo, a partir de sistemas aquíferos fraturados.

Os índices de saturação no intervalo de $\pm 0,5$ foram considerados como um ambiente em estado de equilíbrio para as espécies minerais disponíveis nas águas, ou seja, esse intervalo é uma zona de equilíbrio químico em que as espécies minerais identificadas estão presentes nas águas naturais modeladas. Valores maiores que 0,5 consistem em espécies minerais saturadas que são passíveis de precipitação e, portanto, poderiam incorporar ao material geológico que compõe o aquífero; para os valores de SI abaixo de -0,5 as espécies minerais foram consideradas insaturadas na solução aquosa, ou seja, não estariam presentes (DEUTSCH, 1997).

A tabela 11 apresenta os valores de SI para as espécies minerais modeladas. Desta forma, as espécies minerais possíveis, que se apresentaram dentro do intervalo $\pm 0,5$ para as águas minerais do Parque Salutaris e/ou na condição de supersaturação foram: Aragonita, Calcita, Dolomita, Montmorilonita, Calcedônia, $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{a})$, Gibbsita, Goetita, Ilita, Caulinita, Rodocrosita e Siderita. Apesar da insaturação da Manganita, suas respectivas modelagens foram mantidas para fins de discussões neste trabalho.

Tabela 11 - Valores dos índices de saturação (SI) resultantes da modelagem através do PHREEQC

ID	Aragon.	Calcita	Dolomita	Montm.	Calced.	Fe(OH) ₃ (a)	Fluor.	Gibbsi.	Goetita	Ilita	Caulinita	Rodocr.	Siderita	Mangan.
	CaCO ₃	CaCO ₃	CaMgCO ₃	*	SiO ₂		CaF ₂	Al(OH) ₃	FeOOH	**		Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	MnCO ₃	FeCO ₃
P-09 (10/14)	0,51	0,65	1,16	3,71	0,54	0,42	-0,32	0,73	6,2	3,01	4,24	-1,44	-1,45	-7,18
P-10 (10/14)	-0,76	-0,62	-1,4	NA	0,47	-1,86	-0,85	NA	4,03	NA	NA	-0,11	-1,36	-8,28
P-11 (10/14)	-0,29	-0,14	-0,32	NA	0,42	-0,03	-1,82	NA	5,85	NA	NA	0,02	0,09	-7,75
P-09 (11/14)	-0,01	0,14	0,13	5,72	0,56	-0,48	-0,25	1,62	5,33	4,79	6,04	-2,24	-1,84	-8,5
P-10 (11/14)	-2,02	-1,87	-2,91	1,05	0,51	-2,87	-2,51	-0,09	3,03	-0,86	2,53	-0,44	-1,72	-9,25
P-11 (11/14)	-1,2	-1,06	-1,12	6,61	0,41	-0,49	-3,75	2,36	5,39	5,08	7,23	0,01	-0,01	-8,12
P-13 (11/14)	-1,1	-0,96	-1,42	5,37	0,59	-1,9	-2,33	1,56	3,99	3,67	5,98	-0,27	-0,94	-8,88
P-09 (12/14)	-0,23	-0,08	0,01	5,81	0,3	1,32	-0,89	2,06	7,14	5,14	6,4	-1,35	-0,4	-7,27
P-10 (12/14)	-0,8	-0,66	-1,38	1,11	0,06	-1,33	-0,91	0,52	4,56	-0,51	2,84	-0,12	-0,86	-8,25
P-11 (12/14)	-0,83	-0,69	-1,2	4,27	0,06	-1,19	-2,1	1,9	4,72	2,53	5,59	-0,39	-0,49	-8,77
P-13 (12/14)	-0,61	-0,46	-1,04	1,52	0,22	-0,72	-1	0,44	5,15	-0,06	3	-0,58	-0,17	-8,79
P-09 (01/15)	0,17	0,31	0,58	NA	0,37	0,9	-0,72	NA	6,76	NA	NA	-0,57	-1,17	-6,14
P-10 (01/15)	-1,51	-1,37	-2,21	NA	0,48	-2,05	-1,68	NA	3,84	NA	NA	-0,77	-0,94	-9,53
P-11 (01/15)	-1,06	-0,92	-0,89	NA	0,41	-0,38	-2,56	NA	5,5	NA	NA	0,31	-0,67	-7,06
P-13 (01/15)	-0,38	-0,24	-0,76	NA	0,57	0,45	-0,94	NA	6,33	NA	NA	1,07	-0,1	-6,04
P-09 (02/15)	-0,25	-0,1	-0,49	NA	-0,17	-0,79	-1,02	NA	5,05	NA	NA	-0,84	-2,52	-6,75
P-10 (02/15)	-0,74	-0,59	-1,09	NA	-0,31	-1,13	-0,97	NA	4,75	NA	NA	-0,11	-0,87	-8,04
P-11 (02/15)	-0,36	-0,22	-0,23	NA	-0,08	0,48	-2,03	NA	6,35	NA	NA	1,37	0,61	-6,69
P-13 (02/15)	-0,05	0,09	0,13	NA	-0,12	1,88	-0,97	NA	7,75	NA	NA	0,99	1,24	-6,03
P-09 (03/15)	-0,12	0,03	-0,24	6,63	0,36	1,36	-0,82	2,3	7,21	5,71	7,01	-0,67	-0,34	-6,61
P-10 (03/15)	-0,73	-0,58	-0,96	1,13	0,48	-0,24	-1,32	-0,16	5,66	-0,33	2,34	0,38	-0,36	-7,17
P-11 (03/15)	-0,39	-0,25	-0,34	1,97	0,48	-0,33	-1,92	0,19	5,55	0,69	3,02	0,17	-0,45	-7,37
P-13 (03/15)	-0,87	-0,73	-1,52	2,16	0,63	-0,42	-1,56	0,08	5,46	0,45	3,09	-0,44	-0,12	-8,41
P-14 (03/15)	-2,01	-1,87	-3,2	1,53	0,48	-3,55	-1,91	0,11	2,42	-0,28	2,86	-3,11	-3,15	-11,23
NA – Alumínio não analisado						*(Mg, Ca)O.Al ₂ O ₃ .Si ₅ O ₁₀ .nH ₂ O			**(K,H3O)(Al,Mg,Fe)2(Si,Al)4O10[(OH)2,(H2O)]					

(continuação)

ID	Aragon.	Calcita	Dolomita	Montm.	Chalced.	Fe(OH)3(a)	Fluor.	Gibbs.	Goetita	Ilita	Caulinita	Rodocr.	Siderita	Mangan.
	CaCO3	CaCO3	CaMgCO3	*	SiO2		CaF2	Al(OH)3	FeOOH	**	Al2Si2O5(OH)4	MnCO3	FeCO3	MnOOH
P-09 (04/15)	0,13	0,28	0,27	6,61	0,42	1,57	-0,76	2,17	7,35	5,84	6,87	-1,12	-0,37	-6,78
P-10 (04/15)	-0,85	-0,7	-1,32	-1,01	0,42	-1,45	-0,96	-0,94	4,43	-2,64	0,65	0,12	-0,86	-8,14
P-11 (04/15)	-0,12	0,02	0,24	4,73	0,42	-0,95	-1,73	1,45	4,92	3,44	5,42	0,13	-1,19	-7,28
P-13 (04/15)	-0,56	-0,42	-0,69	0,58	0,56	-0,72	-1,14	-0,51	5,15	-0,79	1,78	0,04	-0,61	-7,72
P-09 (06/15)	0,33	0,48	0,45	NA	0,4	0,49	-0,56	NA	6,16	NA	NA	-0,53	-1,33	-6,25
P-10 (06/15)	-0,66	-0,51	-1,15	NA	0,48	-0,77	-1,22	NA	5,11	NA	NA	-0,01	-0,42	-8,03
P-11 (06/15)	0,19	0,33	0,65	NA	0,38	2,76	-2,88	NA	8,62	NA	NA	2,16	1,92	-4,66
P-13 (06/15)	-0,29	-0,15	-0,44	NA	0,19	1,54	-0,99	NA	7,41	NA	NA	2,04	1,24	-5,21
P-09 (07/15)	0,51	0,66	1,06	0,39	-0,25	0,92	-0,42	0,53	6,59	0,08	2,25	-0,49	-1,74	-5,38
P-10 (07/15)	-0,51	-0,37	-0,58	-0,6	-0,74	-0,91	-1,22	0,99	4,97	-1,75	2,19	-0,15	-1,48	-7,24
P-11 (07/15)	-0,06	0,08	0,53	0,38	-0,47	1,02	-3,01	0,92	6,89	-0,48	2,66	0,29	0,2	-6,71
P-13 (07/15)	0,03	0,17	0,38	-0,05	-0,35	2,58	-1,79	0,54	8,45	-0,81	2,05	0,75	0,68	-5
P-09 (08/15)	0,39	0,53	0,98	2,69	0,46	0,46	-0,39	0,41	6,25	2,17	3,43	-0,92	-1,83	-6,23
P-10 (08/15)	-0,95	-0,81	-1,51	-1,14	0,47	-1,4	-0,96	-1,07	4,48	-2,83	0,49	-0,13	-0,93	-8,26
P-11 (08/15)	-0,43	-0,29	-0,39	3,67	0,41	-0,22	-1,81	1,05	5,65	2,21	4,6	0,12	-0,15	-7,61
P-13 (08/15)	-0,37	-0,23	-0,23	2,12	0,48	0,01	-0,88	0,25	5,88	0,83	3,14	0,38	-0,23	-7,04

NA – Alumínio não analisado

*(Mg, Ca)O.Al₂O₃.Si₅O₁₀.nH₂O

**(K,H3O)(Al,Mg,Fe)2(Si,Al)4O10[(OH)2,(H2O)]

Através da Figura 26 apresentamos a diferença nos valores mínimos e máximos de SI entre os compostos resultantes da modelagem.

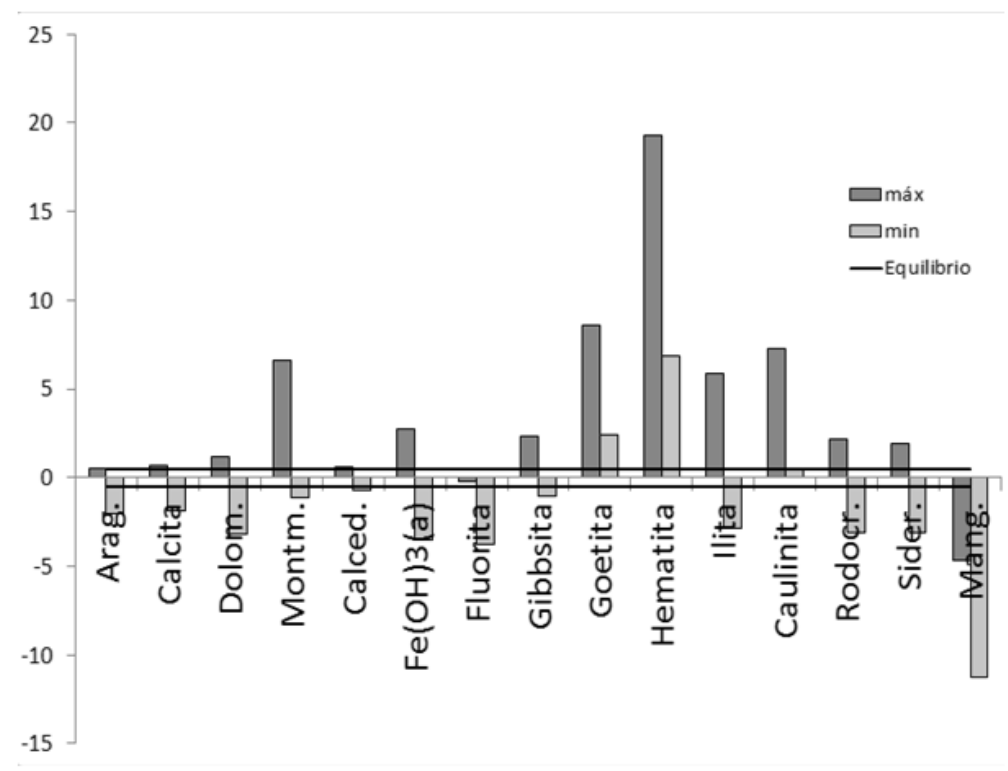


Figura 26 – Resultados de SI máximos e mínimos para as espécies encontradas na modelagem, delimitando a faixa de equilíbrio entre +/-0,5.

Foi possível identificar principalmente a presença de espécies minerais carbonáticas na forma dissolvida e saturada.

Considerando tais informações é possível estimar que ocorra a presença de CO_2 dissolvido na água formando $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ e posteriormente a formação de carbonatos como a calcita, dolomita, rodocrosita e siderita (HISCOCK, 2005; MORAD, 1998). As altas concentrações de bicarbonato em todos os pontos de amostragem, além de classificar os tipos de água, sugere que ele possa ter uma ação mais abrangente em todos os sistemas aquíferos. Ou seja, os resultados da modelagem são coerentes com os diagramas de piper realizados.

Além disso, foi possível observar o intemperismo químico agindo em todo o sistema, principalmente na gruta, onde foram encontrados altos índices de saturação para ilita, caulinita e montmorilonita, que são produtos de hidrólise dos minerais primários silicatados presentes nas rochas da área de estudo, como mica, k-feldspato e

piroxênio. Na gruta também foram identificados gibbsita e calcita em saturação, que confirma os resultados do DRX. Tais informações da modelagem e do difratograma corroboram para o fato de que o material exposto na parede da gruta englobe majoritariamente um material precipitado.

Na área de estudo, as altas concentrações de manganês e as condições redutoras encontradas podem explicar a preferência do carbonato pelo Mn^{2+} dissolvido, formando a rodocrosita ($MnCO_3$) na solução, principalmente no P-11 e P-13, pontos localmente próximos, e que possuem altas concentrações de manganês. Da mesma forma a siderita ($FeCO_3$) acompanha o processo da rodocrosita, sendo possível observar que na maioria das vezes onde se encontra saturação de rodocrosita também é encontrada saturação de siderita.

As concentrações relativamente altas de magnésio no P-11, que classifica a água como bicarbonatada magnesiana, também mostrou dar condições para saturação de dolomita neste ponto.

Quanto à fluorita (CaF_2), esta não foi encontrada em saturação, mas somente em equilíbrio para algumas amostras do P-09. É possível que devido a formação da calcita ($CaCO_3$), a atividade do cálcio em relação ao flúor seja reduzida, permitindo que ele fique na solução e não sature (KUNDU, 2001).

Os altos valores de SI para goetita ($FeOOH$), principalmente no P-11 e P-13 também confirmado através do DRX, que encontrou tal mineral no solo próximo a esses pontos, estaria associado a reações de hidrólise de minerais primários silicatados e ferromagnesianos como o K-feldspato e/ou piroxênio.

7.6 GEOQUÍMICA DO FLUORETO E DO MANGANÊS

7.6.1 Fluoreto

Para os resultados de fluoreto na área de estudo foi encontrado uma média anual alta para o P-09 (Gruta) de 2,11mg/L e para P-10 poço e fonte de 1,06 e 1,21 mg/L, respectivamente. No mês de agosto/2015 o P-13 também apresentou uma concentração alta de 1,3 mg/L (Tabela 12). Vale lembrar que para o padrão de potabilidade do Ministério da Saúde 2.914, o limite é de 1,5 mg/L, e em alguns casos, com o aumento

do consumo de água em regiões quentes, é considerado um limite de 0,7 mg/L (SHOMAR et al., 2004).

As concentrações também se apresentaram mais altas no período de seca para os poços Nilo Peçanha (P-10) e Alexandre Abraão (P-13), indicando que o período seco contribui de forma mais efetiva para a mineralização das águas, uma vez que a dissolução do flúor é considerada lenta e o tempo de residência da água em contato com a rocha deve ser maior.

Tabela 12 - Resultados das concentrações de fluoreto na área de estudo

Fluoreto (mg/L)												
ID	Out/14	Nov/14	Dez/14	Jan/15	Fev/15	Mar/15	Abril/15	Jun/15	Jul/15	Ago/15	média	mediana
P-09	2,5	3,1	2,3	2,0	1,4	1,6	1,7	1,7	2,3	2,5	2,1	2,1
P-10	1,2	0,6	1,3	0,9	1,3	1,0	1,3	0,8	1,0	1,3	1,1	1,1
P-10F	1,2	0,7	1,3	1,2	1,3	1,2	1,4	1,0	1,4	1,4	1,2	1,3
P-11	0,4	0,1	0,4	0,4	0,4	0,4	0,5	0,1	0,1	0,4	0,3	0,4
P-11F	0,4	0,1	0,5	0,6	0,2	0,5	0,5	0,1	0,2	0,5	0,4	0,4
P-13	NA	0,4	1,0	1,1	1,0	0,6	1,1	1,0	0,5	1,3	0,9	1,0
P-13F	NA	NA	0,4	0,3	0,4	0,3	0,5	0,2	0,5	0,5	0,4	0,4
P-14	NA	NA	NA	NA	NA	0,457	NA	NA	NA	NA	NA	NA
MS 2914	1,5 mg/L											
NA	Não analisado											
Nd	Valor não detectado pelo equipamento											
LD	Limite de detecção = 0,002 ppm											

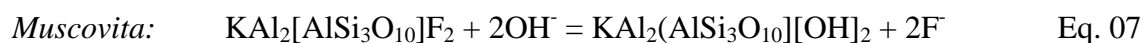
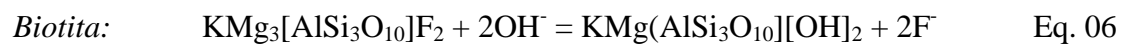
Como discutido na base teórica, o elemento flúor é muito reativo com diversas substâncias e outros elementos. Através da matriz de correlação de Spearman (Figura 27) é possível observar a correlação que o íon fluoreto possui positivamente com os outros íons como o sódio, potássio, negativamente com o magnésio, cloreto e irrelevante correlação com o cálcio.

	Cl ⁻	SO ₄ ⁻²	HCO ₃ ⁻	Na ⁺	K ⁺	Mg ⁺²	Ca ⁺²	pH	Eh	CE	Temp.	F	Mn	Fe
Cl ⁻	1,00													
SO ₄ ⁻²	0,32	1,00												
HCO ₃ ⁻	0,35	-0,03	1,00											
Na ⁺	-0,25	0,03	0,15	1,00										
K ⁺	-0,44	-0,18	0,30	0,63	1,00									
Mg ⁺²	0,58	-0,03	0,53	-0,30	-0,26	1,00								
Ca ⁺²	0,44	0,30	0,40	-0,48	-0,14	0,28	1,00							
pH	-0,48	-0,39	-0,07	0,16	0,52	-0,51	-0,15	1,00						
Eh	-0,26	-0,09	0,15	0,36	0,30	-0,28	-0,08	0,17	1,00					
CE	0,30	0,13	0,44	-0,17	-0,13	0,44	0,18	-0,14	-0,23	1,00				
Temp.	0,41	0,39	-0,21	-0,25	-0,72	0,36	0,07	-0,87	-0,20	0,05	1,00			
F	-0,51	0,13	-0,27	0,56	0,57	-0,75	-0,20	0,48	0,46	-0,47	-0,42	1,00		
Mn	0,44	0,24	0,10	-0,39	-0,58	0,48	0,27	-0,71	-0,03	0,09	0,70	-0,47	1,00	
Fe	0,17	-0,08	0,17	-0,58	-0,49	0,43	0,36	-0,44	-0,21	0,19	0,39	-0,64	0,62	1,00

Figura 27 - Matriz de correlação de Spearman associando alguns parâmetros analisados.

Apesar disso, para muitos autores é muito comum encontrar uma relação negativa do flúor com o cálcio e positiva com o sódio, indicando que há um aumento na concentração do flúor, de acordo com a possível adsorção do cálcio e evidência do sódio na água (SREEDEVI, 2006; APAMBIRE, 1997; DAVRAZ, 2008; MONDAL, 2014; KUNDU, 2001). No entanto, através da correlação realizada para as amostras da área não foi possível identificar a relação do flúor com o cálcio, mas sim com o magnésio, que pode estar direcionando um processo químico semelhante.

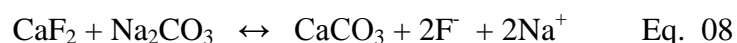
A partir dos resultados de DRX foi possível estimar a presença de minerais micáceos tanto no gnaiss da gruta (A5), quanto no granulito (A1) próximo ao poço Nilo Peçanha (P-10), podendo influenciar diretamente na liberação de fluoreto para água, como representada nas equações 06 e 07 de dissolução da biotita, encontrada no gnaiss e da muscovita encontrada no granulito, respectivamente.



Em campo foi possível perceber que a fonte primária de flúor no gnaíse da Gruta (P-09) consiste mesmo na biotita, pela identificação de manchas arroxeadas na parede da rocha, que é característico da hidrólise de minerais filossilicatados que podem possuir na sua estrutura cristalina o flúor.

No decorrer do tempo de residência da água na rocha, o flúor e o cálcio dissolvidos podem se ligar e formar fluorita (CaF_2). Além disso, os mesmos minerais, também podem contribuir para o aumento de Na^+ , Mg^{2+} e K^+ na solução (GUO et al., 2007). Os íons com mais afinidade também podem se ligar, formando outros minerais. Consequentemente a concentração de sódio no sistema aumenta, e é levado em solução. Assim com o passar do tempo ocorre a modificação da classificação da água para NaHCO_3 , processo este descrito por vários autores (KIM, 2005; CHAE et al., 2006; JACKS et al., 2005).

Segundo Davraz (2008) o aumento da concentração de sódio na água facilitaria a liberação do fluoreto novamente. Esse tipo de água favorece a dissolução da fluorita, que se torna uma fonte secundária de flúor na área. A reação com o carbonato de sódio (Na_2CO_3) ainda pode favorecer a precipitação de calcita (CaCO_3), como demonstra a Equação 08 a seguir (SREEDEVI, 2006; SAXENA; AHMED, 2001).



O processo descrito acima também pode ser observado através da modelagem e do DRX. A sugestão é que a fluorita possivelmente formada no P-09, a partir da hidrólise da biotita, se precipite na matriz aquífera e com o aumento da concentração de sódio no sistema, ela reaja rapidamente com o carbonato de sódio formando calcita. Como produto da reação ainda teria dissolvido o íon fluoreto e a disponibilidade do cátion sódio (Figura 28).

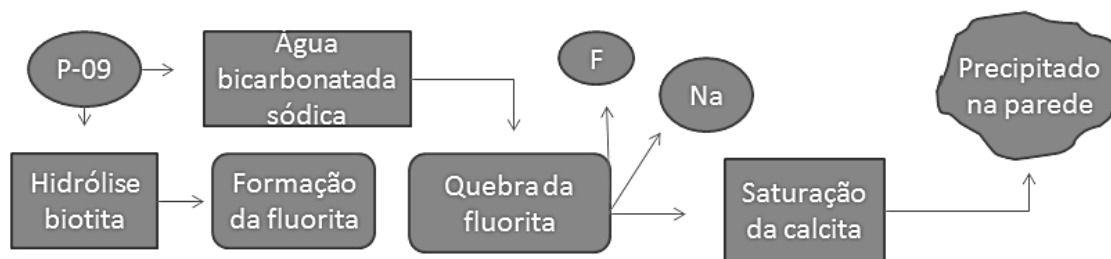


Figura 28 – Esquema descrito do processo de hidrólise da biotita, formação da fluorita e posteriormente sua quebra em contato com o bicarbonato de sódio, liberando os íons fluoreto e sódio na solução; e saturação da calcita na gruta (P-09).

Além disso, é possível observar na Figura 29, que há a saturação da calcita apenas no P-09 e não há saturação da fluorita ao mesmo tempo, indicando que o processo descrito anteriormente possa ter avançado a sua etapa final de precipitação da calcita na parede da gruta.

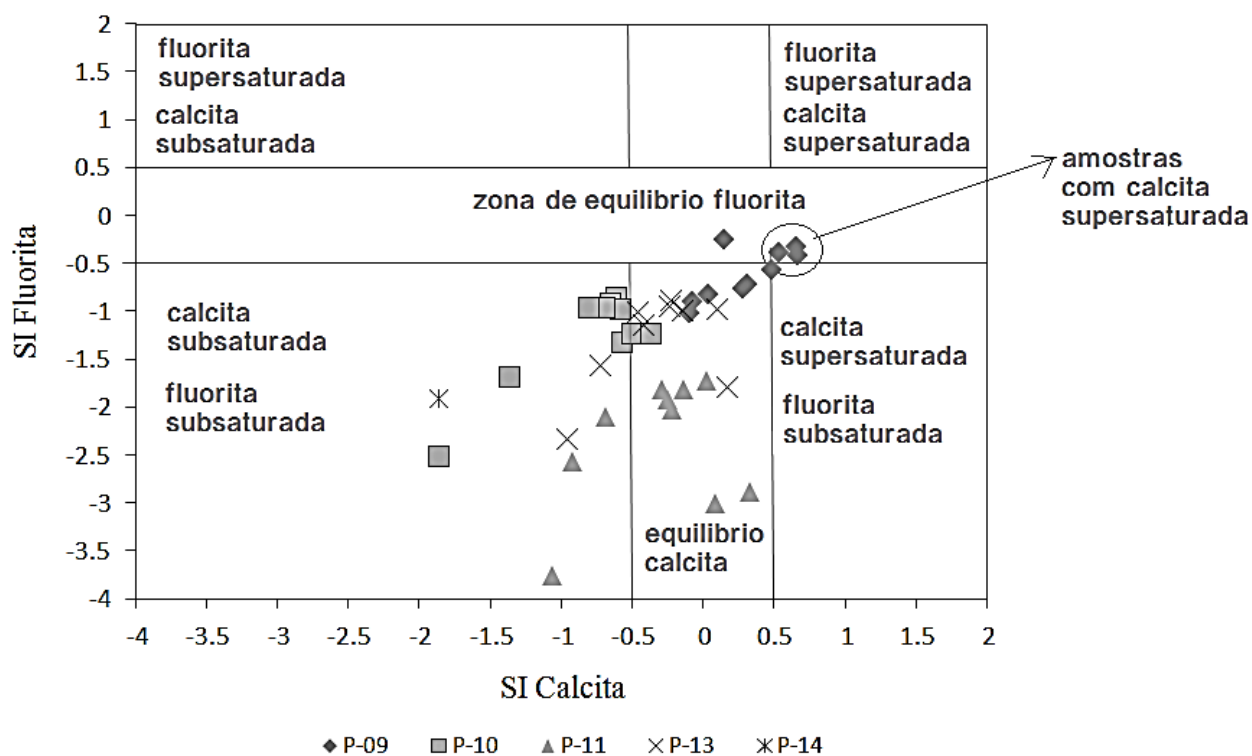


Figura 29 - Índice de Saturação da Fluorita com a Calcita.

7.6.2 Manganês

A ocorrência de manganês nas águas subterrâneas pode ser controlada por diversos fatores, principalmente pelos processos geoquímicos e microbiológicos. Rochas máficas, xistos e calcários são mais comuns nos processos que liberam manganês no ambiente (HOMONCIK, 2010).

As concentrações de manganês na área de estudo são altas principalmente nos poços P-10, P-11 e P-13, com maiores valores em abril/2015 (1,73 mg/L), em novembro/2014 (0,95 mg/L) e em agosto/2015 (1,56 mg/L) respectivamente. Os valores de manganês para as fontes sofrem uma leve redução nas suas concentrações, provavelmente devido ao processo decantação nos reservatórios.

Os valores de ferro na área são bem inferiores ao do manganês e isto não é muito comum de se encontrar. No entanto, o manganês é mais persistente na solução (Mn^{2+}), enquanto o ferro pode precipitar mais rápido, reduzindo sua concentração dissolvida (HEM, 1985). É possível verificar isso através da modelagem e do DRX, onde o ferro foi encontrado na forma de goetita e siderita, reduzindo consideravelmente a sua concentração no sistema.

O ambiente favorável à disponibilização de manganês na água na área de estudo pode ser observada através dos diagramas de Scarter (Figura 30). É possível identificar que as maiores concentrações se encontram em ambientes mais ácidos e reduzidos principalmente no P-10.

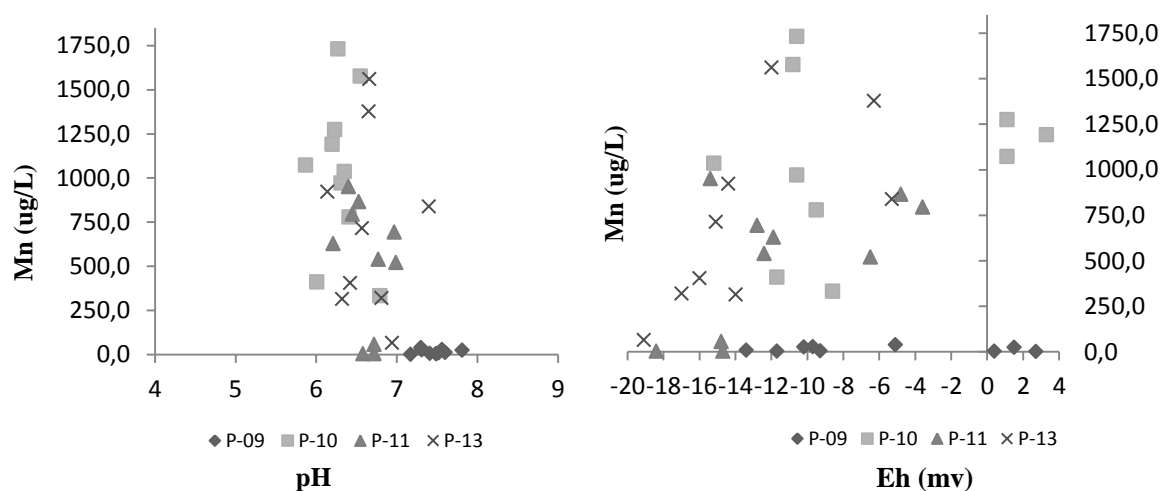


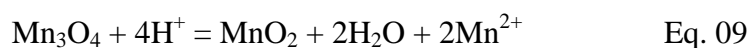
Figura 30 - Diagramas de Scarter para pH-Eh-Mn.

Na área de estudo também foi possível identificar a presença de óxidos de manganês nas rochas através de manchas escuras (Figura 31), características da ação intempérica desse elemento (HEM, 1985).



Figura 31 - Manchas escuras presente nas rochas em torno do Parque.

A equação 09 abaixo proposta por Hem (1985) pode demonstrar um tipo de processo químico que disponibilizaria o manganês na solução aquosa através do óxido de manganês da rocha. O íon H^+ é um fator importante para tal reação.



A redução de óxidos e hidróxidos de manganês para Mn^{2+} é facilmente encontrado em águas anóxicas, como no caso da área de estudo, podendo se manter dissolvido por muito tempo até sua saturação (FRANKLIN; MORSE, 1983).

Segundo Franklin e Morse (1983), o Mn^{2+} dissolvido na presença de altas concentrações de bicarbonato pode formar minerais carbonáticos como a rodocrosita ($MnCO_3$) e co-precipitar com a calcita ($CaCO_3$). É mostrada na equação 10 a formação da rodocrosita.



Através da modelagem e da Figura 32 realizado com os índices de saturação, foi possível identificar que existe a fase mineral da rodocrosita disposta em equilíbrio e supersaturada nas águas do Parque, principalmente no P-11 e P-13, que estão mais próximos da área com óxidos de manganês identificados na rocha e conseqüentemente mais próximos do dique de diabásio. Também foi possível observar que a precipitação da rodocrosita não está co-precipitando com a calcita, ou seja, são reações independentes e localmente diferentes.

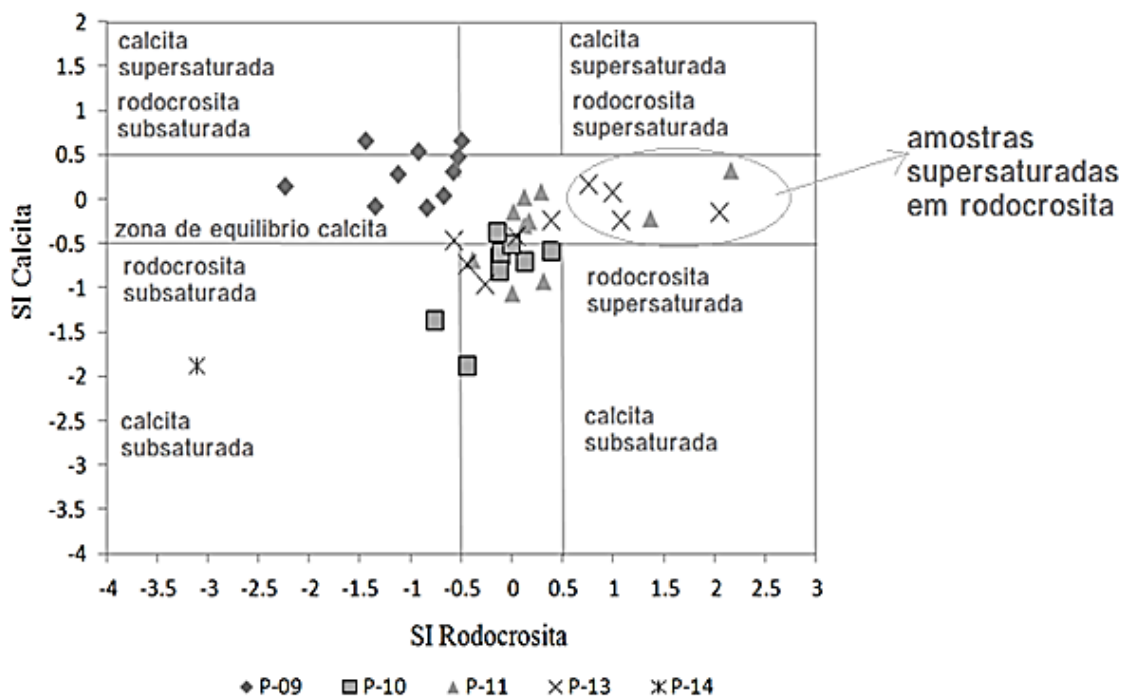


Figura 32 - Associação entre o SI da rodocrosita com o SI da calcita.

7.7 AVALIAÇÃO DE RISCO

7.7.1 Modelo do Cenário de Exposição para a área de estudo

O Modelo do Cenário de Exposição (MCE) traçado para o Parque Salutaris apresenta como fonte do flúor e do manganês os aquíferos fissurais, o caminho dos íons através do movimento da água no material geológico e define os receptores como as famílias que se alimentam da água do parque, que são coletadas a partir das fontes (Figura 33).

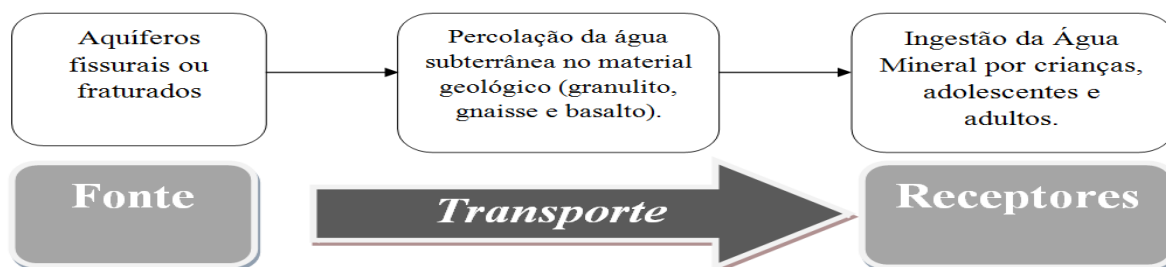


Figura 33 - Modelo do Cenário de Exposição à água mineral no Parque Salutaris.

Baseando-se no cálculo do risco apresentados no capítulo de Metodologia, os níveis de exposição ao flúor e ao manganês nas águas minerais do Parque Salutaris para diferentes grupos de indivíduos foram apresentados e discutidos a seguir.

Para apresentação das interpretações da toxicidade crônica de flúor e manganês dissolvidos nas referidas águas, a modelagem foi realizada baseando-se no consumo das águas das fontes (Cenário 1 - real) e dos poços (Cenário 2).

7.7.2 Cálculo do Risco ao Flúor

De acordo com a modelagem do risco, grupos de indivíduos do tipo bebês e infantes (Tabela 13 e Figura 34) estão expostos ao risco para a fonte Nilo Peçanha, causada devido à ingestão, em longo prazo de quantidades inadequadas de flúor. Os quocientes de risco (risco não carcinogênico) foram calculados baseando-se na dose de referência para risco crônico, estabelecida pela US.EPA de $60\mu\text{g}/\text{kg}\cdot\text{dia}$.

Tabela 13 - Cálculo do Risco para o Flúor**Quociente de Risco para Fluoreto - BEBÊS**

Cenário	ID	out/14	nov/14	dez/14	jan/15	fev/15	mar/15	abr/15	jun/15	jul/15	ago/15	média	mediana
1	P-10F- Nilo Peçanha	1,83	1,08	2,13	1,86	2,13	1,93	2,26	1,61	2,28	2,21	1,93	2,03
	P-11F- Maria Rita	0,62	0,19	0,73	1,02	0,33	0,74	0,74	0,20	0,34	0,75	0,57	0,68
	P-13F-Alexandre	-	-	0,71	0,51	0,69	0,42	0,76	0,25	0,75	0,76	0,61	0,70
2	P-10	1,85	0,93	2,12	1,39	2,01	1,59	2,03	1,31	1,66	2,05	1,69	1,75
	P-11	0,59	0,18	0,70	0,63	0,70	0,71	0,78	0,17	0,20	0,71	0,54	0,67
	P-13	-	0,70	1,61	1,80	1,65	1,03	1,73	1,60	0,84	2,09	1,45	1,61

Quociente de Risco para Fluoreto - INFANTES

Cenário	ID	out/14	nov/14	dez/14	jan/15	fev/15	mar/15	abr/15	jun/15	jul/15	ago/15	média	mediana
1	P-10F- Nilo Peçanha	0,92	0,54	1,07	0,94	1,07	0,97	1,14	0,81	1,15	1,11	0,97	1,02
	P-11F- Maria Rita	0,31	0,10	0,37	0,51	0,16	0,37	0,37	0,10	0,17	0,38	0,28	0,34
	P-13F-Alexandre	-	-	0,36	0,25	0,35	0,21	0,38	0,13	0,38	0,38	0,30	0,35
2	P-10	0,93	0,47	1,06	0,70	1,01	0,80	1,02	0,66	0,83	1,03	0,85	0,88
	P-11	0,30	0,09	0,35	0,32	0,35	0,36	0,39	0,08	0,10	0,36	0,27	0,33
	P-13	-	0,35	0,81	0,91	0,83	0,52	0,87	0,80	0,42	1,05	0,73	0,81

Quociente de Risco para Fluoreto - CRIANÇAS

Cenário	ID	out/14	nov/14	dez/14	jan/15	fev/15	mar/15	abr/15	jun/15	jul/15	ago/15	média	mediana
1	P-10F- Nilo Peçanha	0,53	0,31	0,61	0,53	0,61	0,55	0,65	0,46	0,65	0,63	0,55	0,58
	P-11F- Maria Rita	0,18	0,06	0,21	0,29	0,09	0,21	0,21	0,06	0,10	0,22	0,16	0,19
	P-13F-Alexandre	-	-	0,20	0,15	0,20	0,12	0,22	0,07	0,21	0,22	0,17	0,20
2	P-10	0,53	0,27	0,61	0,40	0,57	0,46	0,58	0,37	0,47	0,59	0,48	0,50
	P-11	0,17	0,05	0,20	0,18	0,20	0,20	0,22	0,05	0,06	0,20	0,15	0,19
	P-13	-	0,20	0,46	0,52	0,47	0,29	0,49	0,46	0,24	0,60	0,42	0,46

Quociente de Risco para Fluoreto - ADOLESCENTES

Cenário	ID	out/14	nov/14	dez/14	jan/15	fev/15	mar/15	abr/15	jun/15	jul/15	ago/15	média	mediana
1	P-10F- Nilo Peçanha	0,73	0,43	0,85	0,75	0,85	0,77	0,91	0,64	0,91	0,88	0,77	0,81
	P-11F- Maria Rita	0,25	0,08	0,29	0,41	0,13	0,30	0,30	0,08	0,14	0,30	0,23	0,27
	P-13F-Alexandre	-	-	0,28	0,20	0,28	0,17	0,30	0,10	0,30	0,31	0,24	0,28
2	P-10	0,74	0,37	0,85	0,55	0,80	0,64	0,81	0,52	0,66	0,82	0,68	0,70
	P-11	0,24	0,07	0,28	0,25	0,28	0,28	0,31	0,07	0,08	0,28	0,21	0,27
	P-13	-	0,28	0,65	0,72	0,66	0,41	0,69	0,64	0,34	0,84	0,58	0,65

Quociente de Risco para Fluoreto - ADULTOS

Cenário	ID	out/14	nov/14	dez/14	jan/15	fev/15	mar/15	abr/15	jun/15	jul/15	ago/15	média	mediana
1	P-10F- Nilo Peçanha	0,61	0,36	0,71	0,62	0,71	0,65	0,76	0,54	0,76	0,74	0,65	0,68
	P-11F- Maria Rita	0,21	0,07	0,25	0,34	0,11	0,25	0,25	0,07	0,11	0,25	0,19	0,23
	P-13F-Alex. Abraão	-	-	0,24	0,17	0,23	0,14	0,25	0,08	0,25	0,26	0,20	0,24
2	P-10	0,62	0,31	0,71	0,46	0,67	0,53	0,68	0,44	0,56	0,69	0,57	0,59
	P-11	0,20	0,06	0,23	0,21	0,23	0,24	0,26	0,06	0,07	0,24	0,18	0,22
	P-13	-	0,23	0,54	0,60	0,55	0,34	0,58	0,54	0,28	0,70	0,49	0,54

Após o cálculo da exposição ao fluoreto para ingestão das águas minerais no cenário real, o valor mais alto da dose foi observado para a fonte Nilo Peçanha (julho/2015), considerando o grupo de indivíduos do tipo bebês e compreendeu 136,7 µg/kg.dia. Nenhuma amostra apresentou um nível de exposição por consumo de água acima da dose aguda definida pela WHO (2011) que é de 1000 µg/kg.dia.

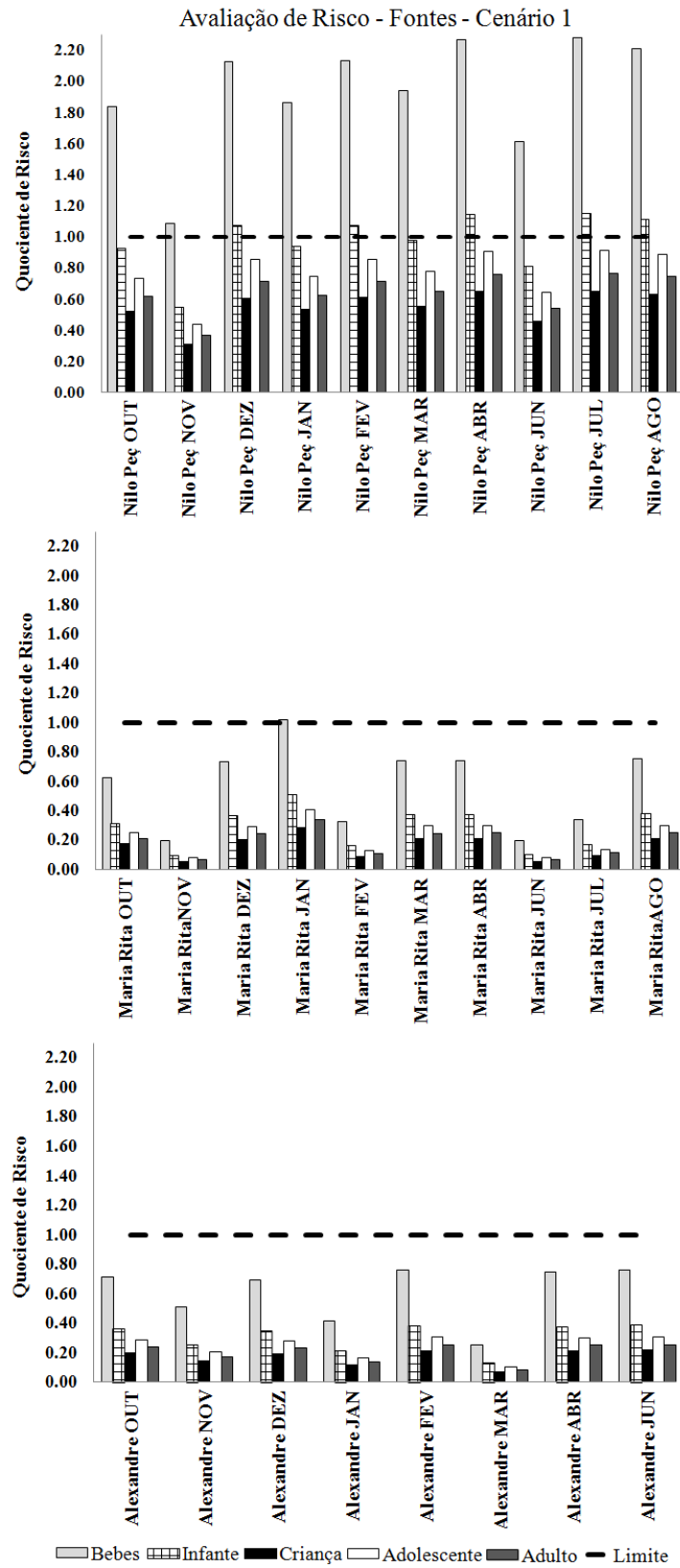


Figura 34 - Quociente de Risco para consumo de água das fontes do Parque Salutaris, considerando como SQI flúor (Cenário 1).

Na fase de vida infantil, o crescimento do esqueleto e o desenvolvimento dos dentes são cruciais para a formação dos indivíduos e o excesso do flúor nesses tecidos podem gerar fluoroses. Além disso, estudos consideram que a maior deposição nos tecidos calcificados (ossos, dentes) é observada nas fases da infância (CSHPF, 1995; AFSSET, 2010; GUISSOUMA; TARHOUNI, 2015), ou seja, a maior fixação de elementos com afinidade em tecidos mineralizados, como o flúor, é observado nos primeiros anos de vida.

Merece destaque a água consumida da fonte Nilo Peçanha, que possui as maiores concentrações do íon fluoreto para o Cenário 1 – real, com doses acima de 60 µg/kg.dia (dose de referência) para bebês, que indicam risco crônico, quociente de risco acima de 1,00, para todos os meses de coleta, ao longo do período amostral.

A média e mediana do risco para a fonte Nilo Peçanha, considerando esse grupo de indivíduos foi respectivamente 1,93 e 2,03. Baseando-se no cálculo da mediana para apontar a dose representativa de flúor desse grupo, a dose ingerida, a partir dessa fonte é o dobro da recomendada para bebês, sendo de 121,8 µg/kg.dia. Pesquisas realizadas pela Health Canada (1997) e US.EPA (2003) estimam que a ingestão diária de 122 µg/kg.dia de flúor pode ocasionar fluorose dentária em crianças de até 26 meses.

Ainda para a fonte Nilo Peçanha foi verificado risco para o grupo de indivíduo infantis (1 a 3 anos de idade) para 5 dos 10 meses amostrados, com média e mediana respectivas do quociente de risco com valores de 0,97 e 1,02, merecendo recomendações e cuidados quanto a ingestão desse tipo de água também para crianças de até 36 meses.

Para os demais grupos de indivíduos consumidores (criança, adolescente e adulto), os quocientes de riscos apresentaram-se abaixo do limite, ou seja, abaixo de 1,00 indicando que as doses ingeridas por esses grupos de pessoas são menores que o padrão utilizado neste estudo e, portanto, não indica risco tóxico individual a saúde desses receptores. Vale ressaltar que segundo alguns autores, a ingestão de flúor em concentrações limitadas a até 1mg/L podem até contribuir para o aumento da densidade óssea desses indivíduos (DEMOS et al., 2001; LEMOS JÚNIOR; LEMOS, 2009).

Quanto ao Cenário 2, mesmo não havendo um consumo direto das águas dos poços no Parque Salutaris, há que se considerar a importância da modelagem dessa

situação uma vez verificado que flúor dissolvido possui origem natural na região. A importância da apresentação desse cenário se dá tendo em vista a possibilidade de exploração de poços e/ou nascentes nos arredores da área de estudos, a partir de águas subterrâneas que integrem os sistemas aquíferos fissurais em questão.

Para o Cenário 2, a ingestão de águas dos poços do P-10 e P-13, considerando o grupo de indivíduos bebês apresentaram quocientes de risco acima de 1 (Figura 35). As medianas das doses representativas dos poços P-10 e P13 para ingestão de flúor por bebês foram respectivamente 105,5 $\mu\text{g}/\text{kg}\cdot\text{dia}$ e 97 $\mu\text{g}/\text{kg}\cdot\text{dia}$.

No P-10, a dose de ingestão ultrapassou a dose de referência para infantes em 4 das 10 campanhas realizadas, sendo que a dose representativa calculada para esses indivíduos foi de 52,9 $\mu\text{g}/\text{kg}\cdot\text{dia}$, abaixo da dose de referência da US.EPA. Para outros grupos de indivíduos consumidores (criança, adolescente e adulto), os riscos a exposição pelo flúor apresentaram-se abaixo do quociente de risco.

Estima-se um processo de redução das concentrações de fluoreto em função do armazenamento das águas do P-13, derivando na posterior distribuição por fontanário como responsável pela diminuição significativa do risco na fonte Alexandre Abraão (P-13F). Essa redução do risco não ocorre nas outras fontes, sendo possível perceber, inclusive, um aumento das concentrações e conseqüentemente do risco para o consumo de flúor dissolvido na fonte Nilo Peçanha em relação ao P-10. Estima-se que processos químicos ocorram durante o processo de decantação dessas águas nos reservatórios, alterando as concentrações de flúor.

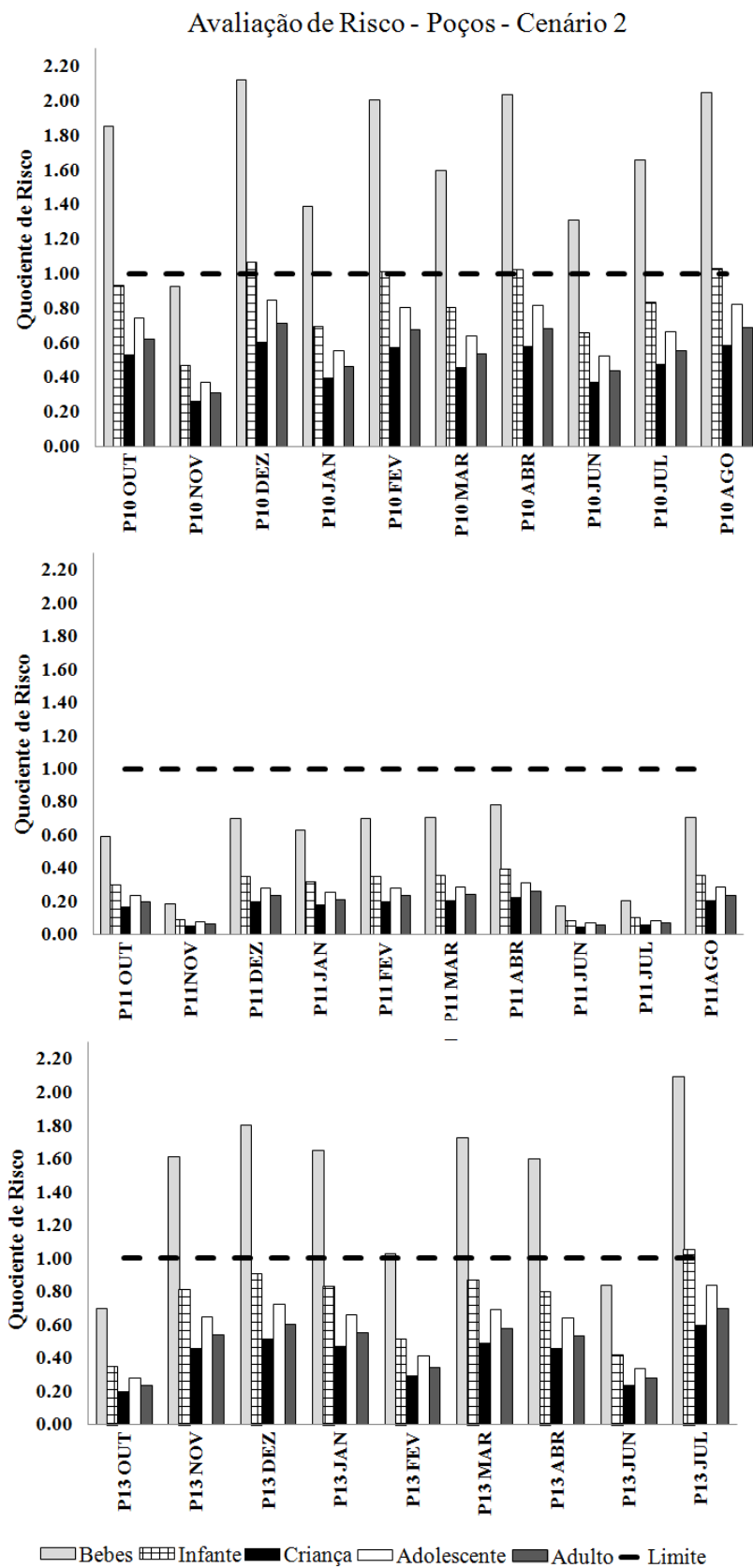


Figura 35 - Quociente de Risco para consumo de água dos poços do Parque Salutaris considerando como SQI flúor (Cenário 2).

7.7.3 Cálculo do Risco ao Manganês

A Tabela 14 apresenta o Quociente de Risco para o manganês de acordo com cada receptor estipulado, não sendo identificados riscos individuais para nenhum dos receptores modelados a partir desse SQI.

Tabela 14 - Cálculo do Risco para o Manganês

Quociente de Risco para Manganês - BEBÊS

Cenário	ID	out/14	nov/14	dez/14	jan/15	fev/15	mar/15	abr/15	jun/15	jul/15	ago/15	média	mediana
1	P-10F- Nilo Peçanha	0,60	0,27	0,00	0,00	0,02	0,33	0,08	0,10	0,00	0,07	0,15	0,08
	P-11F – Maria Rita	0,23	0,10	0,06	0,06	0,02	0,03	0,11	0,03	0,02	0,04	0,07	0,05
	P-13F-Alex.Abraão	-	-	0,09	0,03	0,14	0,05	0,11	0,00	0,01	0,05	0,06	0,05
2	P-10	0,73	0,61	0,56	0,23	0,45	0,90	0,99	0,59	0,19	0,68	0,59	0,60
	P-11	0,46	0,54	0,36	0,03	0,31	0,40	0,30	0,50	0,29	0,53	0,37	0,38
	P-13	-	0,53	0,18	0,18	0,04	0,23	0,41	0,89	0,48	0,79	0,41	0,41

Quociente de Risco para Manganês - INFANTES

Cenário	ID	out/14	nov/14	dez/14	jan/15	fev/15	mar/15	abr/15	jun/15	jul/15	ago/15	média	mediana
1	P-10F- Nilo Peçanha	0,34	0,15	0,00	0,00	0,01	0,19	0,05	0,06	0,00	0,04	0,08	0,04
	P-11F – Maria Rita	0,13	0,06	0,03	0,03	0,01	0,02	0,06	0,02	0,01	0,02	0,04	0,03
	P-13F-Alex.Abraão	-	-	0,05	0,02	0,08	0,03	0,06	0,00	0,00	0,03	0,03	0,03
2	P-10	0,41	0,35	0,31	0,13	0,25	0,51	0,56	0,33	0,11	0,38	0,33	0,34
	P-11	0,26	0,31	0,20	0,02	0,17	0,22	0,17	0,28	0,16	0,30	0,21	0,21
	P-13	-	0,30	0,10	0,10	0,02	0,13	0,23	0,50	0,27	0,44	0,23	0,23

Quociente de Risco para Manganês - CRIANÇAS

Cenário	ID	out/14	nov/14	dez/14	jan/15	fev/15	mar/15	abr/15	jun/15	jul/15	ago/15	média	mediana
1	P-10F- Nilo Peçanha	0,20	0,09	0,00	0,00	0,01	0,11	0,03	0,04	0,00	0,03	0,05	0,03
	P-11F – Maria Rita	0,08	0,04	0,02	0,02	0,01	0,01	0,04	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02
	P-13F-Alex.Abraão	-	-	0,03	0,01	0,05	0,02	0,04	0,00	0,21	0,02	0,02	0,02
2	P-10	0,25	0,21	0,19	0,08	0,15	0,31	0,34	0,20	0,07	0,23	0,20	0,21
	P-11	0,16	0,19	0,12	0,01	0,11	0,14	0,10	0,17	0,10	0,18	0,13	0,13
	P-13	-	0,18	0,06	0,06	0,01	0,08	0,14	0,31	0,16	0,27	0,14	0,14

(Continuação)

Quociente de Risco para Manganês - ADOLESCENTES

Cenário	ID	out/14	nov/14	dez/14	jan/15	fev/15	mar/15	abr/15	jun/15	jul/15	ago/15	média	mediana
1	P-10F- Nilo Peçanha	0,29	0,13	0,00	0,00	0,01	0,16	0,04	0,05	0,00	0,04	0,07	0,04
	P-11F – Maria Rita	0,11	0,05	0,03	0,03	0,01	0,01	0,05	0,01	0,01	0,02	0,03	0,02
	P-13F-Alex.Abraão	-	-	0,04	0,01	0,07	0,29	0,05	0,00	0,00	0,02	0,03	0,02
2	P-10	0,35	0,29	0,27	0,11	0,21	0,43	0,48	0,28	0,09	0,33	0,28	0,29
	P-11	0,22	0,26	0,17	0,02	0,15	0,19	0,14	0,24	0,14	0,25	0,18	0,18
	P-13	-	0,25	0,09	0,09	0,02	0,11	0,20	0,43	0,23	0,38	0,20	0,20

Quociente de Risco para Fluoreto - ADULTOS

Cenário	ID	out/14	nov/14	dez/14	jan/15	fev/15	mar/15	abr/15	jun/15	jul/15	ago/15	média	mediana
1	P-10F- Nilo Peçanha	0,24	0,11	0,00	0,00	0,01	0,13	0,03	0,04	0,00	0,03	0,06	0,03
	P-11F – Maria Rita	0,09	0,04	0,02	0,02	0,01	0,01	0,04	0,01	0,01	0,02	0,03	0,02
	P-13F-Alex.Abraão	-	-	0,03	0,01	0,06	0,02	0,05	0,00	0,00	0,02	0,02	0,02
2	P-10	0,29	0,24	0,22	0,09	0,18	0,36	0,39	0,24	0,08	0,27	0,24	0,24
	P-11	0,18	0,22	0,14	0,01	0,12	0,16	0,12	0,20	0,11	0,21	0,15	0,15
	P-13	-	0,21	0,07	0,07	0,01	0,09	0,16	0,36	0,19	0,31	0,16	0,16

8 CONCLUSÕES

O Parque Salutaris é considerado uma área de preservação ambiental e suas águas minerais consistem em um recurso natural muito valorizado pela população local, que é explorado para consumo humano desde 1887. A ocupação urbana intensificada nas últimas décadas nos arredores do parque ainda não comprometeu a qualidade de suas águas, entretanto, não há um plano de proteção dessas captações, aumentando o risco de impactos antropogênicos futuros.

A diversidade litológica compete às águas minerais do Parque Salutaris características hidroquímicas distintas. Assim sendo, águas bicarbonatadas sódicas são identificadas no poço Nilo Peçanha e na água subterrânea da gruta em função dos aquíferos fissurais granulítico e gnáissico. A água bicarbonatada magnesiana que ocorre no poço Maria Rita está sob influência do dique de diabásio.

O período de seca concentrou os maiores somatórios de íons dissolvidos, indicando que a mineralização das águas ocorre com maior relevância nas épocas secas em função de um maior tempo de residência das águas nos aquíferos. No período chuvoso observam-se somatórios menores para os íons dissolvidos, indicativos de maior diluição.

Através de análises hidrogeoquímicas foi possível constatar que o manganês, ferro e flúor identificados em concentrações acima do padrão de potabilidade nas águas minerais possuem origens naturais, ou seja, consistem em produtos do intemperismo químico das rochas.

Para as concentrações de fluoreto na água, podemos concluir que existem dois tipos de fonte primária; a dissolução da biotita no gnaisse (área da gruta) e da muscovita no granulito, próximo ao poço Nilo Peçanha, locais onde foram encontrados valores acima ou muito próximos do limite máximo permitido pela legislação.

A ocorrência de concentrações de manganês acima do máximo permitido legalmente, na maioria dos pontos amostrados, teria origem a partir de óxidos de manganês presentes nas rochas no entorno do parque, que disponibiliza a espécie na forma de Mn^{2+} . Através do DRX não foi possível identificar tais minerais, pois a presença de material amorfo nas amostras de solo pode ter mascarado tal informação.

Os resultados obtidos pelo PHREEQC em relação aos índices de saturação mostram que principalmente as espécies minerais carbonáticas (calcita, dolomita, siderita, rodocrosita) estão em equilíbrio nas águas minerais e que os argilominerais (ilita, caulinita) e os óxidos (gibbsita, goetita, hematita) possuem uma tendência a se precipitarem.

Os minerais secundários, identificados através do DRX, estão de acordo com a modelagem no PHREEQC, sendo encontrados principalmente a caulinita, gibbsita, goethita, calcita e clorita nos materiais geológicos analisados.

Normalmente, o grupo de indivíduos mais fragilizado em relação ao consumo de flúor consiste nas crianças, tendo em vista o processo de formação e crescimento dos tecidos mineralizados para essa etapa da vida, associado à afinidade do flúor em se acumular nesses tecidos, conforme apresentado no estudo de caso de consumo para a água da fonte Nilo Peçanha no Parque Salutaris.

9 REFERÊNCIAS

ABAS – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS. **Águas subterrâneas, o que são?** Disponível em: <<http://www.abas.org/educacao.php>>. Acesso em: abril 2016.

AFSSET. **Valeurs toxicologiques de référence (VTR) rapport Guide d'élaboration de VTR.** Maisons-Alfort Cedex, 2010. Disponível em: <<https://www.anses.fr/fr/system/files/VTR2012SA0275Ra.pdf>>. Acesso em: dez. 2015.

ALBERS, A. P. F. et al. Um método simples de caracterização de Argilominerais por difração de raios X. **Cerâmica**, v. 48, n. 305, p. 34-37, 2002.

ALMEIDA, F. F. M. Relações tectônicas das rochas alcalinas mesozóicas da região meridional da plataforma sul-americana. **Rev. Bras. Geociências**, v. 13, n. 3, p. 139-158, 1983.

ALMEIDA, F. F. M.; HASUI, Y. O embasamento da Plataforma Sul Americana. In: ALMEIDA, F. F. M.; HASUI, Y. (Coords.). **O Pré-cambriano do Brasil**. São Paulo: Ed. Edgard Blucher, 1984. p. 1-5.

ANA – AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS. **Panorama da Qualidade das águas subterrâneas no Brasil**. Brasília, DF, 2005. (Cadernos de Recursos Hídricos).

ANDREAZZINI, M. J.; FIGUEIREDO, B. R.; LICHT, O. A. B. **Geoquímica do flúor em águas e sedimentos fluviais da região de Cerro Azul, estado do Paraná: definição de áreas de risco para consumo humano**. Rio de Janeiro: CPRM, [19--]. p. 118-125. Disponível em: <http://www.cprm.gov.br/publique/media/geo_med18.pdf>. Acesso em: jul. 2015.

APAMBIRE, W. B.; BOYLE, D. R.; MICHEL, F. A. Geochemistry, genesis and health implications of fluoriferous groundwaters in the upper regions of Ghana. **Environmental Geology**, v. 33, p. 13-24, 1997.

APPELO, C. A. J.; POSTMA, D. **Geochemistry, groundwater and pollution**. Leiden: A.A. Balkema, 2005. 558 p.

AQUACHEM - AQUEOUS GEOCHEMICAL DATA ANALYSIS AND PLOTTING. Versão 3.7.42. Waterloo, Canadá: Waterloo Hydrogeologic, 1997.

BARISON, M. R. **Estudo Hidrogeoquímico da Porção Meridional do Sistema Aquífero Bauru no Estado de São Paulo**. Rio Claro, 2003. 153 f. Tese (Doutorado em Geociências) – Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, São Paulo, 2003.

BERTOLO, R.; HIRATA, R.; FERNANDES, A. Hidrogeoquímica das águas minerais envasadas do Brasil. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 37, n. 3, p. 515-529, 2007.

BRASIL. Decreto-lei n. 7.841, de 8 de agosto de 1945. Código de águas minerais. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 20 ago. 1945. Seção 1, p. 13689.

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria nº 2914, de 12 de dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo

humano e seu padrão de potabilidade. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, n. 239, 14 dez. 2011. Seção 1, p 39 - 46.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Resolução CONAMA n° 420, de 28 de dezembro de 2009. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, n. 249, 30 dez. 2009b. p. 81-84.

BRINDLEY, G. W.; BROWN, G. (Eds.). **Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification**. London: Mineralogical Society, 1980. 495 p.

CARNEIRO, F. A. **Modelagem Hidrogeoquímica do Sistema Aquífero Pelito-Carbonático Existente no CNPMS da Embrapa Sete Lagoas/MG – Brasil**. Belo Horizonte, 2013. 338 f. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio ambiente e Recursos Hídricos) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Minas Gerais, 2013.

CEIVAP- COMITÊ PARA INTEGRAÇÃO DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO PARAÍBA DO SUL. **Plano de Recursos Hídricos da Bacia do Rio Paraíba do Sul** **Resumo**: Caderno de Ações Área de Atuação do Piabanha. Resende: AGEVAP, 2006. (Anexo 4 do Relatório Contratual R-10).

CESAR, R. et al. Distribuição de mercúrio, cobre, chumbo, zinco e níquel em sedimentos de corrente da bacia do rio Piabanha, Estado do Rio de Janeiro. **Geochimica Brasiliensis**, Ouro Preto, v. 25, n. 1, p. 35–45, 2011.

CETESB – COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. Amostragem e monitoramento das águas subterrâneas – Norma CETESB, 1988. In: _____. **Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas**. São Paulo, 1988. 32 p.

CETESB – COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Relatório de qualidade das águas subterrâneas no Estado de São Paulo 2001 – 2003**. São Paulo, 2004.

CHAE, T. G. et al. Hydrogeochemistry of sodium-bicarbonate type bedrock groundwater in the Pocheon spa area, South Korea: water-rock interaction and hydrologic mixing. **Journal of Hydrology**, v. 312, n. 1-4, p. 326–343, 2006.

CHILTON, P. J.; SMITH-CARINGTON, A. K. Characteristics of the weathered basement aquifer in Malawi in relation to rural water-supplies. **IAHS Publication**, Wallingford, n. 144, p.57-72, 1984.

CORDANI, U. G.; SATO, K.; TEIXEIRA, W.; TASSINARI, C. G.; BASEI, M. A. S. Crustal Evolution of the South American Platform. In: CORDANI, U. G.; MILANI, E. J.; THOMAZ FILHO, A.; CAMPOS, D. A. (Eds.). **Tectonic Evolution of South America**. Rio de Janeiro: [s.n.], 2000. p. 19-40.

CORVAL, A.; MIRANDA, A. W. A.; TAPAJÓS, T. **Modelos geodinâmicos para o segmento central da Faixa Ribeira e de reativação da porção meridional da Plataforma Sul-Americana no Cretáceo Inferior**. [S.l.: s.n.], 2014.

CPRM – COMPANHIA DE PESQUISA DE RECURSOS MINERAIS – SERVIÇO GEOLÓGICO DO BRASIL. **Geologia do Estado do Rio de Janeiro**: Texto explicativo do Mapa Geológico do Estado do Rio de Janeiro. Brasília, DF: MME, 2001. 1 CD-ROM. (Programas Levantamentos Geológicos Básicos do Brasil).

CRUZ, I. F. D. **Geoquímica do flúor dissolvido nas águas minerais do Parque Salutaris, Paraíba do Sul, RJ**. Seropédica, 2014. 50 f. Tese (Doutorado) - Instituto Três Rios, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, Rio de Janeiro, 2014.

CUSTODIO, E.; LLAMAS, M. R. **Hidrología subterranean**. Barcelona: Ediciones Omega, 1983. 2 v.

DANTAS, M. E.; SHINZATO, E.; MEDINA, A. I. M.; SILVA, C. R.; PIMENTEL, J.; LUMBRERAS, J. F.; CALDERANO, S. B.; CARVALHO-FILHO, A. **Diagnóstico geoambiental do estado do Rio de Janeiro**. Brasília: CPRM, 2001. Disponível em <http://www.cprm.gov.br/publique/media/artigo_geoambientalRJ.pdf>. Acesso em: abril 2016.

DAVIS, S. N. Porosity and permeability of natural materials. In: DEWEIST, R. J. M. **Flow through porous media**. New York: Academic Press, 1969. p. 54-89.

DAVRAZ, A.; SENER, E.; SENER, S. Temporal variations of fluoride concentration in Isparta public water system and health impact assessment (SW-Turkey). **Environ Geol.**, v. 56, p. 159–170, 2008.

DEMOS, L. L.; KAZDA, H.; CICUTTINI, F. M.; SINCLAIR, M. I.; FAIRLEY, C. K. Water fluoridation, osteoporosis, fractures – recent developments. **Australian Dental Journal**, v. 46, n. 2, p. 80-87, 2001.

DESBARATS, A. J. On elevated fluoride and boron concentrations in groundwaters associated with the Lake Saint-Martin impact structure, Manitoba. **Applied Geochemistry**, v. 24, p. 915-927, 2009.

DEUTSCH, W. J. **Groundwater Geochemistry: fundamentals and applications to contamination**. Florida: Lewis Publishers – CRC Press LLC, 1997. 221 p.

DINIZ, L. G. **O flúor nas águas subterrâneas do estado de Minas Gerais**. Belo Horizonte, 2006. 142 f. Tese (Mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2006.

DNPM - DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL. **Águas Minerais do Brasil**: Distribuição, Classificação e Importância Econômica. Brasília, DF, 2004. 135 p.

DREVER, J. I. **The Geochemistry of Natural Waters: Surface and Groundwater Environments**. New Jersey, USA: Prentice-Hall, 1997. 436 p.

DRM - DEPARTAMENTO DE RECURSOS MINERAIS / GEOMITEC. **Projeto Carta Geológica do Estado do Rio de Janeiro - RJ**. Escala 1:50.000. Rio de Janeiro, 1978.

EMBRAPA SOLOS. Agencia Embrapa de informação tecnológica. **Características dos solos.** Rio de Janeiro, 2014. Disponível em: <<http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/>>. Acesso em: fev. 2014.

EPA – UNITED STATES OF ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Edition of the drinking water standards and health advisories, EPA 822-S-12-001.** Washington: Office of Water US Environmental Protection Agency, 2012.

EPA – UNITED STATES OF ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Public Health Global for Fluoride in Drinking Water. Pesticide and Environmental Toxicology.** Washington: Office of Environmental Health Hazard Assessment, California Environmental Protection Agency, December 1997.

EZAKI, S. **Hidrogeoquímica dos aquíferos Tubarão e Cristalino na região de Salto (SP).** São Paulo, 2011. 180 f. Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

FCPS – FUNDAÇÃO CULTURAL DE PARAÍBA DO SUL. **Dados Históricos sobre o Parque das Águas Minerais Salutaris.** Rio de Janeiro, 2012. 17 p.

FEITOSA, F. A. C.; JOÃO, M. F.; FEITOSA, E. C.; DEMETRIO, J. G. **Hidrogeologia: Conceitos e Aplicações.** 3 ed. rev. e ampl. Rio de Janeiro: CPRM; LABHID, 2008. 812 p.

FENZL, N. **Introdução à Hidrogeoquímica.** Paraná: UFPA, 1988. v. 1, 179 p.

FETTER, C. W. **Applied Hydrogeology.** 4th ed. [S. l.]: Publisher Pearson, 2001. 598 p.

GOLDICH, S. S. A Study in Rock-Weathering. **Journal of Geology**, v. 46, p. 17-58, 1938.

GOMES, O. V. de O. et al. Caracterização hidrogeoquímica preliminar das águas do Parque Salutaris, Paraíba do Sul – RJ. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA, 14., 2013, Diamantina, MG. **Anais...** Diamantina, MG: SBG, 2013.

GOMES, O. V. de O. **Hidrogeoquímica dos aquíferos da Bacia Sedimentar do Macacu – Itaboraí, RJ.** Niterói, 2012. 244 f. Tese (Doutorado em Geociências – Geoquímica Ambiental) - Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2012.

GRASSHOFF, K.; EHRHARDT, M.; KREMLING, K. **Methods of seawater analysis.** Weinheim: Verlag Chemie, 1983.

GUISSOUMA, W.; TARHOUNI, J. Fluoride in Tunisian Drinking Tap Water. **Journal of Water Resource and Protection**, v. 7, p. 860-870, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.4236/jwarp.2015.711070>>. Acesso em: jan. 2016.

GUO, Q.; WANG, Y.; MA, T.; MA, R. Geochemical processes controlling the elevated fluoride concentrations in groundwaters of the Taiyuan Basin, Northern China. **Journal Geochemical Exploration**, v. 93, n. 1, p. 1–12, 2007.

GUPTA, S. K.; DESHPANDE, R. D.; AGARWAL, M.; RAVAL, B. R. Origin of high fluoride in groundwater in the North Gujarat-Cambay region in India. **Hydrogeology Journal**, v. 13, p. 596–605, 2005.

HEALTH CANADA. **Documentation pour la qualité de l'eau potable au Canada-Documentation à l'appui-Le fluorure**. [S.l.: s.n.], 1997.

HEILBRON, M.; ALMEIDA, J. C. H.; SILVA, L. G. E.; PALERMO, N.; TUPINAMBÁ, M.; DUARTE, B. P.; VALLADARES, C.; RAMOS, R.; SANSON, M.; GUEDES, E.; GONTIJO, A.; NOGUEIRA, J. R.; VALERIANO, C.; RIBEIRO, A.; RAGATKY. **Geologia da Folha Volta Redonda- SF.23-Z-A-V, Escala 1:100.000. :** Nota Explicativa Integrada com Santa Rita do Jacutinga, Barra do Piraí, Angra dos Reis - Rio de Janeiro/São Paulo. Brasília; Rio de Janeiro: CPRM; UERJ, 2007.

HEILBRON, M.; MACHADO, N. Timing of terrane accretion in the Neoproterozoic Eopaleozoic Ribeira orogen (SE Brazil). **Precambrian Research**, v. 125, p. 87-112, 2003.

HEILBRON, M.; MOHRIAK, W.; VALERIANO, C. M.; MILANI, E.; ALMEIDA, J. C. H.; TUPINAMBÁ, M. From collision to extension: the roots of the south-eastern continental margin of Brazil. In: TALWANI, M.; MOHRIAK, W. (Eds.). **Atlantic Rifts and Continental Margins**. [S.l.]: American Geophysical Union, 2000. p. 1-34. (Geophysical Monograph Series, 115).

HEILBRON, M.; VALERIANO, C. M.; ALMEIDA, J. C. H.; TUPINAMBÁ, M. A. Megassinforma do Paraíba do Sul e sua implicação na compartimentação tectônica do setor central da Faixa Ribeira. In: SIMPÓSIO DE GEOLOGIA SUDESTE, 2., 1991, São Paulo. **Anais...** São Paulo: SBG, 1991. p. 519-527.

HEM, J. D. **Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water**. USA: Geological Survey Water-supply, 1985. 254 p.

HISCOCK, K. **Hydrogeology: Principles and Practice**. Malden, MA: Blackwell Scientific, 2005. 406 p.

JACKS, G.; BHATTACHARYA, P.; CHAUDHARY, V.; SINGH, K. P. Controls on the genesis of some high-fluoride groundwater in India. **Applied Geochemistry**, n. 20, p. 221–228, 2005.

JARDIM, W. F. Medição e interpretação de valores do potencial redox (eh) em matrizes ambientais. **Quim. Nova**, v. 37, n. 7, p. 1233-1235, 2014.

KLEIN, C.; DUTROW, B. **Manual de ciência dos minerais**. 23. ed. Porto Alegre: Bookman, 2012. 724 p.

KLEIN, C.; HURLBUT, C. S. **Manual of Mineralogy (after James Dana)**. USA: John Wiley & Sons, 1997. 681 p.

KÖPPEN, W. **Grundriss der Klimakunde**. Berlin: Walter de Gruyter, 1948. 390 p.

KOVALEVSKY, V. S.; KRUSEMAN, G. P.; RUSHTON, K. R. **Groundwater studies: An international guide for hydrogeological investigations**. Paris: UNESCO, 2004. 430 p.

KRAUSKOPF, K. B. **Introdução a Geoquímica**. São Paulo: Editora da USP, 1972. 214 p.

KUNDU, N.; PANIGRAHI, M. K.; TRIPATHY, S.; MUNSHI, S.; POWELL, M. A.; HART, B. R. Geochemical appraisal of fluoride contamination of groundwater in the Nayagarh District of Orissa, India. **Environmental Geology**, n. 41, p. 451–460, 2001.

LACHASSAGNE, P.; WYNS, R.; BERARD, P. et al. Exploitation of high-yields in hardrock aquifers: Downscaling methodology combining GIS and multicriteria analysis to delineate field prospecting zones. **Ground Water**, Westerville, EUA, v. 39, n. 4, p. 568-581, 2001.

LECOMTE, K. L.; PASQUINI, A. I.; DEPETRIS, P. J. Mineral Weathering in a Semiarid Mountain River: Its assessment through PHREEQC inverse modeling. **Aquat. Geochem.**, v. 11, n. 2, p. 173-194, 2005.

LEMOS JÚNIOR, H. P.; LEMOS, A. L. A. Flúor: cáries, densidade mineral óssea e fraturas. **Diagn Tratamento**, v. 14, n. 2, p. 74-5, 2009.

LEPSCH, I. F. **Formação e conservação dos solos**. São Paulo: Editora Oficina de Textos, 2010. 216 p.

LIMA, P. A. et al. Análise comparativa das concentrações de elementos-traço dissolvidos nas águas minerais do Parque Salutaris (RJ) com o Padrão de Potabilidade MS 2.914/2011. In: SIMPÓSIO DE GESTÃO AMBIENTAL E BIODIVERSIDADE, 2013, Três Rios, RJ. **Resumos...** Três Rios, RJ: UFRRJ, 2013.

LOGAN, J. **Interpretação de análises químicas de água**. Recife: U.S. Agency for International Development, 1965. 67 p.

MACHADO, F. B. **Geologia Geral: Rochas Sedimentares**. São Paulo: UNESP, 201?. (Material Didático). Disponível em: <<http://www.rc.unesp.br/museudpm/rochas/sedimentares/sedimentares.html>>. Acesso em: maio. 2016.

MARIMON, M. P. C. **Flúor nas águas subterrâneas da formação santa Maria, Santa Cruz do Sul e Venâncio Aires, RS, Brasil**. Porto Alegre, 2006. 314 f. Tese (Doutorado em Geociências) - Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.

MARQUES, E. D. **Impacto da mineração de areia na bacia sedimentar de Sepetiba, RJ**: estudo de suas implicações sobre as águas do Aquífero Piranema. Niterói, 2010. 161 f. Tese (Doutorado em Geociências – Geoquímica Ambiental) – Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2010.

MARQUES, E. D.; SELLA, S. M.; BIDONE, E. D.; SILVA-FILHO, E. V. Geochemical behavior and dissolved species control in acid sand pit lakes, Sepetiba

sedimentary basin, Rio de Janeiro, SE – Brazil. **Journal of South American Earth Sciences**, v. 30, n. 3-4, p. 176-188, 2010.

MARTINS, A. M.; CAPUCCI, E.; CAETANO, L. C.; CARDOSO, G.; BARRETO, A. B. C.; MONSORES, A. L. M.; LEAL, A. S.; VIANA, P. Hidrogeologia do Estado do Rio de Janeiro - Síntese do estágio atual do conhecimento. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS, 14., 2006, Curitiba. **Boletim de Resumos**. Curitiba: ABAS, 2006. v. 1.

MERKEL, B. J.; FRIEDRICH, B. P. **Groundwater Geochemistry: A Practical Guide to Modeling of Natural and Contaminated Aquatic Systems**. Nordstrom: Darrell K. Nordstrom, 2008. v. XII. CD-ROM.

MONDAL, D.; GUPTA, S.; REDDY, D. V.; NAGABHUSHANAM, P. Geochemical controls on fluoride concentrations in groundwater from alluvial aquifers of the Birbhum district, West Bengal, India. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 145, p. 190–206, 2014.

MORAD, S.; DE ROS, L. F.; NYSTUEN, J. P.; BERGAN, M. Carbonate diagenesis and porosity evolution in sheet-flood sandstones: evidence from the Middle and Lower Lunde Members (Triassic) in the Snorre Field, Norwegian North Sea. In: MORAD, S. (Ed.). **Carbonate Cementation in Sandstones: distribution patterns and geochemical evolution**. Malden, MA: Blackwell Science, 1998. p. 53-85. (Special Publication of the International Association of Sedimentologists, v. 26).

NASCIMENTO, F. M. F. Aquíferos do estado do Rio de Janeiro. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS, 17., 2012, Bonito; ENCONTRO NACIONAL DE PERFURADORES DE POÇOS, 18., 2012, Bonito. **Anais...** Bonito, MS: ABAS, 2012. p. 1-4.

NEVES, M. A. **Análise integrada aplicada à exploração de água subterrânea na bacia do rio Jundiá (SP)**. São Paulo, 2005. 178 f. Tese (Doutorado) - Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, São Paulo, 2005.

PANAGOULIAS, T. I.; SILVA-FILHO, E. V. **Estudo hidrogeoquímico do flúor nas águas subterrâneas das Bacias dos Rios Casseribú, Macacú e São João, estado do Rio de Janeiro**. Rio de Janeiro, 2005. Disponível em: <http://cpqm.gov.br/publique/media/geo_med19.pdf>. Acesso em: fev. 2014.

PARKHURST, D. L. **User's guide to PHREEQC: A computer program for speciation, reaction-path, advective-transport, and inverse geochemical calculations**. [S.l.]: U.S. Geological Survey, 1995. 95 p. (Water-Resources Investigations Report).

PARKHURST, D. L.; APPELO, C. A. J. **User's guide to PHREEQC (Version 2): A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations**. [S.l.]: U.S. Geological Survey, 1999. 310 p. (Water-Resources Investigations Report).

PINTO, B. V.; GODOY, J. M.; ALMEIDA, M. C. Características químicas e físico-químicas de águas subterrâneas do estado do Rio de Janeiro. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS, 14., 2006, Paraná. **Anais...** Paraná, 2006.

PIPER, A. M. A Graphic procedure in the geochemical interpretation of water analyses. Reprinted: **American Geophysical Union Transactions**. v. 25, p. 914-923, 1944.

PLUMMER, L. N. Geochemical modeling: A comparison of forward and inverse methods. In: HITCHON, B.; WALLICK, E. I. (Eds.). **Proceedings Canadian/American Conference on Hydrogeology- Practical Applications of Ground Water Geochemistry**. Banff, Alberta, Canada: National Water Well Association, 1984.

RIBEIRO, L. Águas Subterrâneas. In: PEREIRA, Henrique M.; DOMINGOS, Tiago; VICENTE, Luís; PROENÇA, Vânia (Coords.). **Ecosistemas e bem-estar humano em Portugal: avaliação para Portugal do Millennium Ecosystem Assessment**. [S.l.]: FCT, 2009. 381 p.

SAXENA, V. K.; AHMED, S. Dissolution of fluoride in groundwater: a water-rock interaction study. **Environmental Geology**, n. 40, v. 9, p. 1084–1087, 2001.

SCHMOLL, O.; HOWARD, G.; CHILTON, J.; CHORUS, I. (Eds.). **Protecting Groundwater for Health: managing the quality of drinking-water sources**. London: IWA Pub., 2006. p. 465-492. (World Health Organization).

SCHOELLER, H. **Les eaux souterraines**. Paris: Masson et Cie., 1962. 642 p.

SILVERIO DA SILVA, J. L.; HIRATA, R. C. A.; FLORES, E. L. M.; DRESSLER, V. L. Novas hipóteses sobre a origem do flúor no Sistema Aquífero Guarani na Depressão Gaúcha, Brasil. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS, 12., 2002, Florianópolis. **Anais...** Florianópolis, SC: ABAS, 2002.

SOUZA, D. A. **Valor de Uso: estudo de caso sobre o Parque das Águas Minerais Salutaris, Paraíba do Sul, RJ**. Rio de Janeiro, 2014. 32 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Gestão Ambiental) - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

SREEDEVI, P. D; AHMED, S.; MADE, B.; LEDOUX, E.; GANDOLFI J, M. Association of hydrogeological factors in the temporal variations of fluoride concentration in a crystalline aquifer India. **Environmental Geology**, n. 50, v. 1, p. 1–11, 2006.

STUMM, W.; MORGAN, J. J. **Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters**. 3th Ed. New York : Wiley, 1996. 1040 p.

SZIKSZAY, M. *Geoquímica das águas*. **Boletim IG-USP. Série Didática**. São Paulo, n. 5, nov. 1993.

TEIXEIRA, W.; TOLEDO, M. C. M. de; FAIRCHILD, T. R.; TAIOLI, F. (Orgs.). **Decifrando a Terra**. São Paulo: Oficina de Textos, 2000. 568 p.

TODD, D. K. **Groundwater hydrology**. 3th ed. USA: John Wiley & Sons, 2005. 652 p.

TUPINAMBÁ, M. Geologia da Faixa Ribeira setentrional: Estado da arte e conexões com a Faixa Araçuaí. **Geonomos**, Belo Horizonte, v. 15, n. 1, p. 67-79, 2007.

US EPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Supplemental Guidance for Assessing Cancer Susceptibility from Early-Life Exposure to Carcinogens.** Washington, 2003. (EPA/630/R-03/003).

VALENTE, S. C. **Geochemical and isotopic constraints on the petrogenesis of the Cretaceous dykes of Rio de Janeiro, Brazil.** 1997. 366 f. Tese (Doutorado) - The Queen's University of Belfast, 1997.

VALLADARES, C. S.; SOUZA, S.; RAGATKY, D. **The quirino complex: a transamazonian magmatic arc (?) Of the Central segment of the brasiliano/pan-african ribeira belt, SE, Brazil.** Revista Universidade Rural – Série Ciências Exatas e da Terra v. 21, n. 1, p. 49-61, 2002.

VELÁSQUEZ, L. N. M. et al. **Origem do Flúor na água subterrânea e sua relação com os casos de fluorose dental no município de São Francisco, Minas Gerais.** Belo Horizonte: FAPEMIG, 2003.

WHO – WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Guidelines for Drinking-Water Quality.** 4th ed. Geneva, Switzerland, 2011.

WREGGE, M. Termos Hidrogeológicos Básicos. **Caderno Técnico da associação Brasileira Águas Subterrâneas**, n. 4, 1997.