



Universidade Federal de Itajubá

Programa de Pós-Graduação em Engenharia da Energia

**AVALIAÇÃO DE TECNOLOGIAS PARA O
MONITORAMENTO DE RECURSOS
HIDROMINERAIS: O CASO DO SISTEMA
AQÜÍFERO SÃO LOURENÇO EM MINAS
GERAIS.**

GILZE BELÉM CHAVES BORGES

**Orientador: Prof. Dr. Edson da Costa Bortoni
Co-Orientador: Prof. Dr. Roberto Alves de Almeida**

Itajubá
2006

GILZE BELÉM CHAVES BORGES

**AVALIAÇÃO DE TECNOLOGIAS PARA O
MONITORAMENTO DE RECURSOS
HIDROMINERAIS: O CASO DO SISTEMA
AQÜÍFERO SÃO LOURENÇO EM MINAS
GERAIS.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia da Energia da Universidade Federal de Itajubá como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia da Energia.

Orientador: Prof. Dr. Edson da Costa Bortoni
Co-Orientador: Prof. Dr. Roberto Alves de Almeida

Itajubá
2006

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Mauá –
Bibliotecária Margareth Ribeiro – CRB_6/1700

B732a

Borges, Gilze Belém Chaves.

Avaliação de Tecnologias para o Monitoramento de Recursos Hidrominerais: o caso do Sistema Aquífero São Lourenço em Minas Gerais / Gilze Belém Chaves Borges. - - Itajubá, (MG) : UNIFEI, 2006.

243p. : il.

Orientador : Prof. Dr. Edson da Costa Bortoni.

Co-Orientador : Prof. Dr. Roberto Alves de Almeida.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Itajubá.

1. Sensores. 2. Monitoramento. 3. Águas Minerais. I. Bortoni, Edson da Costa. Orient. II. Almeida, Roberto Alves de, co-orient. III. Universidade Federal de Itajubá. IV. Título.

CDU 553.7(043)

São Lourenço
Canção – Letra e música de Norte Victor

Dizem os santos padroeiros
Que Deus é brasileiro
E busca um lugar
Onde exista alegria
Beleza, poesia
E paz para sonhar
São Lourenço é a preferida
Sua gente é tão querida
E com tanto amor para dar
Lá os bem-te-vis e sabiás
Entoando madrigais
Fazem o próprio Deus chorar

A lua bela cor de prata
Furando a verde mata
Também vem expiar
O Parque, com as flores perfumosas
As fontes milagrosas
Orgulho do lugar
O lago de águas serenas
A graça dos pequenos canários a cantar
Este é o paraíso que penso
Na verdade em São Lourenço
É onde Deus deve morar

Norte do Brasil Tavares Victor.

Uma homenagem aos trovadores que exaltam as belezas naturais de São Lourenço

Dedico este trabalho...

Ao meu marido, pelo amor, paciência e o incentivo constante que foram fundamentais para alcançar este meu objetivo.

À minha mãe, a quem devo minha vida, minha determinação, minha persistência e todo o meu amor.

AGRADECIMENTOS

São tantos e tão especiais...

À Deus por me permitir viver cada momento e em especial este...

À minha família toda, que presenciou cada instante de alegria, de tristeza, de exaltação, de decepção, mas que acreditou nos meus propósitos e sempre me apoiou nas minhas loucuras...

Aos meus amigos especiais, àqueles de coração, que vivenciaram todos os momentos, desde a força inicial para que se desse este impulso na minha jornada, até o momento da finalização do processo, acreditando e fazendo acontecer.

Ao meu orientador Edson da Costa Bortoni por acreditar que o trabalho fosse possível e confiar em mim....

Ao meu co-orientador Roberto Alves de Almeida que me recebeu em sua sala, aceitou o desafio e embarcou comigo nesta aventura por águas minerais, de corpo, alma e coração, tornando-se não só um mestre, mas um grande amigo....

Ao Marcelo Barison, mestre querido, sempre disposto a ajudar e apoiar, com quem aprendi os gráficos hidroquímicos da amizade.

Aos amigos do CERNE, pela disponibilidade de ajudar sempre, cada um que pelo grupo passa, compartilhando conhecimentos e dividindo saberes.

Ao Flávio de Carvalho Magina que se interessou pelo trabalho e realizou os testes com as sondas do meu lado, me ensinando e me ajudando a produzir resultados...

Ao René A . P. Simões por toda a ajuda para que este trabalho fosse possível, desde os primeiros livros sobre águas minerais, sobre termalismo, até a disponibilização do poço para análise, onde conheci águas minerais e realizei parte do trabalho, bem como ao José Olavo pela disponibilidade em realizar as análises de campo comigo.

Ao amigo e ex aluno André Luiz Teixeira Pinto, um dos proprietários do Hotel Platino de São Lourenço que se prontificou em fornecer o poço a ser analisado desde o início do trabalho e propiciando a realização das análises.

À Maria Alice Ibañez Duarte e toda a equipe do LAMIN – Laboratório de Análises Mineraias no CPRM – Serviço Geológico do Brasil pela confiança no trabalho, apoio e incentivo e pela realização das análises físico-químicas e químicas que possibilitaram a concretização do trabalho.

À Tânia Cristina Seixas pelo apoio, amizade, incentivo e acompanhamento de toda a realização do trabalho, sendo a primeira a acreditar que o trabalho seria possível e a quem eu devo desde a apresentação à UNIFEI e muito do que aconteceu durante cada passo desta caminhada.

Ao Sr Davide Margelli, da Campbell Scientific, que se prontificou a disponibilizar a sonda da Hydrolab série 4 a e a realizar os testes aqui em São Lourenço.

Aos meus colegas de mestrado, em especial à Sandra, que compartilhou cada momento especial, acompanhando minhas análises, realizando os mapas de localização para o trabalho, e principalmente dividindo os momentos de indecisão e auxiliando com mensagens de apoio.

À todos aqueles que não mencionei mas que sabem que foram importantes, pois compartilharam da trajetória da minha vida, por todos os lugares por onde passei, pelas experiências adquiridas e pelo grande papel que possuem em minha vida profissional e pessoal.

Meus sinceros e carinhosos agradecimentos.

SUMÁRIO

ÍNDICE DE TABELAS	X
ÍNDICE DE FIGURAS	XI
RESUMO.....	XII
ABSTRACT.....	XIII
1 INTRODUÇÃO.....	14
1.1 CONTEXTUALIZAÇÃO DO TEMA E JUSTIFICATIVA DA PESQUISA.....	14
1.2 OBJETIVO E METODOLOGIA DA PESQUISA	18
1.2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
1.2.2 METODOLOGIA DA PESQUISA.....	19
1.3 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO.....	20
2 TECNOLOGIAS E INSTRUMENTOS SENSORES	22
2.1 DESENVOLVIMENTO TECNOLÓGICO DE SENSORES.....	22
2.1.1 CARACTERÍSTICAS ESTÁTICAS DOS INSTRUMENTOS.....	25
2.1.2 CARACTERÍSTICAS DINÂMICAS DOS SENSORES	26
2.1.3 TECNOLOGIA DE SENSORES	28
2.1.4 SENSORES.....	34
2.2 TIPOS DE SENSORES	47
2.2.1 SENSORES DE NÍVEL.....	47
2.2.2 SENSORES DE TEMPERATURA	49
2.2.3 MEDIDAS DE pH.....	51
2.2.4 OXIGÊNIO DISSOLVIDO.....	57
2.2.5 CONDUTIVIDADE.....	58
2.3 MONITORAMENTO DE QUALIDADE DE ÁGUA	61
2.3.1 SISTEMAS DE MONITORAMENTO CONTÍNUO DA QUALIDADE DA ÁGUA SUBTERRÂNEA	62
2.3.2 USO DE SENSORES PARA MONITORAMENTO QUALITATIVO DE ÁGUAS MINERAIS69	
3 ESTUDOS HIDROGEOLÓGICOS E HIDROQUÍMICOS DE AQUÍFEROS... 81	
3.1 ÁGUAS SUBTERRÂNEAS	81
3.1.1 OCORRÊNCIA E IMPORTÂNCIA	82
3.1.2 CICLO HIDROLÓGICO E BALANÇO HÍDRICO	86
3.1.3 MOVIMENTO E DISTRIBUIÇÃO DA ÁGUA SUBTERRÂNEA.....	90

3.2	AQÜÍFEROS.....	95
3.2.1	TIPOS DE AQÜÍFEROS	97
3.2.2	PROPRIEDADES DE AQÜÍFEROS.....	102
3.2.3	GEOLOGIA E GEOMORFOLOGIA DE AQÜÍFEROS FRATURADOS	107
3.2.4	EXPLOTAÇÃO DE AQÜÍFEROS.....	111
3.2.5	GESTÃO PARA A PROTEÇÃO E SUSTENTABILIDADE DOS AQÜÍFEROS	115
3.3	FUNDAMENTOS DE HIDROGEOQUÍMICA	118
3.3.1	PRINCIPAIS PROPRIEDADES DA ÁGUA	119
3.3.2	O AMBIENTE HIDROGEOQUÍMICO	124
3.3.3	COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS ÁGUAS NO FLUXO SUBTERRÂNEO	131
3.3.4	ANÁLISE DAS ÁGUAS E SUAS INTERPRETAÇÕES GRÁFICAS.....	137
4	ÁGUAS MINERAIS.....	142
4.1	DEFINIÇÃO E IMPORTÂNCIA.....	143
4.2	ASPECTOS LEGAIS E INSTITUCIONAIS RELATIVOS À ÁGUA MINERAL.....	150
4.3	CONTEXTO NACIONAL E INTERNACIONAL	155
4.4	CARACTERÍSTICAS DAS ÁGUAS MINERAIS	159
4.4.1	HIDROQUÍMICA DAS ÁGUAS MINERAIS	159
4.4.2	CLASSIFICAÇÃO DA ÁGUA MINERAL	162
4.4.3	GESTÃO DE AQÜÍFEROS HIDROMINERAIS.....	165
5	ESTUDO DE CASO: O SISTEMA AQÜÍFERO SÃO LOURENÇO	169
5.1	LOCALIZAÇÃO DA ÁREA E DADOS HISTÓRICOS.....	170
5.2	ASPECTOS FISIAGRÁFICOS DA REGIÃO	173
5.2.1	GEOMORFOLOGIA, CLIMA E VEGETAÇÃO.....	173
5.2.2	GEOLOGIA REGIONAL E LOCAL	176
5.2.3	HIDROGEOLOGIA E HIDROQUÍMICA DA ÁREA DE ESTUDO.....	179
5.3	ANÁLISE QUALITATIVA DE ÁGUA MINERAL.....	192
5.3.1	USO DE SENSORES PARA ANÁLISE QUALITATIVA	192
5.3.2	SELEÇÃO DOS POÇOS PARA ESTUDO.....	199
5.3.3	COLETA DAS AMOSTRAS E MEDIÇÃO DOS PARÂMETROS	201
5.3.4	ANÁLISES LABORATORIAIS.....	203
5.3.5	LEVANTAMENTO E TRATAMENTO DOS DADOS.....	207
5.4	ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS	221
6	CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	226
7	BIBLIOGRAFIA	233
8	ANEXOS	243

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 2.1: FUNÇÕES BÁSICAS DOS SENSORES	32
TABELA 2.2: CARACTERÍSTICAS DE SENSORES SEGUNDO PURSALS (2003)	38
TABELA 2.3: VANTAGENS E DESVANTAGENS DE SENSORES QUÍMICOS.....	39
TABELA 2.4: VANTAGENS E DESVANTAGENS DE SENSORES ÓPTICOS	43
TABELA 2.5: DIAGRAMA DE IMPLANTAÇÃO DE UM MONITORAMENTO DE QUALIDADE DE ÁGUA. (LEMONS & VORWERK, 1998).....	64
TABELA 3.1: PRINCIPAIS RESERVAS HÍDRICAS (SHIKLOMANOV,1999)*	84
TABELA 3.2 : ORIGEM DOS CONSTITUINTES PRINCIPAIS ENCONTRADOS NAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS	132
TABELA 3.3: ORIGEM DE CONSTITUINTES INORGÂNICOS.....	133
TABELA 4.1 : BANCO DE DADOS DE SIGHIDRO (DNPM, 2004).....	162
TABELA 4.2: CLASSIFICAÇÃO HIDROQUÍMICA E HIDROGEOLÓGICA DA REGIÃO DO CIRCUITO DAS ÁGUAS DE MG.	164
TABELA 4.3: PARÂMETROS FÍSICO -QUÍMICOS DAS ÁGUAS MINERAIS E POTÁVEIS DE MESA DO ESTADO DE MINAS GERAIS (DNPM,2004)	165
TABELA 5.1: CARACTERÍSTICAS HIDRODINÂMICAS DOS PRINCIPAIS POÇOS TUBULARES E FONTES DE SÃO LOURENÇO (HIRATA <i>ET AL.</i> , 1994 E CPRM, 1999)	184
TABELA 5.2: ALGUNS PARÂMETROS DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA FONTE VICHY	185
TABELA 5.3: CORRELAÇÕES IÔNICAS	188
TABELA 5.4: AÇÕES TERAPÊUTICAS DA FONTES HIDROMINERAIS DE SÃO LOURENÇO	191
TABELA 5.5: QUADRO DE ESPECIFICAÇÕES DE SENSORES DAS SONDAS HYDROLAB SÉRIE 4A.....	195
TABELA 5.6: DESCRIÇÃO DO POÇO 1R	208
TABELA 5.7: RESULTADOS ANALÍTICOS DA SONDA H.....	210
TABELA 5.8: DADOS ESTATÍSTICOS DAS ANÁLISES REALIZADAS NO POÇO 1R EM 01/04/06 COM 192 AMOSTRAGENS DE 16:07 HORAS ÀS 16:56 HORAS	211
TABELA 5.9: RESULTADO ANALÍTICO DA AMOSTRA DO POÇO1 R (LAMIN-2006).....	212
TABELA 5.10: RESULTADOS ANALÍTICOS ÍONS MAIORES	213
TABELA 5.11: RAZÕES IÔNICAS	214
TABELA 5.12: CARACTERÍSTICAS HIDRODINÂMICAS DO POÇO TUBULAR 2A (HIRATA <i>ET AL</i> ,1994).....	216
TABELA 5.13: DADOS ANALÍTICOS OBTIDOS <i>IN SITU</i> (HIRATA <i>ET AL</i> ,1994)	216
TABELA 5.14: TABELA DE RESULTADOS ANALÍTICOS DE POÇO 2A.....	218
TABELA 5.15:RELATÓRIO DE DADOS ESTATÍSTICOS GERADOS PELA ANÁLISE DO POÇO 2A NO DIA 04/01/2006 COM 124 DADOS - SONDA Y	219
TABELA 5.16: RELATÓRIO DE DADOS ESTATÍSTICOS GERADOS PELA ANÁLISE DO POÇO 2A NO DIA 06/05/06 COM 146 AMOSTRAGENS - SONDA Y	219
TABELA 5.17: RESULTADOS ANALÍTICOS DO POÇO 1R	222
TABELA 5.18: DADOS ANALÍTICOS DO POÇO 2A.....	223

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 2.1: DIAGRAMA DE TRANSMISSÃO DE DADOS (BORTONI, 2005).....	24
FIGURA 2.2: ASPECTOS IMPORTANTES A SEREM CONSIDERADOS NA ESCOLHA DE UM SENSOR. (BRETT, 2001).	33
FIGURA 2.3: MONITORAMENTO CONTÍNUO. (DURÃO <i>ET AL.</i> , 2004).....	36
FIGURA 2.4: SONDA MULTI-PARÂMETRO DA YSI INC.	47
FIGURA 2.5: TERMOPARES.....	50
FIGURA 2.6: DIAGRAMA DE PH E POH.....	53
FIGURA 2.7: ELETRODO DE VIDRO.....	54
FIGURA 2.9: SENSOR DE PH DO ESTADO SÓLIDO.....	57
FIGURA 2.10: ESQUEMA GERAL DO PROCESSO ANALÍTICO (PURSALS, 2003).....	67
FIGURA 2.11: MODIFICAÇÃO DO ESQUEMA ANALÍTICO COM A ENTRADA DE SENSORES GERANDO INFORMAÇÃO ÚTIL (PURSALS, 2003).	68
FIGURA 2.12: SONDA YSI 650 MDS DISPLAY/LOGGER. (<i>YSI Inc</i> , 2004)	76
FIGURA 2.13: CONSTRUÇÃO ESQUEMÁTICA DE SONDA MULTIPARÂMETRO DE FIBRA ÓPTICA.	78
FIGURA 3.1: DIAGRAMA DO CICLO DE ÁGUA (U.S. GEOLOGICAL SURVEY)	88
FIGURA 3.2 - CICLO HIDROLÓGICO E AS ÁGUAS MINERALIZADAS	94
FIGURA 3.3: AQUÍFEROS (TEIXEIRA <i>ET AL.</i> , 2000).....	99
FIGURA 3.4: GRÁFICO DE STIFF, COMO EXEMPLO.....	139
FIGURA 3.5: DIAGRAMA DE PIPER (BARISON, 2003)	140
FIGURA 5.1: LOCALIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO (CPRM, 1999)	171
FIGURA 5.2: BALNEÁRIO DO PARQUE DAS ÁGUAS DE SÃO LOURENÇO.....	172
FIGURA 5.3: MODELO HIPOTÉTICO DE CIRCULAÇÃO DAS ÁGUAS. (CPRM,1999)	180
FIGURA 5.4: VAZÃO DAS FONTES DO CIRCUITO (CPRM,1999).....	185
FIGURA 5.6: DATA SONDE 4A, MINISONDE 4A, SURVEYOR 4A (HYDROLAB COMPANY)	194
FIGURA 5.7: SENSORES DA SONDA YSI6820	196
FIGURA 5.8: IDENTIFICANDO OS SENSORES DA SONDA YSI6820	198
FIGURA 5.9: LOCALIZAÇÃO DO POÇO 1R	200
FIGURA 5.10: TRABALHOS DE CAMPO.....	202
FIGURA 5.11: PERFIL LITOLÓGICO DO POÇO 1R	209
FIGURA 5.12: GRÁFICO DA ANÁLISE REALIZADA NO POÇO 1R EM 01/04/06.(ECOWATCH)..	211
FIGURA 5.13: DIAGRAMA DE PIPER DA AMOSTRA DO POÇO 1R.....	215
FIGURA 5.14: ANÁLISE REALIZADA PELA SONDA Y NO POÇO 2A - 06/05/06 (ECOWATCH).	220

RESUMO

O aumento das demandas de consumo de águas minerais, a inquestionável importância econômica, social e política do setor para as estâncias hidrominerais que nasceram e dependem deste recurso, bem como o atual quadro de desconhecimento quanto às características hidrogeológicas e hidroquímicas dessas águas, torna premente a elaboração de um plano de gestão objetivando assegurar limites sustentáveis de exploração, proteção e otimização de seu uso. Para garantir a qualidade das águas minerais, pesquisas científicas apontam para a necessidade da implantação de um monitoramento contínuo de qualidade e quantidade das águas, cujos dados podem ser obtidos através de análises locais e laboratoriais, com rapidez dos resultados, medições de precisão e confiabilidade, utilizando sensores multiparâmetros. O presente trabalho visa aprofundar conhecimentos sobre a área de estudo escolhida, a cidade de São Lourenço, em Minas Gerais, e também avaliar a aplicação de sensores multiparâmetros para a análise qualitativa das águas minerais características da região. Constam deste trabalho, estudos sobre os diferentes tipos de procedimentos que levam a uma gestão mais eficiente dos aquíferos, de forma a assegurar a garantia da qualidade das águas quanto à mineralização e a eliminação de possíveis riscos de contaminação, além de uma avaliação do uso de sensores multiparâmetros comerciais em análises físico-químicas e químicas de águas minerais. Os resultados das análises químicas utilizando dois tipos de sensores comerciais, foram confrontados com dados obtidos pelas análises em laboratório credenciado, o que permitiu melhor avaliá-los e concluir que a tecnologia apesar de aplicável, requer aprimoramento.

ABSTRACT

Increase of mineral waters consumption demand, incontestable economic, social and politic concern of sector for hydromineral watering places that were born and fully depend on this resource, as well as present scope of unfamiliarity regarding hydrogeological and hydrochemical characteristics of these waters, make urgent need of a management project working up for assuring sustainable exploration limits, protecting and otimization of its use. To guarantee quality of mineral waters, scientific research advise the need of introducing a continuous quality and quantity monitoring of waters, these data could be obtained through local and laboratorial analysis with fast results, precision and reliability measuring, by using multiparameters sensors. This report aims to make a study of knowledge on chosen area, São Lourenço, in Minas Gerais State, and also to evalutate application of multiparameters sensors for quality analysis of mineral waters typical of the region . This report include studies on different kinds of procedures taking to a more efficient management of aquifers, intending to assure guarantee of water quality regarding mineral contents and removal of contamination possible risks, besides an evaluation of comercial multiparameters sensors in physical and chemical analysis of mineral waters. Results of chemical analysis using two kinds of comercial sensors were compared with data obtained through analysis in authorized laboratories, what make possible a better evaluation and conclude that technology even applicable needs improving.

1 INTRODUÇÃO

1.1 CONTEXTUALIZAÇÃO DO TEMA E JUSTIFICATIVA DA PESQUISA

As preocupações com a questão ambiental e a preservação dos recursos hídricos afloram no seio das comunidades que entenderam a importância desse recurso para a sua sobrevivência.

No Brasil, a exploração das águas subterrâneas tem crescido de forma acelerada nas últimas décadas. Conhecer a disponibilidade e a qualidade dos sistemas aquíferos é primordial para o estabelecimento de uma política de gestão, principalmente, para as águas minerais que são águas subterrâneas especiais, reservas raras e muito vulneráveis à ação antrópica.

As águas minerais, embora sejam subterrâneas e possam ser engarrafadas, são raras e diferem das demais. De acordo com o Código de Águas Minerais, Decreto-Lei nº 7.841, de 1945, as águas minerais são águas que podem ser captadas de forma artificial ou natural, e têm uma composição química definida e propriedades físicas e físico-químicas que as diferem das águas comuns e lhes conferem ação medicamentosa.

Um problema encontrado nos levantamentos de consumo de água engarrafada tanto no Brasil, como no mundo, é que os dados disponíveis são totalizados e englobam todos os tipos de águas, como águas minerais, água potável de mesa e águas purificadas com adição de sais.

Com a disseminação do uso da água engarrafada, o conceito de propriedade medicinal da água mineral originalmente existente foi reduzido. Com isso, a importância desse recurso natural, que corresponde a menos de 2% da água potável do mundo, ocupa ainda lugar de destaque na Europa e em outros centros mundiais tanto em níveis econômicos quanto turísticos, mas vem conhecendo uma descrença e principalmente um descaso governamental, ficando sua gestão

relegada e sem atuação no Brasil, para atender um mercado cada vez mais promissor.

Uma forma muito comum de consumo de águas subterrâneas, principalmente nos centros urbanos do país, é através das águas engarrafadas, denominadas genericamente de “águas minerais”. No Brasil, segundo Emanuel Queiroz (2004), são cerca de 672 concessões de lavra de água mineral distribuídas em 156 distritos hidrominerais, onde mais dos 50% dos pontos de águas cadastrados, estão concentrados na região Sudeste.

De acordo com os dados apresentados em 2004 na França, no Congresso Mundial de Águas Engarrafadas, o consumo destas, está em amplo crescimento, com previsões de ultrapassar um volume de 155 bilhões de litros em 2003 para 206 bilhões de litros em 2008, sendo que dez países, incluindo o Brasil, serão responsáveis por 65% deste crescimento.

Levando em conta todo esse crescimento, torna-se urgente e necessário uma ação conjunta para a proteção dos aquíferos de águas minerais, uma vez que a demanda crescente pode gerar conflitos com as comunidades locais que transferem às indústrias a responsabilidade pela perda da qualidade das águas, sobretudo pela falta de informações confiáveis que possibilitem uma gestão responsável desses aquíferos.

Como o Brasil detém cerca de 15% das águas potáveis do planeta e 30% das reservas mundiais de água mineral, os recursos hídricos assumem especial importância, não apenas pelo aspecto econômico, mas sobretudo pelo valor estratégico diante da crescente demanda mundial por água de boa qualidade (Lancia, 2004).

Dados do International Year Fresh Water, em 2003, demonstram que 59% da água engarrafada no mundo é água purificada com adição de sais e o restante é água potável de mesa ou água mineral natural. A água purificada com adição de sais é industrializada para garantir uma qualidade padronizada, não incorporando as características da geologia local. Já a água mineral natural é essencialmente territorializada, com características originais, únicas e incomparáveis às demais.

Embora a “água engarrafada” apresente, em regra geral, composição provável no rótulo que a classifica como “água de mesa”, nos termos da legislação nacional e internacional, ostentam a pomposa denominação de “Água Mineral”.

As águas minerais do Circuito das Águas do Sul de Minas Gerais são águas gaseificadas naturalmente; carbonatadas, alcalinas, magnesianas, ferruginosas, sulfurosas e cada uma com ações terapêuticas bem distintas.

A cidade de São Lourenço, localizada no Circuito das Águas, se desenvolveu e tem sua economia alicerçada nas suas fontes de águas minerais, reconhecidas pelo seu efeito terapêutico. Atualmente está enfrentando uma crise decorrente da perda da cultura da crenoterapia pelas novas gerações, bem como pela desconfiança da desmineralização de suas águas e possível contaminação proveniente de ações antrópicas, conforme o estudo realizado pela Companhia de Pesquisa e Recursos Minerais – CPRM, em 1999.

Este estudo evidenciou a necessidade da retomada dos estudos geológicos, hidrogeológicos e de monitoramento da qualidade das águas para investigar cientificamente os problemas levantados pela sociedade e principalmente para subsidiar programas de gestão adequados ao aproveitamento sustentável da reserva hidromineral, bem como sua proteção.

No estado de Minas Gerais, a Microrregião do Circuito das Águas apresenta como principal atividade econômica a exploração das fontes hidrominerais e do turismo. Esta região experimentou no passado dias de glória graças ao Termalismo, em especial o uso das águas para fins medicinais, que atraíam turistas de todos os cantos do Brasil e do mundo. Entretanto, a falta de um planejamento estratégico permitiu a urbanização desordenada, a exploração indiscriminada das águas minerais e a degradação da área de proteção em torno das nascentes provocaram o declínio desta região.

O aumento das demandas e do consumo de águas minerais, a inquestionável importância econômica, social e política do setor para as estâncias hidrominerais que nasceram e dependem deste recurso, bem como o atual quadro de desconhecimento quanto às características hidrogeológicas, hidroquímicas, e isotópicas dessas águas, torna premente a elaboração de um plano de gestão

objetivando assegurar limites sustentáveis de exploração, proteção e otimização de seu uso.

Para garantir a qualidade das águas, quanto à mineralização, eliminação de possíveis riscos de contaminação e vulnerabilidade frente a fatores antrópicos, pesquisas científicas apontam para a necessidade da implantação de um monitoramento contínuo de qualidade das águas subterrâneas. Os dados podem ser obtidos através de análises locais e laboratoriais, bem como explorar a rapidez dos resultados com medições de precisão e confiabilidade, utilizando-se de sensores .

A área da instrumentação e medição é uma das áreas que mais rapidamente tem se expandido nos últimos anos. A necessidade de incorporar estas novas tecnologias em monitoramentos tanto qualitativos como quantitativos pode ser uma estratégia de ação mais direcionada aos objetivos atuais, integrando cada vez mais os sensores nas técnicas de medição e controle. Isto agrega maior rapidez aos resultados analíticos, identificação de contaminações, busca por exatidão nos resultados e também permite dar sinais de alarme para casos de contaminações naturais ou impostas (antrópicas), o que tem se mostrado cada vez mais presente .

Diante das necessidades atuais, e reais, e de uma legislação cada vez mais exigente, o monitoramento contínuo ou periódico, em campo, com metodologias e técnicas cada vez mais avançadas, conduzem a resultados mais precisos e mais confiáveis, ao mesmo tempo que apresentam menores custos analíticos e da maior velocidade de resposta.

Neste sentido, o trabalho procura mostrar estas novas tecnologias e as perspectivas de elevar as análises qualitativas e quantitativas de água a um nível de ciência investigativa e voltada para o futuro, através da aplicação de métodos que utilizam cada vez mais da instrumentação, buscando novas estratégias que proporcionam a obtenção de informação, a respeito da sua composição e natureza em espaço e tempo, com a necessária validação e confiabilidade.

1.2 OBJETIVO E METODOLOGIA DA PESQUISA

Esta dissertação tem por objetivo avaliar as diferentes tecnologias já consolidadas e comumente empregadas no monitoramento de sistemas industriais hidro-energéticos, petrolífero, gás natural, sistemas hídricos, dentre outros e verificar a sua aplicabilidade em análises qualitativas e quantitativas de águas subterrâneas com características físicas e físico-químicas especiais.

A questão a responder é: Será possível a utilização destes sensores ao monitoramento de águas minerais para avaliação qualitativa objetivando a preservação do manancial e a sua exploração sustentável?

A hipótese trabalhada será a de que a gestão de aquíferos deve se basear no monitoramento para formar base sólida de conhecimento, tornando possível sua avaliação, quantificação e preservação. Então é possível uma integração entre os órgãos gestores de águas minerais e de recursos hídricos, uma vez que a água mineral por ser subterrânea pertence ao ciclo hidrológico e precisa ter garantida sua preservação através de monitoramento quantitativo e qualitativo. Para tanto, acredita-se que as mesmas tecnologias aplicadas aos sistemas hidro-energéticos possam ser empregadas neste monitoramento, garantindo o pleno conhecimento dos aquíferos hidrominerais e possibilitando a sua gestão com vista a uma exploração sustentável.

1.2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

O trabalho tem como objetivos específicos:

- a) caracterizar e avaliar a qualidade das águas minerais de um aquífero;
- b) identificar o estado da arte em sensores eletrônicos já utilizados em outros sistemas naturais e artificiais;
- c) avaliar a aplicação destes sensores em monitoramento qualitativo e quantitativo de águas minerais;
- d) avaliar o desempenho de sondas multiparâmetros comerciais em poços de águas minerais;

e) recomendar a aplicação de tecnologia de sensores no desenvolvimento de monitoramento para a gestão sustentável do recurso hidromineral.

O presente trabalho foca a avaliação da aplicação de sensores multiparâmetros para análise qualitativa de águas minerais e com isto se vislumbra a possibilidade de disponibilizar à sociedade dados de qualidade e de forma contínua, o que possibilita em um futuro próximo a elaboração de estudos mais conclusivos sobre a evolução da mineralização das águas, melhorando o conhecimento hidrogeológico destes aquíferos. Logo, este trabalho tem como objetivo final disponibilizar tecnologias de monitoramento adequadas à gestão de aquíferos de águas minerais, que possam ser utilizadas pelos órgãos competentes, evitando a superexploração e a contaminação destes aquíferos.

1.2.2 METODOLOGIA DA PESQUISA

Para o desenvolvimento da pesquisa foi utilizada a seguinte metodologia:

a) Levantamento e análise de documentos e literatura, que tratam dos temas abordados nesta dissertação: águas subterrâneas, aquíferos, águas minerais, estudos hidrogeológicos e hidroquímicos, sensores utilizados na área de energia e de recursos hídricos, sondas multiparâmetros, monitoramento e gestão de recursos hídricos;

b) Estudo dirigido sobre hidrogeologia e hidroquímica, focalizando o aprendizado na área estudada e permitindo conhecer o complexo processo hidrodinâmico que compõe a água no subsolo, além do aprendizado composto pela execução dos gráficos hidroquímicos que permitem delinear um aquífero e suas características;

c) Conhecimento bibliográfico da área de estudo, bem como as influências antrópicas e provenientes da exploração do recurso hidromineral, suas peculiaridades, sua geologia, hidrogeologia, geomorfologia e os princípios existentes nos problemas levantados pela sociedade local e as razões que poderiam suscitar tais problemas;

d) Pesquisa comercial envolvendo os diferentes tipos de sensores comerciais existentes, bem como a possibilidade de utilização de alguns destes no trabalho de campo na área de estudo, bem como a disponibilização do local de análise química e físico-química para comparar os resultados e possibilitar algumas conclusões;

e) Seleção dos poços para estudo, com características similares aos poços da concessão da área de estudo permitindo identificar sua mineralização, hidrogeologia e hidroquímica correspondente;

f) Realização das medições de parâmetros físicos e químicos *in loco* utilizando as sondas multiparâmetros e também aparelhos tradicionais portáteis. Tendo os dados armazenados no *datalogger*, que consiste num sistema de acumulação de dados, associados às sondas e transferidos para o computador para posterior análise dos resultados;

g) Coleta de amostras de águas minerais dos poços selecionados obedecendo um padrão de amostragem recomendado e análise no Laboratório de Análises Minerais – LAMIN, do CPRM;

h) Discussão de resultados e recomendações para trabalhos futuros foram gerados.

1.3 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

Esta dissertação está estruturada em sete capítulos incluindo esta introdução, que buscou contextualizar e justificar o tema, apresentar os objetivos e a metodologia que levou a atingir os objetivos propostos .

O capítulo 2 é uma revisão bibliográfica sobre os dois maiores temas de sustentação à dissertação, ou seja, o estudo das tecnologias envolvidas no desenvolvimento de sensores para análises qualitativas de água, e o estudo dos métodos empregados para monitoramento quantitativo e qualitativo de água como uma perspectiva de avanços nas respostas científicas às perguntas da sociedade, das novas exigências legais e de possíveis riscos de contaminação a que estão sujeitos os recursos hídricos subterrâneos.

O capítulo 3 compreende uma revisão bibliográfica sobre os Estudos Hidrogeológicos e Hidroquímicos envolvidos em aquíferos em geral. Apresentam – se também pesquisas anteriores desenvolvidas na área de estudo, servindo como padrão para o desenvolvimento do trabalho experimental posterior.

O capítulo 4 apresenta as diversas definições de águas minerais, sua importância no contexto nacional e internacional, bem como as legislações envolvidas no setor.

O capítulo 5 é o Estudo de Caso na cidade de São Lourenço, onde inicialmente será feita uma descrição da área em todos os seus aspectos fisiográficos, geológicos, hidrogeológicos, as razões fundamentadas para o trabalho em questão, os problemas identificados e a seguir a parte experimental de investigação dos poços escolhidos, os resultados com intuito de averiguar o comportamento dos sensores comerciais nas análises de águas subterrâneas e as conclusões tiradas pelos resultados obtidos.

O capítulo 6 apresenta conclusão e recomendações específicas para trabalhos futuros.

2 TECNOLOGIAS E INSTRUMENTOS SENSORES

O capítulo apresenta o estado da arte em tecnologias de sensores para aplicação em análise qualitativa de águas subterrâneas como estudos relacionados ao levantamento de dados sobre os sensores utilizados atualmente e quais as técnicas aplicadas. Apresenta também uma visão geral sobre a importância de monitoramento utilizando análises *on line* e *in-loco* para o levantamento de dados hidrogeológicos, geológicos, hidroquímicos e da concentração de determinados parâmetros que permitirão a construção de um histórico sobre um determinado aquífero.

2.1 DESENVOLVIMENTO TECNOLÓGICO DE SENSORES

A importância dos sensores e do avanço tecnológico representado por esta linha de pesquisas científicas na área da instrumentação industrial, tem merecido destaque em várias áreas de aplicação, uma vez que transforma as medições mais acessíveis, confiáveis e de menor custo, em realidade prática e viável. O estudo de sensores possibilita prever avanços tecnológicos em diversas áreas, uma vez que facilita e promove rapidez de resultados.

Segundo Houaiss (1998), a palavra sensor surgiu em 1928, etimologicamente vem do latim "*sensus*", pretérito passado de *sent* que significa sentir, perceber através dos sentidos, ter sentimento, conhecer. Cientificamente pode ser definido como um dispositivo que responde a estímulos físicos (calórico, luminoso, sonoro, pressional, magnético, motor) e transmite um impulso (mensurável ou operante) correspondente.

Sensor é um dispositivo que detecta a mudança de uma variável física e a transforma em um sinal que pode ser medido ou gravado. Este sinal gerado pelo sensor e relacionado com a variável medida, pode ser uma deformação mecânica, ou um sinal pneumático, ou ainda um sinal eletrônico (Bortoni, 2005).

Segundo o Vocabulário Internacional de Metrologia - VIM (2003), o sensor é o elemento de um instrumento de medição ou de uma cadeia de medição que é diretamente afetado pelo mensurando. Elemento este, fundamental dentro da necessidade de controle, pois é através dele que serão coletadas as informações sobre o processo a conhecer e controlar.

Um sensor, segundo Rabelo & Braga Júnior (2003), pode também ser definido como um dispositivo que transforma grandezas físicas em outras, normalmente em mecânicas ou elétricas. As grandezas mecânicas são utilizadas em sistemas analógicos e as elétricas são a base para a automação. As grandezas elétricas podem apresentar-se na forma de tensão e corrente.

Os sensores permitem acompanhar as mais diversas grandezas como: nível, temperatura, umidade de solo, vazão, condutividade, pressão e pH, dentre outros.

O *U.S. Environmental Protection Agency* (EPA, 2005), define sensor como um dispositivo que produz resposta a determinado estímulo e este pode ser de várias formas. Alguns exemplos de sensores são termômetros, células fotoelétricas, transdutores de pressão, detectores de fumaça, entre outros.

Os sensores eletrônicos respondem a estímulos produzindo sinais elétricos padronizados. Isto proporciona a eles uma interface com dispositivos capazes de identificar estes sinais e interpretá-los, possibilitando tomada de decisões. Eles têm sido muito utilizados em monitoramento de estudos voltados ao Meio Ambiente, principalmente quanto aos contaminantes de águas.

O sensor está sempre ligado ao transdutor, que recebe o sinal e o transforma em um sinal normalizado. O transdutor transfere energia de um sistema para outro, podendo ou não converter esta energia.

O transdutor de medição é o dispositivo que fornece uma grandeza de saída que tem uma correlação determinada com a grandeza de entrada. (VIM, 2003). São exemplos de transdutores de medição: termopar, transformador de corrente, extensômetro elétrico de resistência (*strain gauge*), eletrodo de pH.

Os termos “sensor” e “transdutor” freqüentemente são usados permutantemente, mas segundo Chapman (1996), sensor é como um elemento

que interage com o meio e gera algum tipo de sinal como resultado desta interação. Já o transdutor, é como uma parte deste sensor responsável pela mudança da interação mencionada, transformando-a em outra forma de energia (em geral elétrica), que é definido como sinal de saída que pode ser analógico ou digital.

Parafrazeando Chapman (1996), o completo conceito de sinal que inclui o sensor e o transdutor representa a base do sensor inteligente, que envolve as duas funções , acoplando a capacidade de armazenamento de dados, agindo de maneira mais eficiente e com custos cada vez mais baixos, conforme pode ser identificado no esquema da Figura 2.1.:

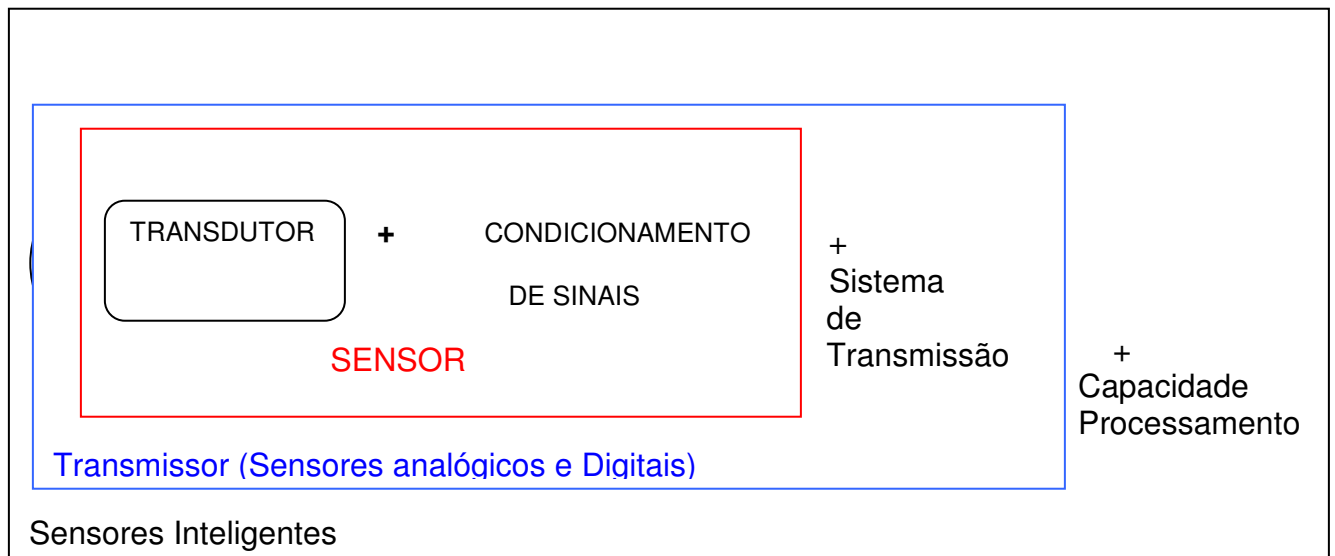


Figura 2.1: Diagrama de transmissão de dados (Bortoni, 2005)

Os primeiros instrumentos utilizados na medição de variáveis de processos, compreendiam instrumentos de medida do tipo mecânico, usados para medições locais e constituídos por um sensor que sofria algum tipo de deformação, transformada em movimentos de um ponteiro, que atuava como indicador, e registrador ou em sua forma mais complexa, como controlador. Alguns desses equipamentos são utilizados até hoje, pois são de fácil manuseio e mais viáveis economicamente para determinados tipos de medições que não exigem tanta

tecnologia como por exemplo os termômetros bimetálicos, registradores mecânicos, manômetros, e outros (Bortoni, 2005).

2.1.1 CARACTERÍSTICAS ESTÁTICAS DOS INSTRUMENTOS

São características que descrevem o desempenho do sensor em regime permanente, em condições estáveis. De acordo com Bortoni (2005) e com referência ao VIM (2003), podem ser classificadas em:

a) Exatidão de medição (*accuracy of measurement*): É o grau de concordância entre um valor de medição e um valor verdadeiro do mensurando. Pode ser considerada como uma medida próxima ao valor verdadeiro convencional (VVC). Está relacionada ao erro do aparelho. A folha de dados dos instrumentos apresenta a exatidão esperada. Não se deve utilizar exatidão como precisão.

b) Precisão : Descreve o grau de liberdade a erros aleatórios ou seja, o nível de espalhamento de várias leituras. Está relacionada aos erros que não são controlados pelo operador. Uma baixa exatidão em equipamentos precisos decorre normalmente de um desvio ou tendência (*Bias*) nas medidas que poderá ser corrigido através de uma nova calibração. A tendência de um instrumento de medição é normalmente estimada pela média de erros de indicação de um número apropriado de medições repetidas.

A precisão está relacionada à repetitividade e reprodutibilidade.

- Repetitividade (*repeatability*): representa o grau de concordância entre os resultados de medições sucessivas de um mesmo mensurando efetuadas em mesmas condições de medição. A repetitividade pode ser expressa quantitativamente, em função das características da dispersão dos resultados.
- Reprodutibilidade (*reproducibility*): expressa o grau de concordância entre os resultados de medições de um mesmo mensurando efetuadas sob variadas condições de medição. A reprodutibilidade pode ser expressa quantitativamente em função das características da dispersão dos resultados, que usualmente se referem àqueles corrigidos.

Precisão é a medição que apresenta o menor desvio padrão e exatidão é a distância entre a média do valor medido e o valor verdadeiro. Um sensor que foi calibrado no laboratório e no campo e que não repete a leitura, apresenta baixa medição, ou seja, sofre com as condições externas.

A precisão compreende a repetitividade e a reprodutibilidade, e está relacionada com os erros aleatórios. A exatidão está relacionada com o erro absoluto, erros sistemáticos.

c) Incerteza de medição (*uncertainty*): Engloba os dois parâmetros: precisão e exatidão. É o parâmetro que está associado ao resultado de uma medição, que caracteriza a dispersão dos valores que podem ser fundamentalmente atribuídos a um mensurando.

d) Linearidade: depende principalmente do transdutor adequado. É a leitura do instrumento quando é proporcional à grandeza medida, podendo ser medida estatisticamente.

e) Sensibilidade (*sensitivity*): É a resposta do instrumento de medição dividida pela correspondente variação do estímulo. A sensibilidade pode ser a inclinação da reta que define a relação entre leitura e a grandeza medida. A sensibilidade é quando consegue detectar pequenas variações nas medições.

f) Faixa de nominal (*nominal range*): é a faixa de indicação que se pode obter em uma posição específica dos controles de medição de um instrumento de medição.

2.1.2 CARACTERÍSTICAS DINÂMICAS DOS SENSORES

São aquelas que descrevem o comportamento do instrumento durante um intervalo de tempo em que a grandeza medida varia até o momento em que seu valor medido é apresentado. Referem-se às medidas em regimes transitórios. Estas, assim como as estáticas, se aplicam somente quando os instrumentos são utilizados sob condições ambientais especificadas.

Qualquer sistema de medição linear e invariante no tempo respeita a relação entre entrada (q_i), saída (q_0) e tempo (t) onde $t > 0$ e determinam através

destas variáveis se o instrumento é de ordem zero, primeira ordem ou segunda ordem.

a) Instrumento de Ordem zero: São os instrumentos onde a saída é proporcional à entrada, o instrumento não armazena energia e têm características dissipativas. São os instrumentos que se comportam segundo a equação 1:

$$q_o = K \cdot q_i \quad (1)$$

onde K = constante conhecida como sensibilidade do instrumento

Podem ser citados como exemplo: potenciômetro usado para medir movimento; a tensão de saída muda instantaneamente tão logo a haste do potenciômetro se movimenta ao longo de seu curso.

b) Instrumento de Primeira Ordem: São formados por associações de um elemento que possua característica de dissipação e um elemento de armazenamento, sejam eles elétricos ou mecânicos, ou seja, a energia armazenada em um elemento vai se dissipando em outro, resultando em uma característica exponencial. Os instrumentos de 1ª ordem seguem a equação 2:

$$q_o = \frac{K}{1 + TD} \cdot q_i \quad (2)$$

onde T = constante de tempo

$$D = d/dt$$

Elementos elétricos passivos que armazenam energia são os indutores (campo magnético) e os capacitores (campo elétrico), os quais possuem os análogos mecânicos mola e amortecedor.

Podem ser citados como exemplo: Termopar, termômetros clínicos (são instrumentos que levam um tempo para estabilizar).

Ordem zero e primeira ordem diferenciam no tempo de estabilização, mas alcançam o mesmo valor de resultado, a malha de controle faz a correção.

c) Instrumentos de Segunda Ordem: Apresenta dois elementos passivos com características de armazenamento (capacitor e indutor) responsáveis pela

resposta oscilatória do instrumento (senoidal) e pelo menos um elemento de dissipação. A resposta se dá de maneira oscilatória amortecida.

Como exemplo, pode-se citar o acelerômetro, ou todos os sensores de vibração de máquina. A vibração é sentida através do deslocamento observado em um sistema composto de mola e amortecedor e a dissipação é obtida pelo atrito.

2.1.3 TECNOLOGIA DE SENSORES

A tecnologia de sensores diz respeito a duas atividades que retroage à civilização dos antigos egípcios: medição e processamento de informação. Transdutores ou sensores representam a componente sensorial dos sistemas de medição, que pertencem a um campo tecnológico mais avançado e mais amplo: o da instrumentação (Moreira, 2006).

Os mais antigos tipos de sensores eram realmente manifestações físicas de eventos naturais ou mudanças em materiais que poderiam ser “sentidos” e emitir sinais, mas não “controlados”. A mudança ocorreu a partir do momento em que através dos avanços tecnológicos, os sensores passaram a não só responder a estímulos, mas também serem utilizados nas respostas, armazenamentos e controle (Chapman, 1996).

Segundo Ribeiro (1996), a área da instrumentação e medição, nomeadamente no que diz respeito ao desenvolvimento de sensores, é uma das que mais rapidamente tem se expandido nos últimos anos. A necessidade atual e futura de integração de sensores de elevada qualidade nos mais sofisticados sistemas de medição e controle torna-se evidente.

Ristic (1994) ressaltou que o interesse por sensores cresceu muito nos últimos tempos por causa da larga aplicação em todas as áreas, como monitoramento ambiental, industrial, automação de análises, indústrias automotivas, telecomunicações, computadores e robótica, sendo que o principal caminho para esta evolução passa pelo processamento de sinais e as aplicações específicas de circuitos integrados, cada vez mais acessíveis, com custos

menores, mas com desempenho superior garantindo confiabilidade e precisão e aumentando a “inteligência” dos equipamentos.

A revolução industrial segundo Chapman (1996), foi caracterizada pela crença de que novas máquinas e dispositivos com mecanismos simples ou complexos poderiam trazer vantagens de forma confiável a trabalhos mais mecanizados. Os resultados destas máquinas provocaram uma tendência à evolução tecnológica que elas passaram a exigir, transformando o ramo científico e tornando cada vez mais possíveis avanços tecnológicos, operacionais e instrumentais que estão cada vez mais no mundo da eletrônica e principalmente da microeletrônica.

Nos anos 80 quando os microprocessadores começaram a evoluir, ao serem comparados aos sensores, a razão desempenho/preço mostrava que os sensores estavam em desvantagem. Este fato estimulou pesquisas na área de sensores e o ganho foi o desenvolvimento expressivo de uma área que não pára de crescer. A aplicação de sensores em todas as áreas do conhecimento traz novas dimensões para produtos em termos de conveniência, economia de energia e segurança (Ristic, 1994).

Com o crescimento massivo em tecnologia de sensores, acompanharam o processo evolutivo, as aplicações científicas para desenvolvimento de controladores, detectores, transmissores, condicionadores de sinais e principalmente os sistemas de aquisição de dados e de transmissão destes dados, com o simultâneo desenvolvimento de computadores, microcomputadores e microprocessadores.

Morris (1993) acrescenta que a aplicação de computadores para controle de processos e monitoramento provocou um crescimento paralelo no desenvolvimento de instrumentos de medição e variáveis de arquivar e controlar estes processos. Como técnicas de produção moderna impõem trabalho mais compacto, limites de precisão e preço razoável, estes foram foco dos desenvolvimentos atuais em instrumentação e sistemas de medição, incluindo os sensores.

Em poucos anos, o maior custo passou a significar melhorias em desempenho, precisão, seletividade e inclusão do poder digital facilitando o manuseio e tornando os instrumentos “inteligentes”, com poder de interligação superior e com possibilidades de construção e correção dos próprios dados gerados (Morris, 1993).

Sensibilidade, seletividade, estabilidade, precisão, resposta rápida, facilidade de uso, custo baixo e robustez, são características mais importantes perseguidas no desenvolvimento dos sensores (Nascimento, 1996).

A indústria de sensores cresce exponencialmente nos últimos anos através do desenvolvimento e de fabricação, pois sem sensores não há dados. Eles são literalmente “os sinais” de sistemas de controle sendo definidos como sinais de entrada e de saída (*input/output*), que vão desde os simples equipamentos de liga/desliga, como os mais complexos de “construção integrada” e possibilitando automatização de processos e procedimentos (Chapman, 1996).

Quando menciona a evolução de sensores através dos tempos, busca-se uma definição para tecnologia de sensores, que na verdade é o sensor e todo o conglomerado de materiais e técnicas de processamento que trabalham juntos para prover a necessária funcionalidade requerida nas aplicações de sistemas de controle, aplicação na cumulação e no tratamento de dados e nos processos industriais e outros.

A revolução tecnológica atual prega a evolução dos sensores para os denominados “sensores inteligentes”. Conforme Chapman (1996), sensor inteligente poderia ser pensado como uma evolução da habilidade de combinar um sensor com um transdutor de maneira mais eficiente e com menor custo possível. Mas não é só isso, com o tempo, os sensores foram se tornando “inteligentes”, ou seja, passaram a incorporar automatização interna, podendo controlar mecanismos e alterar processos internos, sem a intervenção humana, apresentando opções de aplicações das mais diversas, além de proporcionarem a vantagem de serem acoplados a sistemas de microprocessadores e computadores em rede, podendo atualmente fornecer informações via rádio, via telefone ou mesmo via satélite, pelo sistema de telemetria.

Para transformar os sensores em sistemas inteligentes, eles são designados a ter mais controles envolvidos em sistemas de circuito fechado. Isto permite que o “cérebro” do sistema, usualmente um tipo de unidade de processamento central ou microprocessador, seja mais eficiente nesta operação e/ou ter um maior poder de computador interligado em rede (network). Entretanto, um sensor inteligente contém algum ou todas as funções de controle em sistemas de circuito fechado necessárias para prover um bom equipamento de resposta às informações necessárias e que serão geradas (Chapman, 1996).

Como instrumentos inteligentes representam o último estágio na era presente das tecnologias de medidas, pode-se dizer que medidas modernas de sistemas são baseadas em unidades que são definidas cada vez com mais precisão e atualmente como as técnicas de medidas são muito importantes na civilização humana, Morris (1993), classifica-os em três grandes áreas:

- Regulamentação: incluem instrumentos que medem quantidades físicas;
- Aplicação de instrumentos de medidas em funções de monitoramento, produzindo informações que permitam provisão de informações necessárias para gerar dados e tomada de decisão. Um dado importante no monitoramento é a calibração dos mesmos;
- Uso como parte do sistema a automação do controle, permitindo precisão e resolução no sinal de saída do instrumento, possibilitando a correção de dados e identificação de respostas.

Uma classificação para sensores segundo Chapman (1996) se refere à função que ele realiza. Dentro do número de sensores comerciais existentes, é mais comum identificá-los a partir das especificações a que são exigidos. Há milhares de sensores, mas apenas cinco tipos de funções básicas a que se referem: presença/ ausência, posicionamento, inspeção, condições de medição e identificação. Diferentes sensores podem ser usados para uma mesma função. A Tabela 2.1 apresenta as cinco funções básicas dos sensores e suas respectivas descrições.

Toda tecnologia de sensores prevê um sistema robusto, resistente a perigos e instabilidades provocadas por erros humanos ou condições ambientais. Essa

robustez diminui o custo com manutenção e aumenta a confiabilidade. Estes critérios são aplicáveis tanto ao hardware quanto ao software utilizados. Instrumentos altamente sensíveis, sujeitos à vibração, agitação ou queda tem reduzida utilidade e não representam a alternativa que os sensores devem preencher, pois eles poderão ser colocados em condições ambientais adversas, além de períodos prolongados, para trabalhos contínuos, sendo portanto necessário um instrumento que corresponda às expectativas que o trabalho exige (EPA, 2005).

Tabela 2.1: Funções Básicas dos Sensores

Funções	Descrição
Ausência/Presença	Detecta se há algum objeto ou não. Combinam sinal ligado/desligado. Exemplo: sensores de posição, de proximidade, ópticos e fotoelétricos.
Posicionamento	Determina a exata localização dos sinais e parâmetros. Consegue determinar exatamente onde o objeto se encontra dentro de um conjunto de parâmetros. Exemplo: sensores de posição linear, saída rotacional e sensores em rotação por minuto (rpm)
Inspeção	Verifica as características dos objetos específicos (dispositivos). Exemplo: sensores de proximidade, de pressão, ópticos, sensores de corrente.
Condição de medição	Representam uma categoria que apresenta variedade de condições de sinais de entrada ou propriedades. Exemplo: sensores de temperatura, pressão, gases, sensores químicos, etc. (sensores de alta precisão)
Identificação	Determinam a operação que poderá ser realizada por eles. Categoria relacionada à identificação de um problema e solução. Exemplo: sensores fotoelétricos, leitura de código de barras, leitoras magnéticas e instrumentos automáticos.

Sensores convertem quantidades físicas e químicas em sinais elétricos. É importante também notar que o princípio de operação de um sensor particular é dependente de um tipo de quantidade física designado por um sinal. Portanto,

segundo Ristic (1994), é possível classificá-los de acordo com os sinais gerados, sendo apresentados em seis domínios:

- Sinal Térmico: temperatura, aquecimento, fluxo;
- Sinal químico: sinais como quantidades internas da matéria, ou seja, concentração, composição, razão de reação;
- Sinal magnético: intensidade do campo magnético, fluxo de densidade, magnetização;
- Sinal Radiante: quantidade de ondas eletromagnéticas como intensidade, comprimento de onda, polarização e fase.
- Sinal mecânico: força, pressão, velocidade, aceleração, posição
- Sinal Elétrico: voltagem, corrente, carga.

Segundo Brett (2001), os progressos na eletrônica e na instrumentação nas últimas décadas permitem que sinais elétricos extremamente pequenos possam ser medidos. Com a tecnologia sem-fios, os sensores possam ser separados no espaço dum receptor que converte sinais obtidos em informação. Denominados *dataloggers* . Alguns dos critérios mais importantes que devem ser considerados na escolha de um sensor estão sumarizados na Figura 2.2.

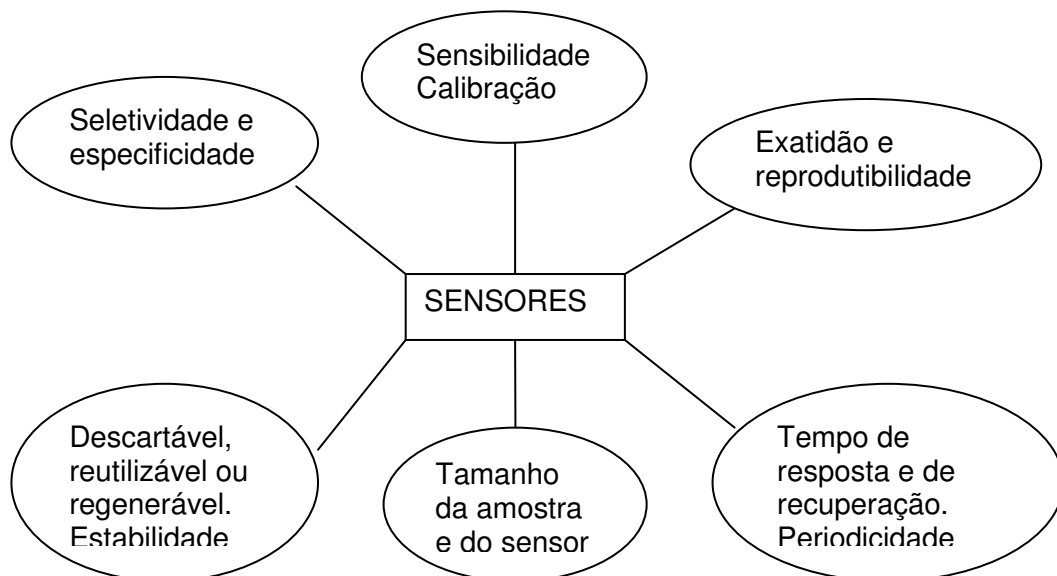


Figura 2.2: Aspectos importantes a serem considerados na escolha de um sensor. (Brett, 2001).

Um ponto importante para definir o uso dos sensores é a escolha do instrumento adequado para determinada aplicação e isto será dependente das características requeridas do instrumento, parâmetros específicos que necessitam de medidas específicas, precisão, resolução e sensibilidade, de acordo com o tipo de análise e controle de processo a ser realizado.

Morris (1993) destaca que há muitas indicações na literatura para a escolha de determinados instrumentos, entretanto, como técnicas e instrumentos estão se desenvolvendo a todo tempo, há a necessidade de se identificar claramente os parâmetros exigidos para uma melhor resposta e adequação do instrumento a ser utilizado, além de avaliar custo e ter a análise do completo uso como durabilidade, manutenção, constância no desempenho, precisão de resultado e principalmente adequação ao tipo de operação que será realizada, mesmo por que, atualmente procura-se um instrumento que passe a operar por longos períodos e sem degradação. Portanto, o custo passa a ser correlacionado com o desempenho do equipamento.

Um bom critério para escolha de um sensor adequado deve levar em conta o compromisso do instrumento com características como desempenho, robustez, durabilidade, manutenção e custo.

2.1.4 SENSORES

A alavanca principal que motivou a pesquisa foi o atual desenvolvimento tecnológico. Atualmente encontram-se no mercado transdutores de alta precisão e cada vez em menores dimensões. Também o estado da arte é a rápida evolução dos sistemas de aquisição de dados e dos programas computacionais, indutores da consolidação da pesquisa tecnológica objetivando trazer ao mercado instrumentos de medição cada vez mais precisos e comercialmente disponíveis como os sensores e sondas comerciais (Zanata, 2005).

Atualmente, a evolução tem se dado na área de telemetria, que facilita os sistemas de controle e aquisição de dados a partir de qualquer local. O sistema pode ser via rádio ou base telefônica, ou mesmo através da utilização de sistemas

de satélites. No sistema via rádio utiliza-se comunicação radiofrequência para receber e enviar informação. Sistema via telefone usa *modems* para enviar e receber informações através de linhas de telefones. Há também os sistemas via processamento de dados através de Plataformas de coleta de dados (PCDs) e de satélites do Sistema brasileiro de Coleta de dados do INPE (Instituto de Pesquisas Espaciais).

O sistema proposto por Durão *et al.* (2004) consiste na utilização de PCDs (Plataformas de Coleta de Dados) e dos satélites SCD1, SCD2 e CBERS1 do Sistema Brasileiro de Coleta de Dados do INPE (Instituto de Pesquisas Espaciais), que permitem atender regiões de difícil acesso, como é o caso da região do “polígono da seca”, analisando águas subterrâneas com altos índices de variabilidade de sais. O desenvolvimento desta tecnologia significa aperfeiçoar as metodologias, onde os equipamentos utilizados e resultados gerados para atender as necessidades brasileiras, diferem dos sistemas importados que utilizam a transmissão de dados via rádio-modem ou bandas de telefones celular.

O Sistema de medições de parâmetros da qualidade da água subterrânea proposto contaria com os seguintes módulos (Figura 2.3)

- Sondas com sensores acoplados às PCDs;
- Transmissão dos dados coletados via satélite;
- Recepção dos dados em estações terrestres;
- Tratamento dos dados para geração de informações;
- Central de informação nacional e gerenciamento de recursos hídricos;
- Envio de informações para as fontes de origem dos dados, para que se realizem ações preventivas ou corretivas afim de manter a qualidade da água subterrânea nas condições de uso para a aplicação a que se propõe.

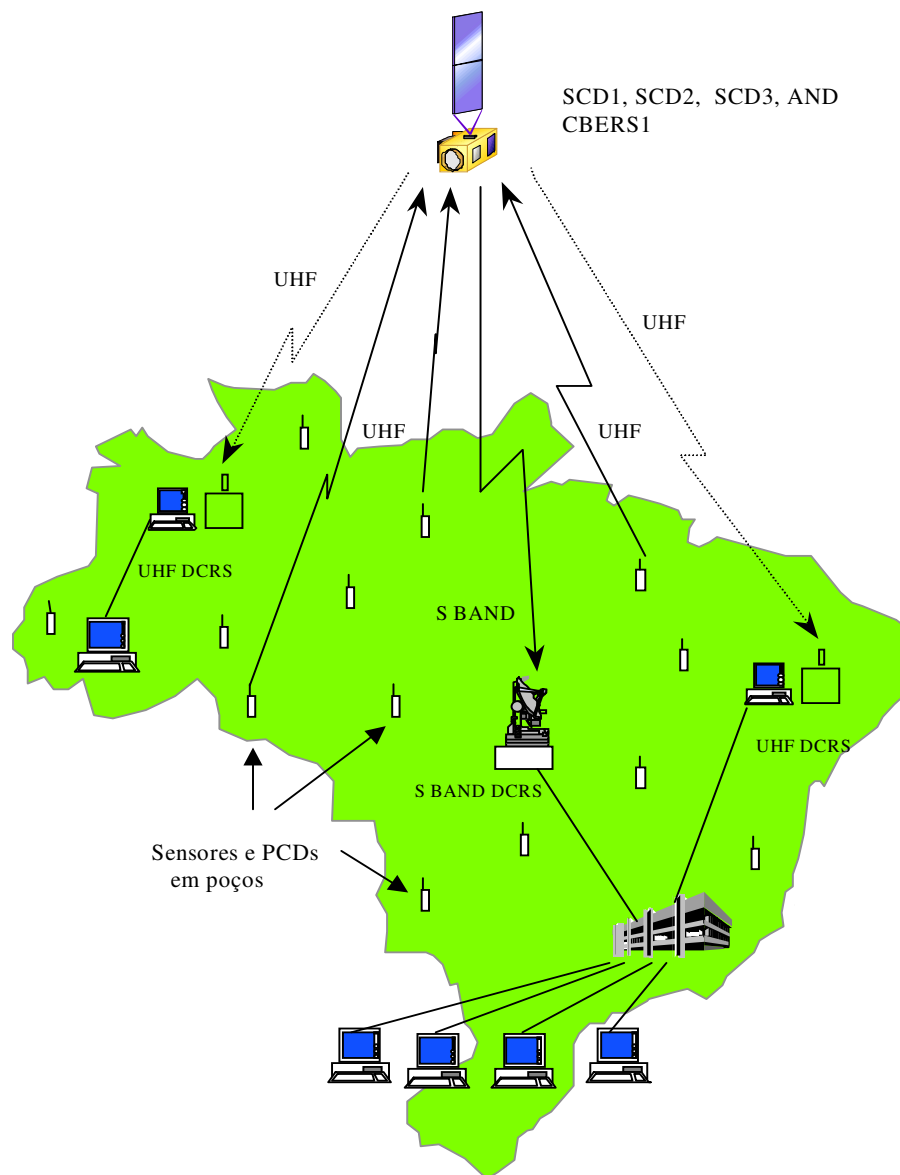


Figura 2.3: Monitoramento contínuo. (Durão *et al.*, 2004)

Portanto, um avanço substancial neste desenvolvimento consta do monitoramento eletrônico, onde no dia-a-dia das pessoas já se faz notar através da evolução tecnológica dos aparelhos acessíveis como celular, DVD, CD, microcomputadores, etc. No ambiente industrial, a automação passou a substituir alguns trabalhos repetitivos que eram destinados ao homem, deixando-o especificamente para a capacidade de criar e progredir no campo científico.

Não há um campo específico que cuida do tópico de sensores de alta tecnologia para solucionar todos os entraves metodológicos em todas as áreas, o que se encontra são avanços na área, ou seja, uma coleção de vários tipos de materiais que são cada vez mais desenvolvidos, bem como tecnologias de

processamento, pacotes apropriadamente desenvolvidos de forma que os elementos básicos possam interagir com outros e os sinais dos parâmetros que eles possam emitir sejam adequados às medições a que se destinam.

Dentro deste campo de evolução o que se observa são desenvolvimentos tecnológicos em determinadas áreas de materiais utilizados nos sensores piezelétricos, sensores desenvolvidos com fibras ópticas além dos sensores ópticos, sensores acústicos, sensores a laser, microssensores, sensores multiparâmetros, dentre outros. Este campo visa apenas mostrar algumas destas tecnologias que estão sendo utilizadas, começando pela área de desenvolvimento dos sensores químicos e alguns outros que são de relevância no estudo que se faz.

- **Sensores Que Medem Grandezas Químicas**

Novos sensores químicos estão continuamente em processo de desenvolvimento. Um sensor químico pode ser definido como um dispositivo pequeno que, como resultado de um processo de interação química transforma informação química ou bioquímica num sinal que permite a análise qualitativa ou quantitativa de um analito. Assim como outros sensores de grandezas físicas como sensores de densidade, pressão, temperatura, vazão, que também muitas vezes compõem a análise quali-quantitativa de amostras, o sensor é composto de três elementos essenciais: um elemento sensorial (também designado como elemento de reconhecimento), um transdutor e um processador. A função do transdutor que é a de transformar o sinal obtido pelo elemento sensorial em sinal elétrico, para os sensores químicos são transdutores eletroquímicos, potenciométricos, voltamétricos, piezelétricos, ópticos dentre outros (Brett, 2001).

Conforme Pursals (2003), um sensor químico é um dispositivo que responde de forma seletiva a uma dada amostra quando um sinal físico é quantificável. Em função dos materiais empregados como reconhecimento e o princípio de funcionamento do transdutor, pode-se obter uma gama de sensores com diferentes utilidades e potencialidades. O elemento de reconhecimento de um

analito pode ser interno, acoplado a algum suporte que é determinado pela característica do dispositivo em questão.

A tabela abaixo apresenta a classificação dos sensores de acordo com os elementos de reconhecimento e os transdutores específicos (Pursals, 2003).

Tabela 2.2: Características de Sensores segundo Pursals (2003)

Elementos de reconhecimento	Transdutor
<ul style="list-style-type: none">- Sensores químicos- Ionophore- Receptores macromoleculares- Reativos seletivos- Biosensores	<ul style="list-style-type: none">- Eletroquímicos- Potenciométricos e amperométricos- Ópticos- Fotodiodos- Acústicos- Quartzo piezelétrico- Elétricos- Sondas de condutividade- Térmicos- Magnéticos- Radiotérmicos

Os sensores químicos são conhecidos pela natureza de seus sinais e apresentam uma série de vantagens em comparação com as técnicas clássicas de análise, uma vez que incorporam técnicas analíticas clássicas, antes somente possíveis de realizar em laboratório, possibilitando análises de campo e principalmente *on line*, conforme a Tabela 2.3, que destaca as principais vantagens e desvantagens de sensores químicos atuais.

Os campos de aplicação para os sensores químicos são amplos e a classificação deles depende dos parâmetros mensuráveis, do tipo de tecnologia a ser aplicada, da interação com a amostra, onde podem ser citados: Pesquisa básica de desenvolvimento e pesquisas nas áreas médicas, ambientais, industriais e domésticas, aplicações diretas em campos de processos químicos, agroindustriais, agroalimentares, industriais, análises clínicas e outros.

Tabela 2.3: Vantagens e desvantagens de Sensores Químicos

Vantagens	Desvantagens
<ul style="list-style-type: none"> - Dispositivos robustos - Respostas rápidas - Produção massiva e de baixo custo - Integração com processos analíticos - Possibilidade de utilizar multisensores - Aplicação em monitoramento de parâmetros em campo 	<ul style="list-style-type: none"> - Deriva - Histerese - Seletividade menor em alguns casos - Manutenção por longos períodos - Degradação por componentes ambientais

Alguns sensores que estão sendo desenvolvidos de acordo com EPA (2005) e Pursals (2003) :

a) Sensores Potenciométricos de Estado Sólido :

Segundo Cienfuegos & Vaitsman (2000), os métodos empregados em análises potenciométricas são baseados na força eletromotriz de uma pilha ou célula galvânica constituída por dois eletrodos: um de referência e outro indicador. O eletrodo de referência é o que possui potencial estável e reproduzível perante a solução e o indicador é o que apresenta potencial variável, dependendo da atividade da espécie química em solução.

A concentração efetiva de um íon em solução é proporcional à sua concentração analítica. As células galvânicas ou de concentração são aquelas que geram corrente elétrica em virtude das reações químicas que ocorrem em suas interfaces, onde a força eletromotriz não depende exclusivamente do potencial entre os eletrodos, mas também do potencial elétrico denominado potencial de junção (E_j) que se desenvolve na interface de duas soluções de concentrações diferentes ligadas por uma ponte salina ou eletrolítica, preparada com uma solução saturada de cloreto de potássio para permitir a mobilidade entre os íons e deixar as soluções neutras.

Com diferentes formas e tipos de membranas sensíveis, os eletrodos são imprescindíveis em vários tipos de aplicações e são recomendados em métodos oficiais de agências e organismos nacionais e internacionais tais como a

Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), *American Society for testing and Materials* (ASTM) , *Association of Official Analytical Chemists* (AOAC) e *Environmental Protection Agency* (EPA) não apenas com medidas de pH, mas também, de cátions, ânions e gases solúveis, em diferentes tipos de amostras. (Cienfuegos & Vaitsman,2000).

Dentro da área de potenciometria, há vários sensores sendo desenvolvidos, onde há avanços em tipos de eletrodos, membranas utilizadas, eletrodos de íons seletivos entre outros.

Dentro destes diferentes tipos de sensores existentes, em termos de sensores químicos do estado sólido, se emprega aqueles formados por materiais sólidos ou semi-sólidos (semicondutores, eletrólitos sólidos, metais ou membranas plásticas) e que não competem ao elemento interno. Cabe enfatizar que as membranas líquidas seletivas à íons também incluem alguns suportes poliméricos ou agentes gelatinosos de consistência mais sólida.

A grande vantagem de sensores de estado sólido são a versatilidade com relação a posição do eletrodo, a robustez mecânica, seu tamanho que pode ser reduzido, a confiabilidade e em alguns casos de fabricação misturando tecnologias microeletrônicas, com alta produção e baixo custo.

A simplicidade destes dispositivos faz com que seu funcionamento seja simples, em contraste com técnicas analíticas como a cromatografia, espectroscopia, dentre outras, sendo possível o uso destes dispositivos em sistemas de análises portáteis para medição em campo.

Existem diferentes classes de sensores de estado sólido que podem se classificar de acordo com o tipo de transdutores. Apesar da IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) aceitar a classificação de sensores químicos em todos aqueles mencionados anteriormente, o grupo de sensores que estão mais desenvolvidos (com mais publicações e aplicações) correspondem aos eletroquímicos, que apresentam as seguintes subclasses: eletrodos íon-seletivo íons, eletrodos de filme (Thick Film Sensor) e transistores de efeito de campo sensíveis a íons (ISFETs).

Dentro deste grupo de sensores sendo desenvolvidos, ressalta-se a importância dos eletrodos de íons seletivos pela aplicação em monitoramento.

Segundo Cienfuegos & Vaitsman (2000), devido à grande seletividade das membranas de vidro usadas para determinação de íons H^+ , a partir de 1966, intensificaram-se estudos relacionados aos desenvolvimentos de novas membranas eletroativas com diferentes composições químicas sensíveis a outros íons que deram grande impulso à potenciometria. Com isto surgiram sensores eletroquímicos capazes de responder a atividade ou pequenas concentrações de diferentes íons, mesmo em soluções diluídas, que ficaram conhecidos como eletrodo de íon-seletivo (EIS).

O EIS imerso numa solução não ignora totalmente a presença dos demais íons, principalmente se a composição química for complexa e contiver altas concentrações de outros íons que podem interferir no potencial das células. Os íons que podem ser identificados pelos EIS são normalmente cloreto, sódio, potássio, amônia, cádmio, cobre, nitrato, e outros.

Segundo Pursals (2003), um grande avanço nos sensores potenciométricos está relacionado às membranas seletivas que tornam os eletrodos ainda mais seletivos a determinados íons.

b) Sensores de Condutividade hidráulica

A função de condutividade hidráulica é uma variável que necessita da utilização de um instrumento ou equipamento de rápida velocidade de resposta e de preferência que possa ser mantido no local, coletando informações continuamente ao longo do tempo. Isto tem levado os pesquisadores a buscarem instrumentos cada vez mais sofisticados, como por exemplo, baseados na técnica da reflectometria no domínio do tempo (TDR). Esse equipamento tem como vantagem o acoplamento da diferentes sistemas automáticos de aquisição de dados. Este tipo de equipamento tem sido utilizado para monitoramento automático do teor de água no solo.

c) Microssensores

Esta é uma área que vêm se desenvolvendo muito não só para medidas químicas como também para medidas de grandezas físicas, uma vez que a miniaturização dos equipamentos levam à maior facilidade de manuseio e de utilização nos mais variados locais. São várias as técnicas analíticas utilizadas nos microssensores.

Vantagens de microssensores são baseados na utilização de microeletrodos fabricados com tecnologia de microeletrônica: multideteção, tamanho reduzido e pequenos volumes de analito.

Ferreira (2003), propõe o desenvolvimento de microssensores para análise de oxigênio dissolvido, empregando técnicas de microcircuitos (combinadas com técnicas de microeletrônica) para aplicação em tempo real de qualidade de água. O uso de tecnologia de filmes espessos permite desenvolver sondas estáveis de baixo custo que podem tornar viáveis o monitoramento contínuo de águas naturais.

d) Sensores de Fibra Óptica

Segundo Raimundo Junior (2005), os sensores químicos de fibras ópticas, também conhecidos como optodos, combinam vantagens oferecidas pelas fibras ópticas com sistemas de transdução. Os fenômenos que acompanham as análises ópticas podem ser medidas de reflexão, dispersão, difusão da luz, interferência, absorção, refração ou difração da luz. Quando um desses fenômenos acontecem, as mudanças nas propriedades ópticas resultam na modulação de uma ou mais das seguintes propriedades: comprimento de onda, amplitude, fase ou polarização.

O princípio de funcionamento consiste na luz de uma fonte apropriada que é introduzida dentro da fibra óptica e guiada para a região onde interage com a fase sensora. Desta interação resulta uma modificação do sinal óptico, que está relacionado à informação química desejada, o sinal volta pela mesma ou outra fibra, sendo guiado até um sistema de detecção de luz para ser medido.

O desenvolvimento de optodos têm sido mais direcionado para determinação de diversos analitos, possibilitando métodos mais rápidos, versáteis e confiáveis, e capazes de uma monitoração contínua e semi-contínua, fornecendo respostas rápidas e em tempo real. Estes têm sido usados para analisar oxigênio dissolvido, pH, CO₂, óxidos de nitrogênio e enxofre, amostras de interesse clínico e vapores de solventes orgânicos.

A tabela Tabela 2.4 abaixo mostra as vantagens e desvantagens dos métodos ópticos.

Tabela 2.4: Vantagens e desvantagens de sensores ópticos

Vantagens	Desvantagens
<ul style="list-style-type: none"> - Imunidade à ruídos elétricos e campos magnéticos - Maior facilidade à miniaturização - Maior flexibilidade - Possibilidade de monitoramento contínuo e remoto - Baixa atenuação e elevado ponto de fusão - Baixo peso e dimensão reduzida e alta durabilidade 	<ul style="list-style-type: none"> - Tempo de resposta longo - (transferência do analito para a fase sensora) - Baixa durabilidade - Ainda apresenta desconhecimento científico - Dependendo do material utilizado pode apresentar alto custo

A complexidade da instrumentação necessária aos sensores químicos de fibras ópticas depende das características e da aplicação do sensor. Mas apesar da variedade de aplicações dos vários arranjos possíveis, a instrumentação pode ser de maior simplicidade e baixo custo, incluindo diodos emissores de luz e fotodiodos.

Os optodos de pH são baseados nas mudanças de absorbância, refletância e fluorescência de um indicador sensível ao pH e que reage reversivamente aos prótons da amostra.

O eletrodo de vidro, ainda é o mais amplamente utilizado devido à confiabilidade, boa precisão, medidas não-destrutivas e rápidas, apesar de que em algumas áreas de aplicação têm encontrado limitações neste eletrodo. Estas limitações podem ser superadas com fibras ópticas, sendo portanto, uma área

onde vários trabalhos têm sido desenvolvidos para substituição dos eletrodos de vidro. Mas para isto, é preciso encontrar optodos para pH que sejam mais robustos, mais duráveis, com tempos de respostas mais curtos e faixas de respostas mais amplas para torná-los verdadeiramente competitivos frente aos eletrodos seletivos.

Uma alternativa que foi desenvolvida e tem sido testada, segundo Raimundo Junior (2006), é o polímero NAFION, produzido pela Du Pont, que é um polímero de troca iônica que apresenta propriedades competitivas tais como: seletividade, estabilidade química, mecânica e térmica e têm sido utilizados em desenvolvimento de células combustíveis, membranas para separação, sensores eletroquímicos e ópticos, como membrana suporte para determinação de íons metálicos, de pH, umidade e outros.

e) Espectroscopia de Indução à Laser (Laser-induced breakdown spectroscopy – LIBS)

Sensor utilizando laser para aquecer uma pequena área gerando plasma a partir dos constituintes presentes no foco. Ocorre um relaxamento radioativo do plasma que é observado pelo instrumento espectroscópico. Pode ser usado para análises rápidas de metais e consegue detectar muitos contaminantes de uma amostra, sendo ela líquida ou sólida. A liberação da luz à laser para análise local e à distância pode ser feita via cabo de fibra óptica.

Este último pertence a um grande número de avanços tecnológicos que foram apresentados por Robinson *et al.* (2005), juntamente com o *Sandia Laboratories*, que acredita no desenvolvimento de sensores cada vez mais robustos para análises de contaminantes em monitoramento ambiental. No trabalho proposto por eles, denominado “*Overview of sensors*”, há uma ênfase em tipos de sensores que tem despontado no mercado de gerenciamento ambiental, demonstrando que de fato houve um salto tecnológico quanto à performance dos instrumentos de campo que se aproximam cada vez mais dos instrumentos de laboratório, mas guardadas suas proporções nunca serão substituídos.

- **Sensores Ou Sondas Multiparâmetros**

As sondas multiparâmetros surgiram aproximadamente na década de 90, com objetivo de monitoramento ambiental, principalmente pela necessidade emergente de medir poluição difusa. Hoje há milhares de instrumentos em campo que operam com o pressionar do botão, armazenam dados na memória e se comunicam com computadores. Estes equipamentos são ideais para modelagem e monitoramento das condições de água em efluentes industriais e esgotos, lagos, rios, várzeas, estuários, águas litorâneas e monitoramento de poços.

Segundo EPA (2005), avaliando sensores que podem ser *on line* que medem simples e típicos parâmetros físico-químicos para a qualidade de água, um sensor, uma sonda multiparâmetro cumpre bem este papel.

Tecnologias que medem parâmetros básicos de qualidade de água têm sido comercialmente viáveis e largamente utilizadas para controle de processos, para cumprimento de leis ambientais e outros. Estas tecnologias são rápidas e relativamente de rápido manuseio em base contínua ou para acesso à distância. Vendedores ou fabricantes têm desenvolvido painéis de sensores que monitoram múltiplos parâmetros. O maior propósito é detectar alterações físicas ou químicas na qualidade da água, sugerindo ou indicando contaminantes, para análises em linha (*on line*) e em campo (*in situ*), armazenar dados em *dataloggers* e transferir estes dados para computadores e tratar e analisar estes.

A maior vantagem da aplicação deste tipo de tecnologia, consiste em usar sensores de grandezas físicas e químicas de forma simultânea e em rotina, percebendo estabilidade das características de determinados parâmetros de forma que qualquer alteração possa indicar problemas de contaminação ou proporcionar um acompanhamento analítico para proporcionar um histórico do comportamento da água em questão.

Segundo Magina (2004), uma sonda é um dispositivo eletrônico na forma de torpedo que é colocado na água para medir variáveis físicas e químicas que caracterizam a qualidade da água. As sondas podem ter múltiplos sensores ou “probes”. Cada sensor ou “probe” pode ter um ou mais sensores para obtenção

dos parâmetros de qualidade de água. A Figura 2.4 representa uma sonda e os parâmetros que em geral elas conseguem medir.

Os sensores multiparâmetros típicos para métodos de análise qualitativa de água em geral, incluem:

- Eletrodo colorimétrico e membrana para cloreto;
- Termistor para temperatura;
- Eletrodo de membrana ou sensor óptico para Oxigênio dissolvido (OD);
- Método potenciométrico para ORP – Padrão de oxirredução;
- Eletrodo de vidro para pH;
- Método nefelométrico ou sensor óptico para turbidez;
- Método de célula de condutividade para condutância específica;
- Eletrodos de íon-seletivos para cloreto, nitrato e amônia.

Sondas multiparâmetros comerciais são apresentadas pelas seguintes empresas, com as mais variadas tecnologias de aplicação e desenvolvimento e os mais diversos modelos. Citando algumas que foram pesquisadas, dentre outros:

- Sensor technik Meinsberg GmbH – Alemanha;
- Hach Corporation (Loveland, CO);
- Emerson Process Management Rosemont Analytical (Columbus, OH);
- YSI Environmental Incorporated (Yellow Spring, USA)
- Analytical Technology Incorporation (Collegeville, PA);
- Global water instrumentation, INC (USA);
- In Situ Inc (USA);
- Hydrolab Corporation
- Global Spec Inc (USA);
- Severn Trent Services (USA)



- Oxigênio Dissolvido (OD)
- Condutividade
- Condutividade Específica
- Salinidade
- Total de Sólidos Dissolvidos (TDS)
- Resistividade
- Temperatura
- pH (Potencial Hidrogeniônico)
- ORP (Potencial de Óxido Redução)
- Profundidade da Sonda
- Nível
- Vazão
- Turbidez
- Nitrato – N (Nitrogênio Nitrato)
- Amônia – N (Nitrogênio Amoniacal)
- Cloreto
- Clorofila

Figura 2.4: Sonda multi-parâmetro da YSI Inc.

2.2 TIPOS DE SENSORES

A construção dos sensores eletrônicos depende de materiais que possam reagir a estímulos físicos externos, produzindo alterações detectáveis através de suas características elétricas de condução (Braga, 2005).

Para conhecer e identificar os sensores de trabalho, será realizado um estudo de alguns destes sensores e suas características.

2.2.1 SENSORES DE NÍVEL

Atualmente existe uma grande variedade de medidores de nível de líquidos sólidos e sólidos. Na maior parte destas medições a indicação é grosseira, de

modo que a incerteza não é um item a se preocupar. Em sistemas de automação torna-se necessário modernas técnicas de medição de nível (Bortoni, 2005).

A medição de nível pode ser discreta ou contínua. Na medição contínua, um transdutor sempre irá fornecer um sinal de saída proporcional ao nível que se deseja. Na medição discreta, se tem uma indicação da faixa de presença material que se deseja medir o nível.

Vários princípios podem ser usados para produzir o sinal necessário ao registro de nível de líquidos, como por exemplo:

a) Bóias

Medir a posição de uma bóia na superfície de um líquido por meio de um transdutor apropriado é um método bastante comum para se medir o nível de um líquido. Tais sistemas são empregados também como chaves de nível. As bóias podem também ser usadas em conjunto com princípios de medidas de deslocamento linear, tais como o sistema magneto-sônico resistivo, conferindo uma informação contínua sobre o nível.

b) Sensores hidrostáticos

A pressão exercida por um fluido é diretamente proporcional à altura da coluna. No caso do nível este princípio pode ser aplicado de duas maneiras diferentes:

- Sensores que são colocados diretamente no corpo d'água, utilizando a pressão da coluna d'água para produzir o sinal elétrico que será registrado;
- Utilização de um compressor com pressão suficiente para vencer a coluna d'água e permitir o borbulhamento. A pressão interna será equivalente à da coluna d'água.

c) Sensores capacitivos

Atualmente, os sensores capacitivos tem sido largamente empregados para medição de nível, sendo muito adequados para medição em condições extremas, tais como em metais líquidos com alta temperatura, gases líquidos a baixas temperaturas, líquidos corrosivos e processos de alta pressão (Bortoni, 2005).

Este sensor se baseia na alteração da constante dielétrica quando parte da sonda está mergulhada no fluido.

2.2.2 SENSORES DE TEMPERATURA

Segundo Braga (2005), os sensores de temperatura são os mais simples e estáveis tipos de sensores eletrônicos para aplicações em líquidos. Como as variações de temperatura em corpos de água se dão de maneira lenta, não há necessidade de se ter sensores com alta velocidade de resposta. Quando encapsulados e protegidos, preservam os transdutores do contato com o meio, evitando desgastes e interferências.

A temperatura é uma das grandezas físicas mais importantes e vale ressaltar a relevância da necessidade de calibração dos sistemas de medição de temperatura, principalmente dos sensores, uma vez que influenciam os outros parâmetros a serem analisados.

Os instrumentos para a medida de temperatura podem ser divididos em classes de acordo com o princípio físico em que operam sendo elas: expansão térmica, variação de resistência, efeito termelétrico, variação de frequência de ressonância, emissão radioativa, termografia e dispositivos de fibra óptica (Bortoni, 2005).

Alguns sensores de temperatura aplicáveis são apresentados a seguir:

a) Termômetros de líquido em vidro: sofrem expansão térmica e possuem larga aplicação prática. Os fluidos usados, que podem ser mercúrio ou álcool colorido, contidos em tubo capilar, com o aumento da temperatura, expandem ao longo do tubo e o nível resultante é medido. A incerteza destes instrumentos é de $\pm 1\%$ do fundo de escala.

b) Termômetros resistivos ou RTDs (*resistance temperature detectors*) ou ainda sensores resistivos que consistem de um fio condutor ou filme metálico que aumenta com a temperatura. Possuem excelente exatidão, são estáveis, mas apresentam limitações para medir pequenas variações e possuem relativamente baixa resistência. Quando a exatidão é o principal aspecto a ser perseguido, os RTDs são melhores escolhas do que os termopares, uma vez que podem ser calibrados, especialmente em altas temperaturas.

c) Termistores: consistem de materiais semicondutores tratado com óxidos que exibem uma grande redução na resistência, em função do aumento da temperatura. Nos semicondutores, a condutividade elétrica se dá com os elétrons da banda de condução, ou seja, quando a temperatura aumenta, alguns elétrons saem da camada de valência e vão para a banda de condução, aumentando a condutividade do elemento. Um outro tipo de termistor é o transdutor de temperatura usando o diodo semiconductor, que são diodos alimentados com corrente constante, mas com temperatura de até 124°C. Embora os diodos sejam comuns em aplicações, sua exatidão é limitada.

d) Termopares: são largamente utilizados, principalmente pela robustez, baixo custo e operação em uma larga faixa de temperatura. Baseiam-se no efeito termoelétrico, mostrando que os elétrons se difundem ao longo de um condutor quando este é submetido a um gradiente de temperatura, dando origem a uma diferença de potencial. Quando o outro condutor que está unido ao primeiro é submetido ao mesmo gradiente de temperatura, dá-se origem a outra diferença de potencial. A tensão obtida é dada pela diferença entre as tensões geradas. Os termopares apresentam um tempo de resposta melhor que os RTDs, conforme Figura 2.5.

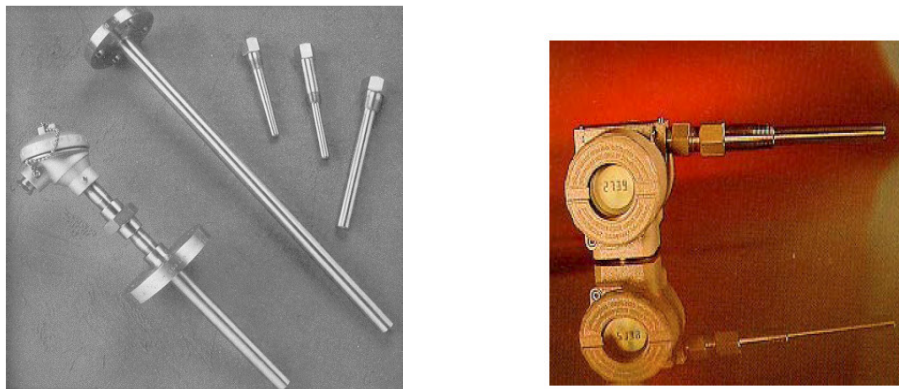


Figura 2.5: Termopares

A temperatura para medidas de qualidade de água são basicamente feita com termoresistores. O termoresistor é o dispositivo mais conveniente e possui boa precisão. Leituras realizadas com termoresistor imerso na água por um tempo

suficiente para completo equilíbrio, resultam em medidas que alcançam de 1 °C a 0,1 °C de precisão dependendo da necessidade (*Standard Methods*, 1992).

2.2.3 MEDIDAS DE pH

O princípio básico do eletrodo de pH, ou seja, potencial hidrogeniônico é a determinação da atividade de íons H^+ (próton de hidrogênio) por uma medida de potencial elétrico usando um eletrodo hidrogênio padrão e um eletrodo de referência. A diferença de potencial no sistema de dois eletrodos varia linearmente com o pH e é calibrado empregando-se soluções padrões com pH conhecidos. Normalmente o pH de interesse é determinado por interpolação. (*Standard Methods*, 1992).

Explicando o conceito de potencial hidrogeniônico (pH), deve-se remeter à água, que mesmo quando pura, apresenta condutibilidade elétrica, o que evidencia a presença de íons. Mas como o grau de condutibilidade é muito pequeno, conclui-se que ela contém um número reduzido de íons, originados de sua auto-ionização, conforme equação 3 :



Essas três espécies iônicas e as moléculas de água que não se ionizam estão em equilíbrio dinâmico. O produto iônico da água, é a constante de ionização K_w que é o produto da concentração dos íons H^+ e OH^- , ou seja :

$$K_w = [H^+][OH^-] \quad (4)$$

A 25 °C, seu valor é $1,0 \times 10^{-14}$ e com ele pode-se calcular as concentrações de H^+ e OH^- . Como pela equação 3, um mol de moléculas de água fornece um mol de íons de hidrogênio (H^+) e um mol de íons de hidroxila (OH^-), deste modo, na água pura tem se que a relação entre os íons é:

$$[H^+] = [OH^-] = 1 \times 10^{-7}$$

A expressão de concentração de H^+ e de OH^- , significa expressar a intensidade de acidez e alcalinidade de uma solução ou meio e, varia em função da composição, concentração de sais, metais, ácidos, bases, substâncias orgânicas e com a temperatura. No entanto, exprimir acidez ou basicidade de uma solução por potências negativas não é muito prático. Em 1909, o bioquímico dinamarquês Soren Peter Sørensen introduziu as notações pH e pOH como um meio mais simples de expressão, de onde *p* vem da palavra dinamarquesa *potenz* que significa potência (expoente); sendo que H representa os íons H^+ e OH os íons OH^- .

Então, a relação segundo Sørensen :

$$[H^+] = 10^{-pH} \quad \text{e} \quad [OH^-] = 10^{-pOH}$$

Com essas expressões pode-se aplicar logaritmo decimal do recíproco da concentração efetiva ou atividade dos íons hidrogênio e/ou hidroxila, obtendo as equações 5 e 6:

$$pH = - \log [H^+] \tag{5}$$

$$pOH = - \log [OH^-] \tag{6}$$

Sendo:

$$pH + pOH = 14 \text{ a } 25^\circ\text{C}$$

Considerando que se a concentração de íons H^+ e de íons OH^- são iguais a 7,0, a solução é neutra. Se a concentração de íons H^+ é maior que a de íons OH^- e portanto pH menor que 7,0, o meio ou a solução é ácida e no caso da concentração de H^+ é menor que OH^- , portanto pH maior que 7,0, o meio ou a solução é básica ou alcalina.

Pode-se comprovar através do diagrama:

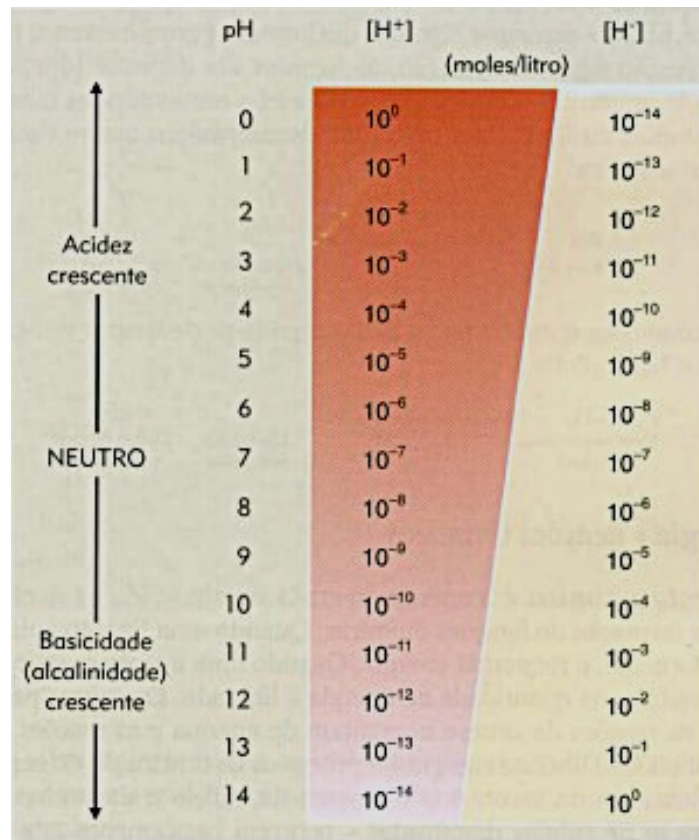


Figura 2.6: Diagrama de pH e pOH

Segundo Braga (2005), o processo de medida do potencial hidrogeniônico (pH), baseia-se na medição da diferença de potencial existente entre os dois eletrodos independentes, que podem compor um mesmo bulbo em algumas vezes. É importante ressaltar que a rotina de calibração dos sensores de medida de pH, deve ser estabelecida com freqüência, pois estes sensores sofrem influência de vários fatores e se degradam com o tempo (desgaste pelo uso) e com a temperatura.

A medida de pH através de sensores é determinada por uma única medida da força eletromotriz da célula constituída pelo eletrodo indicador associado ao eletrodo de referência. Os eletrodos de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl) ou de calomelano saturado são os eletrodos de referência mais empregados (Cienfuegos & Vaitsman, 2000).

A determinação do pH de soluções ácidas, básicas ou tampão, água de origens diversas, produtos industrializados e outros, normalmente utilizam sensores contendo eletrodo indicador de membrana de vidro seletiva aos íons H^+ . Atualmente, em decorrência da pesquisa e fabricação de membranas de vidros modificados e de outros materiais seletivos a íons diferentes, os sensores estão utilizando estas novas tecnologias como testes para determinação não só de pH, mas também para outros cátions e ânions.

Alguns sensores para pH:

a) Eletrodo de Vidro

Este sensor da Figura 2.7 consiste de duas partes principais: um eletrodo de medição e um eletrodo de referência, separados por uma membrana de vidro. O eletrodo de referência é um eletrodo permeável imerso em uma solução, favorecendo uma tensão estável de referência, normalmente 0V. O eletrodo de medição é envolvido por uma membrana sensível ao pH que permite difusão em função da concentração de íons H^+ no meio, dando origem a uma tensão que é medida.

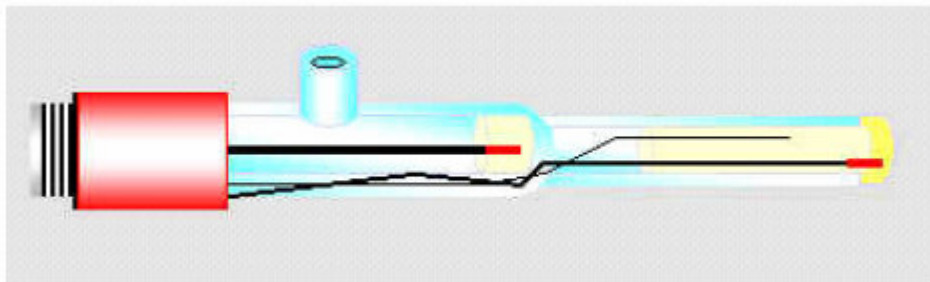


Figura 2.7: Eletrodo de Vidro

Os eletrodos de pH podem ser considerados como uma bateria, cuja tensão varia com o pH da solução medida, conforme **Erro! Fonte de referência não encontrada..**

O eletrodo de medição de pH é um bulbo de vidro sensível à íons de hidrogênio, com um voltímetro cuja saída é proporcional à variação relativa de íons hidrogênio dentro e fora do bulbo. O eletrodo de referência não varia sua saída com a atividade dos íons H^+ . Em alguns casos, as tensões também podem

ser lidas para aplicações especiais , ou para uso com eletrodos de medição de potencial de oxirredução (ORP) (Bortoni, 2005).

Os métodos empregados na análise potenciométrica baseiam-se na medida da força eletromotriz de uma pilha ou célula galvânica constituída pelos dois eletrodos mostrados acima: um de referência e outro indicador. O eletrodo de referência possui potencial estável e o indicador, com potencial variável, que dependerá da atividade da espécie química na solução. Pela teoria de Lewis, a atividade ou concentração efetiva de um íon em solução é proporcional à sua concentração analítica.

Walter H. Nernst recebeu o prêmio Nobel em 1920, como reconhecimento de seus trabalhos na área da termoquímica, sendo sua maior contribuição para a termodinâmica química, a equação que permite relacionar a energia química e o potencial gerado pela célula galvânica ou bateria.

Medidas potenciométricas baseiam-se em relações termodinâmicas e mais particularmente na Equação de Nernst, que relaciona potencial à concentração de uma espécie eletroativa. Pode ser utilizada para calcular tanto o potencial de eletrodos individuais, como a diferença de potencial de uma pilha galvânica, de forma a estabelecer o potencial de eletrodo para atividades diferentes das condições padrões das espécies redox.

O potencial ou diferença de potencial (E), expresso em Volt ou mV, é função da relação entre as concentrações molares das formas oxidada e reduzida das espécies químicas presentes e independente de suas concentrações absolutas. O potencial padrão é representado por E_o e n corresponde ao número de mols de elétrons envolvidos na reação redox.

A equação foi deduzida através de cálculos termodinâmicos e pode ser expressa na forma que se segue:

$$E = E_o + \frac{2,3.R.T.\ln(a)}{n.F} \quad (7)$$

Onde: E = diferença de potencial ou potencial de eletrodo (mV ou V);

E_o = potencial padrão ou de referência (mV ou V);

R = constante universal dos gases(8,3145 Joules/K mol);

T = temperatura absoluta (K);

n = número de elétrons em mol envolvidos na transferência de carga

F = constante de Faraday (96.485,31Coulombs);

a = atividade das espécies consideradas (concentração em soluções diluídas).

Mudanças na temperatura de uma solução irão resultar em uma alteração na saída do eletrodo de vidro, de acordo com a fórmula de Nernst. Esta variação é linear, sendo que a maioria dos sensores de pH possui circuitos especiais para compensar este efeito. Estes, são sensores que possuem longa vida útil, apesar dos cuidados necessários com manutenção e calibração a cada operação e não sofrem interferências de oxidorredução.

b) Sensores de Estado Sólido

Surgiu como mais uma alternativa para os eletrodos de vidro, e se baseiam no desenvolvimento de sondas construídas por óxidos de metais sensíveis ao pH, tais como óxido de Irídio (IrO_x), de alumínio (Al_2O_3), de tálio (Ta_2O_5) e outros, que são depositados sobre um substrato de silício. Este processo resulta em sensores com melhor estabilidade em uma faixa mais ampla de pH, capazes de operar em temperaturas e pressões mais altas e apresentam respostas rápidas em soluções aquosas ou não e em atmosferas agressivas.

A figura a seguir apresenta esquematicamente o princípio de funcionamento de um sensor de pH de estado sólido

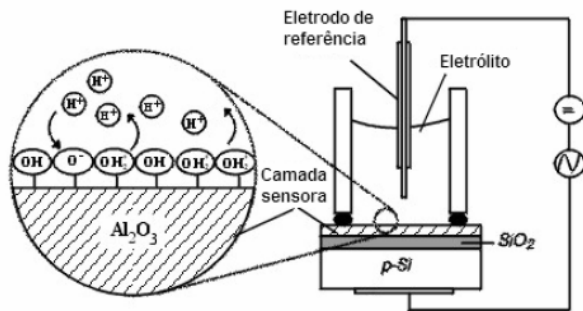


Figura 2.8: Sensor de pH do estado sólido

2.2.4 OXIGÊNIO DISSOLVIDO

Oxigênio dissolvido (OD) é o termo normalmente usado para definir a quantidade de oxigênio existente num volume de água e é um importante indicador do grau de qualidade de uma água. Os requisitos do tipo de aplicação é que determinam a especificação de OD que pode ser tolerado. O processo de medição de OD baseia-se na medição da diferença de potencial existente entre os dois eletrodos feitos de materiais diferentes, mergulhados numa solução eletrolítica especial (Sziskay, 1993).

Segundo Braga (2005), o sensor de oxigênio dissolvido sempre tem seu processo de medição problemático, uma vez que sofre com interferências externas, principalmente quando há membrana, por onde ocorre a difusão de moléculas de O_2 , do meio externo para a solução eletrolítica. A calibração de sensores de OD é de fundamental importância para garantir a precisão e exatidão das medições.

Segundo Bortoni (2005), atualmente existem basicamente duas técnicas gerais de medição de OD. Tais técnicas empregam sistema de eletrodos onde o oxigênio dissolvido reage com um catodo produzindo efeito eletroquímico mensurável. Este efeito pode ser galvânico, polarigráfico ou potenciométrico, sendo descritos a seguir:

- a) Célula de Clark

Tipo de sensor que funciona segundo o princípio de Clark aplicando-se uma tensão de polarização entre dois eletrodos. Um eletrodo de ouro é usado como catodo e outro de prata como anodo, ambos imersos em um eletrólito separado do fluido em análise através de um diafragma permeável ao oxigênio. As moléculas de oxigênio atravessam o diafragma e são atraídas para o catodo de ouro com carga eletricamente positiva. Uma pequena corrente elétrica é assim estabelecida entre o catodo de ouro e o anodo de prata, onde o par de eletrodos permitem a passagem de corrente na proporção direta da quantidade de oxigênio que entra no sistema.

O valor desta corrente fornece informação da quantidade de oxigênio que entra no sistema. Um transmissor converte esta corrente em sinal de interesse prático, tal como corrente ou tensão de 4 a 20 mA.

b) Sonda de Tálcio

Esta técnica de medição usa um sistema de eletrodos que consiste em um eletrodo de tálcio de referência. Neste caso não é usada nenhuma membrana permeável e os eletrodos são imersos diretamente na amostra. A concentração de oxigênio é determinada pela medida da tensão desenvolvida pelo eletrodo de potencial em relação ao eletrodo de referência, quando as moléculas de oxigênio dissolvido entram em contato com a superfície do eletrodo de tálcio.

Segundo Bortoni (2005), as sondas de tálcio não possuem vida útil longa por fatores como turbulência interfacial, condutividade baixa, sensibilidade a compostos de enxofre e cloro, influência de pH.

2.2.5 CONDUTIVIDADE

A condutividade elétrica é uma propriedade característica de muitos materiais. Alguns são extremamente condutores de corrente elétrica e outros não.

A condutividade do meio aquoso é medida diretamente através da passagem de corrente elétrica entre duas superfícies de contato, com características de dimensão e distância conhecidas, que funcionam como

eletrodos. A corrente elétrica será proporcional às áreas de contato com o líquido e à condutividade desse último (Braga, 2005).

A arquitetura de sensores varia muito de fabricantes. Alguns constroem cilindros de aço inox, dotados de agulha também de inox em seu centro para que a corrente estabelecida tenha direção radial, do eletrodo agulha para o cilindro. Outros se utilizam de bastões de vidro para construir eletrodos em forma de anéis que são fixados em torno do bastão, com ou sem eletrodos fixados na ponta do bastão. Mas em qualquer dos casos, a corrente estabelecida entre os eletrodos, quando se entra em contato com o meio aquoso que se pretende medir, é amplificada de maneira a produzir uma resposta linear adequada ao padrão de leitura dos *dataloggers*.

A condutividade é a propriedade que um material tem de conduzir corrente elétrica. O princípio de operação de sensores de condutividade é relativamente simples. Em geral dois eletrodos são colocados na amostra, aplica-se um potencial entre as placas – normalmente uma onda senoidal e mede-se a corrente. A condutividade (G), que é o inverso da resistividade (R), é determinada pelos valores de tensão e corrente segundo a lei de Ohm. A unidade básica da condutividade é o Siemens (S), em substituição ao mho (Ω).

$$G = \frac{I}{V} = \frac{1}{R} \quad (8)$$

Como as cargas dos íons presentes em solução facilitam a condução de corrente elétrica, a condutividade será proporcional à sua concentração iônica. Entretanto, há situações em que a condutividade pode não correlacionar diretamente, como acontece em casos de alta concentração de ácido sulfúrico. Outro fator que pode influenciar é a geometria dos eletrodos, sendo assim é comum expressar as variáveis em medidas padronizadas de Siemens por centímetro (S/cm) para compensar possíveis variações nas dimensões do eletrodo.

A maioria dos medidores possui compensação de temperatura fixa, ajustável ou automática, referenciadas normalmente à 25°C. Os medidores devem

sempre ser calibrados antes de seu uso, escolhendo-se um padrão com a condutividade mais próxima da solução a ser medida.

2.3 MONITORAMENTO DE QUALIDADE DE ÁGUA

Atualmente no Brasil, as atividades de pesquisas e desenvolvimentos tecnológicos relacionados a recursos hídricos e recursos minerais como as águas minerais, possuem dificuldades para atualização de bancos de dados contendo informações sobre parâmetros de qualidade da água subterrânea, bem como de todos os poços de extração. Alguns dados são encontrados na Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais, CPRM - Serviço Geológico do Brasil, através de um programa denominado SIGHIDRO, com mapas georreferenciados e dados de controle de poços de concessão, permitindo um melhor controle destes, mas ainda há muito que avançar.

Programas de monitoramento providenciarão estes dados com exatidão e necessário conhecimento. Segundo Boman *et al.* (2002), monitoramento é um processo de checagem ou teste para regular ou controlar algo. Esta definição compreende três elementos: continuidade, organização ou teste sistemático e objetivo. Há várias razões para monitorar um processo, uma das quais é a resposta para a sociedade cada vez mais exigente e preocupada com os recursos e uma outra razão são as legislações buscando respostas rápidas e precisas.

Um programa de monitoramento de água tem importância ímpar dentro do novo conceito de preservação e conservação dos recursos naturais, pois se torna uma ferramenta para gerenciamento da qualidade, identificação de poluição e vulnerabilidade, além de previsão de fatos que venham a prejudicar aquíferos de forma irremediável.

A Agenda 21, elaborada durante a Conferência das Nações Unidas sobre o Meio Ambiente, na ECO-92, dedicou um capítulo especial à questão da água, preconizando o uso sustentável dos recursos hídricos e orientando todas as nações a recuperar e garantir a qualidade das águas. Porém, passados os anos, ainda não há uma política de sustentabilidade adequada envolvendo todos os órgãos gestores ligados à água para garantir que este recurso esteja protegido.

Tendo em vista os aquíferos, há ainda uma preocupação maior, uma vez que estão sujeitos à superexploração ou mesmo à contaminação, pela inacessibilidade, extensão e falta de conhecimentos científicos e dados sustentáveis essenciais ao manejo adequado.

Um item muito importante a ser levado em conta, quando se pensa em aquíferos, está relacionada às condições, localização e poços de exploração de águas subterrâneas, fatores importantes para identificar e manter a sua qualidade e evitar sua contaminação. Um poço de extração de água subterrânea deve seguir procedimentos para sua manutenção e operação determinadas tecnicamente quando de sua construção, para evitar contaminação .

Para iniciar um programa de monitoramento é imprescindível que se estabeleça um planejamento com claros objetivos, procedimentos delineados para respostas efetivas e previsão de custos de investimentos e operacionalização. Uma simples amostra, não constitui um monitoramento, assim como estudos esporádicos, não se caracteriza hidrogeologicamente um aquífero e muito menos se descreve uma situação sistemática do andamento da qualidade do sistema água que está sendo avaliado.

A despeito do grande avanço tecnológico na hidrogeologia, a amostragem e o monitoramento da qualidade das águas subterrâneas ainda apresentam uma série de limitações. A retirada de uma amostra “hidrogeologicamente” representativa da água que envolve o poço é ainda um desafio, sobretudo em países em desenvolvimento, onde recursos financeiros são limitados, e o monitoramento do poço não é, em muitos casos, precedido pelo modelo conceitual de circulação do aquífero (Hirata, 2006).

2.3.1 SISTEMAS DE MONITORAMENTO CONTÍNUO DA QUALIDADE DA ÁGUA SUBTERRÂNEA .

Segundo Bandyopadhyay *et al.* (1989), qualidade de água é um recurso que precisa ser continuamente monitorado e controlado para a manutenção do balanço ecológico. Muitos países possuem programas de controle e

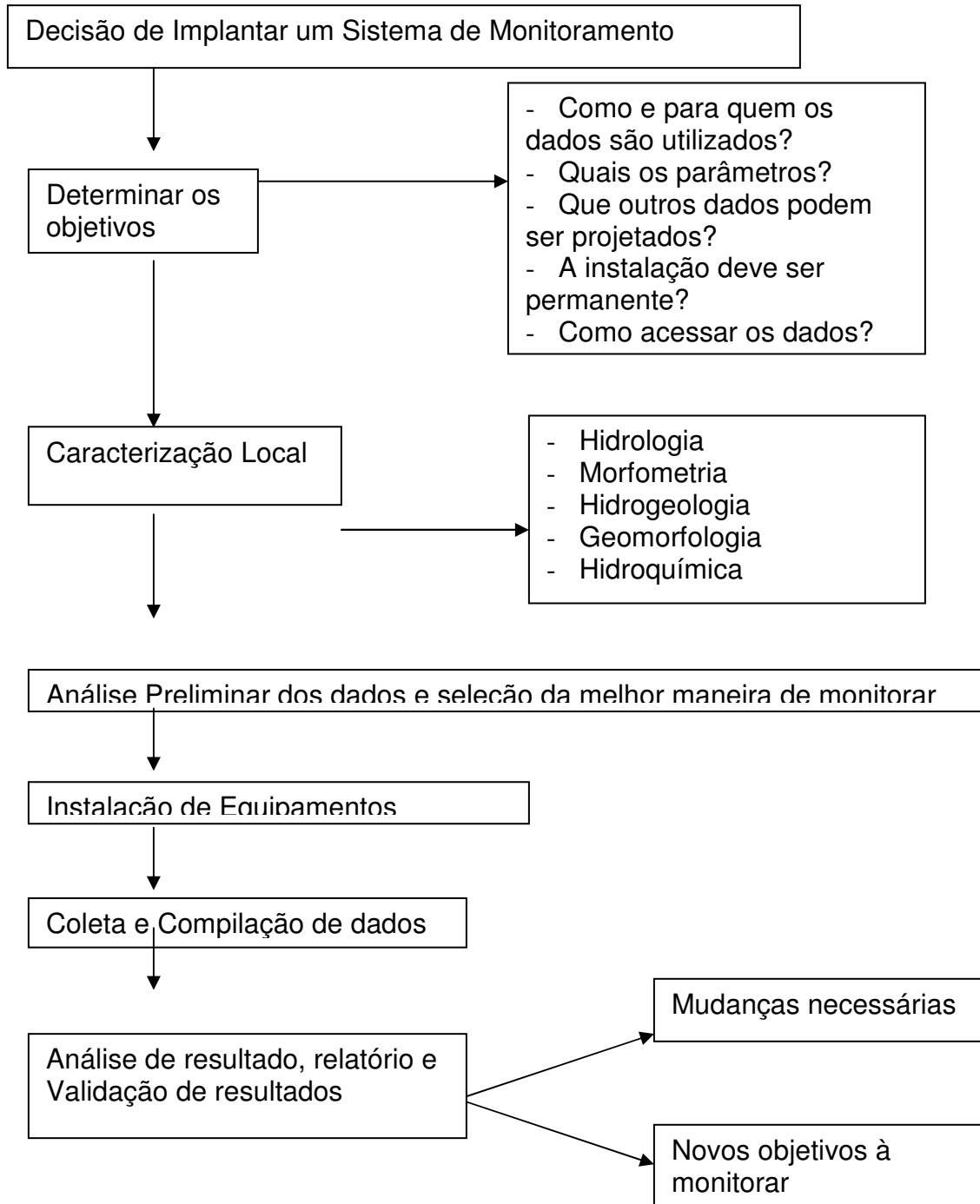
monitoramento da qualidade da água para prevenção antrópica apenas para cumprimento de legislação. Poucos estão avançados no monitoramento como acompanhamento de qualidade para ações preditivas e para o verdadeiro conhecimento do aquífero e das funções geológicas e hidrogeológicas da área de exploração, para um conhecimento científico da água.

O monitoramento pode servir a diversos fins e aplicações, principalmente para preservação de um recurso, avaliação da vulnerabilidade frente à fatores antrópicos, detecção de contaminação e poluição difusa, previsão de vazão explotável, possibilidade de medidas preventivas e corretivas. Mas acima destes interesses todos, está a água, o seu uso para o consumo e a sua ligação com a vida; e neste contexto, cada vez mais a qualidade da água com suas características físicas, físico-químicas e microbiológicas precisam ser conhecidas sendo o monitoramento uma ferramenta útil para estes estudos.

Segundo Boman *et al.* (2002), um fator primordial em qualquer monitoramento, é a consistência de dados que permite avaliar comparações de um mesmo método e de laboratórios, das técnicas empregadas e procedimentos. Análises comparativas são ferramentas importantes para garantir se o sistema de monitoramento adotado corresponde em termos de amostragens, de número de amostras, de padrões adotados, calibrações, intervalos de tempo, procedimentos e confiabilidade dos dados adquiridos.

Segundo Lemons & Vorwerk (1998), a representatividade do monitoramento, vai depender da representatividade da amostra de água e os parâmetros que forem escolhidos. Muitas variáveis afetam a representatividade de um monitoramento, incluindo a heterogeneidade da águas, o tempo de equilíbrio dos instrumentos, os processos hidrológicos, hidrogeológicos, biológicos e físico-químicos nas amostragens em determinadas áreas. Mas o principal objetivo é a coleta de dados e a representatividade das amostras. Para a implantação de um sistema de monitoramento, os autores sugerem um diagrama, conforme o apresentado na Tabela 2.5.

Tabela 2.5: Diagrama de implantação de um Monitoramento de Qualidade de Água. (Lemons & Vorwerk, 1998)



Segundo Hirata (2006), nos dias de hoje, retirar uma alíquota representativa de um aquífero ainda é um grande desafio técnico. Nas últimas décadas muito se evoluiu nesta “arte”. É certo que os novos equipamentos têm contribuído

fortemente para que a retirada de uma amostra de um poço seja a mais representativa possível, é certo também que coletar a água com menor distúrbio possível tem resultado em amostras “verdadeiras”. Mas toda esta discussão acaba por convencer que o aquífero é antes de tudo um sistema complexo e, quando analisado em detalhe, suas heterogeneidades hidráulicas e químicas ganham expressões pouco previsíveis e muitas vezes esquecidas por hidrogeólogos.

Um monitoramento convencional consiste em monitorar poluentes em água, tendo como base um sistema em campo, onde há coleta de amostras, testes de parâmetros e análises. As análises químicas são realizadas de acordo com um método padrão e através da exatidão e precisão dos resultados verificando e comprovando a qualidade das águas. A proposta atual de monitoramento prevê um sistema automatizado, contínuo, *on line*, com utilização de sensores, usando um pacote de instrumentação, acoplado a um microprocessador de conversão de dados, *dataloggers* e transmissores via *modem*, rádio ou satélite (Bandyopadhyay *et al.*, 1989).

O sistema de sensores pode ser utilizado em sistema de monitoramento, incluindo sensores mecânicos, eletrônicos e analíticos, sistemas de controle, telemetria e softwares. Monitoramentos usando sensores podem ser tipicamente para parâmetros ambientais e sistemáticos, facilitando os processos de aquisição de dados e disponibilização destes para a formação de um banco de dados a serem monitorados pelos órgãos gestores (EPA, 2005).

Braga (2005) ressalta o fato de que o importante em um monitoramento é a responsabilidade em acompanhar todo o processo, pois no caso de sensores para monitoramento instalados sem remoção por um período longo, foram observados erros sistêmicos, principalmente de nível decorrentes de efeitos de temperatura e os outros sensores de qualidade de água foram se deteriorando com o tempo, principalmente os de eletrodos de íons seletivos.

O Brasil não possui uma rede de monitoramento nacional de águas subterrâneas e de águas minerais. Há uma grande carência de dados à respeito da qualidade de águas. As fontes de dados são pontuais, através de trabalhos

realizados no CPRM-Serviço Geológico do Brasil, algumas secretarias de Ministério de Meio Ambiente, CETESB e trabalhos particulares.

Vários estudos estão sendo realizados para a criação de redes de monitoramento para aquíferos em determinados locais, sem que sejam efetivamente realizados. É preciso criar uma rede de monitoramento que permita caracterizar a qualidade de águas subterrâneas e junto a este trabalho monitoramentos de águas minerais, para se conhecer os aquíferos existentes, a vazão explotável e manter a qualidade destas águas, diagnosticando os efeitos antrópicos com tempo suficiente para garantir sua proteção e preservação (ANA, 2005).

Dentro deste programa de monitoramento, vê-se uma aplicação da constante evolução das tecnologias e do aumento da exigência da sociedade, provocando portanto um aumento da demanda da informação. A Química Analítica, bem como a Engenharia Eletrônica têm sido cobradas nesta evolução de forma a acompanhar o progresso, e proporcionar cada vez mais e melhor informação analítica (Pursals, 2003).

A informação atualmente, necessita de monitoramento de parâmetros através de procedimentos analíticos capazes de obter informação contínua e em tempo real, ao mesmo tempo em que exige uma geração de informação mais completa, com mais confiabilidade e precisão e em tempo cada vez menor.

Para a obtenção da informação qualitativa e quantitativa de uma amostra, os passos convencionais de análise, seguem a Figura 2.9

Para o atendimento das demandas atuais, é necessário melhorar, modificar e buscar alternativas para os processos analíticos, partindo dos passos utilizados nas análises convencionais, buscando os seguintes passos: (Pursals, 2003)

- eliminação da etapa de transporte da amostra, principalmente em amostras que possuem concentração muito baixa e podem apresentar instabilidade;
- redução da etapa de tratamento da amostra, trabalhando com métodos mais específicos de tratamento ou pré-tratamento para assegurar a estabilidade de algumas amostras e diminuição de interferências;

- minimização de tempo de análise, obtendo informação mais rápida e com possibilidade de resolver problemas em tempo real;
- desenvolvimento de equipamentos mais robustos, portáteis e de baixo custo, com maior precisão e com equipamentos cada vez mais sensíveis, diminuindo as análises em laboratório e potencializando o uso em campo.

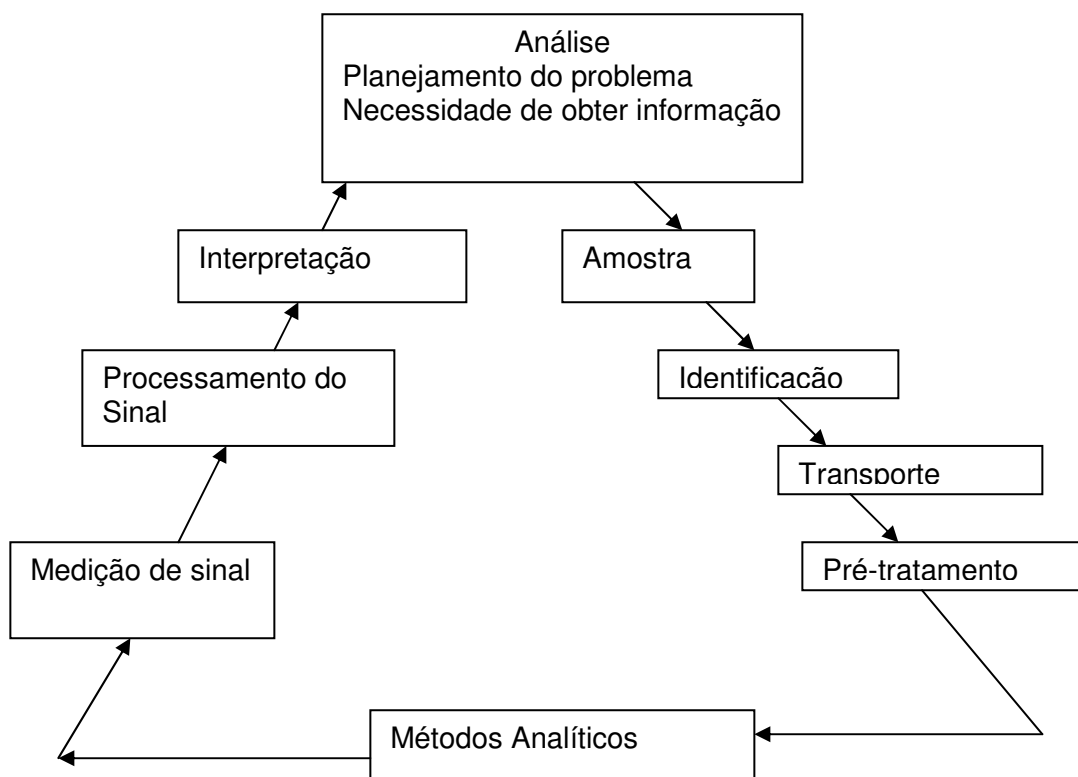


Figura 2.9: Esquema Geral do Processo analítico (Pursals, 2003)

Para potencializar o uso de equipamentos cada vez mais atuais e buscando atuar nos itens acima mencionados com objetivo de melhorar procedimentos analíticos e propiciar cada vez mais veracidade à qualidade química e física das análises, uma grande perspectiva é a utilização de sensores, pois possuem a robustez necessária, são de fácil manuseio, portáteis, além de possibilitar geração de informação qualitativa e quantitativa em tempo real e com precisão.

Segundo Pursals (2003), quando se adiciona sensores no processo analítico, há uma redução e em alguns casos eliminação de algumas etapas do

procedimento analítico convencional, demonstrando maior eficiência dos métodos de medidas, conforme se pode observar na Figura 2.10

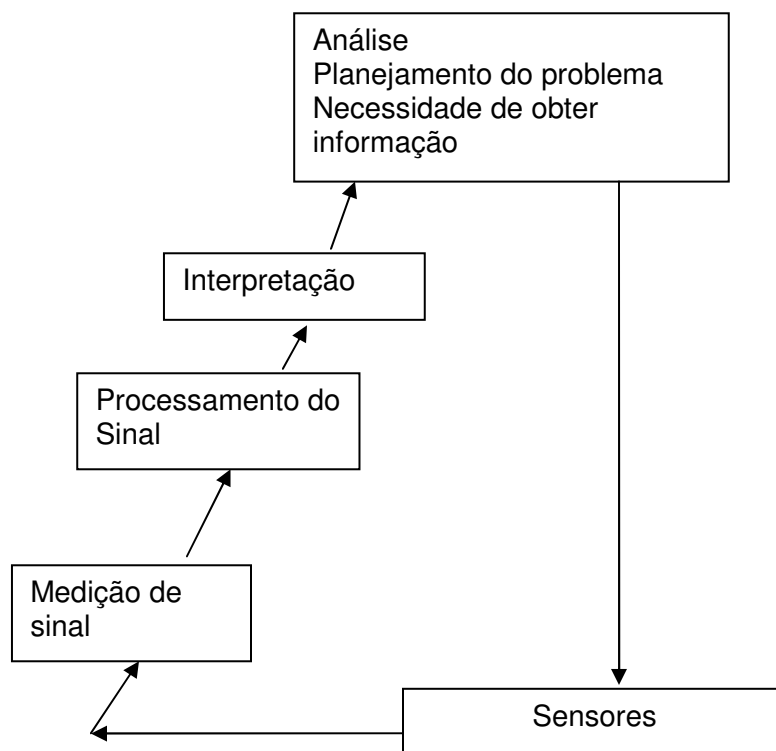


Figura 2.10: Modificação do esquema analítico com a entrada de sensores gerando informação útil (Pursals, 2003).

Com a utilização dos sensores, há uma demonstração de como estão sendo resolvidos alguns dos desafios do químico analítico quanto à amostragens, análises no local (*in situ*), calibração, automatização e resultados de dados, pré-tratamento de amostras, enfim, uma série de melhorias que possibilitam à Química Analítica e à Eletrônica, o desenvolvimento científico para um conhecimento cada vez maior desta área ambiental. Existem ainda muitos desafios e limites destas aplicações, muitas técnicas ainda para serem desenvolvidas, mas há caminhos dentro de uma área em constante dinâmica e mudança que ajudam a compreender melhor a composição do mundo (Brett, 2001).

2.3.2 USO DE SENSORES PARA MONITORAMENTO QUALITATIVO DE ÁGUAS MINERAIS

O estudo *in loco* de uma fonte consta da interpretação de suas características físico-químicas e químicas realizadas no local, conjugadas com análises químicas e bacteriológicas realizadas em laboratório. Para o estudo *in loco* e também visando o monitoramento contínuo da qualidade de águas, atualmente pode-se contar com sensores portáteis de diversos modelos que há algum tempo constam dos trabalhos de campo. Mas, existem vários métodos sendo desenvolvidos no mundo que possibilitam monitoramento *on line* através de sensores que possam captar grandezas durante um período de tempo estabelecido e transmití-los através de uma rede que efetue o tratamento dos dados e o disponibilize à sociedade.

Os sistemas de monitoramento ambiental têm sido uma aplicação para as sondas multiparâmetros de medição da qualidade da água. A sonda compreende um dispositivo em forma de torpedo que é colocado na água para obter dados durante um período. Cada sonda pode ter um ou mais sensores, de forma a abranger os parâmetros de interesse. As sondas comercialmente encontradas, abrangem parâmetros como oxigênio dissolvido, condutividade, salinidade, sólidos totais dissolvidos, resistividade, temperatura, pH, potencial de óxido-redução, turbidez, nível, vazão, nitrato, amônia, cloreto e clorofila.

Segundo Graça (2002), para a escolha de uma sonda adequada a avaliação da qualidade da água, é necessário conhecer previamente a faixa de variação dos parâmetros que serão medidos, bem como as possíveis oscilações durante os períodos de bombeamento, e identificar as que preenchem as especificações exigidas.

O princípio de funcionamento das sondas é praticamente o mesmo, com poucas variações quanto às especificações, calibrações, dimensões e utilidades. Os itens de diferenciação, ficam por conta da tecnologia aplicada nos resultados e principalmente nos programas de tratamento dos dados, ou seja, nos *dataloggers*

e os *softwares* de aplicação. A calibração de um sensor é um fator de fundamental importância na avaliação de resultados.

Diante dos parâmetros analisados pelas sondas, e utilizando o trabalho realizado por Magina (2004) e o Manual de Sistemas de Monitoramento Ambiental da *YSI Inc.*, além de dados técnicos da Hydrolab Cooperation, destacam-se :

a) Condutividade

Os sensores de condutividade utilizam uma célula com quatro eletrodos de níquel puro para medida da condutividade da solução. Dois dos eletrodos são percorridos por uma corrente elétrica, e os outros dois usados para medir a queda de tensão. A queda de tensão medida é convertida em um valor de condutividade e, miliSiemens (milimhos). Para converter este valor em um valor de condutividade em miliSiemens por cm (mS/cm), a condutividade deve ser multiplicada pela constante da célula que tem unidade em cm (cm^{-1}). Para a maioria das aplicações, a constante das células é automaticamente determinada (ou confirmada) para cada lançamento do sistema em seguida do procedimento de calibração. A saída do instrumento é em mS/cm ou $\mu\text{S/cm}$ para condutividade e condutância específica. Muitas vezes a multiplicação da constante da célula pela condutividade é feita pelo próprio instrumento ou software de tratamento de dados.

A calibração é um item muito importante em todo o processo pois a condutividade de soluções de espécies iônicas é altamente dependente da temperatura e chega a variar em 3% para cada mudança de grau centígrado, ou seja, (coeficiente de temperatura = $3\% ^\circ\text{C}$). Em adição, o próprio coeficiente de temperatura varia com a natureza das espécies iônicas.

A calibração e os valores de compensação de temperatura muitas vezes devem ser feitos manualmente ou então, dependendo da sonda, há um software que faz esta compensação.

b) Salinidade

A salinidade é automaticamente determinada através da condutividade da sonda e de leitura da temperatura de acordo com os algoritmos encontrados no “*Standard Methods for The Examination of Water and Wastewater*” (1989). O uso

da escala prática de salinidade resulta em valores “sem unidades”, desde que as medidas são tomadas como referência para a condutividade da água do mar padrão a 15°C. Porém os valores de salinidade são muito próximos daqueles determinados pelo método anterior, onde a massa de sais dissolvidos em uma determinada massa de água (ppm – partes por milhão) era informada.

c) Total de Sólidos dissolvidos (TDS) – Resíduo Total

Os sólidos totais podem causar danos dependendo da aplicação da água, podendo sedimentar até mesmo em sondas que ficarem por muito tempo em contato com uma água de elevado TDS. Altos teores de sais minerais, particularmente sulfato e cloreto, estão associados a altos valores de TDS.

Como a condutividade elétrica é devido à presença de espécies iônicas dissolvidas, assim, o valor da condutividade pode estar associado com um valor estimado da quantidade em g/l destas combinações de íons presentes. Através do valor da condutividade específica, há uma conversão para o TDS utilizando um multiplicador simples, que pode ser realizado juntamente com a análise da amostra. Algumas sondas utilizam os valores independentes não tendo um valor exato para TDS, mas para calculá-lo é simples:

- Determinar a condutividade específica para a amostra no local;
- Filtrar uma porção da água;
- Evaporar completamente a água de um volume cuidadosamente medido de amostra filtrada resultando numa quantidade de resíduo seco;
- Pesar o resíduo seco;
- Dividir o peso do sólido em gramas pelo volume de água usado em litros, obtendo o valor do TDS em g/l para este local e esta amostra.
- Dividir o valor do TDS g/l pela condutividade específica em mS/cm para obter o multiplicador de conversão, utilizando as unidades corretas.
- Em algumas sondas entrar com o valor da constante

É importante reconhecer que este dado se refere à análise de resíduo seco e que em algumas sondas este dado não poderá ser adquirido pelo software, já que ele possui um dado interno de conversão. É importante ressaltar que, em

termos gerais, o TDS não pode ser calculado com precisão a partir da Condutividade específica, a menos que a natureza química da água permaneça constante.

d) pH

As sondas empregam um eletrodo de pH substituível em campo para a determinação da concentração de íon de hidrogênio. A sonda é um eletrodo combinado que consiste em um reservatório de vidro próton seletivo cheio de solução tampão a aproximadamente pH 7,0 e um eletrodo de referência Ag/AgCl que utiliza eletrólito gelatinoso. Um fio prateado coberto com AgCl é submerso no reservatório da solução Tampão. Prótons (íons H^+) em ambos os lados do vidro, interagem com este, produzindo um gradiente de potencial através da membrana de vidro.

Desde que a concentração do íon de hidrogênio na solução tampão interna é constante, esta diferença de potencial determinada, relativa ao eletrodo de referência é proporcional ao pH do meio. Algumas sondas utilizam eletrodos de pH individualizados, eletrodos de vidro e de referência separados, mas o princípio de operação é o mesmo.

O eletrodo de pH pode ser considerado uma bateria cuja tensão varia com o pH da solução medida. O eletrodo de pH é um bulbo de vidro sensível aos íons de H^+ , com um milivoltímetro cuja saída é proporcional a variação relativa dos íons de hidrogênio dentro e fora do bulbo. O eletrodo de referência não varia sua saída com a atividade dos íons de hidrogênio.

O eletrodo de pH sofre variação com a temperatura, sendo primordial sua calibração com soluções buffers de valores de pH conhecidos e disponíveis comercialmente, mas que sejam rastreáveis e a cada medição.

e) Profundidade e Nível

As sondas podem ser equipadas com sensor de profundidade ou sensor de nível. De fato, ambos os sensores medem profundidade, mas por convenção de alguns fabricantes, como no caso da YSI, nível se refere a medidas “ventiladas” e

profundidade a medidas “não-ventiladas”. Ambas medidas usam transdutor diferencial tipo “*strain gauge*” para medir pressão com um lado do transdutor exposto a água.

Para medidas de profundidade, o outro lado do transdutor é exposto ao vácuo. O transdutor mede a pressão da coluna d’água mais a pressão atmosférica sobre a água. A profundidade pode ser calculada da pressão mostrada pela coluna d’água, quando a profundidade é calibrada no ar, o software, registra a pressão atmosférica e subtrai este valor de todas as medidas subseqüentes.

O sensor de nível utiliza o transdutor diferencial com um lado exposto à água. Porém o outro lado do transdutor é ventilado à atmosfera, através de um tubo capilar. Neste caso, o transdutor mede só pressão exercida pela coluna d’água. A pressão atmosférica é ignorada e suas mudanças não alteram a leitura.

O sensor de profundidade deve ser zerado antes de seu lançamento, para levar em conta a pressão atmosférica. O sensor de nível também requer um pequeno ajuste antes do primeiro uso deste. A temperatura deve sempre ser levada em conta na calibração dos sensores.

f) Temperatura

As sondas utilizam um termistor de óxido metálico sinterizado que muda previsivelmente sua resistência com a variação da temperatura. O algoritmo para conversão de resistência para temperatura está embutido no software da sonda, e leituras precisas de temperatura em graus centígrados, Kelvin, Fahrenheit são fornecidas automaticamente. Para algumas sondas não é necessária a calibração de temperatura.

g) Oxigênio Dissolvido

As sondas da YSI empregam o sistema “*Rapid Pulse*”, para a medida de Oxigênio Dissolvido (OD). Este sistema utiliza um sensor tipo Clark que é semelhante a outras sondas tipo “membrana-coberta” de oxigênio dissolvido. O sistema continua medindo a corrente associada com a redução do oxigênio que se difunde por uma membrana de teflon, e esta corrente ainda é proporcional à

pressão parcial (não à concentração) de oxigênio na solução. A membrana isola os eletrodos necessários para esta redução do meio externo. Uma fina camada de eletrólito de cobertura é requerida para a corrente fluir, e previne outros elementos não-gasosos e eletroquimicamente ativos de interferir na medida. A diferença da sonda de Clark é que são apenas formadas de dois eletrodos e na sonda elaborada pela YSI são três eletrodos (catodo, anodo e referência), além de uma geometria nova.

Os sensores de OD padrão comercializados pelos fabricantes de sondas são continuamente polarizados com uma voltagem suficientemente negativa para causar a redução do oxigênio a íon de hidróxido no catodo e o metal de prata ser oxidado para cloreto de prata no anodo. O oxigênio difunde pela membrana de teflon. A corrente associada com este processo é proporcional a presença de oxigênio na solução fora da membrana. Porém como esta reação eletroquímica procede, o oxigênio é consumido no meio, resultando em uma diminuição na corrente medida (e no conteúdo aparente de oxigênio) se a solução externa não é agitada rapidamente. Para minimizar esta depleção de oxigênio, os eletrodos da sonda no sistema "*Rapid Pulse*" são rapidamente polarizados e despolarizados durante uma seqüência de medições.

Outro fabricante de sensor de oxigênio dissolvido (OD), *in situ*, desenvolveu um sistema óptico de detecção que foi denominado de *Rugged DO* ou RDO, com tempo de resposta baseada na tecnologia de sensor óptico de fluorescência com baixa manutenção e alta estabilidade e precisão. Esta tecnologia elimina a necessidade do anel de membrana.

h) Turbidez

Turbidez é a medida do conteúdo de sólidos suspensos na água e é tipicamente determinado apontando um feixe de luz na solução de amostra e medindo a luz que é difundida para fora pelas partículas presentes na amostra. Para sistemas de turbidez capazes de operarem em campo, a fonte de luz habitual é um diodo emissor de luz (LED) que produz radiação na região do espectro próxima ao Infravermelho. Normalmente o detector é um fotodiodo de alta

sensibilidade. O ângulo entre a luz emitida e detectada varia (normalmente entre 90 a 180 graus) dependendo da sonda utilizada

A maioria das sondas comerciais consiste em um sensor do campo óptico. A saída do sensor de turbidez da sonda é processada pelo software para prover leituras em unidades nephelométricas de turbidez (NTUs). As sondas em geral são equipadas com um limpador mecânico para limpeza periódica do sensor através de acionamento manual ou automático. Esses sistemas de limpeza permitem o monitoramento de longo período e ao mesmo tempo para amostragem instantânea.

i) Nitrato

O sensor de nitrato das sondas consiste de um eletrodo de fio metálico em um enchimento personalizado. A solução interna é separada do meio da amostra por uma membrana de polímero, a qual interage seletivamente com íons de nitrato. Quando o sensor é imerso em água, é estabelecido um potencial em toda membrana, o qual depende das quantidades relativas de nitrato na amostra e da solução de enchimento interno. Este potencial é lido em relação ao eletrodo de referência Ag/AgCl do sensor de pH da sonda. Quanto aos eletrodos de íons-seletivos (ISEs), a relação linear entre o logaritmo da atividade de nitrato (ou concentração em solução diluída) e a tensão elétrica observada, conforme previsto pela equação de Nernst, é a base para a determinação.

Eletrodos de íons seletivos possuem maior tendência para mostrar oscilações de calibração ao longo do tempo, do que todos os sensores disponíveis na sonda. No entanto, isto não é um problema caso a sonda possa ser calibrada periodicamente. Caso tenha que ser utilizada por um período mais longo, deve haver a consciência da oscilação deste parâmetro.

j) Cloreto

O sensor de cloreto da sonda utiliza uma membrana de estado sólido fixada a um fio condutivo. Quando o sensor é imerso na água, estabelece-se um potencial em toda a membrana, que depende da quantidade de cloreto no meio.

Este potencial é lido em relação ao eletrodo de referência do sensor de pH da sonda. Quanto aos IESs, há uma relação linear entre o logaritmo da atividade do cloreto (ou concentração em solução diluída) e a tensão observada. A equação de Nernst descreve esta relação.

Em todos os IESs há uma relação muito dependente ainda de interferências para leituras de íons seletivos como cloretos, nitratos, amônia e com relação a estes parâmetros, bem como aos novos desenvolvimentos. Observa-se que as sondas que utilizam eletrodos de íons seletivos, ainda pouco desenvolvidos no Brasil, encontram-se ainda com muitas limitações e poucas aplicações. Segundo os representantes comerciais, como são sensores de eletrodos seletivos, não são recomendados para monitoramento contínuo, uma vez que podem sofrer interferências e degradação.

Há vários modos pelos quais as sondas podem ser conectadas, como computadores, dispositivos coletores de informações ou *dataloggers*, emuladores de terminais. A utilização vai depender do tipo de aplicação e monitoramento escolhido. A Figura 2.11 abaixo mostra uma configuração possível para uma sonda acoplada a um *datalogger*:

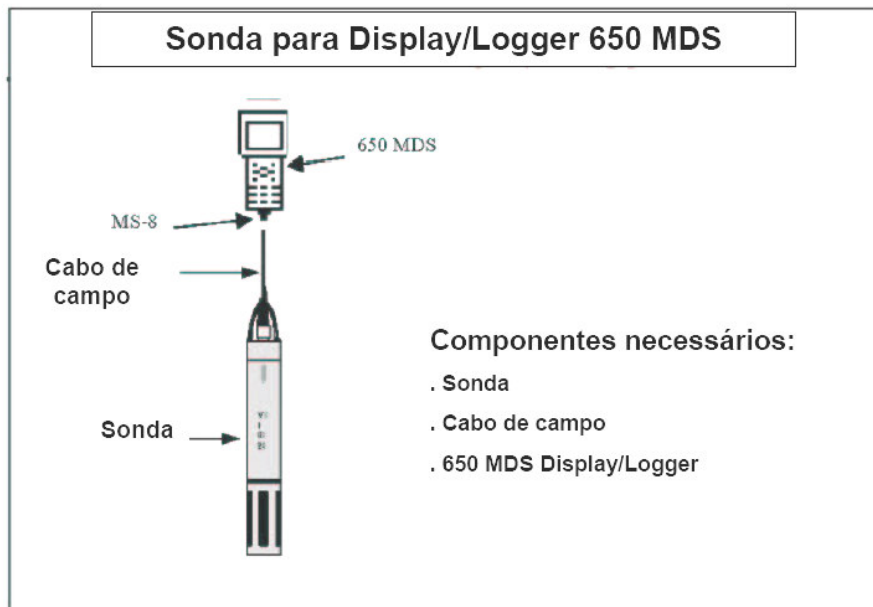


Figura 2.11: Sonda YSI 650 MDS Display/Logger. (YSI Inc, 2004)

Tomando como referência trabalhos internacionais na área, destacam-se os sensores multiparâmetros desenvolvidos utilizando fibra óptica para análise de pH, Temperatura e cálcio (Dybko *et al.*, 1998), ou desenvolvimento de cálcio e dureza total, utilizando método potenciométrico (Saurina, 2002) e mesmo sensores multicanal utilizando membranas (Sakai, 2000), além de alguns outros.

No trabalho de Saurina (2002), a determinação de cálcio e da dureza total se dá pela montagem de um sensor potenciométrico que consiste de uma série de eletrodos de íons seletivos (ISEs) para cálcio, magnésio, amônia, sódio, lítio. Este sensor resulta numa quantificação através do método quimiométrico, cujos resultados apresentam concordância com aqueles indicados pelos Métodos Padrões de Complexometria. O corpo do eletrodo consiste de um tubo PVC protegido por um cabo interno preenchido por polímero epoxy. As membranas para detectar a seletividade dos íons são preparadas contendo uma substância orgânica que a envolve (ionophore). A reprodutibilidade e a repetibilidade foram corrigidas utilizando tratamento de dados através do Método Quimiométrico.

O trabalho de Dybko *et al.* (1998) é baseado em sensores multiparâmetros utilizando fibra óptica. O probe consiste de sensores de íons para pH, temperatura e cálcio, o qual é baseado nas mudanças de absorbância através de um determinado reagente. Um sistema de medidas é o software desenvolvido pela LabWindows. São usados diodos emissores de luz com fontes de 560nm para o sensor de cálcio, 630nm para o sensor de pH e 650 nm para o sensor de temperatura. Cada sensor foi preparado como um compartimento separado feito no probe. Uma membrana apropriada óptica é inserida no compartimento onde é emitido o feixe óptico. Um especial circuito, designado por LED (diodo a laser) permite a estabilidade do sistema, conforme

Figura 2.12.

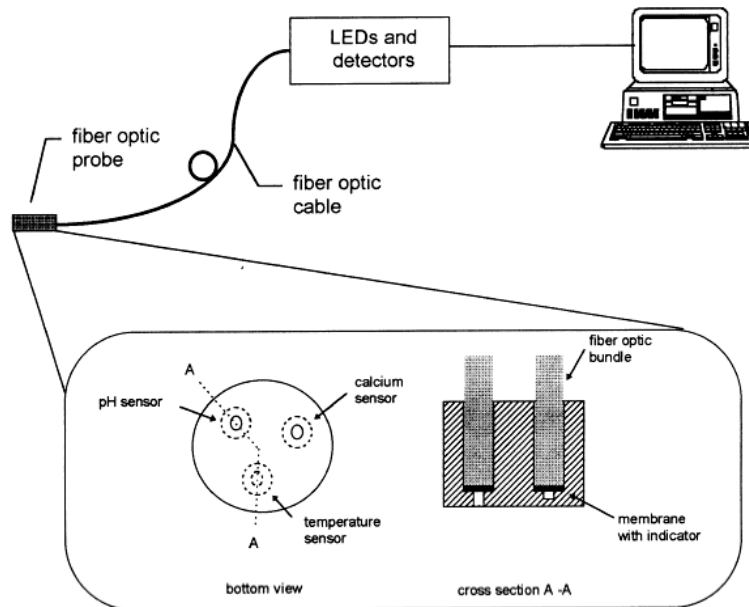


Figura 2.12: Construção esquemática de sonda multiparâmetro de fibra óptica. (Dybko *et al.*, 1998)

A sonda de Sakai (2000) utiliza a aplicação de um eletrodo multicanal usando membranas lipídicas como sensor potenciométrico para detecção qualidade da água. As membranas lipídicas são de fácil detecção de dados e para transformar em sinais elétricos. A medida do potencial é um eletrodo de Ag/AgCl em solução de KCl (eletrodo referência). O sensor com oito membranas apresentou faixa de detecção de 0,01 a 0,03 μM à temperatura ambiente. Este estudo foi feito para monitorar a qualidade da água de rio, mas demonstrou ser viável para análise de contaminantes.

Um sensor desenvolvido para análise de sódio é baseado em sensor piezelétrico de cristal de quartzo e é utilizado para análise de água mineral. Possui sensibilidade, proteção, estabilidade e seletividade do sensor para outros cátions é mais adequado para esta análise. Os resultados obtidos analisando águas minerais comerciais pelo método proposto, não deu significativa diferença ($\alpha = 0,05$) daquela obtida pela espectrometria atômica. Este método é uma alternativa a eletrodos de íons seletivos (Gomes *et al.*, 2003).

Um sensor amperométrico com um único eletrodo de trabalho para determinação de íons; cátions e ânions como sulfato, cloreto, nitrato, sódio,

amônia, potássio, magnésio e cálcio, foi designado como detector de cromatografia de íons. A modificação de eletrodo de trabalho foi baseada na incorporação do sulfato dodecil em polidifenilamina pela eletropolimerização da difenilamina em presença do dodecilsulfato de sódio. Em exclusão de íon pela mudança cromatográfica, um parâmetro é bem definido através de picos de cátions e ânions obtidos com potencial de trabalho de 1,35V (eletrodo de calomelano) usando ácido cítrico como eluente. Os cátions e ânions comuns de águas minerais são determinados usando sistemas de cromatógrafo de íons, com resultados satisfatórios (Xu, Qun, 2003).

Com relação aos trabalhos desenvolvidos para monitoramento contínuo em águas minerais, Graça (2002), através de seu trabalho técnico desenvolvido em Portugal, apresenta uma metodologia para análise quali-quantitativa de águas minerais, com utilização de sondas e monitoramento automatizado, contribuindo assim para uma adequada gestão e controle da qualidade da água captada.

As sondas de pH, condutividade, temperatura e medidor de vazão, são instalados na saída da captação, diretamente ao poço. Caso a tubulação tenha algum tipo de restrição, pode-se fazer uma tubulação by-pass, paralela à tubulação, de forma que durante todo o momento, água bombeada ou não, há registro de resultados. A escolha dos parâmetros deve-se a uma otimização de dados. Considerando que pH e condutividade constituem em elementos indicativos, caso apresente variações para além de limites especificados, poderão traduzir indícios de contaminação da água captada.

O monitoramento de águas subterrâneas embora tenha recebido crescente atenção durante os últimos anos, sendo uma medida importante para o acompanhamento das condições de aquíferos para fazer previsões e controle de sua exploração ainda não representa uma realidade, principalmente no tocante às análises qualitativas. Mas, graças aos avanços relacionados aos sistemas de medição, telecomunicações e informática, a automação no processo de monitoramento de aquíferos tem obtido cada vez mais espaço, abrindo mais as possibilidades de se tornarem prováveis de realização e com mais precisão, confiabilidade e conforme a difusão da tecnologia, a custos menores.

Segundo Hirata (2006), é certo que os novos equipamentos têm contribuído para que uma amostragem de poço seja aquela que melhor represente o aquífero em questão. Mas quando se menciona aquífero, não se pode esquecer do sistema complexo e que quando analisado detalhadamente, suas heterogeneidades hidráulicas e químicas ganham dimensões pouco previsíveis. Ainda há pouco conhecimento da hidrogeologia e geologia dos poços, ou seja, é necessário um entendimento mais profundo dos sistemas deposicionais, das fraturas existentes nas rochas cristalinas, alterações químicas e os intemperismos envolvidos com os minerais.

Há ainda que se considerar que a captação de águas subterrânea não pressupõe um acompanhamento adequado de parâmetros analíticos que permitam identificar uma evolução dos processos hidrodinâmicos que acontecem nos aquíferos e muito menos servirão como indicativos para possíveis previsões de contaminação. Parafraseando Hirata, há pesquisas e um grande interesse científico em utilizar monitoramento contínuo e tecnologias avançadas como uma ferramenta de gestão de águas, mas há muito que avançar.

3 ESTUDOS HIDROGEOLÓGICOS E HIDROQUÍMICOS DE AQÜÍFEROS.

Originalmente a hidrogeologia era uma área restrita aos estudos geológicos e à hidráulica. Nos últimos 150 anos, crescendo a necessidade de pesquisas na área ambiental e principalmente relacionado ao recurso vital, que é a água, a hidrogeologia passou a ter uma abrangência maior e a envolver estudos interdisciplinares, com um foco nos fatores que regem a formação, acumulação, circulação e propriedades físicas e químicas das águas subterrâneas.

A geoquímica das águas subterrâneas, também denominada hidrogeoquímica é uma ciência multidisciplinar, ligada a hidrogeologia, que relaciona a composição química da água com processos e reações que acontecem no ambiente subterrâneo (Berner & Berner, 1987).

Segundo Pedrosa (2002), o estudo da água subterrânea na atualidade, assume uma importância cada vez maior como instrumento hídrico e de controle de poluição, intrínseca às atividades humanas.

3.1 ÁGUAS SUBTERRÂNEAS

O comprometimento da qualidade das águas superficiais do mundo está direcionando as atenções científicas para a exploração das águas subterrâneas que vêm em ascendente crescimento, uma vez que há regiões onde a água superficial já não atende a necessidade de suprimento da demanda. Com isso, observa-se que o interesse volta-se para a quantidade de água subterrânea disponível, bem como a qualidade destas águas, uma vez que os órgãos gestores não disponibilizam de todas as informações de poços perfurados e principalmente das condições em que isto acontece.

Borghetti, Boscardin Borghetti & Rosa Filho (2004) definiram água subterrânea como toda a água que ocorre abaixo da superfície da Terra,

preenchendo poros ou vazios intergranulares de rochas sedimentares, ou fraturas, falhas e fissuras das rochas compactas, e por ser submetida às forças de adesão e de gravidade, desempenha papel essencial da umidade dos solos, do fluxo dos rios, lagos e brejos.

3.1.1 OCORRÊNCIA E IMPORTÂNCIA

Água subterrânea representa uma porção da hidrosfera que ocorre e transita abaixo da superfície do solo de uma determinada área, segundo Rebouças *et al.* (2002), e que pode ficar retida por longos períodos ou emergir em forma de mananciais, rios, lagos e mares. Hammer & Hammer (1996) complementam que a água subterrânea origina da infiltração da precipitação da água da chuva, que penetra verticalmente o solo, percolando materiais e adquirindo características próprias.

As águas subterrâneas são águas armazenadas que se acumularam ao longo de milhares de anos e se encontram em condições naturais, numa situação de quase equilíbrio, governada por um mecanismo de recarga e descarga (Pedrosa, 2002).

Como essas águas em geral não estão expostas aos fatores físicos e químicos do conjunto da biosfera, pode-se dizer que são águas especiais, de movimento lento, com uma hidrodinâmica específica e principalmente que depende do tempo de trânsito, que é longo, e da interação água e rocha bem como do ciclo hidrológico.

Hirata (2003) mencionou que embora representem 97% da água doce líquida do planeta, o que por si só mostraria seu valor, as águas subterrâneas desempenham um papel fundamental no abastecimento público e privado em todo o mundo.

As tendências mundiais indicam um forte crescimento na utilização de mananciais subterrâneos, ainda segundo Hirata (2003), sobretudo em países de economias periféricas, já que representa uma alternativa de consumo de baixo custo e relativa facilidade de obtenção e com qualidade natural.

Algumas áreas possuem uma abundância deste recurso, enquanto que em outras, é praticamente inexistente. O principal controle é a interação entre as características geológicas e climatológicas da área. Como as águas subterrâneas encontram-se armazenadas nos poros e fissuras milimétricas das rochas assim como pelos materiais não consolidados, o armazenamento depende da porosidade e da permeabilidade desses materiais, bem como da comunicação entre os poros e da quantidade e tamanho das aberturas de fraturas existentes. (Borghetti, Boscardin Borghetti & Rosa Filho, 2004).

Com a redução progressiva da disponibilidade das águas superficiais, devido a fatores como crescimento populacional, ocupação desordenada, poluição hídrica, além da dificuldade na aplicação da gestão participativa e descentralizada como prevê a Lei 9433/97, as águas subterrâneas passam a serem vistas como o recurso essencial de suprimento para a população e fonte de desenvolvimento em diversas regiões.

Em termos mundiais, os estoques de água subterrânea são estimados em 8,4 milhões de km³, cerca de 67 vezes o volume total das águas doces superficiais (Pedrosa, 2002).

Avaliar a exata quantidade de água na Terra envolve processos complexos, por ela se encontrar em constante movimento e em mudanças de estados físicos. Costuma-se estimar apenas a quantidade presente na hidrosfera, apresentada na Tabela 3.1, que representa a parcela de água livre, na superfície da Terra (oceanos, mares, rios e lagos de água e salgada, pântanos e calotas polares, geleiras, no solo e umidade), no subsolo (águas subterrâneas) até a profundidade de 2000 metros, no estado gasoso e na atmosfera (Shiklomanov, 1999).

Observa-se que de toda água existente no planeta, somente 2,7% é água doce. Desta quantidade ínfima de água disponível para a humanidade, cerca de 97% encontra-se no subsolo em forma de água subterrânea (Pedrosa 2002). Da água que se precipita sobre as águas continentais, calcula-se que a maior parte (60 a 70%) se infiltra. Sendo, portanto, que a parcela que escoar para rios, lagos e oceanos (30 a 40%) é muito pequena.

Tabela 3.1: Principais reservas Hídricas (Shiklomanov,1999)*¹

	Volume (1000km ³)	%total de água	% total de água doce
Água salgada			
Oceanos	1.338.000	96,54	
Águas subterrâneas	12.8710	0,93	
Salinas/salobras			
Lagos de água salgada	85	0,006	
Águas Continentais			
Geleiras (neve permanente)	24.064	1,74	68,7
Água doce subterrânea	10.530	0,76	30,06
Solo Congelado permanente	300	0,022	0,86
Lagos de água doce	91	0,007	0,26
Umidade do solo	16,5	0,001	0,05
Vapor de água na atmosfera	12,9	0,001	0,04
Pântanos, áreas úmidas.	11,5	0,001	0,03
Rios	2,12	0,0002	0,006
*Incorporados à biota	1,12	0,0001	0,003
Total hídrico	1386000	100	
Total de água doce			100

Praticamente quase todos os países do mundo, desenvolvidos ou não, utilizam água subterrânea para suprimento e também para agricultura e indústria. Uma vantagem que privilegia o maior consumo desse manancial, é que nos países desenvolvidos a questão sócio-econômica é importante e há investimentos públicos e pesquisas que estimulam o binômio custo-benefício, tornando a exploração da água subterrânea mais viável.

No Brasil, as reservas de água subterrânea são estimadas em 112 trilhões de m³ e a contribuição multianual média à descarga dos rios é da ordem de 2400 km³/ano (Rebouças, 1988). Apesar de possuir grande disponibilidade de água doce (cerca de 12% das reservas mundiais), ainda precisa aprender a proteger seus mananciais e principalmente a gerir o recurso hídrico, já que mais da metade de seu abastecimento público provém dessas reservas.

¹ Notas: Totais não computados mais precisamente em decorrência do uso de valores absolutos.* Pântanos, áreas úmidas e reservas hídricas, quando incorporados à biota, com frequência são uma mistura de água doce e salgada.

O uso e a captação de águas subterrâneas têm avançado nos últimos anos, devido ao aumento das necessidades da população brasileira e da reconhecida contribuição da classe científica na captação do recurso e na gestão do mesmo, mas ainda apresenta um resultado muito inferior quando comparada às grandes cidades da Europa ou dos Estados Unidos.

Segundo Rebouças (2004), a falta de controle existente nas escalas federais, estaduais ou similares de um monitoramento efetivo de poços perfurados tanto no Brasil, como em outros países, dificulta um controle efetivo da extração, recarga e monitoramento que assegure a sustentabilidade desse recurso. Por não haver controle dos poços perfurados, há também a dificuldade no controle do tipo de captação efetuada, além da existência de poços com qualidade técnica duvidosa, bem como casos de contaminação das águas extraídas.

No Brasil, as águas subterrâneas termais e as águas minerais medicinais, constituem importante fonte turística nas regiões de Caldas Novas em Goiás, Araxá e Poços de Caldas, além de Circuitos das Águas em São Paulo e no sul de Minas Gerais onde se encontra São Lourenço, cidade que é o objeto de estudo desta dissertação.

As águas subterrâneas são águas de origem no ciclo hidrológico e sua interação se dá através da complexa percolação entre as rochas e o subsolo. A primeira dificuldade, segundo Pedrosa (2002), é com o falso conceito de que as rochas, por serem sólidas, não conseguem armazenar tanta água. Por isso é muito comum ouvir falar em “rios subterrâneos”. Em materiais didáticos diversos encontra-se água subterrânea como uma massa em fluxo contínuo como se fosse um rio e não como uma grande esponja rochosa cheia de água. Esse erro decorre da dificuldade de imaginar o fluxo subterrâneo como sendo em um meio poroso ou fraturado.

O que no passado era visto como dificuldade, já que é uma água de subsolo, e são necessários maiores desenvolvimentos tecnológicos para a investigação, exploração e preservação do recurso, ainda hoje enfrenta desafios. Com o advento das novas tecnologias de sensoriamento remoto, de técnicas computacionais cada vez mais precisas, tem sido possível modelar o

comportamento de um sistema de água subterrânea, bem como prever sua resposta tanto em quantidade, quanto em qualidade, sua locação, nível explotável sustentado viabilizando a disseminação de seu uso e principalmente sua gestão.

Para entender água subterrânea, o primeiro passo é compreender que as rochas, apesar de sólidas, podem ser porosas ou fraturadas, conforme será apresentado posteriormente, e é aí que as águas se acumulam ou infiltram. A grande quantidade de água capaz de ser armazenada pelas rochas e pelos materiais não consolidados em geral (solos e sedimentos) vai depender da porosidade, da comunicação destes poros entre si, ou da quantidade, intersecções e tamanho das aberturas das fraturas existentes.

A água subterrânea é toda água que ocorre abaixo da superfície da Terra, preenchendo os poros ou vazios intergranulares das rochas sedimentares, ou as fraturas, falhas e fissuras das rochas compactas, e que sendo submetida a duas forças (de adesão e de gravidade) desempenha um papel essencial na manutenção da umidade do solo, do fluxo dos rios, lagos e brejos (Borghetti, Boscardin Borghetti & Rosa Filho, 2004).

3.1.2 CICLO HIDROLÓGICO E BALANÇO HÍDRICO

O ciclo hidrológico compreende todo o caminho da água pelas esferas do planeta. López-Vera (2006) ressaltou que uma característica muito importante no ciclo da água é o tempo de residência, isto é, o tempo de retenção que uma molécula de água permanece em um reservatório antes de ser transferida para outro. O tempo de residência pressupõe uma velocidade de fluxo em cada um dos reservatórios, ou seja, representa a sua dinâmica, que pode ser, incluindo as águas salinas, de aproximadamente 20.000 anos, o que confirma a idéia de que as águas subterrâneas apresentam como característica um fluxo lento.

Pode-se definir água subterrânea como uma solução diluída de inúmeros elementos e compostos sólidos, líquidos ou gasosos em proporções diversas, provenientes do ar (durante o processo de condensação e precipitação), dos solos e das rochas por onde circula ou é armazenada (Manoel Filho, 1997). Esta

definição demonstra a importância do ciclo hidrológico na formação e recarga das águas subterrâneas.

Quase toda a água subterrânea que existe no planeta tem origem no ciclo, sistema que mantém a vida e que compreende a presença na natureza da água circulante dos oceanos, rios, lagos para a atmosfera e daí para os continentes, alimentando solos, plantas ou escoando superficialmente ou infiltrando subterraneamente, ou retornando ao oceano (Manoel Filho, 1997).

Apesar de tão propagado e conhecido, o ciclo hidrológico é muito importante em todo o estudo de águas, e todas as interações, dinâmicas, reações e outros processos químicos e físicos que serão citados no decorrer do trabalho, apresentam uma interação com os passos que serão descritos a seguir.

A chuva, também denominada de precipitação meteórica, é formada quando há a condensação das gotículas a partir do vapor d'água presente na atmosfera. Pinto (1976) considerou que toda a água utilizável pelo homem tem sua origem na atmosfera, ainda que esse conceito seja apenas o ponto inicial para um sistema fechado, que na realidade é o ciclo, ela se encontra sob a forma de vapor, de partículas líquidas, na forma de gelo ou neve.

Quando as gotículas de água, formadas pela condensação, atingem determinada dimensão e precipitam em forma de chuva, parte dessa precipitação não atinge o solo, pois pode haver evaporação durante o processo, ou mesmo uma retenção pela vegetação. Essa "perda" que está relacionada ao volume que atinge o solo é denominada de interceptação (Pinto, 1976).

Do volume de água que atinge o solo, parte se infiltra, parte escoia pela superfície, parte evapora diretamente ou através das plantas sendo denominada evapotranspiração. Quando a intensidade da precipitação excede a capacidade de infiltração do solo, a água escoia superficialmente através de depressões do terreno, ou por canais, vales, rios, juntando-se a grandes volumes e seguindo em direção ao mar.

Ao atingir o solo, há dois caminhos para a água. O primeiro é a infiltração, que depende principalmente das características da superfície do solo, e a segunda

possibilidade é quando a capacidade de absorção de água pela superfície é superada, pode acontecer o escoamento superficial (Karmann, 2003).

A água quando atinge o solo é impulsionada pela ação da gravidade e infiltra de forma a preencher os vazios existentes no subsolo, seguindo em profundidades abastecendo as camadas subterrâneas. Já o escoamento superficial, passa a ocorrer quando há um excesso de água na superfície, e impulsionado pela gravidade, escoam através de pequenos filetes inicialmente disseminados pela superfície do solo, convergindo para córregos, rios e passando a constituir a rede de drenagem, que passam em sua grande maioria a constituir os oceanos.

Uma parte das águas de infiltração pode retornar à superfície através de nascentes e alimentando o escoamento superficial, ou mesmo através de fluxos mais profundos pode movimentar-se até os oceanos.

Durante todo esse percurso da água nas áreas emersas, ocorre a evaporação, que realimenta o vapor d'água, reiniciando o ciclo, apresentado na figura abaixo.

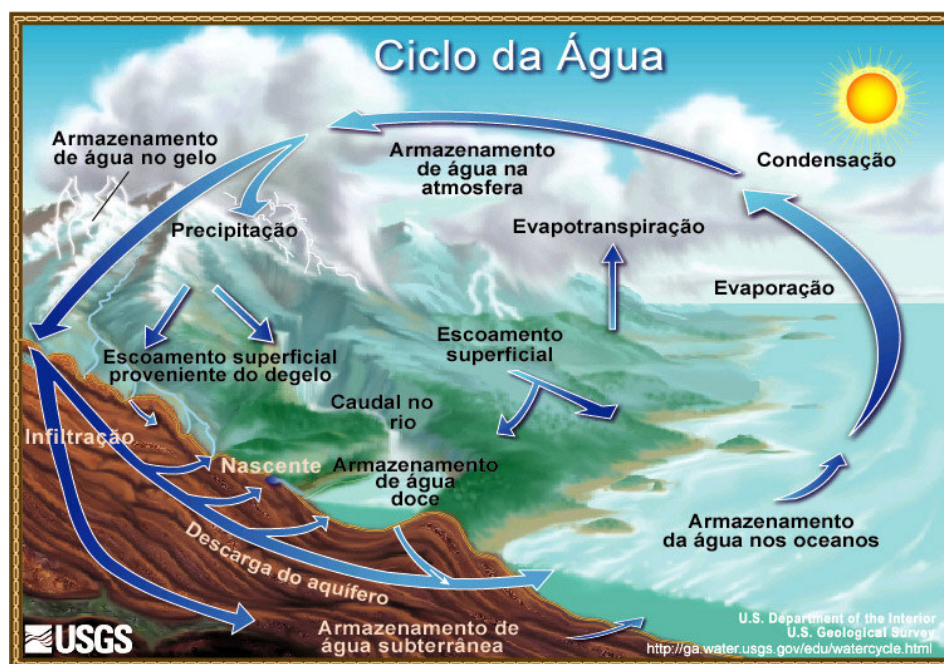


Figura 3.1: Diagrama do Ciclo de Água (U.S. Geological Survey)²

² Ilustração por John M. Evans. Distrito de Colorado. Traduzido por Maria Helena Alves. Instituto da Água. Portugal. Disponível em: ga.water.usgs.gov/edu/watercycleportuguesehi.html, em 13/06/2006.

Segundo Manoel Filho (1997), o ciclo da água é governado no solo e no subsolo, pela ação da gravidade, bem como pelo tipo e pela densidade da cobertura vegetal, pelos materiais existentes no subsolo e na atmosfera e superfícies líquidas, e é influenciado pelos fatores climáticos como temperatura do ar, umidade relativa, radiação solar.

Essa idéia simplista de explicar o ciclo hidrológico, não representa a realidade complexa das interações que existem em cada uma das etapas mencionadas, mas em seu conjunto. Este complexo sistema fechado está em contínua circulação, que se processa à custa de energia solar e mantém o balanço entre o volume de água nas esferas da atmosfera, litosfera, biosfera e hidrosfera.

A infiltração é o processo mais importante no estudo da água subterrânea, e compreende a penetração da água no solo. Quando a intensidade da precipitação excede a capacidade de infiltração do solo, a água escoia superficialmente. Durante a infiltração, o destino dessa água dependerá das forças de atração molecular ou adesão, da tensão superficial, dos efeitos de capilaridade e da força gravitacional, que agem juntamente com a natureza do terreno e características do subsolo, do relevo, do terreno, da ação da vegetação, configurando o que se poderia denominar de fase subterrânea do ciclo (Pinto, 1976).

O balanço hídrico, ou seja, a hidrodinâmica da água, citado por López-Vera (2006) representa um modelo operativo que permite uma quantificação a partir do modelo conceitual do ciclo da água que supõe uma abstração do movimento da água meteórica e sua aplicação num espaço geográfico. Lembrando que a infiltração é a capacidade de armazenamento de água no solo e que está submetida às condições e fatores hidráulicos como carga, velocidade, porosidade, permeabilidade e também características de solo e subsolo que influenciam as condicionantes de equação hídrica.

O balanço hídrico permite a aplicação do Princípio de Conservação de massas em relação ao fluxo de água em um determinado sistema. É um balanço de volumes, mas como a água é incompressível, pode ser também denominada de balanço de massas. Apesar de quantificar os recursos disponíveis e fluxos de água no ciclo da água, ou em fases que ocorrem no percurso da água, o balanço

hídrico é útil porque permite estabelecer relações entre as variáveis hidrológicas. A credibilidade e a validade dos resultados a serem obtidos, podem ser considerados controversos, mas cálculos de balanço hídrico podem se tornar importante ferramenta para estimar condições de um aspecto natural, complexo e de pouco conhecimento, que no futuro, pode auxiliar um sistema de gestão, uma vazão explotável, ou mesmo identificação de recarga e descarga de um manancial.

3.1.3 MOVIMENTO E DISTRIBUIÇÃO DA ÁGUA SUBTERRÂNEA

Uma parcela do estudo das águas subterrâneas de vital importância para a compreensão da sua natureza e composição, conta com a distribuição e o movimento que a água realiza no subsolo.

Segundo Rebouças (2004), as quantidades de água subterrânea que se infiltram no subsolo e são retidas, dependem da porosidade do material rochoso, que podem ser os poros ou espaços vazios das rochas que são formadas por um grande número de grãos, também denominadas de granulares, sejam fraturas ou fissuras das rochas compactas.

Como um poço é como um grande vazio construído para interligar poços ou fissuras de rochas que armazenam águas, o equilíbrio hidrostático passa a ser alterado, na medida em que há bombeamento. Sabe-se que a força motriz que alimenta os fluxos de águas subterrâneas através das fissuras ou de poros vazios em materiais rochosos, é o seu gradiente hidráulico, ou seja, a variação da cota do nível da água em relação ao nível médio do oceano, por unidade de percurso ou trajeto, indo alimentar as descargas de base dos rios, as fontes, nascentes, que são as saídas naturais, e as vazões dos poços, as saídas artificiais (Rebouças, 2004).

Conforme a água se infiltra por entre as camadas de rocha, passa a interagir com os minerais que as compõem e “arrasta” elementos químicos que passam a fazer parte da sua composição. A infiltração é o processo mais importante de recarga da água no subsolo (Karmann, 2003).

Após a precipitação, parte das águas atinge o solo, se infiltra e percola no interior do subsolo por um período de tempo que pode ser variável, mas que é influenciado por alguns fatores, mencionados por Karmann (2003) e Borghetti, Boscardin Borghetti & Rosa Filho (2004), dentre outros, apresentados abaixo:

- Tipo e Condição dos materiais no solo: a infiltração é favorecida pela presença de materiais porosos e permeáveis como solos e sedimentos arenosos;
- Cobertura Vegetal: em áreas vegetadas, a infiltração é favorecida, pois as raízes auxiliam na descendência da água. A cobertura vegetal também contribui no retardamento da água que atinge o solo, na interceptação da água, restando o excesso de água;
- Topografia ou Inclinação do terreno: em declividades acentuadas, a água corre mais rapidamente, diminuindo possibilidade de infiltração;
- Tipo de chuva: chuvas intensas saturam rapidamente o solo, ao passo que chuvas finas e demoradas permitem mais tempo para infiltração;
- Ocupação do solo: áreas desmatadas, com ocupação urbana, pavimentação e adensamentos populacionais, prejudicam a infiltração da água, causando efeitos catastróficos para a recarga de águas subterrâneas, bem como para o escoamento superficial, aumentando a destruição e erosão.

Quando se menciona movimento da água no subsolo, leva-se em conta a atração gravitacional à qual é submetida, as características dos solos, sedimentos e rochas, bem como a força de atração molecular e a tensão superficial.

A atração molecular corresponde a atração existente entre as moléculas da água, moléculas polares, que atraem superfície de partículas também polares, onde cargas opostas atraídas ficam presas umas às outras. Estas afinidades ocorrem preferencialmente por superfícies de argilominerais, que estão normalmente nos primeiros metros de profundidade no solo. A tensão superficial corresponde à camada de água que se forma junto aos interstícios muito pequenos, ficando presa às paredes dos poros, podendo ter movimento ascendente, contra a gravidade, por capilaridade (Karmann, 2003).

Durante a infiltração, uma parte da água fica retida em regiões mais próximas da superfície do solo por forças de adesão e de capilaridade, constituindo a zona

não saturada, enquanto outra parcela, atinge as zonas mais profundas constituindo a zona saturada (Borghetti, Boscardin Borghetti & Rosa Filho, 2004).

Embora toda a água que circula abaixo da superfície da Terra seja considerada subterrânea, no contexto da Hidrogeologia, a denominação água subterrânea é atribuída apenas a água que circula na zona saturada; é aquela que está abaixo do limite superior da zona de saturação. O limite de separação entre essas duas zonas é conhecido como nível da água subterrânea ou nível freático ou superfície freática (Azevedo & Albuquerque, 1998).

Feitosa (1997), Azevedo & Albuquerque (1998), Karmann (2003) e Borghetti, Boscardin Borghetti & Rosa Filho (2004), são autores com trabalhos sobre águas subterrâneas que concordam no que se refere à sua distribuição em zonas conforme apresentadas abaixo:

- Zona Não Saturada ou Zona de Aeração: é uma parte do subsolo, imediatamente abaixo da superfície do terreno que está parcialmente preenchida por água. Nesta zona, os interstícios do solo são parcialmente ocupados pela água, enquanto o ar preenche os espaços vazios. A zona de aeração compreende a faixa de trânsito da parcela da água do ciclo que penetra no solo através da infiltração e direciona-se para as porções mais inferiores do maciço. Nesta zona, pequenas quantidades de água distribuem-se uniformemente, sendo que as moléculas aderem às superfícies dos grãos do solo.

- Zona de saturação: é a zona onde a água ocupa todos os vazios que encontra no subsolo e sob pressão hidrostática, realiza o fenômeno da percolação, que corresponde ao movimento da água entre os interstícios das rochas e através de cada vazio existente entre elas. Compreendem a região onde os poros e as fraturas das rochas estão totalmente preenchidas por água, que atingem esta zona por gravidade até alcançar uma profundidade limite, onde as rochas ficam tão saturadas que a água não consegue penetrar mais. Para chegar até esta zona, a água excedente que passou pela zona não saturada, se move muito lentamente, formando o manancial subterrâneo propriamente dito.

Pode-se dizer que as águas subterrâneas têm sua origem relacionada ao ciclo hidrológico, mas também ao ciclo geológico. Este ciclo é governado no solo ou no subsolo pela ação da gravidade, pela cobertura vegetal, pela adesão entre as moléculas na sua forma líquida nos oceanos, rios e lagos, bem como por fatores climáticos, radiação solar e fatores físicos presentes na atmosfera.

Segundo López-Vera (2006), as águas subterrâneas podem ter sua origem relacionada também ao ciclo geológico, ou seja, aos aspectos geológicos de formação das rochas. Assim, apresenta três origens principais: juvenil, meteórica e fóssil, conforme apresentado abaixo:

- Águas de origem meteórica: são águas que infiltram no solo e subsolo por ação da gravidade e da pressão. São as águas da chuva, que ao infiltrarem no solo, preenchem poros ou fissuras do ambiente de circulação. Admite-se que a maior parcela das águas subterrâneas é de origem meteórica. Durante a circulação, também denominada de percolação, a água pode aumentar sua temperatura (35 a 40 °C), de acordo com o gradiente geotérmico e em decorrência das reações químicas. O tempo de percolação da água, pode variar de dezenas a milhares de anos. A composição química é reflexo dos materiais por onde a água percola, ou seja do ambiente geológico existente, das condições de pressão, temperatura e do tempo de contato.

- Águas de origem Juvenil: águas associadas a eventos magmáticos como plutonismo, vulcanismo, com características bem distintas. As águas de origem vulcânica estão associadas às reações decorrentes da atividade vulcânica em extinção, com exalações gasosas de vapor d'água, acompanhadas de gases como CO₂ (gás carbônico), N₂ (nitrogênio), H₂S (gás sulfídrico), HCl (cloreto de hidrogênio), HF (fluoreto de hidrogênio) e SO₂ (dióxido de enxofre). Quanto às de origem magmática, são acumuladas durante a recristalização do magma, juntamente com componentes voláteis como flúor, cloro, enxofre, carbono, fósforo e boro. A composição química depende exclusivamente da rocha de origem, caracterizando a permanência relativamente constante da concentração de sais presentes, bem como da temperatura. Essas águas são associadas às águas

minerais termais, que apresentam maior concentração de CO_2 e H_2S , além de temperaturas mais altas e a presença de alguns elementos químicos característicos.

- Águas de Origem Fóssil: águas retidas durante muito tempo, desde a formação de depósitos, em geral em profundidades maiores de 1000 metros. Como o tempo de contato entre rocha e água é muito elevado, a água pode ter alta salinização e conter origem marinha.

- Águas de Origem mista: têm recebido especial atenção, pois estão associadas a algumas águas minerais. As águas mistas são, portanto, resultantes da combinação da água meteórica que alcança profundidades maiores e a água juvenil, proveniente de soluções hidrotermais ou outro evento magmático. A composição química é mais próxima da água que predomina na mistura. Através da Figura 3.2, pode-se identificar as teorias sobre a origem das águas subterrâneas.

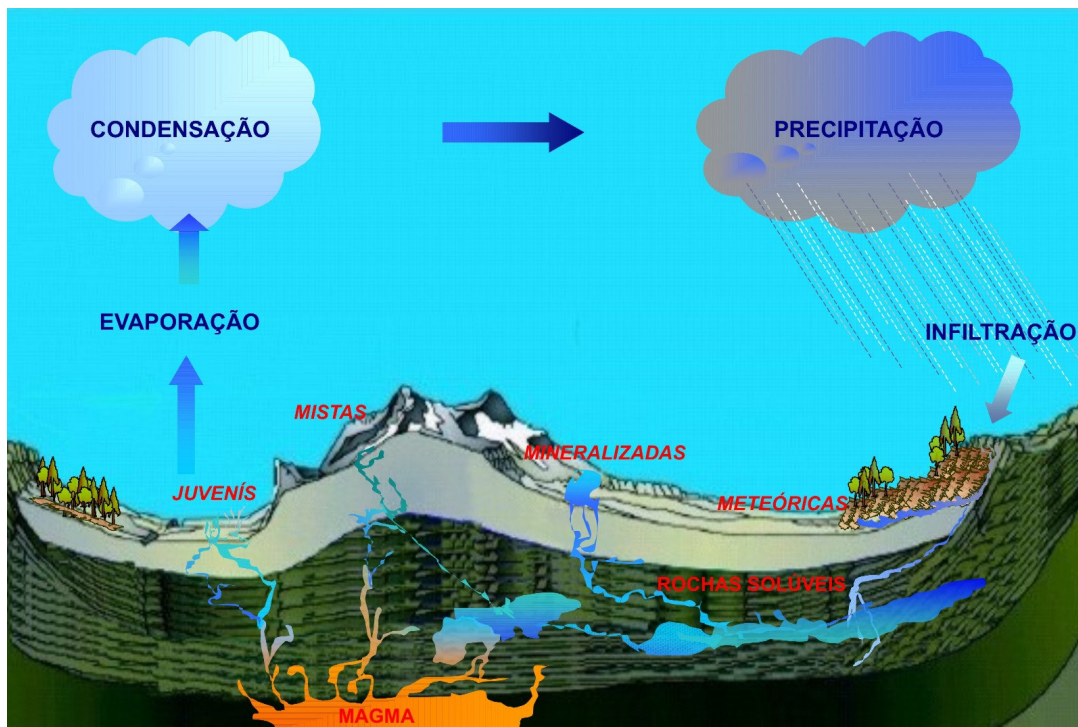


Figura 3.2 - Ciclo hidrológico e as águas mineralizadas

Segundo Azevedo & Albuquerque (1998), há uma classificação das águas subterrâneas que são decorrentes das diferenças na porosidade de um material, da dimensão dos poros, da forma como esses vazios entre os meios se intercomunicam e interagem e de acordo com a facilidade de armazenar e liberar água. Esta classificação corresponde aos quatro grupos: aquíferos, aquícludes, aquítardos, aquífugos.

- Aquíferos : materiais ou rochas que armazenam água e permitem sua circulação;
- Aquícludes : materiais também porosos, que contém água em seus interstícios, podendo atingir um grau de saturação, mas não permite a sua circulação. Em geral, rochas ou materiais argilosos;
- Aquítardos : materiais ou rochas porosas que, embora armazenem quantidades significativas de água, permitem a circulação apenas numa forma muito lenta. Comum em rochas argilosas ou arenosas;
- Aquífugos : materiais impermeáveis, com baixo grau de porosidade, sem capacidade de armazenar e transmitir água. Neste grupo, encontram-se rochas cristalinas duras (sem fraturas ou qualquer alteração), metamórficas e vulcânicas.

3.2 AQÜÍFEROS

O estudo de aquíferos constitui um dos objetivos mais importantes da Hidrogeologia, visto que é através do conhecimento geológico onde está inserida a água subterrânea, que é possível sua exploração e proteção.

Segundo Karmann (2003), aquíferos são unidades rochosas ou de sedimentos, porosas ou permeáveis, que armazenam e transmitem volumes significativos de águas subterrâneas, passíveis de serem exploradas pela sociedade.

Denomina-se aquífero a formação geológica que contém água e que permite que essa água se movimente no seu interior em condições naturais (Manoel Filho, 1997).

Há várias definições sobre aquíferos, mas simplificando, Borghetti, Boscardin Borghetti & Rosa Filho (2004) resumiram que só é um aquífero o material geológico que além de armazenar água em rochas porosas ou fraturadas, servindo como depositário e deve permitir a fácil transmissão da água armazenada.

Segundo Pinto (1976), a percolação da água varia de intensidade em função do tipo de terreno que encontra em seu caminho. Ao encontrar camadas menos permeáveis, preencherá todos os interstícios do caminho e o movimento será lento, formando as zonas saturadas que recebem o nome de lençóis subterrâneos. Quando o lençol subterrâneo é estabelecido em uma formação porosa ou em formação fissural, capaz de admitir uma quantidade considerável de água e permitir seu escoamento em condições favoráveis para a utilização, recebe o nome de aquífero.

Segundo Rebouças *et al.* (2002), os aquíferos tem importante função na natureza, onde se pode destacar:

- Função de produção de água para consumo humano, doméstico, industrial e irrigação;
- Função de estocagem e regularização, ou seja, estocagem de excessos de água que podem ocorrer durante enchentes dos rios, de capacidade máxima das estações de tratamento durante períodos de demanda baixa, ou referente ao reuso de efluentes domésticos e industriais;
- Função de filtro ou capacidade filtrante e de depuração biogeoquímica como maciço permeável natural;
- Função ambiental no desenvolvimento de estudos hidrogeológicos e hidroquímicos para a proteção e preservação das áreas de recarga e a vulnerabilidade frente a larga utilização de insumos químicos nas áreas urbanas, industriais e agrícolas;
- Função transporte quando utilizado como sistema de transporte de áreas de recarga artificial ou natural e áreas de extração excessiva;
- Função estratégica onde águas acumuladas durante anos ou mesmo séculos passam a serem consideradas reservas. Gerenciamento integrado das

águas superficiais e subterrâneas, permitindo práticas que possam atender às demandas em períodos de maior consumo ou mesmo prevendo ações para períodos de escassez ou sujeitos à imprevistos naturais ou provocados;

- Função energética utilizando a água subterrânea aquecida pelo gradiente termal, natural de algumas regiões, como fonte de energia elétrica ou termal;
- Função mantenedora do fluxo de base dos rios.

3.2.1 TIPOS DE AQÜÍFEROS

Em hidrogeologia, aquífero representa a formação geológica situada na zona saturada capaz de armazenar e transmitir água susceptível de ser explorada em quantidades econômicas apreciáveis para atender às diversas necessidades. (López-Vera, 2006).

Segundo Borghetti, Boscardin Borghetti & Rosa Filho (2004), a litologia do aquífero, ou seja, a constituição geológica (porosidade/permeabilidade intergranular ou de fissuras) é que determinará a velocidade da água em seu meio, a qualidade da água e sua qualidade como reservatório. Essa litologia, decorrente da formação geológica, pode ser fluvial, lacustre, eólica, glacial e aluvial (rochas sedimentares), ou vulcânica e magmática (rochas fraturadas) e metamórficas (rochas calcáreas), determinando diferentes tipos de aquíferos.

Apresenta-se abaixo a classificação dos aquíferos, segundo os autores Borghetti, Boscardin Borghetti & Rosa Filho (2004), Manoel Filho (1997), López-Vera (2006), Pedrosa (2002):

Quanto à pressão das águas (pressão hidrostática) contida nos aquíferos, bem como em função da capacidade de transmissão dessas nas superfícies limítrofes em superior (topo), que é a camada confinante superior e base, que é a camada confinante inferior:

- Aquífero Confinado ou sob pressão: Compreende aquele no qual a pressão da água no topo é maior do que a pressão atmosférica. Pode ser confinado não drenante, cujas camadas limítrofes são impermeáveis, e aquífero confinado

drenante também denominado semiconfinado, onde pelo menos uma das camadas limítrofes é semipermeável, permitindo conexão hidráulica com aquíferos adjacentes. O confinamento é feito por camadas impermeáveis a semipermeáveis, e o aquífero permanece em qualquer instante, ou seja, bombeado ou não, totalmente saturado. O mecanismo de liberação da água ocorre apenas pela compactação do aquífero e da expansão da água, processos decorrentes da diminuição da pressão hidrostática devido ao bombeamento. Um poço que penetra num aquífero confinado não drenante, o nível da água subterrânea fica acima da base da camada confinante, sendo, portanto denominado poço artesiano surgente ou jorrante. No caso de formações semipermeáveis há uma resistência hidráulica alta em relação a passagem do fluxo de água.

- Aquífero Livre, Freático ou não confinado: Compreende aquele no qual o limite superior é uma superfície freática, onde todos os pontos se encontram à pressão atmosférica. As áreas de recarga dos aquíferos confinados são os livres que devido ao excesso de água da chuva infiltram. Estes também podem ser classificados em drenantes (base semipermeável) ou não drenantes (base impermeável). Não existem neste tipo de aquífero, limites geológicos, ou camadas confinantes, de forma que o cone de rebaixamento provocado pela retirada da água, provoca uma redução da espessura saturada. O mecanismo de liberação da água é a drenagem dos poros, com compactação do aquífero e expansão da água.

- Aquífero suspenso: É um caso especial de aquífero livre, formado por uma camada impermeável ou semipermeável de extensão limitada, situada entre a superfície freática e o nível do terreno.

Nos aquíferos confinados em que a pressão existente é superior à pressão atmosférica, quando da perfuração dos poços, observa-se uma ascensão rápida da água até a estabilização numa determinada posição, fenômeno conhecido como artesianismo. De acordo com a posição topográfica da boca do poço, considera-se que os poços artesianos surgentes ou jorrantes são aqueles em que

a água ascende a uma superfície superior à superfície do terreno e os poços artesianos simplesmente, são aqueles em que a água não ultrapassa esta superfície. A posição de estabilização da água nos poços indica uma superfície virtual que representa o nível de pressão hidrostática do aquífero, que é conhecida como superfície potenciométrica (Feitosa, 1997).

Vale ressaltar que a classificação acima pode ter variações, dependendo das condições locais de cada unidade aquífera. Uma mesma formação geológica pode passar de um aquífero confinado não drenante, num local específico, para um aquífero confinado drenante, em função das variações laterais na condutividade hidráulica da camada confinante, podendo atingir as condições de aquífero livre na zona de recarga, conforme Figura 3.3

A magnitude e a direção das infiltrações verticais ou drenanças são determinadas pelas elevações das superfícies potenciométricas de cada um dos aquíferos, assim, os limites entre eles, confinados ou livres podem mudar com o tempo se as superfícies potenciométricas forem alteradas (Feitosa,1997).

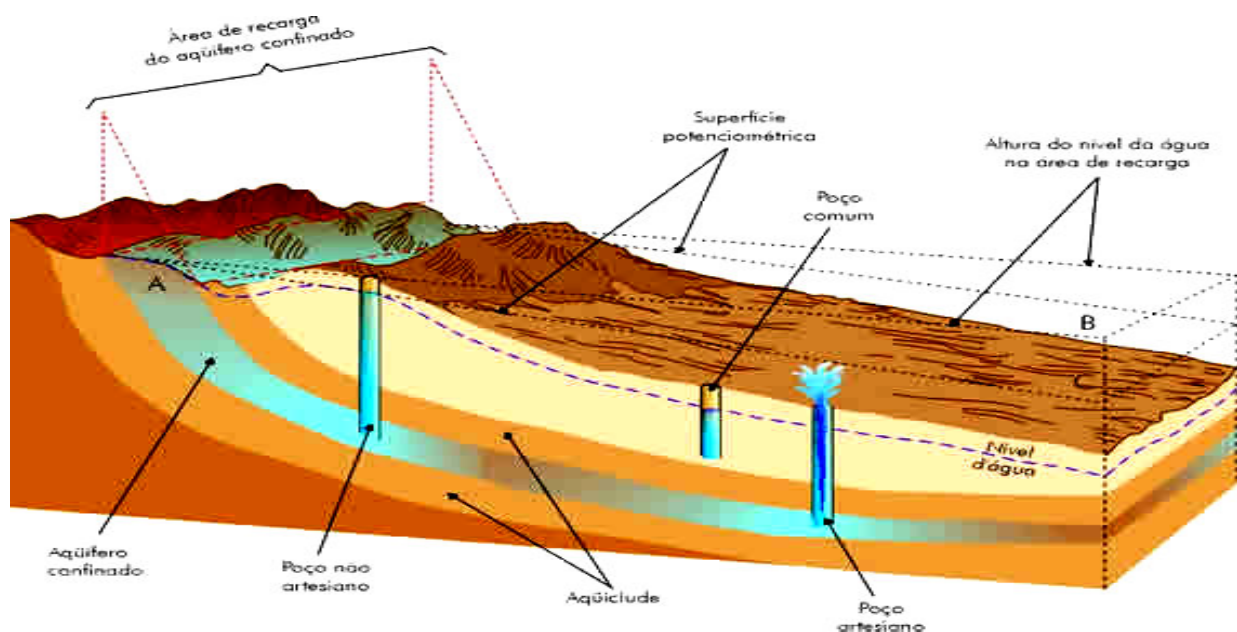


Figura 3.3: Aquíferos (Teixeira *et al.*, 2000).

Quanto às características litológicas e porosidade podem ser:

- Aqüífero Poroso ou sedimentar (intergranular): São aqueles formados por rochas sedimentares consolidadas, sedimentos inconsolidados ou solos arenosos, onde a circulação da água se faz por entre os poros e espaços entre eles (interstícios) com granulação variada de areia, silte, argila e cascalho. O movimento da água subterrânea em meio poroso pode ser muito complexo tendo em vista o aspecto microscópico do sistema, pois depende da irregularidade dos poros e canalículos por onde a água deve passar. Apresentam uma particularidade com relação à porosidade homogeneamente distribuída, permitindo que a água flua para qualquer direção, em função tão somente dos diferenciais de pressão hidrostática. Propriedade conhecida como isotropia.

- Aqüífero Fissural ou Fraturado: São aqueles formados por rochas ígneas e metamórficas ou cristalinas, duras e maciças, onde a circulação da água se dá por meio das fraturas, fissuras ou fendas e falhas que foram formadas (abertas) por movimentos tectônicos, tais como granitos, gnaisses, basalto, gabros e filões de quartzo. São rochas com capacidade de armazenamento relacionadas à quantidade de fraturas, suas aberturas e intercomunicação, permitindo a infiltração e o fluxo da água. As rochas cristalinas apresentam baixo grau de porosidade e o escoamento pela matriz é praticamente nulo, fazendo com que as descontinuidades representem papel fundamental no escoamento. Poços perfurados nessas rochas apresentam vazão menor, sendo que a capacidade da produtividade explotável dependerá do poço interceptar fraturas capazes de conduzir a água, ou seja, a água só pode fluir onde houver fraturas, que quase sempre tendem a orientações preferenciais. São ditos, portanto aqüíferos anisotrópicos.

- Aqüíferos cársticos ou de condutos (Karst): São formados por rochas calcáreas ou carbonáticas, onde a circulação da água se dá pelas fraturas ou descontinuidades (diáclases) que resultam da dissolução do carbonato pela água. Essas fraturas ou aberturas podem atingir grandes dimensões, criando nesses

casos rios subterrâneos. São aquíferos heterogêneos, descontínuos, com águas duras, com fluxo em canais. As rochas são calcários, dolomitos e mármore.

Quanto ao regime de exploração de águas de aquíferos, Feitosa (1997) apresenta também uma classificação baseada no comportamento evolutivo do aquífero, quando está sofrendo processo de bombeamento.

Pode ser de regime permanente e transitório. Isso representa que ao iniciar o bombeamento de um poço, em qualquer tipo de aquífero, ocorre um rebaixamento progressivo, no espaço e no tempo, no nível de água ou do nível de pressões, formando um cone de rebaixamento em torno do poço bombeado.

Inicialmente, a água extraída é proveniente apenas do armazenamento do aquífero, sendo observado um contínuo rebaixamento da superfície piezométrica ou freática. Mas quando esse rebaixamento evolui progressivamente com o tempo, é denominado regime transitório.

Com a continuação do bombeamento, o cone de rebaixamento pode atingir massas de águas superficiais ou provocar drenança a partir de outros aquíferos, passando a existir uma contribuição de uma fonte externa ao sistema. Então a água bombeada passa a ser proveniente não somente da fração armazenada, mas de uma composição onde parte sairá do aquífero e parte da fonte externa, até igualar-se, ocorrendo uma estabilização do cone de rebaixamento. Este componente é denominado regime permanente e estacionário.

Quanto ao reabastecimento de aquíferos, é importante esclarecer o que significa a expressão zona de recarga e descarga, já que toda a exploração depende destes conceitos. A zona de recarga de um aquífero compreende área de abastecimento do mesmo, que pode ser direta ou indireta. Já o escoamento de parte da água do aquífero ocorre na zona de descarga.

Segundo Borghetti, Boscardin Borghetti & Rosa Filho (2004), podem ser :

- Zona de Recarga direta: é onde as águas da chuva infiltram-se diretamente no aquífero, através de áreas de afloramento, de zonas de fraturas e fissuras de rochas sobrejacentes. A recarga é sempre direta nos aquíferos livres e nos confinados. O reabastecimento ocorre preferencialmente onde a formação que armazena a água aflora à superfície.

- Zona de recarga Indireta: O reabastecimento do aquífero se dá a partir da drenagem (filtração vertical) superficial das águas e do fluxo subterrâneo indireto, ao longo da área confinante sobrejacente, nas áreas em que a superfície potenciométrica favorece os fluxos descendentes.
- Zona de descarga: é aquela por onde emergem as águas do sistema, alimentando os rios, lagos e jorrando com pressão por poços artesianos.

3.2.2 PROPRIEDADES DE AQÜÍFEROS

A capacidade de um aquífero armazenar e transmitir água, depende das propriedades da água como densidade, viscosidade e compressibilidade e das propriedades do meio poroso e do meio fraturado, sendo as mais importantes, a porosidade, a transmissividade ou condutividade hidráulica e o coeficiente de armazenamento. Essas propriedades são responsáveis por todo o comportamento do aquífero.

a) Porosidade

Popp (1998) apresenta porosidade em sua definição mais simples, como a quantidade de vazios de uma rocha que pode ser calculada pela equação 9:

$$p = \frac{\text{volume de vazios}}{\text{volume total da rocha}} \cdot 100 \quad (9)$$

É a capacidade que o solo ou rocha tem de armazenar água; sendo, portanto utilizado para designar os espaços vazios ou poros existentes no interior dos diferentes tipos de materiais (Azevedo & Albuquerque, 1998). Segundo Custódio & Llamas (1983), a porosidade depende do tamanho dos grãos.

Para Karmann (2003), a porosidade é uma propriedade física que pode ser definida pela relação entre o volume de poros e o volume total de um certo material. Há dois tipos de porosidade: primária e secundária. A porosidade primária é gerada juntamente com o sedimento ou rocha, sendo caracterizada nas rochas sedimentares pelos espaços entre os grãos. Já a porosidade secundária,

desenvolve-se após a formação das rochas ígneas, metamórficas e sedimentares, por fraturamento e falhas durante sua deformação.

De acordo com a porosidade é comum a classificação dos meios por onde a água circula, como meios porosos, meios fraturados e rochas solúveis. Em meios porosos, correspondem materiais de porosidade granular ou de interstícios, sendo representados por solos e sedimentos. Já em meios fraturados compreendem as rochas mais compactadas que permitem a circulação da água apenas por fraturas ou falhas, portanto menor porosidade. Rochas solúveis estão representadas pelas carbonáticas e calcáreas.

b) Permeabilidade

Outro fator determinante da disponibilidade de água subterrânea não é a quantidade de água armazenada e sim a sua capacidade de permitir o fluxo em seus poros ou espaços vazios, denominada permeabilidade. Portanto, segundo Karmann (2003), permeabilidade é a propriedade dos materiais de conduzirem água e depende do tamanho dos poros e da conexão existente entre eles. Em decorrência, o estudo da porosidade compreende também o de permeabilidade, assim como a condutividade hidráulica, discutida a seguir.

c) Condutividade Hidráulica e a Lei de Darcy

A condutividade hidráulica é uma propriedade que foi desenvolvida a partir de experimentos e definições decorrentes de Henry Darcy, engenheiro hidráulico com expressiva importância na hidrologia. Seus experimentos eram voltados ao escoamento de água e fluidos em geral através de meios porosos e com utilização de manômetros, resultando na Lei de Darcy, em 1856.

Apesar da Lei de Darcy ser uma importante ferramenta para a hidrologia superficial, é também referência na determinação de fluxo para águas subterrâneas, já que seus experimentos conduziram às definições relacionadas a condutividade hidráulica e suas variantes.

Condutividade hidráulica é o parâmetro que permite quantificar a capacidade dos materiais em transmitir água em função da inclinação do nível freático.

Pode-se dizer que é uma característica intrínseca do material. Uma formação geológica com porosidade e condutividade hidráulica relativamente favorável ao armazenamento e à circulação da água subterrânea é um verdadeiro aquífero, que tem como função principal transmitir água para ser captada como recurso hídrico (López-Vera, 2006).

Uma observação importante está ligada à anisotropia e heterogeneidade dos meios naturais, que também são consideradas nas propriedades físicas dos meios.

A homogeneidade acontece em um meio em que a condutividade hidráulica não varia de um ponto a outro. E o meio é isotrópico quando a condutividade hidráulica não varia para cada ponto, qualquer que seja a direção considerada. (Cabral, 1997). Apesar de muitas vezes considerar-se um aquífero como homogêneo e isotrópico, pela dificuldade de determinar dados mais precisos em relação à condutividade hidráulica, na verdade, é mais comum a anisotropia. Portanto, a anisotropia é quando a condutividade hidráulica é diferente para cada uma das direções dos eixos coordenados e a heterogeneidade por apresentar condutividades diferentes.

A condutividade hidráulica varia no tempo e no espaço dentro de uma formação geológica (heterogeneidade), mas também varia de acordo com a direção na qual é medida em qualquer ponto da formação (anisotropia). (López-Vera, 2006).

d) Transmissividade

Segundo Azevedo & Albuquerque (1998), transmissividade é um parâmetro que avalia a capacidade de transmissão de água pelo meio, através de toda sua espessura saturada, ou ainda segundo López-Vera (2006) a vazão que se filtra através da franja vertical do terreno e a altura de zona saturada em uma temperatura próxima a 20 °C.

Valores de transmissividade são tão variáveis quanto à condutividade hidráulica. Para López-Vera (2006), bons aquíferos para captação, apresentam em geral valores maiores que 1300 m³ por dia.

e) Piezometria e redes de Fluxo

Nível piezométrico compreende a carga hidráulica. Para medir o nível de água em laboratório utiliza-se manômetro, mas para trabalhos em campo, o instrumento é o piezômetro (sonda) ou em alguns casos, como em águas subterrâneas, utilizam-se vários piezômetros.

A profundidade do nível piezométrico se mede a partir de uma determinada referência em relação a um ponto fixo. Para conhecer o nível piezométrico é preciso conhecer a cota de referência em relação a um ponto fixo como o nível do mar. Para tanto, é necessário conhecer uma nivelção topográfica. Em geral, o nível piezométrico médio de um aquífero, em um longo período, é constante, exceto pela ação do homem (López-Vera, 2006).

Para detectar oscilações em níveis piezométricos é necessário uma rede de monitoramento que cubra toda uma região, com vários piezômetros e que possam levantar dados por um longo período, possibilitando um levantamento de dados históricos para a real avaliação de possível rebaixamento. Não há como identificar os problemas sem levar em conta alguns fatores como: extração de água subterrânea acima do limite de exploração e variações de recarga por flutuação nas precipitações e o aspecto de sazonalidade, pois a recarga origina uma elevação no nível de água que pode chegar até os lugares de descarga, dando origem ao rebaixamento que se mantém por um período seguinte até nova recarga.

f) Escoamento Subterrâneo em Meios Fraturados – Hidrodinâmica

Em meios fraturados, o fluxo da água de percolação é um estudo complexo e depende principalmente das fraturas e falhas, além da própria geologia da região. Através de algumas propriedades, procura-se elucidar caminhos investigativos que permitam um maior entendimento sobre esse fluxo.

Em rochas cristalinas, a porosidade e permeabilidade são propriedades totalmente dependentes das fraturas e descontinuidades das rochas. Em geral apresentam baixo grau de porosidade e permeabilidade e são as fraturas e

descontinuidades das rochas fatores determinantes no fluxo da água. Descontinuidades são aqui entendidas como toda e qualquer estrutura que corta o maciço, englobando diáclases, juntas, fraturas, falhas, tornando-o descontínuo, heterogêneo e anisotrópico, conforme visto anteriormente. (Azevedo & Albuquerque, 1998)

As descontinuidades presentes são conhecidas a partir dos tipos litológicos da região, pois as descontinuidades estão ligadas à sua gênese e aos esforços a que estes tiveram submetidos durante a evolução geológica.

A perspectiva de utilização de tecnologias mais avançadas principalmente na área de geoprocessamento, permitindo mapeamento de fraturas na locação de poços pode reduzir os índices de ausência de um conhecimento destes meios, possibilitando um maior aproveitamento desse tipo de aquífero.

Um dado importante a ressaltar está relacionado aos efeitos de rebaixamento do nível de água subterrânea em meios fraturados.

Em um determinado ponto no interior de um maciço, a água contida em poros ou em fissuras está sempre submetida à pressão que atua sobre as partículas do esqueleto sólido suportando a carga do solo ou rocha que se encontra acima do referido ponto. Se a pressão ou o conteúdo de água neste ponto for reduzido por meio de bombeamento ou drenagem, ocorre uma redução no “apoio” proporcionado pelo fluido às camadas sobrejacentes (pressões neutras) com conseqüente aumento da carga sobre a parte sólida (pressões efetivas). Esse aumento de carga, pode provocar deformação, envolvendo deslocamentos relativos, deformação e quebra de partículas, podendo ocasionar variação no volume, adensamento do solo podendo gerar movimentos descendentes verticais na superfície do terreno, podendo atingir dezenas de centímetros ou metros. (Azevedo & Albuquerque, 1998)

O poço ao perfurar o aquífero, permite a ascensão da água pelo princípio de vasos comunicantes, e a água jorra na tentativa de atingir uma altura da zona de recarga. Devido à perda de carga hidráulica ao longo do fluxo há um rebaixamento no nível de água no poço em relação ao nível da água no poço em relação ao nível da água da zona de recarga (Karmann, 2003).

Todo bombeamento de um poço pode causar alguma descida nos níveis de um aquífero. Caso a extração seja limitada, o nível de água se equilibrará em função do balanço entre a extração e a recarga. No caso em que a extração é maior do que a capacidade de reposição de água no aquífero, o nível hidráulico continuará caindo ao longo dos anos e poderá comprometer seriamente o recurso subterrâneo (Hirata, 2003).

Parafraseando Borghetti, Boscardin Borghetti & Rosa Filho (2004), um aquífero é um sistema hidrogeológico com capacidade volumétrica expressiva, taxas de recargas e tempo de renovação que possibilitam poços com vazões entre centenas até 1000 m³/h, surgente em alguns pontos, como acontece no Aquífero Guarani, mas que apresenta particularidades quanto ao balanço hídrico e comportamento hidráulico.

3.2.3 GEOLOGIA E GEOMORFOLOGIA DE AQUÍFEROS FRATURADOS

Em um sistema geológico, a natureza e a distribuição de aquíferos são controlados por fatores já mencionados, como litologia, estrutura e estratigrafia das formações geológicas.

Quando se relaciona a água e sua composição química e mineralógica ao aspecto geológico por onde ela percola, há uma importância direta das rochas nesta relação. O termo rocha, segundo Madureira Filho (2003), é usado para descrever uma associação de minerais que, por diversos fatores geológicos, ficam intimamente unidos e cuja importância está relacionada aos minerais de sua composição. Por definição do mesmo autor, as rochas são produtos consolidados resultantes da união natural de minerais.

Um conceito importante fornecido por Costa (1997) está relacionado à fissura, ou seja, representa o resultado de uma deformação ruptural sofrida por uma rocha, quando submetida a esforços tensionais de naturezas diversas. A ruptura sem deslocamento dos blocos afetados é denominada de fissura, fratura, fenda, junta ou diáclase, enquanto a deformação ruptural que acarreta

deslocamento de um ou dois blocos afetados, é designada por falha ou diáclase. A fissura elementar é como um único indivíduo dentro do maciço rochoso.

A litologia trata da composição mineral, da distribuição de tamanho de grãos e do grau de compactação dos sedimentos ou rochas que compõe o arcabouço geológico. (Manoel Filho, 1997).

Para o melhor entendimento da hidrogeologia dos aquíferos fissurais é importante entender alguns conceitos geológicos que estão associados ao entendimento da hidrodinâmica da água entre as rochas e principalmente entre as suas composições.

As rochas são compostas de minerais e estes são elementos ou compostos químicos com composição definida dentro de certos limites, cristalizados e formados por processos geológicos dos mais diversos, na terra (Madureira Filho, 2003). A origem dos minerais, depende dos componentes químicos e também dos fatores associados ao ambiente de formação como temperatura, pressão, profundidade, e outros. Minerais que se originam na subsuperfície da Terra são geralmente diferentes daqueles formados na superfície.

Um efeito importante quando se menciona a relação rocha e água, é que a composição mineralógica da rocha em vias de alteração modifica o pH das soluções percolantes em função das reações químicas que ocorrem. (Toledo *et al.*, 2003).

Uma explicação plausível, segundo os autores para a presença de minerais portadores de elementos alcalinos e alcalino-terrosos se dá pela instalação de um pH mais alcalino nas águas que os percolam, enquanto minerais sem estes elementos, geram condições de pH mais ácidos.

Sendo assim, o pH é sempre um forte indicativo para análises mineralógicas de rochas, sendo um indicativo do tempo de contato das soluções com os grãos minerais e podendo variar dentro do perfil, de acordo com os minerais presentes. A boa circulação das soluções leva a uma homogeneização do pH. Assim, nas partes onde a alteração dos minerais ou rochas se processa há mais tempo, a circulação das águas é mais intensa e o pH mais homogêneo. Onde há zonas mais profundas, alteração mais incipiente, menos descontinuidades, restringindo a

circulação das águas, a variação do pH das soluções é muito maior, diferindo de um ponto ao outro, em função do contato com um ou outro mineral (Toledo *et al.*, 2003).

Devido às reações químicas que a rocha sofre, ela se desfaz em partículas menores e também de diferentes minerais e fragmentos e há perda de substâncias solúveis, o que produz novos materiais. O produto final da decomposição sobre as rochas são denominados de alteração de solo ou rigolito.

a) Constituição Litológica

Dependendo das rochas e suas composições, são observados os fatores de permeabilidade, porosidade, mineralização e capacidade de exploração. Rochas como micaxistos são potenciais de armazenamento, apresentando grandes vazões, seguidas pelos gnaisses, migmatitos e granitos, em ordem decrescente (Costa, 1997).

A relação entre o tipo de rocha e os volumes de água acumulados em suas fraturas não é casual, pois a intensidade de fraturamento é maior em rochas de orientação planar, além da característica favorável de fraturamento. Em função da salinidade, os micaxistos foram as que apresentaram maior grau de salinização, seguidos de migmatitos, granitos e gnaisses.

Quanto mais resistente é a rocha, menor a intensidade de fraturamento, mas, maior a abertura de fraturas. A orientação das rochas influencia muito na sua potencialidade hídrica. Rochas orientadas (micaxistos) desenvolvem-se mais planos de fraturamento do que naquelas que não são orientadas (granito). A granulação dos cristais também exerce influência. Quanto maiores e mais desenvolvidos (pegmatito), mais quebradiça é a rocha, enquanto nas de granulação fina (granito) a resistência ao cisalhamento é maior (Costa, 1997).

Uma outra condição litológica favorável é a do contato entre granito e gnaiss. Considerando os principais tipos de rochas cristalinas (ígneas), cristalofílicas (metamórficas orientadas) e cornubianíticas (metamórficas não orientadas), a relação decrescente de potencialidade (condições de armazenamento em suas fraturas) é a que se segue: pegmatito, gnaisses e

migmatitos seguidos de quartzitos, micaxistos e calcários cristalinos(mármore), granitos e doritos,sienitos e gabros e migmatitos homogêneo, ardósias e filitos.

b) Estruturas geológicas

A análise estrutural que interessa à hidrogeologia diz respeito ao fraturamento das rochas e em segundo plano ao dobramento (fraturamento associado ao dobramento).

Para Costa (1997), através da análise de influências que determinam as características das rochas em suas deformações e rupturas, e levando-se em conta as propriedades litológicas, composição mineralógica e tipo de textura, constata-se que:

- o comportamento estrutural de uma rocha ao ser tensionada, depende das propriedades existentes entre os minerais de diferentes resistências;
- minerais granulares e isentos de planos de clivagem, como quartzo, são mais resistentes ao cisalhamento;
- quanto mais fina a textura de uma rocha, mais resistentes, pois há menor influência dos planos de clivagem dos cristais mais desenvolvidos, por exemplo, os feldspatos (minerais muito abundantes);
- rochas pouco ou não orientadas, com predomínio de minerais resistentes, apresentam baixa frequência de rupturas, portanto menos propensos às fraturas.

Em rochas metamórficas orientadas, observa-se que quanto mais baixo o grau de metamorfismo, menor a resistência ao cisalhamento e mais elevada é a energia de deformação acumulada, aumentando a intensidade de ruptura por cisalhamento.

Com relação à classificação das rochas, podem ser ígneas ou magmáticas, sedimentares e metamórficas. O trabalho em questão irá abordar especificamente as ígneas e metamórficas pois estão relacionadas com a região de estudo.

Segundo López-Vera (2006), rochas ígneas e metamórficas são aquelas que se originam no interior da litosfera terrestre devido fundamentalmente a dois fatores físicos: temperatura e pressão. Estas representam aproximadamente 80% de todas as rochas da crosta terrestre.

Frasca & Sartori (1998) definiam rochas metamórficas como aquelas derivadas de outras preexistentes, que no decorrer dos processos geológicos, sofreram mudanças mineralógicas, químicas e estruturais, decorrentes de alterações físicas como temperatura e pressão e químicas, impostas em profundidades abaixo das zonas superficiais.

Segundo Popp (1998), quando os minerais originais transformam-se por reações mútuas ou por modificações do sistema cristalização em novos minerais, e a rocha passa a ter nova composição mineralógica, com novas características de ordem estrutural e textural, e em estado sólido; não passando por fusão, ocorreu o metamorfismo. Essas novas rochas formadas são denominadas metamórficas.

Quando há alterações, geram instabilidade e conseqüentemente, as reações metamórficas mais intensas implicam no aparecimento de novos minerais que retomam o equilíbrio estável dos componentes das rochas nas novas condições.

Exemplos típicos de rochas metamórficas são os gnaisses e migmatitos. Segundo Szabó (2003) as rochas gnáissicas desenvolvem a orientação dos feldspatos e quartzo que são seus constituintes principais. Em migmatitos, as estruturas gnáissicas originadas de rochas graníticas são designados ortognaisses, onde o prefixo orto significa rochas metamórficas de protolito (origem) ígnea. Mas, podem também ter origem do metamorfismo progressivo de micaxistos, quando são ricos em quartzo e podem conter granada, sianita e alguns arenitos feldspáticos.

Os gnaisses são rochas muito comuns de granulação mais grosseiras e duras e apresentam orientação muito nítida dos minerais presentes, os quais por vezes se agrupam em bandas ou faixas alternadas em tons claros e escuros. Os migmatitos têm o mesmo aspecto dos gnaisses (Popp, 1998).

3.2.4 EXPLOTAÇÃO DE AQÜÍFEROS

Segundo Manoel Filho (1979), as águas subterrâneas encontradas nos sistemas aquíferos são águas armazenadas que se acumularam durante anos e

se encontram em condições naturais de equilíbrio, governadas por um mecanismo de recarga e descarga.

A capacidade de um aquífero em transmitir, armazenar e fornecer água é dependente da porosidade e da permeabilidade da rocha. O clima na zona de recarga vai controlar os volumes ingressados de água no aquífero através do balanço hídrico.

Sob condições naturais, as maiores taxas de recarga acontecem em áreas bem arborizadas e em aquíferos livres. Em terrenos acidentados, sem coberturas vegetais e sujeito à ocupação indevida do solo, a recarga torna-se muito limitada e ocorre mais lentamente (Hirata, 2003).

Segundo Borghetti, Boscardin Borghetti & Rosa Filho (2004), um aquífero apresenta uma reserva permanente de água e uma reserva ativa ou reguladora que são continuamente abastecidas pelas águas meteóricas infiltradas e de outras fontes subterrâneas. Para se determinar a disponibilidade de água de um aquífero para uso, é necessário definir as suas reservas, ou seja, a quantidade de água armazenada no substrato rochoso ou no sedimento passível de ser utilizado

Para Hirata (2003), Borghetti, Boscardin Borghetti & Rosa Filho (2004) e a escola francesa citada por Costa (1997), um dos aspectos mais controvertidos da hidrogeologia é o da conceituação, definição e a avaliação das reservas de aquíferos e recursos exploráveis, que os autores classificam em :

- Reservas permanentes: constituem águas acumuladas que não variam em função de precipitação e permite exploração por vários anos. É o volume total de água que pode ser extraído usando técnicas convencionais.
- Reservas reguladoras ou dinâmicas: correspondem à quantidade de água armazenada no aquífero devido à recarga natural dependendo do ritmo interanual ou sazonal das precipitações, além da água infiltrada artificialmente. Compreendem o próprio volume de recarga do aquífero.
- Reservas exploráveis: Constituem a quantidade máxima de água que pode ser explorada sem riscos para o manancial, ou seja, uma fração de 25 a 75% da reserva reguladora, entendendo-se que extrações maiores que esta comprometeria o recurso.

A reserva hidrogeológica explotável são volumes de água que podem ser economicamente extraídos, sem provocar exaustão ou degradação do aquífero como meio de armazenamento. Estes recursos podem variar segundo condições hidrogeológicas da região, do efeito das explorações sobre regime de fluxo de água, da disposição e concepção das obras de captação e da evolução dos equipamentos de exploração (CETESB, 2004).

Os maiores estudos e discussões estão justamente nesta reserva explotável, onde Meinzer (1920) apud Costa (1979) definiu como vazão explotável, em inglês *safe yield*, como a vazão do aquífero que pode manter-se permanentemente, proporcionando água suficiente para o ser humano. Já Manoel Filho (1979) mencionou que nem toda água pode ser extraída das formações aquíferas em que se encontram e o volume explotável de um determinado aquífero é uma decisão a ser determinada como parte de um sistema de gestão.

Há controvérsias quanto à disponibilidade explotável, principalmente quanto aos limites que devam ser considerados para que se defina uma quantidade disponível e com segurança de sustentabilidade. Segundo Rebouças (2004), a resposta clássica a pergunta sobre a reserva explotável seria àquela igual às taxas de recarga, como limite superior, mas a experiência demonstra que a importância reguladora do aquífero depende fundamentalmente do nível de gerenciamento integrado que é desenvolvido em toda a bacia.

Costa (1979), afirmou que após vários estudos sob condições naturais, antes de qualquer perfuração, os aquíferos se encontram em equilíbrio dinâmico, no qual recarga e descarga também natural se reequilibram sempre após períodos de tempo. Quando há uma perturbação a este equilíbrio, havendo redução de armazenamento de aquífero, um novo equilíbrio será restabelecido quando cessarem as perdas do armazenamento ou quando houver uma reposição natural, ou seja a própria recarga, ou a diminuição da descarga, ou uma combinação destes fatores. Qualquer alteração acima deste processo natural pode gerar um desequilíbrio dinâmico no processo.

No caso de uma exploração por um longo período de tempo, proveniente de extração de poços, a descarga natural tem pouca ou quase nenhuma participação

na descarga de poços, não sendo portanto conveniente considerá-la vazão explotável. Diante disso, na exploração por poços, enquanto a evolução do cone de depressão não induzir um aumento de recarga natural ou uma diminuição de descarga natural, toda a água extraída pelo bombeamento será aquela do armazenamento e um novo equilíbrio não será atingido, podendo provocar um contínuo rebaixamento da superfície piezométrica (Costa, 1979).

Segundo Custódio & Llamas (1983), há efeitos indesejáveis provocados por exploração de águas subterrâneas sem a gestão adequada, e que podem ser considerados segundo as áreas envolvidas:

- Hidrológica: que exceda a recarga média anual, levando em conta que com muita freqüência, um incremento no bombeamento necessita de um aumento na recarga;
- Econômica: que os níveis piezométricos desçam abaixo da profundidade econômica do bombeamento;
- Qualidade: que se permita entrada de água de qualidade indesejável;
- Legal: que afetem direitos de outros usuários em decorrência de esgotamentos ou redução sensível de descarga de base de rios ou de poços pré-existentes;
- Agrícolas: aquíferos freáticos com nível pouco profundo, que não desça o suficiente para danificar a vegetação local.

Quando a extração de água do aquífero supera a recarga em períodos muito prolongados, ou quando o bombeamento está concentrado em uma pequena zona, ocorre a superexploração, ou seja, a retirada da água do aquífero se dá em quantidades maiores que a sua reposição, acarretando desequilíbrios no balanço entre as entradas (recargas) e saídas (descargas naturais ou extrações). Devido ao grande armazenamento do aquífero, este pode ser, durante períodos específicos, explorado em volumes maiores que a sua recarga sem problemas, desde que isso ocorra de forma estudada e planejada (Hirata, 2003).

Qualquer bombeamento de poço, complementa o autor, causa um rebaixamento nos níveis dos aquíferos. Quando esta extração é limitada, o fluxo se equilibrará em função do balanço dinâmico natural entre a recarga e descarga.

Entretanto, se a extração for maior do que a capacidade de reposição da água, o nível hidráulico continuará descendo ao longo dos anos, podendo comprometer o armazenamento e conseqüentemente, o recurso subterrâneo.

Estima-se que no Brasil existam pelo menos 400.000 poços sendo explorados (Zoby & Oliveira, 2002). A água subterrânea é intensamente explorada e vêm cada vez mais sendo utilizada para os diversos usos. A disponibilidade hídrica subterrânea e a produtividade é que são determinantes na exploração dos aquíferos. Devido ao crescimento descontrolado da perfuração de poços tubulares e das atividades antrópicas, a questão da gestão da água subterrânea tem ocupado mais destaque nas pesquisas, mas o Brasil ainda apresenta uma deficiência no conhecimento do potencial hídrico existente, bem como dos volumes explotáveis. (CETESB, 2004).

Não há como negar que todo o problema de uma superexploração de aquíferos compromete todo o ecossistema em volta, além de diminuir a capacidade de recuperação e de disponibilidade do mesmo para os diversos usos. Em muitos lugares no mundo, soluções são buscadas através de legislações ambientais que coíbam este tipo de ação. No Brasil, há legislação, mas os órgãos gestores ainda não se comunicam devidamente para que a perfuração de poços seja controlada, que haja inspeção nos tipos de captação de águas de fontes e mananciais e principalmente que haja um sistema de gestão que estabeleça o nível explotável.

3.2.5 GESTÃO PARA A PROTEÇÃO E SUSTENTABILIDADE DOS AQUÍFEROS

O monitoramento de águas subterrâneas, até pouco tempo, era focado no controle da qualidade das águas. A partir de evidências locais e regionais de poluição de aquíferos é que se verificou a importância de um monitoramento de águas subterrâneas focado na sua proteção, sobretudo na prevenção da contaminação. Começaram-se então estudos de uso e ocupação do solo, identificação de vulnerabilidade de aquíferos, disponibilidades do manancial em

função do tempo e de exploração para evitar desperdícios e rebaixamentos excessivos da zona piezométrica (Mesquita *et al.*, 2001).

Em áreas urbanas sem rede de esgoto, onde o lançamento de águas servidas se dá pela infiltração através de fossas e tanques sépticos, é grande o risco de contaminação das águas subterrâneas com bactérias e vírus patogênicos, nitratos, altas concentrações de sais e até solventes orgânicos. A disposição de resíduos sólidos urbanos, os vazamentos de tanques de combustíveis e a instalação de cemitérios são outros exemplos de atividades que, mal planejadas e não controladas, podem contaminar o solo e conseqüentemente as águas subterrâneas (Mestrinho, 2002).

Um aquífero permite circulação e armazenamento de água em seus poros ou fendas, sendo, portanto, exposto e passível de contaminação e poluição. A poluição caracteriza-se mais pelos efeitos ecológicos, que produzem transformações ao meio ambiente, enquanto a contaminação não tem sentido ecológico, mas sim relacionado ao manejo e/ou utilização da água contida em determinado aquífero (Mesquita *et al.*, 2001).

O termo vulnerabilidade de um aquífero é definido como a facilidade ou dificuldade que um específico estrato geológico apresenta à poluição. É aplicado para representar a caracterização intrínseca que determina a sensibilidade de uma parte do aquífero a ser adversamente afetado por uma carga poluente imposta (Foster & Hirata, 1988). Esta carga pode variar com o tempo, porém a vulnerabilidade natural de aquífero é praticamente fixa.

A vulnerabilidade é função da inacessibilidade hidráulica, da zona saturada, da penetração de contaminantes e da capacidade de retenção física e reações químicas com contaminantes nos estratos da zona não saturada (CPRM, 1999). Baseado nesses critérios, a vulnerabilidade pode ser classificada tomando os seguintes parâmetros:

- Profundidade do nível freático
- Tipo de ocorrência da água subterrânea (confinado, semiconfinado, livre e surgente)

- Características litológicas e graus de consolidação dos estratos acima da zona não saturada.

Os aquíferos apresentam graus de vulnerabilidade natural variando de baixa a alta, sendo que as áreas de maior preocupação são as zonas de fraturamento recobertas por manto de intemperismo pouco espesso. As obras de engenharia e atividades agrícolas deverão ser analisadas quanto ao grau de alteração das condições do solo e que não permitam o acesso à zona saturada de penetração intencional ou acidental de contaminantes nos aquíferos.

Há três situações distintas, em que ocupações de terreno devem ser levadas em conta, para diminuir o grau de vulnerabilidade às contaminações, que são, áreas onde as atividades já estão instaladas (fontes potenciais existentes); áreas onde já se conhece a contaminação do aquífero (fontes herdadas) e áreas onde as atividades serão instaladas (fontes futuras). Em cada um dos casos, a gestão dos órgãos responsáveis, terá um papel fundamental, uma vez que conhecendo as atividades que oferecem maiores perigos de contaminação, ou seja, interação entre vulnerabilidade e carga contaminante potencial, poderá restringir ou estabelecer um critério de zonificação da área de ocupação.

Para a gestão sustentável de um aquífero, é necessário um levantamento de campo, para identificar e mapear as principais atividades potencialmente poluentes como: postos de gasolina, serviços, cemitérios, poços profundos, oficinas, despejos de resíduos sólidos, despejos orgânicos sem tratamento, ocupação urbana, possibilitando uma melhor definição de área de proteção nas zonas de recarga. Quanto à infiltração, é importante avaliar as condições de disposição das matérias-primas utilizadas nos processos industriais e o destino dos efluentes gerados pelas comunidades, para possibilitar o controle efetivo dessas fontes contaminantes, estabelecendo normas restritivas, principalmente nas áreas a montante dos parques e próximas às zonas de recarga e das fontes.

Há necessidade de uma legislação que regulamente o uso das águas subterrâneas nas proximidades dos parques das águas, evitando desta forma, a superexploração dos aquíferos, bem como contemplar o destino dos poços desativados, que deverão ser cimentados para evitar introdução intencional ou

acidental de contaminantes nos aquíferos. Por outro lado, a diversidade das atividades, do crescimento desordenado da área urbana, além da instalação de indústria diversificada, postos de gasolina e outras atividades, poderão gerar problemas quando sua localização ocorrer em áreas de maior risco como as bacias a montante dos parques, devido à possibilidade de acidentes ambientais com rejeitos e efluentes poluidores. É recomendável pensar na preservação das fontes através do gerenciamento integrado de todo o território municipal, com prioridade na preservação imediata dessas bacias (CPRM, 1999).

Portanto, segundo Hirata (2003), a chave para o sucesso de qualquer programa de manejo e proteção de aquíferos carece da participação da sociedade civil, além da integração entre os órgãos gestores principalmente o ambiental, e o contaminador. Um programa de proteção eficiente permite o uso racional e sustentável da maior reserva de água doce da Terra, em termos qualitativos e quantitativos.

3.3 FUNDAMENTOS DE HIDROGEOQUÍMICA

Segundo Mestrinho (2006), a hidrogeoquímica é uma ciência que relaciona a química da água aos processos físicos, químicos e microbiológicos e reações no ambiente geoquímico, tendo como objetivo principal explicar a origem e os comportamentos dos constituintes presentes nos fluxos subterrâneos, pois tudo que ocorre nas zonas hídras em subsuperfície ou nos aquíferos são fatores determinantes de características qualitativas das águas subterrâneas.

O estudo hidrogeoquímico tem por finalidade identificar e quantificar as principais propriedades e constituintes químicos das águas subterrâneas procurando estabelecer uma relação global com o meio por onde ela percola.

Do ponto de vista químico, as águas naturais não são simplesmente moléculas de água (H_2O), mas sim constituídas de diversas substâncias nela dissolvidas que a tornam com particularidades e propriedades especiais. A água é o solvente mais abundante na natureza, sendo capaz de incorporar grandes

quantidades de constituintes ao entrar em contato com os minerais dos solos e rochas por onde ela circula.

A composição química das águas subterrâneas via de regra, é reflexo da rocha por onde ela percola. Um sistema aquífero contém, além da água, fases minerais, gasosas, microrganismos, cuja interação depende de inúmeras variáveis, como seu ambiente geográfico, composição mineralógica e tipo de cimento, tempo de residência, entre outras (Barison, 2003).

A compreensão de todos os processos que envolvem a água subterrânea, desde a sua hidrodinâmica interna, até as reações entre os diversos tipos de estados de agregação e os processos envolvidos nesta complexa dinâmica passa a ser de fundamental importância para nortear um programa de monitoramento, que envolve o controle sistemático da qualidade natural das águas e dos problemas de contaminação. Tanto que aprofundar estudos em geoquímica das águas permite relacionar a dissolução de minerais, evolução química das águas e transporte de contaminantes no fluxo, que apesar de complexa e ainda embrionária no mundo, tem tido evolução significativa dos últimos anos (Mestrinho, 2006).

Segundo Szikszay (1993), falar em composição química da água, é muito mais abrangente do que apenas verificar sua potabilidade ou vulnerabilidade à contaminação. É uma ferramenta de apoio às outras áreas de pesquisa, como por exemplo, pesquisas geológicas: correlação água/litologia ou mineralogia do aquífero, ou da zona saturada; formação de novos minerais a partir de soluções, prospecção para o petróleo, previsão de terremotos (variação de ^{222}Rn nas águas subterrâneas), idade comparativa das rochas em que as águas circulam, entre outros.

3.3.1 PRINCIPAIS PROPRIEDADES DA ÁGUA

A água é uma substância com muitas particularidades principalmente no tocante às suas propriedades. Segundo Mestrinho (2006), esta singularidade começa na estrutura da molécula, em que átomos de hidrogênio estão unidos por

átomos de oxigênio por ligação covalente. A diferença de eletronegatividade gera uma molécula polar. Na água líquida, bem como no gelo, as moléculas estão unidas por pontes de hidrogênio, forças eletrostáticas que determinam uma série de propriedades, como baixo ponto de fusão e de ebulição, menor densidade na forma sólida, maior constante dielétrica e tudo isto ainda como um ponto mais importante de ser excelente solvente de compostos iônicos e um grande agente de intemperismo químico.

As propriedades da água influem na sua interação com o meio e controlam sua composição química. Entre suas propriedades únicas podem ser listadas algumas essenciais à vida como: (Mestrinho, 2006)

- Ser um líquido incompressível;
- Ter propriedades físico-químicas especiais como solvente;
- Ter propriedades eletroquímicas;
- Ter grande capacidade calorífica;
- Ter capacidade de expansão quando congela (início 4 °C), permitindo que o gelo flutue;
- Ter a propriedade de mover-se e assim modelar a paisagem e o clima.

A água é uma substância quimicamente muito ativa, com grande facilidade de dissolver e reagir com outras substâncias, sendo estas em forma molecular ou iônica, porém em águas subterrâneas, estas últimas são as mais freqüentes.

Algumas das propriedades físicas e físico-químicas das águas subterrâneas, segundo Pedrosa (2002), podem ser:

a) Temperatura: a amplitude térmica das águas subterrâneas em geral é baixa, isto é, não é influenciada pelas mudanças atmosféricas, exceto os aquíferos freáticos pouco profundos. Em profundidades sofrem pelo grau geotérmico local (em média 1 °C a cada 30 metros). Em regiões vulcânicas ou de falhamentos profundos, águas aquecidas podem aflorar na superfície dando origem às fontes termais. A medida de temperatura deve ser feita sempre no local da amostragem, com termômetro ou sensor apropriado, e de forma a assegurar que a amostra seja representativa do aquífero e não do poço ou reservatório.

b) Cor: a cor é consequência de substâncias dissolvidas na água e provenientes principalmente da lixiviação da matéria orgânica. Quando a água é pura, e em grandes volumes, apresenta uma cor ligeiramente azulada. Quando rica em ferro, é arroxeadada, em manganês é negra e rica em ácidos húmicos é amarelada. Geralmente para ser potável, a água não deve apresentar cor de nenhuma intensidade. A medida da cor é feita por comparação com soluções padrão de cloroplatinato de potássio (K_2PtCl_6) e cloreto de cobalto ($CoCl_2 \cdot 6H_2O$) em tubos de Nessler próprios para comparação visual. Aparelhos com discos de vidro com cores correspondentes aos padrões são também utilizados nas medidas. A unidade padrão de cor corresponde àquela produzida por 1 mg/L de Pt na forma K_2PtCl_6 . Segundo a Organização Mundial da saúde, OMS, o índice máximo permitido deve ser 20 mgPt / L.

c) Odor e sabor: São duas sensações que se manifestam conjuntamente. O odor e sabor dependem muitas vezes dos gases nela dissolvidos. Em geral as águas são desprovidas de odor, mas algumas águas minerais possuidoras de gás sulfídrico (H_2S), podem exalar cheiro de “ovo podre”. Da mesma maneira, águas que percolam matérias orgânicas em decomposição podem apresentar ácido sulfídrico. O sabor depende do teor e do tipo de sais dissolvidos além de outras substâncias em suspensão. Existem casos em que águas com elevado Sólidos Totais Dissolvidos (STD) tem melhor sabor que uma água com baixo STD, pois às vezes alguns sais dissolvidos exercem mais influência sobre o sabor de uma água, como acontece muitas vezes nas águas minerais.

d) Turbidez: é a medida da dificuldade de um feixe de luz atravessar uma determinada quantidade de água. A turbidez é causada por matérias sólidas em suspensão (silte, argila, matéria orgânica, colóides, e outros). Os valores são expressos em Unidade Nefelométrica de Turbidez (UNT). O valor de turbidez segundo a OMS (Organização Mundial da Saúde), permitido para águas potáveis é de no máximo 5 UNT, sendo que águas subterrâneas normalmente não apresentam problemas de excesso de turbidez pelo processo de sub-superfície em que existem. Em alguns casos de águas ricas em ferro, podem apresentar

uma elevação de sua turbidez em contato com oxigênio do ar. Mede-se o valor de turbidez através de turbidímetro.

e) Sólidos em Suspensão : Correspondem à carga sólida em suspensão e que pode ser separada por simples filtração ou mesmo decantação. As águas subterrâneas em geral não apresentam sólidos em suspensão. Se algum poço apresentar água com significativo teor de Sólidos em Suspensão pode significar um mau dimensionamento do filtro ou do pré-filtro. Em sistemas fissurais ou cársticos, as fendas podem permitir alguma passagem de partículas muito finas como silte ou argila, aumentando assim o conteúdo de sólidos em suspensão.

Quanto às propriedades iônicas podem ser subdivididas em:

a) Condutividade Elétrica (CE): é a medida da facilidade de uma água conduzir corrente elétrica e está diretamente ligada à quantidade de íons presentes pelo teor de sais dissolvidos. Há uma relação de proporcionalidade entre o teor de sais dissolvidos e a condutividade elétrica, permitindo teoricamente estimar o teor de sais pela medida de condutividade de uma água, ou seja, quando a condutividade é conhecida o seu teor salino é aproximadamente dois terços desse valor. A unidade é Mho, inverso de Ohm, unidade de resistência elétrica. Os valores da condutividade são referidos para água subterrânea ao milionésimo de Mho/cm ou seja microMho/cm ($\mu\text{Mho/cm}$) ou micro Siemens por cm ($\mu\text{S/cm}$) e a uma temperatura padrão de 25°C. A condutividade aumenta com aumento da temperatura, sendo portanto importante anotar a temperatura de referência da água amostrada. Os condutivímetros atuais já fazem a correção da temperatura.

b) Dureza: definida como poder de consumo de sabão por determinada área ou a capacidade da água de neutralizar o sabão pelo efeito do cálcio, magnésio ou outros elementos como ferro, manganês, cobre, bário, etc. Em geral utiliza-se cálcio e magnésio para definir dureza em teores de carbonato de cálcio. Dureza pode ser expressa em dureza temporária, permanente ou total, sendo a Dureza total, a soma das outras duas. A dureza é expressa em miligrama por litro mg/L ou em miliequivalente por litro meq/L da concentração em CaCO_3 .

c) Alcalinidade: é a medida total das substâncias presentes numa água, capazes de neutralizar ácidos, ou seja, as quantidades de substâncias presentes numa água e que atuam como tampão. Se numa água quimicamente neutra (pH=7,0) for adicionada pequena quantidade de ácido fraco, seu pH mudará instantaneamente. Em águas subterrâneas a alcalinidade é devido principalmente aos carbonatos e bicarbonatos e, secundariamente, aos íons hidróxidos, silicatos, boratos, fosfatos, e amônia. A alcalinidade total é a soma da alcalinidade produzida por todos estes íons presentes numa água. Águas que percolam granitos e gnaisses, possuem poços minerais que contribuem para a alcalinidade das águas subterrâneas. A alcalinidade total de uma água é expressa em mg/L de CaCO_3 .

d) pH: é a medida da concentração hidrogeniônica, ou seja, dos íons H^+ na água. O balanço dos íons hidrogênio e hidroxila (OH^-) determina a acidez ou alcalinidade de uma água. Na água quimicamente pura os íons H^+ estão em equilíbrio com os íons OH^- e seu pH é neutro, ou seja, igual a 7,0. Os principais fatores que determinam o pH da água são o gás carbônico dissolvido e a alcalinidade. O pH das águas subterrâneas varia geralmente entre 5,5 a 8,5 . A medida de pH é com pHmetro portátil (precisão de 0,1 a 0,2) e deve ser realizada também no local de amostragem, uma vez que no laboratório, os valores são alterados em geral para valores mais altos, em função da fuga de gases, oxidações e/ ou reduções e variações de temperatura a que estão sujeitas as amostras durante a coleta, armazenamento e transporte.

e) Resíduo Seco (RS): é o peso dos sais resultantes da evaporação de um litro de água após filtragem dos sólidos em suspensão. Os resultados são expressos em mg/L. Em uma análise química, a soma de cátions, ânions e colóides subtraídos de metade do bicarbonato presente, deve ser aproximadamente igual ao do resíduo seco, segundo a expressão:

$$\sum \text{cátions} + \sum \text{ânions} + \sum \text{colóides} - \frac{1}{2} \text{mol HCO}_3^- \approx \text{RS}$$

f) Sólidos Totais Dissolvidos : é a soma dos teores de todos os constituintes minerais presentes na água. Representa a concentração de todo material dissolvido na água, volátil ou não. Em geral os valores de Sólidos totais dissolvidos (STD) são um pouco maiores que resíduo seco (RS), em função do bicarbonato (HCO_3^-) que em altas temperatura ($> 100^\circ\text{C}$) se decompõe em parte como carbonatos (CO_3^{2-}) e em parte com gás carbônico (CO_2), que se volatiliza e evapora da amostra. Teoricamente a medida de STD pode ser estimada como resíduo seco mais meio mol de bicarbonato em mg/L, conforme a expressão:

$$\text{STD} \approx \text{RS} + \frac{1}{2}\text{mol HCO}_3^-$$

3.3.2 O AMBIENTE HIDROGEOQUÍMICO

Os estudos hidrogeoquímicos normalmente se baseiam nas águas subterrâneas individualmente, não pensando no conjunto o qual ela representa, tomando como base o ciclo hidrológico e todas as interações, reações e processos existentes nos três níveis. Na realidade, para um estudo mais completo sobre a hidroquímica que envolve as águas subterrâneas deve-se levar em conta o ciclo hidrogeoquímico que ocorre nos domínios litogênicos, biogênicos e climáticos (Mestrinho, 2006).

Observa-se que a química da água subterrânea, inicialmente depende do fator atmosférico, que tem a interferência na infiltração da água no solo e as reações biogeoquímicas, entre as fases sólida e gasosa na zona não saturada e após as interações água-rocha e as características existentes na zona saturada. Um ponto fundamental para o conhecimento da qualidade das águas subterrâneas passa pelo entendimento de todos os processos, considerando a geoquímica das águas naturais, bem como os problemas de contaminação que podem existir.

As principais reações e processos que compõem todo este universo serão resumidos posteriormente conforme os autores: Mestrinho (2005), Fetter (1970), Szikszay (1993).

a) Dissolução dos Gases

A água no seu percurso está em contato não somente com as rochas, mas também com gases. Na zona de infiltração (com $P = 1 \text{ atm}$), o equilíbrio entre o gás dissolvido e o gás da atmosfera imediatamente se realiza. Os gases que primeiramente entram em contato com a água são: N_2 , Ar , O_2 , H_2 , CO_2 , H_2S , NH_3 e CH_4 .

A dissolução do oxigênio e do gás carbônico é de particular importância, pois a transferência de gases dos solos na água subterrânea influi na qualidade da água. Em geral, as quantidades de Oxigênio Dissolvido (OD) nas águas subterrâneas são baixas, devido ao consumo pelos microrganismos e reações de oxidação de ferro, enxofre e manganês. Em sistemas de recarga local, a infiltração da água meteórica pode gerar condições aeróbicas em maiores profundidades, quando a permeabilidade hidráulica do meio permite rápida circulação da água.

Já o CO_2 tem diversas origens, como a partir do ar atmosférico, do solo, proveniente dos ataques de calcários, de origem metamórfica ou magmática. Sua quantidade pode variar desde a superfície até as zonas mais profundas, modificando a alcalinidade e agressividade da água. As fontes mais expressivas de CO_2 nas águas estão relacionadas às reações químicas e biológicas no solo, à dissolução dos carbonatos e aos fenômenos de origem magmática e metamórfica das águas juvenis. No solo a produção é máxima na parte superior, uma vez que é onde se encontram a maior quantidade de matéria orgânica e microrganismos. O CO_2 predomina em águas mais ácidas, pois na sua dissolução produz H^+ , diminuindo o pH, assim como está presente também em algumas águas termais, vulcânicas ou contaminadas.

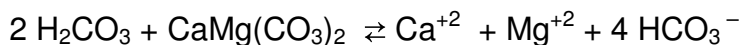
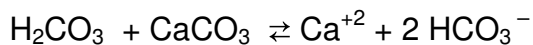
b) Reações de Ácidos e Bases

São reações que tem efeito significativo sobre os valores de pH. A água ácida, em geral com $\text{pH} < 5,7$ (Mestrinho, 2006), aumenta o ataque químico dos minerais e a mobilidade dos elementos nas zonas não saturadas e saturadas. Já no caso de pH básico, ou seja, $\text{pH} > 7,0$ há uma maior produção de precipitação

de hidróxidos e diminui a mobilidade dos elementos associados. A decomposição da matéria orgânica do solo, que dá lugar aos ácidos orgânicos que se dissociam em íons carboxilas (COOH^-) e H^+ , podem diminuir o pH da água de infiltração.

As reações de dissolução dos carbonatos, silicatos e aluminossilicatos são reações de ácido-base, que resultam no aumento da concentração de cátions, da alcalinidade e do pH das águas subterrâneas.

A dissolução do CO_2 na água, produzindo íons hidrogênio H^+ e bicarbonato (HCO_3^-), exerce um efeito tampão no meio e pode levar à neutralização de águas ácidas de depósitos de sulfetos em contato com rochas calcárias. Quando o ácido carbônico H_2CO_3 reage com calcita e dolomita, libera Ca^{+2} , Mg^{+2} e HCO_3^- , como mostra a equação:



c) Solubilidade e Precipitação

O contato entre a água e a rocha causa a solubilização dos componentes como também a precipitação dos mesmos nas cavidades das rochas. Os processos principais são a dissolução e a hidrólise. O ataque da água ou a solubilização aumenta com a presença de ácidos orgânicos e inorgânicos e também com o aumento da temperatura e tempo de residência da água no meio, ou diminui pelo efeito do íon comum.

O grau de solubilidade da substância mineral determina a natureza dos íons predominantes nas águas subterrâneas em contato.

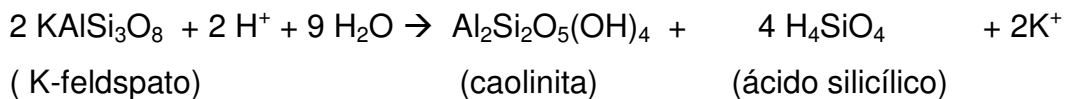
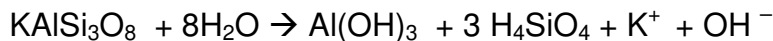
O ataque químico se dá por dissolução dos componentes existentes nas rochas. A hidratação, que é a penetração da água no sistema estrutural dos cristais, é também um fenômeno de alteração realizado por ácidos. Ácidos como ácido carbônico (H_2CO_3), nítrico (HNO_3), ácido nitroso (HNO_2), ácido sulfúrico (H_2SO_4) e ácidos orgânicos têm grande importância na formação das soluções.

Outra forma de ataque químico é decorrente da geração de ácidos em meio aquoso.

O gás carbônico na água proveniente do solo, tem origem quase totalmente da respiração dos organismos e da decomposição da matéria orgânica, que em contato com a água forma o ácido carbônico. O ácido nítrico e nitroso são oriundos de processos de nitrificação ou fixação de nitrogênio do ar por bactérias. O ácido sulfúrico origina-se da oxidação dos sulfetos e os ácidos orgânicos são produzidos durante o crescimento das plantas e libertados depois da decomposição da matéria orgânica.

Na dissolução, os mais importantes sais solúveis que ocorrem em quantidades razoáveis nas rochas são os carbonatos, sulfatos, cloretos, portanto os íons mais importantes encontrados são Ca^{+2} , Mg^{+2} , Na^{+1} , Cl^{-1} , SO_4^{-2} , HCO_3^{-1} .

A hidrólise é a principal reação submersa que interage mineral e a água e consiste da desintegração do mineral sob influência dos íons H^+ e OH^- . Um exemplo comum é a hidrólise de feldspato alcalino cujo produto é o ácido silícico e hidróxido de alumínio ou ácido silicílico e mineral de argila, com a geração do argilomineral caolinita :



A hidrólise ocorre mais efetivamente à temperatura elevada, com pH e potencial de óxido-redução baixos.

A precipitação de espécies ocorre por saturação da solução, oxidação e mudanças no pH e Eh (potencial redox) no ambiente hidrogeoquímico. Com o aumento do pH, os principais ânions presentes nas águas (Cl^- , OH^- , CO_3^{-2} , SO_4^{-2}) podem precipitar como cloretos, hidróxidos, carbonatos e sulfatos, removendo alguns cátions das águas.

A velocidade das reações de dissolução e precipitação de minerais pode ocorrer em dias ou milhares de anos. As reações que ocorrem entre os gases dissolvidos e a água são tão rápidas que podem ser consideradas em equilíbrio

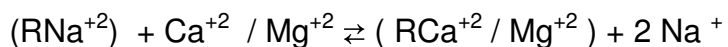
com o sistema de fluxo subterrâneo. A cinética destas reações é muitas vezes de difícil previsão devido aos vários fatores envolvidos. Em geral, a velocidade das reações na água varia com as características ambientais hidrogeoquímicas e muitas vezes com a introdução de poluentes. As propriedades hidrogeológicas como textura, porosidade, permeabilidade da rocha influenciam no tempo de residência da água, interferindo nos processos cinéticos.

d) Adsorção e Troca Iônica

Muitos minerais e substâncias orgânicas em contato com a água subterrânea, são capazes de atrair moléculas de água ou íons por processos de adsorção, que podem ser adsorção física através de atração eletrostática e adsorção química, ou seja, reação química entre o íon absorvido e a superfície sólida de absorção. O fenômeno pode ser descrito por :



Durante o processo, o íon adsorvido por um mineral pode trocar sua posição com outro íon na água, preservando a estequiometria do mineral. O processo se denomina troca iônica ou de cátions, quando a espécie é um cátion. Os íons Ca^{+2} e Mg^{+2} presentes na água podem trocar-se por Na^{+} de argilas, como exemplificado nas reações abaixo:

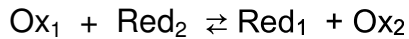


O processo inverso ocorre quando uma água apresenta alta concentração de sódio e circula pela argila com alta concentração de cálcio, onde perde Na^{+} e ganha Ca^{+2} .

A troca iônica não depende somente do material, mas do tamanho de suas partículas. Quanto maior a superfície de contato entre a água e as substâncias, maior é a troca. Depende também da natureza dos cátions. Fixação mais energética ocorre quando estão menos hidratados. Os íons bivalentes fixam-se mais que íons monovalentes. Outro fator importante além da superfície de contato é o tempo de contato entre a água e rocha e a temperatura.

e) Reações de Oxidação e Redução

São reações que envolvem transferência de elétrons, e muitas são catalisadas por microrganismos, principalmente bactérias, que determinam a especiação química do carbono, nitrogênio, oxigênio, enxofre, ferro e manganês. Durante este tipo de reação há uma troca de valência. A reação pode ser representada por:



A evolução do processo de redox depende do fluxo de elétrons no meio, avaliado pelo valor do pE ou do Eh (potencial de redox). O (Eh) é relativamente mais positivo no meio oxidante (aeróbico) e mais negativo no redutor (meio anaeróbico). Mudanças nas condições de Eh (potencial de redução ou de oxidação) e pH no ambiente hidrogeoquímico afetam a solubilidade, precipitação e mobilidade de muitos metais. O ferro é um grande exemplo de reações de oxido-redução em águas subterrâneas. Em sistemas de águas subterrâneas na faixa de pH entre 5 a 9 e em condições aeróbicas (> Eh), o hidróxido de ferro $\text{Fe}(\text{OH})_3$ é a espécie mais estável predominante; e em águas anaeróbicas (< Eh) predomina o íon Fe^{+2} solúvel, e quando a água é bombeada para a superfície, o meio oxidante promove a precipitação do $\text{Fe}(\text{OH})_3$. O Fe^{+3} só está presente em águas naturais muito ácidas com $\text{pH} < 3$, que são raras.

f) Processos Biogeoquímicos

Os aquíferos contêm microrganismos que influenciam direta ou indiretamente a qualidade da água à medida que utilizam sólidos suspensos e dissolvidos em seus metabolismos e depois liberam produtos dos mesmos para as águas.

O metabolismo microbiano é de grande importância na qualidade da água subterrânea. Sulfatos, enxofre e tiosulfatos no solo podem se oxidar sem ajuda microbiana, mas a oxidação por processos orgânicos se processa muito mais rapidamente.

Um dos fatores mais importantes do meio é a presença ou ausência de oxigênio. Organismos simples como as bactérias usam oxigênio ligado às

moléculas orgânicas complexas ou inorgânicas (especialmente sulfatos e nitratos). Outro grupo (os aeróbicos) requerem oxigênio livre.

Além de compostos de carbono, outros nutrientes para os microrganismos são os compostos de nitrogênio (NH_3), fosfatos, nitratos e sulfatos. O nitrato pode se acumular num sistema de fluxo local, rico em fertilizantes de nitrogênio. Em ambientes anaeróbicos, as bactérias estimulam a reação de desnitrificação ou redução de nitrato para nitrito ou amônia. A atividade microbiana depende da presença dos nutrientes, do pH, Eh, conteúdo de sais, temperatura, oxigênio e permeabilidade do aquífero.

Pesquisas sobre a velocidade de reações e processos físico-químico-biogeoquímicos no meio aquoso são raras, pois o estudo da cinética dessas reações junto aos demais fatores envolvidos, torna o estudo difícil de se concluir.

g) Interações Água-Rocha

O intemperismo químico reúne o conjunto de interações entre as fases sólidas minerais das rochas e solos com a água meteórica, através dos processos químicos de hidrólise, precipitação, dissolução, reações de oxirredução, ácido-base, e outras já mencionadas, transformando-os em minerais secundários, polímeros orgânicos, minerais primários residuais e os íons solúveis que serão transportados pela água. A natureza e a quantidade destes produtos dependem das condições do ambiente hidrogeoquímico existente como a temperatura, o pH, o Eh, a atividade biológica, drenagem, o meio oxidante e redutor, e outros.

A composição da água é reflexo da rocha por onde circula. Como os silicatos, carbonatos, sulfatos e cloretos são os principais minerais formadores das rochas, os íons mais abundantes nas águas são: Ca^{+2} , Mg^{+2} , Na^{+1} , K^{+} , SO_4^{-2} , Cl^{-} e HCO_3^{-} . Estes podem ter diferentes destinos durante os processo de infiltração, como cálcio e magnésio podem precipitar ou serem absorvidos, o sódio deslocar o cálcio, o carbonato e bicarbonato precipitarem como carbonato de cálcio e carbonato de magnésio, mas os processos que acontecem determinam a composição da água que se formará constituída de determinados íons maiores e menores. O nitrogênio na forma de amônia pode ser retido pelas argilas, mas

como nitrato, apresenta alta mobilidade, estabilidade em ambiente aeróbico e risco à saúde humana, sendo considerado um contaminante.

As características litológicas do meio aquífero influem de forma considerável na qualidade química da água subterrânea. Os silicatos das rochas cristalinas são relativamente mais resistentes ao intemperismo o que os diferencia das rochas sedimentares. Ainda que a química das águas subterrâneas depende principalmente do tipo de rocha por onde circula, água associada a uma mesma formação geológica pode apresentar características diferentes, em função do clima e das zonas de recarga.

3.3.3 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS ÁGUAS NO FLUXO SUBTERRÂNEO

Segundo Mestrinho (2006a), ao longo do fluxo, a água subterrânea pode sofrer mudanças na sua composição, tendo ou não interferências de ações antrópicas. Desde a área de recarga até a descarga, a composição da água pode sofrer alterações decorrentes da dissolução de minerais, mudanças na mineralogia no aquífero, condições de redox, infiltração de outras águas, misturas de águas por drenança, reações químicas durante o transporte.

De acordo com a concentração, Mestrinho (2006a), ressalta que os constituintes das águas subterrâneas se dividem em íons maiores (> 5 mg/L) e íons menores (0,01 a 5,0 mg/L), os elementos traços (< 0,01 mg/L), e, pode acontecer ocasionalmente de alguns íons menores e traços excederem os maiores como o que acontece em águas que percolam rochas ferromagnesianas, com excesso de ferro, ou quando as substâncias orgânicas estão presentes em águas naturais.

Os constituintes principais são os íons Cl^- , SO_4^{-2} , HCO_3^- , Na^+ , K^+ , Mg^{+2} , e alguns íons NO_3^- , CO_3^- , Fe^{+2} . Algumas substâncias pouco ionizadas, dissolvidas como ácidos, hidróxidos de ferro e sílica coloidal também podem ser encontradas. Entre os gases dissolvidos estão em maior quantidade os CO_2 e O_2 , e dependendo da geologia da região H_2S . Os elementos traços podem ser As, Sb,

Cr, Cu, Ni, Zn, V, Ba, U, Li, os quais podem ser também indicativos de contaminações ou de elementos importantes em águas minerais.

Conforme a tabela abaixo, pode-se constatar as origens de alguns constituintes apresentadas por Mestrinho (2006a), Hitchon (1999) e acrescentados por Custódio & Llamas (1983):

Tabela 3.2 : Origem dos constituintes principais encontrados nas Águas subterrâneas

Constituintes	Origens
Sódio	Sal-gema (NaCl), rochas ígneas que sofrem intemperismo de plagioclásios, feldspatos, anfíbolitos e piroxênios, chuvas, argilas, água de mar, águas paradas ou contaminação
Potássio	Intemperismo de feldspatos alcalinos, mica, muscovita e biotita, argilas, degradação da biomassa
Cálcio	Intemperismo de calcita, aragonita, apatita, plagioclásios, dolomita, argilas
Magnésio	Intemperismo de anfíbolito, piroxênio, dolomita, olivina e biotita, hornblenda, granada, magnesita, alanita, cloreto de magnésio de águas salinas
Cloreto	Água do mar nos sedimentos, águas juvenis e meteóricas, dissolução de evaporitos, atividades vulcânicas, ou poluição
Ferro	Minerais escuros portadores de ferro: magnetita, biotita, pirita, piroxênios, anfíbólios
Fosfato	Matéria orgânica
Enxofre (H_2S , SO_4^{-2} , S^{-2})	Sulfetos (pirita), gipsita e anidrita, sulfatos (gesso), águas juvenis, combustão de carbono e petróleo, águas geotermiais.
Amônia	Matéria orgânica do solo, ambientes nitrogenados, efluentes orgânicos, hidrólise da uréia
Carbonatos e bicarbonatos	Águas meteóricas, dissolução de CO_2 , redução de sulfatos, intemperismo de rochas carbonatadas e de silicatos, vulcanismo
Dióxido de carbono	Águas juvenis (atividades vulcânicas), águas meteóricas, carbonatos, oxidação de piritas, reações bioquímicas

Segundo Mestrinho (2006a), as relações existentes entre a hidroquímica natural e os aspectos ambientais tornam difícil destacar os atores mais importantes nas composições das águas subterrâneas. Mas sabe-se que são vários estes fatores como tempo de residência, a interação água-rocha, fatores climáticos, relevo, vegetação, tudo isto e mais as condições geológicas e

hidrogeológicas existentes compõem a qualidade das águas naturais. Não se pode deixar de mencionar os contaminantes que alteram os efeitos naturais e de difícil remediação.

A tabela a seguir mostra as realções entre os íons traços conforme Mestrinho (2006a)

Tabela 3.3: Origem de Constituintes Inorgânicos

Constituintes	Origem
Bário	Rochas vulcânicas e aluviões
Lítio	Micas, piroxênio e outros, evaporitos, águas juvenis e sedimentares
Flúor	Atividades vulcânicas, água do mar, rochas ígneas e sedimentares
Brometo	Água do mar, fontes termais, depósitos salinos
Iodeto	Depósitos salinos, poços de petróleo
Boro	Depósitos de boratos solúveis em regiões desérticas, rochas vulcânicas
Vanádio	Resíduos fósseis
Nitrato	Matéria orgânica
Ferro	Maioria de solos e rochas. Valores anômalos podem ser derivados de presença de ferro coloidal
Manganês	Maioria dos solos e rochas
Silício	Águas vulcânicas e fontes termais
Radônio (^{222}Rn)	Desintegração do urânio de rochas graníticas

a) Constituintes iônicos principais

De acordo com Mestrinho (2006) até algumas décadas admitia-se que a composição química das águas subterrâneas era constante e não sofria interferência de outras águas. Atualmente compreendeu-se que as águas subterrâneas podem sofrer modificações ao longo do tempo, e que, somente conseguem ser observadas após um longo período, exceto se houver um monitoramento constante destas águas, principalmente em área de vulnerabilidade.

Os constituintes presentes podem sofrer uma infinidade de alterações químicas, físicas e biológicas e os cátions são os que têm maiores possibilidades de sofrerem processos de troca catiônica, precipitação entre outros e em geral são os que se transformam mais do que os ânions.

Para Pedrosa (2002) as águas subterrâneas tendem a ser mais mineralizadas que as águas superficiais, e as quantidades presentes refletem não somente os substratos rochosos percolados, mas também variam de acordo com o comportamento geoquímico dos compostos envolvidos.

Em seguida será dada uma breve descrição das principais características desses íons, baseada fundamentalmente em Custódio & Llamas (1983), Santos (1997), Hltchon (1999) e em Pedrosa (2002).

- *Sódio (Na^+)*: é um elemento químico quase sempre presente. Seus principais minerais fonte (feldspatos plagioclásios) são pouco resistentes aos processos intempéricos, principalmente os químicos. Os sais formados por sódio são muito solúveis. Águas subterrâneas em geral contendo sódio apresentam também fluoreto, no entanto este elemento encontra-se em maior proporção como cloreto de sódio. Nas águas subterrâneas apresenta teor variando de 0,1 a 100 mg/L, sendo que há um enriquecimento gradativo do metal a partir das zonas de recarga. Em geral nos procedimentos gráficos de representação de sódio, é comum representá-lo como soma com potássio. O sódio é o principal responsável pelo aumento da constante de salinidade das águas naturais do ponto de vista catiônico.

- *Potássio (K^+)*: pertence ao mesmo grupo dos metais alcalinos do sódio, mas seu comportamento em processos de solubilização é muito diferente. É um elemento químico abundante na natureza, mas ocorre em pequena quantidade nas águas subterrâneas, pois é facilmente fixado nas argilas e absorvido pelos vegetais. É pouco resistente aos intemperismos físicos e químicos. Nas águas subterrâneas seu teor médio é inferior a 10 mg/L, sendo mais freqüente valores entre 1 a 5 mg/L.

- *Cálcio (Ca^{+2})*: elemento mais abundante existente na maioria das rochas e águas do planeta. Os sais de cálcio possuem moderada a elevada solubilidade, sendo muito comum precipitar como carbonato de cálcio ($CaCO_3$) que é pouco

solúvel em água pura. É um dos principais constituintes da água e o principal, juntamente com magnésio, responsável pela dureza da água. Apresenta-se em geral sob a forma de carbonatos e bicarbonatos, e a sua solubilidade está em função da quantidade de gás carbônico dissolvido. A quantidade de CO_2 dissolvida depende da temperatura e da pressão que são, portanto fatores que vão determinar a solubilidade do bicarbonato de cálcio. O teor de cálcio nas águas subterrâneas varia de forma geral de 10 a 100 mg/L.

- *Magnésio (Mg^{+2})*: apresenta propriedades similares ao cálcio, porém é mais solúvel e mais difícil de precipitar. Quando em solução, tem a tendência a nela permanecer, daí o enriquecimento de seus sais em águas do oceano. Juntamente com o cálcio contribui para a dureza da água. Ocorre em geral na forma de bicarbonato em águas subterrâneas, e ocorre com teores entre 1 a 40 mg/L.

- *Ferro*: pode estar presente em quase todas as águas com baixos teores (<0,3 mg/L) e ocorre sob diversas formas químicas e freqüentemente aparece associado ao manganês. Geralmente é analisado como ferro total em mg/L. Ocorre principalmente sob a forma de Fe^{+3} (hidróxido férrico) podendo ocorrer sob a forma de Fe^{+2} (hidróxido ferroso). O hidróxido ferroso é solúvel, mas o férrico não, afetando fortemente a água. O ferro no estado ferroso é instável na presença do oxigênio do ar, mudando para o estado férrico. Quando a água que os contém é exposta ao oxigênio do ar, os íons ferrosos oxidam-se tornando-os férricos. Águas com alto conteúdo de ferro, ao saírem do poço são incolores, mas ao entrarem em contato com o oxigênio do ar ficam amareladas, o que lhes confere uma aparência nada agradável. Apesar de o organismo humano necessitar de 19 mg de ferro por dia, os padrões de potabilidade exigem que uma água de abastecimento público não ultrapasse os 0,3 mg/L.

- *Manganês (Mn^{+2})*: é um elemento que acompanha o ferro em virtude de seu comportamento geoquímico. Ocorre em teores abaixo de 0,2 mg/L, quase sempre

como óxido de manganês bivalente, que se oxida em presença do ar, dando origem a precipitados negros.

- *Cloretos (Cl⁻):* são muito solúveis em solução, logo dificilmente precipitam. Não oxidam e nem se reduzem em águas naturais. São provenientes da lixiviação de minerais ferromagnesianos de rochas ígneas. A alta solubilidade e o lento movimento das águas no aquífero provocam aumentos gradativos e constantes nos teores de cloretos nas águas subterrâneas na direção do fluxo. Os teores de cloreto devem ser inferiores a 100 mg/L. Formam compostos muito solúveis e tendem a se enriquecer, junto com o sódio, a partir das zonas de recarga das águas subterrâneas. Teores anômalos são indicadores de contaminação.

- *Sulfatos (SO₄⁻²):* são sais moderadamente solúveis, exceto sulfato de estrôncio e de bário. Originam-se da oxidação do enxofre presente nas rochas e da lixiviação de compostos sulfatados. Águas subterrâneas apresentam teores em geral inferiores a 100mg/L, principalmente na forma de SO₄⁻² e HSO₄⁻. Águas subterrâneas com excesso de sulfatos (>400 mg/L) podem causar efeitos laxativos e na presença de Mg⁺² e Na⁺ podem provocar distúrbios gastrointestinais.

- *Bicarbonatos (HCO₃⁻):* estes íons não se oxidam e nem se reduzem em águas naturais, porém precipitam com muita facilidade como bicarbonato de cálcio (CaHCO₃).

- *Carbonatos (CO₃⁻²):* a quantidade relativa de íons carbonatos é função do pH e do conteúdo de gás carbônico. O carbonato somente excederá o bicarbonato quando o pH for igual ou superior a 10.

- *Nitrato (NO₃⁻):* ocorre em pequeno teor. É muito móvel e pode ser removido das camadas superiores do solo para a água. O nitrato representa o estágio final da oxidação da matéria orgânica e teores acima de 5 mg/L podem ser indicativos de contaminação de água subterrânea por atividade humana. O nitrogênio perfaz

cerca de 80% do ar que respiramos e como componente essencial das proteínas é encontrado nas células dos organismos vivos. Nitrogênio pode existir no estado livre como gás e combinado na forma de nitrito, nitrato e amônia. Com exceção de algumas ocorrências como sais evaporíticos, o nitrogênio e seus compostos não são encontrados nas rochas da crosta terrestre. Nitritos e amônia são ausentes, pois são rapidamente convertidos a nitrato pelas bactérias, portanto teores destes indicam contaminação recente. Segundo o padrão da OMS, uma água não deve conter mais do que 10 mg/L de nitrato.

- *Fosfatos* (PO_4^{-3}): o íon fosfato em geral é encontrado em baixas concentrações em águas naturais. Valores maiores que 1,0 mg/L geralmente indicam águas poluídas. A presença de Ca^{+2} limita a concentração do fosfato, mas a ocorrência de CO_2 dissolvido favorece.

3.3.4 ANÁLISE DAS ÁGUAS E SUAS INTERPRETAÇÕES GRÁFICAS

O estudo das análises químicas pode-se valer do uso de representações gráficas e de diagramas que possibilitam realizar comparações entre as várias amostras. Esses gráficos e diagramas ressaltam as relações entre íons principais de uma amostra (Barison, 2003).

a) Tratamento e apresentação dos resultados das análises

Após todos os cuidados necessários com uma amostra desde a sua coleta, transporte e análise, é necessário transformar os resultados analíticos de miligrama por litro (mg/L) para miliequivalente por litro (meq/L), segundo a regra de Stabler (Castany apud Szikszay, 1993)

$$meq/L = \frac{M}{Ma/V} mg/L \quad (10)$$

Onde: M = massa ou concentração do elemento em mg/L

Ma = Massa atômica do elemento

V = valência do elemento

Para validar a análise é preciso calcular o erro correspondente ao equilíbrio iônico da água, ou seja, o peso equivalente de cátions em miliequivalentes por litro (meq/L) deve ser igual ao de ânions. Este erro é calculado a partir da fórmula:

$$Erro (\%) = \frac{\Sigma \text{cátions} - \Sigma \text{ânions}}{\Sigma \text{ânions} + \Sigma \text{cátions}} \cdot 100 \quad (11)$$

b) Representação gráfica das análises

O manejo e o estudo de análises químicas podem ser simplificados através da utilização de gráficos e diagramas, em especial quando se trata de fazer comparações entre várias análises de água em um mesmo ponto em épocas diferentes ou de diferentes lugares. Estes gráficos ou diagramas podem ressaltar relações entre íons de mesma amostra e variações temporais e espaciais existentes. (Santos, 1997)

São várias as representações gráficas para classificação hidroquímica condicionada pela predominância dos íons maiores. Serão apresentadas duas destas: Diagrama de Stiff e Diagrama de Piper.

- **Diagrama de STIFF**

O método gráfico proposto por Stiff (1983) baseia-se na representação por linhas horizontais dispostas à esquerda e à direita de uma linha vertical, que representa o valor zero. Os cátions são plotados à esquerda e os ânions plotados à direita. É empregada a unidade química miliequivalente por litro (meq/L) para a quantificação dos compostos iônicos.

Os pontos gerados no gráfico são interligados por linhas como mostrado no exemplo abaixo, originando um modelo fechado (polígono).

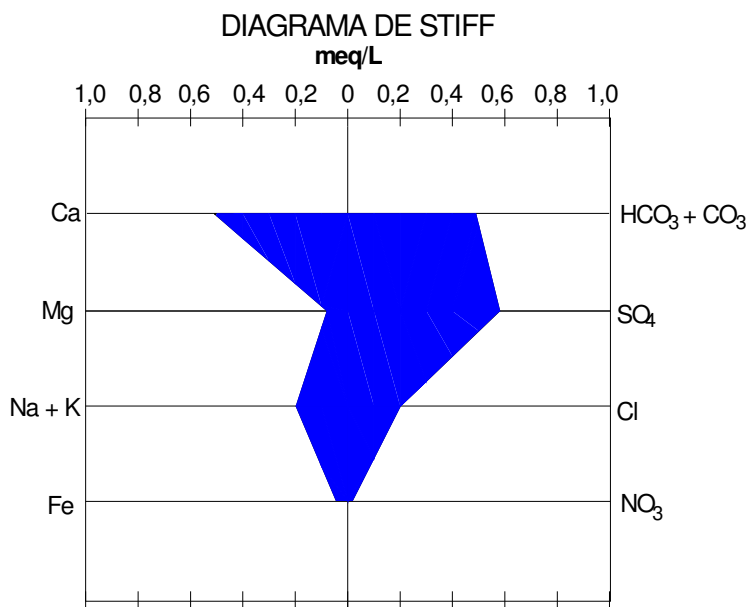


Figura 3.4: Gráfico de STIFF, como exemplo

As variedades de formas e tamanhos nos modelos gerados, correspondem às características de determinadas águas e permitem a classificação e a correlação dos resultados de suas análises químicas. (Stiff, 1983)

O diagrama de STIFF é utilizado juntamente ou em cima de mapas hidrogeológicos.

- **Diagrama de PIPER**

O Diagrama de PIPER, proposto por Piper apud Barison (2003), é um método utilizado para águas naturais, e que apresenta como variáveis, três constituintes cátions ($\text{Na}^+ + \text{K}^+$, Mg^{2+} e Ca^{2+}) e outros três ânions (HCO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} e Cl^-). Assim o caráter químico essencial da água pode ser indicado graficamente através da plotagem em coordenadas trilineares.

Este diagrama combina três diferentes campos para plotagem, sendo dois campos triangulares e menores, situados abaixo, à direita e à esquerda, com escalas de leituras expressas em porcentagem. Dois pontos são marcados, em cada triângulo, e indicam as concentrações relativas dos vários constituintes dissolvidos na amostra de água. O campo central maior é usado para mostrar o caráter químico total da água, através de uma terceira plotagem de ponto, que é a

intersecção obtida pela projeção das plotagens dos cátions e dos ânions. A posição obtida indica a composição relativa da água em termos de pares cátion-ânion, que corresponde aos quatro vértices do campo central.

O campo central maior discrimina distintos tipos químicos de águas: águas bicarbonatadas cálcicas; águas bicarbonatadas sódicas; águas cloretadas sódicas; e águas sulfatadas cálcicas.

O tipo químico catiônico e aniônico predominante pode ser obtido nos dois campos triangulares menores, conforme Figura 3.5:

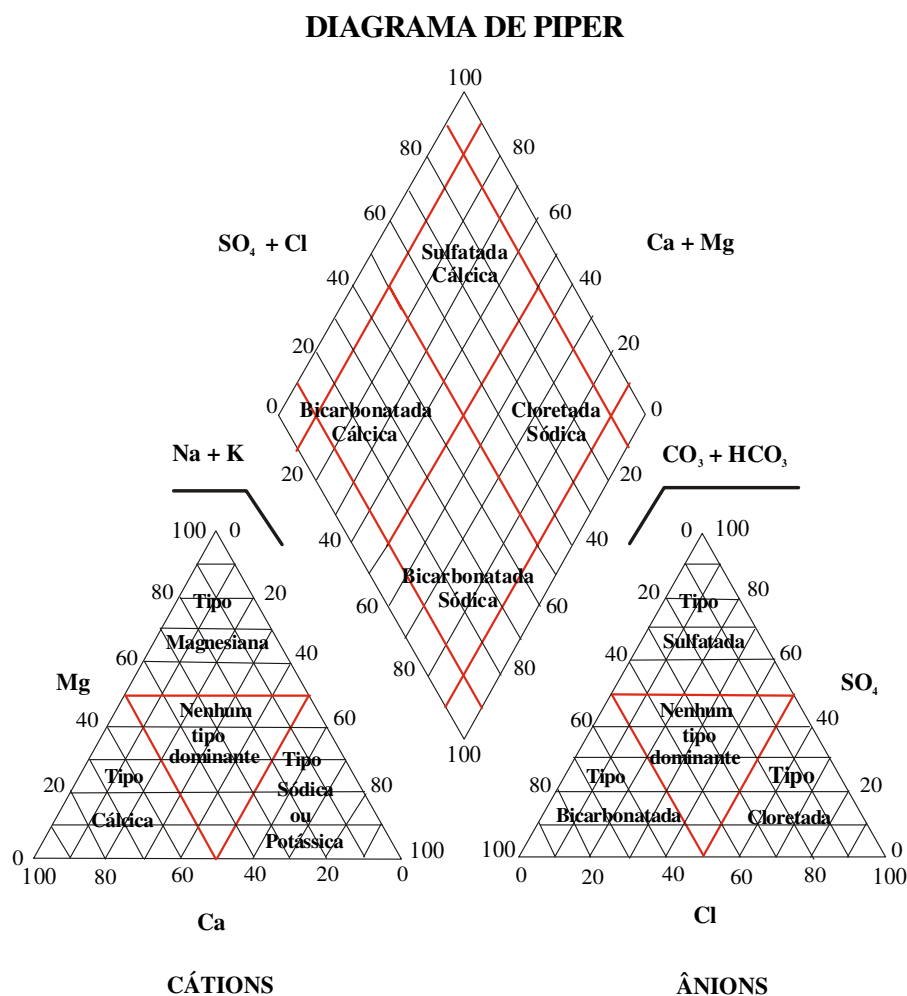


Figura 3.5: Diagrama de Piper (Barison, 2003)

c) Razões iônicas das Águas subterrâneas

As razões iônicas são relações entre os íons dissolvidos na água, que podem indicar o grau de relacionamento da água com o tipo de material percolado, indicando ação de fenômenos modificadores ou indicando uma característica específica da água considerada (Santos, 1997).

Há vários tipos de razões que podem ser estabelecidas, sendo que a escolha depende do objetivo que se quer estudar. É comum designar estas razões em função de índices hidrogeoquímicos.

Para distinção dos aquíferos segundo sua composição química, são necessárias análises dos principais cátions e ânions e comparações das relações entre eles, tais como as razões rMg^{2+}/rCa^{2+} , rSO_4^{2-}/rCl^- , dentre outras.

Custódio & Llamas (1983) descreveram que as razões iônicas mais freqüentes em estudos hidrogeoquímicos são as razões rMg^{2+}/rCa^{2+} e rK^+/rNa^+ .

A razão rMg^{2+}/rCa^{2+} quando os valores são próximos de 1,0, tem-se que há influência de terrenos dolomíticos, e quando os valores são superiores a 1,0, podem indicar a associação de silicatos magnesianos, como a mineralogia dos basaltos.

A razão rK^+/rNa^+ nas águas doces pode estar entre 0,001 e 1, sendo mais freqüente entre 0,004 e 0,3. Devido a fixação preferencial de K^+ no terreno, esta razão é menor na água que na rocha mãe e é tanto menor quanto mais concentrada em sais é a água.

Campos (1987) considerou que a relação rNa^+/rCa^{2+} pode variar muito em caso de trocas de bases. No entanto, as reações de dissolução e precipitação de carbonato de cálcio alteram as relações sem que ocorram trocas de bases.

4 ÁGUAS MINERAIS

Desde a antiguidade o ser humano socorre-se de elementos e substâncias da natureza como determinadas águas, muitas vezes consideradas como sagradas, mas que confundem-se com a própria evolução da humanidade como veículo nas formulações de medicamentos e como fonte de vida e de saúde: as águas minerais. Incontestavelmente as águas classificadas como minerais possuem comprovada ação medicamentosa e terapêutica reconhecida desde há muito tempo (Vaitsman&Vaitsman, 2005).

A utilização de água mineral, originalmente associada a propriedades medicinais, evoluiu para os dias atuais como uma alternativa de garantia para o consumo rotineiro de uma água natural pura, acrescida de propriedades benéficas à saúde atribuídas às características da água e da fonte. A demanda por água mineral vem sendo impulsionada pelo próprio estilo de vida atual, centrado na manutenção da saúde e no consumo de produtos naturais, e até mesmo pela freqüente divulgação de situações que levam ao questionamento da água potável disponibilizada na rede de abastecimento público (IPT, 2005).

Segundo Falcão (1978), admite-se que as águas minerais são aquelas que possuem características físicas ou físico-químicas que as distinguem das águas comuns.

Durante muitos anos a água mineral foi acreditada como fonte de cura natural e em muitos países ainda hoje se divulga as curas termais, como provenientes de fontes de águas minerais. Em quase todo o mundo se propaga a qualidade das águas minerais e a sua vocação terapêutica, onde há indicações de utilização de determinadas águas para certos tipos de enfermidades ou mesmo para melhorias na qualidade de vida e de saúde preventiva. Em países da Europa, onde o uso das águas minerais tem grande valorização, foi criada a ciência Crenologia, que é o estudo e o tratamento através das águas minerais, difundida para o mundo todo (Vaitsman & Vaitsman, 2005).

A inquestionável raridade das águas minerais, eleva as responsabilidades da ciência de conhecê-las e preservá-las e é sobre estas que se tratará este capítulo.

4.1 DEFINIÇÃO E IMPORTÂNCIA

O comprometimento da qualidade das águas superficiais do mundo está direcionando as atenções científicas para a exploração das águas subterrâneas que vêm em ascendente crescimento, uma vez que há regiões onde a água superficial já não atende a necessidade de suprimento da demanda. Com isso, observa-se que o interesse volta-se para a quantidade de água subterrânea disponível, bem como a qualidade destas águas, uma vez que os órgãos gestores não disponibilizam de todas as informações de poços perfurados e principalmente das condições em que isto acontece e com isto volta-se a preocupação às águas subterrâneas especiais que são as águas minerais.

Segundo Pedrosa (2002), águas minerais são águas subterrâneas, com especiais características físicas, físico-químicas, químicas e naturais, com propriedades terapêuticas, e que dependendo de sua composição química, quanto aos sais dissolvidos, podem ser indicadas para um determinado uso.

Durante muito tempo acreditou-se que as águas minerais tinham origens diferentes das águas subterrâneas, mas atualmente compreende-se que ambas tem a mesma origem e participam do ciclo hidrológico e hidrogeológico conforme abordado anteriormente.

As águas minerais foram inicialmente consumidas com finalidades medicinais e por suas ações terapêuticas. Nos últimos 20 anos, foram relatados diversos casos de contaminação química em água potável, devido à formação de compostos orgânicos halogenados durante o tratamento da água, além de problemas com encanamentos antigos, levando as pessoas a utilizar águas engarrafadas como alternativa.

Pode-se dizer que a maior parte da água subterrânea, tem sua origem na superfície. No curso de sua circulação, ela dissolve minerais e a temperatura pode

se elevar pelo gradiente geotérmico. Depois elas emergem acionadas pelo gás e vapor d'água (Szikszay, 1993).

Uma parcela de água subterrânea não tem sua origem explicada através da teoria meteórica, principalmente pelas características físico-químicas das águas minerais, como, por exemplo, as altas temperaturas. Nesses casos, precisa-se pensar na *origem das águas juvenis* que podem ter origem magmática, vulcânica ou a partir de reações químicas na crosta terrestre. A composição química das águas minerais de origem juvenil não depende da rocha de onde surge. Sua concentração de sais e sua temperatura são constantes, do tipo hipertermal, e determinam a origem de gases como o gás carbônico (CO₂), gás sulfídrico (H₂S), nitrogênio (N₂), e dióxido de enxofre (SO₂).

Além dessas duas teorias, há ainda uma que admite que a água mineral possa ter origem mista (meteórica e juvenil), resultante das grandes profundidades de águas dessas duas características. Essas divergências sobre as origens das águas minerais devem diminuir à medida que estudos de datação com radioisótopos, como o ³H (trítium), ¹⁴C (carbono 14) e outros forem mais intensamente aplicados. Estes métodos permitem determinar a origem e, principalmente, estabelecer o tempo de residência e os possíveis trajetos de percolação das águas de recarga, conforme Yoshinaga (1990).

As águas minerais naturais, conhecidas também como mineromedicinais, são soluções complexas, energéticas, com conteúdo coloidal inorgânico, evidente atividade iônica, enorme quantidade de componentes químicos, muitos deles em baixíssimas concentrações (oligominerais), porém não menos ativos, e toda uma série de propriedades físicas, físico-químicas e biológicas (Simões, 1989).

O conceito de águas minerais e de águas potáveis de mesa são aquelas constantes nos artigos 1º e 3º do Código de Águas Minerais, Decreto-Lei nº7.841, de 1945, que define como água mineral, àquela captada artificialmente ou natural, com uma composição química ou propriedades físicas e físico-químicas definidas, que diferem das águas comuns e com características que lhe confirmam ação medicamentosa.

Segundo o referido Código, a ação medicamentosa deverá ser comprovada no local, mediante repetidas observações, estatísticas completas, documentos de ordem clínica e de laboratórios a cargo de médicos Crenologistas e sujeitas à fiscalização e aprovação da comissão Permanente de Crenologia do Departamento Nacional de Produção Mineral, DNPM.

As águas potáveis de mesa são assim chamadas pelo costume de se levar jarras de água potável para a mesa durante as refeições.(Vaitsman & Vaitsman, 2005)

Segundo o Código de Águas Minerais, as Águas Potáveis de Mesa são águas de composição normal provenientes de fontes naturais ou artificialmente captadas que preenchem tão somente as condições de potabilidade para a região. Estas devem ser inodora, insípida e imputrescível, contendo oxigênio para impedir que se torne indigesta. Não deve ser adocicada e nem conter contaminantes de quaisquer natureza que possam causar danos ao organismo.

A água potável de mesa não atende rigorosamente aos critérios exigidos pela legislação para a exploração e consumo da água mineral, mas sua captação deve ser rigorosa conforme as mesmas diretrizes estabelecidas para as fontes hidrominerais. Como não possuem propriedades características quanto à composição, é autorizada pelo DNPM para consumo e em caso de envase deve ser rotulada como “Água Potável de Mesa”.

Quanto à água purificada de sais é um produto elaborado artificialmente com água potável adicionada de determinados sais minerais em quantidades internacionalmente admitidas, podendo ser gaseificada ou não e sua industrialização é autorizada pela ANVISA – Agência de Vigilância Sanitária – Ministério da Saúde, resolução nº309/99, exceto em locais onde existia ou existiu fonte de água mineral (Vaitsman & Vaitsman, 2005).

Segundo o documento PL nº1014/03 que dispõe sobre a Identificação e os Padrões de Qualidade de águas adicionada de sais regulamentado na Câmara de Deputados, em novembro de 2004, ressalta que a água purificada adicionada de sais muitas vezes é vendida como água mineral. Apesar de o rótulo trazer a descrição, poucas são as pessoas que diferenciam e tem consciência sobre os

diferentes tipos de águas engarrafadas. Não se pode deixar de mencionar a diferença enorme entre os dois produtos, uma vez que água purificada adicionada de sais é um produto industrializado, é um alimento como qualquer outro, processado de acordo com determinadas especificações técnicas. A água mineral por sua vez, tem condições biológicas, químicas e físicas providas pela própria natureza, devendo ser retirada diretamente da fonte e envasada sem adição de qualquer substância e sem qualquer tratamento coadjuvantes.

A resolução RDC nº173/06 da ANVISA, adota medidas para garantir mais segurança e qualidade do consumo de água mineral natural e de água natural. É um regulamento Técnico de Boas Práticas para Industrialização e Comercialização de águas minerais, que define água mineral natural como água obtida de fontes naturais ou artificialmente captadas, de origem subterrânea, caracterizada pelo conteúdo definido e constante de sais minerais (composição iônica) e pela presença de oligoelementos e outros constituintes enquanto que a água natural apresenta como diferença apenas os níveis inferiores dos constituintes estabelecidos para a água mineral natural.

O termo água natural conforme estabelecido pela ANVISA, aparentemente tem o mesmo significado de águas potáveis de mesa.

Segundo o IPT (2005), a utilização de água mineral, originalmente associada às propriedades medicinais, atualmente passou a ser alternativa de garantia para o consumo rotineiro de uma água natural pura, acrescida das propriedades benéficas à saúde atribuídas às características da água e da fonte.

Água mineral é uma água natural subterrânea contendo elementos ou compostos químicos dissolvidos em quantidades ou condições que lhe conferem características químicas, físicas e físico-químicas, distintas das outras águas ditas comuns, e como tal, são consideradas possíveis de possuírem propriedades benéficas à saúde mediante ingestão ou utilização em balneários .

Segundo Falcão (1978), numa água mineral estuda-se fundamentalmente sua composição química, os gases dissolvidos, a temperatura, radioatividade, potabilidade, vazão. Sendo a água mineral um verdadeiro eletrólito muito diluído

admite-se que quase toda a totalidade dos sais dissolvidos estejam dissociados e importantes de identificação.

A composição e as características físico-químicas da água, estão associadas principalmente aos constituintes minerais que formam as rochas e solos pelos quais passa. Assim, dependendo da profundidade e do tempo em que se dá o contato da água (de dezenas a milhares de anos) com esses constituintes e caracteres geológicos do substrato, originam-se os diferentes tipos de águas minerais que emergem à superfície naturalmente nas fontes ou que são captadas artificialmente por meio de poços abertos pelo homem. (IPT, 2005)

Como toda e qualquer água, a água mineral faz parte de um sistema global ou do mesmo ciclo hidrológico em que, devido a diferentes e particulares condições climáticas e ambientais do planeta, passa de forma cíclica pelos estados sólido, líquido e gasoso. Em outros termos, a água movimenta-se constantemente na atmosfera e na crosta terrestre, precipitando-se como água de chuva, infiltrando-se para o interior da terra e fluindo como água subterrânea ou escoando em superfície, tendo como destino final o oceano. Neste trajeto, pode alimentar uma lagoa ou um curso de água, além de estar sujeita ao processo de evaporação e precipitação, entre outros e principalmente formar aquíferos de águas minerais, que passam a serem surgentes ou artificialmente captadas.

Segundo Queiroz (2004), a captação das águas minerais e potáveis de mesa se dá por meio de fonte (ou surgência natural) e poço. Ambas as formas, são legalmente autorizadas pelo DNPM para exploração da água subterrânea, seja condicionada à finalidade alimentícia (água mineral, água potável de mesa, água oligomineral), seja destinada à balneoterapia. Para a “surgência” das águas minerais, existem dois tipos de fontes, que podem ser :

- Fontes de Surgência Natural: são aquelas onde as águas subterrâneas por motivos geológicos, surgem espontaneamente no terreno produzindo escoamento superficial a partir do qual é captada. Pela teoria meteórica, as águas de chuva infiltradas atingem grandes profundidades onde, dependendo das descontinuidades da estrutura geológica das rochas, a infiltração é obstada. Em conseqüência formam um caminho de retorno à superfície. No retorno ocorre um

resfriamento motivado pelo gradiente geotérmico, devido ao fenômeno da ressurgência. Ao local da crosta terrestre onde a água aflora denomina-se surgência, resultando nas fontes naturais. O DNPM define nascente como a descarga concentrada da água subterrânea que aflora à superfície do terreno como uma corrente ou fluxo de água.

- Fontes de captação artificial: são fontes de água decorrentes da perfuração de poços tubulares com profundidades variáveis que podem alcançar dezenas de metros. Com sondas de percussão ou máquinas roto-pneumáticas, os poços são perfurados num tempo que depende da natureza do solo e das rochas existentes no local. Para que uma água captada artificialmente seja considerada mineral, ela precisa estar de acordo com o Código de Águas minerais e outras normas legais. É importante que as fontes estejam em áreas protegidas para evitar contaminação do aquífero por infiltração e de espécies indesejáveis e, que após a captação, adução e envasamento, sob o ponto de vista sanitário não tenha sob nenhuma hipótese, sofrido qualquer tratamento químico.

Segundo Vaitsman & Vaitsman (2005), o DNPM criou através da portaria nº231/98, a obrigatoriedade de determinação de uma área de proteção de águas minerais, visando estabelecer um grau de vulnerabilidade das fontes às condições ambientais, determinando limites de ocupação e gestão no entorno das fontes para absoluta proteção do recurso. Para tal finalidade são exigidos estudos hidráulicos e hidrogeológicos do poço, bem como toda a pesquisa da área onde será criado este perímetro de proteção.

O mecanismo de surgência das águas minerais sofre fatores hidrológicos e físicos. As fontes são afloramentos das águas subterrâneas. Entre estes fatores os mais importantes são: (Castany, 1967 apud Szikszay, 1993)

- Pressão piezométrica: razão principal da circulação das águas subterrâneas; zonas de alimentação mais elevadas que as zonas de surgência (especialmente em caso de fontes de água de origem meteórica)
- Expansão do vapor da água: em contato com as rochas de alta temperatura duas ações físicas ocorrem: vaporização da água e dissociação.

- Ação do gás dissolvido: através de ações físicas e dinâmicas. De um lado, baixa o peso específico da água e de outro lado a pressão do gás emulsiona a água e provoca sua ascensão. O gás dissolvido que age sobre a densidade da água é então função da velocidade de escoamento. O papel principal é do gás e do vapor de água. A ação de gases provoca irregularidade de vazão e diminuição de vazão pela difusão.

- Ação da temperatura: age pela variação da massa específica. A diferença de densidade entre água fria e quente provoca o fenômeno de termosifão. Como o resfriamento é tanto mais fraco à medida que a vazão é mais elevada; o efeito de termosifão cresce com a vazão. Outra razão é a viscosidade da água que diminui quando a temperatura aumenta.

A água mineral é um produto que vem merecendo um destaque e especial atenção, não só pelo reconhecimento da sua qualidade, mas por constituir uma importante opção de uso de água natural com a vantagem de ser consumida sem qualquer tratamento químico e por seus reconhecidos benefícios à saúde humana.

Assim, a água é enquadrada como recurso mineral, recebendo a denominação de água mineral ou água potável de mesa, quando comercializada mediante envase ou incorporação em outros produtos para ingestão, ou então usada em balneários; e é tratada como recurso hídrico quando destinada ao abastecimento público, geração de energia, irrigação, águas industriais para lavagem ou utilização/incorporação em processos industriais, entre outros, podendo esta água ser proveniente inclusive de fontes subterrâneas conforme o IPT(2005).

Como recurso mineral, a água é bem da União, estando o seu aproveitamento regido pelo Código de Águas Minerais (Decreto Lei 7.841, de 08/08/1945) conjugado com o Código de Mineração (Decreto Lei 227, de 27/02/1967) e legislação correlata, cuja aplicação está afeta ao Departamento Nacional da Produção Mineral – DNPM, órgão do Ministério de Minas e Energia. Como recurso hídrico, a água é bem público da União ou dos Estados conforme os casos dispostos na legislação, e o seu aproveitamento está subordinado à

Política Nacional de Recursos Hídricos (Lei 9.433, de 08/01/1997) cuja implementação está afeta à Agência Nacional de Águas – ANA em articulação com órgãos e entidades públicas e privadas integrantes do Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos, conforme será detalhado no item posterior.

4.2 ASPECTOS LEGAIS E INSTITUCIONAIS RELATIVOS À ÁGUA MINERAL

A água mineral, do ponto de vista legal, não é considerada um recurso hídrico e sim um recurso mineral. O Código de Águas Minerais, Decreto-Lei nº7.841 de 20 de agosto de 1945 foi estabelecido pela necessidade de padronizar o uso das águas minerais brasileiras que eram usadas em balneários e engarrafadas, eram águas das estâncias hidrominerais. Este Decreto-Lei, que está em vigor até os dias de hoje, estabelece definições de águas minerais e Águas potáveis de Mesa, bem como as formas de aproveitamento destas águas. Alterações se fizeram necessárias para incorporar itens do Código de Mineração, Lei 9.314 de 14 de novembro de 1996, pois o recurso água mineral diante das leis mencionadas é considerado um recurso mineral, da mesma forma que outros minérios de exploração no país.

O Decreto-Lei 7841/45, define as águas minerais e as águas potáveis de mesa e apresenta que a condição necessária para classificação de uma água ser mineral é a sua comprovada ação medicamentosa, mas apesar desta, a grande parte das águas “minerais” engarrafadas são águas comuns e, portanto recurso hídrico que poderia ser regida pela Lei 9.433/97, como todas as águas subterrâneas.

Neste contexto, o Código de Águas Minerais permite que qualquer água subterrânea considerada potável possa ser engarrafada e vendida sob o rótulo de água mineral. Isto contribui para a “banalização” das águas minerais engarrafadas no país e fomenta conflitos que envolvem interesses corporativos ao se buscar trazer essas águas para o seio da Política Nacional dos Recursos Hídricos, principalmente por que descentraliza a concessão e torna o processo participativo e sob a tutela dos governos estaduais.

Desde 1976 o Departamento Nacional de Produção Mineral, DNPM, que integra o Ministério de Minas e Energia, divide suas atribuições com o Ministério da saúde, através da Agência Nacional de Vigilância Sanitária, ANVISA, no controle sanitário da qualidade das águas minerais destinadas ao consumo humano e fiscalização sanitária dos locais e equipamentos relacionados à industrialização e comercialização definindo padrões de identidade e de qualidade para as águas minerais.

A ANVISA adota medidas para garantir mais segurança e qualidade no consumo de água mineral natural e água natural através da resolução mais recente RDC nº173, de 13 de setembro de 2006, com regulamento técnico de boas práticas para Industrialização e Comercialização e os cuidados necessários para envase da água mineral. Esta regulamentação leva em conta normas próprias e adoção de práticas mais voltadas à regulamentação mundialmente utilizada e em acordo com a Portaria nº518 de 25/03/2004.

O regulamento técnico para águas envasadas e gelo, que revoga o RDC 54/00, com as especificações para água mineral natural e água natural é a resolução RDC nº 274 de 22 de setembro de 2005, com um regulamento técnico complementar de características microbiológicas, resolução RDC nº275 de mesma data.

Ressalta-se que apesar do setor de águas minerais estar sob a tutela do DNPM, a ANVISA é quem determina e regulamenta o engarrafamento de águas minerais, com adoção de nomenclaturas diferentes das adotadas pelo Código de Águas Minerais, bem como definições diferentes do Decreto-Lei 7.481/45. Além disso, a legislação também exige o licenciamento ambiental que é de competência de órgãos ambientais estaduais.

Cabe à União legislar sobre águas minerais, já que estas são consideradas recursos minerais, mas por outro lado, cabe a estados e municípios legislar sobre outros assuntos que estão intimamente relacionados com as águas minerais e que garantem sua proteção e preservação como o uso e ocupação do solo, proteção do meio ambiente, proteção do patrimônio histórico, cultural e turístico.

Segundo o presidente da Câmara Técnica de Águas Subterrâneas, do Conselho Nacional de Recursos Hídricos, a garantia de que os usuários sejam abastecidos de forma equilibrada e que o recurso natural e as atividades que estão associadas a ele sejam preservadas, seria necessária uma alteração na gestão de todas as águas subterrâneas, o que permitiria que uma lacuna da lei fosse preenchida. Ele ressalta que o artigo não deveria apenas especificar procedimentos com relação à água subterrânea, mas também afirmar que as águas minerais devem ter sua gestão integrada aos recursos hídricos.

Também a lei nº 13.771/2000, que dispõe sobre a administração, proteção e conservação das águas subterrâneas sobre o domínio do Estado de Minas Gerais; estabelece que as águas subterrâneas, que por suas qualidades físico-químicas e propriedades oligominerais, são exploradas, para fins comerciais ou terapêuticos e puderem ser classificadas como águas minerais, devem ter sua utilização regida tanto pela legislação federal quanto pela legislação estadual. Portanto, esta lei não quebra o preceito constitucional de dominialidade, mas estabelece o preceito de complementaridade. Também versa sobre o gerenciamento das águas subterrâneas, ressaltando a importância da avaliação quantitativa e qualitativa e do planejamento racional de seu uso, bem como a outorga e a fiscalização dos direitos de uso, além das adoções de medidas relativas à sua conservação, preservação e recuperação.

Observa-se, portanto, que o Código de Minas estabelece que cabe ao DNPM emitir autorização de pesquisa e lavra quando se tratar de água mineral, com definição dada pelo Código de 1945, o mesmo não ocorrendo para as demais águas, que são exploradas mediante outorga emitidas por órgãos estaduais, e de acordo com a Política Nacional de Recursos Hídricos, pela lei 9.433/97.

Portanto, uma forma de evitar desvios e conflitos de ações de órgãos governamentais é uma maior interação e integração entre os órgãos afetos ao tema água mineral, bem como a incorporação de itens jurídico-administrativos presentes na Política Nacional de Recursos Hídricos, em total conformidade com a Constituição Federal, à legislação que regulamenta as águas minerais, permitindo a sustentabilidade de um recurso que não é somente subterrâneo, mineral ou

hídrico, mas basicamente é a água, indispensável à sustentação da vida e um direito da população brasileira.

A ação medicamentosa das águas minerais, assunto que desmereceu a atenção dos órgãos gestores durante muito tempo e esquecido até nossos dias quanto à visão que merece, atualmente precisa mobilizar os órgãos afetos por sua obrigatoriedade legal com a reativação da Comissão Permanente de Crenologia - CPC, que apesar de já constituída de seus membros e encargos, ainda não está operacionalizada.

Como a água mineral só é considerada medicamentosa, por possuir características físicas e propriedades químicas especiais, as comprovações das características das águas minerais com ação medicamentosa estabelecidas no Código de Águas Minerais estão ultrapassadas diante das novas regulamentações internacionais. A Comissão Permanente de Crenologia tem competência para a atualização da classificação químico-terapêutica das águas minerais das estâncias hidrominerais do país, bem como a divulgação de suas ações medicamentosas junto à comunidade, bem como disciplinar e racionalizar seu uso, além da necessidade de classificar as estâncias hidrominerais segundo a qualidade de suas instalações e o estabelecimento de regulamento geral para a exploração dessas águas e das estâncias que as comportam.

Existe um estudo do DNPM para alterar o Código de Águas Minerais que está em forma de minuta, denominado Código de Águas Minerais Naturais (Minuta de Texto Técnico Básico para Elaboração de Projeto de Lei para Alterar o Código de Águas Minerais, em estudo – Portaria 750/02). Pode-se verificar que algumas diferenças estão sendo propostas, mas analisando todo o documento e comparando com o Código já existente, pode-se ressaltar que a definição da minuta está em acordo com a legislação da ANVISA.

Contudo é recomendável que a legislação brasileira esteja em consonância com a Legislação Americana ou Européia, uma vez que as águas minerais tem grande potencial para se tornar uma *commodity* em um futuro bem próximo. Embora esta minuta ressalte a importância da comissão de Crenologia, a sua

inexistência não se deve a um vácuo legal, mas a falta de um posicionamento do DNPM que deveria se articular com a ANVISA.

Para a pesquisa das águas minerais ressalta-se a necessidade de estudos geológicos para definir zonas de proteção dos aquíferos e nascentes, estudos analíticos dos gases e das características químicas, físico-químicas, utilizando padrões internacionais como: *Standard Methods for the Examination of Water and Wasterwater*, de autoria das Instituições *American public Health Association* (APHA), *American Water Works Association* (AWWA) e *Water Enviroment Federation* (WEF) ou as Normas Publicadas pela Organização Mundial da Saúde (OMS). Esta proposta vai ao encontro da Normatização de Métodos, para integralizar as linguagens técnicas. Também não há citação da necessidade de estudos sobre a influência dos gases na dinâmica dos poços.

Esse resgate à importância da atualização da classificação das águas minerais representa para o país uma adequação às regulamentações internacionais, procedendo uma uniformização de negociações e procedimentos relacionados às águas minerais. Além de permitir uma unificação da legislação que regulamenta todo o setor, numa direção cada vez mais participativa, integrada e descentralizada, inclusive propiciando análises de qualidade das águas permitindo uma maior transparência das informações e livre acesso aos resultados.

Toda essa tendência demonstra que a Política Nacional de Recursos Hídricos foi um indutor das novas propostas do DNPM e de outros órgãos do setor, e que apesar da melhoria na busca dos objetivos de uma gestão sustentável, há necessidade de modernização procurando a integração de procedimentos que levem a uma gestão integralizada.

Pode-se comprovar que todo e qualquer aproveitamento de recursos hídricos ou mineral deve, por lei, ser submetido a licenciamento ambiental, independente do porte de lavra e do grau de impactos dela decorrentes. A articulação das ações, mediante legislações já existentes, representa um conjunto jurídico de tamanha complexidade, mas ao mesmo tempo de alto nível, que não terá efetiva contribuição se não for do conhecimento de todos.

4.3 CONTEXTO NACIONAL E INTERNACIONAL

Um problema encontrado nos levantamentos de consumo de água engarrafada tanto no Brasil, como no mundo, é que os dados disponíveis são totalizados e engloba todos os tipos de águas, como águas minerais naturais (Definição dada pelo artigo 1º do Código de Águas Minerais), água potável de mesa e águas purificadas com adição de sais.

De acordo com as Legislações da Comunidade Européia, as águas minerais naturais constam apenas de uma das várias categorias de águas destinadas ao consumo humano. As águas minerais naturais são caracterizadas pela sua pureza na origem, bem como pelo seu constante nível de minerais, sendo uma água bacteriologicamente pura, tendo por origem um lençol ou um aquífero ou proveniente de uma nascente explorada através de várias surgências naturais ou perfuradas.

Os países da Comunidade Européia estão unificando os padrões para águas minerais e a previsão era de que em janeiro de 2006 todos padronizassem suas diretrizes em função das águas minerais, visando a conquista de mercados internacionais.

Há uma expansão do mercado de águas minerais engarrafadas nos últimos anos, o que tem voltado mais a atenção à este segmento do que para as estâncias hidrominerais que sobrevivem deste recurso. Mas não há como negar que nos últimos anos no Brasil e no mundo, negócios da ordem de U\$40 bilhões , conforme estimativa da Associação Brasileira da indústria de Águas minerais – ABINAM, movimentaram o setor.

Segundo o IPT (2005), a Europa Ocidental mantém a liderança na produção mundial tendo produzido, em 2003, cerca de 44 bilhões de litros movimentando valores em torno de U\$12 bilhões , enquanto o Brasil situa-se como o oitavo maior produtor mundial, com cerca de 6,5 bilhões de litros.

O mercado brasileiro tem crescido anualmente, mas segundo taxas internacionais, ainda está aquém do mercado, entretanto está em expansão .

Dados do DNPM, comprovam que o mercado vem crescendo , mas ainda abaixo dos grandes produtores Itália, México e França.

O mercado mundial de águas minerais está concentrado em poucas empresas de grande porte como a Nestlé, Danone, Coca Cola e Pepsi. Dentre os países com alto consumo de água mineral engarrafada, o mercado da Alemanha apresenta características peculiares, sendo altamente regionalizado e fragmentado por mais de 200 empresas, e com uma característica diferente dos outros países onde a água mineral gasosa lidera seu mercado consumidor, diferentemente do restante dos países (IPT, 2005).

No Brasil, segundo dados do DNPM, o mercado brasileiro também é muito fragmentado e regionalizado. O consumo per capita que era de 9,8 litros/ano em 1995, passou para 17,8 litros em 1999 e em 2002 cerca de 1,9 litros/ano. As taxas de crescimento anuais indicam boas perspectivas de expansão a curto e médio prazo. Considerando o período de 1996 a 2001 houve um acréscimo de 118%, o que corresponde a uma taxa anual de 17% ao ano, chegando a atingir 22% entre os dois últimos anos do período até 2003.

O mercado brasileiro está passando por um processo de desconcentração, pois em 1996 eram 13 grupos empresariais que detinham 50% do mercado; em 2000, esse número aumentou para 21. Contudo continua líder no mercado o grupo Edson Queiroz (proprietário das marcas Indaiá e Minalba). A Nestlé Waters, também é uma das líderes no mercado e concessionária das Águas São Lourenço e de Petrópolis, entrando no mercado também com as águas adicionadas de sais.

Em termos regionais, a região sudeste concentra boa parte da produção nacional ocorrendo significativo incremento de produção nas regiões Sul (104%) e Nordeste (85%) entre 1996 e 2000, superando a média nacional de 79% neste período. Na região sudeste, São Paulo é o maior produtor concentrando 38% da produção nacional , tendo Minas Gerais em segundo lugar (IPT, 2005).

Segundo Queiroz (2004), o sudeste do Brasil apresenta a maior concentração de áreas ou seja distritos minerais que são áreas ou regiões de contexto hidrogeológico bem definido e caracterizado por sistemas aquíferos que concentram e produzem água mineral ou água potável de mesa, com concessões

de lavra de águas minerais e potáveis de mesa do território nacional. São ao todo 57 áreas, distribuídas nos estados de São Paulo (28), Rio de Janeiro (14), Espírito Santo (5) e Minas Gerais(10).

Minas Gerais é um dos estados brasileiros de maior tradição em águas minerais com uma longa história que ressalta a importância das estâncias hidrominerais do sul de Minas na recuperação da saúde e bem-estar do ser humano.

As águas minerais são predominantes sobre as águas potáveis de mesa e evidenciam um número bastante diversificado de tipos: fluoretadas; radioativas; cálcicas; carbogasosas; sulfurosas; sulfo-alcálicas; sódicas; litinadas; férricas; alcalino-terrosas; alcalinobicarbonatadas e termais.

As captações na forma de poços e fontes naturais exibem vazões muito variadas, com valores inferiores a 500 L/h até superiores a 230.000 L/h. Ocorrem, na sua grande maioria, associadas ao sistema aquífero fissural, envolvendo um contexto litológico extremamente diversificado: rochas granito-gnáissicas-granulíticas-migmatíticas; metavulcânicas; alcalinas; xistos; quartzitos; metacarbonatos; etc.

Em termos de produção, Minas Gerais, em 2003, registrou a segunda posição em relação aos demais estados da região sudeste, com um volume acima de 318 milhões de litros

Segundo Queiroz (2004) e de acordo com dados do DNPM, O Brasil é detentor de 672 concessões de lavra de água mineral e potável de mesa (processos ativos), distribuídas em todas as regiões do território nacional, mas este número vem aumentando continuamente, pois contabilizando os processos inativos chegam a 779 títulos de lavra.

Nas cinco regiões do Brasil os títulos de lavra de águas minerais e potáveis de mesa estão distribuídas em províncias hidrogeológicas, onde a Região Sudeste, com distribuição das concessões verificadas predominantemente nas Províncias Paraná e Escudo Oriental e, secundariamente, Costeira e São Francisco.

Conforme visto, há uma crescente perspectiva de crescimento, mas engessado à indústria de engarrafamento, e não nas águas minerais e águas potáveis de mesa cuja procedência é natural e não há similares.

No estado de Minas Gerais, a Microrregião do Circuito das Águas apresenta como principal atividade econômica, a exploração das fontes hidrominerais e do turismo. As águas minerais dessa região são águas gaseificadas naturalmente e com ações terapêuticas distintas, o que as tornam especiais. A cidade de São Lourenço, localizada neste Circuito, se desenvolveu e tem sua economia alicerçada nas fontes de águas minerais e suas ações terapêuticas, mas nos últimos anos está enfrentando uma crise decorrente da desconfiança da mudança no sabor das águas nas fontes, de uma possível desmineralização, de uma exploração não sustentável ou até mesmo pela possível contaminação proveniente de ações antrópicas.

As preocupações com a questão ambiental e a preservação das águas minerais existentes, afloraram no seio das comunidades da região, um sentimento da necessidade de uma ação conjunta de proteção destes aquíferos. Isto é possível através de estudos geológicos, hidrogeológicos e de monitoramento da qualidade das águas para investigar cientificamente e com dados históricos, os problemas levantados pela sociedade e principalmente subsidiar programas de gestão responsável adequados ao aproveitamento sustentável desse recurso natural.

4.4 CARACTERÍSTICAS DAS ÁGUAS MINERAIS

4.4.1 HIDROQUÍMICA DAS ÁGUAS MINERAIS

As águas minerais são caracterizadas pela composição química, o gás, a temperatura e a radioatividade segundo Falcão (1978) e Szikszay(1993):

a) Composição química: Existem cátions e ânions que são encontrados em maior ou menor quantidade. Os mais comumente encontrados são: Na, K, Ca, Mg, Mn, Fe, Cl, SO_4^{2-} , CO_3 , HCO_3^- , e os menos freqüentes: Li, As, I, F, Sr, V, Br, Ba. Admite-se que a composição química deve ser constante, mas na realidade, sabe-se que há variações indicativas de que não há interferência de outras águas. Essa constância pode sofrer alterações naturais progressivas observadas após vários anos que trazem aos poucos modificações profundas. Pode-se citar o caso da fonte Saint Nectaire, na França, cujas águas bicarbonatadas se modificaram progressivamente a partir do início do período quaternário, contendo pouca sílica, ao contrário do que ocorreu no passado.

Numa água mineral é indispensável que seja observado um aspecto da sua potabilidade, isto é sua pureza microbiológica. A primeira precaução numa fonte para que se mantenha a qualidade é a sua captação e conseqüentemente a construção de seu poço. Águas mal captadas ficam sujeitas à contaminação por águas superficiais e/ou por matéria orgânica que podem ser incorporados.

b) Gás: As águas minerais contêm gases além do vapor de água, como dióxido de carbono (CO_2) e nitrogênio (N_2). O CO_2 é o mais freqüente e mais abundante. Pode atingir 3000 mg/L nas águas muito mineralizadas (fontes carbogasosas – região do Circuito das Águas). O gás sulfídrico (H_2S), metano (CH_4) e oxigênio (O_2) e N_2 existem em proporções variadas. Fora o seu papel terapêutico, o gás tem grande importância na dinâmica das águas. Variações de pressão atmosférica podem influenciar o aumento ou a diminuição dos gases, que por sua vez pode provocar um aumento do teor de CO_2 desprendido.

c) Temperatura: É uma característica muito importante às águas minerais, principalmente de águas de fontes, por seus efeitos fisiológicos e hidrodinâmicos. Uma fonte é chamada de termal quando sua temperatura é 5 ou 6 °C superior à temperatura média da zona de surgência. A origem principal é o gradiente geotérmico. Fatores secundários somam-se a este, como o vulcanismo, resfriamento do magma e reações físico-químicas ou a desintegração dos minerais radioativos.

O gradiente geotérmico é 30 a 35 metros. Nas regiões vulcânicas é de 10 a 15 metros e nos maciços de 60 a 80 metros. Assim, a temperatura é função da profundidade. A 3000m, ela atinge 100°C, mas a águas esfria-se subindo. Portanto nas águas termais a subida deve ser rápida.

d) Radioatividade: A radioatividade tem importância especial nas ações terapêuticas das águas minerais. Segundo Mourão (1992), a radioatividade é a propriedade que influi sobre os seres vivos, como fontes de energia. Pelo seu poder, existe somente em pequenas quantidades na natureza e foi a última forma de energia a ser descoberta. A quase totalidade dos elementos radioativos existentes na natureza está agrupada em três famílias: a do urânio da qual provém o radium, a do tório e a do actínio. O radium ocorre em pequenas quantidades, associado com o urânio na pechblenda, carnetita, granito e outros minerais. O urânio decai para radium após uma série de emissões alfa e beta. A radioatividade pode ser temporária ou permanente, sendo proveniente das rochas ou do bombardeamento das partículas sobre os corpos dissolvidos. Em geral, as rochas da crosta terrestre são radioativas.

As medidas radioativas das águas minerais podem ser: curie (C) ou unidade Mache (U.M). Define-se curie (C) como unidade ou quantidade de radônio que fica em equilíbrio radioativo com um grama de radium. A unidade curie por litro é a mais recomendável para concentrações de águas radioativas. Outra definição de curie, mais moderna é a quantidade de desintegrações por segundo que 1 grama de radium fornece i.e. = $3,7 \times 10^{10}$ desintegrações por segundo.

A unidade Mache pode ser assim definida: uma água tem a concentração de uma mache, quando uma quantidade de radônio extraída de um litro dessa água, transferida para a câmara de ionização, é capaz de produzir, sem levar em conta os depósitos ativos e supondo-se que todas as partículas alfa fossem utilizadas em todas as direções, uma corrente de ionização (saturada), igual à milionésima parte da unidade eletrostática. A unidade Mache (U.M.) é unidade de concentração e se refere expressamente ao conteúdo de um litro de gás ou de água (Mourão, 1992).

Um dos fatores determinantes da mineralização das águas, usados mundialmente como parâmetros para identificação de águas minerais é o resíduo seco, que diz respeito à quantificação em peso, expressa em mg/L dos constituintes presentes na água, decorrentes da sua evaporação. Os estudos dos parâmetros físico-químicos revelam que o resíduo seco das águas minerais e potáveis de mesa, resultado de evaporação a 180 °C, em geral varia de zero a 1200mg/L. Nesse cenário, 88% das águas classificadas apresentam valores oscilando de 0 a 300mg/L, indicando que as águas brasileiras têm média mineralização, dentro dos critérios adotados no Brasil, sendo que menores de 100 mg/L representam baixa mineralização.

Dessa maneira a Tabela 4.1 permite avaliar que quase metade (48%) das águas analisadas no Brasil e classificadas, constituem os tipos de baixos teores de mineralização, cujo resíduo seco é menor que 100 mg/L, enquanto 49% compõem-se de águas de média a elevada mineralização, com resíduos acima de 100mg/L. Apenas 3% complementaria o quadro das águas minerais brasileiras segundo resíduo seco de muito elevada a fortemente mineralizadas (entre 600 a 1200mg/L)

O método de verificar a mineralização segundo o EC Directive 80/777, europeu separa as águas minerais também de acordo com o conteúdo de resíduo seco, onde menor que 50 mg/L é considerado conteúdo muito baixo de sais minerais, de 50 a 500 mg/L conteúdo baixo (oligominerais) e rico em sais minerais

acima de 1500 mg/L. O que nos faz comprovar que a maioria das águas minerais do Brasil são oligominerais.

Tabela 4.1 : Banco de dados de SIGHIDRO (DNPM, 2004)

Resíduo Seco (evaporação a 180°C)	Água mineral e potável de mesa
< 100 mg/L	48%
> 100 mg/L até 300 mg/L	40%
>300 mg/L até 600 mg/L	9%
> 600 mg/L até 900 mg/L	2%
> 900 mg/L até 1200 mg/L	1%

4.4.2 CLASSIFICAÇÃO DA ÁGUA MINERAL

A composição química da água depende da geologia da região, das rochas de percolação, do tempo de residência, do tipo de recarga e da mistura de outros fatores mencionados que fazem parte de uma hidrodinâmica complexa e intrigante.

A classificação de um determinado tipo de água depende de estudos geológicos, hidroquímicos e outros submetidos à Seção de Análise e Classificação de Águas do DNPM, num processo às vezes demorado, que as autoridades têm procurado minimizar (Vaitsman & Vaitsman, 2005).

A água mineral pode ser considerada uma solução muito diluída contendo diferentes sais, e como estes se encontram dissociados, o DNPM designou que seus teores deveriam ser expressos por íons em mg/L. Este procedimento foi adotado por força da Portaria n° 470/99 do DNPM e resolução RDC 274/05 (ANVISA).

No Brasil, a classificação das águas minerais obedece os critérios determinados pelo Decreto-Lei n°7.841/45 (Código de Águas Minerais), no capítulo VII artigo 35, em função da composição química e no artigo 36 pelas características das fontes.

A classificação quanto à composição química compreende as águas oligominerais, radíferas, alcalino-bicarbonatadas, alcalino-terrosas, sulfatadas, sulfurosas, nitradas, sulfurosas, cloretadas, ferruginosas, radioativas, toriativas, carbogasosas, sendo que, dependendo dos constituintes, a classificação pode ser composta.

Segundo Pedrosa (2002), as águas minerais são classificadas pelo DNPM, podendo ter classificação mista as que acusarem mais de um elemento predominante, bem como as que contiverem íons ou substâncias raras dignas de notas, como águas iodatadas, litinadas, brometadas ou ainda arseniadas.

No artigo 36 do Decreto-Lei nº 7.841/45, são realizadas as classificações das fontes de águas minerais, onde além do critério químico, apresentam as classificações quanto à presença de gases podendo ser de fracamente radioativas a radioativas, toriativas e sulfurosas, dependendo do tipo de constituinte radioativo emanado, ou se o gás emanado é o sulfídrico bem como as quantidades em maches, sendo que o mínimo para a classificação é de 5 maches.

Quanto à temperatura podem ser fontes frias, quando a temperatura é inferior à 25°C, a fontes hipertermais com temperaturas superiores a 38°C.

Os testes analíticos indispensáveis para proceder a respectiva classificação, são realizados em laboratório oficial e credenciado pelo DNPM, denominado LAMIN—Laboratório de Análises Minerais, sobre o qual se centraliza a responsabilidade da coleta de amostras, do estudo *in loco* e das respectivas análises químicas, físico-químicas e bacteriológicas, onde, o DNPM de posse do laudo técnico gerado pelo laboratório, processa a devida classificação do tipo de água amostrado e analisado de acordo com o Código de Águas Minerais e legislação complementar de competência da área de saúde/Vigilância sanitária.

De acordo com as classificações e os Distritos Hidrominerais, será mostrada na

Tabela 4.2, que compreende os estudos realizados na região do circuito das Águas em Minas Gerais, conforme o SIGHIDRO-DNPM (2004)

Tabela 4.2: Classificação hidroquímica e hidrogeológica da região do Circuito das Águas de MG.

Área de Concentração de produção	Tipo de Captação Vazão (L/h) Uso	Caracterização hidrogeoquímica/ Classificação da Água	Contexto geológico-hidrogeológico
1. Extremo Sul de MG 2. Serra da Mantiqueira 3. Circuito das Águas (Cambuquira, Itamonte, Caxambu, Conceição do Rio Verde, Lambari, Passa Quatro, São Lourenço, Delfim Moreira)	25 fontes e 7 poços Vazão de 400 a 28.571 L/h Envase e balneoterapia	Água Mineral: 1- gasosa-ferruginosa, magnésiana e alcalina; 2- radioativa na fonte; 3- fracamente radioativa na fonte; 4- carbogásosa e radioativa na fonte; 5- alcalino-terrosa carbogásosa; 6- fluoretada; 7- Fluoretada-carbogásosa, bicarbonatada sódica litinada; 8- magnésiana-férrica sulfurosa; 9- alcalino-bicarbonatada, fluoretada, carbogásosa e litinada.	Província Hidrogeológica: Escudo oriental Sudeste (Extremo Sul do Craton São Francisco) Aqüíferos dos tipos fissural e poroso restrito às: a) Zonas fraturadas associadas aos domínios de unidades ortognáissicas granulíticas e migmatíticas arqueano- proterozóicas e séries magmáticas plutônicas b) seqüências metassedimentares e metavulcanossedimentares proterozóicas (grupo Andrelândia)

A Tabela 4.3 mostra os parâmetros físico-químicos das Águas Minerais e Potáveis de mesa do Estado de Minas Gerais, adaptado para dar uma idéia de alguns parâmetros importantes para os diversos tipos de águas.

Tabela 4.3: Parâmetros físico -Químicos das Águas Minerais e Potáveis de Mesa do Estado de Minas Gerais (DNPM,2004)

Tipo de Água	Dureza em CaCO ₃	Resíduo de Evaporação em mg/L 180°C	Condutividade	pH
Potável de mesa	6,52 a 41, 5	15,04 a 54,16	76 x 10 ⁻⁶ a 124 x 10 ⁻⁷	5,96 a 8,05
Carbogasosa	0,05	0,102	145 x 10 ⁻⁶	6,4
Sulfurosa alcalina	175,3	278	27 x 10 ⁻⁵	6,8
Hipotermal na fonte	2,5 a 67,08	0,0592 a 126	83 x 10 ⁻⁶ a 301 x 10 ⁻⁷	4,6 a 7,3
Radioativa na fonte	0 a 17,52	19,94 a 78	26 x 10 ⁻⁶ a 159 x 10 ⁻⁷	5,7 a 6
Fracamente radioativa na fonte	0 a 70,74	0,011 a 82,32	7 x 10 ⁻⁵ a 159 x 10 ⁻⁶	5 a 8
Alcalino-terrosa carbogasosa	125,26	183	3 x 10 ⁻⁴	7
Alcalino-bicarbonatada, fluoretada, carbogasosa, litinada	314,78	676	64 x 10 ⁻⁵	6,1
Alcalino-bicarbonatada, fluoretada, carbogasosa sódica e litinada	100,2	220	395 x 10 ⁻⁶	5,9
Fluoretada	0,18 a 62,5	7,1 a 118,71	12 x 10 ⁻⁵ a 904 x 10 ⁻⁷	6,2 a 8,97
Fluoretada e hipertermal na fonte	10,5 a 203,92	180,84 a 252,48	38 x 10 ⁻⁵ a 223 x 10 ⁻⁶	6,6 a 7,25
Fluoretada e radioativa na fonte	87,5 a 100,2	93,86 a 119,68	16 x 10 ⁻⁵ a 158 x 10 ⁻⁶	6,6 a 7,2

4.4.3 GESTÃO DE AQUÍFEROS HIDROMINERAIS

Os primeiros movimentos para a preservação de áreas naturais surgiram na Europa, na metade do século XIX, como reação à degradação do meio ambiente provocada pela revolução Industrial. Mesmo com todas as tendências à proteção

de reservas naturais, no Brasil, ainda levou algum tempo para que a conscientização pudesse levar a comunidade, bem como as administrações e os órgãos gestores às atitudes de proteção, conservação e preservação.

Segundo Graça (2002), a gestão de exploração da captação e exploração de um aquífero de águas minerais, bem como outros aquíferos, constituem uma componente essencial para a preservação da qualidade da água e para o equilíbrio dos recursos explorados, evitando situações de superexploração que poderão levar à degradação da qualidade da água captada e ao envelhecimento precoce da captação.

Um mecanismo de gestão deve partir do início do processo de licenciamento, onde são estabelecidas as condições de explorações adequadas da captação e conhecidos os parâmetros hidráulicos do aquífero, através respectivamente, de ensaios de bombagem. Juntamente com os ensaios poderiam ser estabelecidos “planos de Exploração” e do modelo hidrogeológico do funcionamento do aquífero. Os referidos ensaios constituem uma primeira aproximação para o conhecimento das condições existentes.

Um programa de gestão prevê controle de alguns parâmetros como vazão, períodos de exploração, nível estático, nível dinâmico, registrando-os o maior número de vezes possível e acompanhando com parâmetros físicos e físico-químicos adequados, o que pode ser denominado de monitoramento ou monitoração (Graça, 2002).

O monitoramento de águas subterrâneas, até pouco tempo, ainda era pensado apenas em controle de qualidade das águas. Com algumas evidências locais e regionais de poluição de aquíferos e alguns casos de contaminação é que se verificou a importância de um monitoramento de águas subterrâneas sob o seu aspecto de proteção, principalmente no tocante à contaminação. Começaram-se então estudos de uso e ocupação de solo, identificação de vulnerabilidade de aquíferos, disponibilidades do manancial em função do tempo e de exploração para evitar desperdícios e rebaixamentos excessivos da zona piezométrica. (Mesquita *et al.*, 2001).

Um item muito importante para definição de áreas de proteção é o estudo do uso e ocupação do solo, onde se torna possível detecção de prováveis áreas de contaminação, relacionadas ou não à ação antrópica, bem como áreas de risco por falta de saneamento básico.

Para a gestão de aquíferos hidrominerais, o órgão gestor, DNPM, precisa de dados confiáveis com levantamentos hidrogeológicos, monitoramento de qualidade das águas de forma sistemática, permitindo um histórico de dados, testes de vazão e identificação de quantidade explorável dos mananciais, para que a tomada de decisões seja fundamentada cientificamente e não somente em dados esporádicos. A tomada de decisão afeta toda uma região e qualidade de vida das pessoas, e, portanto, os dados concretos e de confiabilidade tornam-se instrumentos que na atualidade são factíveis.

A proteção e exploração sustentável das fontes hidrominerais são balizadas em duas vertentes: o meio físico e biótico e o meio socioeconômico. Com aumento das áreas urbanas e o incremento de fluxos turísticos e de atividades econômicas em geral, pode-se prever uma maior vulnerabilidade às agressões ambientais, a menos que sejam efetuadas ações de proteção e controle ambientais, principalmente em áreas próximas às fontes de águas minerais na região de estudo. Mas é importante ressaltar que um planejamento de uso e ocupação do solo deve ocorrer em todo o município que possui águas minerais e quer que seu uso seja sustentável.

As informações existentes dão indicativos que outros dados precisam ser levantados para o estabelecimento de uma política voltada à sustentabilidade da região, como o cadastramento de poços em operação na região de influência próximas às fontes hidrominerais, conhecimentos de geologia, hidrogeologia com maior profundidade, e principalmente um levantamento de dados sistemáticos de vazão e de quantidade possível de águas para o estabelecimento de vazão explorável.

Com relação ao manejo sustentável do aquífero, é importante um monitoramento das águas minerais, analisando os índices de mineralização, o nível de exploração das fontes e a degradação antrópica da zona de recarga

configurada essencialmente pela impermeabilização dos solos e as áreas de desmatamento, o aumento das áreas de proteção dos parques e das fontes hidrominerais, que poderão em certos casos abranger integralmente a bacia a montante, a recomposição das matas ciliares e coberturas vegetais, o tratamento de efluentes antes do lançamento em corpos de água superficiais, utilização de fossas sépticas onde não haja rede de esgoto, restrições ao parcelamento excessivo do solo e a expansão urbana nessas bacias (CPRM, 1999).

Todos os estudos realizados, CPRM (1999), Hirata *et al.* (1994), Mesquita *et al.* (2001) e outros, na região do Circuito das Águas, objeto deste trabalho, indicam que os aquíferos hidrominerais têm produção limitada e, portanto, exploração sem preservação das reservas, pode acarretar uma redução de vazão nas fontes de águas minerais, além de possibilitar uma descença de águas superficiais para o interior dos aquíferos, possibilitando contaminação.

Segundo Graça (2002) convém salientar que somente um monitoramento baseado no controle de qualidade captada e na gestão da exploração, não impede, só por si, a contaminação de um aquífero e a degradação da água, mas é mais uma ferramenta de gestão a ser utilizada. Pois, para garantir a qualidade da água captada e a adequada gestão da exploração do aquífero, deverá investir-se no conhecimento hidrogeológico do sistema aquífero em questão. É fundamental que estudos iniciais da atividade de exploração, um modelo de funcionamento de um aquífero, que permita fundamentar a adequada gestão, evita situações de superexploração e indica focos de contaminação face ao grau de vulnerabilidade em que se encontram.

5 ESTUDO DE CASO: O SISTEMA AQÜÍFERO SÃO LOURENÇO

A metodologia proposta será aplicada ao caso da cidade de São Lourenço, tendo em vista a necessidade de elaboração de um planejamento envolvendo monitoramento qualitativo para uma gestão objetivando assegurar a qualidade das águas minerais, além de propiciar trabalhos de investigação de limites de exploração sustentáveis para este recurso natural de importância política, social, econômica para a localidade que são suas águas minerais.

Para garantir a qualidade das águas quanto à mineralização, eliminação de possíveis riscos de contaminação e vulnerabilidade frente a fatores antrópicos, torna-se premente a implantação de programas de monitoramento das águas minerais através de utilização das mais variadas tecnologias capazes de garantir análises cada vez mais rápidas e de maior precisão que possibilitem resultados confiáveis e com capacidade de armazenamento de dados possibilitando um histórico de acompanhamento das águas minerais utilizando sensores multiparâmetros.

O presente trabalho avalia a aplicação de sensores multiparâmetros *on line* ou no local (*in situ*) para análise qualitativa de águas minerais.

A escolha da cidade de São Lourenço foi devido à comunidade local ter requerido junto aos órgãos gestores, procedimentos que levassem a uma gestão eficiente dos aquíferos, objetivando assegurar qualitativamente e quantitativamente este recurso natural de forma sustentável, uma vez que as indicações apontavam para perda de mineralização, possíveis riscos de superexploração e de contaminação frente aos fatores antrópicos relacionados à expansão urbana.

A cidade de São Lourenço apresenta historicamente uma liderança na produção de águas minerais no estado de Minas Gerais, além de sua importância no setor turístico que se expandiu em função das águas e que hoje, em menor

proporção, ainda vive substancialmente em função de sua história e dos benefícios medicinais e terapêuticos das águas que possui.

5.1 LOCALIZAÇÃO DA ÁREA E DADOS HISTÓRICOS

São Lourenço, comporta uma das mais completas e complexas estâncias hidrominerais do País, que faz parte do Circuito das Águas do Sul de Minas Gerais, onde se encontram ocorrências de águas minerais gaseificadas naturalmente e com ações terapêuticas bem distintas, com fontes de águas carbogasosas, bicarbonatadas cálcicas .

Nestas estâncias, além da estrutura industrial de envasamento de água mineral, algumas das áreas de lavra são utilizadas como parque de águas e/ou balneário. Em Minas Gerais são nove cidades que fazem parte do Circuito das Águas: São Lourenço, Cambuquira, Caxambu, Lambari, Heliódora, Baependi, Conceição do Rio verde, Soledade de Minas e Campanha que se fazem representar junto ao Governo do estado através da ARCA (Associação para Integração do Circuito das Águas). Existem, ainda, 5 parques de águas nos municípios de Cambuquira, Conceição do Rio Verde onde se localiza Água de Contendas, Lambari, Caxambu e São Lourenço

São Lourenço situa-se no Sul de Minas Gerais, ao pé da Serra da Mantiqueira, com 873 metros de altitude, com sua posição determinada pelas coordenadas geográficas de 22º 06' 59" de latitude sul e 45º 03' 16" de longitude oeste (IGA, 2000), distando de 518 km de Belo Horizonte, a capital do estado, de 333 km do Rio de Janeiro e de 327 km de São Paulo, possuindo portanto uma posição geográfica estratégica dentro da porção sul do estado, conforme mapa da Figura 5.1.



Figura 5.1: Localização da área de estudo (CPRM, 1999)

São Lourenço é o segundo menor município de Minas Gerais, com 57,2 km² de área demográfica (IGA, 2000) e com 38.412 habitantes (IBGE–dados preliminares, 2002), sendo considerada uma cidade com uma infra-estrutura hoteleira superior na região.

No estado de Minas Gerais, a Microrregião do Circuito das Águas apresenta como principal atividade econômica a exploração das fontes hidrominerais e do turismo. Esta região experimentou no passado dias de glória graças ao Termalismo, em especial o uso das águas para fins medicinais, que atraíam turistas de todos os cantos do Brasil e do mundo. Entretanto, a falta de um planejamento estratégico permitiu a urbanização desordenada, a exploração indiscriminada das águas minerais e a degradação da área de proteção em torno das nascentes que provocaram o declínio destas localidades.

A história do Parque das Águas se confunde com a história de São Lourenço, uma vez que a cidade cresceu e desenvolveu-se pelas águas curativas. A partir da criação da Companhia de Águas Minerais São Lourenço, em 1905, Afonso França adquiriu esses terrenos introduzindo maquinário, construiu prédios

para engarrafamento, depósitos e oficinas, promovendo ainda mais o nome da cidade, e somente em 1925, através da fundação da Empresa de Águas São Lourenço, iniciou-se a exploração comercial das águas, atualmente concessão da Nestlé Waters do Brasil.

Hoje a cidade possui o Parque das águas, considerado um dos mais belos do Brasil, com uma área de 430.000 m², sendo o cartão postal da cidade e lugar de abrigo às fontes de águas minerais de alto poder terapêutico, contando ainda com um lago de 90.000 m² e onze fontes de águas minerais abertas ao público cada uma com uma composição química diferente e especial, como a Figura 5.2.



Figura 5.2: Balneário do Parque das Águas de São Lourenço

5.2 ASPECTOS FISIAGRÁFICOS DA REGIÃO

5.2.1 GEOMORFOLOGIA, CLIMA E VEGETAÇÃO

Segundo IGA (2000), apesar da riqueza de dados geomorfológicos, a região sul do estado de Minas Gerais, ainda apresenta grandes deficiências quanto ao seu passado morfodinâmico, devido à complexidade modelada por planaltos, que embora não sejam muito elevados, são bastante acidentados principalmente em direção à Serra da Mantiqueira.

A região Sul do Estado de Minas apresenta como principais domínios morfológicos, a serra da Mantiqueira e os planaltos do Sul de Minas. Estes planaltos são marcados por uma sucessão de compartimentos topográficos escalonados e basculados a partir do topo da referida serra (IGA, 2000).

Há grandes falhamentos em toda a região, originados das perturbações tectônicas iniciadas no Mesozóico. A partir destes falhamentos, pesquisadores levantaram a hipótese sobre a ocorrência de reativações tectônicas dos principais lineamentos antigos observados. A tectônica cenozóica é muito importante na formação do relevo nesta região e os soerguimentos dos grandes maciços existentes.

Segundo Menezes *et al.* (2002), a geomorfologia da área reflete ação de intemperismo nos diversos tipos de rochas e estruturas tectônicas. A paisagem foi modelada pela morfodinâmica. As zonas de fraquezas geradas pela neotectônica e pela resistência de tipos litológicos ao serem submetidas às ações intensas dos agentes de intemperismos físicos e químicos, proporcionaram surgimentos de morros de características diversas e vales planos.

A cidade de São Lourenço encontra-se associada à zona de transição entre o domínio morfológico da Serra da Mantiqueira e a Depressão do Rio Verde (CPRM, 1999), onde:

- A Serra da Mantiqueira caracteriza-se por vertentes íngremes encaixadas e alinhamentos de cristas segundo direção SW –NE. O destaque está na Serra de Soledade Velha .

- A Depressão do Rio Verde é proveniente de uma extensa incisão de drenagem paralela, o Rio Verde e seus tributários no domínio da Serra da Mantiqueira.

Na depressão, o relevo é marcado pela predominância de colinas de topo abaulado, vertentes suaves com cotas altimétricas em torno de 900 metros. Os vales são abertos, amplos e geralmente se destacam por padrões de fraturamento regionais.

A região não foge ao regime pluviométrico do tipo tropical, com três meses do verão; dezembro, janeiro e fevereiro que recebem 45 a 55% das chuvas anuais, sendo que em São Lourenço há uma ligeira sazonalidade, começando a chuva muitas vezes nos meses de novembro e com intensidades entre os meses de dezembro e janeiro, sendo o índice pluviométrico médio anual de 1568,9 mm (IGA, 2000).

Quanto ao clima da região, sofre influências de fenômenos meteorológicos de latitudes médias e tropicais que imprimem à região características de clima de transição, com verões relativamente amenos e invernos mais rigorosos. Segundo o IGA (2000), entre os sistemas de latitudes médias estão frentes frias e a frente Polar da Atlântica (FPA), que podem atuar sobre o estado durante todo o ano, onde massas de ar polar podem atingir a região, provocando quedas de temperatura, sobretudo no outono-inverno.

Os verões são marcados por alterações significativas com linhas de instabilidade, gerando muitas vezes períodos de chuvas intensas e prolongadas. Podem-se reconhecer, fundamentalmente influenciados pelo relevo, pelo menos dois tipos climáticos regionais. As áreas de menores altitudes, de 800 a 1000 metros, que correspondem às várzeas e aos vales de Depressão do rio verde que pertence a cidade de São Lourenço e a região mais alta da Serra da Mantiqueira com altitudes que ultrapassam os 2000m.

O primeiro é o clima tropical de altitude (Cwa na classificação Köppen) ou terceiro úmido com pequena estação seca no inverno, terceiro mesotérmico. Os verões são dias quentes, com máximas absolutas que podem eventualmente ir além de 35°C, sobretudo em dias sem nuvens e sem chuvas, quando a radiação

solar é intensa. As noites entretanto não são tão quentes. O mês mais quente, normalmente se configura em fevereiro, com médias em torno de 22°C e média das mínimas entre 15,5°C e 17°C. A umidade do ar é alta, sem ser excessiva, a não ser ocasionalmente (IGA, 2000).

As chuvas são abundantes desde outubro. A nebulosidade e as chuvas tornam o verão menos quente e o período de excedentes hídricos, representam a alimentação dos lençóis subterrâneos, em algumas vezes o escoamento alto e podendo acarretar excesso de chuvas com enchentes, inundações.

O inverno no início de maio geralmente é frio, sem contudo ser desagradável. Julho representa o mês mais frio, com médias entre 13,5 °C a 16°C e máximas médias de 23 a 24°C e mínimas de 6 a 10°C. Os dias são frios e às noites mais ainda podendo a amplitude térmica superar 17°C. O inverno da região é agradável, principalmente pela limpidez da atmosfera, a fraca nebulosidade, o azul do céu, a radiação solar e o frescor do ar. O frio torna-se mais forte, quando das invasões de massas polares, podendo chegar a 0°C.

Não se pode deixar de mencionar a importância dos aspectos climáticos da região na interferência do ciclo hidrológico e principalmente nas recargas de águas subterrâneas, além das influências positivas quanto ao turismo, com evidentes conseqüências econômicas benéficas.

A região assume particular importância pela situação geográfica em que se encontra. Abrange na porção ocidental o Circuito das Águas, os setores mais densamente povoados, com maiores equipamentos urbanos, e cidades que se comportam como pólos comerciais e turísticos, com destaque para o papel minero-econômico desempenhado pelas águas minerais.

A vegetação original que revestia a área em questão encontra-se, atualmente, reduzida a alguns fragmentos florestais primários, com intervenção, ou secundários fragmentados, do mesmo modo que a vegetação campestre natural, alterada por sucessivas queimadas ou por intervenção antrópica direta.

A vegetação, que originalmente correspondia à floresta mista subcaducifolia tropical, apresenta-se bastante devastada, substituída principalmente por

pastagens. Ocorre também, em manchas isoladas, a vegetação do tipo campos de altitude (IGA, 2000).

Segundo Mesquita *et al.* (2001), a cobertura da vegetação da região é representada pela Floresta mesófila, que se caracteriza com uma formação florestal estacional, latifoliada, subcaducifólia, tropical pluvial, não esquecendo que está em uma transição de formações vegetais da Floresta estacional e a Floresta Ombrófila mista e ombrófila densa, que imprime à região uma tensão ecológica, constituindo ecotornos de transição onde as espécies se misturam (IGA, 2000).

Quanto à hidrografia, o território de São Lourenço pertence à bacia do Rio Grande, região hidrográfica do Paraná. O Rio Verde, cuja direção geral é sul-norte, afluente do Rio Grande, é o principal curso d'água do município.

Os aquíferos hidrominerais em estudo encontram-se inseridos na bacia do Ribeirão São Lourenço, que é um afluente do Rio Verde. Este ribeirão é a principal drenagem secundária pela margem esquerda do Rio Verde e corta a cidade de oeste a leste, passando na porção sul do Parque das Águas, onde se concentram as fontes de águas minerais gasosas medicinais.

5.2.2 GEOLOGIA REGIONAL E LOCAL

Em Minas Gerais, a área do Cráton São Francisco é considerada como um dos poucos locais cuja estabilidade e a idade de terrenos são identificadas como pertencentes ao escudo brasileiro constituído por um complexo basal granítico-gnáissico, em grande parte recoberto por sedimentos acumulados sucessivamente ao longo dos tempos geológicos. (IGA, 2000)

Segundo Mesquita *et al.* (2001), em termos geotectônicos, a área situa-se no extremo sul de domínio de influência da faixa do Alto do Rio Grande, que se localiza ao sudoeste do Cráton de São Francisco, de embasamento arqueano. Observa-se uma interação entre o Bloco Paraná e o Bloco São Francisco. Estudos recentes denominam Cinturão de Cisalhamento Atlântico a toda conformação geológica da região.

De acordo com Cavalcante *et al.* (1979), regionalmente foram definidas três unidades geológicas: Grupo Andrelândia, Complexo Paraisópolis, ambos pertencentes à associação Barbacena, e os depósitos sedimentares aluvionares. Por outro lado, as áreas aflorantes na região de São Lourenço enquadram-se no grupo Andrelândia e Amparo, ambos pertencentes à Associação Barbacena.

A cidade está localizada em terrenos da faixa do Alto Rio Grande, constituindo-se de seqüências metassedimentares e metavulcanossedimentares do Proterozóico médio, corresponde à seqüência Deposicional Andrelândia (Hirata *et al.*, 1994).

Segundo CPRM (1999), tendo em vista vários trabalhos de geologia realizados na região e a diversidade de nomes para uma mesma unidade, no levantamento geológico da bacia hidrográfica, basta definir apenas dois grupos geológicos: Grupo Andrelândia indiviso e o Grupo Paraíba do Sul (Complexo Paraisópolis), em conformidade com tudo o que foi observado como características litoestruturais.

No trabalho de observação em campo realizado pela CPRM (1999) observou-se o grau de decomposição e alteração em que se encontravam as rochas, gerando comprometimento de se encontrar afloramentos frescos.

Hirata *et al.* (1994), expõe que a cidade de São Lourenço está assentada sobre uma bacia sedimentar cenozóica, provavelmente quaternária. A outra parte formada por áreas mais elevadas e acidentadas, assenta-se em rochas gnáissicas de idade pré-cambriana, com manto de intemperismo bastante espesso, e correlacionáveis, devido às semelhanças litológicas .

Segundo CPRM (1999), o vale do ribeirão São Lourenço é o principal dreno da bacia, diretamente ligada à estância de águas minerais e trata-se de um vale aberto com uma faixa de alagadiço, com vegetação tipo “taboa”, além de sedimentos argilo-arenosos inconsolidados.

A unidade do grupo Andrelândia é caracterizada pela predominância de biotita-gnaisse granatíferos ou não, bandados com intercalações de rochas de coloração ocre, possivelmente anfíbolitos, micaxistos além de presença de veios pegmatóides, preenchendo fraturas ou dispostos segundo a foliação de rocha

encaixante. O conjunto encontra-se dobrado e intensamente saprolitizado. Encontra-se faixa de milonitos gnaisses parcialmente alterados formando o morro do Parque das Águas.

A unidade do Complexo Paraisópolis, distribui-se na borda oriental, fazendo parte da Serra da Soledade Velha. Sua constituição é basicamente de biotita, feldspato, quartzo e granada. Foi definido pelo CPRM (1999) como um biotita-gnaiss granatífero, oftálmico, passando a protomilonito até milonito gnaiss nas áreas cisalhadas. Verificam-se rochas menos estruturadas de aspecto granitóides. O contato entre as duas unidades é de natureza tectônica

A investigação ao longo da cidade de São Lourenço revela uma íntima associação entre o relevo-rocha-estrutura, onde é encontrada a seguinte estratigrafia: litossomas, biotita gnaiss migmatítico milonitizado, moscovita quartzito com unidades cataclásticas subordinadas, biotita xisto e metabasitos intensamente intemperizados, além de depósitos aluvionares recentes. Nas proximidades do aeroporto encontra-se rocha alcalina alterada, com fraturas em várias direções e com preenchimento de óxidos e hidróxidos (Mesquita *et al.*, 2001).

No interior do Parque observa-se rocha maciça, muito fraturada e com moscovita quartzito. Ocorrem faixas associadas à brecha termal em todos os litotipos da área de São Lourenço, sendo o mais evidente relacionado com o moscovita quartzito. Mas, próximas às zonas mais fraturadas ocorrem impregnações ferruginosas gerando encouraçamentos ferruginosos maciços.

Quanto aos depósitos terciários, não foram encontrados afloramentos, mas a pesquisa realizada por Mesquita *et al.* (2001), apontam ocorrência destes sobre o conteúdo rochoso e de depósitos aluvionares, caracterizados por argilas micáceas de até 10 m de espessura, intercaladas por cascalho, areia fina com espessura de 5 m e estratos de turfa argilosa ou argila orgânica com até 9 m de espessura, em concordância com o trabalho realizado por Hirata *et al.* (1994), que ainda menciona que os depósitos quaternários são destacados pelos depósitos aluvionares associados ao Rio Verde.

A complexa geologia da região corresponde à diversidade de águas minerais existentes num município de pequena extensão demográfica, mas com uma riqueza de litotipos geológicos interagindo com as águas e propiciando a riqueza mineralógica existentes nestas.

5.2.3 HIDROGEOLOGIA E HIDROQUÍMICA DA ÁREA DE ESTUDO

Na região, os estudos hidrogeológicos e hidroquímicos eram precários e os primeiros estudos realizados são da década de 90.

Na região estudada, observou-se aquíferos do tipo fraturado, em rochas gnáissicas, associadas a zonas de cisalhamento. As surgências encontram-se em sedimentos aluvionares cenozóicos, argilo siltosos, recobertos por uma camada de argila orgânica de até 9,0 metros de espessura. As águas são do tipo bicarbonatadas alcalinas, frias, carbogasosas, não-radioativas a radioativas, ácidas a ligeiramente ácidas, ferruginosas e algumas sulfurosas. Predominam os bicarbonatos e alternância de cálcio e sódio, com presença significativa de potássio.

A recarga se dá através da infiltração de áreas pluviais nos horizontes intemperizados das rochas gnáissicas, em áreas topograficamente mais elevadas com percolação através de fraturas e de zonas milonitizadas, parcialmente preenchidas ou não por diques pegmatóides ou brechas alcalinas. Também há circulação em distintas profundidades e diferentes tempos de residência, bem como descarga nas áreas onde se encontram os sedimentos aluvionares.

A mineralização resulta da dissolução dos minerais presentes nas zonas milonitizadas e nos veios das brechas alcalinas pelas águas pluviais infiltrantes. Os sedimentos ricos em argila seriam responsáveis pela solubilidade do ferro e do manganês e pelas condições físico-químicas para a geração do anidrido carbônico (CPRM, 1999).

Deste estudo surgiu um modelo hipotético que é apresentado na Figura 5.3, onde observa-se que o nível de base é a área de descarga e o lago se comporta como área também preferencial de descarga, além da pressão hidrostática que

exerce conforme Andrade Júnior (1942). A recarga do aquífero sedimentar ocorre nas áreas de seu afloramento através do manto de intemperismo da rocha cristalina, em uma área de conexão hidráulica com o aquífero e onde a declividade não é muito acentuada. O fluxo das águas subterrâneas acompanha de forma geral o contorno topográfico do terreno. Segundo Hirata *et al.*(1994), os gradientes hidráulicos são da ordem de 0,014 a 0,02 m/m.

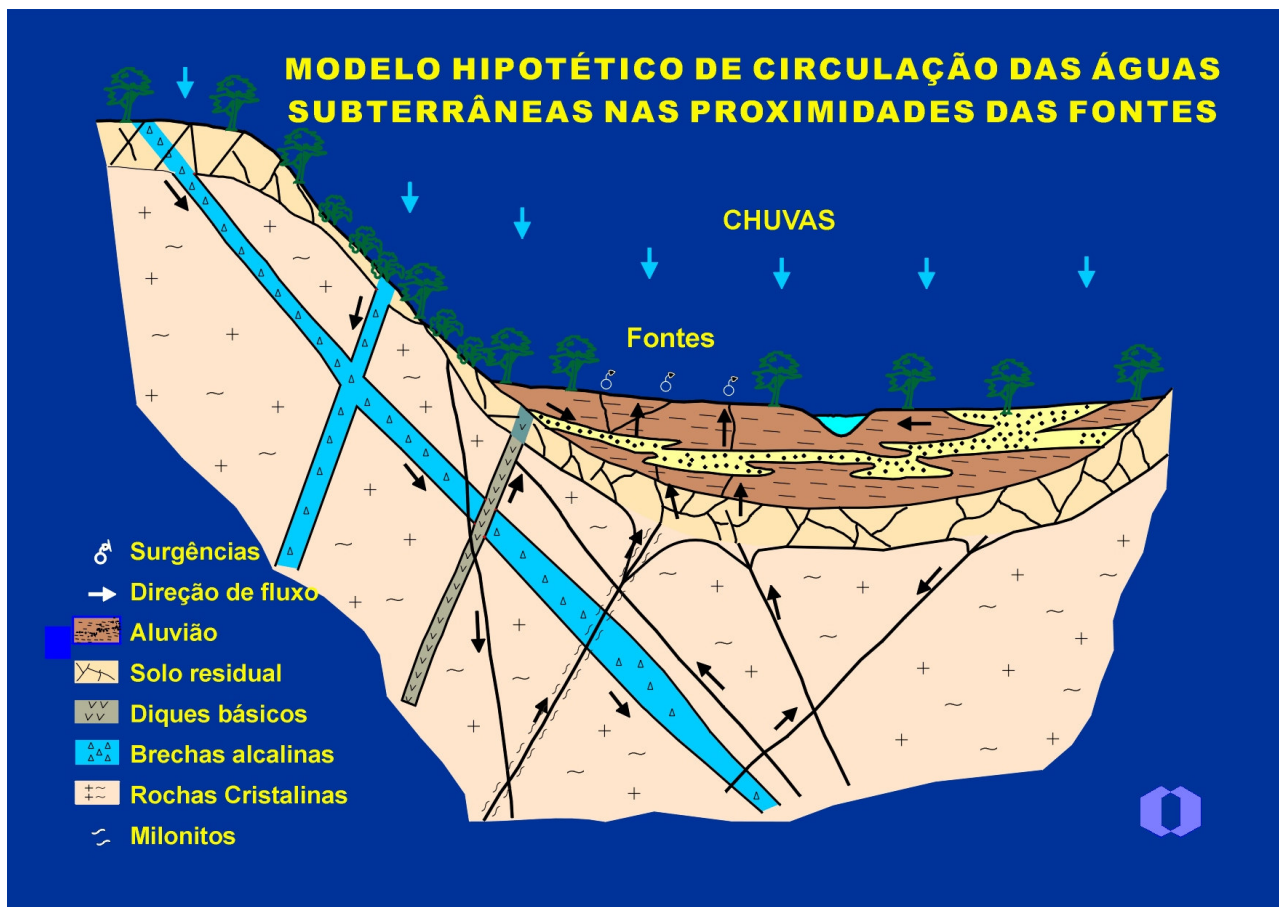


Figura 5.3: Modelo hipotético de Circulação das águas. (CPRM,1999)

As nascentes de águas minerais ocorrem por toda região. São águas pluviais armazenadas no espesso manto de intemperismo e restituídas à superfície nas encostas dos morros de declividade acentuada. (CPRM,1999)

De acordo com Hirata *et al.* (1994), São Lourenço apresenta dois cenários hidrogeológicos distintos, um associado às rochas gnáissicas, em áreas topograficamente mais elevadas, e outro associado aos depósitos aluvionares em

áreas de planície. As principais unidades aquíferas do Parque das Águas são os sedimentos cenozóicos e o manto de intemperismo, sendo possível identificar duas unidades hidrogeológicas distintas através das confrontações de dados hidrodinâmicos e hidroquímicos, que são:

- Unidade I : caracterizada por maior velocidade das águas subterrâneas e menores tempos de trânsito. São águas que apresentam maiores influências de recarga, através do manto de intemperismo, aportando águas menos mineralizadas.
- Unidade II: caracterizada por maiores tempos de trânsito e menor velocidade das águas. Ocorrem mais próximas ao centro da bacia aluvionar cenozóica. São águas com pouca influência da recarga de águas mais leves, provenientes de estratos mais profundos do aquífero e estão mais próximas às áreas de descarga. Presume-se que as águas da unidade II sejam resultantes da evolução geoquímica das águas da unidade I.

A geomorfologia tem forte influência na circulação e na qualidade natural das águas do aquífero sedimentar. A recarga do aquífero sedimentar se faz por toda a área de afloramento através do manto de intemperismo que recobre o aquífero cristalino. Em áreas topograficamente mais elevadas, o manto de intemperismo desenvolvido sobre o embasamento cristalino permite a infiltração e a chegada das águas ao aquífero sedimentar. Áreas com declividade muito acentuadas não permitem tal infiltração, restringindo a recarga e fazendo com que a quase totalidade das águas precipitadas escorra em superfície. Esta infiltração, em topografia mais suave, induz a certa mistura das águas de menor tempo de circulação, com águas mais antigas, normalmente enriquecidas de sais e gás carbônico (Hirata *et al.*, 1994).

Este “rejuvenescimento químico” do aquífero pode ser uma das razões de que em alguns poços pode ser observado algum tipo de contaminação, ou seja, áreas onde a recarga se dá com misturas de águas, principalmente à montante de áreas urbanizadas e com deficiência de rede de esgoto, que somada à rápida circulação das águas subterrâneas induzem contaminação. Portanto, um monitoramento destas áreas se torna necessário.

Para Mesquita *et al.* (2001), existem três aquíferos diferenciados no Parque das Águas: um correspondente aos fraturamentos ocorrentes na rocha, é a principal unidade de reserva de águas explotáveis; outro associado ao manto intempérico, que além de favorecer as taxas de recarga pela precipitação meteórica representa uma barreira físico-química contra contaminantes a partir da superfície e um terceiro ligado aos depósitos aluvionares que desempenha a função de principal exutório das águas subterrâneas. O aquífero do tipo fraturado apresenta vários corpos impermeáveis, barreiras hidrogeológicas, entrecortando o pacote rochoso. Estes corpos impermeáveis atuam seccionando e delimitando o aquífero.

As ocorrências das águas minerais situam-se próximas à confluência do córrego São Lourenço com o Rio Verde. As fontes de águas minerais concentram-se no “Parque das Águas”, bastante amplo e arborizado, com reserva de mata nativa, um lago artificial, balneário, áreas de lazer e a indústria engarrafadora. As fontes situam-se relativamente próximas umas das outras, constituindo o Parque das Águas, que contém reserva de mata nativa, lago artificial, balneário, áreas de lazer e uma indústria engarrafadora de água mineral.

Cabe ressaltar que, observações *in loco* do comportamento das fontes, bem como citado em Andrade Júnior (1942), que o lago dentro do parque das Águas, além de seu atributo paisagístico, exerce um importante papel contrabalanceador hidrostático das fontes e de retentor dos gases.

No Parque das Águas são captadas 9 fontes para uso público e engarrafamento: Sotto Mayor (Sulfurosa), Alcalina, Andrade Figueira (Magnesiana), Oriente (Gasosa), Vichy (Nova Alcalina), José Carlos de Andrade (Carbogasosa), Ferruginosa e os poços Primavera, e poço 08 no Parque II.

As águas minerais de São Lourenço são conhecidas desde 1826, todavia somente em 1925, através da fundação da Empresa de Águas São Lourenço, iniciou-se a exploração comercial das águas. A implantação do projeto paisagístico do atual Parque das Águas, bem como a captação de fontes, como a Vichy e Alcalina, data da década de 30 e provavelmente outras captações também são muito antigas.

As fontes situam-se em uma planície aluvionar, provavelmente de idade Quaternária, com cerca de 15,0 m de espessura, de litologia do substrato composta por gnaisse milonitizado com manto de intemperismo de aproximadamente 45 m de espessura. Os aquíferos na área da bacia são do tipo fraturado, restrito às zonas de fraturamento intergranular no manto de intemperismo, em rochas gnáissicas, associadas às zonas de cisalhamento.

As águas utilizadas no engarrafamento são provenientes da fonte Oriente e os poços tubulares apresentam profundidades entre 4,0 e 164,0 metros. As vazões das fontes são promovidas por bombas a pistão para evitar alterações químicas e aproveitar o gás carbônico, que é utilizado no engarrafamento. (CPRM, 1999).

Quando foram construídas as primeiras captações, os níveis estáticos das fontes eram próximos ou acima da superfície. Entretanto, se encontram em processo de rebaixamento contínuo atingindo até 5,5 m, em 1995, no poço do Hotel Brasil, vizinho ao Parque das Águas, e 3,0 m na fonte Alcalina, antes surgente (CPRM, 1999). A fonte Vichy também era surgente quando foi perfurada e atualmente é bombeada devido ao rebaixamento do nível piezométrico. Durante a etapa de levantamento de campo do Projeto Circuito das Águas, realizado pela Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais-CPRM, o único poço surgente era o Poço Gasoso (Poço Primavera 1), perfurado em 1996, com profundidade de 150 m, com alto teor de gás carbônico e que até fins de 1997 permanecia surgente (CPRM, 1999). A fonte Andrade Figueira (Magnesiana) era captada através de um dreno horizontal na encosta do morro e, em razão do rebaixamento do nível estático local está desativada. Podem ser observados através das características das fontes, as profundidades e as vazões apresentadas na Tabela 5.1.

Uma das características da composição química das águas minerais de São Lourenço é o fato de possuir gás natural.

A peculiar existência de grandes quantidades de anidrido carbônico (CO_2) dissolvido nas águas está relacionada à presença na bacia de recarga do aquífero fraturado, de níveis argilosos, confinantes, ricos em matéria orgânica vegetal, que criam um ambiente redutor para a liberação do gás. A composição química das

águas sugere uma interação das águas infiltrantes com minerais alcalinos durante o trajeto da circulação subterrânea.

Tabela 5.1: Características Hidrodinâmicas dos Principais poços tubulares e Fontes de São Lourenço (Hirata *et al.*, 1994 e CPRM, 1999)

Fonte	Profundidade	Vazão anterior (Hirata et al) L/h	Vazão (CPRM-1997) L/h	Aqüífero
Vichy (Nova Alcalina)	21,75	-----	140	Rocha Sedimentar e rocha alterada
Ferruginosa	4,00	-----	420	
Sotto Mayor (Sulfurosa)	40,00	5000	693	Sedimentar R. alterada
Alcalina	45,70	-----	197	Cristalino Intemperizados
Magnesiana	Dreno horizontal	-----	Sem vazão	
Oriente (Gasosa)	16,40	21200	≈10000	R. alterada fraturada
J.C.Andrade (Carbogasosa)	44,00	2600	1510	R. Cristalino Alterada
Mantiqueira	96,60	15000	Desativado	
Poço 07	70,00	-----	386	Solo até 13 m e R. alterada
Poço 08	155,00	22200	Em teste	Sedimentar Alterado
Poço Gasoso Primavera	150,00	-----	25000 (livre)	R Cristalino fraturado
Poço Primavera	164,00	-----	15,0-20,0 (1999)	

Os estudos comparativos de qualidade química e vazão das medidas realizadas no início do século XX, com as executadas em 1998 indicaram que houve uma redução da mineralização das águas e, localmente, redução de vazão, às vezes acentuada, conforme se observa na Figura 5.4: Vazão das Fontes do Circuito (CPRM,1999).

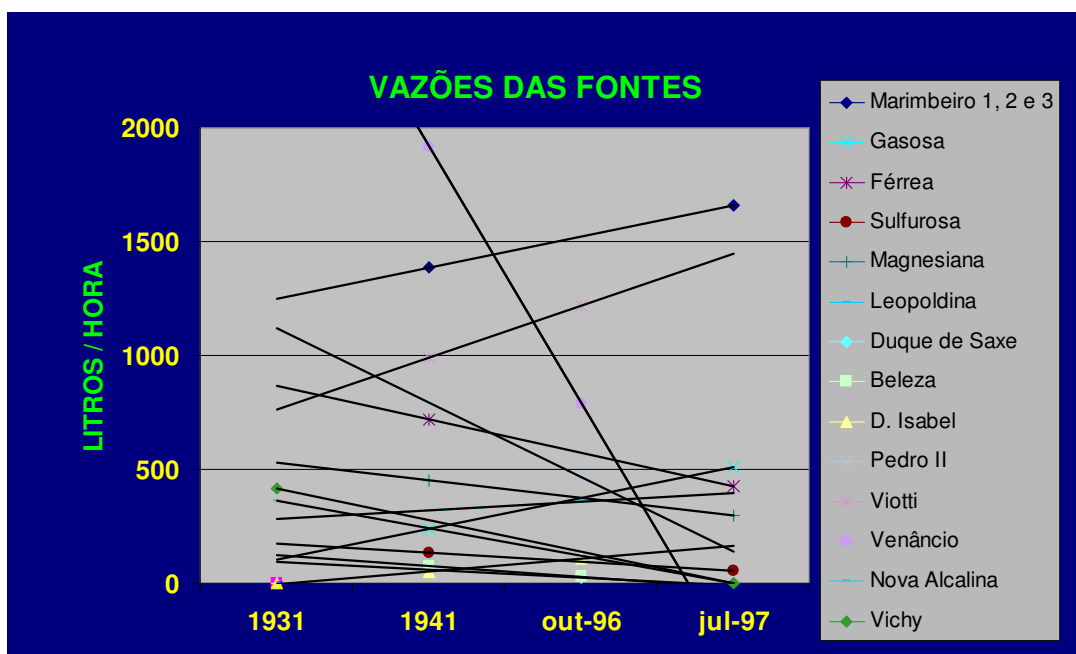


Figura 5.4: Vazão das Fontes do Circuito (CPRM,1999)

Possivelmente este fenômeno esteja associado a ações antrópicas, como desmatamento na área de recarga ou a superexploração dos aquíferos através dos poços em exploração e novos poços perfurados sem o controle dos órgãos gestores, ou mesmo de contaminação antrópica devido ao crescimento desordenado da área urbana. Portanto, os níveis piezométricos apresentam rebaixamentos, inclusive com a queda de vazão de fontes e de níveis de mineralização conforme observa-se na Tabela 5.2 e o respectivo gráfico.

Tabela 5.2: Alguns parâmetros da composição química da fonte Vichy

Parâmetros mg/L	Datas				
	1914	Out/95	Jul/97	Out/2001	Out/2004
HCO ₃ ⁻¹	992,93	591,7	359,9	250,41	264,47
Ca ⁺²	94,71	53,1	33,5	18,23	30,06
Mg ⁺²	48,32	22,42	14,07	7,17	10,4
CO ₃ ⁻²	1366,9	1000	782,44	301,65	509,89
SO ₄ ⁻²	7,21	2,5	0,0	1,2	0,8
Na ⁺¹	114,85	61,52	37,07	25,1	23,48
K ⁺¹	90,56	76,79	52,44	46	45
Ferro Total	1,6	3,98	3,98	3,09	3,99
Vazão	416	212	140		

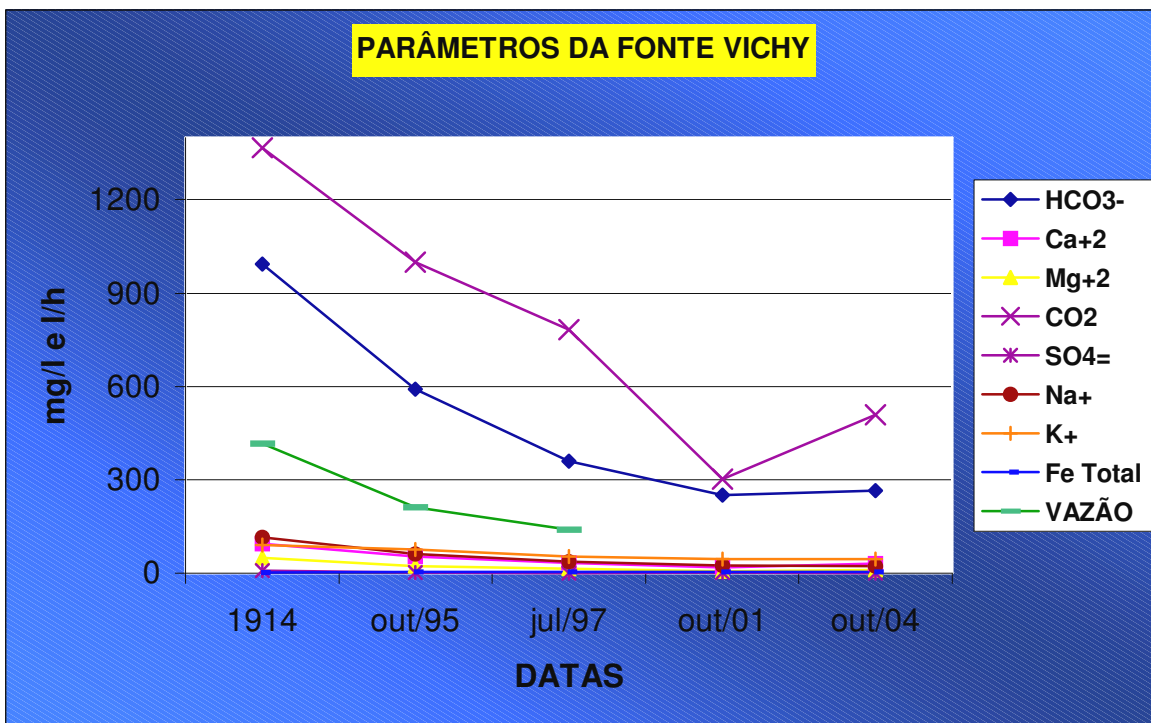


Figura 5.5: Gráfico dos Parâmetros da Fonte Vichy

Segundo Hirata *et al.* (1994), a composição química de uma água subterrânea de circulação regional varia à medida que esta se movimenta pelo aquífero e se enriquece de elementos químicos dissolvidos. Durante este processo, a água se mineraliza e se satura de diferentes íons. Teoricamente, o primeiro ânion a atingir a saturação é o bicarbonato (HCO_3^-), seguido do sulfato (SO_4^{2-}). O cloreto (Cl^-) como tem maior solubilidade não chega a saturar. Quanto aos cátions, o primeiro a sofrer saturação é o cálcio (Ca^{+2}), portanto é comum verificar águas muito antigas encontradas de aquíferos de extensão regional, apresentando composições químicas muito diferentes das iniciais.

O tipo de rocha aquífera também determina o quimismo da água. Em rochas cristalinas é comum composição bicarbonatada cálcica a mista, enquanto rochas sedimentares apresentam águas bicarbonatadas sódicas a mistas (Custódio & Llamas, 1983).

O estudo hidroquímico realizado pela CPRM em todas as captações do Parque das Águas de São Lourenço, além de algumas outras captações existentes e de conhecimento do órgão gestor, fundamentou-se em comparações

de análises realizadas nos trabalhos anteriores e as próprias análises realizadas em campo, onde originaram algumas observações importantes.

De maneira geral, as águas subterrâneas locais apresentam baixos teores de mineralização, compatíveis com os tipos litológicos predominantes (xistos, ganisses, quartzito) constituídos de minerais de restrita solubilidade.

As águas das fontes hidrominerais, além da particularidade de possuírem anidrido carbônico dissolvido em grandes quantidades, apresentam níveis de mineralização variados.

As águas minerais são do tipo bicarbonatadas sódica, mistas e frias (entre 20 e 22°C), carbogasosas, não radioativas, sulfurosa na fonte Soto Mayor e ferruginosas nas fontes Sotto Mayor, Alcalina, Vichy, Ferruginosa, Poço 07, 08 e Primavera 1.

A mineralização das águas é muito variada quanto ao teor dos seus principais componentes. Predominam os íons bicarbonato variando de 48,8 e 676,12 mg/L, cálcio entre 4,30 e 63,03 mg/l, potássio com 6,27 a 82,78 mg/L, sódio com 8,94 a 73,18 mg/L e magnésio entre 1,69 e 28,86 mg/L. O ferro chega a atingir 8,07 mg/L na fonte Carbogasosa e o Manganês 0,70 mg/L na fonte Mantiqueira.

Ainda segundo o estudo realizado pelo CPRM (1999), o resíduo seco varia entre 87,00 e 786,00 e a condutividade elétrica está entre 78,10 e 1228 μ S/cm a 25°C (Primavera) e o flúor com 1,44 mg/L na fonte Vichy.

Dentre os elementos traços, destacam-se a sílica com 8,89 a 29,16 mg/L, o bário com valores de até 0,569 mg/L e o lítio na carbogasosa.

As comparações dos resultados das análises físico-químicas do trabalho realizado pelo CPRM (1999), com as análises realizadas por Alfred Schaeffer, em 1914, também constando do mesmo trabalho, indicam que houve uma diminuição em peso dos principais componentes das águas das fontes alcalina, ferruginosa e Vichy. As variações foram generalizadas, entre todos os componentes e provavelmente estão relacionados além das questões já mencionadas anteriormente, também com alterações hidrodinâmicas do aquífero confirmados

pelas diminuições de vazões e de rebaixamentos dos níveis piezométricos de algumas fontes.

Outra fonte interessante de estudos hidroquímicos realizados pela CPRM (1999) está relacionada aos índices de correlações que ocorrem entre os íons, indicando que entre os principais componentes das águas e os resultados sugerem composições similares das rochas aquíferas para as diferentes ocorrências de água mineral. Sugerem também que, tempos de residência maiores (maior interação água-rocha), implicam em maior mineralização, mantendo a proporção de dissolução dos principais íons constituintes.

As razões podem guardar alguma relação com os terrenos que a água subterrânea procede (Custódio & Llamas,1983). Os índices obtidos são resultantes das relações entre os miliequivalentes dos principais íons e resumiram-se nas relações entre magnésio e cálcio, sódio e cálcio, potássio e sódio, sódio e cálcio+magnésio e o índice Kr, que é proporcional ao conteúdo de CO₂ de equilíbrio, conforme a Tabela 5.3.

Tabela 5.3: Correlações iônicas

Fonte	Condutividade Elétrica	r Mg/rCa	rK/ rNa	rNa/ rCa	rNa/ r (Na+Mg)	Kr (1)
Soto Mayor	1002,50	0,678	0,721	0,931	0,554	6,126
Alcalina	1092,20	0,687	0,665	0,987	0,585	7,347
Oriente	468,70	0,648	0,578	0,849	0,515	3,186
Vichy	1004,40	0,698	0,735	1,008	0,594	6,300

$$(1) Kr = \sqrt[3]{rCa \cdot (rHCO^{-3})^2}$$

Observa-se maior predominância na relação entre cálcio sobre magnésio e entre sódio sobre potássio e entretanto percebe-se que são pequenas as diferenças entre os íons importantes, indicando a mineralogia similar.

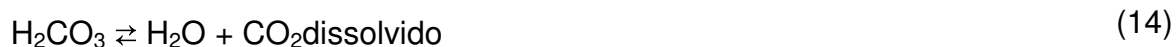
Quanto às composições das águas minerais da região são fundamentalmente originadas das composições geomorfológicas descritas anteriormente e apresentados nos trabalhos do CPRM (1999) com suas possíveis origens.

Os feldspatos alcalinos presentes nos gnaisses de composição granítica (ou também nas brechas alcalinas e veios pegmatóides), milonitizados e/ou fraturados, formando agregados de cristais sub-microscópicos, talvez sejam a principal fonte de sódio, potássio, cálcio e magnésio, presente nestas águas minerais. O sódio e o cálcio também podem ter sua origem na dissolução do mineral hornblenda, presentes nos anfibolitos encontrados dentro dos gnaisses, estes elementos e suas quantidades encontram-se diferentes de águas subterrâneas normais e também as características carbogasosas e ferruginosas. Segundo ainda estudos do CPRM (1999), o modo de ocorrência dos minerais (possivelmente em forma microcristalina) em uma zona permeável por tectonismo favoreça a dissolução iônica.

Há uma predominância de bicarbonato sobre outros íons indicando dissolução de carbonatos existentes nas rochas aquíferas pelas águas infiltrantes enriquecidas de ácido carbônico e ácidos húmicos e fúlvicos presentes no solo.

Os pH's ácidos também são decorrentes de decomposição de matéria orgânica vegetal presente nos sedimentos aluvionares, que gera ácidos húmicos e fúlvicos, os quais por serem ácidos diminuem o pH. Assim como também a presença de ferro e manganês, indicam presença de sedimentos argilo-siltosos ricos em matéria orgânica.

Quanto ao gás carbônico é possível que seja resultante da solução bicarbonatada, concentrada durante o processo de dissolução dos carbonatos existentes nas rochas. Esta solução, quando em contato com um ambiente ácido e quimicamente redutor, resultante da matéria orgânica em decomposição, favorece predomínio do CO₂, segundo as seguintes equações:



O equilíbrio de gás carbônico dissolvido é mantido pelo meio quimicamente ácido ($\text{pH} < 7$), onde ocorrem as fontes. Qualquer desequilíbrio deste gás pode alterar quimicamente a mineralização das águas, pois altera a hidrodinâmica existente no meio. A respiração dos microrganismos existentes nos sedimentos também poderá contribuir com algum CO_2 para o meio.

O flúor pode ter origem no mineral turmalina, usualmente encontrado nos gnaisses locais e nas hornblendas dos anfibolitos. O fluoreto e fosfatos podem ter origem na dissolução da fluorita e da apatita, minerais comuns nas rochas gnáissicas.

A sílica apresenta moderadas correlações com ferro e níquel e provavelmente origina-se de minerais ferromagnesianos existentes na região. Assim como lítio e bário podem ser originários de feldspatos, onde substituem o potássio na estrutura mineral.

Quanto à temperatura das águas, com média de $22,3\text{ }^\circ\text{C}$ pode ser considerada próxima às temperaturas médias ambientais da região. Esta diferença pode estar associada ao grau geotérmico relacionado com a profundidade de percolação das águas; observando porém que somente perfurações mais profundas como a fonte Primavera em São Lourenço apresenta temperatura de $24,5\text{ }^\circ\text{C}$.

Quanto à radioatividade, São Lourenço apresenta baixa radioatividade nas fontes do parque das Águas, tendo apenas algumas fontes radioativas na cidade conforme Hirata *et al.* (1994).

Observa-se em todo o estudo que há uma diversidade de tipos de águas relacionada não só aos aspectos geológicos da região, mas também dos diferentes tempos de residência dessas águas; sendo o tempo de interação água-rocha fundamental para a sua mineralização e especificidade.

Por suas propriedades, as águas minerais de São Lourenço sempre foram vistas como coadjuvantes em tratamentos terapêuticos, que com orientações médicas, garantiam a propagação da importância da cidade no contexto turístico e de saúde.

São Lourenço possui um dos maiores recursos crenoterápicos do mundo e sendo utilizado como complemento no tratamento de vários tipos de problemas de saúde. Esta terapia faz parte do Termalismo, que é a ciência que estuda todas as maneiras de utilização das águas minerais, além de outros recursos físicos, como recursos terapêuticos.

Tabela 5.4: Ações terapêuticas da fontes hidrominerais de São Lourenço

Fontes hidrominerais	Efeitos Terapêuticos
Fonte Oriente – Água Carbogásosa. Água engarrafada e comercializada como : Água Mineral de São Lourenço.	Utilizada em distúrbios renais, digestivos e em certos tipos de intoxicações.
Fonte Andrade Figueira – (Magnesiana).Água carbogásosa. Encontra-se temporariamente desativada.	Utilizada em problemas hepáticos e de vesícula biliar, e em certas alterações do intestino grosso. Eleva a reserva alcalina sanguínea.
Fonte Vichy – Água alcalino-terrosa, ferrobicarbonatada mista carbogásosa. Só existe outra fonte similar no mundo. (França).	Utilizada para tratamentos gástricos, hipertensão arterial, insuficiência cardíaca, infecção dos rins, cálculos renais, azias, gastrites, fraqueza nervosa (estafa) e nos distúrbios circulatórios cerebrais e arterioesclerose.
Fonte Ferruginosa – Água ácido-ferruginosa.	Utilizada em tratamentos de anorexia, anemia, astenia. Água rica em ferro e com ação direta nas fraquezas e no estresse.
Fonte Nova Alcalina – Água alcalina carbogásosa.	Utilizada em úlceras gastrointestinais, desintoxicante e sedativa. Por sua ação alcalinizante de contato, é indicada para azias, fermentações intestinais e auxilia na eliminação do ácido úrico e cálculos renais.
Fonte José Carlos de Andrade – Carbogásosa Litinada	Utilizada em tratamentos de hipertensão, depressão e estresse.
Fonte Jaime Sotto Mayor – Água sulfurosa bicarbonatada férrica, alcalino-terrosa e carbogásosa e a Fonte nº8 – Sulfurosa II, localizada no parque II	Indicada para colites crônicas e pós-infecciosas, em diabetes, alergias e doenças do colágeno. O gás emanado na fonte; gás sulfídrico, é utilizado em tratamentos de sinusite e problemas respiratórios.
Fonte Primavera	Utilizada em tratamentos de anorexia, anemia e astenia. Produz cólicas.

5.3 ANÁLISE QUALITATIVA DE ÁGUA MINERAL

A aplicação da metodologia do estudo de caso de São Lourenço contou com análises de dois poços tubulares de águas minerais disponibilizados, para configurar a possibilidade de utilização de sondas multiparâmetros para este tipo de análise, bem como o estudo hidroquímico.

5.3.1 USO DE SENSORES PARA ANÁLISE QUALITATIVA

Para o estudo *in loco* e também visando o monitoramento contínuo da qualidade de águas, atualmente podemos contar com sensores portáteis de diversos modelos que há algum tempo constam dos trabalhos de campo. Mas, existem vários métodos sendo desenvolvidos no mundo que possibilitam monitoramento *on line* através de sensores que possam captar grandezas durante um período de tempo estabelecido e transmiti-los através de uma rede que efetue o tratamento dos dados e os disponibilize à sociedade.

Os programas de monitoramento ambiental têm sido uma aplicação para as sondas multiparâmetros de medição da qualidade da água. A sonda compreende um dispositivo em forma de torpedo que é colocado na água para obter dados durante um período. Uma sonda pode ter múltiplos “sensores” ou “probes”. Cada sonda pode ter um ou mais sensores, de forma a abranger os parâmetros de interesse. As sondas comercialmente encontradas, abrangem parâmetros como oxigênio dissolvido, condutividade, salinidade, sólidos totais dissolvidos, resistividade, temperatura, pH, potencial de oxido-redução, turbidez, nível, vazão, nitrato, amônia, cloreto e clorofila.

O princípio de funcionamento das sondas é praticamente o mesmo, com poucas variações quanto às especificações, calibrações, dimensões e utilidades. Os itens de diferenciação, ficam por conta da tecnologia aplicada nos resultados e principalmente nos programas de tratamento dos dados, ou seja, nos *dataloggers* e os softwares de aplicação. Observou-se uma tendência no lançamento de torpedos com dimensões menores, já que para a devida aplicação em águas

subterrâneas e poços tubulares, as sondas com mais de 4 polegadas, não encontram aplicação neste segmento. A calibração dos instrumentos permite tanto o estabelecimento dos valores a serem lidos pelo equipamento, como a determinação das correções a serem aplicadas. A calibração de um sensor é um fator de fundamental importância na avaliação de resultados.

Para o trabalho prático utilizando sensores multiparâmetros, foram realizados contatos com vários representantes, visando a formação de uma parceria para a efetivação da proposta do trabalho, sendo que foram disponibilizados dois tipos de sondas comerciais. As sondas da *Hydrolab*, séries 4, através do representante no Brasil, Campbell Scientific e a sonda da *YSI Incorporated Environmental*, YSI 6820, cedida pelo pesquisador Flávio Magina, que realiza pesquisas com este equipamento através de um trabalho no Rio Paraíba do Sul, projeto este do INPE – Instituto de Pesquisas Espaciais, em parceria com a CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental .

As sondas utilizadas seguem basicamente o mesmo procedimento e são de dimensões proporcionais, exceto a mini-sonda da Hydrolab, que poderia fazer o trabalho em um poço por sua dimensão de 1,75 polegadas, permitindo que ficasse aderida à montagem da bomba que fica submersa. As outras duas sondas não, pelo diâmetro não ser compatível com o diâmetro do poço, juntamente com uma bomba submersa. Portanto para as análises, foram realizadas amostragens com bombeamento do poço e a sonda externamente como uma análise “*in loco*”.

a) Sondas Multiparâmetros *Hydrolab Corporation Series 4 a*

Foram utilizadas duas sondas: *DataSonde 4 a* e a *MiniSonde 4 a* , com as seguintes configurações :

- *Data Sonde 4 a* : São sete portas configuradas para atender os sensores, medindo até 15 parâmetros simultaneamente, com capacidade para medidas *in situ* e *on line*, com 3,5 polegadas de diâmetro e peso de 7,4 libras, podendo ser conectada diretamente ao datalogger (*Surveyor*) ou diretamente ao microcomputador para coleta de dados. Pode ser utilizada em monitoramento remoto ou em tempo real. Esta série da Hydrolab estava sendo substituída pela

série 5, com mais resolução conforme informação do fabricante, denominados de DS5 e DS 5X, mas que não chegaram a ser testados

- *MiniSonde 4 a*: São quatro portas configuradas para atender os sensores, medindo até 10 parâmetros simultaneamente, apresentando uma característica mais adequada à poços tubulares, pois é mais leve e compacta com 1,75 polegadas de diâmetro, específica para ser introduzida em poços subterrâneos e também para utilização em monitoramento remoto e ou em tempo real, podendo ser utilizadas em contato com o *datalogger* para coleta de dados ou mesmo diretamente ao computador. Esta série está também sendo substituída pela série 5 com o MS5.

- *Surveyor (datalogger)*: completamente programável, desenhado para uso no campo e podendo ser submerso em água, com visualização de dados em tempo real e com memória de até 375000 medidas, disponível com opcionais de GPS e sensor de Pressão barométrica.

As sondas utilizadas estão representadas na figura abaixo:



Figura 5.6: Data Sonde 4a, MiniSonde 4a, Surveyor 4a (Hydrolab Company)

O quadro abaixo mostra a especificação das duas sondas utilizadas:

Tabela 5.5: Quadro de especificações de Sensores das Sondas Hydrolab Série 4a

Sensores	Faixa	Precisão	Resolução	Equipamento *
Temperatura	-5 a 50 °C	±0,10 °C	0,01 °C	D,M
Condutância específica	0 a 100 mS/cm	±1% de leitura	4 dígitos	D,M
pH	0 a 14	±0,2 unidades	0,01 unidades	D,M
Oxigênio Dissolvido	0 a 50 mg/L	±0,2mg/L < 20 mg/L ± 0,6mg/L > 20mg/L	0,01 mg/L	D,M
Profundidade	Variável 0 a 200 m	De ±0,003m a ±0,1 m	De 0,001m a 0,1 m	D,M
Salinidade	0 a 70 ppt	±0,2 ppt	0,01 ppt	D,M
Turbidez, 4-Beam	0 a 1000 NTU	±5% de leitura (±1 NTU)	0,1 NTU <100 1 NTU >100	D
Turbidez, auto-limpante	0 a 3000 NTU	De ±1% a 5 %	0,1 > 400NTU 1,0 para 400 a 3000 NTU	D
Amônia	0 a 100 mg/L N	± 2 mg/L – N	0,01 mg/L -N	D,M
Nitrato	0 a 100 mg/L N	± 2 mg/L – N	0,01 mg/L -N	D,M
Cloreto	0,5 a 18 mg/L	± 2 mg/L	4 dígitos	D,M
Gás dissolvido	400 a 1300 mmHg	±0,1 %	1,0 mmHg	D,M
Clorofila a	0,03 a 150 µg/L	±3% de leitura	0,1µg/L	D

* D = Data sonde e M = Minisonde

b) Sonda Multiparâmetro YSI 6820 – YSI Inc.

O sistema de monitoramento ambiental Série 6 são sistemas multiparâmetros de medição de qualidade de água e de coleta de dados. São utilizados para pesquisa, avaliação e conformidade com as regulações. A sonda pode ter

múltiplas provas ou probes. Cada prova ou probe, pode ter um ou mais sensores que lêem os dados. Juntamente com a sonda multiparâmetro acompanhou as análises um *datalogger* e um software de acompanhamento e tratamento de dados denominado *Ecowatch*.

Diante dos parâmetros analisados pelas sondas, destaca-se a condutividade, que em geral utiliza um sensor com 4 células de eletrodos de níquel puro, com faixa de medição de 0 a 100mS/cm, e exatidão de $\pm 0,5\%$ da medida e dependendo da sonda utilizada, pode atingir até 200 metros, conforme a figura abaixo:

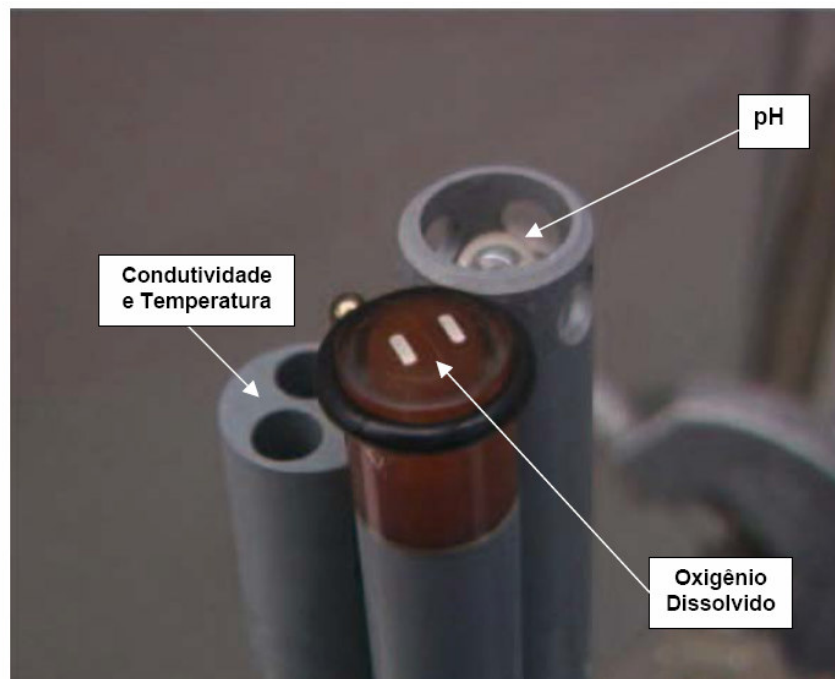


Figura 5.7: Sensores da sonda YSI6820

Os sólidos totais dissolvidos são obtidos a partir da condutividade que é multiplicada por uma constante de conversão simples, obtida através do método de secagem e pesagem dos sólidos contidos na amostra. Quanto a turbidez, a metodologia aplica um sensor de turbidez nephelométrico, que é um sensor óptico, 90° de espalhamento com limpador mecânico, de faixa de medição de 0 a 1000 NTU, e de exatidão de $\pm 5\%$ da medida ou 2 NTU, podendo atingir a profundidade de 66 metros.

Para a medida de pH, utiliza-se de um eletrodo de medição e um eletrodo de referência, separados por uma parede de vidro. O eletrodo de referência é um eletrodo permeável imerso em uma solução, fornecendo uma tensão estável de referência, normalmente 0 Volt. Já o eletrodo de medição é envolvido por uma membrana sensível ao pH que permite uma certa difusão em função da concentração de íons de hidrogênio no meio, dando origem a uma tensão proporcional ao pH. O sensor de pH é muito sensível e deve ser sempre calibrado a cada medição.

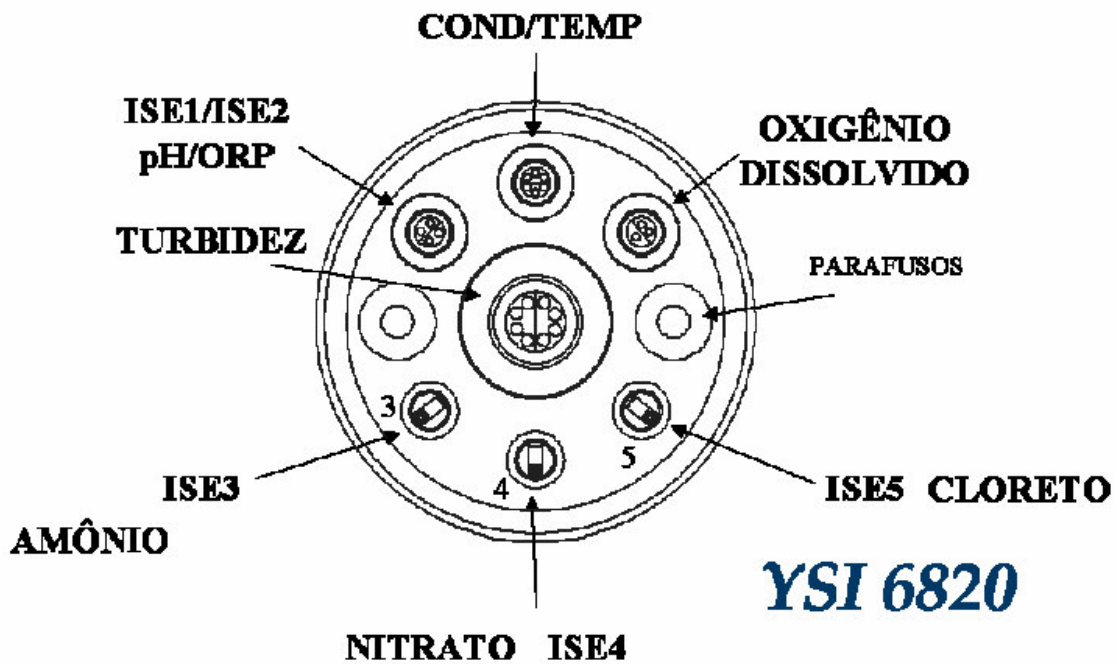
Para medida de Temperatura, utiliza-se um termistor, com faixa de medição de -5 a 45°C e de exatidão $\pm 0,15^{\circ}\text{C}$ atingindo a profundidade de 200 metros.

A sonda e os sensores acoplados estão na Figura 5.8 .

Com relação aos outros parâmetros como nitrato, cloreto e amônia, observa-se que as sondas utilizam eletrodos de íons seletivos. No Brasil, há poucos estudos sobre a aplicação destes sensores. Segundo os representantes comerciais, como são sensores de eletrodos seletivos, não são recomendados para monitoramento contínuo, uma vez que podem sofrer interferências e degradação.

Estas sondas apresentam 2,9 polegadas (7,4 cm), também de difícil análise *on line* em poços de águas minerais. Há algumas novas opções que não foram utilizadas, mas que podem ser boas referências para análises de águas *in situ* como YSI multiprobes para águas potáveis modelos 6920DW e 600DW B com parâmetros necessários e de menor diâmetro, se mostrando uma boa opção para monitoramento.

Além das sondas utilizadas há outras apresentadas por vários fabricantes, que apresentam performances variadas, mas na essência têm a mesma resposta, ou seja, são ferramentas de rápida resposta analítica, podendo ser utilizadas para análises no local ou para análises de monitoramento *on line* no caso de sondas de menores diâmetros como já abordado anteriormente.



- 6562 Sensor Oxigênio Dissolvido = 3-pin conector
- 6560 Condutividade/Temperatura = 6-pin conector
- 6561 Sensor pH = 4 pin conector
- 6565 Sensores pH/ORP combinado = 4 pin conector
- 6882 Sensor Cloreto = 2-pin conector
- 6883 Sensor Amônia = 2-pin conector
- 6884 Sensor de Nitrato = 2-pin conector
- 6026 Sensor de Turbidez = 8 pin conector
- 6025 Sensor de Clorofila = 8 pin conector

Figura 5.8: Identificando os sensores da Sonda YSI6820

5.3.2 SELEÇÃO DOS POÇOS PARA ESTUDO

Foram selecionados 2 (dois) poços para estudo, que compreendem algumas características das águas minerais da região. Um poço escolhido não possuía dados analíticos, permitindo a realização de um estudo completo para investigar as características hidrogeológicas e hidroquímicas e compará-las com os estudos anteriores já existentes da região do Circuito das Águas. O outro poço já havia sido referenciado em estudos anteriores do Hirata *et al* (1994), e serviu de estudo comparativo de modificações das condições de mineralização, hidroquímica e condições.

Os poços foram identificados como Poço 1R e Poço 2A , para facilitar as indicações e conclusões.

O primeiro passo consistiu no levantamento das informações preliminares do poço, adquiridas durante a prospecção e construção para a captação. Em seguida foi efetuada uma investigação de campo para verificar as condições de análise e a metodologia aplicada para as condições existentes.

O Poço 1R é um poço particular e foi construído recentemente, ou seja, abril de 2005 e encontra-se no entorno da cidade de São Lourenço, área de estudo escolhida, conforme Figura 5.9, que mostra a sua localização geográfica.

Como metodologia, optou-se por escolher poços que não pertencessem à área de concessão do Parque das Águas, para uma avaliação da utilização das sondas multiparâmetros em regiões de mineralização distintas, possivelmente de baixa mineralização, para identificar a resposta dos equipamentos, bem como as correspondentes análises químicas e físico-químicas que possibilitassem uma caracterização da hidrogeologia e hidroquímica dos poços, e que ainda não foram apresentadas e conhecidas pelos trabalhos anteriores realizados pela CPRM (1999).

Outro passo importante foi o contato com os representantes das Sondas multiparâmetros, para a verificação das datas possíveis de realização das análises já que as sondas precisavam estar disponíveis pois constavam de uma parceria. Para o Poço 1R foi possível a realização das análises utilizando os dois modelos

de sondas para uma comparação até mesmo entre os resultados de ambas e o resultado analítico.

Quanto ao Poço 2 A , é um poço outorgado pelo IGAM em 20/05/2004, regulamentado para fins de utilização e não de comercialização, construído desde 1980, também particular e que está em constante bombeamento, e alimenta o Hotel Platino na cidade de São Lourenço, onde só foi possível a realização de análises de laboratório e testes com a sonda comercial da YSI, mas realizadas em dois momentos diferentes para confronto de dados. Foram disponibilizados dois tipos de sondas comerciais, conforme apresentadas anteriormente.

Os trabalhos de campo foram realizados nos períodos de janeiro, abril e maio de 2006, em datas pontuais.

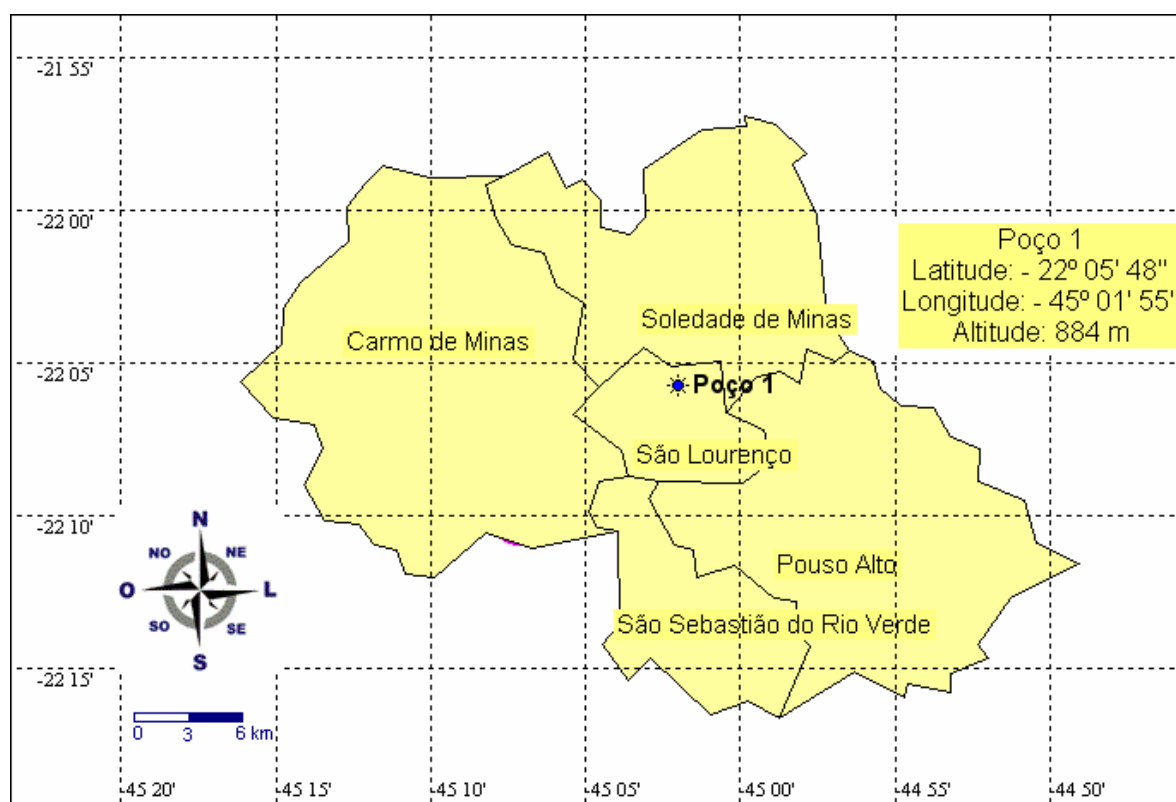


Figura 5.9: Localização do Poço 1R

5.3.3 COLETA DAS AMOSTRAS E MEDIÇÃO DOS PARÂMETROS

Os poços que receberam as denominações: Poço1 R e Poço 2 A, tiveram suas amostras coletadas em épocas diferentes, mas segundo as mesmas especificações. As amostras foram coletadas usando o sistema de bombeamento instalado no próprio poço, uma vez que se trata de um poço doméstico. Este tipo de poço está em uso constante, portanto não foi necessário um bombeamento prolongado prévio.

A metodologia de análise constou de uma amostragem *in loco*, seguindo os procedimentos de amostragem e preservação adotados pelo *Standard Methods* e em acordo à norma NBR 9898. Foi estabelecido um prazo de bombeamento de 20 minutos, para assegurar a integridade das amostras e evitar a água estagnada.

Foram medidos em campo, o pH, a condutividade elétrica e a temperatura das amostras, utilizando aparelhos eletrônicos portáteis (eletrodos seletivos) e um termômetro, todos calibrados previamente em Laboratório da Universidade Federal de Itajubá e também os respectivos posicionamentos geográficos (GPS-*Global System Position*). Também em campo, foram analisadas as amostras de água, com as sondas, conforme Figura 5.10, contendo os sensores de pH, condutividade, Temperatura, Oxigênio dissolvido, condutividade e Turbidez.

A sonda da Hydrolab foi calibrada com padrões da própria fornecedora. A sonda da YSI, a calibração ocorreu *in loco* e com padrões rastreáveis, preparados pelo Cetesb.

O mapa, da Figura 5.9 acima, foi feito no Programa GPS Trackmaker para Windows versão Professional 3.8 e posteriormente copiados para o Word. O GPS utilizado é de modelo Etrevista, fabricante Garmin.



Figura 5.10: Trabalhos de campo

5.3.4 ANÁLISES LABORATORIAIS

A coleta de amostras de água depende fundamentalmente do procedimento analítico a ser adotado. Foi seguida a orientação do laboratório onde serão analisadas as amostras, através de roteiros como sugeridos pelo Laboratório de Análises Mineraias – LAMIN, do CPRM- Serviço Geológico do Brasil, e de manuais específicos como o Guia de Coleta e Preservação de amostras de Água (CETESB, 1987), ou ainda procedimentos de amostragens da NBR 9898, inclusive utilizando os frascos de coleta de amostras fornecidos pelo próprio laboratório.

As amostras coletadas em duplicata, foram armazenadas sob refrigeração e enviadas para o respectivo laboratório em menos de vinte e quatro horas.

Os parâmetros solicitados foram: sílica, sulfato, cálcio, magnésio, potássio, sódio, alumínio, ferro total, alcalinidade, manganês, lítio, bário, fosfato, cloreto, nitrato, nitrito, amônia, bicarbonato e carbonato.

Segundo CPRM (2003), a análise de amostra subterrânea pode servir de qualificação da água, monitoramento de aquífero ou pesquisa mineral. Em todos os casos, na coleta deverão ser observados todos os parâmetros que possam afetar o conteúdo dos elementos químicos no material e permitir a qualificação das águas subterrâneas ou águas mineraias, noções de hidroquímica, amostragens e conservação.

Foram coletadas amostras em duplicata de cada um dos poços e foram encaminhadas ao LAMIN. A análise do Poço 1R foi realizada pelo laboratório com a permissão de acompanhamento da autora deste.

A título de informação as amostras foram rotuladas como: Amostra 1R, Poço 1R, Boletim 152/ Lamin/06, Código AF580q e a Amostra 2 A, Poço 2 A, Boletim 425/Lamin/06, Código AF741m, cujos resultados estarão em anexo.

A análise química visou fornecer a composição química das águas para comprovar e avaliar se os poços eram de águas mineraias. Sendo assim, foram executadas análises químicas dos principais cátions e ânions das amostras.

Os resultados das análises físico-químicas, geralmente são expressos em (CPRM, 2003):

- Miligrama por litro (mg/L)–relação peso-volume, isto é, peso de determinado elemento ou composto dissolvido num litro de solução. Partes por milhão (ppm) é a relação peso-peso. Correspondente a 1 miligrama de soluto dissolvido em 1 quilograma da solução. Para águas com até 10.000 mg/L de sólidos totais dissolvidos, esta unidade é equivalente ao mg/L.

- Miliequivalente por litro (meq/L) ou Peso Equivalente – leva em consideração não somente a concentração do soluto iônico em peso, mas também a equivalência química. O uso dessa unidade permite avaliar a precisão de uma análise, pois, numa solução, as somas dos equivalentes químicos dos cátions e dos ânions devem ser iguais, para que a mesma seja equilibrada.

a) Análises de Cátions

As determinações de sódio e potássio foram realizadas por Espectrofotometria de Absorção Atômica (FAAS) no Espectrômetro de Absorção Atômica- AAS (*Perkin Elmer Analyst 100*), e os demais elementos obtidos por espectrometria de Emissão Atômica com Fonte de Plasma Indutivo (ICP-AES), aparelho de marca *Perkin Elmer*, modelo OPTIMA 3000 com nebulizador ultrassônico CETAC-U5000AT.

O método de Espectrometria por Absorção Atômica (AAS) é baseado no processo que ocorre quando um átomo, no estado fundamental, absorve energia luminosa de um comprimento de onda específico. A quantidade de energia luminosa absorvida, neste comprimento de onda aumentará da mesma forma que o número de átomos do elemento selecionado aumentará no seu próprio padrão de luz. A relação entre a quantidade de luz absorvida e a concentração do elemento analisada presente em padrões conhecidos pode ser usada para determinar concentrações não conhecidas, medindo-se a quantidade de luz que eles absorvem. Os instrumentos podem ser calibrados para mostrar as concentrações diretamente. Para alguns elementos (Na e K) utiliza-se a emissão em vez da absorção.

Para a análise dos íons metálicos Al, Cd, Pb, Co, Cu, Cr, Fe, Mn, Zn, Li, Ba, Ca e Mg utilizou-se o Espectrômetro de Emissão Atômica com fonte de Plasma –

ICP-AES, que consiste num processo em que a luz emitida pelos átomos ou íons excitados é medida. A emissão ocorre quando uma quantidade determinada de energia elétrica ou termal é suficiente para excitar um átomo livre ou íon para um estado de energia instável. Luz é emitida quando um átomo ou íon retorna a uma configuração mais estável ou ao seu estado natural. Os comprimentos de ondas da luz emitida são específicos para os elementos que estão presentes na amostra. O ICP é um plasma de argônio, mantido pela interação de um campo de radiofrequência (RF) e gás argônio ionizado. O ICP pode alcançar temperaturas até de 10.000 K, sendo que as temperaturas freqüentes de análise estão entre 5.500 e 8.000 K, temperaturas que permitem a completa atomização dos elementos, minimizando os efeitos de interferência química.

b) Análise de ânions

As análises de ânions são realizadas por vários métodos instrumentais e analíticos que serão descritos de acordo com os elementos a serem determinados.

Para as análises de fluoreto, cloreto, sulfato, brometo, nitrato e fosfato, utilizou-se Cromatografia Iônica, equipamento DIONEX DX-100 *Ion Chromatograph*, com detector de condutividade elétrica e coluna IONPAC AS14A de 4/250 mm, com coluna de guarda (opcional) AG14A 4/50 mm e coluna supressora ASRS Ultra2 de 4 mm, para diminuir ruído da linha de base.

A cromatografia iônica é um tipo de cromatografia líquida. Segundo a *International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)*, “a cromatografia é uma técnica usada para a separação de componentes de uma amostra, os quais se distribuem em duas fases, uma estacionária e a outra móvel. A fase estacionária pode ser um sólido, um líquido retido sobre um sólido ou um gel. A fase móvel pode ser líquida ou gasosa”. A cromatografia líquida é aquela em que a fase móvel é líquida e de alta eficiência, que separa substâncias polares, iônicas, ionizáveis e apolares. (Cienfuegos, 2000).

Segundo Vaitsman & Vaitsman (2005), a cromatografia de íons (CI) é uma técnica de cromatografia líquida de alta resolução. A cromatografia de troca iônica

combina o poder de separação das resinas contidas em coluna analítica com a universalidade do detector de condutividade. Como o detector na troca iônica é limitado, para solucionar esta limitação, foi recomendado o uso de uma segunda coluna que é a supressora que remove os íons eluentes por troca do íon analito por hidrônio (cátions) ou hidroxila (ânions)

A cromatografia de íons possui sensibilidade que permite sua utilização na detecção de cátions e ânions comumente presentes em águas naturais.

A cromatografia para analisar ânions tem muitas vantagens por ser uma técnica de grande versatilidade, possibilidade de rapidez nos resultados obtidos, processados e quantificados com precisão, através de softwares e processadores de dados, possibilidade de análise não destrutiva de quantidades reduzidas de amostras, além da facilidade de interpretação dos resultados, conforme observado *in loco*.

A calibração do equipamento é realizada todos os dias para validar a curva de calibração, onde é utilizado o padrão de referência, tanto na faixa baixa como na faixa alta de detecção.

c) Alcalinidade Total

Para a determinação da alcalinidade em águas minerais recomenda-se a volumetria de neutralização, usando-se com titulante solução padronizada de ácido forte e como indicadores fenolftaleína e o alaranjado de metila

Para a análise de alcalinidade pelo método via aquosa, foi realizada a titulometria com HCl 0,02 N, detectando-se a alcalinidade total da amostra, onde estão incluídas concentrações de carbonatos (CO_3^{-2}) e bicarbonatos (HCO_3^{-1}). Para as amostras realizadas, não houve cálculo de carbonato pois o pH estava abaixo de 8,0.

d) Condutividade elétrica

A condutividade aumenta com a elevação da temperatura, por isso é necessário anotar a temperatura de referência da água amostrada. Nos modernos equipamentos, os valores de condutividade já corrigem automaticamente os

valores em função da temperatura. Os valores são dados em milimohs por cm (mmohs/cm) ou miliSiemens por cm (mS/cm ou micro Siemens por cm $\mu\text{S/cm}$).

O condutivímetro utilizado pelo LAMIN é do modelo *Conductivity Meter WTW* – LF 330, com o resultado em $\mu\text{S/cm}$ e com a temperatura corrigida.

e) Dureza

A dureza total da água compreende os sais de cálcio e magnésio e outros que podem ser determinados por volumetria de complexação.

f) pH

O aparelho utilizado para a análise de pH foi o de modelo CORNING, *pH/ionmeter-450*, com as soluções tampões de calibração para pH 4,0, 7,0 e 10, com eletrodo combinado.

g) Cor

A medida de cor é feita por comparação em soluções padrão de cloroplatinato de potássio (K_2PtCl_6) e cloreto de cobalto ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) em tubos Nessler próprios para comparação visual.

O colorímetro utilizado no Lamin é o modelo Nessler Quanti 200.

h) Turbidimetria

O turbidímetro utilizado foi o da marca ORBECO- HELLIGE. Os valores de turbidez são expressos em unidade nefelométrica de turbidez (UNT) e, no caso de água mineral natural e água natural, seu máximo é de 3,0 uT (unidade Jackson ou nefelométrica de turbidez).

5.3.5 LEVANTAMENTO E TRATAMENTO DOS DADOS

Os dados provenientes das sondas multiparâmetros foram armazenados no *datalogger*, que consiste num sistema de acumulação de dados acoplados às sondas. Este equipamento de pequenas dimensões, fica instalado junto ao equipamento de medição e capta dados em tempo real, podendo armazenar até 384 kilobytes (150,000 leituras de parâmetros individuais), dependendo do fabricante. De tempos em tempos, os dados devem ser descarregados em um

computador, onde através de um software como o Excel, ou o específico do fabricante, permite tratar os dados estatisticamente e graficamente.

Quanto às análises químicas e físico-químicas realizadas no Laboratório credenciado LAMIN, cuja unidade é miligrama por litro (mg/l), são transformadas em miliequivalente por litro (meq/l), para o estudo do balanço iônico e para realizar a análise gráfica através dos diagramas de Piper e Stiff .

O balanço iônico é um dado muito importante para averiguar o controle de qualidade das análises. Admite-se erro máximo de 10% nas análises, ou seja, se o coeficiente e não for superior a 10, a análise pode ser considerada correta. Altos valores de erro (E%), podem indicar erro analítico ou erro de cálculo; presença de certos íons não analisados na água em concentrações apreciáveis; ou mesmo águas muito pouco mineralizadas, tais como águas de chuva, etc.

- **Poço 1R**

A

Tabela 5.6 e a Figura 5.11, mostram a localização e a descrição do poço de captação e o perfil geológico do poço, onde foram realizados os testes, respectivamente:

Tabela 5.6: Descrição do Poço 1R

Poço	Construção	Coordenadas	Vazão l/h	Altitude m	Profundidade m	Nível Estático m	Nível Dinâmico m
P1R	Tubular-abril- 2005	Latitude 22°05'48" S Longitude 45°01'55" W	1200	884	168	57,62	74,20

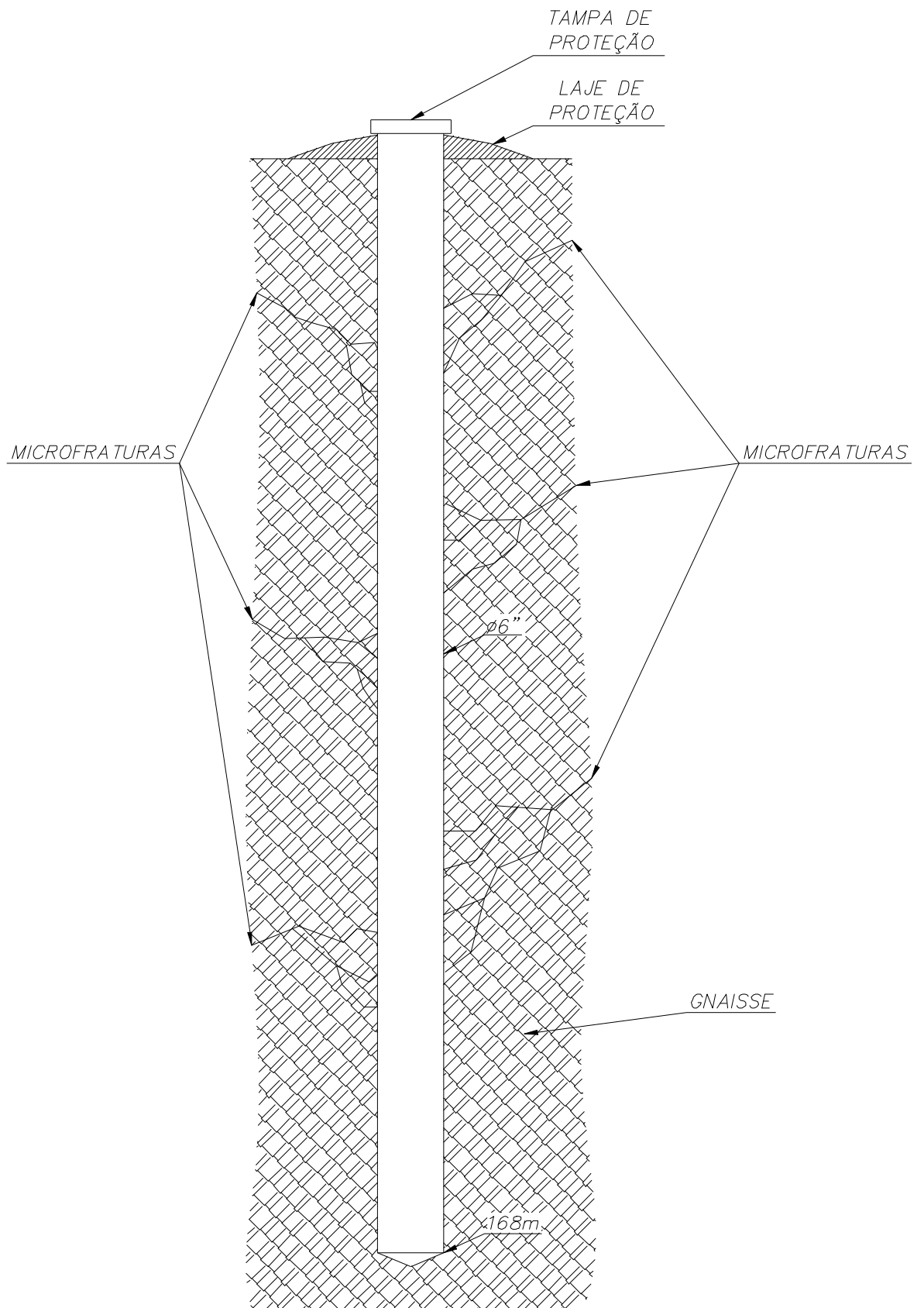


Figura 5.11: Perfil Litológico do Poço 1R

Quanto aos dados analíticos do Poço 1R, as análises *in loco* de condutividade, pH e temperatura foram realizados com os aparelhos portáteis e também com as Sondas comerciais da *Hydrolab* e da *Yellow Spring*, série 6000, especificamente a sonda YSI-6820, cujos dados estão representados na Tabela 5.8.

Para facilitar identificação, denominou-se a sonda da Hydrolab, sonda H e a sonda da YSI, como sonda Y.

Os testes com a sonda H foram realizados no dia 24/01/2006, onde a bomba por ter trabalho intermitente, não houve necessidade de deixar estabilizar. Portanto, no caminho para a armazenagem na caixa d'água, com um vasilhame específico e rinsado com a própria água, para evitar qualquer contaminação, foi aberta a torneira de ligação com o poço e deixou-se a água escoar durante dez minutos. Após este tempo, coletou-se a amostra no vasilhame e foi realizada a leitura com o sensor 4 A e com a mini-sonda, durante mais dez minutos. Este procedimento foi realizado por mais quatro vezes, onde o *datalogger* armazenava os resultados que foram compilados, gerando a tabela Tabela 5.7: Resultados analíticos da Sonda H.

Tabela 5.7: Resultados analíticos da Sonda H

Parâmetros	Sonda H – 30 dados – 4 a				Sonda H – 30 dados – Mini-sonda			
	mín	máx	média	DP	mín	máx	média	DP
pH	7,50	7,80	7,58	0,090	7,50	7,90	7,68	0,138
Temperatura °C	23,00	25,10	24,26	0,385	23,80	24,60	24,29	0,482
Turbidez	0,30	0,60	0,55	0,105	0,60	0,70	0,65	0,053
Condutividade mS/cm	0,19	0,25	0,21	0,018	0,18	0,19	0,18	0,004
Oxigênio dissolvido mg/L	5,20	6,10	5,85	0,348	5,50	6,70	6,16	0,370

Quanto aos testes realizados com a sonda Y, constaram do mesmo procedimento, sendo que os dados foram coletados por um período maior e possibilitando mais dados armazenados.

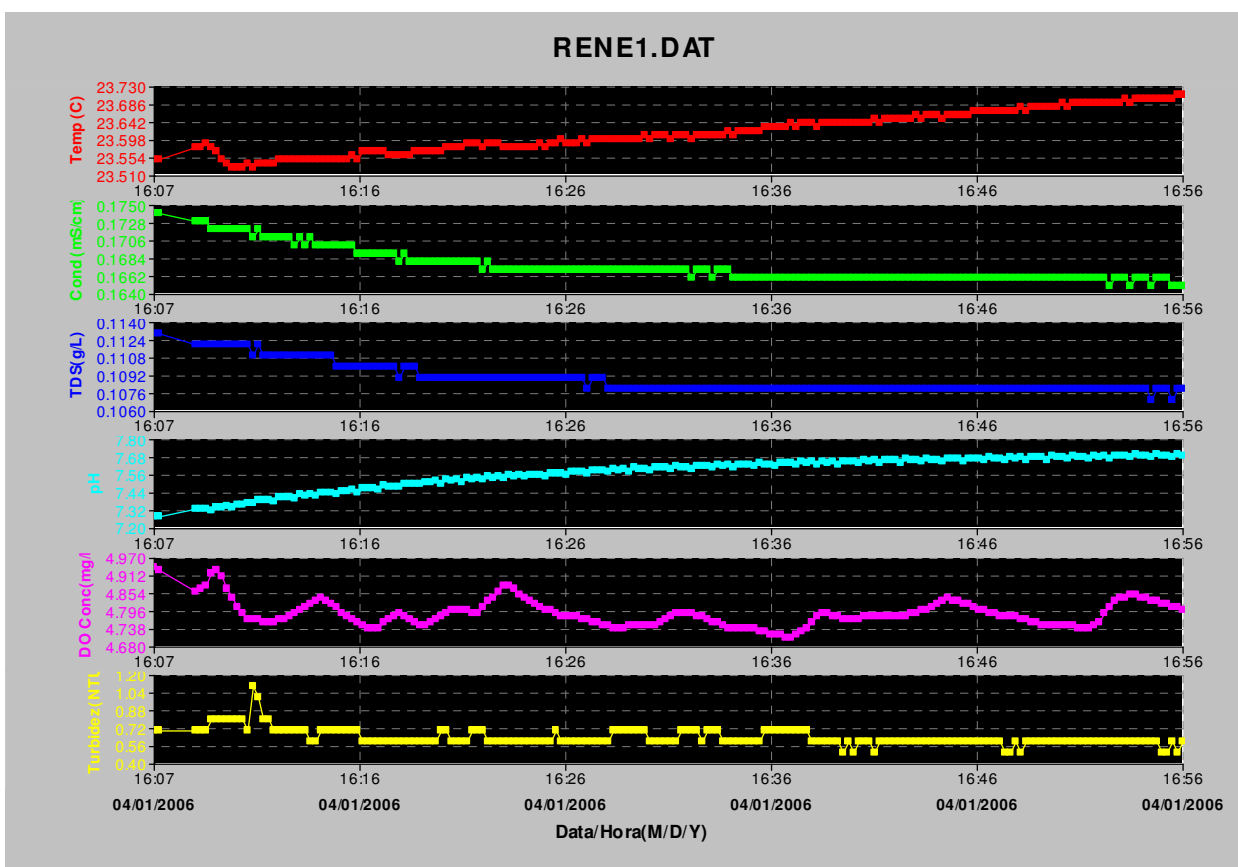


Figura 5.12: Gráfico da análise realizada no poço 1R em 01/04/06.(Ecowatch)

Tabela 5.8: Dados estatísticos das Análises realizadas no Poço 1R em 01/04/06 com 192 amostragens de 16:07 horas às 16:56 horas

Parâmetro	Mínimo	Máximo	Média	Desvio Padrão
Temp °C	23,530	23,710	23,620	0,050
Cond (mS/cm)	0,165	0,174	0,167	0,002
TDS (g/L)	0,107	0,113	0,109	0,001
pH	7,280	7,700	7,580	0,110
DO conc mg/L	4,710	4,940	4,790	0,040
Turbidez (NTU)	0,500	0,600	0,600	0,000

A coleta de amostra ocorreu no dia 24/01/06, no dia da realização das medidas com a sonda H. A análise ocorreu no caminho da entrada da caixa

d'água, antes do armazenamento, através do bombeamento contínuo. Após as amostragens, foi realizada a coleta de água que acondicionada conforme instruções do laboratório em acordo com a Norma NBR9898, foi analisada pelo LAMIN. O laudo de análise do laboratório apresenta os resultados químicos e físico-químicos, onde foram escolhidos alguns parâmetros para avaliação e discussão, que estão representados na Tabela 5.9.

Segundo Queiroz (2004), os testes analíticos são indispensáveis para a classificação de uma água e para indicar sua qualidade. Um parâmetro importante para designar a mineralização, é o resíduo seco a 180°, que diz respeito à quantificação em peso, expressa em mg/L dos constituintes minerais presentes na água, decorrentes de sua evaporação, que pode variar de 0 a 1238 mg/L. No caso de águas minerais com resíduo seco de 100 a 250 mg/L, representa uma água de média mineralização, que é o caso da água em estudo.

Tabela 5.9: Resultado analítico da Amostra do Poço1 R (LAMIN-2006)

Parâmetros	Resultados	Parâmetros	Resultados
pH	7,83	Fluoreto	0,43 mg/L
Condutividade a 25 °C	0,234 mS/cm	Ferro total	0,045 mg/L
Turbidez	0,4UT	Lítio	0,014 mg/L
Resíduo de Evaporação 180°	159,65mg/L	Magnésio	1,71 mg/L
Dureza total CaCO ₃	76,50 mg/L	Potássio	1,23 mg/L
Oxigênio consumido	0,7 mg/L (ácido)	Silício	12,48 mg/L
Nitrato	Menor 0,1 mg/L	Sódio	23,12 mg/L
Sulfato	2,5 mg/L	Cálcio	26,25 mg/L
Bicarbonato	152,69 mg/L	Estrôncio	0,274 mg/L

A análise demonstra uma água de média mineralização, mas com características bicarbonatadas, onde as concentrações de bicarbonatos, cálcio e sódio, podem resultar da dissolução dos feldspatos, especialmente plagioclásio cálcico, que são minerais presentes em rochas graníticas e gnáissicas e que se dissolvem facilmente, com redução de CO₂ na água subterrânea.

Segundo o laudo citado, os resultados permitem descrever uma “Água mineral fluoretada e litinada”, desde que os resultados sejam confirmados através de análise química exigida pelo DNPM, quando da fase de aprovação, segundo o Código de Águas Minerais. Esta água apresentou ainda uma composição provável: bicarbonato de cálcio: 102,504 mg/L; bicarbonato de potássio: 3,150 mg/L; bicarbonato de sódio: 82,602 mg/L; bicarbonato de magnésio: 16,320 mg/L; cloreto de lítio: 0,060 mg/L; fluoreto de sódio: 0,941 mg/L; fluoreto de lítio: 0,006 mg/L; sulfato de bário: 0,054 mg/L; sulfato de estrôncio: 0,574 mg/L; sulfato de cálcio: 3,086 mg/L.

Para certificar os resultados das análises químicas fornecidos pelo Laboratório pode-se utilizar o cálculo do erro analítico representado pela equação 11, onde, numa análise hidroquímica completa, a concentração total dos íons positivos (cátions) deve ser aproximadamente igual à concentração total dos íons negativos (ânions). O desvio percentual desta igualdade é determinado pelo coeficiente de erro analítico (e%).

Admite-se erro máximo de 10% nas análises, ou seja, se o coeficiente e não for superior a 10, a análise pode ser considerada correta. Altos valores neste cálculo indicam erro analítico, presença de certos íons não analisados na água em concentrações apreciáveis ou águas muito pouco mineralizadas, tais como águas de chuva, etc.

Realizando os cálculos, utilizando a Tabela 5.9 e a equação 11, se obteve um erro de 0,29%. Admite-se a variação máxima de 10% para que a análise seja considerada correta, indicando que a análise realizada pelo LAMIN apresentou excelente resultado.

Tabela 5.10: Resultados Analíticos íons maiores

Íons Maiores	Cálcio	Magnésio	Sódio	Potássio	Bicarbonato	Cloreto	Sulfato	Nitrato
mg/l	26,25	2,71	23,12	1,23	152,69	0,05	2,5	0,0
valência	2	2	1	1	1	1	2	1
Massa Atômica	40,078	24,305	23,00	39,099	61,016	35,453	96,056	62,00
Meq/l	1,31	0,223	1,005	0,031	2,502	0,001	0,05	0,001

$$Erro (\%) = \frac{\Sigma \text{cátions} - \Sigma \text{ânions}}{\Sigma \text{ânions} + \Sigma \text{cátions}} \cdot 100 \quad (11)$$

$$E \% = 0,29$$

Através da mesma Tabela 5.10, foi possível realizar o estudo para a Classificação da água do poço1R, utilizando o Diagrama de Piper, um poderoso instrumento da Hidroquímica no estudo das águas subterrâneas e minerais. Através do referido Diagrama, Figura 5.13 a amostra do Poço 1R pode ser identificada como uma *Água Bicarbonatada Cálcica*.

Segundo Santos (1997), as razões iônicas são relações entre os íons dissolvidos na água, que podem indicar o grau de relacionamento da água com o tipo de material percolado.

No presente trabalho foram elaborados as razões iônicas rNa^+/rCa^{2+} , rK^+/rNa^+ , rMg^{2+}/rCa^{2+} , $rCl^-/rHCO_3^-$, $rSO_4^{2-}/rHCO_3^-$, $rNa^+/r(Na+Mg)$, conforme tabela abaixo.

Tabela 5.11: Razões Iônicas

Condutividade Elétrica	0,230
rMg^{+2} / rCa^{+2}	0,170
rK^+ / rNa^+	0,031
rNa^+ / rCa^{+2}	0,767
$rNa^+ / r(Na^+ + Mg^{+2})$	0,818
$rSO_4^{-2} / rHCO_3^-$	0,02

Nas amostras coletadas todos os valores encontram-se inferiores a 1,0 mostrando o predomínio do íon Ca^{+2} sobre os íons Mg^{+2} , sendo quando ocorre uma precipitação de $CaCO_3$ em uma água, aumenta a proporção de Mg^{+2}/Ca^{+2} , sem que haja indicação de litotipos atravessados. No caso de dissolução de calcários, ocorre uma diminuição desta relação. Observa-se também que os íons que estão em maior proporção são os íons Ca^{+2} e HCO_3^- .

Segundo CPRM (1999), o estudo estatístico destas correlações estabelece o grau de dependência entre as variáveis e, quanto mais este valor aproxima de 1,0, mais direta é a relação entre as variáveis, mas acima de 0,7, já há parâmetros com melhores índices de correlação.

As melhores correlações ocorrem entre os principais íons componentes das águas que demonstrou ser Cálcio e bicarbonato e sódio, sugerindo composições de rochas com biotita, gnaïsse e feldspatos alcalinos

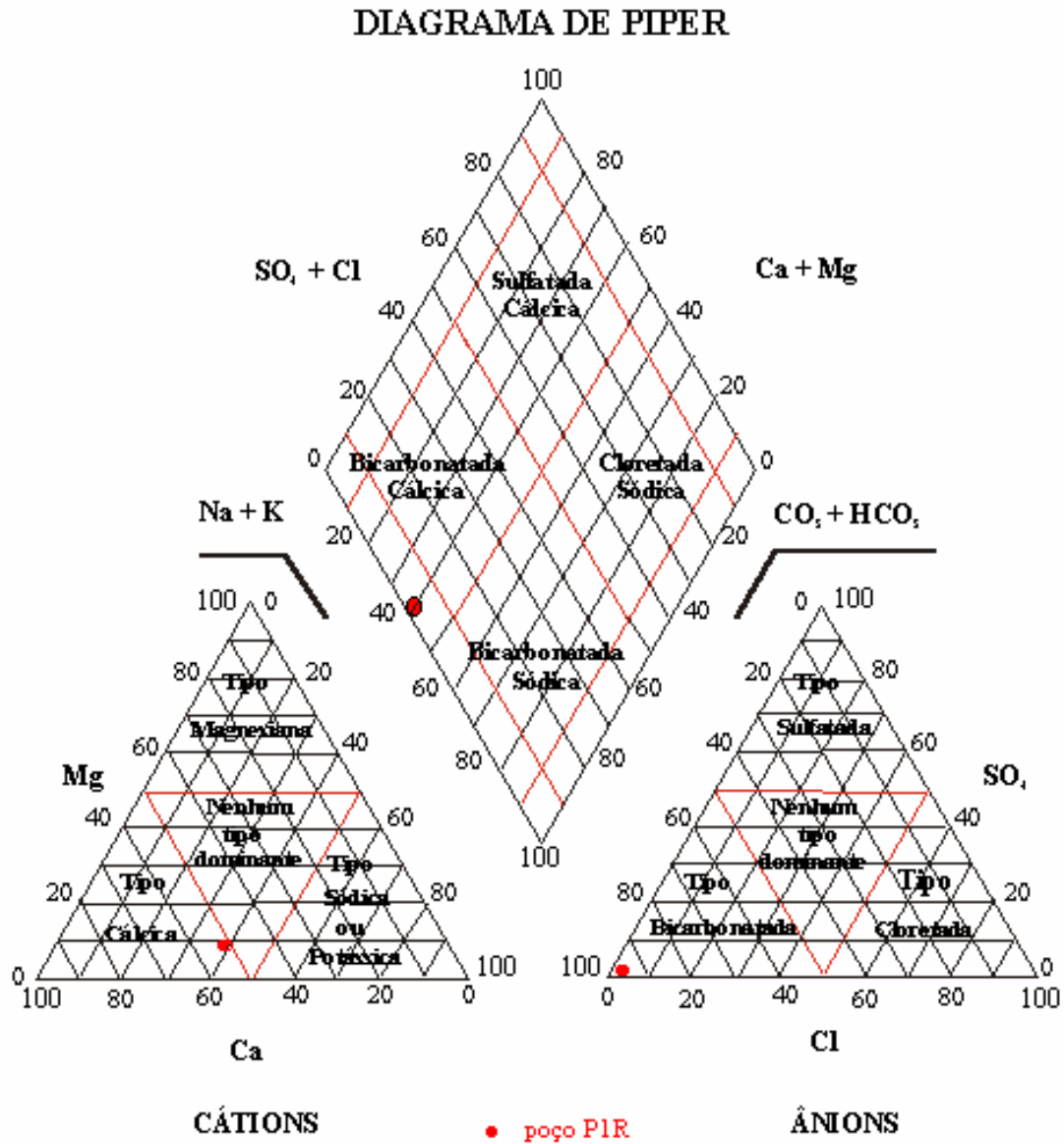


Figura 5.13: Diagrama de Piper da amostra do Poço 1R

- **Poço 2A**

No trabalho executado por Hirata *et al.* (1994), já havia referências sobre o poço em questão, pois era um poço com uma vazão expressiva (16 m³/h) apesar de ter sido realizado um teste de bombeamento rápido e que apresentava certa radioatividade e capta águas de estruturas com orientação NS, apresentando características hidrodinâmicas descritas conforme tabela abaixo:

Tabela 5.12: Características Hidrodinâmicas do Poço tubular 2A (Hirata *et al.*,1994)

Cota do terreno (m)	Cota Potenciométrica (m)	Nível estático N.E. (m)	Filtro	Data	Profundidade (m)	Q m ³ /h	Aqüífero
870	869	1,0	Revest. Até 17m	1980	75,00	16,0	Cristalino fissural

Foram realizadas análises no poço, onde as amostras foram coletadas na saída da bomba. Como são bombas que funcionam continuamente, não se esperou o período de tempo maior para efetuar a coleta. Para a determinação da radioatividade natural foi coletada uma alíquota de 10 mL , na saída do bombeamento e foi colocada imediatamente na resina para preservação do radônio. Foram feitas as determinações para o controle de qualidade da amostragem, onde apresentaram os resultados da Tabela 5.13.

Tabela 5.13: Dados Analíticos obtidos *in situ* (Hirata *et al.*,1994)

Parâmetros	Valores	
	Coleta: 25/09/94	Coleta:18/10/94
Temperatura (°C)	22,0	22,7
pH	5,4	5,8
Eh (mV)	253	250
Condutividade (µS/cm)	98	80
CO ₂ (mg/L)		3,0
Radioatividade (U. maches)		4,4
Observações	Sem ferro e sem gás	Não carbogasosa

A água pela tabela apresentada, apresenta baixa mineralização, com pH ácido e potencial redox entre + 30 a = 353 mV, sugerindo ambiente oxidante no aquífero, considerada água fria, com temperatura média de 22,4°C e não sendo carbogásosa, pois para ser considerada carbogásosa deve ter no mínimo concentrações acima de 440 mg/L de CO₂, portanto com característica de água potável de mesa. Quanto à radioatividade, como as outras águas do Parque apresentam valores inexpressivos não alcançando o limite mínimo de 5,0 Unidade Mache (os teores de Radônio -222 variaram de 0,9 a 3,32 U. M.), o valor encontrado no Poço 2 A em questão, que explora água de aquífero cristalino, obteve o maior valor de radioatividade de 4,4 U. M; podendo esperar que o valor seja até um pouco mais alto à medida que se coletar amostras em profundidades maiores (Hirata *et al.*, 1994).

O poço 2A pertence à Bacia Estadual do Rio Verde, cuja Bacia Federal é a do Rio Grande, e se localiza na cidade de São Lourenço com posições geográficas medidas por GPS de 22°07'13" de latitude sul e 45° 03' 27" de longitude oeste, se encontra a 884 metros de altitude.

Dados do Poço :

Perfil litológico : até 14 m - argila arenosa

14 a 20 m- gnaiss alterado (biotita gnaiss)

20 a 75 m- gnaiss

Perfil Geológico : até 14 m – Unidade geológica terciário-Quaternário

14 a 20 m – Pré-cambriano / xistos-gnaisses- migmatitos

20 a 75 m – Pré-cambriano / xistos – gnaisses – migmatitos

Vazão : 15.840 L/h

Vazão requerida : 1,25 m³/h

Forma de Captação do aquífero: Poço tubular profundo - Bomba submersa

Tipo de aquífero: fissurado

Nível estático : 1,00 m

Nível dinâmico : 15,00 m

Diâmetro : 6 polegadas

A análise para a outorga foi realizada em 04/03/2002 por um laboratório particular. Quando do teste com o referido poço, foram coletadas amostras em duplicata, para realização também no LAMIN conforme os dados que serão apresentados na Tabela 5.14.

Tabela 5.14: Tabela de Resultados Analíticos de Poço 2A

Parâmetros	Análise Laboratório Particular - 04/03/2002	Análise no Lamin 05/04/2006
pH (in situ)	6,04	6,17
pH (laboratório)	7,3	7,61
Aspecto	Límpido	Límpido
Sólidos em suspensão		< 5 mg/L
Turbidez uT	0,0	0,5
Condutividade a 25°C	96	84,4
Dureza CaCO ₃	27	29
Alcalinidade total	33	
Cloretos mg/L	< 8,0	0,08
Ferro total mg/L	0,02	0,0
Nitrato mg/L	< 0,4	0,1
Nitrito mg/L	< 0,004	0,012
Oxigênio Dissolvido	< 1,0	0,10
Sólidos Dissolvidos Totais mg/L	96	Resíduo de evaporação a 180° c – 63,83
Cor u Hazen	< 1,0	0
Amônia	< 0,02	ND
Contagem Padrão de Placas	70	NR
Coliformes totais	Ausente	NR
Escherichia coli	Ausente	NR

ND = não contém dado / NR = não realizado

Pode-se concluir que a água do referido poço é uma água com baixa mineralização, e segundo o laudo do LAMIN, trata-se de água de baixo resíduo e que de acordo com a lei em vigor, só poderá vir a ser definida determinando alguns parâmetros químicos, físicos e físico-químicos inerentes à fonte, mas realizados *in loco*, como radioatividade por exemplo. Sendo portanto uma água potável de mesa.

Devido à baixa mineralização, não foi possível um estudo hidroquímico, já que não apresentou análises de cátions e ânions e portanto inviabilizou testes gráficos para a classificação da água.

Já os testes com a sonda Y foram realizados em duas etapas, ou seja, dois dias diferentes, em 01/04/06 e em 06/05/06 apresentando os dados estatísticos demonstrados na Tabela 5.15 e na Tabela 5.16 a seguir:

Tabela 5.15: Relatório de dados estatísticos gerados pela análise do Poço 2A no dia 04/01/2006 com 124 dados - Sonda Y

Parâmetro	Mínimo	Máximo	Média	Desvio Padrão
Temp °C	21,940	22,180	22,040	0,080
Cond específica (mS/cm)	0,119	0,127	0,122	0,002
TDS (mg/L)	0,077	0,082	0,080	0,002
pH	6,330	7,030	6,830	0,190
DO conc mg/L	6,250	6,650	6,350	0,080
Turbidez (NTU)	0,000	0,100	0,050	0,001

Tabela 5.16: Relatório de dados estatísticos gerados pela análise do Poço 2A no dia 06/05/06 com 146 amostragens - Sonda Y

Parâmetro	Mínimo	Máximo	Média	Desvio Padrão
Temp °C	20,840	21,260	21,080	0,130
Cond. Específica (mS/cm)	0,130	0,144	0,134	0,001
TDS (mg/L)	0,086	0,090	0,087	0,001
pH	6,160	6,300	6,280	0,010
DO conc mg/L	5,330	5,630	5,400	0,052
Turbidez (NTU)	0,000	0,100	0,050	0,001

Com os dados obtidos pelas análises realizadas com a sonda Y, assim como no resultado do Poço 1R, observa-se repetibilidade, conforme os dados de desvio padrão e pelo gráfico elaborado pelo software *Ecowatch* abaixo.

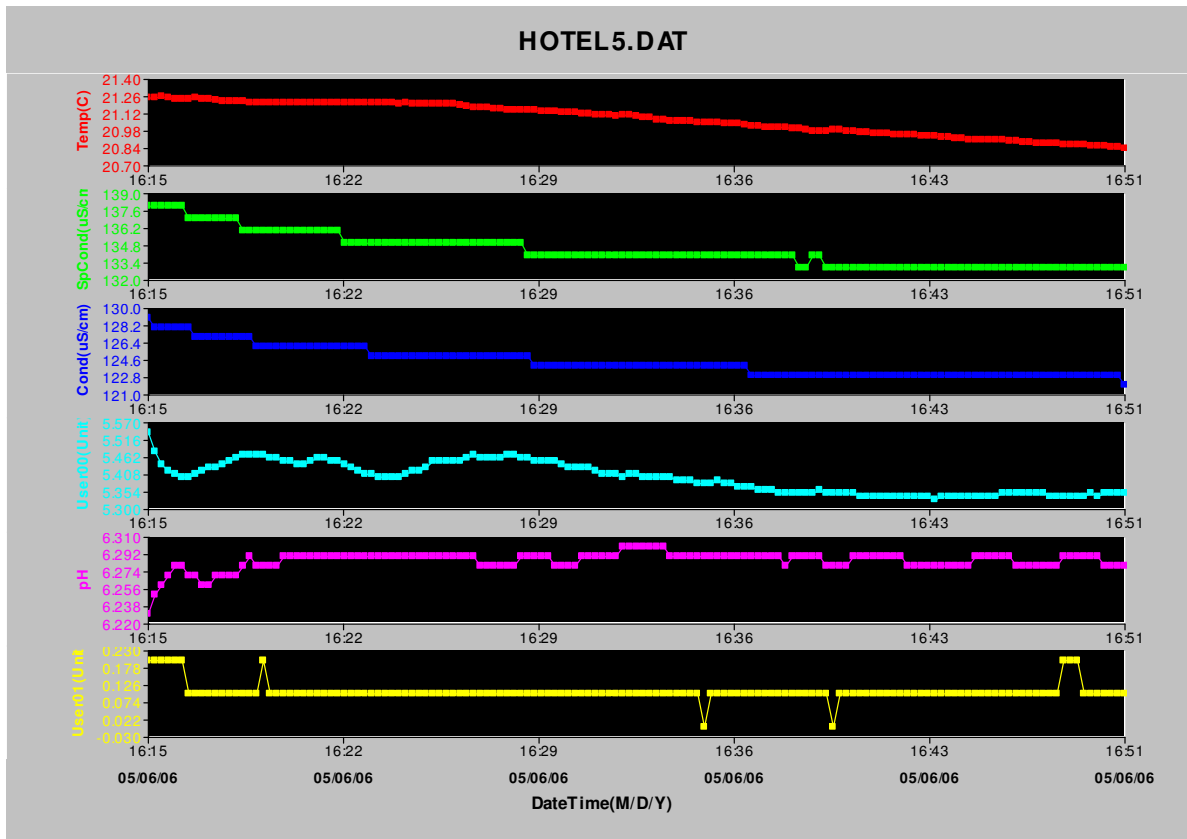


Figura 5.14: Análise realizada pela Sonda Y no Poço 2A - 06/05/06 (Ecowatch).

5.4 ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS

Durante a fase de levantamento bibliográfico e a fase metodológica, foram utilizadas técnicas analíticas tradicionais, de acordo com o *Standard Methods* e a avaliação de sondas multiparâmetros comerciais para análise dos poços de águas minerais, assim como acontece para as águas subterrâneas.

Algumas limitações existiram no tocante a um dos itens de estudo que consistia na aplicação de sensores multiparâmetros para análise qualitativa de águas minerais *on line*, que foram:

- Introdução das sondas multiparâmetros nos poços de estudo:

Como as sondas apresentavam diâmetros entre 3 a 4 polegadas, foi impossível inserí-las nos poços de estudo que apresentavam 6 polegadas de diâmetro acrescidos das bombas que ficam submersas e seus respectivos cabos. A mini sonda, com diâmetro de 1,75 polegadas, possibilita testes *on line*, viável desde que a sonda seja inserida no poço atrelada à bomba.

- Perfilagem dos poços para investigação dos aquíferos:

Como os poços eram operantes e as bombas submersas ligadas, não foi possível inserir as sondas no poço para fazer testes analíticos em diferentes profundidades, possibilitando uma avaliação qualitativa do poço e do aquífero. Isto seria possível somente em um poço teste ou em um poço desativado.

A concessionária do Parque das Águas concedeu um poço para análise, mas os testes já estavam finalizados, o que impossibilitou a aquisição das sondas comerciais para esta realização. Este poço, já que pertence à área de concessão será um trabalho interessante a ser recomendado.

A avaliação das sondas multiparâmetros foram realizadas para análises no local (*in loco*), propiciando a investigação das velocidades de respostas das sondas, a repetibilidade e reprodutibilidade dos resultados, bem como as respostas analíticas frente ao laboratório LAMIN.

No Poço 1R foram utilizadas para a análise, os dois modelos de sondas, em diferentes datas, mas mantendo o mesmo procedimento. Os dados realizados

pelos aparelhos portáteis foram registrados em todos os momentos das análises. Quanto à sonda H, foram realizadas análises com a mini sonda e a sonda 4 a, num total de 30 dados para cada sonda. Com a sonda Y foram realizadas análises conforme o mesmo procedimento, sendo que por um período maior de tempo, podendo armazenar mais dados. Para a análise do Lamin, as amostras em duplicata foram analisadas, fornecendo um único resultado. Os dados obtidos pelas sondas nos poços de estudo e as respectivas análises realizadas pelo Lamin se encontram nas tabelas abaixo.

Tabela 5.17: Resultados Analíticos do Poço 1R

Parâmetro	Apar. Port.	Sonda H- 4 a 30 dados 24/01/06		Sonda H Mini-sonda 30 dados		Sonda Y 01/04/06 192 dados		Sonda Y 06/05/06 250 dados		Lamin 24/01/06
		Méd	DP	Méd	DP	Méd	DP	Méd	DP	
Temp. °C	23,10	24,26	0,385	24,28	0,482	23,62	0,050	22,64	0,050	-----
Cond. mS/cm	0,20	0,21	0,018	0,18	0,004	0,16	0,002	0,18	0,001	0,234
OD mg/L	-----	5,85	0,348	6,16	0,370	4,79	0,040	4,29	0,050	-----
Turbidez NTU	-----	0,55	0,105	0,65	0,053	0,65	0,098	0,10	0,000	0,400
pH	7,55	7,58	0,099	7,67	0,138	7,58	0,110	7,44	0,010	7,830

Com base na análise de desvio padrão observado nas medidas com os sensores, identifica-se repetibilidade e reprodutibilidade dos dados, indicando que os instrumentos possuem precisão. Mas, comparando os resultados entre os sensores e com os obtidos pelo LAMIN, não há como comprovar exatidão de medidas, indicando a necessidade de calibração dos sensores pelo laboratório e com padrões rastreáveis.

Comparando os dados dos sensores, denota-se que o sensor de Oxigênio dissolvido, principalmente da sonda H, apresentou alto desvio padrão, o que pode indicar a necessidade de aprimoramento da tecnologia do sensor. Quanto ao

sensor de Turbidez, também observou-se maior variabilidade nos resultados das duas sondas, identificando a necessidade da calibração e/ou possíveis avanços tecnológicos.

O poço 2 A, constou do mesmo procedimento, sendo que foi analisado utilizando a sonda Y, em dois dias diferentes, enquanto no LAMIN foi feita uma amostra em duplicata.

Tabela 5.18: Dados Analíticos do Poço 2A

Parâmetros	Aparelhos Portáteis	Sonda Y 01/04/06 124 dados		Sonda Y 06/05/06 146 dados		Lamin
		Méd	DP	Méd	DP	
		Temp °C	22,10	22,04	0,080	
Cond mS/cm	0,12	0,12	0,002	0,134	0,001	0,084
OD mg/L	-----	6,35	0,080	5,40	0,052	-----
Turbidez	-----	0,05	0,001	0,05	0,001	0,500
pH	6,30	6,83	0,190	6,28	0,010	6,170

Como os resultados são provenientes da sonda Y, observou-se repetibilidade e reprodutibilidade dos dados, sendo que o pH apresentou um desvio padrão elevado na primeira amostragem, podendo significar problemas com o sensor específico durante a medição, já que foi calibrado com padrões rastreáveis e in loco, antes das medidas.

A amostra do poço 2A é pouco mineralizada e os dados tiveram precisão, indicando da mesma forma, que para checar a exatidão da sonda e comparar os dados obtidos pelo LAMIN, há a necessidade da calibração da sonda no laboratório e sempre que for realizar análises efetuar a calibração com os mesmos padrões do laboratório em questão. Isto validará os resultados da sonda.

Os sensores são tecnologias de respostas rápidas sendo eficientes para análises de águas subterrâneas e apesar de ser uma ferramenta útil para as

análises de águas minerais *in loco*, apresentam limitações, uma vez que possibilitou apenas a análise dos três parâmetros convencionais como condutividade, turbidez e pH, parâmetros estes muito importantes para análises realizadas na boca do poço para caracterizar uma amostra, mas não suficiente para identificar se uma água é mineral .

Sabe-se que apesar de não ter havido testes quanto aos parâmetros de nitrato e cloreto, existe esta possibilidade, sendo estes íons indicativos importantes para alertar sobre o perigo da contaminação antrópica de um aquífero, bem como parâmetros de acompanhamento e monitoramento.

Conforme visto anteriormente, uma composição mineralógica da rocha em vias de alteração, modifica o pH das soluções percolantes em função das reações químicas, conforme Toledo *et al.* (2003), ou seja, o pH e conseqüentemente a condutividade são fortes indicativos de alteração na mineralização das águas, enquanto o nitrato e cloreto são indicativos de contaminação, dependendo das concentrações existentes.

Houve dificuldade de disponibilização de sondas comerciais que possuíssem os eletrodos de íons seletivos para testes, indicando que as sondas comercialmente disponíveis não puderam ser testadas quanto aos parâmetros de nitrato, cloreto e amônia, impossibilitando avaliação das respostas destes parâmetros.

Quanto à análise hidroquímica realizada no poço 1R, a partir dos dados analíticos fornecidos pelo LAMIN, que consta da Tabela 5.9, pode-se concluir que o poço analisado mantém as mesmas características geológicas descritas nos trabalhos anteriores realizados pelo CPRM e apresentados no capítulo 5, item 5.2 contendo os dados fisiográficos da região de estudo São Lourenço, e também dos dados regionais, ou seja fraturas com litotipos gnáissicos, sendo uma água Mineral Bicarbonatada Cálcica e, com a classificação fornecida pelo DNPM de uma água mineral com traços de lítio e de fluoreto, sendo indicada como água mineral para fins terapêuticos.

Quanto ao poço 2A , constatou-se conforme estudos anteriores, ser uma fonte de água potável de mesa, com baixa mineralização, mas que mantém as

características geológicas de toda a região, ou seja, de uma área predominantemente gnáissica.

Nos dois poços optou-se por realizar análises físico-químicas e químicas, não levando em conta a investigação microbiológica, para avaliar a possibilidade de consumo humano. Portanto, vale ressaltar que apesar de não ter sido o objetivo da dissertação, este item é muito importante para utilização das fontes para consumo e deverão ser realizados pelos dois proprietários.

Houve a investigação de contaminantes, através da análise do LAMIN, indicando que os poços não apresentam indicativos de contaminação antrópica recente ou mais antiga, já que nas duas análises não se constatou a presença de nitratos, nitritos e cloretos.

As vantagens de utilização de sensores são muitas, mas há limitações que precisam ser superadas. Os sensores comerciais existentes, alguns não são ainda compatíveis com os diâmetros dos poços de águas minerais, ficando difícil o monitoramento *on line*, inserindo o sensor diretamente no poço onde já se encontra a bomba submersa.

Outro fator relevante, avaliado a partir dos resultados obtidos pelas análises com sensores, demonstra que os instrumentos possuem precisão, mas não há como comprovar exatidão, pois os padrões de calibração utilizados foram diferentes em cada sonda e no LAMIN. É importante ressaltar a necessidade da padronização da calibração dos sensores e do laboratório com padrões rastreáveis, fornecidos pelo LAMIN, ou cujas sondas possam ser calibradas no laboratório e confirmadas as calibrações a cada teste analítico, com padrões enviados e se possível com acreditação do INMETRO-Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial.

E ainda, para que as sondas possam analisar águas minerais, é importante que haja avanços tecnológicos para análises de cátions e ânions maiores que caracterizem a composição química da água.

6 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Embora a legislação determine que sejam realizadas análises periódicas da composição das águas minerais concedidas, não há obrigatoriedade da divulgação dos resultados aos órgãos gestores e à sociedade, o que tem colocado em dúvida a idoneidade das concessionárias em estâncias hidrominerais.

A escassez de dados qualitativos das águas minerais de fontes concedidas demonstra a necessidade de melhoria da legislação vigente, que possa viabilizar uma revisão da classificação das mesmas de acordo com padrões internacionais de águas.

As vantagens de utilização de sensores são muitas, pois possibilitam rapidez nos resultados, disponibilização via *on line*, análise na saída do poço, critérios estes que já servem como indicativos de utilização. Mas há limitações que precisam ser superadas, como o fato de alguns sensores comerciais existentes, não serem compatíveis com os diâmetros dos poços de águas minerais, ficando difícil o monitoramento *on line*, possibilitando uma investigação do poço em diferentes níveis e profundidades em tempo real e com uma caracterização do aquífero. Assim como, apesar de analisarem parâmetros importantes como condutividade, turbidez, pH e íons seletivos como nitrato, cloreto e amônia, precisam de avanços tecnológicos que permitam sua utilização na caracterização de uma água mineral .

Do ponto de vista de avaliação da desmineralização de aquíferos hidrominerais, não se verifica a necessidade de utilização de uma sonda por poço e de monitoramento *on line*, face ao custo da sonda, da necessidade freqüente de calibração dos sensores e da elevada inércia do processo de desmineralização. Ou seja, os processos analíticos são apropriados para esta finalidade devendo ser efetuados com regularidade. Contudo, uma sonda multi-parâmetro calibrada pode ser empregada por uma concessionária ou prestador de serviço para fazer a análise de vários poços, uma vez que apresenta como vantagem a coleta de um

número muito grande de medidas em um pequeno tempo, elevando a confiabilidade da medição.

Embora as sondas multiparâmetros se apliquem a análise de água é necessário desenvolver sensores de íons específicos como cálcio, bicarbonatos, sódio, potássio, sulfato, e outros, denominados de íons maiores que caracterizam hidroquimicamente uma água mineral, além dos já desenvolvidos sensores de cloreto, nitrato e amônia, indicadores de contaminação, mas também sensores de gás carbônico e outros gases para que seja possível caracterizar uma água mineral, em conformidade com a legislação vigente.

O aproveitamento das águas subterrâneas e das águas minerais, vem crescendo muito nos últimos anos devido ao incremento das demandas e principalmente pela diminuição da qualidade e da quantidade disponíveis de águas superficiais. Por outro lado, há uma preocupação quando se pensa em exploração destes aquíferos, uma vez que um número excessivo de poços ou poços muito próximos que funcionam continuamente possam acarretar rebaixamento dos níveis de água de forma insustentável, acarretando um aumento de custos de bombeamento, diminuição de rendimento de poços, possibilidade de recalques de terrenos e em alguns casos exaustão dos aquíferos, pois bombeamento (Q), maior recarga natural.

Em função da diversidade litológica, mineralógica e dos tipos hidroquímicos específicos e peculiares (com propriedades físico-químicas que diferenciam estas águas subterrâneas em qualidade, sabor e especificidade), sendo predominantemente aquíferos mistos (sedimentares e fissurais), propõe-se nesta dissertação a adoção do termo de caracterização: " Sistema Aquífero de São Lourenço."

Outro fator relevante e que deve ser considerado é o risco de contaminação destes aquíferos, pois as áreas estão cada vez mais sujeitas à vulnerabilidade, ou seja, a um conjunto de fatores que determina o quanto ele poderá ser afetado por determinado poluente. Aspectos como espessura da zona não saturada, tipo de porosidade, tipos de rochas ou solos, velocidade das águas subterrâneas, proximidade das áreas de poços às áreas urbanas e o rendimento do aquífero.

As águas subterrâneas já carecem de estudos aprofundados de monitoramento qualitativo e quantitativo para a preservação destes mananciais que devido à complexidade acabam por dificultarem procedimentos investigativos destes aquíferos. Como Mestrinho (2006) menciona, o gerenciamento de águas subterrâneas, quando exercido, quase sempre se baseia em informações limitadas, sobretudo nos países latino-americanos, onde pouco se tem realizado e o pouco realizado ainda não leva em conta os conhecimentos integrados dos sistemas hidrogeológicos e hidroquímicos necessários para um monitoramento.

Se os estudos com as águas subterrâneas apresentam-se com tamanha dificuldade, em águas minerais o tema é ainda mais árido, cujo desenvolvimento apresenta-se mais complexo, uma vez que os aspectos hidrodinâmicos dificultam desenvolvimentos técnico-científicos sobre o tema. Observa-se que apesar dos avanços hidrogeológicos e hidroquímicos, de captação e amostragem, o monitoramento é ainda uma limitação para os setores de avaliação ambiental da qualidade destas, bem como de estudos que garantam sua mineralização e o volume explotável dos mananciais.

Portanto, dependendo de fatores como maior ou menor interação água-rocha, temperatura, solubilidade, profundidade; a concentração dos minerais, ou seja, a composição de uma água subterrânea pode mudar. As águas minerais, são águas subterrâneas, mas que apresentam uma composição química definida, com concentrações de determinadas substâncias químicas relevantes, tanto para o aspecto de classificá-las bem como identificar através das características apresentadas, ações terapêuticas associadas.

O desenvolvimento dos municípios considerados como estâncias hidrominerais deve-se principalmente ao incentivo ao turismo, que traz consigo a expansão urbana. Este crescimento tem gerado conflitos entre a sociedade e a indústria de angarrafamento de água. A sociedade local vê as águas minerais como fonte natural de saúde e vida e ao mesmo tempo de sobrevivência e a indústria a vê como um recurso natural a ser explorado para fins comerciais.

Outra questão relevante é que apesar de ser recurso água, a água mineral é vista politicamente como recurso mineral e não recurso hídrico e sua gestão fica

centralizada, dificultando ainda mais os desenvolvimentos científicos necessários para a preservação e proteção destes aquíferos.

Os estudos sobre as águas minerais são escassos no país e na região de estudo e os que aconteceram, foram realizados em épocas mais distantes, como aqui apresentados, sendo que o último estudo mais completo sobre a região e a cidade do estudo de caso aconteceu em 1999, realizado pelo CPRM, com recomendações que ainda não foram concretizadas.

Há necessidade de realização de estudos hidrogeológicos e hidroquímicos como o realizado nesta dissertação para toda a área de estudo e não apenas para alguns poços.

Os sensores podem ser utilizados como ferramenta útil, pois o estudo fica mais flexibilizado, podendo ser realizado com a periodicidade necessária e principalmente onde a coleta de dados poderá fornecer um histórico que possibilite o reconhecimento de uma área e principalmente de indicativos de contaminação, relações de recarga, mineralização e conhecimento da hidroquímica. Mas há uma necessidade premente de avanços tecnológicos no desenvolvimento de sensores com maiores capacidades analíticas, para auxiliar nos processos de monitoramento de águas subterrâneas e principalmente de águas minerais, como os que têm sido realizados em outros países. Os sensores existentes são ainda limitados tecnologicamente para monitoramentos qualitativos e quantitativos necessários e recomendados pelos órgãos ambientais e pelos agentes de controle de qualidade do setor.

As análises em laboratório seriam realizadas para checar parâmetros de forma mais detalhada, para possibilitar maiores informações na identificação de fatores que estão afetando a qualidade da água, bem como anexar aos sensores de parâmetros físico-químicos, análise de consumo de energia elétrica, volume de água, nível de água no poço (pressão barométrica) e profundidade.

Todo este sistema de automação de análises e de resultados pode ser apropriado para qualquer monitoramento em larga escala e a sua confiabilidade dependerá da calibração e validação das sondas e dos laboratórios envolvidos em um trabalho como este.

Existem vários métodos sendo desenvolvidos no mundo que possibilitam monitoramento *on line* e *in situ* através de sensores que possam captar grandezas durante um período de tempo estabelecido e transmiti-los através de uma rede que efetue o tratamento dos dados e o disponibilize à sociedade.

Um monitoramento de qualidade requer tempo e pode resultar em dificuldades de interpretação, por se tratar de sistemas dinâmicos de águas de aquíferos ainda não totalmente estudados, carecendo de desenvolvimento de modelos matemáticos estatísticos que possibilitem calibrar os sensores. Contudo, a necessidade de um monitoramento das águas minerais de São Lourenço, bem como de outras estâncias hidrominerais, podem trazer à luz informações elucidativas que garanta uma efetiva gestão deste recurso mineral tão escasso no planeta.

O tema Águas Minerais ainda é de pouco conhecimento no Brasil, mas de muito interesse e importância, e somente o conhecimento científico pode fornecer às estâncias hidrominerais uma condição de sustentabilidade e conseqüentemente um aumento da credibilidade dos órgãos gestores e das empresas de águas minerais.

Proposição de estudos futuros

A partir dos estudos realizados nesta dissertação pode-se ter uma idéia clara dos avanços possíveis dentro da área de investigação científica voltada às águas subterrâneas e minerais. Como recomendação para trabalhos futuro propõe-se:

- Um estudo de perfilagem dos poços de águas minerais do Parque das Águas de São Lourenço, utilizando sensores, para a verificação das características químicas e hidroquímicas das fontes, bem como o monitoramento do aquífero como um todo. Sabe-se que há poços muito antigos, poços desativados e poços cujas análises realizadas não representam as características químicas reais do aquífero, já que são amostragens realizadas em tempos diferentes, profundidades diferentes, dependentes do amostrador, das coletas e, portanto, vulneráveis aos erros aleatórios.

- Um estudo hidroquímico, acompanhado da datação destas águas minerais, além de estudos geofísicos e um levantamento georreferenciados da região, identificando a hidrogeologia da região, além da delimitação da área de proteção e preservação.
- Manutenção da estrutura dos poços e reinstalação de bombas mais adequadas;
- Realização de análises freqüentes de águas minerais além das análises de outras fontes de águas subterrâneas existentes nas proximidades de forma a possibilitar a manutenção de um histórico de análises, para subsidiar a investigação de problemas como desmineralização, superexploração e possíveis contaminações.
- Estudo mais aprofundado sobre a legislação vigente, que resultem numa gestão integrada e focada em um futuro mercado de águas minerais dotadas de características especiais, com a possibilidade de disponibilizar à sociedade dados de qualidade e de forma contínua possibilitando a elaboração de estudos mais conclusivos sobre a evolução da mineralização das águas, melhorando o conhecimento hidrogeológico destes aquíferos, podendo ser utilizado como instrumento de gestão pelos órgãos competentes, evitando a superexploração e a contaminação destes aquíferos. É uma ferramenta de ação, intervenção na proteção das águas subterrâneas e também importante na conscientização da comunidade local.
- Estudo sobre calibração dos sensores comerciais para viabilizar monitoramento *on line* em poços de águas minerais.
- Estudo voltado ao desenvolvimento tecnológico de sensores para esta finalidade, aprimorando as técnicas de análise dos sensores de nitrato, cloreto e mesmo para os parâmetros já existentes, para os monitoramentos *on line*.
- Estudo sobre monitoramento quali-quantitativo contínuo, incluindo medidores de vazão, variação de gás carbônico e de qualidade de água para avaliação de vazão explotável, mineralização e contaminação.

- Possibilidade de utilização de sensores em análises realizadas *in loco* por laboratórios, visando uma atualização metodológica através da simplificação de métodos e buscando resultados mais rápidos e com confiabilidade.
- Estudo de precipitação pluviométrica, escoamento superficial e subterrâneo para estabelecer balanço hídrico, taxa de infiltração e conseqüentemente nível de mineralização e sustentabilidade, associado a um planejamento urbano que promova o uso racional do recurso.

7 BIBLIOGRAFIA

ANA - Agência Nacional das Águas. Introdução ao Gerenciamento de Recursos Hídricos . ANA, ANEEL . 2ª ed. Brasília,2001 . <http://www.ana.org.br>. Disponível em 17/03/2005.

ANA - Agência Nacional das Águas. A evolução da gestão de recursos hídricos no brasil. Brasília: ANA,2002. 64p. <http://www.ana.org.br>. Disponível em 17/03/2005.

AMERICAN PUBLIC ASSOCIATION, American Water Works Association and Water Pollution Control Federation (1998). Standard methods for the examination of water and wastewater. 20th Edition; Washington,DC

ANDRADE JÚNIOR, J. F. Captação das Fontes de São Lourenço. Boletim 4. Departamento Nacional de Produção Mineral/ Laboratório de Produção Mineral. Rio de Janeiro: Ministério da Agricultura,1942.

ANVISA – Agência de Vigilância Sanitária – Resolução de Diretoria Colegiada – RDC n° 274 22/09/2005.

ANVISA – Agência de Vigilância Sanitária – Resolução de Diretoria Colegiada – RDC n° 173 13/09/2006.

APHA – AWWA – WEF (1995). American Water Works Association Water Pollution Control Federation. Standard Methods for the Examination of Water and waste Water. 21th. ed. N.York.

AZEVEDO, A.A. & ALBUQUERQUE FILHO. IN: Geologia de Engenharia. São Paulo: Associação Brasileira de Geologia da Engenharia,1998. CNPQ e FAPESP.

BANDYOPADHYAY, S. *et al.*. Instrumentation for continuous in Situ Monitoring of Water quality. IEE Transactions on Instrumentation and Measurement. Vol 38, n° 3, 1989.

BARISON, M.R. (2003). Estudo Hidrogeoquímico da Porção Meridional do Sistema Aquífero Bauru no Estado de São Paulo. Tese (Doutorado em Geociências e Meio Ambiente) - Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, SP.

BERNER. E.K. & BERNER, R.A. The global water cycle – Geochemistry and environment, Prentice Hall,1987.

BOMAN, Brian; *et al.* . Water Quality Monitoring Programs for environmental Assessment of Citrus Groves. University of Florida. Institute of Food and Agricultural Sciences. Circular 1407, 2002.

BORTONI, Edson da Costa & VERMAAS, Luiz Lenhart Gabriel. Instrumentação Industrial . Apostila. Fundação de Pesquisa e Assessoramento à Indústria. FUPAI . Itajubá, 2005.

BORGHETTI, J.R., BOSCARDIN BORGHETTI, N & ROSA FILHO, F. da; Aquífero Guarani: a verdadeira integração dos países do Mercosul. Curitiba, 2004.

BRAGA, S.M. Análise do Potencial de Utilização de sensores Automáticos Hidroambientais: Estudo de caso da Bacia do Rio Barigüi. Dissertação de mestrado. Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental do Setor de tecnologia da Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2005.

BRASIL. Decreto-Lei 7841, de 8 de agosto de 1945. Código de Águas Minerais.

BRASIL. Decreto-Lei N° 227, de 28 de fevereiro de 1967. Código de Mineração.

BRASIL. Lei 9433/97. Política Nacional de Recursos Hídricos. Ministério do Meio Ambiente. Brasília, 1997.

BRETT, Christopher M. A. Uma Ciência virada para o futuro na resolução de Problemas Químicos. Química 100. Divisão Química analítica. C. M.A. Brett. Pure Applied Chemistry, 73 , 2001.

CABRAL, Jaime. Capítulo 3. In: Hidrogeologia: Conceitos e Aplicações, Fortaleza, CPRM, LABHID-UFPE Pernambuco, 1997.

CAMPBELL SCIENTIFIC BRASIL, Catálogo de Produtos, 2004.

CAMPOS, H.C.S. (1987). Contribuição ao Estudo Hidrogeoquímico do Grupo Bauru no Estado de São Paulo. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, USP, 158 pp.

CAPUCCI, Egmont et al. Poços tubulares e outras captações de Águas subterrâneas. Departamento de Recursos Minerais. DRM – RJ. Rio de Janeiro, 2001.

CAVALCANTI, J.C.; CUNHA, H.C. da Silva; CHIEREGATI, L.A. Projeto Sapucaí, Geologia Preliminar. Brasília: DNPM/CPRM, 1979, Vol 1. 195 p.

CETEC- Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais. Diagnóstico Ambiental do Estado de Minas Gerais. Belo Horizonte, 1983. p.11-55.

CHAPMAN, Paul W. Smart Sensors. Instrument Society of America (ISA). USA,1996.

CHAREF, A. ; GHAUCH, A. ; BAUSSAND, P.; MARTIN-BOUYER, Michel; Water quality monitoring using a smart sensing system. France,2000 Measurement 28 (2000) 219-224.

CIENFUEGOS, Freddy ; VAITSMAN, Delmo. Análise Instrumental. Rio de Janeiro: Interciência, 2000.

CPRM – Companhia de Pesquisa e Recursos Minerais -Serviço Geológico Do Brasil. Projeto Circuito das Águas do Estado de Minas Gerais - Estudos Geoambientais das Fontes Hidrominerais de Águas de Contendas, Cambuquira, Caxambu, Lambari e São Lourenço. Belo Horizonte, 1999.

CPRM – SERVIÇO GEOLÓGICO DO BRASIL. Relatório Técnico de avaliação do Teste de Bombeamento no Poço Primavera no Parque das Águas de São Lourenço-MG. Belo Horizonte, 1999a.

CPRM – SERVIÇO GEOLÓGICO DO BRASIL . Perspectivas do meio Ambiente do Brasil. Uso do Subsolo. CPRM,2002. 54p. <http://www.cprm.gov.br>. Disponível em 21/07/2003.

CETESB - Companhia de Tecnológica de Saneamento Ambiental de São Paulo. Qualidade das Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo. São Paulo, 2004. 106p.

COSTA, W. D. Capítulo 7. IN: FEITOSA, F. A. C.; MANOEL FILHO, João Hidrogeologia: Conceitos e Aplicações, Fortaleza, CPRM, LABHID-UFPE Pernambuco,1997.

CROMPTON, T.R. Analytical Instrumentation for the Water Industry. Butterworth. Heinemann LTD. Oxford,1991.

CUSTÓDIO, E.; LLAMAS, M.R. (1983). Hidrologia Subterrânea. Barcelona, Omega Press.

DALLY, J.W.; WILLIAM F.R.; MCCONNEL, K.G. Instrumentation for Engineering Measurements. 2.ed. New York : John Wiley, 1993. 584 p.

DNPM – DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL. <http://www.dnpm.gov.br>.

DURÃO , Otávio *et al.* . Data Collection satellite. Application in Precision Agriculture. Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais. INPE.2004

DYBKO, Artur, WROBLEWSKI, Wojciech, et al..Assesment of water quality based on multiparameter fiber optic probe. Sensors and Actuators B 51 (1998) 208-213.

EPA – ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY- USA. Sensor Technologies Used During Site Remediation Activities: Selected Experiences. EPA 542-R-05-007 september,2005.

EPA – ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY- USA. Research Report. Technologies and techniques for Early Warning System to monitor and Evaluate Drinking water Quality: A state-of-the-art review. EPA/600/R-05/156. U.S. Environmental Protection Agency. Office of water, 2005

FALCÃO, Helena; Perfil analítico das Águas Minerais: Boletim 49.Rio de Janeiro: DNPM, 1978.

FEITOSA, F. A. C.. Hidrogeologia: Conceitos e Aplicações, Fortaleza, CPRM, LABHID-UFPE Pernambuco,1997. 412 p.

FERREIRA, M. A. C.. Sistema de Monitoramento Contínuo de Qualidade de Águas Produtivas e de Mananciais. Dissertação. Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos da Escola Politécnica da USP – Universidade de São Paulo. São José do Rio Preto, 2003.

FETTER,C.W.. Contaminant Hidrogeology. New York, Macmillan Publishing Company, 1993.

FOSTER, S. & HIRATA, R. Groundwater pollution risk evaluation. The methodology using available data. Lima, CEPIS,1988. 78p.

FRASCA, M.H.B.D.; SARTORI, P.L.P. IN: Geologia de Engenharia. São paulo: Associação Brasileira de geologia da Engenharia,1998. CNPQ e FAPESP.

GOMES, M.T.S.R.; COSTA, J.R.; OLIVEIRA, J.A.B.P. The Quantification of sodium in mineral waters using a quartz crystal microbalance. Talanta (59) 247-252,. 2003. <http://www.elsevier.com/locate/talanta>.

GRAÇA, Henrique. Controlo de Qualidade e Monitorização de Captações de Água Mineral ou de nascente. Prospecção, Pesquisa e captação de Águas Minerais naturais, Recursos Geotérmicos e Águas de nascente. Portugal: IGM, 2002. Versão on line no site do IGM : http://www.igm.pt/edicoes_online/prosp_pesq/indice.htm. Disponível em 14/07/2005.

HAMMER, Mark J.; HAMMER, Mark J. Jr. Water and Wastewater Technology. 3rd ed. Prentice –Hall Inc. USA, 1996.

HIRATA, Ricardo et al. Estudo para Localização de Fontes de Águas não Carbogasosas. São Lourenço: Empresa de Águas de São Lourenço S.A., 1994.

HIRATA, Ricardo, YOSHINAGA, Suely, et al.. Estudo para Localização de Fontes de Águas não Carbogasosas. Empresa de Águas São Lourenço S. A. São Lourenço, 1994.

HIRATA, Ricardo. Capítulo 20. IN: Decifrando a Terra . São Paulo: Oficina de textos, 2000. 2ª reimpressão,2003. 568pp.

HIRATA, Ricardo, FERNANDES, Amélia. Monitoramento das Águas Subterrâneas: Um grande Desafio para Países Emergentes. I Simpósio Latino-Americano de Monitoramento das Águas Subterrâneas. Belo Horizonte: ABAS, Minas Gerais, 2006.

HITCHON, Brian. Introduction to Groundwater Geochemistry. Geoscience Publishing LTD. Alberta, Canada,1999.

HO, C.K.; ROBINSON, A.; MILLER, D.R.; DAVIS, M. J.; Overview of sensors and Needs for Environmental Monitoring. Sandia Laboratories. Albuquerque. USA. Sensors, 2005, 5, 4-37. <http://www.mdpi.org/sensors>. Disponível: junho, 2006.

HOWELL, Kate A . et al. Voltametric in situ Measurements of trace metals in Coastal waters. Trends in Analytical Chemistry, Vol 22, Elsevier B. V. n° 11,2003.

HOUAISS. Enciclopédia e Dicionário Koogan-Houaiss Digital. Barueri: Delta, Videolar, 1998.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística; Censo Demográfico. Anuário estatístico do Brasil 2000. Resultados Preliminares,2000. <http://www.ibge.gov.br>. Disponível em 19/09/2003.

IGA - Instituto de Geociências Aplicadas.Mapeamento Geoambiental da Região do Circuito das Águas-MG. Eder Silva (Coord). Belo Horizonte, 2000.

INTERNATIONAL YEAR FRESHWATER tradução: Fonte d'água. Julho 2003. Compõe o Cluster Água da rede Internacional de Comunicação CTA-JMA.

INSTITUTO MINEIRO DE GESTÃO DA ÁGUAS – IGAM. Portaria nº 006/2000

IPT-Instituto de Pesquisas Tecnológicas. OBATA, O. R. ; CABRAL JUNIOR, M. SINTONI, A. (Coord) Águas Minerais : Orientação para Regularização e implantação de empreendimentos. Governo do Estado de São Paulo, 2005.

KARMANN,Ivo. Capítulo 7 IN: Decifrando a Terra . São Paulo: Oficina de textos, 2000. 2ª reimpressão,2003. 568pp.

LANCIA, C.A., CARRAMILLO, C. L. & ARAGÃO, J. M. Retrato Histórico da Indústria Engarrafadora de Água mineral. Editora Arte & Ciência, 1996, São Paulo.

LANCIA, Carlos Alberto. Águas Minerais Naturais- Cenário Mundial e seus reflexos no Brasil. Palestra no Workshop de Crenologia. ABINAM. São Lourenço, Minas Gerais, 2004.

LEMONS, J.W. & VORWERK, M, et.al. Remote Monitoring of Hydroprojects: Design, Installation and Verification of Remote Monitoring Systems. U.S. Army Corps of Engineers. Water Quality Technical Notes. AM-02 , 1998.

LÓPEZ-VERA, Fernando; DELGADO, Carlos Díaz; ALBERICH, Maria Vicenta Estellar (ed). Recursos Hídricos: Conceptos básicos y Estudios de Caso em Iberoamérica. 2ªed Madrid: Instituto geológico y Minero de España, 2006.

MAGINA, Flávio de Carvalho. Sonda de Qualidade da Água. Trabalho Acadêmico sob orientação Edson Bortoni. UNIFEI, 2004.

MADUREIRA FILHO, J. B.; ATENCIO, D.; MCREATH, Ian. Capítulo2 . IN: Decifrando a Terra . São Paulo: Oficina de textos, 2000. 2ª reimpressão,2003. 568pp.

MAIO, Franca et al. Avaliação da Rotulagem e dos teores de minerais e contaminantes inorgânicos em Águas Minerais nacionais e importadas. Revista Adolfo Lutz, 61 (1):27-32,2002.

MANOEL FILHO, João. Hidrogeologia: Conceitos e Aplicações, Fortaleza, CPRM, LABHID-UFPE Pernambuco,1997. 412 p.

MC GHEE, Joseph; HENDERSON, Ian; SYDENHAM, P. H.; Sensor Science-essentials for Instrumentation and Measurement Technology. Measurement 25 (1999) 89 – 111. Disponível em setembro, 2004.

MENEZES et al. Diagnóstico do Conflito de Uso de Águas Minerais de São Lourenço. Região do Circuito das Águas. Sul de Minas. Belo Horizonte;2002.

MESQUITA, Idimilson Roberto; SILVA, Reginaldo Gomes da; SANTOS, Maria do Carmo. Geologia Hidrogeologia e Área de Proteção Ambiental. São Lourenço: Empresa de Águas São Lourenço S.A., 2001.

MESTRINHO, S.S.P. A questão da água no Planejamento Territorial urbano e regional. Revista da Universidade católica de salvador- UCSAL, Salvador- BA, 2002.

MESTRINHO, S.S.P. Fundamentos de hidrogeoquímica In: Recursos Hídricos: Conceptos básicos y Estudios de Caso em Iberoamérica. 2ªed Madrid: Instituto Geológico y Minero de España, 2006.

MESTRINHO, S.S.P. Monitoramento das Águas Subterrâneas em Diferentes Ambientes Hidrogeoquímicos. I Simpósio de Monitoramento das Águas Subterrâneas. Associação Brasileira de Águas Subterrâneas – ABAS-MG. Belo Horizonte, 2006a.

MINISTÉRIO DA SAÚDE. Portaria no 1469. 29 de Dezembro de 2000: www.cvs.saude.sp.gov.br

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE – MMA. Plano Nacional de recursos hídricos. Agência nacional das Águas. Brasília, DF, 2003. <http://www.ana.gov.br/pnrh/DOCUMENTOS/5Textos/> Disponível em julho de 2003.

MÖBUS, G. QUALIGRAF – Programa para análise da qualidade de água. Disponível em 25/10/2006: <http://www.funceme.br>

MOREIRA, Filipe. Introdução aos Sistemas de instrumentação. Instituto Politécnico de Bragança. Escola Superior de Tecnologia e de Gestão Apostila. Disponível na Internet em 11/08/2006.

MORRIS, Alan S. Principles of Measurement and Instrumentation. 2nd ed. Prentice-Hall international (UK) LTD, 1993.

MOURÃO, Benedictus Mário. Medicina Hidrológica. Moderna Terapêutica das Águas Minerais e Estações de Cura, 1992.

NASCIMENTO, V.B. Eletrodos fabricados com Silk-screen. Artigo. Química Nova, 21 (5)614-627, 1998.

NUNES, Edson, et al. A Importância sócio-econômica e cultural da Água Mineral no Brasil. PUC – São Paulo, 1999.

OLIVEIRA, A . M. S.; BRITO, S.N.A. (Editores) Geologia de Engenharia. São paulo: Associação Brasileira de geologia da Engenharia, 1998. CNPQ e FAPESP.

PEDROSA, Célio Augusto; CAETANO, Francisco A . Águas Subterrâneas. Brasília: Agência Nacional das Águas, 2002.

PINTO, Nelson L. de Sousa et alii. Hidrologia Básica. São Paulo: Editora Edgard Blüchen, 1976.

PIPER, A.M. (1983). A Graphic Procedure in the Geochemical Interpretation of Water-Analysis. In: Chemical Hydrogeology, p. 50-59. Edited by William Back and R. Allan Freeze, Hutchinson Ross Publishing Company. Reprinted from Am. Geophys.

POPP, José Henrique. Geologia Geral. 5ª ed. São Paulo: LTC Livros Técnicos e Científicos Editora S.A. , 1998.

PURSALS, Judith Artigas. Desenvolupament de Sensores Potenciòmetrics D'Estat Sòlid Per a Usos Mediambientals I Agroalimentaris. Tese de doutorado. Universidade Autònoma de Barcelona, Bellaterra,2003.

QUEIROZ, Emanuel Teixeira de. Águas Minerais do Brasil: Distribuição, Classificação e Importância Econômica. Brasília: Departamento Nacional de Produção Mineral, Diretoria de desenvolvimento e Economia Mineral, 2004.

QUEIROZ, E.T.. Diagnóstico de Águas Minerais e Potáveis de Mesa do Brasil. IN: Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, 13. Cuiabá: ABAS,2004. CD-ROM.

RABELO ,G.F.& BRAGA JUNIOR, R.A. Eletricidade e Automação. DEG. Universidade federal de Lavras. Apostila de instrumentação. 2003.

RAIMUNDO JUNIOR, Ivo M. Uso de Membranas de Nafion Para Construção de Sensores Ópticos para medidas de pH. Instituto de química . UNICAMP, 2005. Revista Química Nova na Escola, Sociedade Brasileira de Química. Vol 28, nº 5, 932-936,2005.

REBOUÇAS, A .C.; BRAGA, B. ; TUNDISI, J.G.. Águas Doces no Brasil: Capital Ecológico, Uso e Conservação. São Paulo: Editora Escrituras,2002.

REBOUÇAS, Aldo. Uso Inteligente da Água. São Paulo: Escrituras Editora, 2004.

REBOUÇAS, Aldo da C. Importância do Monitoramento na Gestão das Águas Subterrâneas. I Simpósio de Monitoramento das Águas Subterrâneas. Associação Brasileira de Águas Subterrâneas – ABAS-MG. Belo Horizonte, 2006.

RIBEIRO, Antônio Barbosa L. Esquemas De Multiplexagem de Sensores de Fibra Óptica. Tese de Doutorado, Universidade do Porto, Portugal: 1996.

ROBINSON, Alex *et al.* Overview of sensors and needs for Environmental Monitoring. Sandia Laboratories. Albuquerque, USA. Sensors, ISSN1424-8220, 5, 4-37, 2005.

SAKAI, Hiromitsu, IYAMA, Satoru, TOKO, Kiyoshi. Evaluation of Water quality and pollution using multichannel sensors. Sensors and Actuators B 66 (2000) 251-255

RISTIC, Ljubisa. Sensor Technology and Devices. England : Artech House, Inc, 1994.

SANTOS, A.C. Capítulo 5 IN: Hidrogeologia: Conceitos e Aplicações, Fortaleza, CPRM, LABHID-UFPE Pernambuco,1997. 412 p.

SAURINA, Javier, *et al.* .Determination of calcium and total hardness in natural waters using pontenciometric sensor array. *Analytica Chimica* 464 (2002) 89-98.

SILVA, Rosa Beatriz Gouvêa da. *Águas Subterrâneas*. São Paulo: DAEE, 2004.

SHIKLOMANOV, Igor A . *World Water resources at the beginning of the 21st century: summary of the monograph in world water resources and their use*. State Hydrological Institute, St Petesburg, Russia & UNESCO, Paris,1999
Disponível em 23/12/2003.

SISTEMA NACIONAL DE INFORMAÇÕES SOBRE SANEAMENTO – SNIS. O Diagnóstico dos Serviços de Água e Esgotos. Brasília: Ministério das Cidades, Secretaria Nacional de Saneamento Ambiental, Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada, 2003. <http://www.snis.gov.br/diaq.2003.htm>. Disponível em 28/03/2005.

SIMÕES, René et al. *Termalismo no Brasil*. Belo Horizonte, Sociedade Brasileira de Termalismo. Minas Gerais, 1993.

STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTE WATER. 18^aed. Washington, D. C. ; American Public Health Association, American Water Works Association, Water environmental Federation,1992.

STIFF, H.A.Jr. (1983). The Interpretation of Chemical Water Analysis by Means of Patterns. In: *Chemical Hydrogeology*, p. 60-62, 1983. Edited by William Back and R. Allan Freeze, Hutchinson Ross Publishing Company. Reprinted from *Jour. Petroleum Technology* 3, N^o 10, Section 1, 15-16; Section 2, 3 (1951).

SZABÒ, G.A. J.; BABINSKI, M; TEIXEIRA, W.. Capítulo 16 In: *Decifrando a Terra* . São Paulo: Oficina de textos, 2000. 2^a reimpressão,2003. 568pp.

SZIKSZAY, Maria. *Geoquímica das Águas*. Boletim IG-USP. Série Didática. Universidade de São Paulo, Instituto de Geociências, São Paulo, 1993.

TEIXEIRA, Wilson ;TOLEDO, M. C. M.; FAIRCHILD, T. R.; TAIOLI, F. (Org). *Decifrando a Terra* . São Paulo: Oficina de textos, 2000. 2^a reimpressão,2003. 568pp.

TOLEDO, M. C.M.; OLIVEIRA, S.M.B de; MELFI, A . J.. Capítulo 8. IN: *Decifrando a Terra* . São Paulo: Oficina de textos, 2000. 2^a reimpressão,2003. 568pp.

VAITSMAN, Delmo S., VAITSMAN, Mauro S. *Água Mineral*. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2005.

VIM - VOCABULÁRIO INTERNACIONAL DE TERMOS FUNDAMENTAIS E GERAIS DE METROLOGIA. Portaria n^o 29 de 10/03/1995. INMETRO, Instituto Nacional de metrologia, Normalização e qualidade Industrial. 3^aed. Rio de janeiro,2003. 75 p.

YSI INCORPORATED ENVIRONMENTAL, "YSI INC. Environmental Monitoring Systems Manual". Estados Unidos, 2004.

YSI INCORPORATED ENVIRONMENTAL . <http://www.yisi.com>. Disponível em 22/04/2004.

ZANATA, Diogo R. P. Desenvolvimento de sensor virtual empregando Redes neurais para Medição da Composição em uma Coluna de Destilação. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo: USP, 2005.

XU, Qun; XU, Chun; *et al.* Application of a single electrode modified with polyphenylamine and dodecyl sulfate determination of electro-inactive anions and cations in Ion Chromatography. Japan. Journal of Chromatography A. 997 (2003) 65-71.

ZOBY, José Luiz Gomes; OLIVEIRA, Fernando Roberto. Panorama da Qualidade das Águas Subterrâneas no Brasil. Brasília: ANA, Superintendência de Planejamento de Recursos Hídricos. Agência Nacional das Águas. Cadernos de Recursos Hídricos, 2002.

YOSHINAGA, Suely. A Classificação das Águas minerais e o Cenário Internacional. Instituto de Geociências - Unicamp. São Paulo, 1999.

8 ANEXOS

LABORATÓRIO DE ANÁLISES MINERAIS - LAMIN

Boletim : 152/LAMIN/06
 Nº da solicitação de análise : FEAA nº 021/06 Data da coleta: 24/01/2006
 Finalidade da análise : Controle de Qualidade
 Referência/Solicitação : FEAA nº 021/06 de 25/01/2006
 Procedência : São Lourenço - MG
 Origem da amostra : Poço artesiano
 Coleta : Responsabilidade do interessado
 Análise : Química Código : AF580q

Resultado da Análise

Aspecto ao natural	límpido	
Odor a frio	inodoro	
Sólidos em suspensão	menor que 5 mg/L	
Aspecto após a fervura	límpido	
Odor a quente	inodoro	
Cor aparente	0 u Hazen	
Cor real	0 u Hazen	
Turbidez	0,4 u T	
pH	7,83	
Condutividade a 25 °C	234 µS/cm	
Pressão osmótica	9,59 mm de Hg a 25 °C	
Abaixamento crioscópico	9,50 °C	
Resíduo de evaporação a 110 °C, calculado	163,15 mg/L	
Resíduo de evaporação a 180 °C, calculado	159,65 mg/L	
Dureza total em CaCO ₃	76,50 mg/L	
Dureza permanente em CaCO ₃	76,50 mg/L	
Dureza temporária em CaCO ₃	0,00 mg/L	
Oxigênio consumido	meio ácido	0,70 mg/L
	meio alcalino	0,50 mg/L
Nitrogênio amoniacal	menor que 0,005 mg/L de NH ₃	
Nitrogênio albuminóide	menor que 0,005 mg/L de NH ₃	
Nitrito	menor que 0,005 mg/L	
Nitrato	menor que 0,1 mg/L	
Sulfato	2,5 mg/L	
Carbonato	0,00 mg/L	
Bicarbonato	152,69 mg/L	
Fluoreto	0,43 mg/L	
Brometo	menor que 0,05 mg/L	
Cloreto	0,05 mg/L	
Fosfato	menor que 0,2 mg/L	
Alumínio	menor que 0,1 mg/L	
Arsênio	0,01 mg/L	
Bário	0,032 mg/L	
Berílio	menor que 0,001 mg/L	
Boro	menor que 0,002 mg/L	
Cádmio	0,001 mg/L	
Cálcio	26,25 mg/L	
Chumbo	menor que 0,005 mg/L	
Cobalto	menor que 0,002 mg/L	
Cobre	menor que 0,01 mg/L	
Cromo	menor que 0,02 mg/L	
Estanho	menor que 0,01 mg/L	
Estrôncio	0,274 mg/L	
Ferro Total	0,045 mg/L	
Lítio	0,014 mg/L	
Magnésio	2,71 mg/L	
Manganês	0,039 mg/L	
Molibdênio	0,017 mg/L	
Níquel	menor que 0,002 mg/L	
Potássio	1,23 mg/L	
Selênio	menor que 0,01 mg/L	
Silício	12,48 mg/L	
Sódio	23,12 mg/L	
Titânio	menor que 0,05 mg/L	
Vanádio	menor que 0,02 mg/L	
Zinco	0,031 mg/L	

01/03

 NTAMENTOS GEOLÓGICOS E HIDROLÓGICOS BÁSICOS • ECONOMIA MINERAL • PROSPECÇÃO E PESQUISA MINERAL • GEOPROCESSAMENTO • ANÁLISES MINERAIS • HIDROGEOLOGIA •
 IRMAÇÕES PARA GESTÃO E ADMINISTRAÇÃO TERRITORIAL • SISTEMA DE INFORMAÇÕES DE RECURSOS NATURAIS • CARTOGRAFIA DIGITAL • CONSULTORIA TÉCNICA

 PANHIA DE PESQUISA
 ENLISIOS MINERAIS

 Sede: SGAN Quadra 603 Conj. J Parte A - 1º andar - Brasília DF CEP 70830 030 Tel (061) 426 5252 Fax (061) 225 3985
 Escritório: R. A. Dutra, 404 Lapa - Rio de Janeiro RJ CEP 22291 040 Tel (021) 2205 0000 Fax (021) 2205 0017

Internet: www.cprm.gov.br

Composição Química Provável

Bicarbonato de Cálcio	:	102,504	mg/L
Bicarbonato de Potássio	:	3,150	mg/L
Bicarbonato de Sódio	:	82,602	mg/L
Bicarbonato de Magnésio	:	16,320	mg/L
Cloreto de Lítio	:	0,060	mg/L
Fluoreto de Sódio	:	0,941	mg/L
Fluoreto de Lítio	:	0,006	mg/L
Sulfato de Bário	:	0,054	mg/L
Sulfato de Estrôncio	:	0,574	mg/L
Sulfato de Cálcio	:	3,086	mg/L

Conclusão :

1. Os resultados obtidos para os parâmetros determinados, na amostra enviada, estão **dentro** dos padrões de potabilidade definidos na legislação em vigor, Resolução **274/2005** da Agência Nacional de Vigilância Sanitária, do Ministério da Saúde.

2. Quanto a sua mineralização, trata-se de água de residuo **médio**, podendo vir a ser classificada como "**água mineral fluoretada e litinada**", desde que os resultados sejam confirmados através de análise química exigida pelo **DNPM**, quando na fase de aprovação de pesquisa - Decreto Lei **7841** de 08/08/45, Artigo **25**, Capítulo **VI**, do Código de Águas Minerais.

Observações:

1. Os resultados referem-se única e exclusivamente à amostra coletada pelo interessado e entregue para análise neste laboratório.
2. Os dados de identificação da amostra foram fornecidos pelo interessado.
3. Este documento é confidencial, sendo a sua circulação de inteira responsabilidade do interessado.

Observações:

4. A divulgação destes resultados de análise, assim como sua utilização, em quaisquer circunstâncias e para quaisquer fins, é de inteira e exclusiva responsabilidade do interessado.

Rio de Janeiro, 02 de março de 2006

Gerda P. M. de Gouveia
GERDA P. M. DE GOUVEIA
Eng. Químico-CRQ 03301843

Augusta Maria F. Cunha
AUGUSTA MARIA F. CUNHA
Téc. Químico-CRQ 03414150

Alessandra B. Martin Pereira
ALESSANDRA B. MARTIN PEREIRA
Téc. Químico-CRQ 03416018

Joseane Alves Ladeira
JOSEANE ALVES LADEIRA
Téc. Químico-CRQ 03413036

APROVADO: *Maria Alice Ibanez Duarte*
MARIA ALICE IBÁÑEZ DUARTE
Chefe do LAMIN

N° da Via	Total de Vias
1 ^a	02

LABORATÓRIO DE ANÁLISES MINERAIS - LAMIN

Boletim : 425/LAMIN/06
 No da solicitação de análise : FEAA nº 067/06 Data da coleta: 05/04/2006
 Finalidade da análise : Controle de Qualidade
 Referência/Solicitação : FEAA nº 067/06 de 06/04/2006
 Procedência : São Lourenço - MG
 Origem da amostra : Poço artesiano Código : AF741m
 Coleta : Responsabilidade do interessado
 Análise : Potabilidade Química e Mineralização

Resultado da Análise

Aspecto ao natural	límpido	
Odor a frio	inodoro	
Sólidos em suspensão	menor que 5 mg/L	
Aspecto após a fervura	límpido	
Odor a quente	inodoro	
Cor aparente	0 u Hazen	
Cor real	0 u Hazen	
Turbidez	0,5 u T	
pH	7,61	
Condutividade a 25 °C	84,4 µS/cm	
Resíduo de evaporação a 180 °C, calculado	63,83 mg/L	
Dureza total em CaCO ₃	29,00 mg/L	
Dureza permanente em CaCO ₃	29,00 mg/L	
Dureza temporária em CaCO ₃	0,00 mg/L	
Oxigênio consumido	meio ácido	0,10 mg/L
	meio alcalino	0,00 mg/L
Nitrito	0,012 mg/L	
Nitrato	0,1 mg/L	
Fosfato	menor que 0,2 mg/L	
Fluoreto	0,05 mg/L	
Cloreto	0,08 mg/L	

Observações:

- Os resultados referem-se única e exclusivamente à amostra coletada pelo interessado e entregue para análise neste laboratório.
- Os dados de identificação da amostra foram fornecidos pelo interessado.
- Este documento é confidencial, sendo a sua circulação de inteira responsabilidade do interessado.
- A divulgação destes resultados de análise, assim como sua utilização, em quaisquer circunstâncias e para quaisquer fins, é de inteira e exclusiva responsabilidade do interessado.

01/02

Continuação do Boletim 425/LAMIN/06

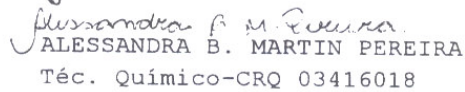
Conclusão :

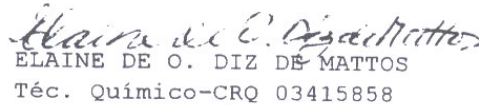
1. Os resultados obtidos para os parâmetros determinados, na amostra enviada, estão **dentro** dos padrões de potabilidade definidos na legislação em vigor, Resolução **274/2005** da Agência Nacional de Vigilância Sanitária, do Ministério da Saúde.

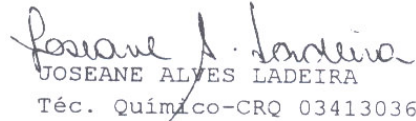
2. Quanto a sua **mineralização**, trata-se de água de residuo **pequeno**, cuja **classificação** segundo a lei em vigor, Decreto Lei **7841** de **08/08/45**, Artigo **25**, Capítulo **VI**, do Código de Águas Minerais, só poderá vir a ser definida determinando se alguns parâmetros químicos, físicos e físico-químicos inerentes à fonte, caso em que um estudo "**in loco**" far-se-á necessário.

Rio de Janeiro, 05 de maio de 2006


GERDA P. M. DE GOUVEIA
Eng. Químico-CRQ 03301843


ALESSANDRA B. MARTIN PEREIRA
Téc. Químico-CRQ 03416018


ELAINE DE O. DIZ DE MATTOS
Téc. Químico-CRQ 03415858


JOSEANE ALVES LADEIRA
Téc. Químico-CRQ 03413036

APROVADO: 
MARIA ALICE IBÁÑEZ DUARTE
Chefe do LAMIN

N ^o da Via	Total de Vias
1 ^a	02