



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO**  
**INSTITUTO DE TRÊS RIOS**  
**DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS ADMINISTRATIVAS E DO**  
**AMBIENTE - DCAA**

**GEOQUÍMICA DO FLÚOR DISSOLVIDO NAS ÁGUAS MINERAIS**  
**DO PARQUE SALUTARIS, PARAÍBA DO SUL, RJ.**

**Ingrid Fernandes Dias da Cruz**

**ORIENTADORA: Prof. Dr<sup>a</sup> Olga Venimar de Oliveira Gomes**

**COORIENTADOR: Prof. Dr. Emmanoel Vieira da Silva Filho**

**TRÊS RIOS - RJ.**

**FEVEREIRO – 2014.**



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO**  
**INSTITUTO TRÊS RIOS**  
**DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS ADMINISTRATIVAS E DO**  
**AMBIENTE - DCAA**

**GEOQUÍMICA DO FLÚOR DISSOLVIDO NAS ÁGUAS MINERAIS**  
**DO PARQUE SALUTARIS, PARAÍBA DO SUL, RJ.**

**Ingrid Fernandes Dias da Cruz**

Monografia apresentada ao curso de Gestão Ambiental, como requisito parcial para obtenção do título de bacharel em Gestão Ambiental da UFRRJ, Instituto de Três Rios da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro.

**TRÊS RIOS - RJ.**

**FEVEREIRO – 2014.**

xxx.xx

B333r Cruz, Ingrid Fernandes Dias da, 2014-

Geoquímica do flúor dissolvido nas águas minerais do Parque Salutaris, Paraíba do Sul, RJ/Ingrid Fernandes Dias da Cruz – 2014.  
50f. : graf., tabs.

Orientadora: Olga Venimar de Oliveira Gomes.  
Monografia (graduação) – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Instituto Três Rios, 2014.

Bibliografia: f. 47-50.

1. Fluoreto – Geoquímica – Parque Salutaris – Paraíba do Sul. Monografia 2. Gestão Ambiental – Brasil - Monografia. I. Cruz, Ingrid Fernandes Dias da. II. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Instituto de Ciências Administrativas e do Ambiente. III. Geoquímica do Flúor



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO  
INSTITUTO TRÊS RIOS  
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS ADMINISTRATIVAS E DO  
AMBIENTE - DCAA**

**GEOQUÍMICA DO FLÚOR DISSOLVIDO NAS ÁGUAS MINERAIS  
DO PARQUE SALUTARIS, PARAÍBA DO SUL, RJ.**

**Ingrid Fernandes Dias da Cruz**

Monografia apresentada ao Curso de Gestão Ambiental como pré-requisito parcial para obtenção do título de bacharel em Gestão Ambiental da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Instituto Três Rios da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro.

Aprovada em 20/02/2014

Banca examinadora:

---

Prof. Dr<sup>a</sup> Olga Venimar de Oliveira Gomes / UFRRJ

---

Prof. Co-orientador Dr. Emmanoel Vieira da Silva Filho / UFF

---

Prof. Dr<sup>a</sup> Fabíola de S. R. Grazinoli Garrido / UFRRJ

---

Dr. Eduardo Duarte Marques / Serviço Geológico do Brasil

**TRÊS RIOS - RJ.  
FEVEREIRO – 2014.**

*Á Deus e minha família.*

## AGRADECIMENTOS

“Primeiramente agradeço ao meu bom Deus, por ter escrito uma história em minha vida e por ter me guiado em seus passos a todo tempo.”

“Agradeço também aos meus pais Amélia e Hebert que sempre me apoiaram e me deram força necessária ao meu crescimento.”

“Ao meu grande amor Rodrigo pelo seu apoio, compreensão, ensinamentos e carinho.”

“Á minha querida orientadora Olga Gomes, a quem admiro pela sua atenção às minhas dúvidas, pela sua amizade e paciência, pelas discussões acadêmicas, pelas broncas que me ensinaram muitas coisas e que foram necessárias ao meu crescimento profissional.”

“Ao meu co-orientador Emmanoel Vieira pela confiança e acompanhamento do meu desenvolvimento, e auxílio nesta pesquisa.”

“Á professora Fabíola Garrido que me proporcionou diversas oportunidades de conhecimento na área de química e me ajudou a trabalhar neste ramo de pesquisa desde o início.”

“Á Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, pelo Instituto Três Rios, que me proporcionou um desenvolvimento acadêmico e profissional.”

“Á Universidade Federal Fluminense, especialmente ao Departamento de Geoquímica que proporcionou a realização das análises químicas em laboratório.”

“Aos Geólogos Alan, Artur e José Miguel que disponibilizaram dados geológicos, e que me ensinaram muito em campo.”

“Aos meus grandes amigos que construí durante esses quatro anos de aprendizado.”

“Enfim, a todos que me apoiaram e auxiliaram no meio acadêmico e/ou na vida pessoal durante essa jornada, muito obrigada!”

*"Seja a mudança que você quer ver no mundo." (Dalai Lama)*

## RESUMO

O Estado do Rio de Janeiro teve sua primeira fonte hidromineral descoberta em 1887, no município de Paraíba do Sul. As águas mineralizadas do Parque Salutaris, situado no mesmo município, tiveram sua primeira análise em 1889 sendo verificadas como águas ferruginosas, bicarbonatadas e gasosas que foram denominadas respectivamente de fonte Alexandre Abraão (desativada), Nilo Peçanha e Maria Rita. Considerando que estas águas sempre foram utilizadas pela sociedade local e que existem artigos que comprovam altas concentrações do íon fluoreto, o objetivo deste trabalho foi compreender a origem e o comportamento do flúor dissolvido nas águas minerais do Parque. O Parque Salutaris é considerado uma área de preservação ambiental e não possui um plano de monitoramento da qualidade das suas águas minerais. Portanto, a compreensão da origem e distribuição de flúor na água pode ser útil na gestão deste recurso hídrico como, estratégia de gestão sustentável e análise de risco. No presente trabalho foram realizadas coletas e análises completas e complementares dos íons maiores e do íon fluoreto dissolvidos na água subterrânea principalmente em época de seca entre os anos de 2012 e 2013. Durante a amostragem, ainda foram realizadas medidas físico-químicas *in situ* do potencial hidrogeniônico (pH), condutividade elétrica (CE) e temperatura através da sonda multiparamétrica. Nos resultados foram observadas concentrações do fluoreto acima do padrão de potabilidade da de 1,5 mg/L, como no P-09 (Agosto/2013) com um valor de 3,49 e no P-10 com um valor de 1,62, ambas em épocas de seca. As águas minerais no parque foram classificadas como bicarbonata-sódica, bicarbonatada-mista e bicarbonatada-magnésiana. Foram encontradas correlações positivas entre o F/Na e o F/SO<sub>4</sub>. As altas concentrações de sódio na água podem aumentar a solubilidade do flúor. Foi considerado que o gnaisse, rocha com muita biotita identificada no local de estudo, seria a principal fonte de flúor para essas águas naturais, principalmente para a Gruta dos Pingos.

Palavras-chave: Geoquímica, Íon Fluoreto, Águas Minerais, Parque Salutaris.

## ABSTRACT

The State of Rio de Janeiro had its first hydromineral source discovered in 1887 in the city of Paraíba do Sul. Mineralized waters in Salutaris Park had its first examination in 1889 are classified as ferruginous waters, bicarbonate waters and gas waters were named respectively source Alexandre Abraão (disabled), Nilo Peçanha and Maria Rita. Whereas these waters have always been consumed by the local society and that there are publications that show high concentrations of fluoride, the aim of this work was to understand the origin and behavior of fluoride dissolved in the water. The Salutaris Park is considered an environmental preservation area and does not have a plan for monitoring the quality of its mineral waters for this reason the understanding of the origin and distribution of fluoride in water can be useful management of this water resource. Major ions and fluoride dissolved in the mineral waters of the park (2012 and 2013) were analyzed. During sampling was also carried out in pH, EC and temperature by multiparameter probes. In some analysis results over the standard of fluoride to drinking (1.5 mg / L), as in P- 09 with a value of 3.49 mg/L and P- 10 with a value of 1.62 mg/L, both in times of drought ( August/2013 ). Mineral waters in the park were classified as bicarbonated - sodium, bicarbonate – mixed and bicarbonate - magnesian. Positive correlations between the F / Na and F/SO<sub>4</sub> were found. High concentrations of sodium in water can increase the solubility of fluorine. It was considered that the gneiss would be the main source of fluoride for these natural waters, mostly to the Gruta dos Pingos.

Keywords: Geochemistry, Fluoride Ion, Mineral Water, Salutaris Park.

## LISTA DE ABREVIÇÕES E SÍMBOLOS

**AGEVAP** - Associação Pró-Gestão das Águas da Bacia Hidrográfica do Rio Paraíba do Sul.

**ANA** – Agência Nacional de Águas

**AquaChem** – Software utilizado para gerenciar, analisar e plotar dados de qualidade da água

**CE** - Condutividade elétrica

**CPRM** – Companhia de Pesquisas e Recursos Minerais

**Cwa** – Tipo de classificação climática global, que neste caso significa “Clima temperado com verão quente”

**Datum** – Sistema Geodésico de Referência

**DCAA** - Departamento de ciências administrativas e do ambiente

**Eh** – Potencial oxi-redutor

**EMBRAPA** – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

**ENE** – Localização leste-nordeste

**FCPS** – Fundação Cultural de Paraíba do Sul

**HidroWeb** – Portal criado pela ANA que oferece um banco de dados da rede hidrometeorológica do país.

**IBGE** – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

**MMA** – Ministério do Meio Ambiente

**MS** – Ministério da Saúde

**pH** – Potencial hidroeoniônico

**ppb** – medida de partes por bilhão

**RPS** – rio Paraíba do Sul.

**T** – Temperatura

**TDS** - Totais dissolvidos de sólidos

**UTM** – Sistema Universal Transverso de Mercator.

**WGS84** - Sistema Geodésico de Referência desenvolvido pelo departamento da Defesa dos Estados Unidos da América.

**WSW** – Localização oeste-sudoeste

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 01</b> – Demonstração do ciclo hidrológico.....	16.
<b>Figura 02</b> – Mapa de localização do município de Paraíba do Sul.....	17.
<b>Figura 03</b> – Entrada do Parque Salutaris.....	19.
<b>Figura 04</b> – Local das fontes das águas minerais do Parque.....	19.
<b>Figura 05</b> – Intemperismo do piroxênio no sedimento sob ação da água, gás carbônico e oxigênio, sintetizando novos minerais como caulinita e goethita.....	23.
<b>Figura 06</b> - Localização do Parque Salutaris e área de influência.....	24
<b>Figura 07</b> – Gráfico de Chuvas Mensais do ano de 2011, 2012 e parciais de 2013, no município de Paraíba do Sul.....	25.
<b>Figura 08</b> - Domínio Geológico Juiz de Fora-Paraíba do Sul. Fonte: CPRM, 2001.....	27.
<b>Figura 09</b> – Localização dos pontos de amostragens.....	32.
<b>Figura 10</b> – Ponto de coleta P-10.....	32.
<b>Figura 11</b> – Ponto de coleta P-11.....	33.
<b>Figura 12</b> – Ponto de coleta P-09.....	33.
<b>Figura 13</b> - Ponto de coleta P-12.....	34.
<b>Figura 14</b> - Diagrama de Piper da águas minerais do Parque Salutaris.....	38.
<b>Figura 15</b> - Gráficos de dispersão entre o F com o pH, CE, Temperatura e íons maiores..	39

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 01</b> – Concentrações de Fluoreto em Águas Naturais.....	20.
<b>Tabela 02</b> – Localização dos pontos de amostragens (DatumWGS- 84). .....	31.
<b>Tabela03</b> – Análise completa dos íons maiores e parâmetros físico-químicos.....	37.
<b>Tabela 04</b> - Análises complementares de $\text{Cl}^-$ , $\text{Ca}^{+2}$ , $\text{Mg}^{+2}$ , $\text{K}^+$ e $\text{SO}_4^-$ , $\text{F}^-$ .....	40.
<b>Tabela 05</b> - Matriz de correlação dos parâmetros químicos.....	40.

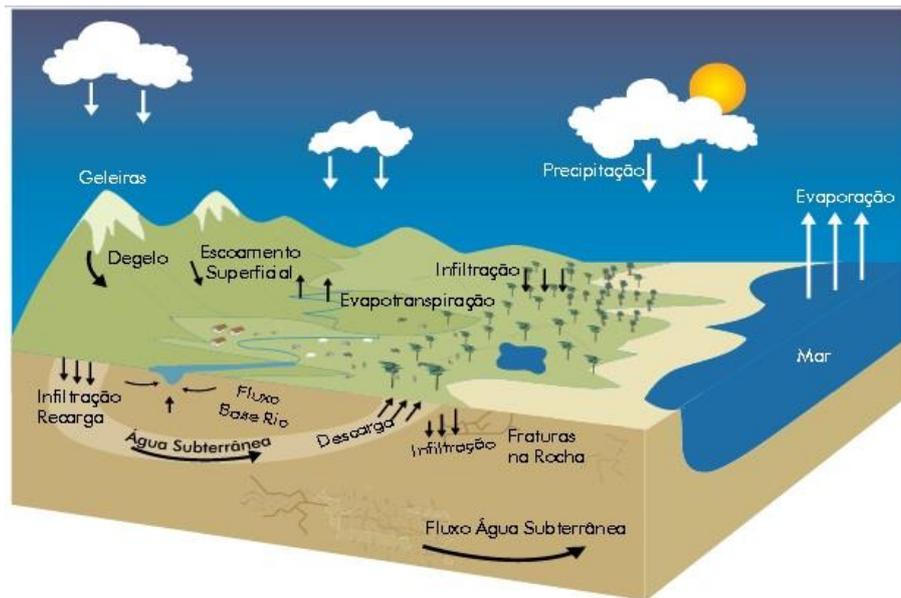
# SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	15.
1.1 OBJETIVOS .....	18.
<b>1.1.1 Objetivos específicos</b> .....	18.
<b>1.1.2 Justificativa</b> .....	18.
<b>2 REVISÃO TEÓRICA</b> .....	20.
2.1 FLÚOR .....	20.
2.2 GEOQUÍMICA DO FLÚOR .....	20.
2.2.1 Fluoreto em rochas magmáticas.....	22.
2.2.2 Fluoreto em regiões de metamorfismo.....	22.
2.3 HIDROGEOQUÍMICA .....	22.
2.4. CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DA ÁREA DE ESTUDOS .....	23.
<b>2.4.1. Clima</b> .....	24.
<b>2.4.2. Solos</b> .....	25.
<b>2.4.3. Aspectos Geológicos</b> .....	26.
2.4.3.1. Geologia Regional .....	26.
2.4.3.2. Aspectos Geológicos Locais .....	29.
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	31.
3.1 Metodologia de Amostragem.....	31.
3.2. Metodologia das Análises Químicas .....	34.
3.3. Tratamento dos Dados .....	35.
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	36.
<b>5 CONCLUSÃO</b> .....	42.
<b>6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	43.

## 1. INTRODUÇÃO

A água é um elemento fundamental para a manutenção de todas as formas de vida em nosso planeta. Apesar de dois terços da superfície da Terra ser coberta por água, apenas uma pequena porção dessa água é doce (Ministério do Meio Ambiente, 2013). As águas subterrâneas são um recurso natural imprescindível para a vida e mais da metade da população mundial depende dessas águas para abastecimento público (RIBEIRO, 2009). As águas subterrâneas são aquelas que se encontram sob a superfície da Terra, preenchendo os espaços vazios existentes entre os grãos do solo, rochas e fissuras (rachaduras, quebras, descontinuidades e espaços vazios). Com os conhecimentos modernos sobre o ciclo hidrológico e a distribuição da água no planeta, sabe-se que as águas minerais têm origem, como toda água subterrânea, na precipitação pluviométrica e na infiltração na crosta terrestre. Quase toda água subterrânea existente na Terra tem origem no ciclo hidrológico, isto é, no sistema pelo qual a natureza faz a água circular do oceano para a atmosfera e daí para os continentes (Figura 01), de onde retorna, superficial e subterraneamente, ao oceano (FEITOSA E MANOEL FILHO, 2000).

A composição química das águas subterrâneas está condicionada por variados processos entre os quais se incluem reações de interação água-solo e/ou água-rocha (ALENCOÃO, 2009). A dissolução dos minerais das rochas pela água só ocorre porque a água é um solvente natural, capaz de dissolver uma infinidade de substâncias, como sais, gases, oligoelementos, matéria orgânica, etc. Reações intempéricas, tais como dissolução-precipitação, hidrólise, hidratação-desidratação, oxidação-redução entre a água que infiltra e, alteram sua composição (DEUTSCH, 1997).

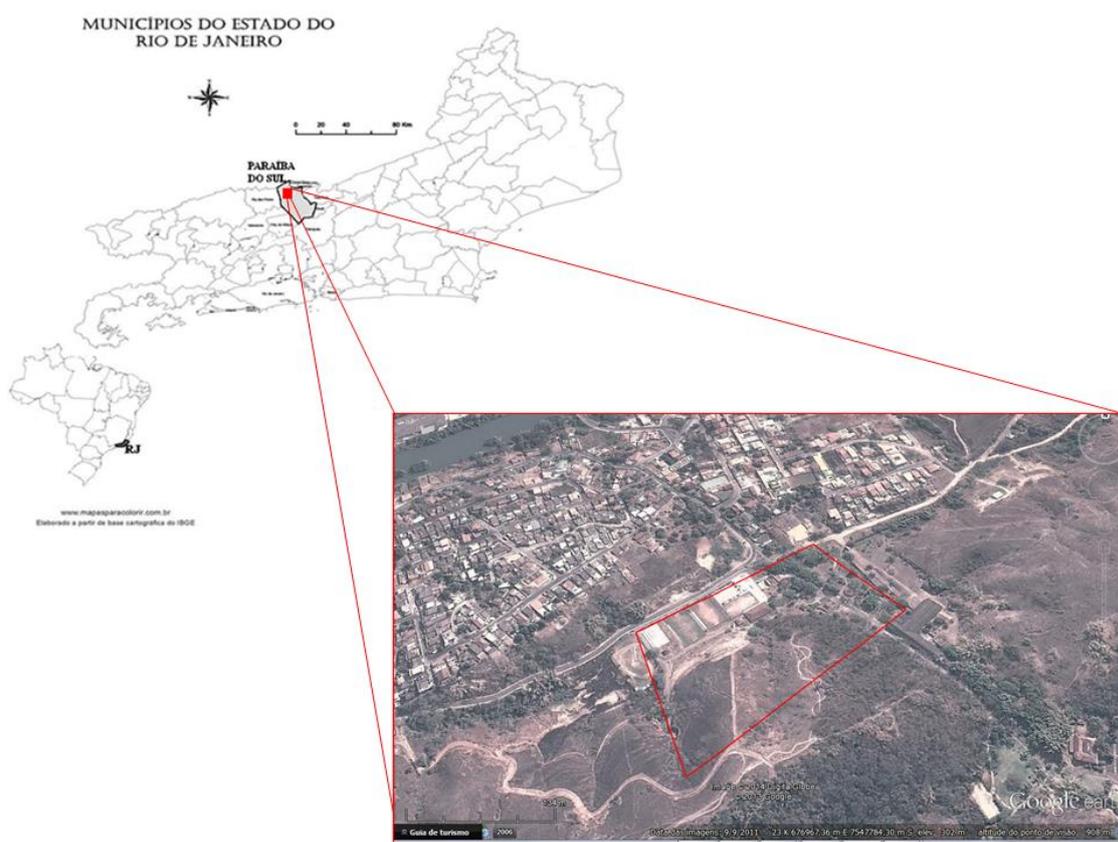


**Figura 01** - Demonstração do Ciclo Hidrológico. Fonte: Ministério do Meio Ambiente, 2013.

A água é uma substância quimicamente muito ativa, que tem grande facilidade de dissolver e reagir com outras substâncias orgânicas e inorgânicas. A grande maioria dos elementos dissolvidos na água subterrânea encontra-se no estado iônico, sendo que alguns deles estão presentes em quase todas as águas subterrâneas e são denominados constituintes iônicos primários ou íons maiores, tais como o  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{-2}$ ,  $\text{CO}_3^{-2}$  e  $\text{HCO}_3^-$ . A maior ou menor disponibilidade desses íons dissolvidos permite que se realize a classificação hidrogeoquímica das águas subterrâneas. Na água subterrânea também é importante caracterizar os constituintes iônicos secundários ou íons menores, pois o consumo de água com determinadas concentrações desses constituintes pode oferecer risco à saúde humana (GOMES, 2012).

A denominação “constituente iônico secundário” se dá porque geralmente alguns elementos estão dissolvidos nas águas em concentrações inferiores a 1% em relação aos íons maiores e podem ser exemplificados através do Fe, Zn, Cu, F, Br e Se, caracterizados como elementos-traço e o I, Mn, V, Si, As, B, Ni, Cr, Mo e Co são denominados de microtraços (FEITOSA E MANOEL FILHO, 2000). Por conta da contribuição dos constituintes secundários nas águas naturais através do intemperismo das rochas e sedimentos, podemos considerar que alguns elementos podem ser disponibilizados em quantidades não aceitáveis para consumo humano, em razão da sua toxicidade.

O Estado do Rio de Janeiro teve sua primeira fonte hidromineral descoberta em 1887, no município de Paraíba do Sul. As águas mineralizadas do Parque Salutaris tiveram sua primeira análise em 1889 sendo verificadas como águas ferruginosas, bicarbonatadas e gasosas que foram denominadas respectivamente de fonte Alexandre Abrahão (desativada), Nilo Peçanha e Maria Rita (FCPS, 2008). Considerando que estas águas sempre foram utilizadas pela sociedade local, há necessidade de pesquisas sobre os aspectos geoquímicos e as características hidrogeoquímicas que possam influenciar diretamente na saúde da população. Dessa forma, o objeto deste estudo compreende as águas minerais do Parque Salutaris, situada no município de Paraíba do Sul, na região centro-sul Estado do Rio de Janeiro (Figura 02).



**Figura 02** - Mapa de localização do Município de Paraíba do Sul.

O entendimento do comportamento hidrogeoquímico é de suma importância na determinação dos níveis de toxicidade, biodisponibilidade e mobilidade desses elementos no ambiente, bem como para o estabelecimento de indicadores de sustentabilidade ambiental, ações de remediação e suporte à tomada de decisão, no que diz respeito às medidas de saúde pública (CESAR, 2011). Em trabalhos anteriores de Lima et al (2013) e Gomes et al (2013) foram analisados dados coletados em épocas de seca (Agosto/2012),

em duas fontes situadas no Parque Salutaris, sendo constatado que o elemento-traço flúor e o manganês estão em concentrações acima da estabelecida pelo padrão de potabilidade do Ministério da Saúde (MS 2914/2011) que são respectivamente 1,5 mg/L e 0,1 mg/L. Dessa forma, a realização de estudos que compreendam o comportamento geoquímico dos elementos dissolvidos nas águas minerais do Parque Salutaris poderá contribuir inclusive para a gestão do consumo das águas minerais na cidade de Paraíba do Sul.

## 1.1 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é compreender a origem e o comportamento geoquímico do flúor dissolvido nas águas minerais do Parque Salutaris, no município de Paraíba do Sul. Para tanto os objetivos específicos a seguir foram traçados:

- Caracterização *in situ* dos parâmetros pH, CE, temperatura, das águas, para o reconhecimento do ambiente geoquímico em que se encontram;
- Classificação e análise hidrogeoquímica das águas subterrâneas a partir da determinação das concentrações dos íons maiores: Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>+2</sup>, Ca<sup>+2</sup>, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> e F<sup>-</sup> em período de seca.

### 1.1.2 Justificativa

A compreensão do comportamento geoquímico dessas águas bem como o seu monitoramento e gestão ambiental, associados a um estudo hidrogeológico fornecerão subsídios para a preservação dessa área de grande valor ambiental e social.

O Parque Salutaris (Figuras 03 e 04) 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 e, ainda vale ressaltar que as atividades urbanas se intensificam cada vez mais ao redor dessa área, deixando-a ainda mais vulnerável. Além disso, existem estudos que indicam que as águas minerais do parque podem conter elementos acima do padrão de potabilidade definidos na portaria MS 2.914 do Ministério da Saúde. Portanto, é de suma importância compreender e definir a origem desses elementos que excedem o padrão de potabilidade em águas naturais, bem como o comportamento dos mesmos, para que se possa definir estratégias de gestão para seu uso seguro e sustentável.



**Figura 03** - Entrada do Parque Salutaris. Foto: Ingrid Cruz



**Figura 04** - Local das fontes das águas minerais no Parque Salutaris. Foto: Ingrid Cruz

## 2. REVISÃO TEÓRICA

### 2.1. FLÚOR

O Flúor é um elemento químico mais eletronegativo e reativo de todos os elementos da tabela periódica. É um halogênio que em temperatura ambiente se encontra na forma de um gás amarelo, de cheiro extremamente irritante - F<sub>2</sub> (HEM, 1985 opcit MARIMON, 2006). O Flúor é tão reativo que nunca é encontrado em sua forma elementar na natureza sendo normalmente encontrado dissolvido na forma de sais, como íon fluoreto (F<sup>-</sup>). Traços de fluoreto são normalmente encontrados em águas naturais e em maiores concentrações em águas subterrâneas, como mostra a Tabela 01. A concentração de fluoreto 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).

**Tabela 01** - Concentrações de Fluoreto em Águas Naturais. Fonte: Modificado de Hem (1985) citado por MARIMON (2006).

<b>Águas não poluídas</b>	<b>Concentração ( mg L<sup>-1</sup>)</b>
Águas superficiais	0,1 - 0,4
Maioria rios do mundo	0,01 – 0,02
Águas Subterrâneas	0,1 – 3,0
Águas marinhas	0,3 – 1,3

O limite tolerável de fluoreto na água potável estabelecido pelo Ministério da Saúde é de 1,5 mg/L (Portaria do Ministério da Saúde - MS 2914). Concentrações dissolvidas acima desse limite podem causar intoxicação crônica e originar a 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, de forma contínua, teores maiores que 3,0 ou 4,0 mg/L de flúor (ANDREAZZINI, 2005).

### 2.2. GEOQUÍMICA DO FLÚOR

Na crosta terrestre, o flúor é o primeiro elemento mais abundante do grupo dos halogênios e o 13º elemento mais abundante dentre todos os outros conhecidos (GOMES, 2012). Na natureza, o F<sup>-</sup> é encontrado nos constituintes de rochas silicáticas, onde a

fluorapatita,  $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$ , é um dos minerais mais ricos em  $\text{F}^-$ , sendo encontrado também em minerais de fluorita ( $\text{CaF}_2$ ), criolita ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ) (ANDREAZZINI, 2006; GOMES, 2012).

O Flúor também pode ser fixado em alguns hidroxil-silicatos e hidroxil-aluminosilicatos complexos, nos quais os íons hidroxilas ( $\text{OH}^-$ ) podem ser substituídos por  $\text{F}^-$ , como é o caso dos anfibólios, minerais do grupo das micas, especialmente na biotita e minerais de argila tais como illita, clorita e esmectita (ANDREAZZINI, 2006). No estudo realizado por Andreazzini (2006) na Bacia do Paraná, as correlações obtidas entre  $\text{F}^-$  e outros elementos nas águas superficiais permitiram inferir que este elemento, quando em baixos teores e não associado à mineralização de  $\text{CaF}_2$ , poderia ser proveniente da alteração de silicatos como biotita e hornblenda e ainda da solubilização de fluorita. Também as correlações com elementos como  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Li}^+$  e  $\text{K}^+$ , mostram a associação dos depósitos de fluorita em rochas carbonáticas e alcalino-carbonatíticas. Segundo Apambire *et al.* (1997), os fatores mais importantes que controlam a concentração de  $\text{F}^-$  nas águas naturais são temperatura, pH, presença ou ausência de íons e colóides complexantes, solubilidade dos minerais que contêm flúor, capacidade de troca iônica dos materiais do aquífero ( $\text{OH}^-$  por  $\text{F}^-$ ), tamanho e tipo de formações geológicas percoladas pelas águas.

Muitas investigações foram feitas relacionando a origem e hidrogeoquímica da alta quantidade de flúor nas águas subterrâneas para diferentes regiões do mundo (Kundu et al. 2001.; Carrillo-Rivera et al. 2002; Rukah e Alsokhny 2004; Gupta et al. 2005; Jacks et al. 2005; Karro et al. 2006; Ozsvath 2006; Gou et al. 2006; Sreedevi et al. 2006; Valenzuela-Vasquez et al. 2006). Nessas pesquisas, as águas subterrâneas tem 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 (DAVRAZ, 2008). 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 da bacia do rio Vamsadhara, localizado na Índia, o fluoreto se mostra inversamente correlacionado com o cálcio e diretamente relacionado com o sódio, bicarbonato, condutividade elétrica e fosfato (DINIZ, 2006).

### **2.2.1. Fluoreto em rochas magmáticas**

As fontes naturais do enriquecimento em flúor nas rochas ígneas estão relacionadas às ocorrências de fumarolas e gases magmáticos, depósitos hidrotermais, vidro vulcânico e minerais acessórios, como apatitas, micas e anfibólios (MARIMON, 2006). Segundo Velásquez *et al.*, (2003), o mais importante mineral de flúor, a fluorita ( $\text{CaF}_2$ ) ocorre em pequena proporção nas rochas de origem magmática e sedimentar.

### **2.2.2. Fluoreto em regiões de metamorfismo**

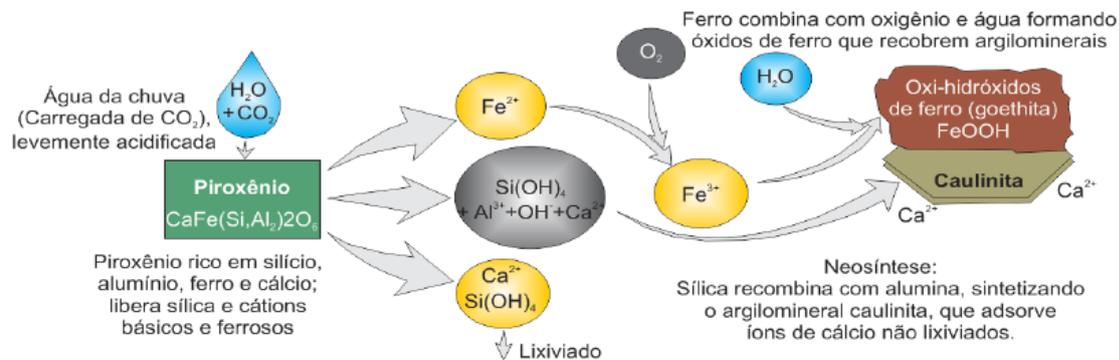
Certos minerais tais como muscovita, biotita e anfibólios são essenciais em rochas formadas por metamorfismo regional e tem como constituintes hidróxidos e podem conter quantidades relevantes de fluoreto (DINIZ, 2006).

Sri Lanka, na Índia, onde 90% do território são constituídos de rochas metamórficas pré-cambrianas (quartzitos, gnaisses quartzo-feldspáticos, metapelitos, metaígneas, biotita-gnaisses leucocráticos, migmatitos, gnaisses graníticos, granitóides, gnaisses charnockíticos) onde os minerais de flúor estão presentes principalmente nas micas, hornoblendas e apatitas. Entretanto, a fluorita, turmalina, esfênio e topázio também contribuem para o ciclo geoquímico geral do flúor (DISSANAKE, 1996 *citado em* VELÁSQUEZ *et al.*, 2003). Segundo Morimon (2006), em rochas metamórficas o registro de minerais de flúor é raro, podendo haver registros ocasionais de fluorita e apatita em xistos e gnaisses.

## **2.3. HIDROGEOQUÍMICA**

A interação química da água percolada com os minerais da rocha hospedeira é o fator mais influente para a ocorrência dos diferentes tipos de espécies químicas na água subterrânea (BERTOLO, 2007). Qualquer que seja a natureza de uma rocha, magmática, metamórfica ou sedimentar, ela passará por diferentes processos de intemperismo, físico ou químico (CHANG, 2013). Segundo Gomes (2012), a intensidade do intemperismo químico pela água no ambiente é proporcional a sua quantidade de oxigênio, gás carbônico, substâncias orgânicas e temperatura. As alterações dos minerais primários através de reações químicas sintetizam outros novos minerais (minerais secundários), como os argilominerais (Figura 05) e os íons desprendidos dessas reações químicas

formam novos minerais através da precipitação, além de ficarem retidos na superfície dos argilominerais, do húmus ou percolarem para as águas subterrâneas alterando sua composição (GOMES, 2012).



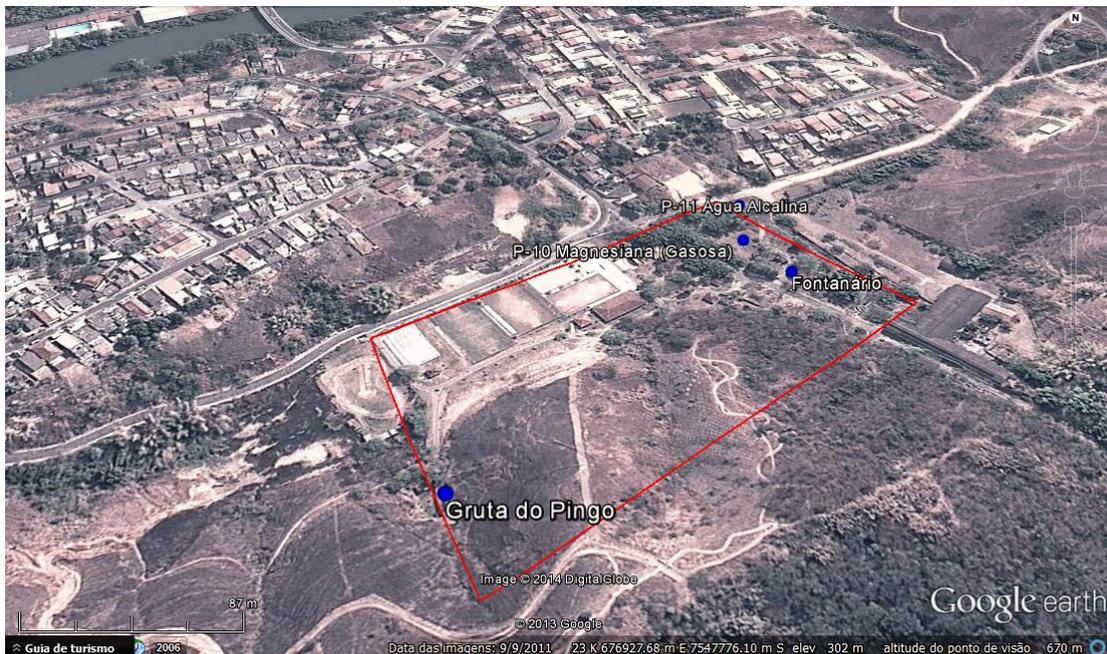
**Figura 05** - Intemperismo do piroxênio no sedimento sob ação da água, gás carbônico e oxigênio, sintetizando novos minerais como caulinita e goethita. Fonte: Lepsch (2010) citado por Gomes (2012).

Para Jacks e Bhattacharia (1999) citado em Silvério da Silva (2002), o F<sup>-</sup> em águas subterrâneas é essencialmente derivado do intemperismo. Os mais importantes sais solúveis que ocorrem em quantidades relativamente grandes nas rochas são os carbonatos, sulfatos e cloretos, portanto os íons mais importantes encontrados nas águas são: Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>. As substâncias mostram diferentes graus de solubilidade, o que geralmente é controlado pela temperatura (T), pressão (P), pH e potencial de oxido-redução da solução (SZIKSZAY, 1993). A reação de hidrólise ocorre mais efetivamente a temperatura elevada, com pH e potencial de oxido-redução baixos e segundo Morimon (2006), a decomposição dos minerais por hidrólise, principalmente de micas, podem aumentar a concentração de fluoreto nas águas subterrâneas.

#### 2.4. CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DA ÁREA DE ESTUDOS

O município de Paraíba do Sul insere-se na bacia do Vale Médio do rio Paraíba do Sul, situando-se próximo ao limite do estado do Rio de Janeiro com Minas Gerais, possuindo uma área territorial de 580,8 km<sup>2</sup> e pertence à região Centro-Sul Fluminense. Localiza-se nas coordenadas: Latitude Sul 22°09'43''S e Longitude Oeste 43°17'34''W. Sua altitude em relação ao nível do mar é de aproximadamente 275 m. O Parque das Águas Minerais Salutaris, localizado no referido município, possui duas fontes minerais que estão

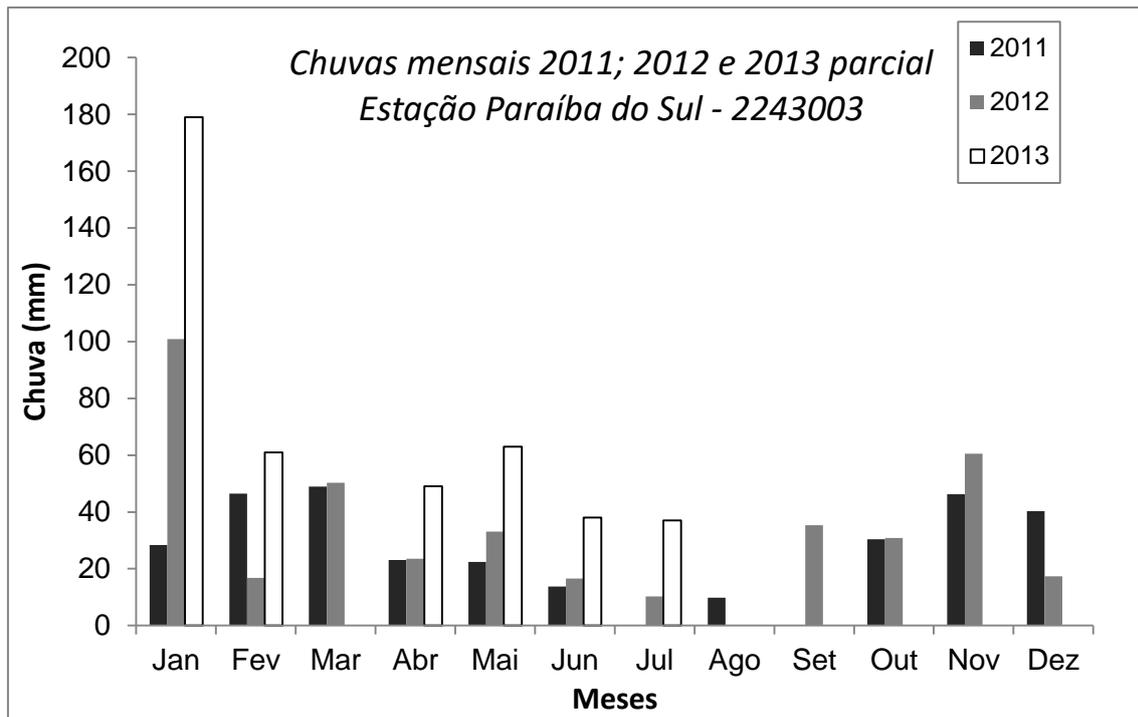
ativadas: fonte Maria Rita (P-10) e fonte Nilo Peçanha (P-11) além de uma gruta que acumula água subterrânea (P-09) numa cava, localizadas de acordo com a Figura 06.



**Figura 06** - Localização do Parque Salutaris e área de influência. Fonte: Google Earth, 2014.

### 2.4.1 Clima

O clima da região é classificado como Tropical de Altitude de acordo com Koppen, Cwa. Segundo o IBGE, o clima zonal é quente, com média superior a 18° C, com meses de seca entre Junho e Setembro, como mostra o gráfico de pluviometria, com médias mensais dos anos de 2011, 2012 e 2013 (dados parciais) conforme Figura 07 em se tratando de dados da estação de Paraíba do Sul de responsabilidade da Agência Nacional de Águas (ANA). O índice pluviométrico anula entre 2011 e 2012 foi de 1130 mm sendo que o município apresenta regime alternado de estação chuvosa com estação seca, ocorrendo 90% de precipitação no verão (IBGE).



**Figura 07** - Gráfico de Chuvas Mensais do ano de 2011, 2012 e parciais de 2013, no município de Paraíba do Sul. Fonte: Agência Nacional de Águas, HidroWeb, 2013.

#### 2.4.2. Solos

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 (2013), o município de Paraíba do Sul se insere no Domínio Geoambiental de Depressão do Médio Vale do Rio Paraíba do Sul, num trecho retilíneo que se estende de Três Rios à Barra Mansa, onde nota-se uma estreita e descontínua faixa de aproximadamente 5km de largura, caracterizada por colinas baixas e morrotes alinhados, com desnivelamentos inferiores a 50m (sempre na direção WSW-ENE), ladeados por colinas mais elevadas e morros baixos. Estes terrenos situados próximo à calha do rio Paraíba do Sul apresentam, em geral, solos Argissolos Vermelho-Amarelos e Vermelhos eutróficos.

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.

- Argissolos 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 a muita baixa fertilidade natural.
- Argissolos Vermelho Eutrófico: São solos com alta fertilidade, bem drenados, possui coloração bem avermelhada devido a altos teores de óxido de ferro
- Latossolos: 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.

### **2.4.3. Aspectos geológicos**

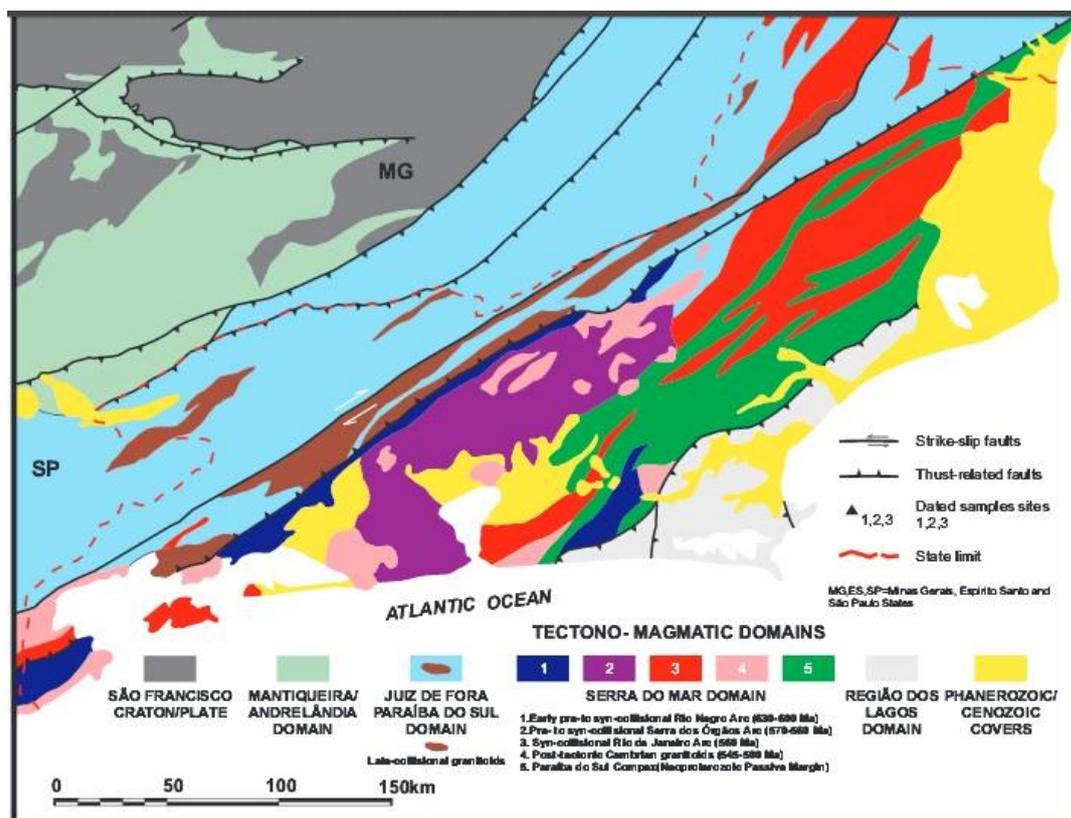
#### 2.4.3.1. Geologia regional

A Faixa Ribeira é um cinturão móvel de idade Neoproterozóica (c. 650-530 Ma) com cerca de 1400 Km de extensão ao longo da costa brasileira. A Faixa Ribeira tem direção preferencial NE e é limitada a sul pelo cráton Luiz Alves e a norte pela Faixa Neoproterozóica Araçuaí. A NW, a estrutura geral NE da Faixa Ribeira se sobrepõe àquela NNW da Faixa Brasília, resultando numa complexa zona de interferência (Trouw *et al.*, 1994 in Corval *et al.*, 2014). A Faixa Ribeira também foi denominada Cinturão Móvel Atlântico (Leonardos & Fyfe, 1974 in Corval *et al.*, 2014), Região de Dobramentos do Sudeste (Almeida *et al.*, 1976 in Corval *et al.*, 2014), Cinturão Dobrado Ribeira-Mantiqueira (Trompette, 1994 in Corval *et al.*, 2014) e Província Mantiqueira (Almeida & Hasui, 1984 in Corval *et al.*, 2014).

A estrutura crustal do segmento central da Faixa Ribeira foi dividida em dois terrenos principais, quais sejam, o terreno Ocidental e o terreno Oriental (Heilbron *et al.*, 2000 in Corval *et al.*, 2014).

O metamorfismo varia de *facies* xisto-verde médio, no terreno Ocidental, a anfibolito alto e granulito, no terreno Oriental. A evolução tectônica deste primeiro estágio está associada à subducção para oeste da Placa de São Francisco com geração de um arco magmático com plutonismo granitóide na placa superior. A presença de uma sucessão de *facies* plataformais proximais nos *nappes* mais inferiores, como o de Luminárias, e *facies* distais, com granulitos e retroeclogitos nos *nappes* superiores, é consistente com o modelo de colisão continental (Trouw *et al.*, 2000 in Corval *et al.*, 2014).

Granitóides colisionais ocorrem tanto no terreno Ocidental quanto Oriental. Eles são comuns junto à costa e dentro do Sistema de Cisalhamento Juiz de Fora, sendo possivelmente resultantes do espessamento crustal associado à colisão. Granitóides tardi-colisionais são comuns dentro das zonas de cisalhamento, principalmente dentro da *klippe* Paraíba do Sul (Figura 08) (Heilbron *et al.*, 2000 in Corval *et al.*, 2014).



**Figura 08** - Domínio Geológico Juiz de Fora-Paraíba do Sul. Fonte: CPRM, 2001.

Não há registros geológicos da evolução crustal do segmento central da Faixa Ribeira durante boa parte do Paleozóico. A Plataforma Sul-Americana passou por um estágio de estabilidade tectônica e conseqüente cratonização a partir do final da Orogenia

Brasiliana/Pan-Africana (Almeida & Hasui, 1984 in Corval et al., 2014). Os processos geológicos mais importantes associados à reativação Sul-Atlântica (Schobbenhaus *et al.*, 1984 in Corval et al., 2014) incluem magmatismo toleítico e alcalino e a formação das bacias do tipo *rift* ao longo da margem continental brasileira (Milani & Thomaz Filho, 2000). A margem passiva Atlântica ficou totalmente configurada no Terciário, quando se formaram pequenas bacias sedimentares (p.ex.: Itaboraí e Resende, RJ) na área emersa do Setor Norte da Província Geotectônica Neoproterozóica Mantiqueira (Cordani *et al.*, 2000 in Corval et al., 2014), com sedimentação predominantemente clástica e restrito magmatismo alcalino associado (p.ex.: Klein & Valença, 1984 in Corval et al., 2014). Deste modo, 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 (Schobbenhaus *et al.*, 1984; Almeida & Hasui, 1984; Cordani *et al.*, 2000 in Corval et al., 2014).

A porção centro-sul da Placa Sul-Americana é constituída por várias províncias máficas continentais de idade Cretácea. Algumas destas províncias incluem derrames de lava, complexos plutônicos e enxames de diques (Almeida, 1986; Almeida & Carneiro, 1989 in 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 in Corval et al., 2014) no sudeste do Brasil. O enxame é formado por duas séries de diques máficos (Valente, 1997; Valente *et al.*, 1998a,b). Uma série transicional com afinidade toleítica é constituída fundamentalmente por basaltos (série basáltica transicional toleítica). A outra série do Enxame de Diques da Serra do Mar é alcalina e formada majoritariamente por lamprófiros e subordinadamente por basaltos alcalinos (série lamprófiro-alcalibasalto). 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 (Ulbrich & Gomes, 1981; Regelous, 1993; Garda, 1995; Garda *et al.*, 1995; Valente, 1997 in Corval et al., 2014).

#### **2.4.3.2. Aspectos geológicos locais**

Os aspectos geológicos locais também foram descritos por Corval et. al (2014). O Sistema de cisalhamento Juiz de Fora é interpretado como um duplex crustal resultante do aporte do Domínio Costeiro durante o Neoproterozóico/Paleozóico inferior (Heilbron *et al.*, 2000 in Corval et al., 2014). A *klippe* Paraíba do Sul representa a escama de cavalgamento mais superior do segmento central da Faixa Ribeira e ocupa a zona de charneira de uma mega-sinforme, uma estrutura superimposta associada com a zona de cisalhamento dextral Paraíba do Sul.

Rochas de idade superior a 1,8 Ga, em geral, integram o embasamento do segmento central da Faixa Ribeira. No terreno Ocidental da Faixa Ribeira, estas rochas estão representadas pelo *greenstone belt* Barbacena, pelos ortognaisses do Complexo Mantiqueira e pelos ortogranulitos do Complexo Juiz de Fora, bem como granitóides de vários tipos e plútons gabróicos paleoproterozóicos. Já no terreno oriental, as rochas do embasamento estão representadas pelos ortognaisses do Complexo Quirino e Complexo Região dos Lagos (Heilbron *et al.*, op.cit.; Duarte, 1998 in Corval et al., 2014).

No tocante às sequências do embasamento do segmento central da Faixa Ribeira, pode-se afirmar que o terreno ocidental é do tipo autóctone, no qual se incluem unidades do embasamento e sequências deposicionais das bacias São João Del Rey, Andrelândia e Carandaí assim como Complexo Juiz de Fora. Ocorre um sistema de *nappes* da zona de interferência com a Faixa Brasília e o sistema de cisalhamento Juiz de Fora (Heilbron *et al.*, 2000 in Corval et al., 2014).

No terreno oriental, do tipo alóctone, há o afloramento de ortognaisses Quirino e de rochas supracrustais do Paraíba do Sul. Vale ressaltar que a Bacia de Itálva e o arco magmático Rio Negro (assim como Complexo Região dos Lagos e Sequência Búzios) que fazem parte do referido terreno.

Ortogranulitos, cujos protólitos ígneos foram migmatizados anteriormente ao pico metamórfico de *facies* granulito, predominam no Complexo Juiz de Fora. Três grupos petrogenéticos de ortogranulitos foram reconhecidos, com base padrões de elementos terras raras, quais sejam: granulitos calci-alcalinos de ambiente convergente; básicos alcalinos de ambiente intraplaca continental e granulitos toleíticos, tipos de bacia retro arco e intraplaca (Duarte, 1998 in Corval et al., 2014).

Rochas supracrustais como paragnaisses, quartzitos e xistos pelíticos (mica xistos e gnaisses) correlacionáveis a litologias de base e do topo da bacia Andrelândia foram

identificadas também no Complexo Juiz de Fora. Rochas supracrustais da *Klippe* Paraíba do Sul afloram no núcleo da megasinforme Paraíba do Sul, incluindo xistos e gnaisses pelíticos, gnaisses psamíticos. Esses dois últimos apresentam intercalações de mármore dolomíticos, calcissilicáticas e raros quartzitos que têm sido interpretados como *metacherts* (Duarte, 1998 in Corval et al., 2014).

De acordo com Nogueira J.R. *et al.*, (2004) in Corval et al. (2014), algumas amostras de rochas do Complexo Juiz de Fora 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).

Segundo Gomes et al. (2013), 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 e k-feldspatos e bandamentos máficos com piroxênio e 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).

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1. Metodologia de Amostragem

Para análise completa dos íons maiores foram realizadas duas coletas de água subterrânea em períodos de seca sendo a primeira em Agosto/2012 e a segunda em Agosto/2013, em duas fontes de águas minerais ativas situadas no Parque Salutaris (P-10 e P-11) e em uma gruta dos pingos (P-09), numa cavidade que acumula água subterrânea, também situada no parque, mas está desativada; e uma coleta no rio Paraíba do Sul (P-12), que tem uma distancia de 450 metros do parque (Tabela 02 e Figuras 09 - 13).

Análises complementares de  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{SO}_4^-$  e  $\text{F}^-$  que foram realizadas nos meses de julho/2013, setembro/2013, outubro/2013, novembro/2013 e dezembro/2013 também foram utilizadas nesta pesquisa.

**Tabela 02** - Localização dos pontos de amostragens (DatumWGS- 84).

PONTOS	LOCAL	COORDENADAS UTM/23K	
P-09	Gruta	676884	7547646
P-10	Fonte Nilo Peçanha	677036	7547898
P-11	Fonte Maria Rita	677038	7547861
P-12 (RPS)	Rio Paraíba do Sul	676687	7548168



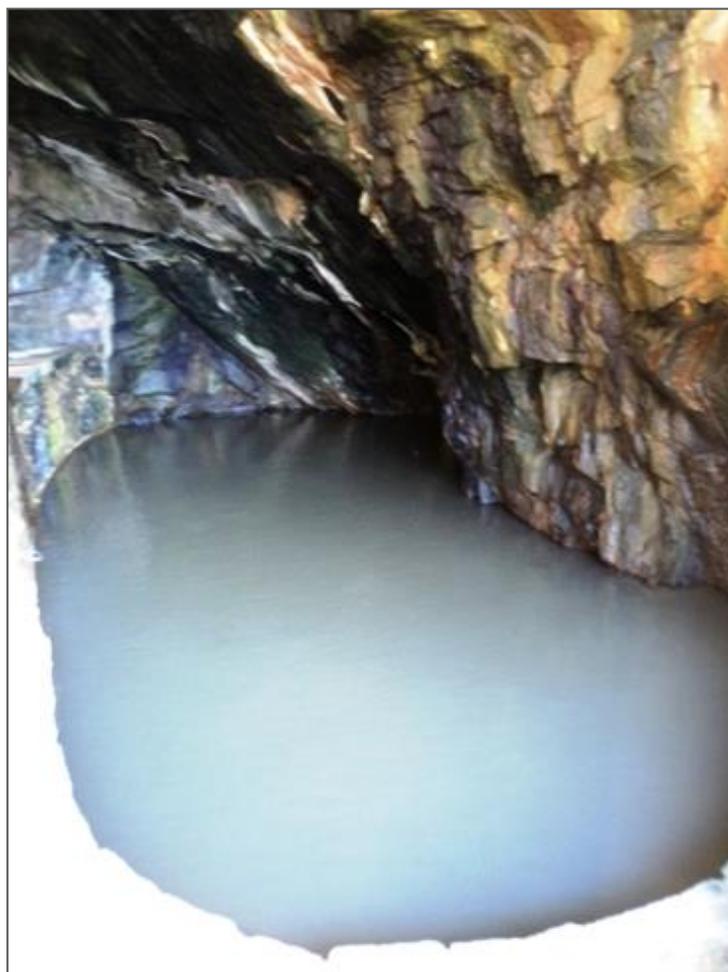
**Figura 09** - Localização dos pontos de amostragens.



**Figura 10** - Ponto de coleta P-10. Foto: Olga Gomes.



**Figura 11** - Ponto de coleta P-11. Foto: Olga Gomes.



**Figura 12** - Ponto de coleta P-09. Foto: Olga Gomes.



**Figura 13** - Ponto de coleta P-12. Foto: Olga Gomes.

Durante a amostragem de Agosto/2012 e Agosto/2013 foram realizadas medidas físico-químicas *in situ* do potencial hidrogeniônico (pH), condutividade elétrica (CE) e temperatura através da sonda multiparamétrica *Hanna Instruments*. Após as coletas, as amostras destinadas a análise dos íons maiores e menores na água subterrânea foram armazenadas em frascos lavados com a própria água coletada e posteriormente foram preservadas com gelo a temperaturas de 2° C a 4° C até serem enviadas para o laboratório de hidrogeoquímica no Departamento de Geoquímica da Universidade Federal Fluminense (UFF).

### **3.2. Metodologia das Análises Químicas**

As análises da alcalinidade, íons maiores foram realizadas pelo laboratórios do Departamento de Geoquímica da UFF da seguinte maneira:

- As análises dos íons maiores  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^+$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{-2}$ ,  $\text{F}^-$  foram realizadas sem diluição prévia através de cromatógrafo de troca iônica em equipamento Metrohm (Modelo 850 Professional IC acoplado a um amostrador automático Modelo 858 Professional Sampler Processor) utilizando colunas de troca iônica e detector de condutividade.

- As concentrações de  $\text{HCO}_3^-$  foram estimadas a partir da alcalinidade total que foi determinada por titulação da amostra da água com solução padronizada de ácido clorídrico. A alcalinidade é definida como a capacidade de uma água neutralizar ácidos, sendo uma consequência direta da presença/ausência de carbonatos e bicarbonatos.

### **3.3. Tratamento dos Dados:**

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 foi realizada a comparação dos resultados dos íons menores com os padrões de potabilidade do Ministério da Saúde. Como também a associação do elemento flúor com a geologia da região.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

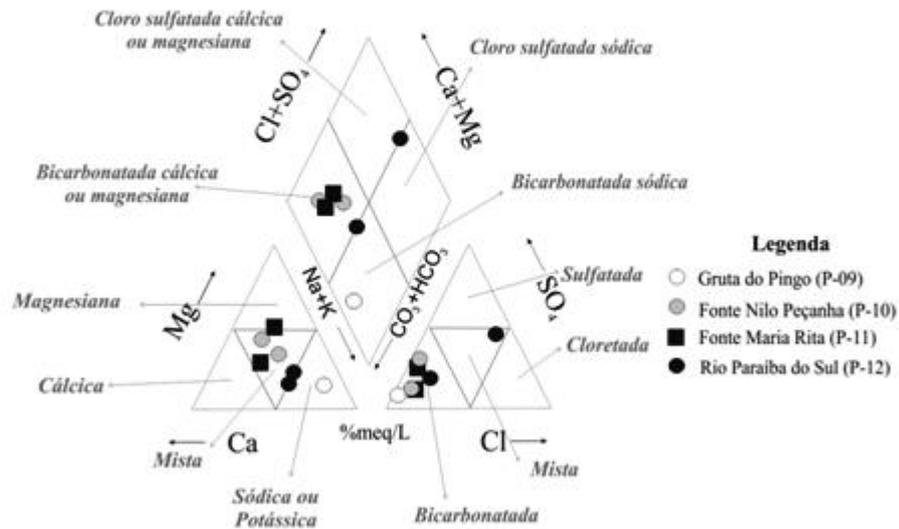
As análises completas dos íons maiores foram realizadas em Agosto/2012 e Agosto/2013 sendo apresentadas na tabela 03. Os resultados dessas análises foram avaliados, sendo observadas concentrações de fluoreto na água subterrânea acima do padrão de potabilidade da MS 2.914/2011 (1,5mg/L), como na Gruta do Pingo (P-09), com um valor de 3,49 mg/L em agosto de 2012, e no poço Nilo Peçanha (P-10), com um valor de 1,62 mg/L em agosto de 2013, indicando que há uma anomalia de fluoreto no Parque, principalmente em períodos de baixo volume pluviométrico, como podemos observar os meses de realização das amostras no gráfico 01 do índice precipitações no município. As concentrações do Flúor na água superficial (P-12) variou entre 0,21 e 0,30 mg/L, valores muito inferiores aos verificados nas águas minerais do Parque Salutaris, devido o maior volume de água do rio Paraíba do Sul, onde geralmente os elementos químicos presentes são diluídos mais rapidamente. As concentrações de flúor na água também podem estar relacionadas aos fatores físicos do ambiente, como o tempo de residência da água na rocha e essa interação é um dos fatores mais importantes para a taxa de dissolução do flúor, que é considerada lenta, podendo ter maiores concentrações em épocas de seca (DAVRAZ, 2008).

Quanto aos valores de pH e CE variaram entre 6,5 - 7,7 (levemente ácido a alcalino) e 30 - 848  $\mu$ S/cm respectivamente. Alguns autores (DENG, 2011) afirmam que a variação de pH pode variar as concentrações de fluoreto na água, podendo haver uma competição entre o íon  $F^-$  com a hidroxila ( $OH^-$ ).

**Tabela 03** - Análise completa dos íons maiores e parâmetros físico-químicos

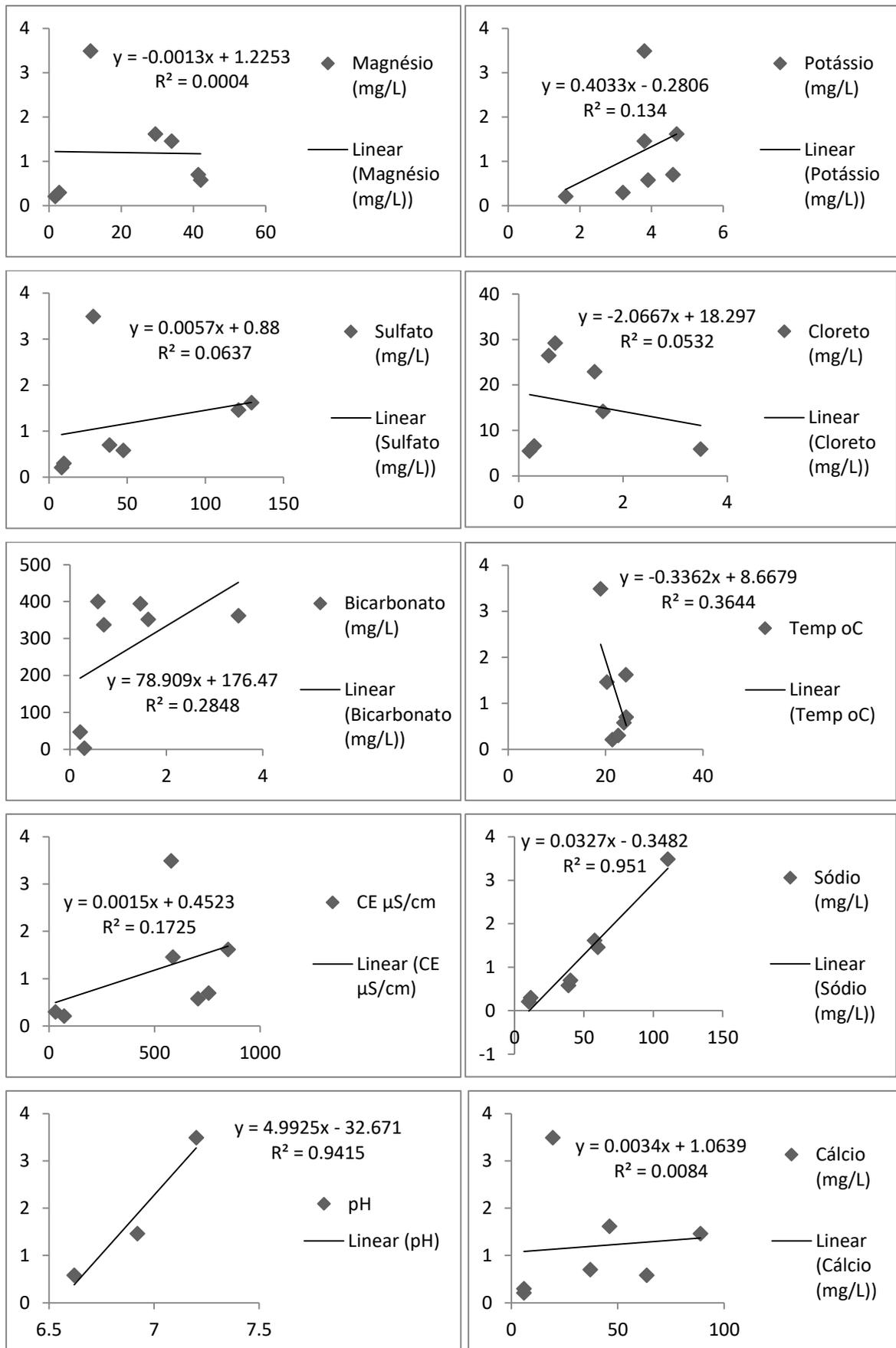
<b>Mês</b>	<b>Identificação</b>	<b>Fluoreto</b> (mg/L)	<b>pH</b>	<b>CE</b> μS/cm	<b>Temp</b> °C	<b>Bicarbonato</b> (mg/L)	<b>Cloreto</b> (mg/L)
Ago/12	P-09	<b>3,49</b>	7,2	578	19	362	5,9
	P-10	1,46	6,92	586	20,3	394	22,9
	P-11	0,58	6,62	706	23,8	400	26,5
	P-12	0,21	7,76	71	21,4	47	5,5
	<b>Identificação</b>	<b>Cálcio</b> (mg/L)	<b>Magnésio</b> (mg/L)	<b>Potássio</b> (mg/L)	<b>Sódio</b> (mg/L)	<b>Sulfato</b> (mg/L)	
	P-09	19,5	11,5	3,8	110,6	28,3	
	P-10	88,9	33,9	3,8	60,1	121,2	
	P-11	63,6	42,0	3,9	38,9	47,5	
	P-12	5,88	1,7	1,6	10,4	7,98	
<b>Mês</b>	<b>Identificação</b>	<b>Fluoreto</b> (mg/L)	<b>pH</b>	<b>CE</b> μS/cm	<b>Temp</b> °C	<b>Bicarbonato</b> (mg/L)	<b>Cloreto</b> (mg/L)
Ago/13	P-10	<b>1,62</b>	6,52	848	24,22	352	14,2
	P-11	0,70	6,94	756	24,25	337	29,2
	P-12	0,30	7,36	30	22,62	3	6,6
	<b>Identificação</b>	<b>Cálcio</b> (mg/L)	<b>Magnésio</b> (mg/L)	<b>Potássio</b> (mg/L)	<b>Sódio</b> (mg/L)	<b>Sulfato</b> (mg/L)	
	P-10	46,1	29,4	4,7	57,7	129,5	
	P-11	37,1	41,3	4,6	40,3	38,7	
	P-12	5,9	2,8	3,2	11,8	9,5	

Baseando-se nas análises dos íons maiores, foi realizado um diagrama de Piper (Figura 14) para classificação hidroquímica das águas minerais sendo verificados os seguintes tipos de água: Bicarbonata-sódica na Gruta do Pingo (P-09), Bicarbonatada-mista na Fonte Nilo Peçanha (P-10) e Bicarbonatada-magnésiana na Fonte Maria Rita (P-11).



**Figura 14** - Diagrama de Piper das águas minerais do Parque Salutaris.

Os valores dos íons maiores, pH e CE, com relação ao íon fluoreto, foram calculados através de diagramas de Scatter (dispersão) com auxílio do software AquaChem 3.7, e estão representados pela figura 15. Foi encontradas correlações entre o F e o Na, como se confere na literatura acadêmica (ANDREAZZINI, 2006; APAMBIRE, 1997; DAVRAZ, 2008; DINIZ, 2006). A correlação positiva entre o F e o Na se dá ao fato que em altas concentrações de sódio na água os valores de F aumentam, pois aumenta a sua solubilidade (DAVRAZ, 2008).



**Figura 15** – Gráficos de dispersão entre o F com o pH, CE, Temperatura e íons maiores.

Análises complementares de F<sup>-</sup>, Ca<sup>+2</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>+2</sup> e SO<sub>4</sub><sup>-</sup> realizadas nos meses de julho/2013, setembro/2013, outubro/2013, novembro/2013 e dezembro/2013 (Tabela 04) foram adicionadas a análise da matriz de correlação de Spearman (Tabela 05)

**Tabela 04** - Análises complementares de Cl<sup>-</sup>, Ca<sup>+2</sup>, Mg<sup>+2</sup>, K<sup>+</sup> e SO<sub>4</sub><sup>-</sup>, F<sup>-</sup>.

Meses	Identificação	Cloreto (mg/L)	Cálcio (mg/L)	Magnésio (mg/L)	Potássio (mg/L)	Sulfato (mg/L)	Fluoreto (mg/L)
jul/13	P-10	14,8	75,4	29,4	3,9	111,6	1,41
	P-11	30,1	69,7	42,3	5,1	0,5	0,58
set/13	P-10	0,7	4,9	1,2	1,7	2,2	0,97
	P-11	7,1	7,7	1,3	2,1	11,4	0,57
out/13	P-10	14,4	65,8	25,3	4,0	78,4	1,34
	P-11	27,3	73,9	40,2	4,4	40,1	0,49
nov/13	P-10	14,0	63,1	24,9	-	74,4	1,38
	P-11	25,5	73,3	40,1	4,4	36,4	0,51
dez/13	P-10	28,6	74,4	40,6	4,6	43,1	0,53
	P-11	13,4	134,1	24,2	3,8	110,3	1,43

**Tabela 05** - Matriz de correlação de Spearman. Em negrito correlações significativas p<0,5.

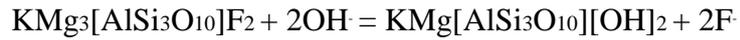
	Cloreto	Cálcio	Magnésio	Potássio	Sulfato	Fluoreto
Cloreto	1,00					
Cálcio	<b>0,59</b>	1,00				
Magnésio	<b>0,97</b>	<b>0,57</b>	1,00			
Potássio	<b>0,84</b>	0,46	<b>0,82</b>	1,00		
Sulfato	0,21	<b>0,63</b>	0,23	0,31	1,00	
Fluoreto	-0,13	0,25	-0,06	0,10	<b>0,61</b>	1,00

Não foi observada correlação significativa entre as concentrações de Ca<sup>+2</sup> e F<sup>-</sup> que, segundo relatam alguns autores, normalmente existe uma correlação negativa para águas enriquecidas no íon fluoreto (DAVRAZ, 2008; DINIZ, 2006). Em contrapartida, através da correlação de Spearman foi possível observar uma correlação positiva entre o sulfato e o fluoreto.

Geralmente o teor de flúor nas águas subterrâneas depende do tipo de rocha existente no local, o período da interação com essa rocha hospedeira, bem como a cinética de dissolução da rocha (SREEDEVI, 2006; DAVRAZ, 2008). Micas (flogopita/biotita), apatita e anfibólio são as principais rochas que podem transportar minerais como o fluoreto, e a fonte de flúor nas águas se encontram predominantemente nas micas

(DAVRAZ, 2008). Dessa forma, conforme verificado por Gomes et al. (2013) ratifica-se que os gnaisses com bandamentos félsicos em escala centimétrica com predominância de quartzo, plagioclásios e k-feldspatos e bandamentos máficos com piroxênio e micas encontrados principalmente na área da Gruta do Pingo (P-09) seria o principal responsável pela disponibilidade das principais concentrações de flúor para a água mineral do Parque Salutaris, onde há maior abundancia de micas conforme equação a seguir.

*Biotita:*



## 5. CONCLUSÃO

As águas minerais do Parque Salutaris foram classificadas de bicarbonata-sódica na Gruta do Pingo, bicarbonatada-mista na Fonte Nilo Peçanha e bicarbonatada-magnésiana na Fonte Maria Rita.

Este estudo pode concluir que existe uma variação das concentrações de flúor na água verificando que nos meses de agosto, período de seca, as concentrações de flúor podem se apresentar acima do padrão de potabilidade (Gruta do Pingo e poço Nilo Peçanha).

Foi constatado também que existem correlações positiva entre o flúor/sódio e flúor/sulfato dissolvidos nas águas minerais e que o flúor oriundo da rocha gnaisse verificada na Gruta do Pingo provêm principalmente da hidrólise do mineral biotita do referido gnaisse.

Recomenda-se uma continuidade do monitoramento hidroquímico das águas do Parque Salutaris principalmente no período chuvoso, para uma melhor compreensão do comportamento do íon fluoreto nessas águas naturais por pelo menos um ano hidrológico.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALENCOÃO, A. M.; SOUZA OLIVEIRA, A.; RIBEIRO DOS REIS, A. Elementos vestigiais em águas subterrâneas: análise multivariada e espacial. Portugal e Centro de Geofísica, Instituto Geofísico da Universidade de Coimbra, Coimbra, Portugal *Geochimica Brasiliensis*, 23(3) 303-314, 2009.

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

ANDREAZZINI, J. M.; FIGUEIREDO, B. R.; LICHT, O. A. B. Comportamento geoquímico do flúor em águas e sedimentos fluviais da região de Cerro Azul, estado do Paraná, Brasil. *Revista Brasileira de Geociências*. 36(2): 336-346. 2006.

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*, 33(1):13-24. 1997.

BERTOLO, R., Hirata, R., Fernandes, A. Hidrogeoquímica das águas minerais evasadas do Brasil. *Revista Brasileira de Geociências*. 37(3): 515-529, setembro de 2007.

BRASÍLIA. Ministério da Saúde. Portaria nº 2.914, 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 (DOU)* Pág. 91. Seção 1 de 10 de Agosto de 2012.

BRASÍLIA. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução nº 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 (DOU) n° 249, p. 81-84, 30 de Dezembro de 2009.

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. Universidade Federal Fluminense, UFF. Instituto de Química, Departamento de Geoquímica Ambiental. Geochimica Brasiliensis, Ouro Preto, 25(1) 35 – 45. 2011.

CHANG, M. R. C. Geologia Geral: Intemperismo. Material Didático. Disponível em: <<http://www.rc.unesp.br/igce/aplicada/DIDATICOS/M%20RITA/aula08r.pdf>>. Acesso em Fevereiro de 2014.

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. 2013. Revisão geológica não publicada.

CPRM. 2000. Carvalho Filho, A. Os Solos do Estado do Rio de Janeiro. Disponível em: <[http://www.cprm.gov.br/arquivos/pdf/rj/solo/solos\\_introducao.pdf](http://www.cprm.gov.br/arquivos/pdf/rj/solo/solos_introducao.pdf)>. Acesso em Fevereiro de 2014.

CPRM. 2ª edição revista em 2001. Silva, L. C. Geologia do Estado do Rio de Janeiro: texto explicativo do mapa geológico do Estado do Rio de Janeiro. Disponível em: <[http://www.cprm.gov.br/arquivos/pdf/rj/geologico/geologia\\_introducao.pdf](http://www.cprm.gov.br/arquivos/pdf/rj/geologico/geologia_introducao.pdf)>. Acesso em Fevereiro de 2014.

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

DEUTSCH, W. J. Groundwater Geochemistry: Fundamentals and applications to contamination. Florida. Lewis Publishers. 221p. 1997.

DINIZ, L. G. O Flúor nas águas subterrâneas do estado de Minas Gerais. Instituto de Geociências. UFMG. 205p. 2006.

EMBRAPA solos. Agencia Embrapa de informação tecnológica. Disponível em: <<http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/>>. Acesso em Fevereiro de 2014.

FCPS – FUNDAÇÃO CULTURAL DE PARAÍBA DO SUL. Dados históricos do Parque Salutaris. 2008.

FEITOSA, F. A. C.; MANOEL FILHO, J. Hidrogeologia: conceitos e aplicações. 2 ed. Fortaleza: CPRM, UFP, 391p. 2000.

GOLDSCHMIDT, V. M. Geochemistry. Oxford. 1958.

GOMES, O. V. de O. et al. Caracterização hidrogeoquímica preliminar das águas do Parque Salutaris, Paraíba do Sul – RJ. Congresso de Geoquímica. Diamantina – MG. 2013.

GOMES, O. V. de O. Hidrogeoquímica dos aquíferos da bacia sedimentar do Macacu – Itaboraí, RJ. Niterói: UFF. Programa de Geoquímica. 245p. 2012.

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. Simpósio de Gestão Ambiental e Biodiversidade. Três Rios – RJ. 2013.

MARIMON, M. P. C. Flúor nas águas subterrâneas da formação Santa Maria, Santa Cruz do Sul e Venâncio Aires, RS, Brasil. Instituto de Geociências. UFRGS. Porto Alegre. 2006.

MARTINS NETTO, J. P. G. et al. A ocorrência de fluoreto na água de poços da região metropolitana de São Paulo e novas tecnologias para a sua remoção. In: XIII Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas. Cuiabá (CD room). 2004.

MARTINS, A. M. et al. Crenoterapia das águas minerais do estado do Rio de Janeiro. Departamento de Recursos Minerais – DRM-RJ. Disponível em: <[http://www.cprm.gov.br/publique/media/geo\\_med24.pdf](http://www.cprm.gov.br/publique/media/geo_med24.pdf)>. Acesso em Fevereiro de 2014.

PANAGOULIAS, T. L.; SILVA FILHO, E. V. Estudo Hidrogeoquímico do Flúor nas Águas Subterrâneas das Bacias dos Rios Casseribú, Macacu e São João, Estado do Rio de Janeiro. Universidade Federal Fluminense. 2006. Disponível em: <[http://www.cprm.gov.br/publique/media/geo\\_med19.pdf](http://www.cprm.gov.br/publique/media/geo_med19.pdf)>. Acesso em Fevereiro de 2014.

RANKAMA, K. & SAHAMA, T. H. G. Geoquímica. Aguilar, S.A. de Ediciones. Madrid, 862p. 1954.

RIBEIRO, L. Águas Subterrâneas. Ecossistemas e bem-estar humano em Portugal. 381p. 2009.

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. Anais XII Cong. Bras. de Águas Sub. SC, Florianópolis. 2002.

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

TOLEDO, M. C. M.; PEREIRA, V. P. A. Variabilidade de composição da apatita associada a carbonatitos. Revista Instituto Geológico, 22 (1/2): 27-64. 2001.

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. FAPEMIG. Belo Horizonte. 2003.