

# O FLÚOR NAS ÁGUAS FREÁTICAS E SUA RELAÇÃO COM SOLOS NA REGIÃO NORTE DE MINAS GERAIS

Sergio Melo da Silva<sup>1</sup>; Leila Nunes Menegasse Velásquez<sup>2</sup>; Peter Marshal Fleming<sup>3</sup>; Lúcia Maria Fantinel<sup>2</sup>

## RESUMO

O presente trabalho procurou analisar as características hidroquímicas e pedoquímicas da região de Verdelândia e Varzelândia, semi-árido mineiro, com o propósito de correlacionar as concentrações de flúor das águas freáticas com os solos. Face às características geológicas e hidrogeológicas distintas, separaram-se os pontos de amostragem em dois grupos: os poços na região dos afluentes do Rio Verde Grande, e os poços na região dos terraços do rio supracitado. Os resultados mostraram águas alcalinas, refletindo a influência dos calcários do Grupo Bambuí, tendo o flúor concentração média de 0,48 mg/L (0,17 a 1,13 mg/L) para os poços da região dos afluentes, enquanto que na região do Rio Verde Grande a média foi de 0,32 mg/L (0,1 a 0,96 mg/L). Verificou-se também condições pedoquímicas distintas entre as duas áreas: os solos da região dos afluentes possuem pH mais alcalinos, são mais ricos em bases e possuem concentrações maiores de flúor total e disponível. A análise de correlação entre flúor das águas freáticas e os parâmetros dos solos, mostrou haver forte correlação na região dos afluentes, permitindo concluir que o flúor presente nas águas freáticas dessa região é resultante da lixiviação dos solos, propiciada pela característica de recarga e pela maior concentração de flúor nos solos e a fatores condicionantes, como o pH elevado.

**Palavras chave:** águas freáticas, flúor, hidrogeoquímica.

## ABSTRACT

This present paper aimed to analyze the hydrochemical and pedochemical characteristics of Verdelândia and Varzelândia cities, semi-arid region of Minas Gerais, with the purpose of correlating the concentrations of fluoride in phreatic waters with soils. Because the distincts geological and hydrogeological characteristics, this paper separated sampling points in two groups: the wells in the region tributary of the Verde Grande River, and wells in the region of the aforementioned river terraces . The results showed alkaline water, reflecting the influence of the limestones of Bambui Group, and the average fluoride concentration of 0.48 mg/L (0.17 to 1.13 mg/L) into the wells of the tributaries in the region , whereas in Verde Grande River region the average was 0.32 mg/L (0.1 to 0.96 mg/L). There was also distinct pedochemical conditions different between the two areas: the soils of the region of the tributaries have more alkaline pH, are

<sup>1</sup> Centro de Educação Federal Tecnológica de Minas Gerais – CEFET-MG. Campus Curvelo. Rua Santa Rita 900 - Santa Rita - Curvelo , MG CEP: 35.790-000. Tel. (38) 3729-3900. e-mail: smelos@gmail.com

<sup>2</sup> Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG, Instituto de Geociências, Departamento de Geologia - UFMG, Av. Antônio Carlos, 6627. Pampulha, Belo Horizonte, MG. CEP: 31270- 901. Tel.: (31) 3409-5446. e-mail: menegasse@yahoo.com.br

<sup>3</sup> Comissão Nacional de Energia Nuclear – CDTN/CNEN, Rua Prof. Mário Werneck, s/no., CP 941, Pampulha, Belo Horizonte, MG, CEP:30123-970. Tel.: (31) 3069-3240. e-mail: pmf@cdtn.br

richer in bases and have higher concentrations of total and available fluorine. The analysis of correlation between fluoride in groundwater and soil parameters showed a strong correlation in the tributaries region, allowing conclude that this fluoride in groundwater of this region is the result of soils leaching, provided by the recharge feature and the highest concentration fluorine in soils and conditioning factors, such as high pH.

**Keywords:** phreatic water, fluorine, hydrogeochemistry

## 1 – INTRODUÇÃO

A região norte do estado de Minas Gerais caracteriza-se por ser uma das regiões mais pobres do estado, possuindo escassez de recursos hídricos superficiais, mas apresentando um bom potencial de recursos hídricos subterrâneos. Contudo, investigações realizadas por Velásquez et al...(2003, 2009) mostraram a ocorrência de elevadas concentrações de flúor em águas subterrâneas de poços profundos em diversas localidades, alcançando 11mg/L no município de Verdelândia, e nas águas freáticas até 0,7 mg/L.

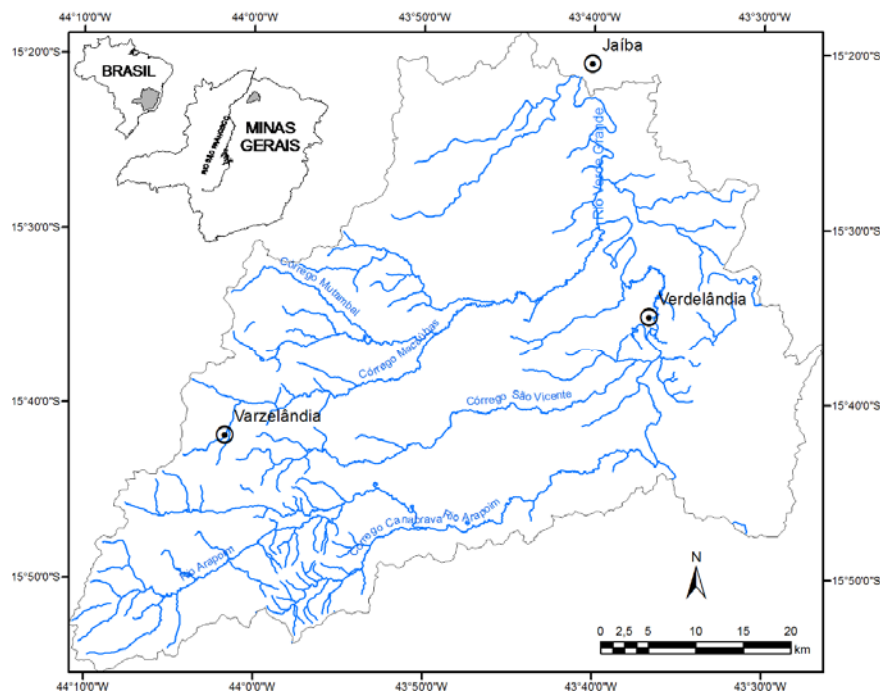
Se destacando quimicamente pela sua facilidade de reação, o flúor é essencial para os mamíferos, pois promove o endurecimento da matriz mineral à base de apatita dos dentes e esqueleto. Todavia, a ingestão de concentrações elevadas podem ser maléficas à saúde, causando principalmente a fluorose dentária e óssea. Segundo Edmunds & Smedley (2005), cerca de 200 milhões de pessoas, a maior parte na China e Índia são afetadas pela fluorose dentária e óssea através do consumo de água com altas concentrações naturais de flúor. No Brasil, são relatadas ocorrências de altas concentrações naturais de flúor em águas subterrâneas em diversas regiões, como no Rio Grande do Sul (Marimon, 2006), Paraná (Litch et al., 1997), São Paulo (Hypólito et al., 2010) e em Minas Gerais (Velásquez 2003, 2009). Dentre os fatores apontados como determinantes para a elevação do flúor em águas subterrâneas, a natureza mineralógica do aquífero é o mais relevante, a exemplo de granitos (Dissanayake e Chandrajith, 1999), basaltos ricos em fluorapatita (Litch, et al., 1997; Nanni, 2008) e calcários (Velásquez, 2003, 2009). Além da presença do mineral, são também importantes como as características química da água, sendo pH e dureza elevados e presença de íons trocáveis, os mais importantes para a liberação do flúor para as águas (Nanni, 2008). Características intrínsecas do aquífero também ganham importância, como o tempo de residência e baixa renovação das águas no aquífero (Edmunds e Smedley, 2005).

Para águas freáticas, a linha mais comum de abordagem acontece buscando fatores antropogênicos (Mirlean et al., 2002, Marimon, 2006) uma vez que a dinâmica das mesmas é rápida, dificultando uma interação maior com os compostos minerais dos solos, que poderiam liberar o flúor para as águas. Contudo, na área de estudo, a atividade agrícola é pequena, face às

condições climáticas desfavoráveis, sendo a pecuária extensiva a principal atividade econômica, limitando a agricultura a pequenas lavouras de subsistência e baixo índice de mecanização e uso de fertilizantes. Dessa forma, as concentrações mais elevadas de flúor observadas em águas freáticas na região, não podem ser atribuídas às atividades industriais ou agrícolas, restando uma linha de abordagem ligada à fatores naturais. Sendo assim, o presente trabalho procurou buscar em elementos naturais do meio ambiente a fonte e aos fatores controladores das concentrações de flúor em águas freáticas.

## 2 – LOCALIZAÇÃO

A área de estudo fica na região norte do estado de Minas Gerais, distando cerca de 600 quilômetros da capital, Belo Horizonte, e abrange porções dos municípios de Verdelândia, Varzelândia e Jaíba, entre os meridianos 43°26' W e 44°11' W e paralelos 15°19' S e 15°57' S (Figura 1). Trata-se de uma área de 2.796 km<sup>2</sup>, na porção média da bacia do Rio Verde Grande, último afluente da margem leste, na porção mineira do Rio São Francisco.



**Figura 1:** Mapa de localização da área de estudo

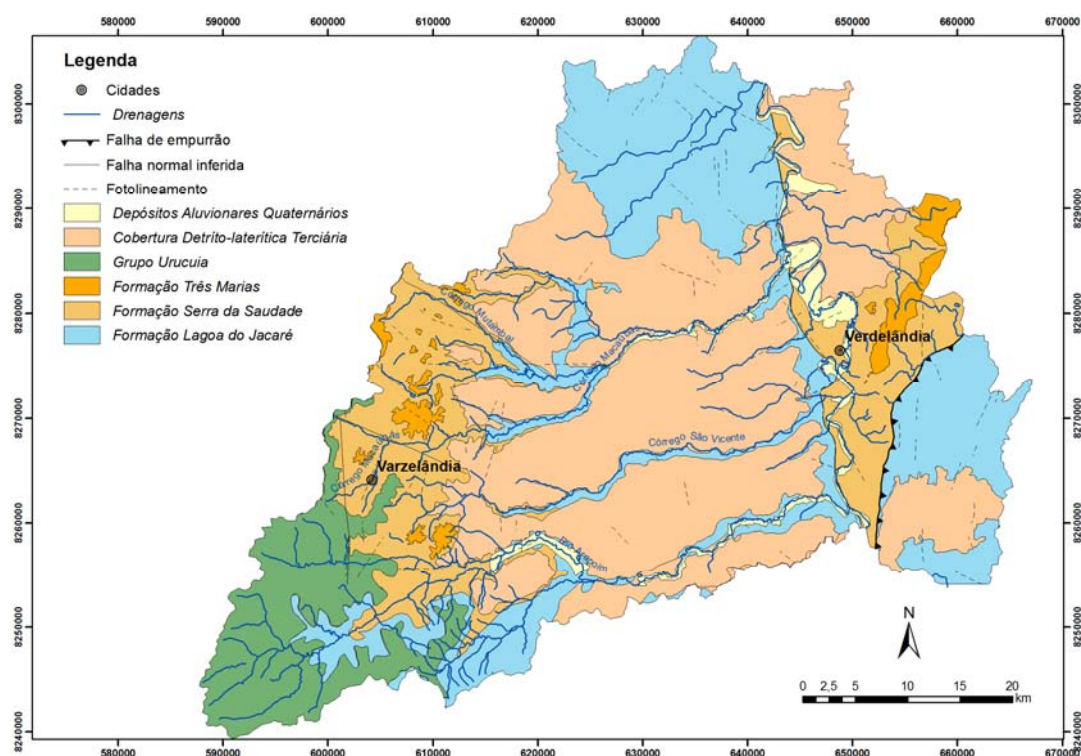
## 3 – CONTEXTO GEOLÓGICO

Geologicamente, a área de estudo encontra-se inserida dentro do compartimento central da Bacia do São Francisco, onde ocorrem coberturas de idade Neoproterozóica, pouco deformadas. Essa condição decorre do posicionamento na região centro-sul do Cráton do São Francisco, que

permaneceu estável durante o evento orogênico Brasileiro, e afligiu regiões adjacentes, nas chamadas faixas móveis, como Araçuaí e Brasília, durante o Neoproterozóico (Almeida, 1977).

Litoestratigraficamente na área estudada são registrados rochas siliciclásticas e químicas de origem marinha e de idade Neoproterozóica do Grupo Bambuí e recobrimdo esse pacote, sedimentos Fanerozóicos do Grupo Urucuia e depósitos Terciários e Quaternários (Figura 2).

Da base para o topo podem ser observados no Grupo Bambuí: a Formação Lagoa do Jacaré, constituída por intercalações repetidas de calcarenitos e calcirruditos cinza escuros, fétidos, apresentando forte recristalização e por vezes oolitos e psolíticos, além de siltitos e margas; a Formação Serra da Saudade, que é composta fundamentalmente por siltitos, metassiltos e argilitos cinza esverdeados; a Formação Três Marias, que trata da seqüência superior do Grupo Bambuí, onde são encontrados arcósios finos a médios, arenitos calcíferos, feldspáticos, siltitos e mais raramente argilitos (Iglesias, 2007).



**Figura 2:** Mapa geológico da área de estudo, baseado em Costa (2011) e Iglesias (2007)

Com pouca representatividade, devido a espessuras delgadas e pequena exposição, restritas à região sudoeste da área, ocorrem os arenitos esbranquiçados e avermelhados com grande silicificação e laterização do Grupo Urucuia, de idade Cretácica.

Já as coberturas detriticas-lateríticas é a unidade com maior representatividade em termos espaciais e são resultantes dos processos intempéricos, erosivos e deposicionais ocorridos sobre as rochas dos Grupos Bambuí e Urucuia. Além de grande representatividade espacial, apresenta espessuras que podem chegar até 50 metros (Velásquez et al., 2009).

As coberturas podem ser caracterizadas em 3 tipos distintos de sedimentos: i) elúvios - formados a partir da intemperismo das rochas, especialmente as rochas pelíticas e carbonáticas do Grupo Bambuí. Constituídos principalmente por solos avermelhados; ii) colúvios – material formado por sedimentos movimentados em pequenas distâncias, geralmente próximos a sopés de serras e chapadas; iii) aluviões e paleoluviões – formados por sedimentos de origem fluvial. São inclusos os depósitos recentes, em várzeas e em barras; e também os depósitos mais antigos, registrados nos terraços encontrados do Rio Verde Grande.

#### **4 – HIDROGEOLOGIA**

Com base na geologia levantada por Martínez (2007), Velásquez et al. (2009) e Costa (2011) identificam dois sistemas aquíferos para a região de Jaíba, Verdelândia e Varzelândia: o superior, granular e o imediatamente inferior, cárstico-fissural, que, por vezes, apresentam-se hidraulicamente conectados.

O sistema aquífero cárstico-fissural é representado pela unidade aquífera Lagoa do Jacaré e pelo aquitardo Serra da Saudade (Velásquez et al., 2009). O aquífero, refere-se à unidade geológica homônima e é desenvolvido nas rochas carbonáticas fraturadas e carstificadas, tendo comumente intercalações pelíticas ao longo do pacote. Segundo Velásquez et al. (2009) essa característica faz com que se tenha características pontuais como o retardamento de fluxo e influência na assinatura geoquímica de suas águas. A Formação Serra da Saudade, aflorante a leste da área funciona localmente como um aquitardo, de baixo potencial hídrico.

O fluxo de água nesse sistema ocorre preferencialmente na direção NE, alcançando o leito do Rio Verde Grande, a principal calha de escoamento da região. Há, contudo, fluxos pontuais, influenciados por condicionantes estruturais e/ou geomorfológicos.

Apesar de apresentar condições geomorfológicas propícias à infiltração, as condições climáticas de elevada evapotranspiração e chuvas irregulares dificultam a recarga direta através do solo nesse sistema. Nesse sentido, os calcários expostos nos arredores de Varzelândia, a oeste e o grande domínio de dolinamentos, a leste, tornam-se zonas importantes para a efetivação da recarga aquífera (Velásquez et al., 2009).

O Sistema Aquífero Granular é representado pelos depósitos sedimentares ou coberturas detríticas formadas a partir do Cretáceo e englobam os aquíferos em sedimentos aluviais, colúvio-eluviais e areníticos. Possuem maiores permeabilidade primária e armazenamento intergranular e alta capacidade de infiltração potencial. Além disso, podem ter importante influência na infiltração e na qualidade das águas que abastecem os aquíferos, pois são neles que processos bio-físico-químicos significativos produzem transformações dos elementos que se infiltram.

Experimentos feitos por Velásquez et al. (2009), a partir da instalação e monitoramento de infiltrômetros, mostrou ausência de infiltração de águas meteóricas em regiões de topo. Isso provavelmente decorre das condições de elevada evapotranspiração conjugada com índices pluviométricos baixos e mal distribuídos. Além disso, quando há ocorrência de chuva, os eventos pluviométricos acabam sendo intensos e de curta duração.

Mesmo ocorrendo predominantemente em locais de baixio, ao longo de toda a área, registram-se duas situações distintas de ocorrência de águas freáticas : a primeira e menos representativa se dá ao longo de pequenos depósitos aluvionares existentes em poções contíguas aos Córregos Macaúbas e São Vicente e Rio Arapoim; já a segunda, e mais expressiva do ponto de vista espacial, se dá ao longo dos aluviões e terraços do Rio Verde Grande.

O primeiro compartimento envolve os depósitos aluvionares e coluvionares muitas vezes interdigitados ocorrentes nas porções superiores dos tributários. Com pequena representação do ponto de vista espacial, esses depósitos, apresentam constituição mais homogênea, principalmente sedimentos finos, provenientes do transporte dos solos argilosos e silto-argilosos das encostas, além de areias finas provenientes das cabeceiras desses rios, localizadas no domínio do Grupo Urucuia. Por serem bastante restritos a essas zonas, as profundidades dos níveis d'água são rasas, entre 2,4 e 10 metros.

Já no domínio das aluviões e terraços do Rio Verde Grande, tem-se a maior zona contígua de ocorrência de águas freáticas. A deposição Neógena e Quaternária, provocada pelos eventos de transbordamentos do Rio Verde Grande, possibilitou condições para que favorecesse o armazenamento de água.

Esse sistema livre pode ser caracterizado pela heterogeneidade, uma vez que se desenvolve em meio a sedimentos de origem fluvial, que por sua vez registram diferentes níveis de sedimentação e de composições granulométricas, tornando possível a ocorrência de diferentes comportamentos hidrodinâmicos dentro do mesmo pacote. Podem ser observados níveis de granulometria grossa, com areia grossa, seixos e até matacões, bem como se observa níveis com constituição de partículas finas como silte e argila, especialmente nas camadas mais superiores.

## **5 – SOLOS**

A ocorrência de solos na região caracteriza-se pela sua complexidade no que se refere a tipos, uma vez que, mesmo com material de origem relativamente homogêneo em grande parte da área, assim como condições topográficas similares e também as condições climáticas, é possível dentro de um mesmo domínio ter solos pouco e muito desenvolvidos. Essa peculiaridade exige que se

atenham às vicissitudes de cada local para compreender a formação do manto de alteração na área pesquisada.

Na área de estudo, os solos mais comuns são os Latossolos, seguidos pelo Argissolos, Nitossolos, Cambissolos e variados tipos de Neossolos (Figura 3), além de outras classes que ocorrem mais pontualmente, como Vertissolos e Chernossolos.

Os latossolos aparecem na região em dois contextos, sendo influenciados pelo material de origem: os vermelhos, frutos da alteração das rochas calcárias da Formação Lagoa do Jacaré, e o Vermelho-Amarelo, mais associado as coberturas Detrítico-Laterítica Terciárias que recobrem as rochas do Grupo Bambuí.

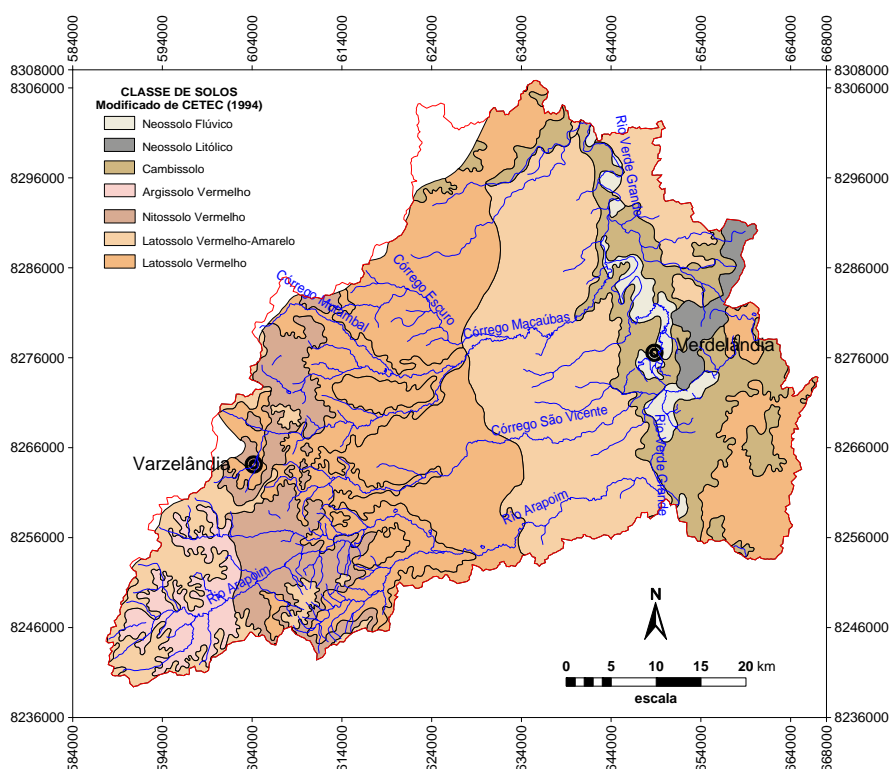


Figura 3: Mapa de solos da área estudada. Modificado de Cetec (1994)

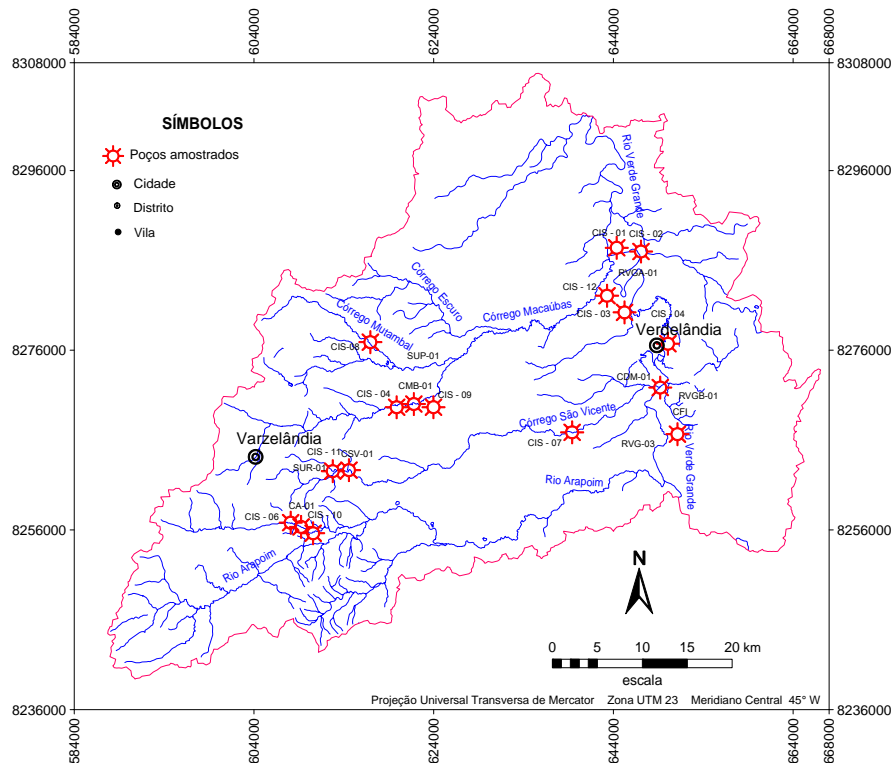
## 6 – MATERIAIS E MÉTODOS

Considerando-se que a possível causa da elevação das concentrações de flúor se dá na relação água-solo, o presente trabalho investigou as hidroquímicas das águas freáticas bem como as condições geoquímicas dos solos e quais as possibilidades de interação entre os solos e as águas freáticas.

Para o entendimento das condições hidroquímicas, foram investigados 13 poços cacimbas (Figura 4), com a observação *in loco* dos parâmetros pH, condutividade elétrica e Eh. Após coleta, as amostras foram preservadas e encaminhadas para a Fundação Centro Tecnológico de Minas

Gerais – CETEC, onde foram analisados os parâmetros :  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $HCO_3^-$ ,  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$  e  $F^-$ .

Realizou-se também a análise isotópica de trítio em oito poço, pelo Laboratório de Trítio Ambiental do CDTN – Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, da CNEN – Comissão Nacional de Energia Nuclear.



**Figura 4:** Distribuição espacial dos poços

Para o estudo dos solos, foram coletadas amostras em 11 pontos contíguos aos poços, em profundidades de 0 a 30, 70 a 100 e 270 a 300 cm. As amostras foram secas e analisadas pelo Instituto Campineiro de Análises de Solos e Adubo Ltda – ICASA, onde foram mensurados os parâmetros pH, Complexo Sortivo ( $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $H^+$  e  $Al^{3+}$ ), Flúor Total e Flúor Disponível.

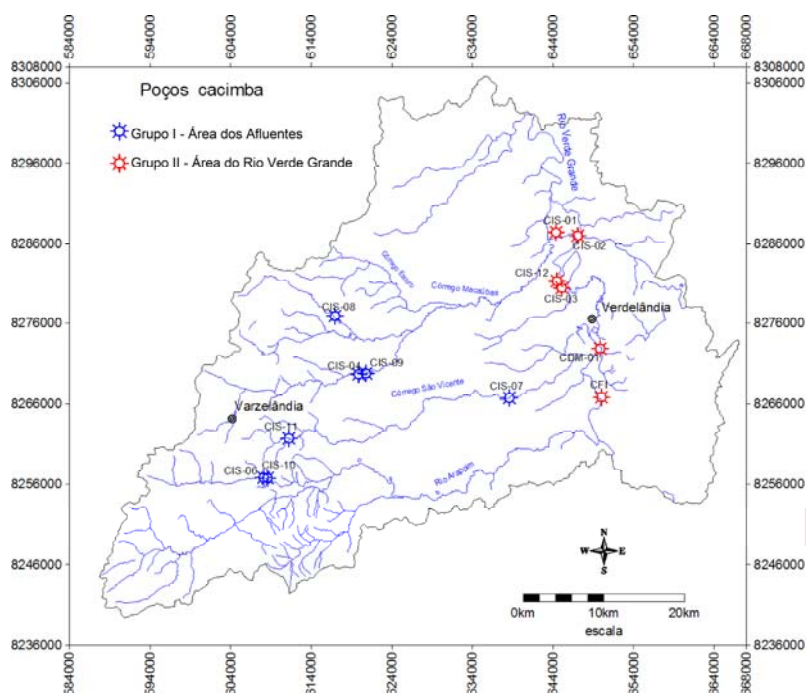
De posse dos resultados analíticos, realizou-se análise estatística considerando distribuição e frequência, além do teste de normalidade de Shapiro-Wilk. Fez-se também a análise de correlação entre os parâmetros, adotando os coeficientes de Spearman ou Pearson, conforme a análise da normalidade das amostras.

## 7 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

Devido ao fato dos poços estudados estarem em dois domínios distintos, julgou-se necessária a separação dos resultados em dois grupos de poços. O primeiro, chamado de Grupo I, localiza-se a oeste, na região dos córregos Macaúbas e São Vicente, além do Rio Arapoim, enquanto o segundo



grupo, definido como Grupo II, contempla os poços monitorados na região dos terraços do Rio Verde Grande (Figura 5).



**Figura 5:** Poços amostrados separados pelos grupos

### 7.1 – Análise de trítio

É bastante notória a distinção dos valores das concentrações de trítio na área de estudo. As águas dos poços próximos aos afluentes do Rio Verde Grande apresentaram concentrações maiores do que os pontos localizados nos terraços do Rio Verde Grande, onde os pontos CIS-01, CIS-03 e CFI, apresentaram valores abaixo de 1 UT, indicando se tratar de águas relativamente antigas, principalmente se for considerada a natureza do aquífero granular freático. Como esses valores são até inferiores aos registrados na maioria dos poços profundos da região por Velásquez et al. (2009), acredita-se na possibilidade de fluxos ascendentes de águas do aquífero cárstico fissural nessa zona de descarga de fluxos profundos.

Os pontos CIS-01 e CIS-02 tiveram amostras coletadas em anos diferentes e o segundo ponto apresentou concentração diferente da primeira amostragem, o que leva a entender que essas águas receberam um aporte de águas mais jovens, comprovando a hipótese que ocorra mistura de águas no meio freático.

Tabela 1: Concentração de trítio nas águas freáticas

	Poços	Concentração de Trítio (UT)		Poços	Concentração de Trítio (UT)
Região do Rio Verde Grande	CIS-01	0,5	Região dos Afluentes	CIS-04	1,84
	CIS-02	0,76		CIS-06	1,67
	CIS-03	0,13		CIS-08	1,26
	CIS-12	1,15		CIS-09	1,48
	CDM-01	1,74		CIS-10	1,56
	CFI	0,74			

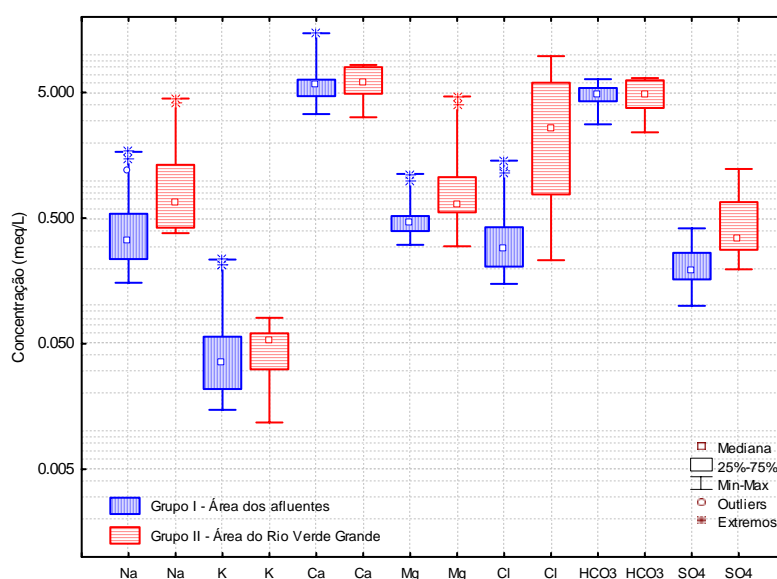
## 7.2 – Hidroquímica

Analisando as condições hidroquímicas das águas freáticas da área de estudo, verifica-se que, mesmo se tratando de águas pouco profundas, são águas relativamente salinizadas, oxidantes e com pH próximos a neutralidade (Tabela 2).

**Tabela 2:** Estatística de pH, Eh, Cond. Elétrica e STD para águas freáticas

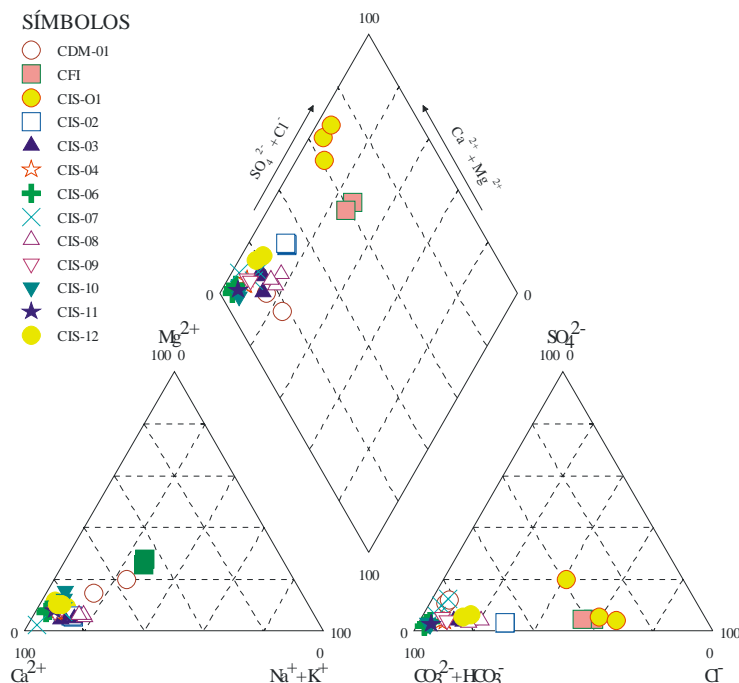
Parâmetro	pH		Eh (mV)		Cond. Elet. ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )		STD (mg/L)	
	Grupo I	Grupo II	Grupo I	Grupo II	Grupo I	Grupo II	Grupo I	Grupo II
Amostras	17	15	17	15	17	15	17	15
Média	7,15	6,9	74,4	87,8	567,9	890,83	378,6	615,91
Mediana	7,09	6,98	73,0	83	527,0	720,9	356,0	487,1
Moda	7,7	7,1	Múltiplas	Múltiplas	Múltiplas	Múltiplas	Múltiplas	Múltiplas
Frequência	2	2	1	1	1	1	1	1
Mín.	6,52	6,22	-30,0	-66	86,0	476,1	259,0	333,2
Max.	7,70	7,2	153,0	176	923,0	1728	618,0	1209,6
D.P.	0,34	0,29	44,7	60,69	199,3	376,2	111,2	280,6

Devido à natureza carbonática dos terrenos da região, os íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{HCO}_3^-$ , constituem o principal par iônico nos dois grupos analisados (Figura 6). Constata-se, todavia, no Grupo II, uma maior concentração de todos os íons, especialmente sulfato, sódio, magnésio e, principalmente, o cloreto. Como o cloreto é um elemento estável e com origem nas águas de chuva, exceto quando associados à atividades antrópicas poluidoras (Davis et al., 2000), depreende-se que tratam-se de águas com longo tempo de residência, conforme já verificado nos resultados de trítio, reforçando a hipótese de que as águas desse grupo sofram misturas com águas profundas.



**Figura 6:** Concentrações dos íons maiores nas águas freáticas

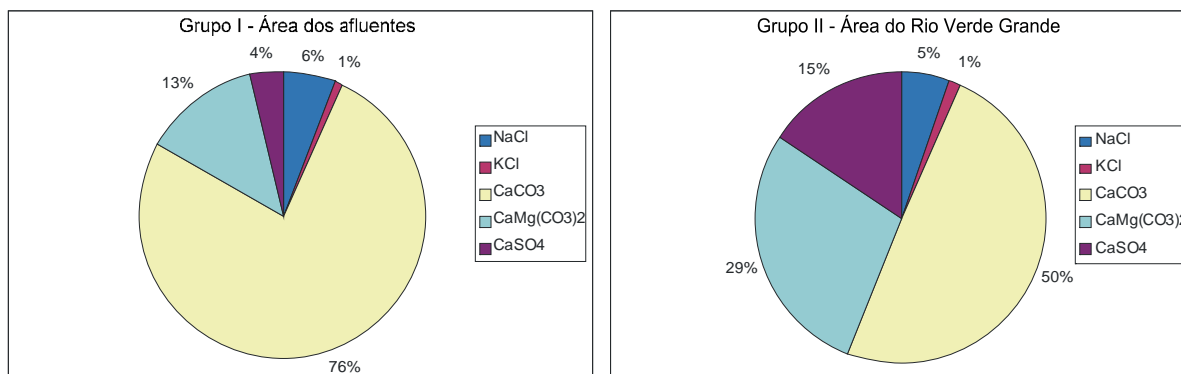
Diante dessas características em relação aos íons maiores, as águas podem ser classificadas principalmente como bicarbonatadas-cálcicas e minoritariamente como cloretadas-cálcicas (Figura 7). Nos poços amostrados é possível perceber uma pequena distinção entre os dois grupos: no Grupo I predominam as fácies bicarbonatadas-cálcicas, enquanto no segundo grupo pode se observar uma maior influência de cloreto nas águas.



**Figura 7:** Diagrama de Piper para as águas freáticas

Com base nos íons maiores, que Fetter (1994) revela constituírem cerca de 90% dos elementos dissolvidos em água, foram calculados os principais sais dissolvidos presentes na água.

Quanto aos principais sais presente nas águas, verifica-se que 76 % dos sais dissolvidos nas águas do Grupo I é constituído por Carbonato de Cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ), enquanto no Grupo II esse valor é de 50 %. Já a dolomita ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) é o segundo mineral dissolvido mais comum e com valores distintos entre os grupos, com 13 % para o Grupo I e 29% para o Grupo II (Figura 8).

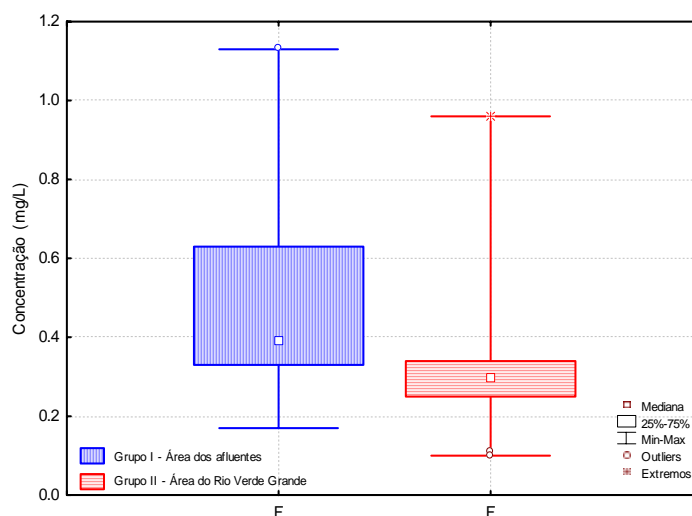


**Figura 8:** Principais sais dissolvidos nas águas freáticas

Essa diferenciação das características se dá por conta da geologia dos terrenos, uma vez que na região do Grupo I, predominam os calcários da Formação Lagoa do Jacaré, e no Grupo II os

ritmitos da Formação Serra da Saudade, que poderiam contribuir para a presença de sulfatos, ou mesmo fácies carbonáticas mais dolomitizadas. Pondera-se, contudo, a importância da dinâmica hidrogeológica, já que no Grupo II, mesmo tendo suas águas hospedadas em meio a depósitos inconsolidados, sugere-se que suas águas sofram contribuições de águas mais profundas, que, por sua vez estão em contato com os ritmitos.

Quanto ao flúor, para o Grupo I, detectou-se valor médio de 0,48 mg/L, com mediana de 0,39 mg/L sendo que 50 % das amostras tiveram registros de teores entre 0,33 e 0,63 mg/L, com valor máximo alcançado de 1,13 mg/L. Esses valores, são claramente superiores aos encontrados no Grupo II, onde a média registrada foi de 0,31 mg/L, com mediana de 0,3 mg/L, com valor máximo alcançado de 0,96 mg/L (Figura 9).



**Figura 9:** Estatística das concentrações de flúor nas águas freáticas

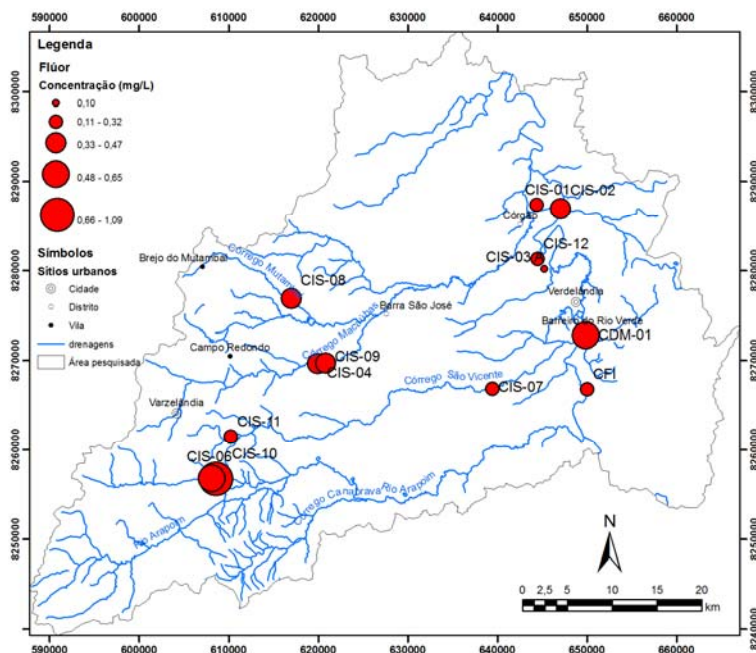
Comparados ao *background* regional de 0,4 mg/L, apresentado por Velásquez et al. (2009), percebe-se que as amostras do Grupo I estão em valores próximos ou mesmo acima desse limite, enquanto que as amostras do Grupo II estão abaixo do *background*.

As maiores concentrações médias foram observadas dentro do Grupo I, nos pontos CIS-10 (1,08 mg/L) e CIS-06 (0,65 mg/L) (Fig.11). Já o ponto CDM-01, localizado a leste, apresentou média de 0,64 mg/L, contudo foi o ponto que apresentou a terceira maior concentração registrada ao longo das amostragem, com 0,93 mg/L na campanha realizada em setembro de 2009, onde uma hipótese para tal comportamento será apresentada no próximo item.

A partir do cálculo dos índices de saturação da fluorita, verificou-se que todas as águas estavam com índices de saturação negativos, ou seja, todas apresentam índices de subsaturação do mineral, com valores ligeiramente maiores no Grupo I (Tabela 3).

**Tabela 3:** Estatística dos índices de saturação da fluorita nas águas freáticas

	Amostras	Média	Mediana	Moda	Frequência	Mínimo	Máximo	D.P.
Grupo I	17	-1,52	-1,62	Múltipla	1	-2,30	-0,60	0,48
Grupo II	15	-1,94	-1,80	-2	2	-2,75	-0,98	0,46



**Figura 10:** Concentrações médias de flúor por cisternas

Além dos cálculos para obtenção do índice de saturação da fluorita, a modelagem contemplou também as principais espécies do elemento flúor presentes nas águas. Os resultados revelaram que o flúor na forma livre (F) é a principal espécie química nos dois grupos, com valores médios de 97,59% do Flúor total no Grupo I e 96,86% no Grupo II (Tabela 4).

Os valores são próximos, embora nas ocorrências mínimas é que houve uma diferenciação entre os grupos, sendo 95,99% para o Grupo I e 92,53% para o Grupo II.

**Tabela 4:** Estatística das principais espécies de flúor nas águas freáticas

Espécie	F (%)		CaF <sub>2</sub> (%)		MgF <sub>2</sub> (%)		NaF (%)		HF (%)	
	Grupo I	Grupo II	Grupo I	Grupo II	Grupo I	Grupo II	Grupo I	Grupo II	Grupo I	Grupo II
<b>Amostras</b>	17	15	17	15	17	15	17	15	17	15
<b>Média</b>	97,59	96,86	1,5	1,44	0,89	1,64	0,01	0,04	0,01	0,02
<b>Mediana</b>	97,69	97,3	1,49	1,47	0,78	1,15	0,01	0,02	0,01	0,01
<b>Min.</b>	95,99	92,53	0,79	0,55	0,47	0,51	0,01	0,01	0	0,01
<b>Max.</b>	98,72	98,57	3,42	2,43	2,1	5,86	0,04	0,16	0,04	0,07
<b>D.P.</b>	0,749	1,528	0,57	0,471	0,398	1,42	0,01	0,041	0,009	0,018

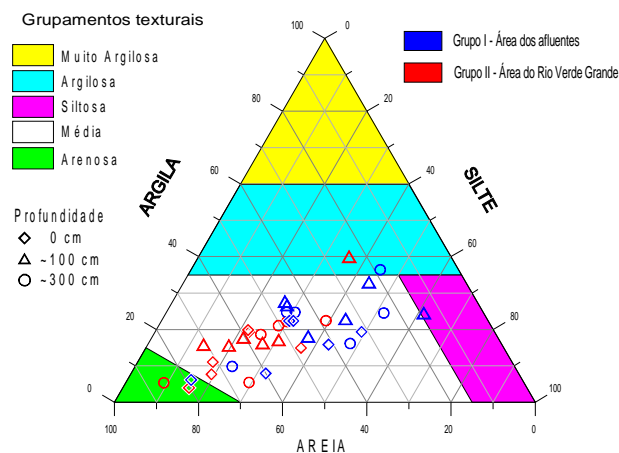
Como as águas tiveram pH medidos próximos a 7, esses valores são próximos aos encontrados por Jackson et al. (2002), os quais, através de especiação química de água, verificaram que, em pH 7, 97,5% do flúor presente na solução se apresentava na forma F. Os mesmos autores relataram ainda que, em se tratando de águas com elevada dureza, a presença do flúor na forma livre pode ser reduzida para índices de até 90%, já que a presença de íons na solução pode formar novos compostos.

Ainda a respeito da especiação, verifica-se uma diferença entre os grupos nas espécies secundárias, a começar pelo fluoreto de cálcio (CaF<sub>2</sub>), que no Grupo I é a segunda espécie mais

comum, com média de 1,5% e o fluoreto de magnésio ( $MgF_2$ ) a terceira com média de 0,89%. Já no Grupo II, foi o fluoreto de magnésio, a segunda espécie mais comum com média de 1,64%, enquanto o fluoreto de cálcio foi a terceira com média de 1,44%. Considerando que o Grupo II está na região embasada pelos ritmitos e dolomitos da Formação Serra da Saudade, e que, supostamente, essas águas têm contato com os mesmos, é natural a influência maior do magnésio na solução.

### 7.3 – Solos

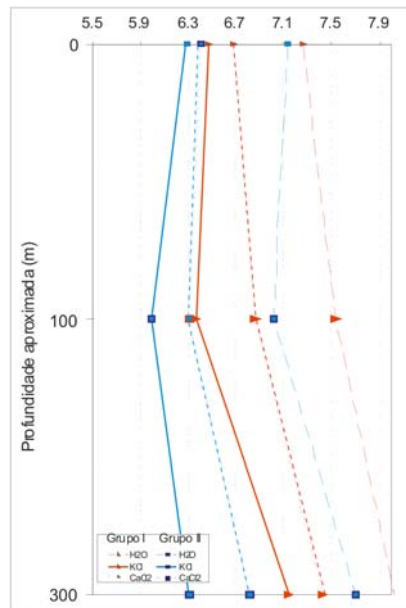
A análise granulométrica mostrou a predominância de solos com textura média para ambos os grupos, embora predomine no Grupo I frações mais finas, mais próximas às texturas franco-siltosa a franco-argilosa, enquanto que o Grupo II, a maioria das amostras tende a se aproximar da textura franco-arenosa. (Figura 11).



**Figura 11:** Diagrama de grupamentos texturais dos solos da área pesquisada

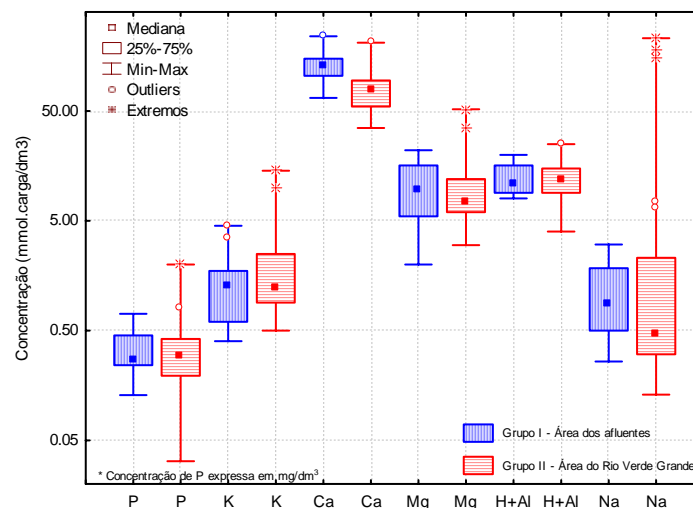
Ao se considerar os valores de pH medidos, constata-se que a maioria dos solos são neutros ou levemente alcalinos. Os solos do Grupo I apresentam valores maiores em relação ao Grupo II já que neste verifica-se maior quantidade de solos *in situ*, devido a maior proximidade com a geologia carbonática. Já no Grupo II, verifica-se uma amplitude maior na distribuição nos valores de pH, isso por conta da própria natureza diferenciada dos materiais de origem dos mesmos, os aluviões e paleo-aluviões.

A análise da variação do pH médio conforme o aumento da profundidade mostra que no Grupo I o pH é mais reduzido da superfície até 100 cm e apresenta relativa estabilidade entre as amostras mais profundas (Figura 12). Já no Grupo II, há uma inversão desse comportamento, notando-se uma redução até a profundidade de 100 cm, e aumento na profundidade de 300 cm. Isso talvez se explique devido à variação composicional em diferentes profundidades, por conta da deposição do material de origem.



**Figura 12:** Variação de pH médio conforme profundidade

Em relação ao complexo sortivo ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{H}^+$  e  $\text{Al}^{3+}$  e o P assimilável) revela comportamentos relativamente parecidos entre os dois grupos de amostras (Figura 13). Destaca-se, entre os parâmetros, as concentrações relativamente elevadas de  $\text{Ca}^{2+}$ , propiciadas pelos carbonatos que afloram na região, especialmente na área do Grupo I. Os resultados mostram haver um comportamento mais homogêneo em relação as concentrações dos elementos no Grupo I do que no Grupo II, em que valores mais elevados de  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  foram encontrados em algumas amostras, face a variação composicional dessas coberturas, discutida anteriormente.



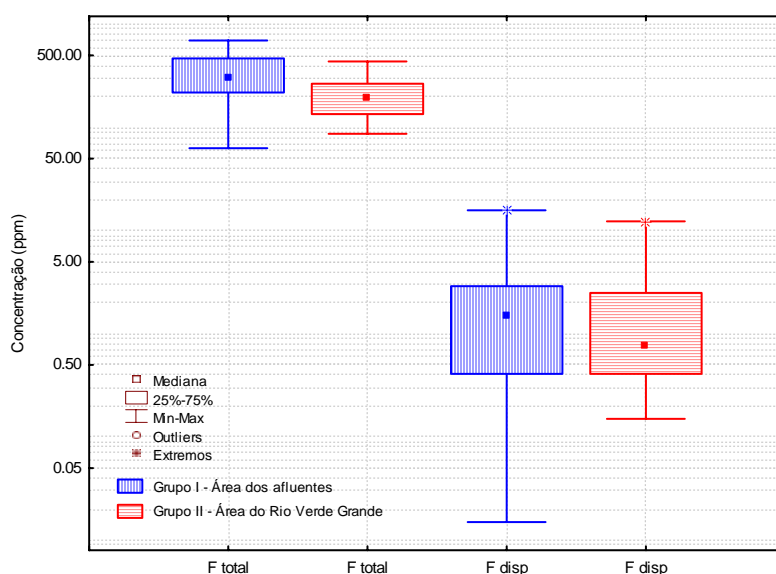
**Figura 13:** Estatística das concentrações dos elementos do complexo sortivo nos solos

Dentre outros fatores, no Grupo II, destaca-se o aparecimento de concentrações elevadas de  $\text{Na}^+$ , indicando haver uma certa salinização desses solos, decorrentes da condição climática semi-árida. Foram constatados, em campo, nos pontos CIS01 e CIS03, grande presença de caliche ou calcrete. Cabe ressaltar que nesses pontos, as águas freáticas mostraram-se bastante salinizadas, além de ter apresentado as menores concentrações de trítio, sugerindo águas antigas, que, por sua

vez, costumam ser bastante salinizadas, o que poderia contribuir com a concentração relativamente elevada de sódio.

Em relação ao flúor, constatou-se que os solos apresentam teor total médio de 262,9 ppm, sendo 334,8 ppm para as amostras do Grupo I e 210,6 ppm para o Grupo II. Esses valores estão próximos ao da média global para solos calcários, apresentada por Sparks (2003), que é de 220 ppm e não destoam dos encontrados por Velásquez et al. (2009) em análises feitas nos solos encontrados no platô da região, onde as concentrações encontradas apresentaram teores de 100 a 380 ppm.

Comparando a distribuição dos dois grupos, verifica-se comportamento ligeiramente distinto entre os mesmos, com o Grupo I registrando maior amplitude nas concentrações, tanto para o flúor total, quanto para o flúor disponível (Figura 14).



**Figura 14:** Estatística do flúor em solos

Em relação aos teores de flúor disponíveis, o Grupo I apresenta uma média de 2,46 ppm, que corresponde a média de 1,32% dos teores totais obtidos. Ainda nesse grupo, verificou-se teores que variaram de 0,02 a 15,75 ppm. Em valores relativos, as concentrações disponíveis variaram de 0,003 a 6,79%.

Já no Grupo II, os teores disponíveis tiveram uma média de 1,82 ppm, com concentrações que variaram de 0,15 a 12,35 ppm. Em termos relativos, a média dos teores disponíveis foi de 0,99%, com valores variando de 0,03 a 6,9 % em relação aos teores totais.

#### 7.4 – Discussões acerca da relação entre flúor nos solos e nas águas freáticas

Partindo do entendimento de que a mineralização das águas substancialmente depende do meio pela qual ela permeia, procurou-se correlacionar as concentrações de flúor nas águas com os parâmetros dos solos.



Pelo fato de apresentar amostras de solos em diferentes profundidades, procurou-se correlacionar as águas com os solos de acordo com a profundidade dos mesmos. Assim, correlacionou-se as águas com as amostras superficiais (0-30 cm), com as amostras intermediárias (~100 cm) e com as amostras profundas (~300 cm), considerando também a distinção entre os dois grupos.

#### *Grupo I – Região dos afluentes*

Na região do afluentes, a análise de distribuição do flúor em águas freáticas foi considerada não normal, utilizou-se do coeficiente de Spearman para correlacionar o flúor com os parâmetros dos solo. A análise de correlação revelou importantes relações do flúor das águas com os parâmetros dos solos, especialmente em profundidades maiores (Tabela 5), possivelmente devido à menor estabilidade química dos solos com o aumento da profundidade.

**Tabela 5:** Correlações (Spearman) do flúor das águas com parâmetros dos solos no Grupo I

Profundidade do solo	pH KCl	pH H <sub>2</sub> O	pH CaCl <sub>2</sub>	P	K	Mg	H+Al	V%	S	Na	Areia Gros.	F total	F disp
Superf.	-	-	-	0,81	-	-0,93	-	-	0,94	-	-	-	-
Interm.	0,93	0,99	0,99	-	-	-	-0,99	0,81	-	0,81	-	-	0,99
Profunda	-	0,97	0,93	-	-0,88	-	-0,85	-	-	-	0,81	-0,93	0,81

N = 6 p>0.05

As correlações mais significativas, e que concordam com o preconizado por diversos autores na literatura (Brewer, 1966; WHO, 2002), ocorrem nos horizontes mais profundos, onde se verifica que os teores da água, ou seja, o lixiviado dos solos, se correlaciona com o pH dos solos, com os teores de flúor disponível e com areia grossa, além de ter forte correlação negativa com acidez potencial, flúor total, potássio, além do manganês, já abordado.

A relação com o pH do solo se dá devido aos compostos de flúor que são formados em pH mais alcalinos, especialmente o fluoreto de cálcio (CaF<sub>2</sub>), que são mais facilmente dissolvidos e posteriormente lixiviados. Isso explica a correlação com flúor disponível e também a correlação inversa com o flúor total, visto que, sendo mais susceptíveis à dissolução, os compostos alcalinos vão se desfazendo, reduzindo a concentração total nos solos, aumentando os teores disponíveis e, conseqüentemente, liberando o flúor para as águas.

Seguindo a assertiva de que pH mais elevados favorecem a formação de compostos de flúor com elementos alcalinos, e que esses são mais facilmente dissolvidos, enquanto pH mais ácidos tendem a formar compostos com ferro e alumínio, que são compostos mais estáveis, está a forte correlação negativa do flúor das águas com a acidez potencial dos solos (-0,99 a -0,85).

A correlação negativa com potássio se explica pelo fato do elemento ser bastante solúvel (Meurer, 2006), o que pode ser um indicativo de que em profundidades maiores ocorrem mais

reações químicas (dissolução ou hidrólise) que liberam nutrientes do solo. Pondera-se, contudo, que o elemento tem boa afinidade com material orgânico e, por isso tende a ter concentrações reduzidas com a profundidade.

Por fim, a última correlação verificada na profundidade inferior, foi a do flúor das águas com areia grossa. Como a fração granulométrica é constituída, fundamentalmente, de sílica, que tem pouca afinidade com o flúor, a maior presença da fração areia favorece a lixiviação.

Com base nessas correlações, é possível afirmar que a presença de flúor nas águas freáticas do Grupo I ocorre devido a lixiviação do elemento dos solos, nos quais se hospedam essas águas, possivelmente através da percolação por recarga direta e/ou indireta, através de águas de transbordamento de rios.

#### *Grupo II – Terraços do Rio Verde Grande*

A análise de correlação do flúor das águas com os parâmetros das amostras superficiais de solos apresentou correlações significativas, especialmente a positiva com pH (Tabela 6).

**Tabela 6:** Correlação do flúor das águas freáticas com parâmetros dos solos no Grupo II

<b>Profundidade do solo</b>	<b>pH (KCl)</b>	<b>pH (CaCl<sub>2</sub>)</b>	<b>Ca</b>	<b>H+Al</b>
Superficial	0,93	0,90	-	-0,83
Intermediária	-	-	-0,93	-
Profunda	-	-	-	-

N = 6 p>0.05

A análise de correlação do flúor das águas com os parâmetros das amostras superficiais de solos apresentou correlações significativas, especialmente a positiva com pH.

Apesar de verificar correlações importantes no primeiro horizonte, como com pH, acidez potencial e ferro, correlações essas relevantes para a liberação do flúor para as águas, não se verificou as mesmas conforme o aumento da profundidade. Além disso, não se teve correlação estatística com os teores do flúor dos solos.

O modelo físico de recarga elaborado para a região de domínio desse grupo mostra baixa taxa de infiltração efetiva, recebendo, ainda, mistura de águas profundas e antigas. A ausência de correlações significativas nos horizontes mais profundos, onde há maior interação solo-água, reforça a baixa influência desses processos, confirmando o modelo de recarga proposto, que consiste na mistura de águas freáticas e de fluxos de descarga regionais.

## **8 – CONCLUSÕES**

A partir do estudo pode-se concluir que a ocorrência de flúor em águas freáticas na região de Varzelândia e Verdelândia é fortemente influenciada pelas condições hidrogeológicas, geológicas e pedológicas da área.

A análise de correlação entre teores de flúor nas águas com os parâmetros dos solos, constatou-se que, na região, os teores de flúor na água apresentam fortes correlações com alguns parâmetros, especialmente pH e flúor disponível, sugerindo ser proveniente dos solos o elemento. As correlações foram significativas quando feitas entre amostras de solos mais profundas, mostrando que os horizontes menos desenvolvidos e menos estáveis do ponto de vista químico, contribuem para a disponibilização do flúor nas águas freáticas. Já no Grupo II não teve registro de correlações importantes, mostrando que os solos não determinam, ou pouco influenciam, a presença do flúor nas águas freáticas existentes na região que, como mostraram os dados de recarga e isótopos, recebem participação de águas profundas, com características distintas das águas mais rasas, não permitindo estabelecer uma relação entre lixiviação de solos e presença de flúor nas águas.

## 9 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALMEIDA, F.F.M. de. 1977. O cráton do São Francisco. **Revista Brasileira de Geociências**, n.7, v.4, p. 349-364,.
- CETEC – Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais. 1994. **Desenvolvimento Metodológico para modelo de gerenciamento ambiental de bacias hidrográficas. Estudo de Caso: Bacia do Rio Verde Grande**. Belo Horizonte: CETEC.
- COSTA, D. A. 2011. **Controle lito-estrutural na hidrogeoquímica e nas concentrações de fluoreto no sistema aquífero cárstico-fissural do Grupo Bambuí, Norte de Minas Gerais**. Belo Horizonte, Instituto de Geociências da Universidade Federal de Minas Gerais. (Dissertação de Mestrado) 138 p.
- DISSANAYAKE, C.B; CHANDRAJITH, R. 1999. Medical geochemistry of tropical environments. **Earth-Science Reviews**. n.4, p. 219-258.
- EDMUNDS, M.; SMEDLEY, P. Fluoride in Natural Waters. 2005. In: SELINUS, O., ALLOWAY, B., CENTENO, J.A., FINKELMAN, R. B., FUGE, R., LINDH, U., SMEDLEY, P. (Editores) **Essentials of Medical Geology Impacts of the Natural Environmental on Public Health**. Nova Iorque: Elsevier Academic Press, p. 301-329.
- FETTER, C.W. 1994. **Applied hydrogeology**. Nova Jersey: Prentice Hall, 691p.
- GREENWOOD, N. N; EARNSHAW, A. 1997. **Chemistry of the Elements**, 2ed. Oxford: Butterworth-Heinemann.

- HYPOLITO, R.; EZAKI, S.E; PEREZ-AGUILAR, A. 2010. Fluoreto nas águas subterrâneas dos aquíferos Tubarão e Cristalino, região de Salto-Indaiatuba (SP). *Revista da Escola de Minas*, n.63, v.4), p. 715-726.
- IGLESIAS, M. M. 2007. **Estratigrafia e tectônica do Grupo Bambuí no norte do estado de Minas Gerais**. Belo Horizonte: Instituto de Geociências da Universidade Federal de Minas Gerais. (Dissertação de Mestrado) 122 p.
- JACKSON, P.J.; HARVEY, P.W., YOUNG, W.F. 2002. Chemistry and bioavailability aspects of fluoride in drinking-water. Report No. CO5037. WRc-NSF Ltd, Henley Road, Medenham, Marlow, Bucks, SL7 2HD, p. 5-9.
- LICHT, O. B; PIEKARS, G. F.; SILVA, J.; LOPES JR., I. 1997. Levantamento geoquímico multielementar de baixa densidade no estado do Paraná. **Terra em revista**. v.3, p.34-46.
- MARIMON, M.P.C. 2006. **O Flúor nas águas subterrâneas da Formação Santa Maria, na região de Santa Cruz do Sul e Venâncio Aires, RS, Brasil**. Porto Alegre: Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (Tese de Doutorado). 165 p.
- MEURER, E.. J. 2006. **Fundamentos de química do solo**. 3ed. Porto Alegre: Evangraf, 285 p.
- MIRLEAN, N; CASARTELLI, M.R; GARCIA, M.R.D. 2002. Propagação da poluição atmosférica por flúor nas águas subterrâneas e solos de regiões próximas às indústrias de fertilizantes (Rio Grande, RS). **Química Nova**: n.25 v.2 p.191-195.
- NANNI, A.S. **O Flúor em águas do Aquífero Serra Geral no Rio Grande do Sul: origem e condicionamento geológico**. 2008. Porto Alegre: Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. (Tese de Doutorado). 127 p.
- OLIVEIRA, C. V. 1999. **Atributos químicos, mineralógicos e micromorfológicos. Gênese e uso de solos do Projeto Jaíba, Norte de Minas Gerais**. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 161 p.
- SPARKS, D.L. 2003. **Environmental Soil Chemistry**. San Diego: Elsevier Science Publishing Company Inc. 352 p.
- VELÁSQUEZ, L.N.M. (coord.). 2003. **Origem do flúor na água subterrânea e sua relação com os casos de fluorose dental no município de São Francisco, Minas Gerais**. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, 138p.
- VELÁSQUEZ, L.N.M (coord.). 2009. **Processos geradores de concentração anômala de fluoreto na água subterrânea em região semi-árida: estudo de caso em aquífero cárstico-fissural do Grupo Bambuí nos municípios de Verdelândia, Varzelândia e Jaíba, Minas Gerais**. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, 231 p..
- WHO – World Health Organization. 2002. **Fluorides: Environmental Health Criteria**. Genebra: WHO, 228 p.