

USO DE TECNOLOGIAS PARA O MONITORAMENTO QUALITATIVO DE ÁGUAS MINERAIS

Gilze Chaves Borges¹; Edson da Costa Bortoni¹, Roberto Alves de Almeida¹ & Marcelo Ribeiro Barison¹

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, 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 a mineralização e eliminação de possíveis riscos de contaminação e vulnerabilidade frente a fatores antrópicos, pesquisas científicas estão direcionadas para a necessidade da implantação de um monitoramento contínuo de qualidade das águas subterrâneas, cujos dados podem ser obtidos através de análises locais e laboratoriais. Para garantir a qualidade destas análises, bem como a rapidez dos resultados, medições de precisão e confiabilidade, propõe-se um monitoramento qualitativo utilizando sensores multiparâmetros. O presente trabalho avalia a aplicação de sensores multiparâmetros on line para análise qualitativa de águas minerais.

Abstract – The increase of the demands of mineral water consumption, the unquestioned economic, social and politics importance of this sector for the cities that had been born and depends on this resource, as well as the current picture of unknown the hydrogeological and hydrochemistry characteristics of these waters, becomes pressing the elaboration of a management plan to assure sustainable limits of exploitation and protection of its use. To guarantee the quality of this kind of waters, their composition and elimination of possible risks of contamination, scientific research points to the necessity of the implantation of a continuous monitoring .The proposal of the work understands a qualitative monitoring, that it makes possible resulted with accuracy, quickly and to become available to the managers, through the use of technology of multiparameters sensors on line for qualitative mineral water analyses.

Palavras Chave – Água Mineral; Sensores; Monitoramento qualitativo.

¹ Universidade Federal de Itajubá; GEE/IEE; Av. BPS 1303, Pinheirinho; Itajubá-MG; 37500-903

1 - INTRODUÇÃO

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.

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 Queiroz (2004), são cerca de 672 concessões de lavra de água mineral distribuídas em 156 distritos hidrominerais, onde dos pontos de águas cadastrados, mais de 50% está concentrado na região Sudeste.

A água mineral é definida pelo Código de Águas Minerais, Decreto-Lei nº7841, de 1945, como uma água captada artificialmente ou natural, com uma composição química definida e com propriedades físicas e físico-químicas que as diferem das águas comuns e que apresentam ação medicamentosa. Mas, apesar da definição, observa-se atualmente uma banalização do uso da “água mineral” e das águas engarrafadas, vendidas comercialmente como águas minerais, fazendo com que as características que as tornam especiais, sejam confundidas pelos consumidores como águas de mesa ou águas potáveis de mesa, cuja classificação depende apenas da especificação de potabilidade.

Rebouças (2004), ressaltou essa idéia quando expôs que no Brasil a “água engarrafada” é água subterrânea captada de fontes, poços rasos escavados ou de poços tubulares, apresentando qualidade natural adequada ao consumo, mas que recebe o rótulo que exhibe a denominação de “Indústria Brasileira”. 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”.

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.

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 suas 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 dos recursos hídricos, afloraram no seio das comunidades da região, um sentimento da necessidade de uma ação conjunta de proteção dos aquíferos de águas minerais. 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.

O presente trabalho faz parte da dissertação de mestrado que está sendo desenvolvida na Universidade Federal de Itajubá e vem ao encontro deste viés ao propor a avaliação de sondas multiparâmetros para a análise qualitativa de águas minerais, viabilizando o monitoramento on line de fontes hidrominerais.

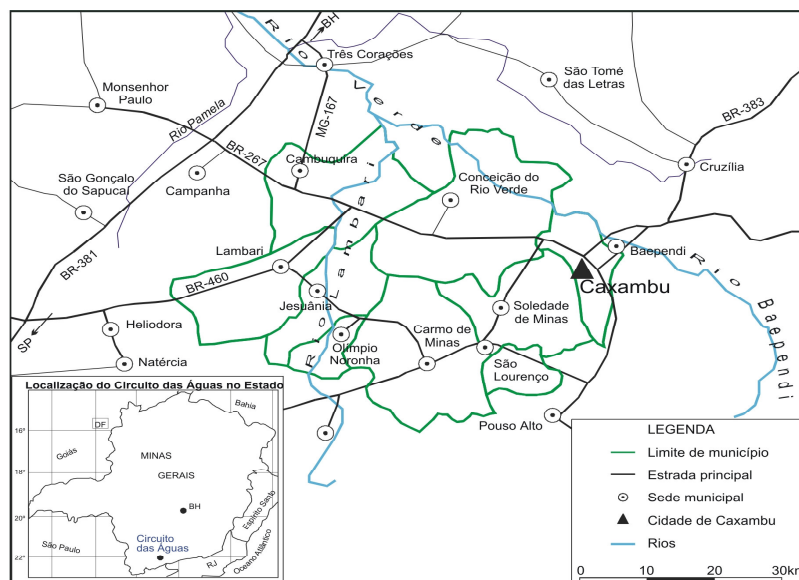
Com isto se vislumbra disponibilizar à sociedade dados de qualidade e de forma contínua para possibilitar a elaboração de estudos mais conclusivos sobre a evolução da mineralização das águas, melhorando o conhecimento hidrogeológico destes aquíferos, podendo ser utilizado como instrumento de gestão pelos órgãos competentes.

2 - ÁREA DE ESTUDO

São Lourenço, comporta uma das mais completas e complexas estâncias hidrominerais do País, que juntamente com Caxambu, Lambari, Cambuquira e Águas de Contendas, 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 carbogosas, bicarbonatadas cálcicas .

A sede do município, a 870 metros de altitude, tem a sua posição determinada pelas coordenadas geográficas de 22° 07' 00" de latitude Sul e 45° 03' 16" de longitude Oeste (IGA, 1983).

Figura 1: Mapa de Localização da Área de Estudo



Fonte : CPRM – 1999

2.1 - Aspectos fisiográficos locais

Na região sul do Estado de Minas Gerais, o padrão climático é caracterizado como mesotérmico úmido e localmente tropical. Uma análise realizada pelo CPRM (1999) apresenta um índice pluviométrico anual situando entre 1330 a 1700 mm, com média em torno de 1400 mm e a temperatura média é da ordem de 20,7°C. As médias das máximas e das mínimas são, respectivamente, 26,8°C e 12,3°C (IGA, 1983).

O clima, segundo a classificação de Köppen, pode também ser denominado tropical de altitude com verões suaves e invernos secos. As características deste padrão climático refletem o padrão geomorfológico regional, ou seja, relevo acidentado com elevadas cotas topográficas

A vegetação, que originalmente correspondia à floresta mista subcaducifólia tropical, apresenta-se bastante devastada, substituída principalmente por pastagens. Ocorre também, em manchas isoladas, a vegetação do tipo campos de altitude (IGA, 1983).

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.

2.2 - Aspectos geológicos e geomorfológicos locais

No levantamento geológico da bacia hidrográfica do Ribeirão São Lourenço foram definidas três unidades geológicas: Grupo Paraíba do Sul (Complexo Paraisópolis), Grupo Andrelândia e Depósitos Aluvionares.

O vale do Ribeirão São Lourenço caracteriza-se como um vale aberto, apresenta uma faixa de alagadiço considerável e deposição de sedimentos argilo-arenosos inconsolidados (CPRM, 1999).

Quanto a sua geomorfologia, apresenta-se em dois compartimentos distintos, sendo que o primeiro localiza-se na borda ocidental da bacia, representado pela Serra da Soledade Velha e apresenta altitudes em torno de 2.000 m, com vales encaixados e vertentes abruptas, sustentado por biotita gnaisses e o segundo situa-se na borda oriental da bacia e caracteriza-se por morros abaulados e suaves, em sua totalidade saprolitizados, com altitudes em torno de 900 m (CPRM, 1999).

Segundo Mesquita (2001), a região apresenta tipos litológicos de biotita gnaisses migmatito milonitizado; rochas alcalinas; estruturas de fusões parciais dos gnaisses; moscovita quartzito com cataclásticas subordinadas.

As rochas apresentam uma porosidade primária quase nula, sendo que na hidrogeologia podem ser descritas como verdadeiros maciços cristalinos, onde as discontinuidades consideradas como fissuras podem ser preenchidas por brechas hidrotermais e óxidos ou hidróxidos de ferro, além de veios pegmatóides, resultante da fusão parcial das rochas, principalmente biotita-gnaisses. Logo, a circulação da água fica por conta da porosidade secundária, associada a estas fissuras semipreenchidas ou não.(HIRATA, 1994).

2.3 - Aspectos Hidrogeológicos e Hidroquímicos

As ocorrências de água mineral concentram-se próximas à confluência do Ribeirão São Lourenço com o Rio Verde. As fontes situam-se relativamente próximas uma 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.

No Parque das Águas são captadas 11 fontes para uso público e engarrafamento: Soto Mayor (Sulfurosa), Alcalina, Andrade Figueira (Magnesiana), Oriente (Gasosa), Vichy (Nova Alcalina), José Carlos de Andrade (Carbogasosa), Ferruginosa, Mantiqueira, e os poços Primavera, 07 e 08 (CPRM, 1999). 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 gnaisses milonitizados 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 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 (CPRM,1999).

Segundo CPRM (1999), 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. 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. Somente o poço da fonte Mantiqueira utiliza bomba centrífuga submersa.

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, sem nenhuma utilização da água explotada, servindo apenas de teste para a captação definitiva do Poço Primavera. Atualmente encontra-se desativado não jorrante e com o nível rebaixado . 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.

3 - CARACTERÍSTICAS DAS ÁGUAS MINERAIS

A maior parte das águas subterrâneas é proveniente da infiltração de chuvas, que em sua movimentação no interior da crosta terrestre, percola rochas e solos e penetram a profundidades distintas e durante períodos de tempo diferenciados, referindo-se a tempos de residência. Com o avanço na área da hidrogeologia e conseqüentemente da hidroquímica, têm sido possível explicar a origem, a história e a mineralização de determinado tipo de água, sendo a composição da água subterrânea, via de regra, considerada reflexo das rochas através da qual ela percola.

Barison (2003) ressaltou que a composição química das águas subterrâneas é refluxo da rocha através da qual ela percola, sendo que há uma interação de inúmeras variáveis, tais como o seu ambiente geográfico, tempo de residência da água, composição mineralógica e o tipo de rocha, dentre outras.

A lenta infiltração da água, sua interação com as rochas e seus minerais, os intemperismos físicos e químicos a que são submetidas, são mais prolongados em grandes profundidades e com temperaturas mais elevadas. Durante a infiltração, as águas se movimentam mais lentamente pelas formações geológicas, desde a recarga, influenciando sua composição e as modificações físico-químicas por incorporação de espécies químicas de diferentes naturezas. Essa transferência de espécies químicas constituintes das rochas e minerais que há na água, é denominada de mineralização (VAITSMAN,2005).

Nas rochas cristalinas a mineralização das águas subterrâneas é mais lenta que do que nas rochas sedimentares, devido à composição ígnea e magmática destas rochas, onde a infiltração das águas acontece por meio de fraturas e fendas dos aquíferos, permitindo uma menor penetração de água, mas um maior período de percolação e de residência , onde o fator água-rocha terá maior interatividade e com isso uma maior mineralização, ou seja, maior concentração de espécies químicas dissolvidas.

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.

Segundo Szikzay (1993), através do estudo das características físico-químicas compreende a composição química, o gás, a temperatura e a radioatividade das águas minerais:

- 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: 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.
- 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 têm grande importância na dinâmica das águas.
- c) Temperatura: É uma característica muito importante às águas minerais devido aos seus efeitos fisiológicos e hidrodinâmicos. Uma fonte é considerada termal, quando a sua temperatura é cerca de 5° acima da temperatura de surgência. A origem principal é o gradiente geotérmico, que é de 30 a 35 m. Fatores secundários somam-se a este, como o vulcanismo, resfriamento do magma e reações físico-químicas ou a desintegração dos minerais radioativos.
- d) Radioatividade: A radioatividade tem importância especial nas ações terapêuticas das águas minerais. A radioatividade pode ser temporária ou permanente. Permanente quando os sais dissolvidos são Rádio (Ra), Tório (Th) e o Actínio (Ac). A radioatividade é proveniente das rochas ou do bombardeamento das partículas sobre os corpos dissolvidos. Em geral, as rochas da crosta terrestre são radioativas. Os granitos são ricos em elementos radioativos como Tório (Th), Urânio (U) e Rádio (Ra).

4 – USO DE SENSORES PARA ANÁLISE QUALITATIVA DA ÁGUA.

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. Sua apreciação permite a classificação da água, segundo o Código de Águas Minerais, Decreto-Lei nº7841 de 08/08/1945 . As análises laboratoriais são realizadas no Laboratório de Análises Minerais – LAMIN, pertencente à Companhia de Pesquisa e Recursos Minerais- CPRM, laboratório oficial e credenciado pelo Departamento Nacional de Produção Mineral -DNPM, sobre o qual se centraliza a responsabilidade da coleta das amostras, do estudo *in loco*, e das respectivas análises química, físico-química e bacteriológica. O DNPM de posse do laudo técnico gerado pelo laboratório, processa a devida classificação do tipo de água amostrada e analisada, utilizando como referência o Código de Águas Minerais, bem como as Legislações complementares de competência da área de saúde e Vigilância sanitária, representada pela Agência de Vigilância Sanitária - ANVISA.

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 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. 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 óxido-redução, turbidez, nível, vazão, nitrato, amônia, cloreto e clorofila.

Segundo Graça (2002), para a escolha de uma sonda adequada à 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 às 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. 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.

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.

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.

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.

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). Os dados obtidos são analisados pelo método de calibração multivariada através do Matlab. A reprodutibilidade e a repetibilidade foram corrigidas utilizando tratamento de dados através do Método Quimiométrico.

O trabalho de Dybko (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 absorvância 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.

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 100 mM 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.

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 à uma otimização de dados e principalmente considerando que pH e condutividade constituem em elementos indicativos, cujas variações para além de limites especificados, poderão traduzir indícios de contaminação da água captada.

Apesar dos avanços hidrogeológicos e hidroquímicos, de captação e amostragem, o monitoramento apresenta-se ainda com algumas limitações para os setores de avaliação ambiental da qualidade das águas, sejam superficiais ou subterrâneas. 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 quando analisado detalhadamente; as suas heterogeneidades hidráulicas e químicas ganham dimensões pouco previsíveis.

Ainda há pouco conhecimento da hidrogeologia e geologia dos poços, um entendimento mais profundo dos sistemas deposicionais, das fraturas existentes nas rochas cristalinas, alterações químicas e os intemperismos envolvidos com os minerais. A captação de águas subterrânea não pressupõe um acompanhamento adequado de parâmetros analíticos que permitam identificar uma evolução dos processos hidroquímicos 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.

5 - PARTE EXPERIMENTAL

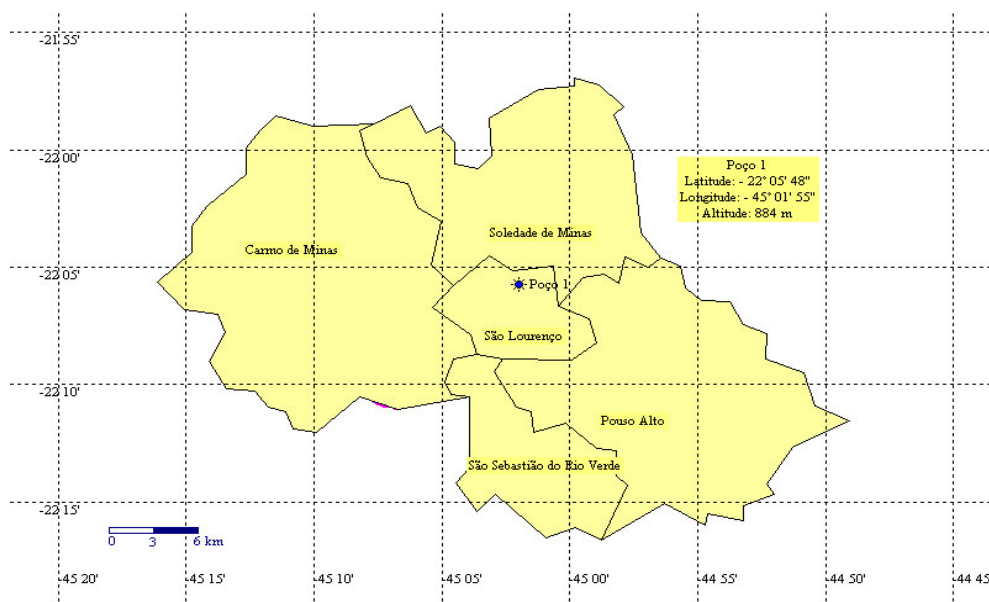
5.1 - Seleção do Poço para estudo

Inicialmente foi escolhido um poço para estudo que compreendesse algumas características das águas minerais da região, mas que 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 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 qual poderia ser a metodologia aplicada para as condições existentes.

O poço em questão é 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 2, que mostra a sua localização geográfica. Como metodologia, optou-se por escolher um poço que não pertencesse 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 possibilitasse uma caracterização da hidrogeologia e hidroquímica do poço, e que ainda não foi apresentada e conhecida pelos trabalhos anteriores realizados pela CPRM (1999).

Figura 2: Localização Geográfica do poço 1R



Um passo importante foi o contato com representantes das Sondas Multiparâmetros, para a solicitação de uma parceria para a efetivação da proposta do trabalho. 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 o CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental .

Os trabalhos de campo foram realizados nos períodos de janeiro, abril e maio, em datas pontuais.

5.2 – Medições dos Parâmetros Físicos e Químicos in loco

O poço recebeu a seguinte denominação: Poço1R. 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.

Uma limitação encontrada foi a dimensão do poço e a dimensão das sondas multiparâmetros. Os poços de águas minerais têm diâmetros que ficam em torno de 6 a 12 polegadas no máximo, são tubulares e possuem bombas submersas; e o espaço restante é mínimo para a colocação de uma sonda multiparâmetro, com dimensões variando de 2 a 4 polegadas. Este é um fator limitante que pode ser avaliado pelos fabricantes deste tipo de equipamento para torná-los cada vez mais aplicáveis em diversos meios. Para uma aplicação das sondas, seria possível utilizar a mini-sonda, mas para isto teria que retirar a cabeça do poço e fixa-la juntamente à tubulação da bomba, próxima ao nível estático.

Portanto, 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 e também os respectivos posicionamentos geográficos (GPS-*Global System Position*). Também em campo foram analisadas as amostras de água, com as sondas 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 2 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.

5.3 – Tratamento dos Dados

Os dados provenientes das sondas multiparâmetros foram armazenados no datalogger, que consiste num sistema de acumulação de dados que se encontram ligados 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, pode-se tratar os dados estatisticamente e graficamente.

Simultaneamente, foram coletadas as amostras de água, do mesmo poço e encaminhadas ao Laboratório credenciado LAMIN, onde serão analisadas e os dados comparados aos obtidos pelas sondas multiparâmetros.

6 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

A tabela 1 e a figura 2 mostram a localização e a descrição do poço de captação, onde foram realizados os testes. O poço é tubular profundo, sendo a profundidade de 168 metros, com um sistema de bombeamento composto por um motor elétrico e uma bomba submersa, que trabalha continuamente, e a água lançada até um reservatório para ser distribuída. O diâmetro de revestimento do poço é de seis polegadas e o perfil litológico é gnaisse com microfraturas, que corresponde ao Pré-cambriano gnáissico.

Tabela 1. Descrição do Poço.

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

Quanto aos dados analíticos do Poço1R, 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 2. Para facilitar identificação, denominou-se a sonda da Hydrolab, sonda H e a sonda da YSI, como sonda Y.

Tabela 2 : Resultados Analíticos com Sensores

Parâmetros	Análises com Aparelhos Portáteis	Análises - Sonda H Média – 30 dados	Análises – Sonda Y Média – 200 dados
pH	7,55	7,8	7,44
Turbidez (NTU)		0,6	0,4
Temperatura °C	23,1	24,2	23,7
Condutividade mS/cm	0,210	0,184	0,187
TDS – Sólidos Totais Dissolvidos mg/l			0,116
Oxigênio Dissolvido concentração mg/l		6,0	4,0

As análises com os sensores serão posteriormente avaliados, a partir dos dados que serão obtidos pelas análises laboratoriais. Testes analíticos são indispensáveis para a classificação de uma água e para indicar sua qualidade. Parâmetros com pH e condutividade são parâmetros indicativos para monitoramento contínuo e também para a detecção de variação de composição mineralógica em um poço. Diante dos resultados apresentados, e utilizando a tabela de resíduo seco correspondente, segundo Queiroz,2004, pode-se inferir que a água do poço analisado é de mineralização média, pois apresenta resultado de resíduo seco entre 100 a 250 mg/L.

7 – CONSIDERAÇÕES FINAIS

O desenvolvimento de um monitoramento de parâmetros físico-químicos de águas subterrâneas, em especial águas minerais, de forma abrangente, contínua, padronizada e de baixo custo, permite identificar respostas em tempo real e ao mesmo tempo gerar informações que podem ser estudadas e analisadas *in loco*. Através de sensores, as análises podem ser mais flexibilizadas, com a periodicidade necessária e principalmente poderá fornecer um histórico de dados onde além de um reconhecimento hidrogeológico de uma área, possibilite estudos indicativos de contaminação, relações de recarga, mineralização e hidroquímica .

As vantagens são muitas, mas há limitações que precisam ser superadas. Os sensores comerciais existentes, 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.

Verifica-se através dos gráficos das análises com sensores, alta repetibilidade e reprodutibilidade dos dados indicando instrumentos precisos. Mas, comparando os resultados entre os diferentes sensores, observa-se que não há exatidão, de forma que demonstra a necessidade da padronização da calibração dos sensores e do laboratório com padrões rastreáveis e se possível com acreditação do INMETRO-Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial.

Um monitoramento de qualidade requer tempo e pode resultar em dificuldades de interpretação, uma vez que aquíferos de águas minerais são sistemas dinâmicos, ainda não totalmente estudados, carecendo de desenvolvimento de modelos matemáticos que possibilitem calibrar os sensores.

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 e reduzir conflitos.

O tema Águas Minerais ainda é de pouco conhecimento no Brasil, mas de muito interesse e importância. Portanto, a gestão deve estar baseada em um histórico de dados altamente confiáveis. Como instrumento de gestão, o monitoramento das fontes deve ser suporte à elaboração de planos de uso e ocupação das bacias de recargas nas estâncias hidrominerais, garantindo a sustentabilidade deste recurso natural.

8 - BIBLIOGRAFIA

BARISON, M.R. 2003. Estudo Hidrogeoquímico da Porção Meridional do Sistema Aquífero Bauru no Estado de São Paulo. Instituto de Geociências,UNESP.(Tese de Doutorado), Rio Claro.São Paulo.

CPRM – SERVIÇO GEOLÓGICO DO BRASIL (1999). 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. Minas Gerais.

DYBKO, Artur, WROBLEWSKI, Wojciech, et al.. 1998. Assesment of water quality based on multiparameter fiber optic probe. Sensors and Actuators B 51 (208-213).

- GRAÇA, Henrique.(2002). 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. Versão on line no site do IGM : http://www.igm.pt/edicoes_online/prosp_pesq/indice.htm. Disponível em 14/07/2005.
- HIRATA, Ricardo, YOSHINAGA, Suely, et al. (1994). Estudo para Localização de Fontes de Águas não Carbogasosas. Empresa de Águas São Lourenço S. A. São Lourenço, Minas Gerais.
- HIRATA, Ricardo, FERNANDES, Amélia.(2006). 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.
- IGA - INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS APLICADAS.1983. *Mapa Topográfico de São Lourenço – MG, escala 1: 30.000*. Belo Horizonte, Minas Gerais.
- MESQUITA, Idimilson Roberto; SILVA, Reginaldo Gomes da; SANTOS, Maria do Carmo.2001. *Geologia Hidrogeologia e Área de Proteção Ambiental*. São Lourenço: Empresa de Águas São Lourenço S.A..São Lourenço, Minas Gerais.
- 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.
- REBOUÇAS, Aldo. *Uso Inteligente da Água*. São Paulo: Escrituras Editora, 2004.
- SAKAI, Hiromtsu, IYAMA, Satoru, TOKO, Kiyoshi. Evaluation of Water quality and pollution using multichannel sensors. *Sensors and Actuators B* 66 (2000) 251-255
- SAURINA, Javier, LOPES-A. Ester, et al. Determination of calcium and total hardness in natural waters using potentiometric sensor array. *Analytica Chimica* 464 (2002) 89-98.
- SZIKSZAY, Maria. *Geoquímica das Águas*. Boletim IG-USP. Série Didática. Universidade de São Paulo, Instituto de Geociências, São Paulo, 1993.
- VAITSMAN, Delmo S., VAITSMAN, Mauro S. *Água Mineral*. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2005.