

MONITORAMENTO DE AQÜÍFEROS DE ÁGUAS MINERAIS – UM FATOR DE SOBREVIVÊNCIA DAS ESTÂNCIAS HIDROMINERAIS. O CASO DE SÃO LOURENÇO

Gilze Chaves Borges¹; Roberto Alves de Almeida¹ & Edson da Costa Bortoni¹

Resumo – A inquestionável raridade das águas minerais encontradas no Circuito das Águas, em Minas Gerais, eleva a responsabilidade dos órgãos gestores, que para a sua efetiva atuação carecem de dados que relacionem a qualidade destas águas à ação antrópica sobre a bacia de recarga e sobre as fontes de águas minerais existentes. Os dados necessários podem ser obtidos através de análises locais ou laboratoriais. Com vistas a garantir a qualidade destas análises, concomitantemente a disponibilização dos resultados, estão sendo desenvolvidas sondas multiparâmetros para análise química e físico-químicas que integrem uma rede de monitoramento on line. Há desafios tecnológicos a serem superados que limitam, hoje, o pleno monitoramento das fontes de águas minerais, como a medição por sonda de oligominerais e elementos traços.

Abstract – The unquestioned rarity of mineral waters found in the Circuit of Waters, in Minas Gerais state, in Brazil, raises the responsibility of the managing organs, that for its effective performance lack of data that relate the quality of these waters to the impact of human action on the basin of recharge and the existing mineral water sources. The necessary data can be gotten through local or laboratory analyses. To guarantee the quality of these analyses, concomitantly to become available the results, there are being developed multiparameters sensors for chemical and physicochemical analysis that integrate a monitoring net on line. It has technological challenges to be surpassed to achieve the full monitoring of the mineral water sources, as the measurement of low mineral concentration and element traces.

Palavras-Chave – Água Mineral; Sensores; Monitoramento On Line.

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

INTRODUÇÃO

“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).

No que se refere ao envazamento de água, São Paulo é o maior produtor de água engarrafada do Brasil, com cerca de 1,66 bilhão de litros em 2001, enquanto a região sudeste é a responsável por cerca de 59% da produção.

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.

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 um produto essencialmente territorializado, com características originais, únicas e incomparáveis às demais. O crescente consumo de águas artificialmente mineralizadas banalizou as águas minerais naturais, o que tem prejudicado as estâncias hidrominerais, cujo paladar característico de cada fonte e as propriedades terapêuticas de suas águas é o principal vetor de sustentabilidade econômica.

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 10 balneários localizados nos municípios de Araxá, Caldas, Cambuquira, Caxambu, Montezuma, São Lourenço, São Sebastião do Paraíso, Tiradentes e Poços de Caldas com 2 balneários.

Existem, ainda, 5 parques de águas nos municípios de Cambuquira, Conceição do Rio Verde, Lambari, Caxambu e São Lourenço

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 destas localidades.

“A história da água mineral no Brasil entreteceu-se com a vida das localidades nas quais nascem, desempenhando ao longo do tempo, um conjunto muito amplo de funções para além daquelas de uma mera commodity. No momento presente, as principais funções da água mineral estão associadas à identidade das localidades e sua organização; ao valor econômico; à geração de empregos; à difusão da tecnologia e à defesa do Meio Ambiente. A exploração comercial da água mineral não pode ser entendida como uma atividade econômica qualquer, exatamente por seu caráter multifuncional. O setor de águas minerais no Brasil constitui hoje precioso caso para a reflexão sobre os efeitos da globalização nas nações em desenvolvimento e, sobretudo, da necessidade de criação de políticas mais sutis e diversificadas de inserção na nova ordem mundial”.(Nunes et al, 1999).

O acentuado declínio dos municípios considerados como estância hidromineral, como é o caso da cidade de São Lourenço, tem levado a mobilização da sociedade local na busca de soluções, o que inclui um melhor controle da exploração das águas minerais dentro dos preceitos da Agenda 21. O trabalho que está sendo desenvolvido na Universidade Federal de Itajubá vem ao encontro deste viés ao propor o desenvolvimento de sondas multiparâmetros para a análise quali-quantitativa de águas minerais, assim, viabilizar o monitoramento on line de fontes hidrominerais.

Com isto se vislumbra a possibilidade de disponibilizar à sociedade dados de qualidade e de forma contínua que possibilitará 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.

ASPECTOS LEGAIS E NECESSIDADE DE APERFEIÇOAMENTO DA LEGISLAÇÃO

O Código de Águas Minerais vincula à definição dada à água mineral a sua ação medicamentosa, contudo hoje a comissão de Crenologia do DNPM está extinta e este tema não parece ser uma preocupação da ANVISA, o que caracteriza uma desobediência à legislação em vigor.

Também, o código de Minas estabelece que cabe ao DNPM emitir a autorização de pesquisa e de lavra quando se tratar de água mineral, o mesmo não ocorrendo para as demais águas, que são exploradas mediante outorga emitidas pelas agências nacional ou estaduais ouvidos os comitês de bacias Hidrográfica, conforme preconiza a Lei 9433/97. Ou seja, a água quando caracterizada como recurso hídrico, tem na sua gestão a participação dos setores usuários e da comunidade local, o mesmo não ocorrendo quando a mesma é caracterizada como recurso mineral, mesmo que este bem não seja de interesse estratégico para o país.

Contudo, observa-se que a falta de obrigatoriedade de análise de água para fins de emissão de outorga tem gerado constrangimentos entre o DNPM e as agências de recursos hídricos. Para contornar este desvio de função por órgãos governamentais e permitir uma maior interação entre os órgãos afetos ao tema água mineral, está em discussão a gestão integrada, mas não participativa, deste recurso mineral.

Além dos pontos anteriormente mencionados, acredita-se que o Código de Águas Minerais necessita ser aperfeiçoado, incorporando as seguintes considerações:

- a) Não há uma definição clara sobre a diferença entre água mineral natural, água potável de mesa e água purificada adicionada de sais, o que favorece a comercialização e o engarrafamento indiscriminado de todo tipo de água como sendo mineral.
- b) Não há regras distintas de rotulagem de vasilhames que mostrem a diferença destes três tipos de água, embora a Resolução ANVISA nº 310, de 16 de junho de 1999, estabeleça distinção entre água mineral natural e água natural. Isto induz o consumidor a considerar que todas elas têm as mesmas características e impede que as águas minerais naturais possam reconquistar seu status de outrora.
- c) As comprovações das características das águas minerais com ação medicamentosa, através de características apontadas nos capítulos VII e VIII do Código de Águas Minerais, estão ultrapassadas diante das novas regulamentações internacionais, exigindo uma reformulação dos itens de ação medicamentosa e, principalmente, das análises que devem ser realizadas. Hoje, temos análises utilizando novas tecnologias, capazes de identificar maior número de elementos (ânions e cátions) presentes na água, em concentrações muito abaixo das especificadas anteriormente. Existem equipamentos hoje, capazes de identificar ppm e ppb, dando uma margem maior aos estudos Crenológicos (definições de novas ações terapêuticas).
- d) O Código de Águas Minerais estabelece que a realização das análises química e bacteriológica são de responsabilidade do detedor da autorização. Contudo não obriga o envio dos resultados ao DNPM, impossibilitando a democratização da informação e, em decorrência, o desenvolvimento de melhores estudos.

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) 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.

b) 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.

c) Para a pesquisa das águas minerais ressalta-se a necessidade de estudos geológicos para definir zona de proteção dos aquíferos e nascentes, estudo analítico dos gases e das características químicas, físico-químicas, utilizando parâmetros 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.

Águas Minerais no Cenário Internacional

Nos Estados Unidos, há distinção entre os vários tipos de águas e cada uma tem a sua definição, como apresentado a seguir.

- *Drinking Water* (Água Engarrafada): água para consumo humano sendo armazenada em garrafas ou outros recipientes, sem adição de ingredientes e livre de microrganismos. Trata-se de água potável.
- *Artesian Water ou Artesian Well Water*: água captada por poço de aquífero confinado. Este tipo de água não é surgente.
- *Mineral Water* (água mineral natural – com características especiais): É a água contendo mais de 250 ppm de sólidos dissolvidos, originada de fontes de água de subterrânea, na qual sais minerais não podem ser adicionados. Segundo a recomendação da FDA(*U.S.Food and Drug Administration*) é uma água subterrânea (*Spring water*) contendo sais dissolvidos. Este tipo de água precisa ser analisada e é classificada de acordo com a quantidade de resíduos. Por exemplo, quando a quantidade de sais dissolvidos é menor que 250 mg/L é denominada *Spring water*, de 250 a 500 mg/l é considerada água mineral com baixo conteúdo de sais “*Low Mineral Content*” e acima de 500 mg/l pode ser denominada “*High Mineral Content*”.
- *Spring Water* (Água Mineral de fonte): água derivada da formação subterrânea que flue naturalmente para a superfície da terra, sendo, portanto surgente. As propriedades físicas e químicas não são exigidas, como na *Mineral Water*, mas deve atender a exigência de potabilidade para água engarrafada.

- *Purified Water* (Água Purificada): água produzida por destilação, deionização, osmose reversa ou outros processos que se encontram na definição da *United States Pharmacopeia*, 23d Revision, January 1, 1995. É equivalente a água adicionada 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 exploradas através de várias surgências naturais ou perfuradas.

Os países da Comunidade Européia estão unificando os padrões para águas minerais e os estados membros têm até janeiro de 2006 para estarem em acordo com as Legislações (Directivas):

Face aos aspectos legais apresentados no Brasil, Estados Unidos e Europa, pode-se concluir que a legislação brasileira deve passar por um processo de aperfeiçoamento, o que inclui:

- a) Necessidade de uma legislação que estabeleça marcos regulatórios mais eficazes, visando a preservação das águas minerais naturais;
- b) Necessidade de uma maior integração entre os órgãos gestores federais e estaduais na gestão deste recurso mineral.
- c) Necessidade de padronização de procedimentos e processos de exploração e comercialização das águas minerais visando a conquista de mercados internacionais.
- d) A legislação deve reconhecer as especificidades das águas minerais naturais em relação as demais.

CARACTERÍSTICAS DAS ÁGUAS MINERAIS

Com o avanço na área da hidrogeologia e hidroquímica, têm sido possível explicar a origem, a história e a mineralização de determinado tipo de água. Portanto, a composição da água subterrânea, via de regra, é reflexo das rochas através da qual ela percola. Num sistema aquífero, interagem inúmeras variáveis: Além da água, estes sistemas contêm fases minerais, gasosas e microrganismos. Os processos químicos e biológicos que ocorrem são influenciados pelo ambiente onde a água se encontra.

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, 1985). 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 surgem. 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).

Segundo Falcão (1978), a água absolutamente pura é praticamente inativa; a reatividade da água depende da temperatura, acidez, íons dissociados. Quimicamente a variação em sua composição reflete a seqüência de sua passagem pelos terrenos geológicos. O ataque e a dissolução da rocha seguidos pelos fenômenos de redução, troca de íons, concentração, etc, também contribuem. Rochas cristalinas constituídas de materiais insolúveis como quartzo e feldspato influem pouco nas características de águas que por elas fluem. Águas que percolam por rochas compostas por granitos, porfiritos, granodioritos (contém feldspatos alcalinos), apresentam bicarbonatos, sódio, cloretos, sulfatos potássio. Os materiais geológicos podem se suceder em diferentes seqüências e, conseqüentemente, as águas que por eles passam podem ter uma grande variedade de composição, pois os sais dissolvidos divergem em qualidade e quantidade. Existem águas mais mineralizadas do que outras podendo ser explicadas pela percolação com rochas constituídas de minerais resistentes ao ataque químico.

Características físico-químicas

As águas minerais são caracterizadas pela composição química, o gás, a temperatura e a radioatividade:

- 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, SO₄⁻², CO₃, HCO₃⁻, 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. 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.

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. (Beato, 1999). Deste estudo surgiu um modelo hipotético que é apresentado na Figura 2.

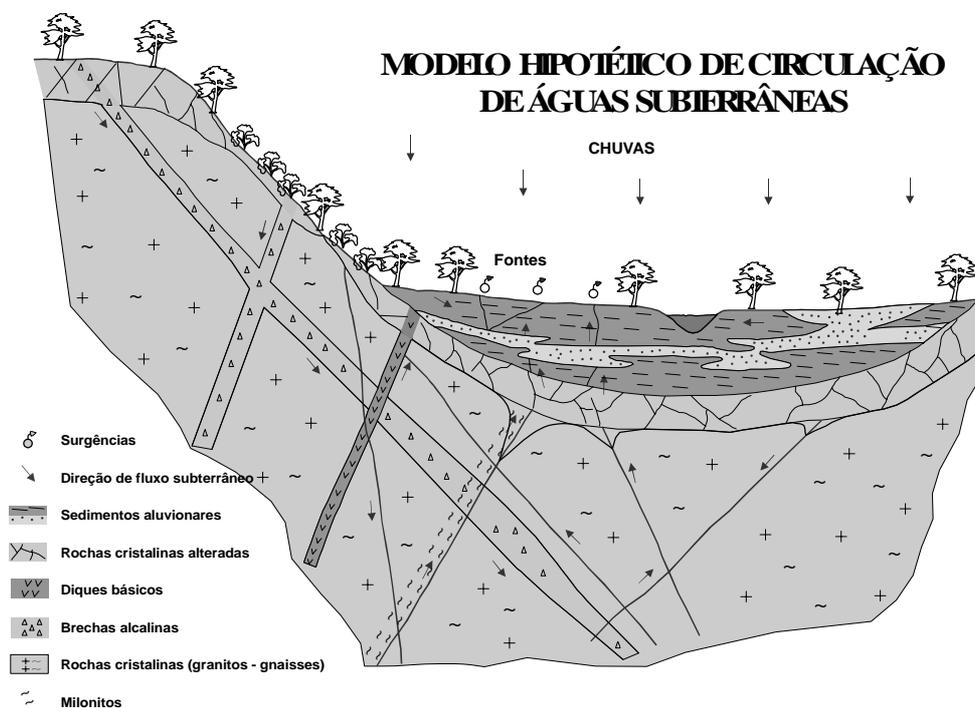


Figura 2 - Modelo Hipotético para águas minerais - CPRM

Com relação a São Lourenço, algumas observações importantes foram destacadas neste estudo. 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. Atualmente são 10 fontes captadas para uso público e engarrafamento. São denominadas: Fonte Gasosa – Oriente (água engarrafada), Fonte Alcalina – Vichy, Fonte Ferruginosa, Fonte Nova Alcalina, Fonte Ferruginosa, Fonte Jaime Sotto Mayor, Fonte carbo-gasosa, Fonte Mantiqueira, Fonte Magnesiana (desativada) e Fonte Primavera

Uma das características da composição química das águas minerais de São Lourenço é o fato de possuir gás natural.

Atualmente as vazões são obtidas através de bombeamentos a profundidades crescentes. Os bombeamentos utilizam bombas de pistão para evitar alterações químicas e aproveitar o gás carbônico. Dados do CPRM indicam que o único poço surgente (CPRM, 1999) é o poço perfurado em 1996, denominado Fonte Primavera.

A peculiar existência de grandes quantidades de anidrido carbônico (CO₂) 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.

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. Possivelmente este fenômeno esteja associado a ações antrópicas, como desmantameto na área de recarga e a superexploração dos aquíferos através dos poços em exploração e novos poços perfurados. Portanto, os níveis piezométricos apresentam rebaixamentos, inclusive com a queda de vazão de fontes (Figura 3).

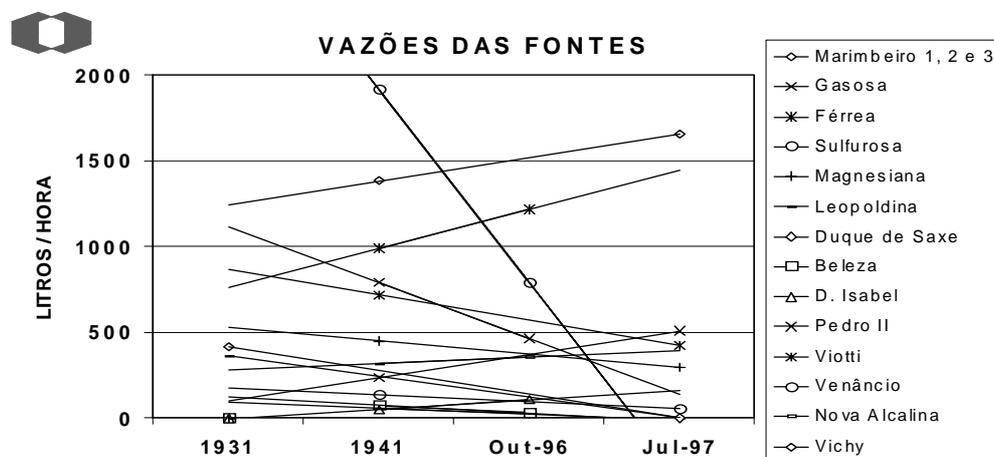


Figura 3 – Estudo das Vazões das Fontes do Circuito das Águas-CPRM

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.

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.

As águas minerais naturais, conhecidas também como Mineró – Medicináveis, 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).

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.

Das fontes captadas, encontram-se hoje, abertas à comunidade, fontes das mais diversas características e diferentes usos medicinais, prevalecendo as carbonatadas, com grande quantidade de gás carbônico livre, ferruginosas, sulfurosas. Essas variações, que as tornam tão especiais, classificam-nas de acordo com o Código de Águas Minerais, dando-lhes as propriedades terapêuticas a que se destinam:

- a) Fonte Oriente (Água Carbogásosa). É utilizada em distúrbios renais, digestivos e em certos tipos de intoxicações. É a água engarrafada e comercializada.
- b) Fonte Andrade Figueira – Magnésiana (Água Carbogásosa). Utilizada em problemas hepáticos e da vesícula biliar, e em certas alterações do intestino grosso. Eleva a reserva alcalina sanguínea. Hoje temporariamente desativada, segundo a concessionária.
- c) Fonte Vichy (Água alcalino-terrosa, ferro-bicarbonatada mista carbogásosa). Só existe outra fonte desta no mundo, fica em Perrier na França. Utilizada para tratamentos gástricos, de hipertensão arterial, insuficiência cardíaca, infecção dos rins, cálculos renais, azias, gastrites, fraqueza nervosa (estafa) e nos distúrbios circulatórios cerebrais e arteriosclerose.
- d) Fonte Ferruginosa - (ácido-ferruginosa). Utilizada em tratamentos de anorexia, anemia e astenia. Água rica em compostos de ferro, com ação direta nas fraquezas em geral e em casos de estresse.

e) Fonte Nova Alcalina (Água alcalina carbogásosa). Utilizada em úlceras gastrointestinais, desintoxicante e sedativa. Por sua ação alcalinizante de contato, têm indicação para azias, fermentações intestinais e auxilia na eliminação do ácido úrico e cálculos renais.

f) Fonte Jaime Sotto Mayor (Água carbogásosa sulfurosa bicarbonatada férrica, alcalinoterrosa). É laxativa. Indicada para colites crônicas e pós-infecciosas, em diabetes, alergias e doenças do colágeno. O gás sulfídrico, gás natural emanado nesta fonte é utilizado para tratamento de sinusite e problemas respiratórios.

g) Fonte José Carlos de Andrade - Carbogásosa. Utilizada em tratamento de hipertensão, depressão e estresse.

Muitos médicos negam a eficiência da crenoterapia, declarando que os solutos naturomedicinais não possuem efeitos demonstráveis ao mensurável. Contudo, estudos mais aprofundados devem ser desenvolvidos para comprovar cientificamente suas ações terapêuticas resgatando sua importância no contexto nacional e turístico.

MÉTODOS TRADICIONAIS DE ANÁLISE DE ÁGUAS MINERAIS E O ESTADO DA ARTE

O que normalmente se chama de 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. As análises laboratoriais são realizadas no Laboratório de Análises Minerais – LAMIN que executa as análises de fontes hidrominerais, quando da concessão de Lavra pelo Departamento Nacional de Produção Mineral – DNPM. São realizadas análises químicas, de potabilidade e de Mineralização. Para um estudo “in loco”, um ponto primordial para a garantia da confiabilidade das análises é a coleta das amostras, cujos procedimentos são seguidos de acordo com normas técnicas internacionais. Os sensores abaixo mencionados fornecem um sinal analógico que podem ser lidos diretamente ou convertido em sinal digital e processado em computadores.

As medidas físicas e físico-químicas são:

a) Temperatura: A medida da temperatura deve sempre ser feita no local de amostragem. Para medidas em poços são empregados sensores de temperatura no fundo do poço e a leitura é realizada na superfície.

b) Condutividade elétrica: Os sais dissolvidos e ionizados presentes na água transformam num eletrólito capaz de conduzir a corrente elétrica. Ela é medida através de um condutivímetro, cuja leitura pode ser realizada no local ou em laboratório. Os modernos condutivímetros, fornecem

valores em $\mu\text{mho/cm}$ ou $\mu\text{S/cm}$ - micro Siemens/cm), já corrigidos com a temperatura. Caso contrário, a correção deve ser feita de acordo com uma tabela (USDEPT. Agriculture Handbook 60, tabela 15).

c) Resíduo Seco: Evapora-se 1 L de água a 180°C e se necessário é calcinado a $700-900^{\circ}\text{C}$ para eliminar a matéria orgânica. A quantidade obtida compreende a soma STD (Sólidos Totais Dissolvidos).

d) pH: é a medida da quantidade de H^+ na água. Os principais fatores que determinam o pH numa água mineral são o gás carbônico dissolvido e a alcalinidade. O pH pode ser medido através de um pHmetro que pode ser portátil (medida sempre mais confiável em se tratando de água mineral) ou medida no laboratório a partir de uma amostra.

As medidas Químicas são:

a) Análise de concentração de cations e ânions:

Cátions $\rightarrow \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Ca}^{+2}, \text{Mg}^{+2}, \text{Fe}^{+2}, \text{Fe}^{+3}$

Ânions $\rightarrow \text{HCO}_3^-, \text{CO}_3^{-2}, \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{-2}, \text{NO}_2^-, \text{NO}_3^-$,

b) Alcalinidade: É a medida total de substâncias presentes na água, de forma a neutralizarem ácidos. A Alcalinidade total é a soma da alcalinidade produzida por todos os íons presentes. As águas que percolam rochas calcárias (contém maior teor de CaCO_3), geralmente têm alcalinidade elevada. A alcalinidade é expressa em mg/l de CaCO_3 , com ponto final de alcalinidade em $\text{pH} = 4.0$.

c) Dureza: Definida como a presença de íons cálcio e magnésio que se combinam com sulfatos, cloretos, nitratos, bicarbonatos entre outros, dando compostos solúveis que não podem ser retirados por aquecimento. O grau de dureza é a quantidade de sais terrosos contidos na água, sendo determinada em mg/l de CaCO_3 .

d) Gás Carbônico Dissolvido (CO_2): A medida do teor de CO_2 dissolvido deve ser feita no local da coleta.

Os métodos de análises, conforme o *Standard Methods for The Examination of Water and Wastewater* são:

- Via aquosa, gravimetria, titulação caracterizam os Bicarbonatos, carbonatos, CO_2 dissolvidos, dureza e alcalinidade.
- Espectrofotometria de absorção atômica empregada para análise de íons, como cálcio, mgnésio, e um grande número de elementos metálicos, como alumínio, ferro. Manganês, etc.
- Fotometria de Chama identifica os teores de sódio, potássio e lítio.
- Colorimetria: empregado na determinação do teor de alumínio, ferro total, iodeto, nitrato e nitrito.

- Potenciometria com eletrodo de íon seletivo: utilizado para cloreto, alumínio, nitrato, fluoreto e potássio.
- Cromatógrafo de íons: analisa vários ânions e cátions.

Características das Análises de Águas Minerais de São Lourenço

Há algum tempo, a comunidade de São Lourenço e, principalmente os turistas, passaram a notar diferença no sabor e vazão da água das fontes. Nesta ocasião a fonte Magnesiana não estava mais aberta ao público e o gás desaparecia de algumas águas.

O trabalho em São Lourenço de Levantamento da composição química das águas foi realizado entre 1995 e 1997, sendo amostrados 15 pontos, em 11 poços de fontes hidrominerais, 3 poços tubulares e um escavado nas proximidades do Parque das Águas. Os resultados completos estão no Catálogo Geral de Análises físico-químicas, no CPRM-SUREG/BH.

As águas minerais são do tipo bicarbonatadas sódica e mistas, frias, entre 20 a 22°C, carbogasosas, não-radioativas, sulfurosa e ferruginosa. Pode-se concluir que a mineralização das águas é bastante variada. Predominam íons bicarbonato, cálcio, potássio, sódio e magnésio. O ferro encontra-se presente em alta concentração na fonte “Gasosa” e o manganês, na fonte Mantiqueira .

Dentre os elementos traços, destaca-se a presença de sílica, bário e flúor. O estudo realizado por Hirata et alli (1994) destaca presença significativa de flúor nas fontes Vichy, Alcalina, Sulfurosa, mas os valores não se repetiram no estudo do CPRM.

As primeiras análises químicas foram realizadas por Alfred Schaeffer, em 1914, quando comparadas com os resultados do estudo, foram detectadas diminuições em massa dos principais constituintes das águas, exceto na Fonte Oriente, onde houve incremento. As variações foram generalizadas entre todos os componentes. As variações de composição durante o período do estudo realizado pelo CPRM ocorreram em todas as fontes analisadas (Vichy, Oriente, Alcalina, Ferruginosa e Sotto Mayor) e é notável a diminuição, conforme os gráficos 3 e 4 .

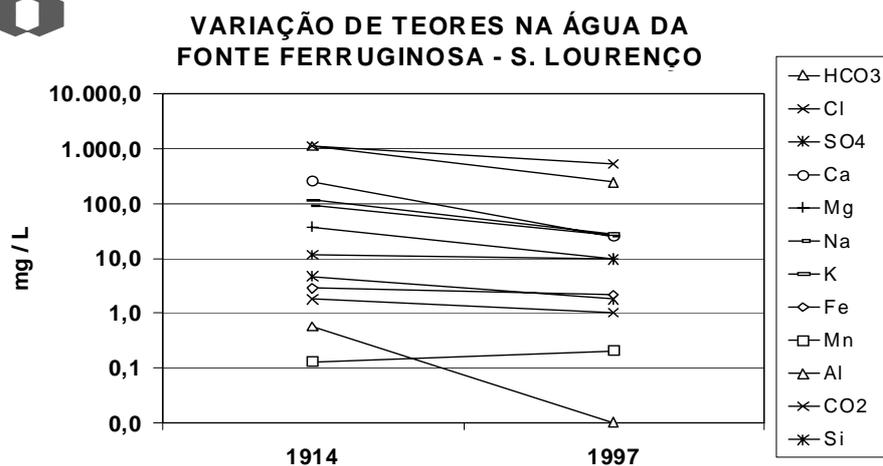


Gráfico 3 - CPRM – Análises

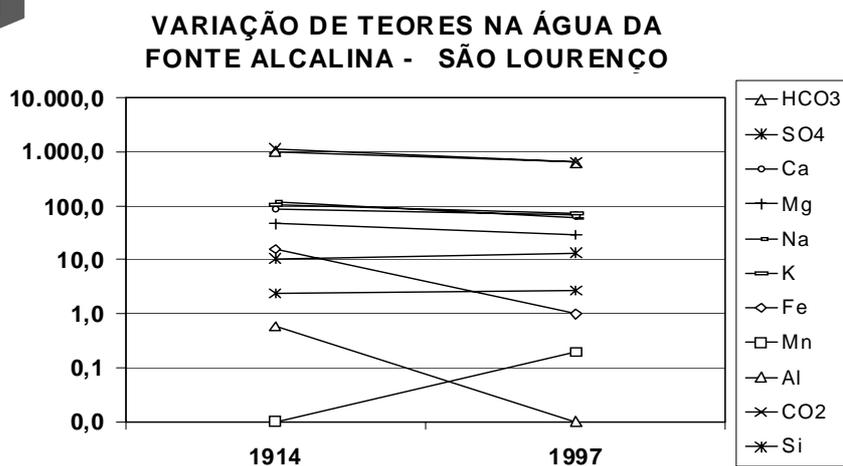


Gráfico 4 – CPRM - Análises

Quanto à vazão, não há registros de todas as fontes. Em 1931, foram registradas vazões surgentes da fonte Nova Alcalina de 360 l/h e da Vichy 416 l/h. Em 1997, os técnicos detectaram vazões bombeadas para Vichy 138 (l/h), Gasosa 1512 (l/h), Ferruginosa 415 (l/h), poço (7) 386 (l/h) e Poço gasoso, 25000 (l/h). Registra-se, portanto, que em geral as vazões diminuíram, precisando ser bombeadas.

Alguns dados extraídos dos estudos demonstram as alterações mencionadas, ou seja, quanto à qualidade das águas, a falta de um histórico de análises, associado aos diferentes parâmetros verificados nas amostras realizadas em 1914, demonstra que mais dados são necessários para garantir a desmineralização evidente em alguns parâmetros. Isto fez com que o CPRM considerasse os dados relativos a São Lourenço com reservas, indicando necessidade de um monitoramento.

Proposta de Monitoramento on line para a Análise de Águas Minerais

Segundo recomendações, conforme CPRM (1999), são necessários estudos complementares para um maior entendimento dos aquíferos da região do Circuito das Águas, que permitam elaborar um modelo hidrológico para propiciar a preservação e a detecção de impactos ambientais que podem estar ocorrendo.

A recomendação que será utilizada para o nosso trabalho é referente à necessidade de um monitoramento químico e físico-químico das águas, que permita formar um histórico de análises, de forma a ter indícios de problemas como superexploração de aquíferos, descaracterização dos sistemas de carga e recarga, ou até contaminação proveniente das ocupações antrópicas.

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.

A UNIFEI desenvolve vários trabalhos na área, como uma sonda para medir variáveis físicas e químicas com vistas a caracterizar a qualidade de água (Magina, 2004). As sondas podem ter múltiplos “sensores” ou “probes”. Cada sonda pode ter um ou mais sensores, de forma a abranger os parâmetros de interesse. A sonda desenvolvida realiza o monitoramento da Qualidade do Rio Paraíba do Sul, medindo parâmetros, como oxigênio dissolvido, condutividade, salinidade, sólidos totais dissolvidos, resistividade, temperatura, pH, potencial de óxido-redução, turbidez, nível, vazão, nitrato, amônia, cloreto e clorofila.

Para a medição de condutividade, foi utilizado 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 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, foi utilizado 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.

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.

O trabalho proposto é dar continuidade à pesquisa que originou estes sensores de forma a desenvolver sondas específicas a medição de parâmetros químicos e físico-químicos das águas minerais. Também estão servindo como estado da arte para o desenvolvimento de um modelo de sensor que acople sistemas de análise de temperatura, pH, condutividade, vazão e alguns parâmetros considerados fundamentais na caracterização das águas minerais, como cálcio, sódio, potássio, bicarbonato e CO₂(livre), as pesquisas que estão sendo desenvolvidas no mundo e que constam em artigos técnicos de análises de águas minerais, como sensores multiparâmetros desenvolvidos utilizando fibra óptica para análise de pH, Temperatura e cálcio (Dybko et alli, 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, 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 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 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.

CONCLUSÕES

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.

Um monitoramento on line pode se tornar um método mais rápido, eficaz, seguro, mais barato, de alta repetibilidade e reprodutibilidade, com dados gerados e reproduzidos estatisticamente, dando confiabilidade ao processo de tomada de decisão pelo órgão afetos à questão.

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.

Há necessidade de avanços na legislação, que resultem a gestão integrada e focada em um futuro mercado de águas minerais dotadas de características especiais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] 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.
- [2] BEATO, Décio A. C., OLIVEIRA, Fernando A. R. de, e VIANA, Haroldo S. Projeto Circuito das Águas do Estado de Minas Gerais; CPRM, Belo Horizonte, 1999.
- [3] BEATO, Décio A .C, DELGADO, Sérgio. Modelos hidrogeológicos para Águas Minerais. CPRM, Belo Horizonte, 1998.
- [4] BRASIL. Decreto-Lei 7841, de 8 de agosto de 1945. Código de Águas Minerais.
- [5] BRASIL. Decreto-Lei N° 227, de 28 de fevereiro de 1967. Código de Mineração.
- [6] BRASIL. Lei9433/97. Política Nacional de Recursos Hídricos. Ministério do Meio Ambiente. Brasília, 1997.
- [7] DYBKO, Artur, WROBLEWSKI, Wojciech, et al..Assesment of water quality based on multiparameter fiber optic probe. Sensors and Actuators B 51 (1998) 208-213.
- [8] FALCÃO, Helena; Perfil analítico das Águas Minerais: boletim 49.Rio de Janeiro: DNPM, 1978.

- [9] 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.
- [10] INTERNATIONAL Year Freshwater, tradução: Fonte d'água. Julho 2003. Compõe o Cluster Água da rede Internacional de Comunicação CTA-JMA.
- [11] LANCIA, C.A., CARRAMILLO, C. L. & ARAGÃO, J. M. Retrato Histórico da Indústria Engarrafadora de Água mineral. Editora Arte & Ciência, 1996, São Paulo.
- [12] MAGINA, Flávio de Carvalho. Sonda de Qualidade da Água. Trabalho Acadêmico sob orientação Edson Bortoni. UNIFEI, 2004.
- [13] NUNES, Edson, Limena. A Importância sócio-econômica e cultural da Água Mineral no Brasil. PUC – São Paulo, 1999.
- [14] SAKAI, Hiromitsu, IYAMA, Satoru, TOKO, Kiyoshi. Evaluation of Water quality and pollution using multichannel sensors. Sensors and Actuators B 66 (2000) 251-255
- [15] 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.
- [16] SIMÕES, René et al. Termalismo no Brasil. Belo Horizonte, Sociedade Brasileira de Termalismo. Minas Gerais, 1993.
- [17] SZIKSZAY, Maria. Geoquímica das Águas. Boletim IG-USP. Série Didática. Universidade de São Paulo, Instituto de Geociências, São Paulo, 1993.
- [18] YOSHINAGA, Suely. A Classificação das Águas minerais e o Cenário Internacional. Instituto de Geociências - Unicamp. São Paulo, 1999.