

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS**

**CARACTERÍSTICAS GEOQUÍMICAS DE ÁGUAS MINERAIS  
BRASILEIRAS E ESTRANGEIRAS**

Juliana Freitas da Rosa

Orientador: Prof. Dr. Reginaldo A. Bertolo

**MONOGRAFIA DE TRABALHO DE FORMATURA  
(TF-14/16)**

**São Paulo  
2014**

*“Não se coloque dentro de uma forma, adapte-se e construa sua própria, e deixa-a expandir, como a água. Se colocarmos a água num copo, ela se torna o copo; se você colocar água numa garrafa ela se torna a garrafa. A água pode fluir ou pode colidir. Seja água, meu amigo.”*

*(Bruce Lee)*

## AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço a Deus e a Nossa Senhora Aparecida por ter dado todas as forças para realizar este trabalho de formatura.

Agradecimento especial ao professor Bertolo, que esteve sempre ao meu lado e resolvendo todos os meus problemas sempre com a mesma paciência e positividade. Junto ao agradecimento fica o meu sincero pedido de desculpa por não ter sido tão eficiente quanto imaginei que seria.

Agradeço aos meus pais, Dona Bete e Seu Paulo por toda dedicação e paciência, principalmente nas fases finais desta monografia. Obrigada mãe por toda dedicação na organização, cadastro, paciência, comida mineira, etc. Obrigada pai por estar sempre disposto em me conduzir, em ambos os caminhos, físicos e mentais.

Agradeço a minha irmã, Jéssika, pelo apoio em todas as horas, pela ajuda no inglês e por toda a paciência nos meus ataques de estresse. E ao Lucas, sem ele, eu não estaria aonde estou hoje!

Agradeço a todos que me apoiaram e desejaram as vibrações mais positivas para entregar esta monografia. Marcelha, por estar em todos os momentos me apoiando e mostrando que não é fácil para ninguém. Thiago, por estar nestes momentos finais arrumando minha tabela e controlando meu emocional. Sandra da biblioteca por toda ajuda. Erika, obrigada por tudo mesmo, de coração, teria desistido se você não estivesse ao meu lado!

Agradeço a todos que me trouxeram rótulos de água para cadastrar, vocês fizeram a diferença! Assim, Renata, Socorro, Yolice, Fernando e Damaris, obrigada pela ajuda!

Obrigada a Natasha (Cenora) por toda a sua dedicação e carinho. Obrigada Bruna, Fernanda e Mariane (Bety), pela paciência no término desta monografia. Agradeço aos meninos do “Buraco” e agregados, Fran, Amansa, Qualquer, Panetone, Marofa e Fabi, Presidente (Erick), Dana, Mariana (Fusketa) por todos os momentos que passamos juntos.

Agradeço ao pessoal do Museu: Daniel, Ideval e Miriam, por estarem ao meu lado em TODOS os momentos! Sem vocês eu não conseguiria!

Obrigada a todos da Geoklock: Bárbara, Felipe, Júlio, Rafão, Jackye, Filipe e especialmente a Andreia!! O resultado desta monografia dependeu da paciência e amizade de vocês.

Agradeço a todos os professores que acreditaram na minha entrega. À professora Cris pela apostila. Ao Egydio pela amizade e confiança. Ao Boggiani pela preocupação. Ao Gergely pela ajuda no inglês! Agradeço também a todos os professores que mostraram o caminho e o gosto pela área de geologia. Entre eles, Lucelene, Ivo, Joel, Valdecir, Paulinho, Fábio, Alexandra e Eliane.

Por fim, agradeço a todos os colegas de turma, amigos e familiares que contribuíram direta ou indiretamente para a realização desta monografia!

## RESUMO

No Brasil, as águas minerais são definidas e classificadas de acordo com o Código de Águas Minerais, datado de 1945. Ao longo de sua história, este Código sofreu algumas distorções na sua interpretação e, como consequência, a grande maioria das águas subterrâneas potáveis podem ser classificadas como minerais por diferentes critérios. Este trabalho objetiva realizar uma caracterização da composição de águas minerais envasadas brasileiras, compará-las com a composição química de algumas águas minerais estrangeiras, identificar sinais de contaminação e também de alguns processos hidrogeoquímicos que explicam a sua composição química.

Foram selecionadas 408 análises de águas minerais brasileiras e 211 estrangeiras. Os dados químicos possibilitaram realizar a identificação e comparação das águas minerais de diversas partes do mundo. Sendo assim, as águas brasileiras são, em sua grande maioria, bicarbonatadas sódicas a mistas e de pequena mineralização. Já águas minerais europeias em geral bicarbonatadas cálcicas e de elevada mineralização relativa.

Em relação à potencial ocorrência de alterações da qualidade química da água por atividades antrópicas, foram selecionadas 40 fontes de águas minerais brasileiras e 20 estrangeiras que apresentaram concentrações acima de 9 mg/L, indicando certamente influência antrópica. Notou-se também uma relação entre a aproximação da zona urbana em fontes de águas minerais brasileiras com o aumento da quantidade de nitrato dissolvido nas águas minerais, exemplificado pela fonte no município de Itu, SP, que de 2008 para 2013 houve um aumento de 4mg/L de nitrato.

Em estudos hidrogeoquímicos, constatou que para os tipos de aquíferos porosos sedimentares e fraturados rasos, todas as análises de águas apresentaram baixa taxa de mineralização, dificultando a associação dos componentes com a composição dos litotipos da fonte. Fontes de águas minerais em aquíferos com rochas carbonáticas, as análises apresentam altas concentrações de Ca, Mg, bicarbonato. No caso de rochas vulcânicas, é notável a presença de minerais ferromagnesianos em maiores concentrações. Já para fontes ricas em minerais silicáticos, a supersaturação de sílica e STD em baixa concentração.

## ABSTRACT

In Brazil, mineral waters are defined and classified in accordance with the Mineral Water Code, dated of 1945. Throughout its history, this Code suffered some distortions in its interpretation and, as a consequence, the great majority of potable underground waters can be classified as mineral by mistaken criteria, like the temperature and temporary radioactivity in the source, as well as the detection of minimal amounts of dissolved fluorid (Bertolo 2006).

For this monograph 619 mineral water analyses of distinct sources were selected, 408 from Brazil and 211 from other countries. The chemical data make it possible to carry out the statistical identification and comparison of mineral waters from various parts of the world, including those from Brazil. Brazilian waters are, in great majority, sodic bicarbonated to mixed, whereas European mineral waters have calcium as the dominant cation.

Apart from the natural hydrogeochemical processes, another aspect to be considered is the potential occurrence of chemical quality alterations of water due to anhrpic activities. To evaluate this, 40 Brazilian and 20 foreign mineral water sources that presented nitrate concentrations above 9 mg/L were selected, unquestionably indicating anthropic influence. From the 8 sources with larger amount of analyses through several years, 7 are from the state of São Paulo, with the source with higher concentrations of nitrate occuring in the capital (17,4 mg/L).

Finally, 18 Brazilian and 12 foreign sources were analysed through hydrogeochemical data obtained by modeling via Aquachem, a specific software, and geological maps. In all comparisons of the chemical analyses, index of saturation, deduction of rock type and lithology of the source, the mathematical modeling revealed to be a useful tool for the validity of this comparisons, but with limitations, like the use of only the larger íons and lack of informations on the labels.

## SUMÁRIO

<b>AGRADECIMENTOS</b> .....	<b>1</b>
<b>RESUMO</b> .....	<b>2</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>3</b>
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>6</b>
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	<b>7</b>
<b>3. LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO</b> .....	<b>7</b>
3.1.    BASE TEÓRICA E MODELOS MATEMÁTICOS HIDROGEOQUÍMICOS .....	7
3.2.    LEGISLAÇÃO E CRITÉRIOS DE CLASSIFICAÇÃO DE ÁGUAS .....	9
3.3.    CARACTERÍSTICAS E CLASSIFICAÇÃO DAS ÁGUAS BRASILEIRAS .....	10
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>11</b>
4.1.    ORGANIZAÇÃO DO BANCO DE DADOS.....	11
4.2.    LOCALIZAÇÃO DAS FONTES DAS ÁGUAS MINERAIS NATURAIS .....	14
4.3.    TRATAMENTO E INTERPRETAÇÃO DOS DADOS .....	15
<b>5. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS</b> .....	<b>17</b>
5.1.    ESTATÍSTICA DOS DADOS DAS ANÁLISES QUÍMICAS DAS ÁGUAS BRASILEIRAS E ESTRANGEIRAS ...	17
5.2.    COMPARAÇÃO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS ÁGUAS BRASILEIRAS E ESTRANGEIRAS.....	23
5.2.1. <i>Análises de pH e STD</i> .....	23
5.2.2. <i>Comparação estatística dos ânions nas águas minerais brasileiras e estrangeiras</i> ..	25
5.2.3. <i>Comparação estatística dos cátions nas águas minerais brasileiras e estrangeiras</i> .	27
5.2.4. <i>Caracterização das águas minerais brasileiras e estrangeiras</i> .....	29
5.3.    AVALIAÇÃO DA EVOLUÇÃO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE NO <sub>3</sub> - EM ÁGUAS MUNDIAIS .....	32
5.3.1. <i>Concentrações de nitrato em águas brasileiras e estrangeiras</i> .....	33
5.3.2. <i>Evolução das concentrações de nitrato em algumas fontes brasileiras</i> .....	35
5.4.    ESTUDO HIDROGEOQUÍMICO REALIZADO EM ALGUMAS ÁGUAS MINERAIS MUNDIAIS.....	37
5.4.1. <i>Apresentação de dados analíticos, hidroquímicos e geológicos de algumas fontes de águas minerais mundiais</i> .....	37
5.4.2. <i>Estudo das fontes de águas minerais brasileiras</i> .....	42
5.4.3. <i>Estudo das fontes de águas minerais estrangeiras</i> .....	47
<b>6. CONCLUSÕES</b> .....	<b>51</b>
<b>7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>54</b>
<b>8. ANEXO</b> .....	<b>55</b>
8.1.    CADASTRO DE ANÁLISES DE ÁGUAS MINERAIS RECENTES DE FONTES BRASILEIRAS DISTINTAS.....	55
8.2.    CADASTRO DE ANÁLISES DE ÁGUAS MINERAIS RECENTES DE FONTES ESTRANGEIRAS DISTINTAS..	56
8.3.    CADASTRO DE ANÁLISES DISTINTAS DE ÁGUAS MINERAIS DE FONTES BRASILEIRAS IGUAIS. ....	57
8.4.    CADASTRO DE ANÁLISES DISTINTAS DE ÁGUAS MINERAIS DE FONTES ESTRANGEIRAS IGUAIS. ....	58
8.5.    TABELAS DE DEDUÇÃO DA ROCHA FONTE DAS ÁGUAS MINERAIS BRASILEIRAS E ESTRANGEIRAS. ..	59
8.6.    MAPAS GEOLÓGICOS COM LOCALIZAÇÃO DE ALGUMAS ÁGUAS MINERAIS BRASILEIRAS. ....	60
8.7.    MAPAS GEOLÓGICOS COM A LOCALIZAÇÃO DE ALGUMAS ÁGUAS MINERAIS ESTRANGEIRAS .....	61

## RELAÇÃO DE TABELAS

<b>Tabela 3.1:</b> Valores limites normalizado pelo código <i>CODEX STAN 108 (1981)</i> .....	9
<b>Tabela 4.1:</b> Análises de águas envasadas brasileiras cadastradas e localização das fontes.....	11
<b>Tabela 4.2:</b> Análises de águas envasadas estrangeiras cadastradas e os países das fontes.....	12
<b>Tabela 4.3:</b> Fontes, localização e ano da análise das águas minerais brasileiras selecionadas.....	16
<b>Tabela 4.4:</b> Fontes, países e ano da análise das águas minerais estrangeiras selecionadas.....	17
<b>Tabelas 5.1:</b> Estatística dos dados de <b>pH</b> das águas minerais <b>brasileiras</b> e <b>estrangeiras</b> .....	18
<b>Tabelas 5.2:</b> Estatística dos dados de <b>STD</b> das águas minerais <b>brasileiras</b> e <b>estrangeiras</b> .....	19
<b>Tabelas 5.3:</b> Estatística dos dados de <b>HCO<sub>3</sub><sup>-</sup></b> das águas minerais <b>brasileiras</b> e <b>estrangeiras</b> .....	19
<b>Tabelas 5.4:</b> Estatística dos dados de <b>Cl<sup>-</sup></b> das águas minerais <b>brasileiras</b> e <b>estrangeiras</b> .....	20
<b>Tabelas 5.5:</b> Estatística dos dados de <b>SO<sub>4</sub><sup>-2</sup></b> das águas minerais <b>brasileiras</b> e <b>estrangeiras</b> .....	20
<b>Tabelas 5.6:</b> Estatística dos dados de <b>Na<sup>+</sup></b> das águas minerais <b>brasileiras</b> e <b>estrangeiras</b> .....	21
<b>Tabelas 5.7:</b> Estatística dos dados de <b>K<sup>+</sup></b> das águas minerais <b>brasileiras</b> e <b>estrangeiras</b> .....	21
<b>Tabelas 5.8:</b> Estatística dos dados de <b>Ca<sup>+2</sup></b> das águas minerais <b>brasileiras</b> e <b>estrangeiras</b> .....	22
<b>Tabelas 5.9:</b> Estatística dos dados de <b>Mg<sup>+2</sup></b> das águas minerais <b>brasileiras</b> e <b>estrangeiras</b> .....	22
<b>Tabela 5.10:</b> Análises de águas minerais recentes de fontes brasileiras distintas.....	34
<b>Tabela 5.11:</b> Dados químicos analíticos das águas minerais brasileiras.....	38
<b>Tabela 5.12:</b> Índices de saturação calculados das águas minerais brasileiras selecionadas.....	39
<b>Tabela 5.13:</b> Dados químicos analíticos das águas minerais estrangeiras.....	40
<b>Tabela 5.14:</b> Índices de saturação calculados das águas minerais estrangeiras selecionadas.....	40
<b>Tabela 5.15:</b> Razões químicas para a dedução da rocha fonte.....	41

## RELAÇÃO DE FIGURAS

<b>Figura 4.1:</b> Localização das fontes no mapa utilizando o software Google Earth.....	14
<b>Figura 4.2:</b> Mapa com a distribuição mundial das águas minerais do banco de dados.....	15
<b>Figura 5.1:</b> Valores de pH em águas minerais do Brasil e estrangeiras.....	23
<b>Figura 5.2:</b> Quantidade de sólidos dissolvidos em águas minerais do Brasil e estrangeiras.....	24
<b>Figura 5.3:</b> Quantidade de ânions em águas minerais brasileiras e estrangeiras.....	26
<b>Figura 5.4:</b> Quantidade de cátions em águas minerais brasileiras e estrangeiras.....	28
<b>Figura 5.5:</b> Diagramas de Piper das águas minerais brasileiras.....	30
<b>Figura 5.6:</b> Diagramas de Piper das águas minerais europeias.....	31
<b>Figura 5.7:</b> Diagramas de Piper das águas minerais dos Emirados Árabes, Egito, Ruanda e África do Sul, Canadá, Equador e Argentina.....	32
<b>Figura 5.8:</b> Quantidade de ânions em águas minerais brasileiras e estrangeiras.....	35
<b>Figura 5.9:</b> Gráficos de evolução de nitrato por ano de análise das fontes brasileiras.....	36
<b>Figura 5.10:</b> Fonte no município de Itu. Imagem por satélite do município em 2005 e 2013.....	36

## 1. INTRODUÇÃO

O segmento de águas minerais envasadas experimentou um expressivo crescimento no Brasil e no mundo nas últimas décadas. No Brasil, as estatísticas indicam a duplicação dos níveis de produção e consumo a cada dez anos, de um patamar de 100 milhões de litros/ano em 1950, para uma cifra de 5 bilhões de litros/ano nos dias atuais. Este mercado, no Brasil, gira em torno de US\$ 450 milhões/ano, com crescimento anual de 20% desde 1995. Apesar do consumo brasileiro *per capita* ter alcançado a média de 24 litros/ano, há ainda amplo espaço para crescimento comparado aos níveis de países desenvolvidos da Europa e América do Norte, que consomem até oito vezes mais (Queiroz 2004). Grande parte do crescimento deste mercado é decorrente da consciência da população para os problemas de oferta de água potável ocasionado pela poluição dos mananciais utilizados para abastecimento público, além da própria publicidade que associa a imagem de saúde com o consumo de água mineral.

As águas minerais são consideradas um subgrupo das águas subterrâneas, por possuir algumas características químicas marcantes que as diferenciam das demais águas subterrâneas. No Brasil, as águas minerais são definidas e classificadas de acordo com o Código de Águas Minerais, datado de 1945. Ao longo de sua história, este Código sofreu algumas distorções na sua interpretação e, como consequência, a grande maioria das águas subterrâneas potáveis podem ser classificadas como minerais por critérios equivocados, como a temperatura e radioatividade temporária na fonte, além da detecção de quantidades ínfimas de fluoreto dissolvido (Bertolo 2006).

A despeito destas distorções, as águas minerais são resultado das interações químicas de reagentes dissolvidos na água com os minerais da rocha, resultando no seu conteúdo de sais dissolvidos. Os tipos de íons dissolvidos são reflexo direto do tipo de rocha existente no aquífero, e estudos que caracterizam os processos hidrogeoquímicos do aquífero são um pré-requisito nos procedimentos de pesquisa mineral e para a obtenção da autorização de lavra.

Além dos processos hidrogeoquímicos naturais, outro aspecto a ser considerado refere-se à potencial ocorrência de alterações da qualidade química da água por atividades antrópicas. Cerca de 25% das águas minerais brasileiras possuem concentrações de nitrato superiores a 3mg/L, sinalizando alteração da composição química original da água subterrânea por atividade antrópica (Bertolo 2006; e Bertolo *et al.* 2007). A ocorrência de nitrato em águas minerais não é exclusividade das águas brasileiras, tendo sido também identificada em águas minerais europeias (Carpinelli 2008).

Dentro deste contexto, este projeto de trabalho de formatura representa uma oportunidade para a candidata em receber treinamento em Hidrogeoquímica de Águas

Minerais. Desde 2004, um banco de dados de análises químicas de águas minerais provenientes de fontes brasileiras e de diversas partes do mundo vem sendo continuamente atualizado, servindo de base para estudos publicados em revistas indexadas (Bertolo 2006 e Bertolo *et al.* 2007) e para a realização de um trabalho de formatura (Carpinelli 2008).

Nesta oportunidade oferecida por este trabalho de formatura, um banco de dados com um número razoável de análises químicas de águas minerais de diversas partes do mundo está disponível, o que possibilitou a realização de uma avaliação da qualidade hidrogeoquímica das águas minerais de diversas localidades, incluindo a potencial detecção de substâncias de origem antrópica, como o nitrato. Para tanto, um *software* de banco de dados hidroquímicos foi utilizado como ferramenta principal para a realização de interpretações, em conjunto com a localização das fontes em mapas geológicos disponibilizados na internet.

## **2. OBJETIVOS**

Os objetivos deste trabalho de formatura foram:

- Identificar as composições químicas de águas minerais de diferentes países e compará-las com as composições químicas das águas brasileiras;
- Avaliar a influência antrópica na composição das águas minerais mundiais, especialmente com relação à ocorrência de nitrato; e
- Identificar processos hidrogeoquímicos que expliquem a composição de algumas águas do mundo.

## **3. LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO**

### **3.1. Base teórica e modelos matemáticos hidrogeoquímicos**

A fundamentação bibliográfica deste trabalho tem como base os livros textos de Freeze & Cherry (1979), Hem (1985), Hounslow (1995) e Kehew (2001), por serem obras que abordam a interação química da água que se infiltra nos aquíferos com os minerais das rochas. Estas obras serão usadas como base para interpretações futuras.

De acordo com Freeze & Cherry (1979), a história geológica pode ser investigada através dos sais dissolvidos presentes nas águas naturais. Análises físico-químicas dos constituintes das águas minerais podem refletir os tipos de rochas e solos de suas fontes. Os processos hidrogeoquímicos podem influenciar na resistência dos materiais geológicos, e seu

desconhecimento pode ocasionar deslizamentos e problemas estruturais em taludes, barragens, minerações entre outros empreendimentos da engenharia. Contudo, os processos químicos nos aquíferos influenciam na evolução da geografia tanto, ou mais, quanto processos físicos e termais. Em modelo proposto pelos autores, fluxos de água subterrânea rápidos e rasos tendem a ter pH ácidos e menor quantidade de sólidos dissolvidos. Em trajetórias mais compridas e complexas de percolação, os valores de pH e resíduo seco (RS) são mais elevados.

De acordo com Hem (1985), a relação geral entre a composição mineral da água natural e de materiais sólidos pode variar entre simples e complexa. No caso de aquíferos com recarga direta meteórica sem que haja influência de outros aquíferos, a relação é simples. No caso de aquíferos de composições diferentes interconectados com mistura de água de diferentes composições químicas, o quadro torna-se mais complexo. Ao interagir com as litologias, a água mineral leva consigo registros de sua composição química de acordo com sua trajetória.

Em 1995, Hounslow escreve que a água subterrânea move-se lentamente, gerando aumento de íons na solução. Quanto maior o tempo de interação água e rocha, maior é a quantidade de íons em solução, ocasionando saturação, mas também a extinção de minerais do aquífero. O autor escreve os cálculos químicos em etapas começando por balanceamento de relações químicas, cálculos de equilíbrio, atividades iônicas e saturação. Com o auxílio de razões químicas, listas de checagem de confiabilidade e gráficos o autor demonstra a possibilidade de deduzir a fonte de cada constituinte das águas naturais através de modelagem matemática *softwares* químicos e hidrogeoquímicos.

A associação das análises químicas de águas com a composição das rochas de suas fontes é tema do estudo de Bertolo *et al.* (2007), que dispuseram de dados de análises químicas impressas em rótulos de águas minerais envasadas brasileiras somado às informações disponibilizadas na internet, compondo um banco de dados com 375 análises de 303 marcas nacionais distintas. Após levantados os dados, modelos matemáticos foram realizados com o auxílio do *software PHREEQC* para o cálculo de índices de saturação e relações iônicas, e então uma comparação com a descrição das rochas disponível em mapas geológicos, com a finalidade de identificar os processos hidrogeoquímicos atuantes em cada um dos aquíferos. Apesar de representarem 50% das concessões de lavra válidas no país, em 2007, os autores mostram que a influência do clima não é evidente na relação umidade e sólidos dissolvidos, por serem dados teóricos que levam em conta apenas os meses de estiagem, enquanto que a influência marinha é vista pela presença de elevadas concentrações de íons de cloreto (Cl<sup>-</sup>), por serem transportados do mar para o continente. Os autores também relatam a relação positiva entre o pH e resíduo seco (RS) em análises com valores de nitrato menores que 5mg/L e não carbonosas.

### 3.2. Legislação e critérios de classificação de águas

Sobre a Legislação, tem-se o Decreto de Lei 7.841, em vigor no Brasil desde 8 de agosto de 1945, intitulado de Código de Águas Minerais (Brasil, 1945). Dividido em 10 capítulos que abordam disposições preliminares, autorização de pesquisa e lavra, exploração, comércio, classificação, tributação e disposições gerais e transitórias.

Segundo o artigo 1º:

*“Águas minerais são aquelas provenientes de fontes naturais ou de fontes artificialmente captadas que possuam composição química ou propriedades físicas ou físico-químicas distintas das águas comuns, com características que lhes confirmam uma ação medicamentosa.”* Em outras palavras, no Brasil a água mineral é considerada remédio. A fiscalização está a cargo do Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM), que através do artigo 7º do capítulo II pode exigir a quantidade de análises químicas que julgar conveniente e dos artigos 13º e 14º do capítulo III que fiscaliza obras ou trabalhos subterrâneos no perímetro de fontes com finalidade de proteção da água mineral.

No exterior, a legislação vigente obedece o *Codex Alimentarius* (CODEX STAN 108, 1981) que caracteriza as águas minerais claramente diferentes de águas normais potáveis. Alguns aspectos são necessários como o conteúdo de sais minerais e suas proporções, a obtenção em mananciais ou poços em aquíferos com proteção no perímetro para que não haja contaminação, constância em sua composição e qualidade do fluxo, pureza microbiológica e composição química em seus constituintes essenciais e ausência de tratamentos que não sejam os especificados por esta Norma. Na **tabela 3.1**, o código relaciona substâncias que não podem ocorrer nas águas minerais acima dos valores limites por questão de saúde.

**Tabela 3.1:** Valores limites normalizado pelo código *CODEX STAN 108 (1981)*.

VALORES LIMITES PARA SAÚDE	
Parâmetro	Valor (mg/L)
Antimônio	0,005
Arsênio (Total)	0,01
Bário	0,7
Borato	5
Cádmio	0,003
Cromo	0,05
Cobre	1
Cianeto	0,07
Chumbo	0,01
Manganês	0,4
Merúrio	0,001
Níquel	0,02
Nitrato	50
Nitrito	0,1
Selênio	0,01

Segundo *Codex Alimentarius (CODEX STAN 2001)* os rótulos não poderão ter informações sobre funções medicamentosas cujas veracidade e eficácia não forem comprovadas.

### **3.3. Características e Classificação das Águas Brasileiras**

Queiroz (2004) realizou estudos de caracterização hidrogeoquímica dos aquíferos brasileiros, utilizando informações de 732 pontos de água distintos, sendo que 413 são provenientes de fontes surgentes e 319 de poços tubulares.

O autor direciona o estudo com base em dois tipos de aquíferos: fissurais e porosos. Os aquíferos fissurais encontram-se restritos às zonas de fraturas em rochas metamórficas, ígneas e sedimentares (calcários e dolomitos resistentes), enquanto que os aquíferos porosos possuem extensões variadas em rochas sedimentares (de origem terrígena) consolidadas ou não (coluviões e aluviões).

Em contexto litológico, foram identificados 511 pontos de águas cadastrados em aquíferos fissurais, sendo 35,2% em rochas metamórficas de alto grau, como granitoides e gnaisses; 23,5% em rochas metamórficas de baixo a médio grau e rochas sedimentares, como calcários e dolomitos; e, 11,1% em rochas ígneas, basaltos e por vezes rochas alcalinas. Os 221 pontos de água restantes, representando 30,2% da totalidade de pontos cadastrados, são localizados em aquíferos porosos de litologia sedimentar, como conglomerados, arenitos, siltitos, folhelhos e não consolidados como aluviões e coluviões.

O autor relata que na região sudeste, estão localizados a maior quantidade de pontos de água registrados e a maior variedade de tipos de água identificados. A maior concentração e variedade de pontos de água estão localizados no estado de São Paulo.

Em relação a classificação das águas, Bertolo (2006) realizou uma avaliação sobre os critérios de classificação e as características das águas minerais envasadas, propondo a alteração do Código de Águas Minerais, criado em 1945, baseando-se em um banco de dados com aproximadamente 300 análises de águas minerais brasileiras distintas. O autor expõe que a grande maioria das águas são classificadas como mineral, no entanto o constituinte responsável pela classificação não encontra-se em concentrações expressivas. Várias águas ditas minerais apoiam-se no Código de 1945, através da temperatura, radioatividade temporária na fonte, ou baixas concentrações de fluoreto para ser classificada como mineral.

Dentro das propostas de alteração do Código de Águas Minerais, o autor sugere um limite máximo de 3mg/L de nitrato para que a água possa ser considerada mineral, acima deste valor é evidente a interferência antrópica, o que vai de encontro com a definição de água natural.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. Organização do Banco de Dados

O banco de dados de análises químicas de águas minerais envasadas vem sendo continuamente atualizado desde 2004, servindo de base para estudos publicados em revistas indexadas (Bertolo 2006 e Bertolo *et al.* 2007) e para a realização de um trabalho de formatura (Carpinelli 2008). Neste trabalho, o cadastro foi atualizado, tendo sido catalogadas 519 análises químicas distintas de diversas localidades do mundo, ampliando o banco de dados para 1120 amostras, sendo 712 nacionais e 408 estrangeiras, relacionados nas tabelas **4.1** e **4.2**.

**Tabela 4.1:** Relação entre quantidade de análises de águas envasadas brasileiras cadastradas e localização estadual das fontes.

Região	Estado	Total de Análises	
Norte	Acre	2	27
	Amapá	0	
	Amazonas	5	
	Pará	12	
	Rondônia	4	
	Roraima	0	
	Tocantins	4	
Nordeste	Alagoas	10	109
	Bahia	18	
	Ceará	16	
	Maranhão	7	
	Paraíba	5	
	Pernambuco	29	
	Piauí	4	
	Rio Grande do Norte	17	
	Sergipe	3	
Centro-oeste	Distrito Federal	10	61
	Goiás	25	
	Mato Grosso do Sul	6	
	Mato Grosso	20	
Sudeste	Espírito Santo	16	436
	Minas Gerais	84	
	Rio de Janeiro	59	
	São Paulo	277	
Sul	Paraná	30	79
	Rio Grande do Sul	16	
	Santa Catarina	33	
<b>TOTAL BRASILEIRO</b>		<b>712</b>	

**Tabela 4.2:** Relação entre a quantidade de análises de águas envasadas estrangeiras cadastradas e os países em que as fontes são encontradas.

<b>Áf</b>	Egito	6	<b>A</b>	Canadá	15	<b>Eu</b>	Alemanha	5
-----------	-------	---	----------	--------	----	-----------	----------	---

	Moçambique	2
	Ruanda	2
	Uganda	1
	África do Sul	17
<b>Oriente Médio</b>	Dubai	3
	Emirados Árabes	2
	Qatar	1
<b>Ásia e Oceania</b>	China	3
	Hong Kong	2
	Japão	1
	Malásia	1
	Austrália	1
	Ilhas Fiji	1
	Nova Zelândia	3
	EUA	31
	México	6
	Costa Rica	3
	Panamá	1
	Porto Rico	2
	São Vicente e Granadina	1
	Argentina	13
	Bolívia	2
	Chile	4
	Colômbia	1
	Equador	3
	Paraguai	3
	Peru	3
Uruguai	4	
Venezuela	6	
	Áustria	3
	Bélgica	3
	República Tcheca	3
	Inglaterra	21
	Escócia	2
	Espanha	50
	França	44
	Itália	88
	Polônia	3
	Portugal	38
Reino Unido	1	
Islândia	1	
Suécia	1	
Servia	1	
<b>Total</b>		<b>408</b>

No banco de dados, as águas estrangeiras foram alocadas em 14 grupos com países de posições geográficas semelhantes. Os grupos estrangeiros foram nomeados com as duas letras iniciais do continente em que se encontram seguidos por dois dígitos de identificação.

As análises químicas do continente africano foram divididas em três grupos tais como AF-01, AF-02 e AF-03. O primeiro grupo contém análises de águas minerais de países com correlação climática, árida a desértica, tais como Egito, Emirados Árabes Unidos, Dubai e Qatar. O segundo grupo africano possui análises de águas minerais de países de clima tropical, tais como Moçambique, Ruanda e Uganda. O terceiro grupo apresenta análises de águas minerais da África do Sul.

O continente americano foi dividido em quatro grupos, tais como AM-01, AM-02, AM-03 e AM-04. As análises químicas das águas do Canadá e dos Estados Unidos foram organizadas no primeiro grupo. O segundo grupo possui análises químicas do México e de países da América Central, Costa Rica, Panamá, Porto Rico e São Vicente e Granadina. O terceiro grupo possui análises químicas de países com clima equatorial a tropical, tais como Bolívia, Colômbia, Equador, Peru e Venezuela. Os países sul-americanos, de clima subtropical a temperado, estão agrupados no quarto grupo, tais como Argentina, Chile, Paraguai e Uruguai.

O continente europeu possui a maior densidade de análises de águas minerais cadastradas. A consideração para a dividir a Europa em grupos preocupou-se em organizar primeiramente análises dos mesmos países. Países com quantidades maiores que 10 análises, foram separados em grupos únicos. Países com menores informações, porém com correlação geográfica, foram agrupados. Países com pouca informação e não correlacionáveis não fizeram parte de grupos específicos. Após estas considerações, o

continente europeu foi dividido em seis grupos, do EU-01 a EU-06, somados com Islândia, Sérvia e Suécia. O primeiro grupo possui análises de águas minerais da Alemanha, Áustria, Bélgica, Polónia e República Tcheca. Do grupo EU-02 ao EU-06, possui países com maior densidade de rótulos cadastrados do continente europeu, tais como Reino Unido, Espanha, França, Itália e Portugal, respectivamente.

No banco de dados encontra-se análises de água mineral da China, Hong Kong, Japão, Malásia, Austrália, Ilhas Fiji e Nova Zelândia.

Cada rótulo possui informações químicas, físicas, localização e ano em que a análise foi realizada. No Brasil, os rótulos apresentam informações como a portaria de lavra (expedido pelo DNPM), alvará da empresa de mineração e número e data do boletim de análise química e física expedido pelo Laboratório de Análises Mineraias (LAMIN) do Serviço Geológico do Brasil (CPRM). Dados físicos são comumente reportáveis nos rótulos, tais como temperatura (°C) e condutividade elétrica ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ). Dados químicos reportados são resíduos de evaporação à 180°C ou sólidos totais dissolvidos (STD), pH, radioatividade (em menor frequência), alcalinidade e dureza (ambas dificilmente reportadas) e valores de quantidades iônicas. Dentro dos dados químicos reportados estão os íons principais, por vezes secundários e raramente traços, sílica ( $\text{SiO}_2$ ), nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) (raramente nitrito,  $\text{NO}_2^-$ ).

Para fins de estudo, entende-se por íons principais das águas subterrâneas: bicarbonato ( $\text{HCO}_3^-$ ), carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), cloreto ( $\text{Cl}^-$ ), sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), cálcio ( $\text{Ca}^{+2}$ ), magnésio ( $\text{Mg}^{+2}$ ), potássio ( $\text{K}^+$ ) e sódio ( $\text{Na}^+$ ). Íons secundários compreendem elementos reportados nas análises químicas com menor frequência, tais como fluoreto ( $\text{F}^-$ ), fosfato ( $\text{PO}_3^{-4}$ ), bário ( $\text{Ba}^{+2}$ ), estrôncio ( $\text{Sr}^{+2}$ ). Íons traços que estão presentes nas águas minerais, por vezes com quantidades inferiores aos limites de quantificação, são brometo ( $\text{Br}^-$ ), borato ( $\text{BO}_3^-$ ), ferro ( $\text{Fe}^{2+}$ ), manganês ( $\text{Mn}^{+3}$ ) e alumínio ( $\text{Al}^{+3}$ ). Em relação ao aumento considerável de nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) nas águas subterrâneas nas últimas décadas, este composto iônico em conjunto aos demais compostos nitrogenados (e.g. nitrito e amônia) foram alocados em grupo diferenciado observando o objetivo de verificar a evolução de nitrato em algumas fontes de águas minerais selecionadas.

As análises passaram por um processo de seleção, seguindo alguns critérios:

- Balanço entre cátions e ânions com valores menores ou iguais a 5%, através da fórmula [1];

$$[1] \quad \left( \frac{\sum \text{cátions} - \sum \text{ânions}}{\sum \text{cátions} + \sum \text{ânions}} \right) \times 100 \leq 5\%$$

- Exclusão de amostras que apresentaram incoerência na relação entre pH,  $\text{HCO}_3^-$  e  $\text{CO}_3^{2-}$ . Ou seja, para  $\text{pH} < 8$  não há concentração de  $\text{CO}_3^{2-}$  e  $\text{pH} > 10$  não há concentração de  $\text{HCO}_3^-$ .
- Exclusão de amostras iguais, com mesma fonte e ano de análise, mesmo quando as marcas são diferentes.

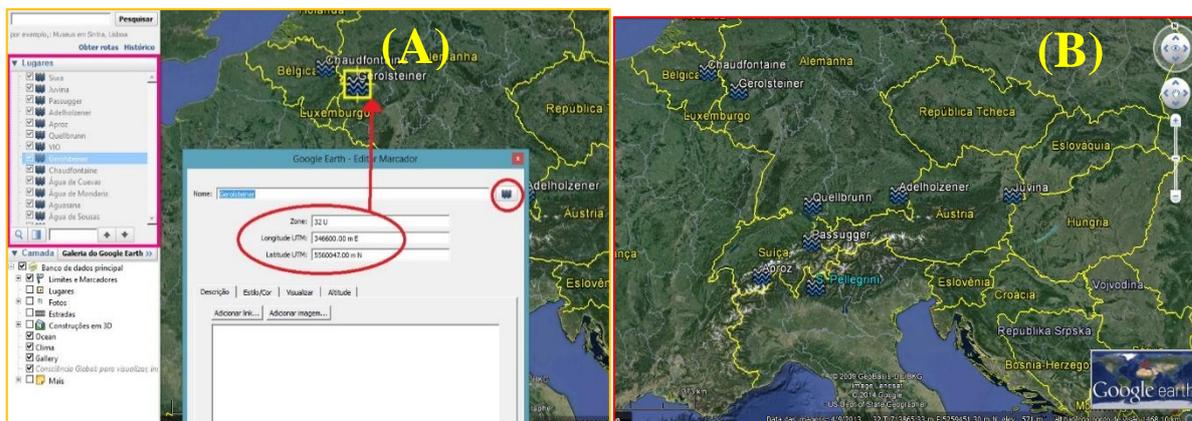
- Exclusão dos estudos estatísticos das análises de mesma fonte mas anos diferentes, utilizando apenas o ano mais recente.
- Análises de águas minerais explicitamente purificadas.

Após o processo seletivo, foram contabilizadas 571 análises brasileiras e 352 estrangeiras, totalizando 923 análises distintas.

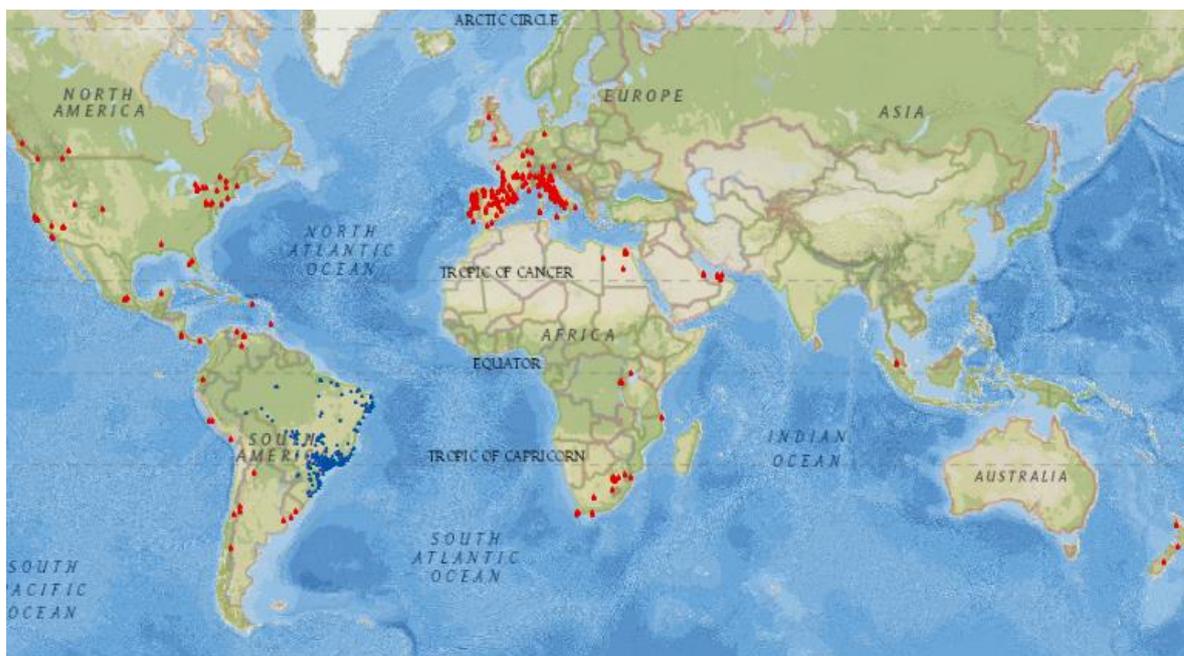
#### 4.2. Localização das fontes das águas minerais naturais

Para a localização das fontes de águas minerais foram utilizadas informações nos rótulos, *webpages* das marcas, e *sites* relacionados com as águas minerais envasadas. Cada fonte foi cadastrada no *software Google Earth* e foi gerado um arquivo de extensão *kmz*. Este arquivo pode ser utilizado em programas que trabalham com Sistema de Informação Geográfica (SIG). Após marcar o local, o próprio programa fornece as coordenadas UTM com a zona específica de cada região (**Figura 4.1**).

Após este processo, os arquivos com extensão *kmz* foram convertidos para *shape file* pelo programa de *ArcMap 10.1*, onde possibilitou seu uso no *ArcGis* sobrepondo mapas digitalizados e georreferenciados, como na **Figura 4.2**, e em *sites* com mapas geológicos digitais, como *OneGeology* e *Geobank*.



**Figura 4.1:** Localização das fontes no mapa utilizando o *software Google Earth*. (A) em vermelho encontram-se as coordenadas UTM aproximadas fornecida pelo programa e o símbolo adotado para fonte de água mineral natural. Em rosa, na lateral esquerda, encontram-se as marcas cadastradas no programa. (B) Visão de parte da região europeia com o nome dos países em amarelo e as fontes cadastradas com simbologia adotada.



**Figura 4.2:** Mapa com a distribuição mundial das águas minerais do banco de dados. Fontes brasileiras em azul e estrangeiras em vermelho.

### 4.3. Tratamento e interpretação dos dados

Quatro bases de dados foram organizadas em planilhas Excel a partir da população de análises selecionadas: planilha de análises recentes de fontes brasileiras distintas (Anexo 8.1); planilha de análises recentes de fontes estrangeiras distintas (Anexo 8.2); planilha de análises de fontes brasileiras iguais (Anexo 8.3); planilha de análises de fontes estrangeiras iguais (Anexo 8.4).

As planilhas sofreram tratamentos específicos para serem usadas nos programas hidroquímicos *Aquachem* e *Qualigraf*. Através do programa *Aquachem* foi possível realizar os cálculos do índice de saturação, atividade iônica e alcalinidade, descrição dos tipos de água com base na composição química e elaboração de gráficos para o estudo hidrogeológico. O programa brasileiro *Qualigraf*, criado pelo hidrogeólogo Gilberto Möbus, pesquisador do Departamento de Recursos Hídricos da Fundação Cearense de Meteorologia, foi utilizado para a confecção dos gráficos de caracterização das águas do tipo Piper. Este programa é gratuito e está disponível na internet, através do *site* da FUNCEME (2014).

Em seguida, as planilhas com as fontes distintas passaram por processo cauteloso de escolha seguindo os passos de Hounslow (1995), com as seguintes observações iniciais em meq/L: (1) análises com  $\text{pH} < 6$  podem causar problemas na interpretação, uma vez que com  $\text{pH}$  baixo pode ocorrer a dissolução de grandes quantidades de argilominerais aumentando de forma anômala a quantidade de sílica e alumina na água; (2) as análises com valores de  $\text{Na}^+ \ll \text{K}^+$  são anômalas, pois o potássio é removido rapidamente do sistema por argilominerais, o que tornaria a solução mais sódica do que potássica; (3) análises onde a

relação  $\text{Na}^+ < \text{Cl}^-$  podem representar aquíferos com rochas incomuns com alto teor de cloreto, como a principal fonte do  $\text{Cl}^-$  é o  $\text{NaCl}$  e o  $\text{Na}^+$  pode entrar no sistema por outras fontes, logo a relação mais comum seria águas minerais com maior quantidade de  $\text{Na}^+$ ; (4) a relação de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  podem deduzir três fontes distintas, mais comumente encontra-se  $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ , em aquíferos dolomíticos, ou com zonas dolomíticas, a quantidade de  $\text{Ca}^{2+}$  é igual a  $\text{Mg}^{2+}$ , o terceiro caso  $\text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$  está relacionado com litologias ricas em minerais ferromagnesianos como as rochas ultramáficas.

Foram selecionadas 13 fontes estrangeiras e 20 brasileiras, conforme as tabelas 4.3 e 4.4. As fontes estrangeiras estão distribuídas em 6 países, tais como Argentina, Espanha, França, Itália, Portugal e Reino Unido. As fontes escolhidas estão distribuídas em oito estados brasileiros, tais como Pará, Alagoas, Bahia, Mato Grosso, Minas Gerais, São Paulo, Santa Catarina e Rio Grande do Sul.

**Tabela 4.3:** Relação entre as fontes, localização e ano da análise das águas minerais brasileiras selecionadas.

Região	Estado	Fonte	Marca	Cidade	Ano
Norte	PA	Nazaré II	Indaiá – PA	Belém	1980
		Belterra	Nossa Água	Benevides	2007
Nordeste	AL	Mata Atlântica	Frascalli	Rio Largo	1981
	BA	Camboatá I	Indaiá – BA	Dias D'Ávila	1983
		Esmeralda	Indaiá – BA	Dias D'Ávila	2001
Centro-oeste	MT	Bica das Moças	Lebrinha	Chapada dos Guimarães	2003
		Sítio Regidrêa	Puríssima	Dom Aquino	2008
Sudeste	MG	Oriente	São Lourenço	São Lourenço	2010
	SP	Santa Cruz	Três Meninas	Boituva	1999
		Reobote	Serrana	Bragança Paulista	2008
		Santo Eustáquio	Itágua	Itaquaquecetuba	1998
		Santa Therezinha	Monte Sinay	Mairiporã	1992
		Santa Candida	Daflora	Mococa	2001
		São Matheus	Kancã	Paraguaçu Pta	1992
		Áurea	Poá	Poá	2007
Vale da Saúde	Minalice	São Simão	2001		
Sul	RS	Poço Vila Nova	Charrua	Porto Alegre	1997
	SC	Furnas	Cristalina do Monte	Sombrio	2004

**Tabela 4.4:** Relação entre as fontes, países e ano da análise das águas minerais estrangeiras selecionadas.

Grupo	País	Fonte	Marca	Ano
AM-04	Argentina	Sierras de Villavicencio	Villavicencio	2006
EU-02	Reino Unido	St Ann's Spring	Buxton	-
EU-03	Espanha	Font Vella	Font Vella	1995
		-	Fontdor	2000
EU-04	França	Badoit	Badoit	-
		Ceachat	Evian	-
		Pioule	Pioule	-
		Volvic	Volvic	-
EU-05	Itália	S.Pellegrino Terme	S. Pellegrino	2011
EU-06	Portugal	Luso 1 e 2	Luso	2013
		Pedras Salgadas	Pedras Salgadas	1991
		Vidoeira	Serra da Estrela	2000

## 5. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Para início dos estudos estatísticos foram utilizados dados das 408 análises químicas de águas minerais nacionais e 211 estrangeiras, selecionadas e organizadas em dois bancos de dados consolidados, anexos 8.1 e 8.2.

Os estudos foram direcionados para análises de pH, sólidos dissolvidos totais (TDS), bicarbonato, sulfato, cloreto, sódio, potássio, cálcio e magnésio. O nitrato recebeu tratamento diferenciado para seguir com o objetivo de estudar os efeitos antrópicos nas águas minerais.

As análises brasileiras selecionadas foram divididas em regiões Sul, Sudeste, Centro-oeste, Nordeste e Norte, conforme a divisão geopolítica brasileira.

Após a seleção das análises minerais para estudos estatísticos, os grupos sofreram diminuições de análises, até mesmo a exclusão de países. O grupo AF-02 possui uma análise de água mineral da Ruanda. O grupo AM-01 possui análises de água mineral do Canadá. O grupo AM-02 não obteve análises selecionadas. O grupo AM-03 apresenta dados de apenas uma análise de água mineral do Equador. O grupo AM-04 possui análises de águas minerais apenas da Argentina. As análises das águas minerais da Polônia, Islândia e Suécia não passaram da seleção. Os grupos europeus apresentam a maior densidade de análises das águas cadastradas selecionadas.

### 5.1. Estatística dos dados das análises químicas das águas brasileiras e estrangeiras

Para o início dos estudos estatísticos foram utilizados os dados das 408 análises químicas minerais nacionais e 211 estrangeiras selecionadas, mantendo as identificações dos grupos estrangeiros. O foco nesta monografia é de estudar os íons de maior relevância nas

águas minerais. Assim, comparou estatisticamente os seguintes parâmetros: pH, sólidos dissolvidos totais (TDS), sódio, potássio, cálcio, magnésio, cloreto, bicarbonato e sulfato.

Os rótulos das águas minerais envazadas cadastrados no banco de dados selecionados em sua grande maioria, não apresentaram valores para todos os parâmetros em uma mesma análise. Os grupos que possuíam abaixo de cinco valores do parâmetro estudado ( $n < 5$ ) entre todos os rótulos selecionados não foram graficamente representados, porém foram descritos no final do estudo estatístico.

Para dados geoquímicos dos parâmetros inorgânicos utilizou-se o livro *Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Water*, publicado pelo USGS por Hem (1985).

Para efeito deste trabalho considera-se que a média aritmética foi utilizada como valor estatisticamente representativo da população se, e somente se, os valores de máximo e mínimo estiverem dentro da faixa de variação dos valores da média  $\pm$  o desvio padrão. Caso esta consideração não tenha sido verdadeira, utilizou-se a mediana como o valor estatisticamente mais representativo da distribuição.

As tabelas 5.1 a 5.9 a seguir apresentam estatística básica dos principais parâmetros avaliados. Após análise dos dados estatísticos observou-se que de modo geral, os valores da mediana são mais representativos que os valores da média. Nota-se também que valores discrepantes tendem a alterar a média. Por isso, as interpretações realizadas utilizam os valores da mediana como estatisticamente representativo.

**Tabelas 5.1:** Estatística dos dados de pH das águas minerais **(a) brasileiras** e **(b) estrangeiras**.

<b>a) Brasileiras</b>	Norte	Nordeste	Centro-oeste	Sudeste	Sul
<i>n</i>	16	65	29	254	45
Média	4,9	5,3	5,5	6,2	6,9
Desvio Padrão	0,9	1,0	0,9	1,0	0,9
Mínimo	3,7	4,0	4,0	4,0	5,2
Q1	4,3	4,6	4,8	5,5	6,2
Mediana	4,7	5,1	5,3	6,1	6,9
Q3	5,2	5,7	5,7	6,8	7,6
Máximo	7,5	8,2	7,7	10,3	9,4

<b>b) Estrangeiras</b>	EU-02	EU-03	EU-04	EU-05	EU-06
<i>N</i>	14	11	32	61	19
Média	7,2	7,1	7,1	7,2	6,3
Desvio Padrão	0,8	0,5	0,6	0,7	0,6
Mínimo	4,6	6,4	5,5	5,6	5,5
Q1	7,2	6,7	7,0	6,8	5,8
Mediana	7,5	7,0	7,2	7,4	6,2
Q3	7,7	7,4	7,5	7,7	6,7
Máximo	7,9	8,2	8,0	8,2	7,3

**Tabelas 5.2:** Estatística dos dados de TDS das águas minerais (a) brasileiras e (b) estrangeiras.

a) Brasileiras	Norte	Nordeste	Centro-oeste	Sudeste	Sul
<i>N</i>	16	63	28	253	45
Média	22,9	82,4	29,7	85,8	136
Desvio Padrão	19,5	75,1	36,4	66,8	79,3
Mínimo	5,81	25,0	2,93	4,00	5,36
Q1	11,9	40,9	8,2	34,0	79,0
Mediana	15,8	55,3	12,3	76,1	130
Q3	21,7	88,8	38,1	115,0	170
Máximo	76,7	345	143	505	412

b) Estrangeiras	AF-01	EU-01	EU-02	EU-03	EU-04	EU-05	EU-06
<i>N</i>	7	8	14	40	34	65	19
Média	193	662	244	519	579	501	548
Desvio Padrão	106	463	110	754	669	582	999
Mínimo	110	208	63,0	27,0	28,0	43,0	2,55
Q1	113	357	135	189	246	161	30,7
Mediana	160	478	253	300	315	313	49,4
Q3	214	798	353	500	641	639	357
Máximo	430	1650	400	4000	3325	3398	2878

**Tabelas 5.3:** Estatística dos dados de  $\text{HCO}_3^-$  das águas minerais (a) brasileiras e (b) estrangeiras.

a) Brasileiras	Norte	Nordeste	Centro-oeste	Sudeste	Sul
<i>N</i>	12	62	28	249	45
Média	8,02	29,8	17,0	53,0	93,0
Desvio Padrão	11,7	57,3	25,2	52,6	65,4
Mínimo	0,10	0,37	0,35	0,10	2,09
Q1	1,83	3,63	2,01	12,0	37,2
Mediana	2,84	9,71	4,52	37,2	80,0
Q3	6,67	24,8	15,8	82,1	135
Máximo	40,5	311	83,4	349	275

b) Estrangeiras	AF-01	AM-01	EU-01	EU-02	EU-03	EU-04	EU-05	EU-06
<i>N</i>	7	5	14	14	41	37	66	19
Média	100	151	445	204	348	437	359	380
Desvio Padrão	94,2	95,5	107	107	479	609	346	700
Mínimo	20,0	27,2	18,0	18,0	4,10	5,20	16,5	2,60
Q1	30,0	46,0	114	114	153	173	138	8,35
Mediana	87,8	195	227	227	252	287	239	21,4
Q3	111	243	306	306	297	357	455	263
Máximo	314	245	330	330	2166	2989	1800	2003

**Tabelas 5.4:** Estatística dos dados de **Cl<sup>-</sup>** das águas minerais **(a) brasileiras** e **(b) estrangeiras**.

<b>a) Brasileiras</b>	Norte	Nordeste	Centro-oeste	Sudeste	Sul
<i>N</i>	14	65	22	234	40
Média	1,05	15,5	0,55	3,85	9,75
Desvio Padrão	0,90	12,7	1,03	7,27	20,4
Mínimo	0,09	4,05	0,01	0,01	0,30
Q1	0,24	8,66	0,05	0,66	1,13
Mediana	0,66	11,6	0,11	1,60	2,97
Q3	1,84	16,8	0,34	3,32	8,05
Máximo	2,56	73,7	4,09	58,8	123

<b>b) Estrangeiras</b>	AF-01	AM-01	EU-01	EU-02	EU-03	EU-04	EU-05	EU-06
<i>N</i>	7	5	10	14	41	37	63	16
Média	40,9	9,36	16,7	23,5	54,0	30,7	26,5	21,7
Desvio Padrão	21,2	17,3	12,2	15,3	133,6	45,2	37,1	29,5
Mínimo	11,5	0,00	2,60	6,40	0,70	0,60	0,61	2,00
Q1	34,0	0,80	6,20	11,0	4,20	4,00	3,80	6,43
Mediana	40,0	1,00	16,5	17,5	14,3	18,0	10,0	8,3
Q3	40,0	1,00	20,1	34,3	27,2	41,0	31,1	20,1
Máximo	87,0	44,0	40,0	53,0	616	235	170	104

**Tabelas 5.5:** Estatística dos dados de **SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>** das águas minerais **(a) brasileiras** e **(b) estrangeiras**.

<b>a) Brasileiras</b>	Norte	Nordeste	Centro-oeste	Sudeste	Sul
<i>N</i>	9	58	16	207	38
Média	1,05	6,07	0,64	4,65	5,00
Desvio Padrão	1,26	11,13	1,30	12,99	10,04
Mínimo	0,03	0,23	0,01	0,02	0,05
Q1	0,30	1,43	0,02	0,38	0,77
Mediana	0,80	2,31	0,12	1,10	2,25
Q3	1,10	5,00	0,25	3,73	4,05
Máximo	4,41	65,2	4,19	120	51,9

<b>b) Estrangeiras</b>	AF-01	AM-01	EU-01	EU-02	EU-03	EU-04	EU-05	EU-06
<i>N</i>	7	5	9	14	35	37	66	7
Média	18,6	18,4	151	18,1	51,6	83,0	93,8	5,73
Desvio Padrão	15,6	12,5	282	9,46	83,1	159	281	7,61
Mínimo	5,00	7,90	10,0	8,00	1,50	0,90	0,60	0,40
Q1	7,45	13,0	21,2	10,7	8,40	6,00	10,7	0,80
Mediana	12,9	14,0	38,0	15,0	19,5	20,0	25,3	1,20
Q3	24,3	14,0	56,8	24,5	43,4	59,0	58,1	9,57
Máximo	49,0	43,0	930	41,0	367	675	1810	17,8

**Tabelas 5.6:** Estatística dos dados de  $\text{Na}^+$  das águas minerais (a) brasileiras e (b) estrangeiras.

<b>a) Brasileiras</b>	Norte	Nordeste	Centro-oeste	Sudeste	Sul
<i>N</i>	15	65	29	254	45
Média	1,13	17,4	1,55	9,09	19,7
Desvio Padrão	0,76	24,1	1,96	13,1	28,8
Mínimo	0,26	3,19	0,10	0,05	0,20
Q1	0,53	6,24	0,31	2,41	5,81
Mediana	0,96	8,80	0,67	5,40	10,6
Q3	1,79	15,2	1,84	10,9	15,1
Máximo	2,90	121	7,89	127	139

<b>b) Estrangeiras</b>	AF-01	AM-01	EU-01	EU-02	EU-03	EU-04	EU-05	EU-06
<i>N</i>	7	5	12	14	41	37	66	19
Média	19,6	5,46	21,9	17,8	89,2	79,6	28,8	102
Desvio Padrão	16,0	4,35	32,0	13,4	250	212	58,8	205
Mínimo	5,50	1,00	1,60	5,50	0,60	1,40	0,53	3,20
Q1	8,00	1,30	4,03	7,63	2,50	4,80	2,90	5,60
Mediana	13,0	6,00	9,00	12,9	11,9	12,0	8,30	8,60
Q3	28,0	6,00	19,9	25,8	39,5	34,0	38,7	36,5
Máximo	47,0	13,0	118	54,0	1131	1172	448	595

**Tabelas 5.7:** Estatística dos dados de  $\text{K}^+$  das águas minerais (a) brasileiras e (b) estrangeiras.

<b>a) Brasileiras</b>	Norte	Nordeste	Centro-oeste	Sudeste	Sul
<i>N</i>	15	60	27	253	43
Média	2,02	3,05	0,67	2,27	1,82
Desvio Padrão	3,83	2,88	0,64	2,20	1,62
Mínimo	0,05	0,16	0,09	0,09	0,10
Q1	0,20	0,80	0,15	1,18	0,56
Mediana	0,60	1,88	0,37	2,00	1,10
Q3	0,82	5,12	1,13	3,00	2,65
Máximo	12,1	10,0	2,27	30,5	6,0

<b>b) Estrangeiras</b>	AF-01	AM-01	EU-01	EU-02	EU-03	EU-04	EU-05	EU-06
<i>n</i>	7	5	9	13	23	34	64	7
Média	3,86	1,12	2,49	1,85	8,86	7,29	8,18	1,81
Desvio Padrão	4,32	0,79	3,06	1,48	17,0	14,7	17,6	2,09
Mínimo	1,00	0,00	0,60	0,30	0,50	0,40	0,09	0,50
Q1	1,50	0,60	1,00	0,90	1,10	0,93	0,72	0,64
Mediana	2,00	1,00	1,20	1,20	1,80	1,70	1,65	0,84
Q3	3,50	2,00	2,20	2,00	4,75	3,93	3,21	1,64
Máximo	14,0	2,00	11,0	5,00	56,2	66,0	81,0	6,80

**Tabelas 5.8:** Estatística dos dados de  $\text{Ca}^{2+}$  das águas minerais **(a) brasileiras** e **(b) estrangeiras**.

<b>a) Brasileiras</b>	Norte	Nordeste	Centro-oeste	Sudeste	Sul
<i>n</i>	15	65	26	252	45
Média	0,70	2,35	3,23	8,80	14,5
Desvio Padrão	0,88	4,06	5,56	9,63	14,0
Mínimo	0,02	0,09	0,02	0,08	0,27
Q1	0,12	0,41	0,19	1,81	3,92
Mediana	0,40	0,84	0,54	5,40	9,22
Q3	0,70	2,19	1,48	13,3	23,9
Máximo	2,80	21,1	18,0	60,1	61,7

<b>b) Estrangeiras</b>	AF-01	AM-01	EU-01	EU-02	EU-03	EU-04	EU-05	EU-06
<i>n</i>	7	5	12	14	39	37	66	19
Média	27,6	31,0	131	51,4	60,2	93,2	106	35,2
Desvio Padrão	23,6	14,5	108	28,6	37,7	71,1	131	51,8
Mínimo	4,80	9,20	43,0	7,00	0,50	3,00	4,80	0,59
Q1	8,00	20,0	64,1	28,3	25,5	44,0	33,5	0,90
Mediana	20,0	38,0	68,6	51,3	68,5	78,0	68,3	3,20
Q3	43,2	38,0	139	63,5	86,2	125	105,0	66,2
Máximo	66,0	50,0	360	104	162	253	714	174

**Tabelas 5.9:** Estatística dos dados de  $\text{Mg}^{2+}$  das águas minerais **(a) brasileiras** e **(b) estrangeiras**.

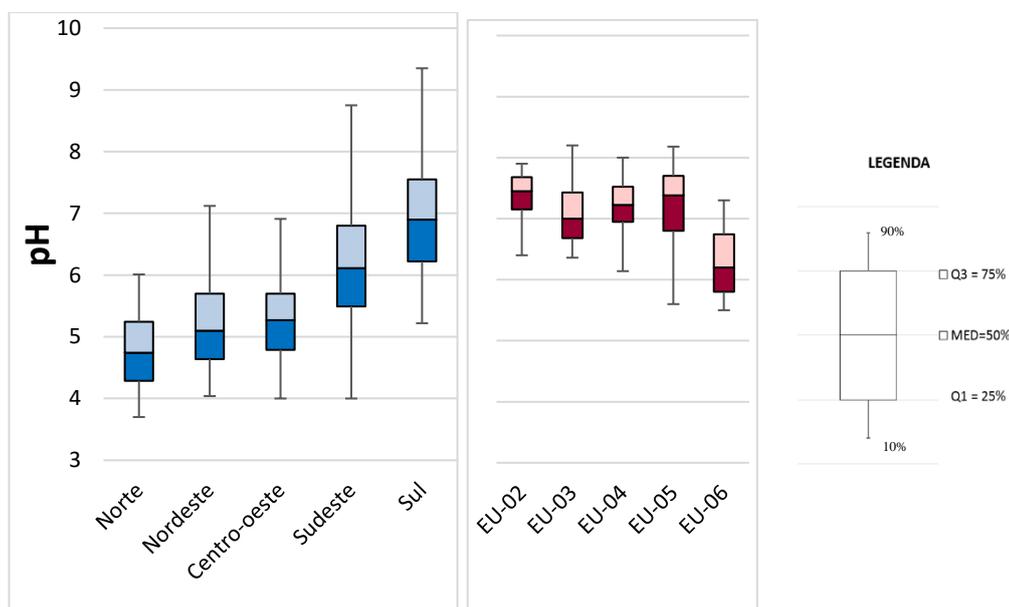
<b>a) Brasileiras</b>	Norte	Nordeste	Centro-oeste	Sudeste	Sul
<i>n</i>	11	65	26	250	43
Média	0,56	1,77	1,17	2,84	5,82
Desvio Padrão	0,71	1,68	1,72	3,41	6,35
Mínimo	0,02	0,30	0,01	0,01	0,12
Q1	0,12	0,75	0,13	0,72	1,50
Mediana	0,26	1,24	0,29	1,70	3,66
Q3	0,63	2,05	1,91	3,39	6,99
Máximo	2,55	9,27	6,89	28,5	29,0

<b>b) Estrangeiras</b>	AF-01	AM-01	EU-01	EU-02	EU-03	EU-04	EU-05	EU-06
<i>n</i>	7	5	12	14	38	37	66	9
Média	11,0	13,8	30,7	13,2	16,1	18,8	22,2	11,3
Desvio Padrão	5,94	8,48	30,0	9,89	14,3	22,4	27,6	12,3
Mínimo	4,20	0,80	2,10	2,30	0,30	0,60	0,51	0,70
Q1	6,67	7,00	6,38	4,63	4,90	3,70	5,33	1,00
Mediana	10,0	17,0	22,3	7,90	13,9	10,0	14,9	2,00
Q3	13,0	22,0	39,4	22,0	23,3	24,0	27,3	24,0
Máximo	23,4	22,0	108	32,0	70,5	85,0	172	30,7

## 5.2. Comparação da composição química das águas brasileiras e estrangeiras

### 5.2.1. Análises de pH e STD

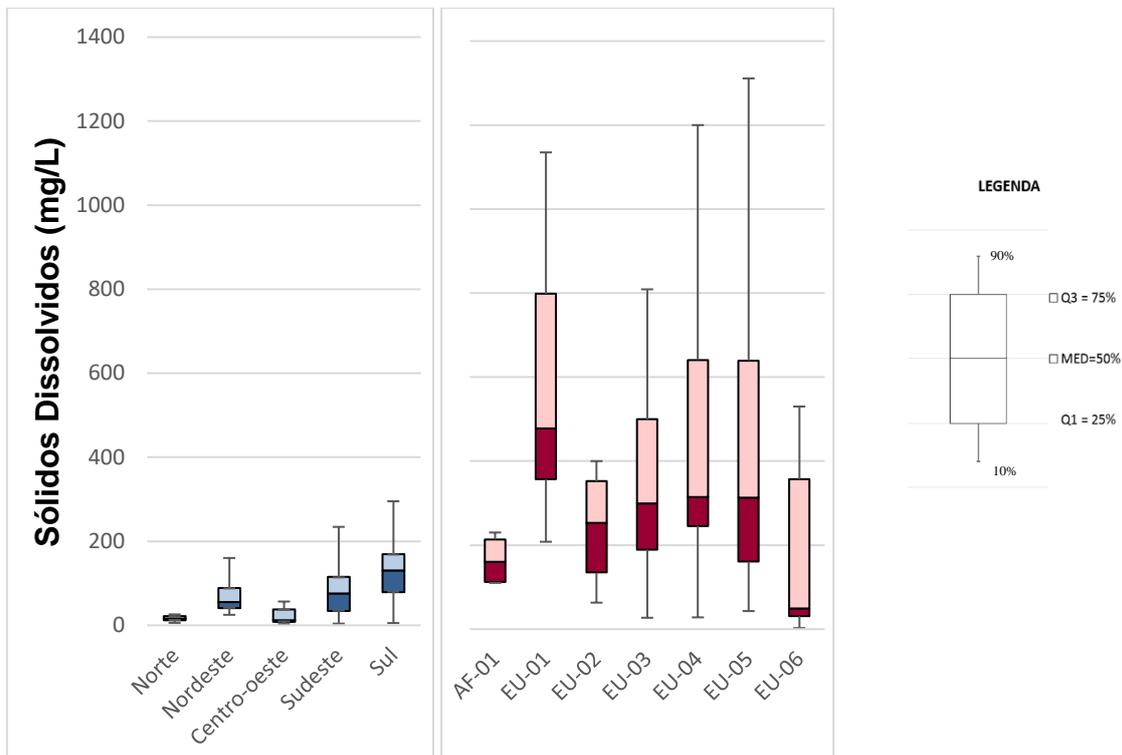
As análises de pH das águas brasileiras possuem medianas que variam em ordem crescente do norte ao sul do Brasil, segundo a Figura 5.1. Clima úmido é um dos motivos do pH possuir valores baixos. Reino Unido, Espanha e França possuem valores mais homogêneos e medianas superiores às medianas brasileiras. Itália possui mediana semelhante a região sul brasileira, porém com valores mais homogêneos. O diagrama apresentado para Portugal é semelhante ao diagrama da região sudeste, mas 90% dos valores da região sudeste encontram-se na faixa de 4 a 10 de pH, enquanto que em Portugal a variação está entre a 5,5 a 7,5 de pH.



**Figura 5.1:** Valores de pH em águas minerais do Brasil (azul) e estrangeiras (vermelho).

Grupos: EU-02 – Reino Unido; EU-03 – Espanha; EU-04 – França; EU-05 – Itália; EU-06 – Portugal.

A Figura 5.2 apresenta informações sobre o conteúdo de sólidos totais dissolvidos das águas minerais brasileiras e estrangeiras. O limite estatístico máximo das águas minerais brasileiras atinge aproximadamente 300mg/L, enquanto que o mesmo limite das águas minerais europeias ultrapassa numa ordem de até 4 vezes. Os países europeus possuem medianas maiores que os limite máximo estatístico brasileiro, exceto Portugal.



**Figura 5.2:** Quantidade de **sólidos dissolvidos** em águas minerais do **Brasil** (azul) e **estrangeiras** (vermelha). Grupos: AF-01 – Egito, Emirados Árabes Unidos e Dubai; EU-01 – Alemanha, Áustria, Bélgica e República Tcheca; EU-02 – Reino Unido; EU-03 – Espanha; EU-04 – França; EU-05 – Itália; EU-06 – Portugal.

Ao comparar os gráficos de STD e pH, nota-se contornos semelhantes, por estarem intimamente conectados. Com isso pode-se dizer, que as águas minerais do grupo AF-01 (Egito, Dubai e Emirados Árabes Unidos) possuem níveis de pH semelhantes aos níveis da região sul brasileira, enquanto que e EU-01 (Alemanha, Áustria, Bélgica, República Tcheca e Sérvia) pode possuir águas minerais básicas.

Observa-se que as regiões brasileiras sem litoral e com clima quente e úmido, norte e centro-oeste, possuem águas com baixa mineralização, com valores medianos de 15,8 mg/L e 12,3 mg/L, respectivos. Já no nordeste, sudeste e sul a quantidade de sais dissolvidos aumentam. Vários fatores podem influenciar na quantidade de sais dissolvidos, como maior tempo de contato entre a água e a rocha, a profundidade do aquífero, a trajetória, a mineralogia, entre outros.

O formato do diagrama das águas minerais de Portugal possui o padrão semelhante ao parâmetro do pH. Os altos níveis de STD nas águas portuguesas estão relacionadas com a população de análise de balneários presentes no banco de dados.

### 5.2.2. *Comparação estatística dos ânions nas águas minerais brasileiras e estrangeiras*

Através dos gráficos da figura 5.3, nota-se que em relação ao bicarbonato, os formatos dos gráficos seguem uma tendência semelhante aos gráficos de pH e o que pode concluir que o bicarbonato tem maior influência sobre a quantidade final de sólidos dissolvidos.

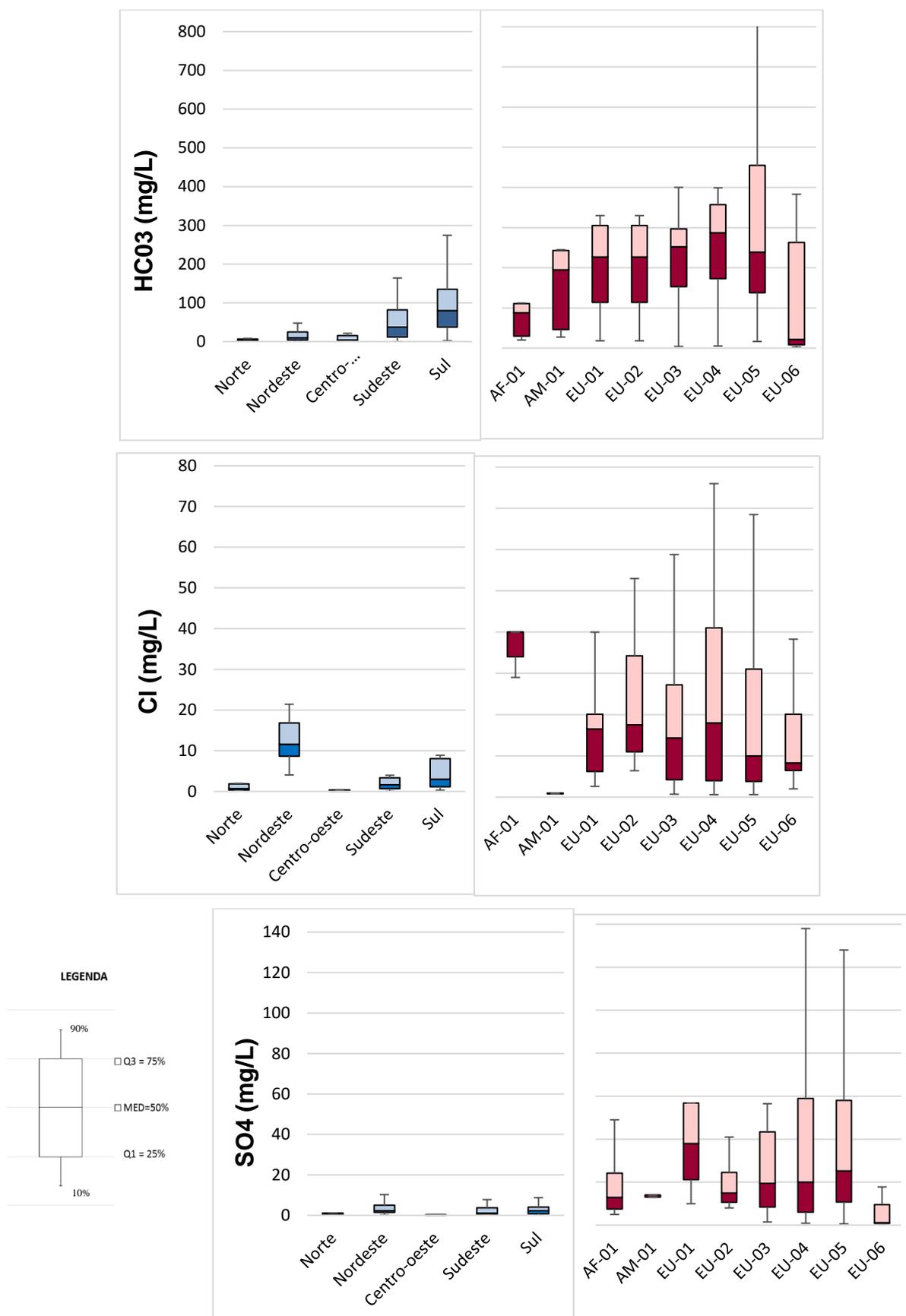
As águas do grupo EU-01 possuem valores equivalentes com os demais países da Europa, com exceto Portugal. Nota-se no entanto que não se assemelha com os altos valores de STD. Essa não equivalência pode ter algumas interpretações, tais como: (1) não há íons de bicarbonatos quando valores de pH são maiores que 10, como não há informações de pH e carbonato nos rótulos, as análises passaram na triagem de seleção; (2) outros ânions podem fazer a vez do bicarbonato, como o sulfato; (3) valores de resíduo de evaporação a 180°C foram reportados como STD, ocasionando valores não reais uma vez que o valor obtido ao evaporar uma solução a 180°C deve-se subtrair aproximadamente a metade do valor de bicarbonato na solução para que o valor de STD seja representativo (Hounslow, 1995).

Em relação ao cloreto, a região nordeste brasileira e o grupo AF-01, destacam-se na quantidade de cloretos. Ambas regiões encontram-se em zonas equatoriais e suas fontes estão localizadas em zonas litorâneas. O alto valor de cloreto no grupo AF-01 pode estar relacionado também com a profundidade dos poços, baseando-se na sequência de Chebotarev (Freeze & Cherry 1979), onde níveis rasos predomina-se bicarbonato, conforme aumenta a profundidade do aquífero, diminui a quantidade relativa de bicarbonato e aumenta de sulfato, e em zonas mais profundas há o predomínio de cloreto.

Em relação ao sulfato, nota-se que a mediana do grupo EU-01 possui valores mais altos do que os demais grupos, o que influencia no alto valor de STD da Figura 5.2.

As regiões norte e centro-oeste apresentaram os menores valores de cloreto em relação às análises mundiais.

Os resultados das análises dos ânions em águas portuguesas demonstram claramente possuir dois domínios de águas. Um de baixa salinidade e valores homogêneos e outro com valores altos e heterogêneos. Uma possível conclusão é a influência de águas de balneários no resultado estatístico.



**Figura 5.3:** Quantidade de ânions em águas minerais brasileiras (azul) e **estrangeiras** (vermelha). Grupos: AF-01 – Egito, Emirados Árabes Unidos e Dubai; AM-01 – Canadá; EU-01 – Alemanha, Áustria, Bélgica e República Tcheca; EU-02 – Reino Unido; EU-03 – Espanha; EU-04 – França; EU-05 – Itália; EU-06 – Portugal.

### 5.2.3. *Comparação estatística dos cátions nas águas minerais brasileiras e estrangeiras*

Observando a Figura 5.4 nota-se que os valores entre as regiões possuem menor discrepância. No caso do sódio, as medianas de todas as regiões encontram-se na mesma faixa de 0 a 15 mg/L na solução.

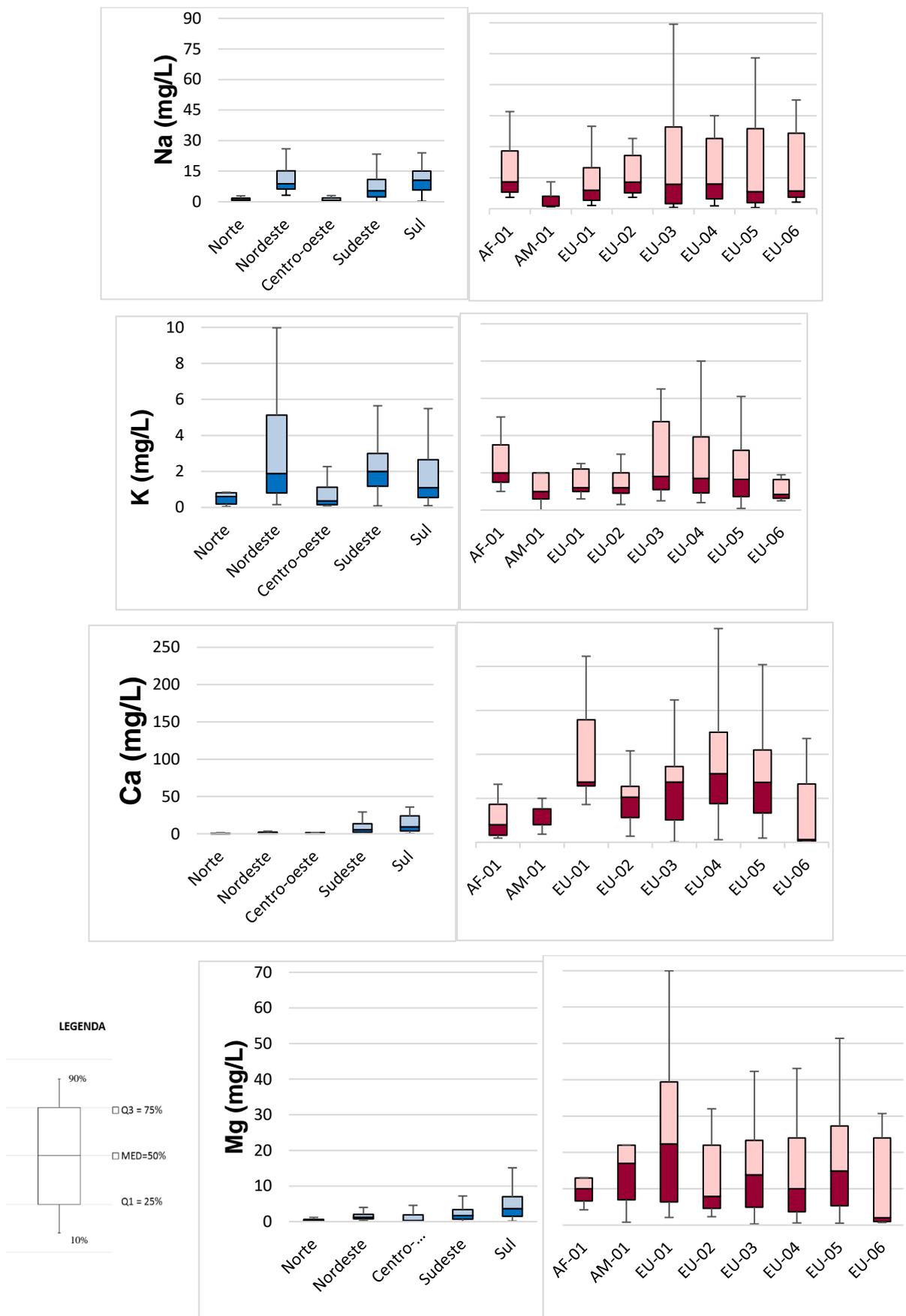
Nota-se que as regiões costeiras como o nordeste brasileiro e o norte da África, representado pelo grupo AF-01, que apresentaram valores altos de cloreto também possuem quantidades significativas de sódio (com valores medianos 40,0 e 13,0 mg/L respectivamente).

Observa-se que nas águas europeias há dois grupos distintos de águas. O primeiro com pouca quantidade de sódio e homogêneo, e o outro de altas concentrações porém heterogêneo.

Em relação ao potássio, a região nordeste sobressai com valores maiores que as águas de qualquer grupo analisado, atingindo 10 mg/L. Mesmo assim, sua mediana encontra-se abaixo 2mg/L. Entre as brasileiras, a região sudeste possui mediana superior as demais. A nível mundial ressalta-se o grupo AF-01 (Egito, Emirados Árabe Unidos e Dubai).

Os valores de cálcio e magnésio possuem padrões no diagrama semelhantes aos apresentados pelos gráficos do STD e do Bicarbonato (Figuras 5.2 e 5.3 respectivamente). Nota-se a expressiva quantidade de cálcio e magnésio (medianas respectivas iguais a 68,6 e 22,3 mg/L) nas águas minerais do grupo EU-01 (Alemanha, Áustria, Bélgica e República Tcheca), com algumas divergências. No gráfico do cálcio, do menor valor até a mediana há homogeneidade nos resultados. O gráfico do magnésio apresenta valores heterogêneos com mediana acima de 20 mg/L.

No gráfico do cálcio, a mediana do grupo EU-04 (Espanha, 70mg/L) apresenta o mesmo padrão dos gráficos de STD e bicarbonato, maior que os grupos Eu-03 (França, 68,5mg/L) e EU-05 (Itália, 68,3mg/L). No gráfico do magnésio a situação se inverte, a mediana do grupo EU-04 (10,0 mg/L) está abaixo de EU-03 (13,9mg/l) e EU-05 (14,9mg/L).



**Figura 5.4:** Quantidade de cátions em águas minerais **brasileiras** (azul) e **estrangeiras** (vermelha). Grupos: AF-01 – Egito, Emirados Árabes Unidos e Dubai; AM-01 – Canadá; EU-01 – Alemanha, Áustria, Bélgica e República Tcheca; EU-02 – Reino Unido; EU-03 – Espanha; EU-04 – França; EU-05 – Itália; EU-06 – Portugal.

#### 5.2.4. Caracterização das águas minerais brasileiras e estrangeiras

Os diagramas de classificação das águas minerais do Brasil e de diversos países estão dispostos nas figuras 5.5, 5.6 e 5.7. Nota-se a ocorrência de algumas tendências nos diagramas de Piper, apesar de existir grande variedade de tipos de aquíferos tanto nas regiões brasileiras quanto nas estrangeiras.

Na figura 5.5 observa-se que as águas brasileiras das regiões Sul, Sudeste, Centro-oeste e Norte são bicarbonatadas. Enquanto que na região Nordeste há predominância de íons de cloreto. No caso dos cátions, as águas minerais das regiões Norte e Nordeste são sódicas e nas demais regiões encontram-se águas minerais variando de cálcica-magneisanas a sódicas, sendo que a maioria das águas estudadas situa-se na área de águas mistas. Na região Nordeste observa-se que a composição cloreto de sódio é a mais dominante, o que reforça a idéia de que os sólidos dissolvidos provém de influência marinha, salmoura ou evaporítica. No geral, a composição das águas minerais brasileiras provém do intemperismo de minerais aluminossilicáticos.

Na figura 5.6, nota-se que a grande maioria das águas minerais europeias é bicarbonatada cálcica. No caso de Portugal, águas minerais são bicarbonatadas sódicas, cloretadas sódicas e, em menor quantidade, bicarbonatadas cálcicas, o que pode indicar influência marinha. Nota-se que Espanha, Itália, França possuem, em menor quantidade, águas sulfatadas cálcicas.

A Alemanha, Bélgica e República Tcheca possuem águas minerais bicarbonatadas cálcicas. A água mineral austríaca apresenta característica mista bicarbonatada-sulfatada cálcica. Enquanto que na Sérvia, a água mineral é bicarbonatada sódica. Em modo geral, a composição as águas minerais europeias indicam intemperismo de rochas carbonáticas, ou silicáticas contendo minerais carbonáticos.

Por conta da baixa densidade de dados cadastrados, as águas minerais da África, América e Oriente Médio, foram plotados em diagramas de Piper, figura 5.7, para simples conferência. Na somatória dos dados temos: (1) das quatro análises de água mineral do Egito, duas são bicarbonatadas cálcica a mista, uma é bicarbonatada sódica e a quarta é cloretada cálcica; (2) na água mineral de Ruanda predominam os íons cloreto e cálcio; (3) há duas análises de águas distintas da África do Sul, uma cloretada sódica e outra cloretada-sulfatada sódica-mista; (4) as águas minerais dos Emirados Árabes Unidos cadastradas possuem cloreto como ânion dominante, já o cátion dominante varia entre misto-magnésiano a magnésio; (5) nas águas argentinas as quantidades de cloretos variam de mínimas até total ausência de cloretos, com domínio iônico de bicarbonato como ânion e de cálcio e sódio como cátions; (6) as análise canadenses possuem características de águas bicarbonatadas cálcicas a cálcicas-magnesianas, com uma análise de característica cloretada cálcica-mista; (7) a

análise química da água mineral do Equador confere caráter sulfatado cálcico a magnésiano. Não é possível generalizar interpretações para estas análises por conta da densidade dos dados. Apesar dos países Emirados Árabes Unidos e Egito estarem dentro do grupo AF-01 previamente organizado, as suas águas minerais apresentam características notadamente distintas, o que demonstra que apenas o clima e a posição geográfica não são bons parâmetros para organizar as águas minerais.

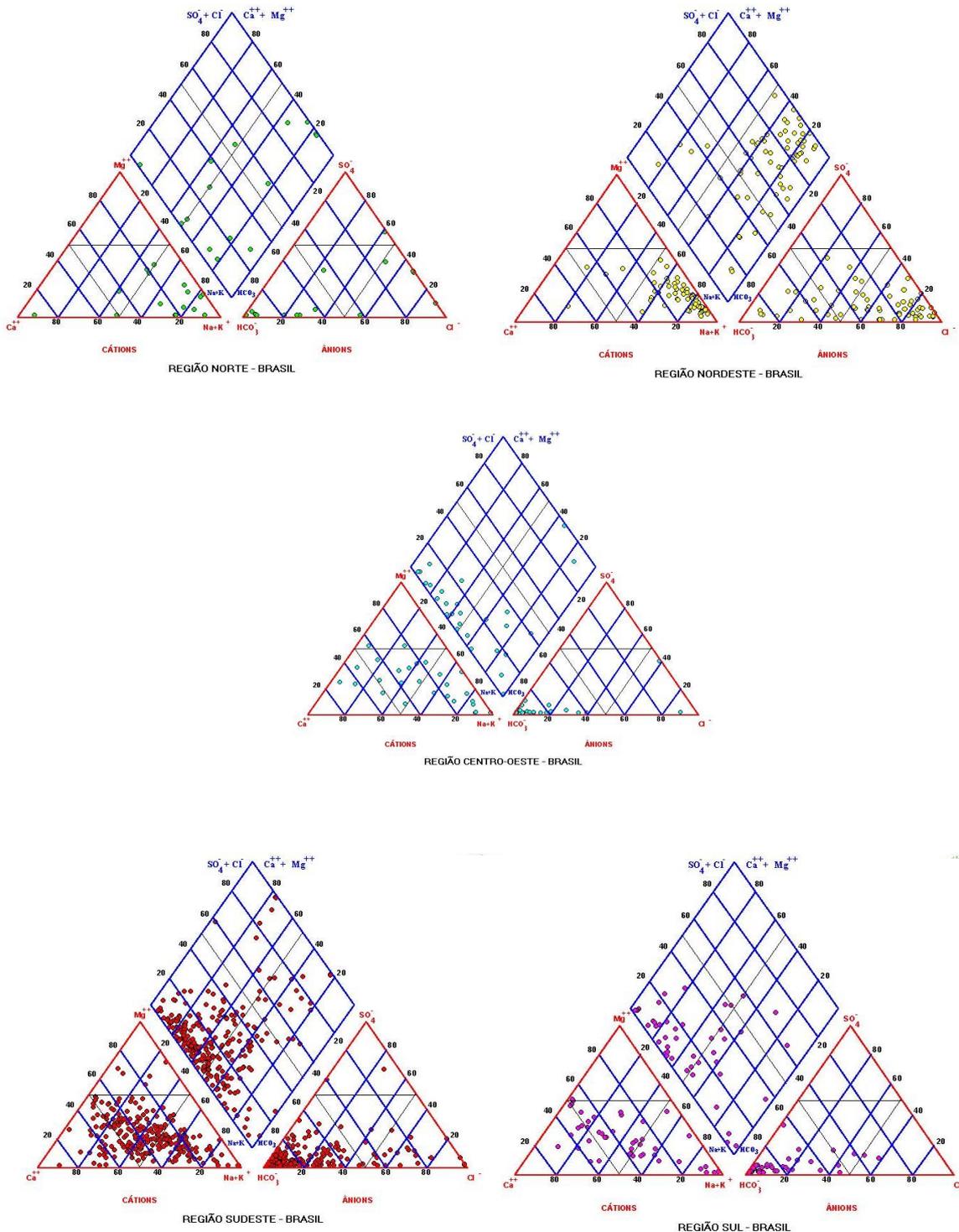


Figura 5.5: Diagrama de Piper das águas minerais brasileiras.

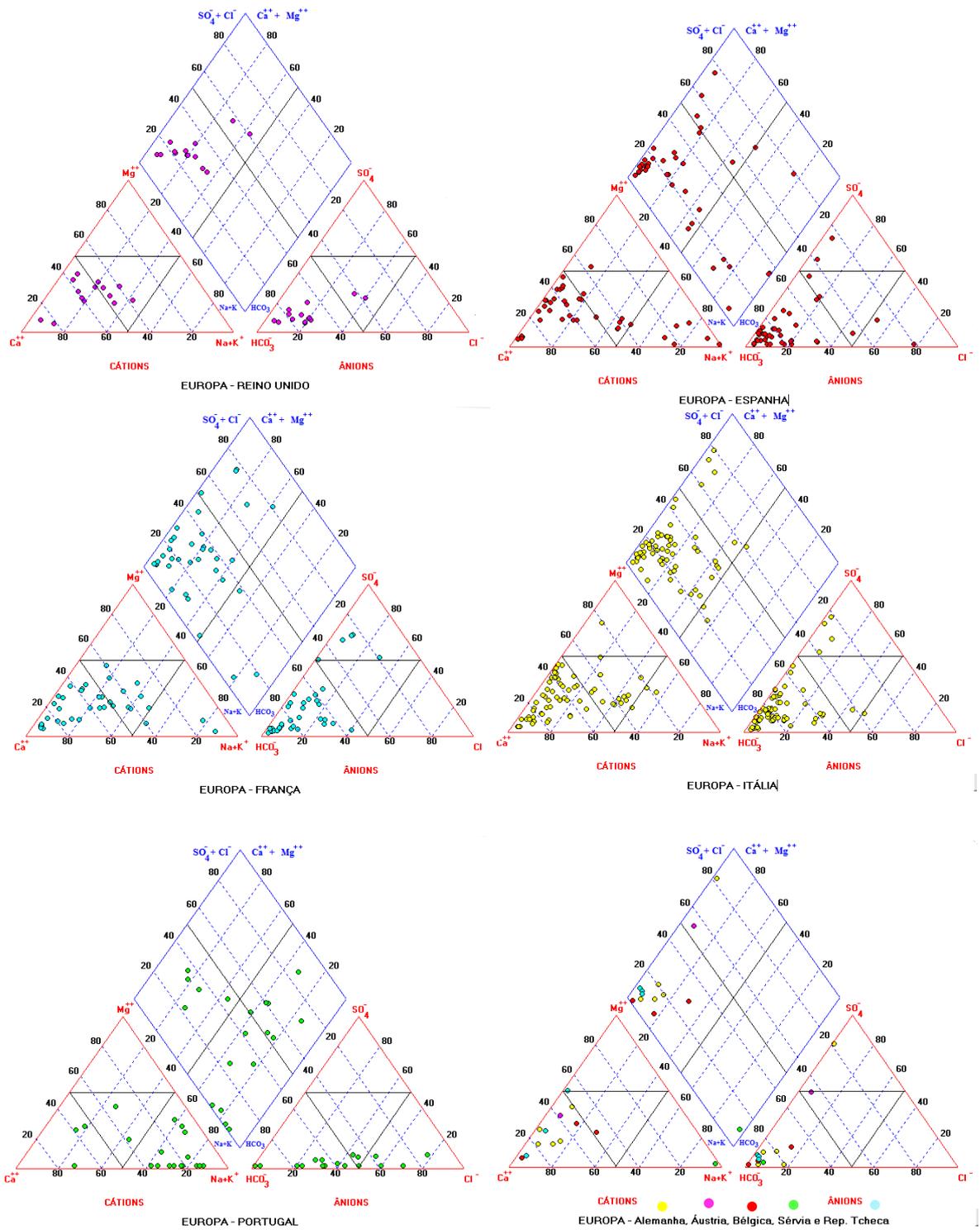


Figura 5.6: Diagrama de Piper das águas minerais europeias.



Na zona urbana, fossas sépticas, vazamentos das redes de esgotos e efluentes industriais são fontes potenciais de nitrato nas águas subterrâneas. Essas fontes geram grandes quantidades de nitrogênio orgânico, que ao se infiltrar no solo atinge zonas mais oxidadas e gera compostos de nitritos. Os compostos de nitritos são instáveis e rapidamente oxidam-se para a forma de nitrato.

Segundo Mueler & Helsel (1996) as concentrações de nitrato acima de 9mg/L nas águas minerais certamente significam que existe influência antrópica. Mesmo em casos com concentrações abaixo deste valor podem também estar relacionados com atividade humana.

De acordo com a Resolução de Diretoria Colegiada 274 (BRASIL 2005), o padrão de potabilidade de nitrato nas águas minerais para consumo humano é de 50mg/L  $\text{NO}_3^-$ - $\text{NO}_3^-$ . Através da Portaria 2914/2011 do Ministério da Saúde, para as águas minerais brasileiras envasadas, o nitrogênio na forma de nitrato tem padrão de potabilidade com valor máximo permitido de 10mg/L (CETESB 2014).

### *5.3.1. Concentrações de nitrato em águas brasileiras e estrangeiras*

Para identificar águas minerais com influência antrópica, foram selecionadas do banco de dados, anexos **8.1** e **8.2**, as análises das águas com concentrações de nitrato acima de 9mg/L (tabela **5.10**).

Nas águas minerais do Brasil, foram detectadas 40 análises com nitratos acima do valor estipulado como certeza de influência antrópica, o que equivale a 10 % das análises distintas balanceadas recentes (anexo **8.1**). Apenas a região Norte não possui valores de nitrato acima ou igual a 9mg/L. As demais regiões brasileiras possuem incidências na faixa de 6,9 % a 11,1 % de frequência regionais de análises com valores de nitrato acima ou igual ao estudo. Em ordem decrescente de frequências regionais tem-se as regiões Sul (11,1 %), Nordeste (10,8 %), Sudeste (10,2 %) e Centro-oeste (6,9 %).

Nas águas minerais estrangeiras, apenas os países europeus reportaram 20 análises com valores de nitrato acima de 9 mg/L, equivalendo 9,6 % de todas as 208 análises estrangeiras de fontes distintas mais recentes do banco de dados (anexo 8.2) e 10,5% de todas as análises europeias de fontes distintas (190 análises). Alemanha, Áustria, Bélgica, Portugal e Sérvia não relataram valores de nitrato acima ou igual a 9mg/L. República Tcheca possui uma análise, entre três, com 14 mg/L de nitrato. Apenas em uma fonte francesa foi reportada valor de nitrato acima de 9 mg/L. Em ordem decrescente de frequência por nacionalidade, encontram-se Inglaterra (21,4%), Itália (16,7%) e Espanha (9,8%) com os maiores índices de incidência de nitrato nas águas minerais.

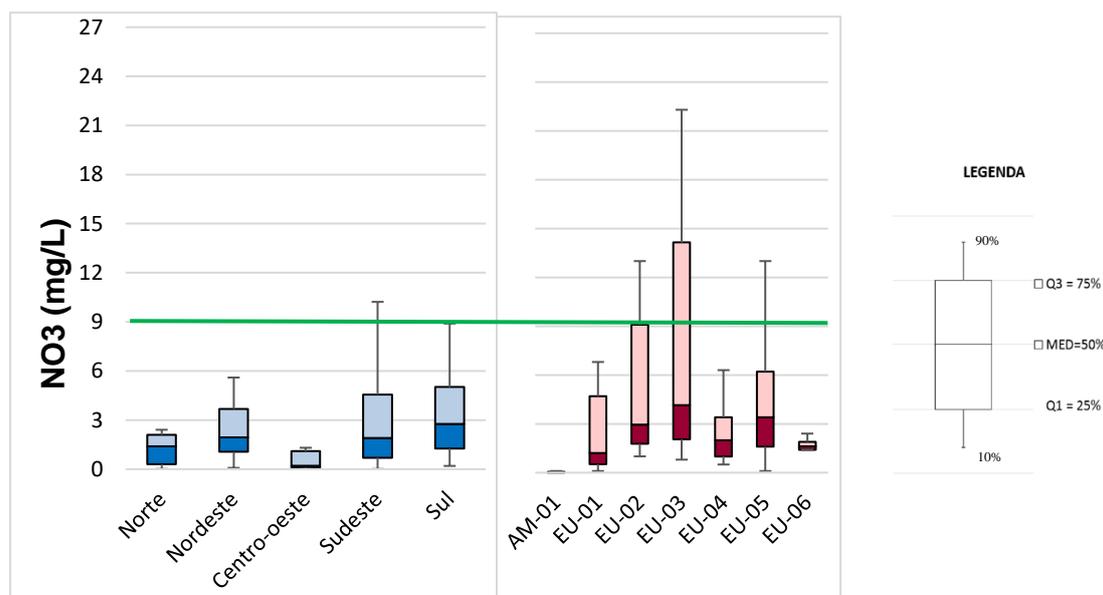
**Tabela 5.10:** Análises de águas minerais recentes de fontes brasileiras distintas.

Ano	Cidade	UF	pH	STD mg/l	NO3 mg/l	Ano	País	pH	STD mg/l	NO3 mg/l
1997	Porto Alegre	RS	5,66	144,0	57,05	-	Itália	5,73	644	33,00
2001	Parnamirim	RN	4,89	117,52	50,40	-	Inglaterra	7,1	360	31,00
1999	Boituva	SP	4,31	91,11	49,34	-	Itália	7,2	630,4	29,80
1999	Alm. Tamandaré	PR	6,3	263,09	39,70	-	Itália	7,63	639	25,70
1999	Piracicaba	SP	4,0	56,76	33,46	-	Itália	7,12	1881	23,00
1998	Itaquaquecetuba	SP	5,2	87,77	31,19	-	Espanha	-	184,5	22,30
	Itaperuna	RJ	5,6	230,0	25,02	-	Inglaterra	7,5	371	21,00
2010	Passa Quatro	MG	5,75	97,19	24,18	2000	Espanha	8,2	120	20,90
2009	Piracicaba	SP	4,73	44,48	22,82	2004	Itália	7,2	184	19,20
2004	Campo Grande	MS	6,56	142,82	21,60	-	França	5,46	475	18,00
2010	Serra Negra	SP	6,99	152,64	20,36	-	Itália	7,42	426,5	18,00
1960	Teófilo Otoni	MG	6,2	238,0	20,25	-	Itália	7,8	197,5	17,55
2009	Missal	PR	6,83	189,28	20,14	-	Itália	6,56	841,8	15,00
2006	Caconde	SP	6,1	93,54	19,30	1997	Espanha	-	587	14,90
2005	Missal	PR	6,61	161,62	18,60	-	República Tcheca	-	571	14,00
2010	São Cristóvão	SE	4,04	90,13	18,32	1995	Espanha	-	595	13,90
2007	Poá	SP	4,96	55,41	18,00	-	Inglaterra	7,7	226	13,00
2012	São Paulo	SP	5,33	80,54	17,47	-	Itália	7,7	616	13,00
2009	Barra de Guabiraba	PE	4,96	63,04	16,26	2006	Itália	7,4	690	9,90
2009	Serra Negra	SP	5,72	57,52	14,97	2005	Itália	7,7	204	9,30
1997	Armazém	SC	6,45	72,0	14,88					
2013	Itu	SP	6,93	239,39	14,22					
2001	Mococa	SP	6,32	104,18	14,10					
2009	São Paulo	SP	5,21	71,97	13,98					
2007	Itu	SP	6,04	94,57	13,70					
1997	Fortaleza	CE	4,96	160,2	13,38					
1985	Parnamirim	RN	5,3	49,0	12,45					
1997	Águas Lindóia	SP	5,03	97,2	12,03					
2007	Domingos Martins	ES	5,4	47,32	12,00					
1991	Serra Negra	SP	5,5	52,0	11,81					
2009	Dias Dávila	BA	4,33	50,24	10,68					
1999	Elias Fausto	SP	5,19	39,69	10,65					
2000	Lambari	MG	4,7	45,0	10,22					
2008	Passo do Lumiar	MA	4,23	35,31	10,20					
2010	Paty do Alferes	RJ	5,53	121,68	9,80					
2012	Bragança Paulista	SP	6,34	86,53	9,59					
2003	Três Lagoas	MS	5,7	47,74	9,50					
2001	Jaguariúna	SP	6,02	79,95	9,40					
2000	Tanabi	SP	7,57	183,64	9,32					
	Palmares Pta	SP	5,83	53,71	9,20					

Na tabela 5.10, observa-se que as águas brasileiras com conteúdo de nitrato acima de 9 mg/L apresentam valores de pH e sólidos dissolvidos mais baixos do que as águas estrangeiras. Segundo Bertolo *et al.* (2007), águas minerais com baixo pH e baixo conteúdo mineral representam aquíferos mais vulneráveis à contaminação. O que leva a acreditar em três possibilidades: (1) esta conclusão não se aplica ao cenário europeu; (2) o cenário europeu apresentaria nível maior de concentração de nitrato caso os valores de pH e sólidos totais fossem mais baixos; ou (3) a razão de nitrato e sólidos dissolvidos das águas brasileiras

chegam a ser aproximadamente 17 vezes maiores que as águas europeias, e a razão da água mineral brasileira de maior quantidade de nitrato supera em 3,4 vezes a razão entre nitrato e sólidos dissolvidos da água mineral estrangeira, o que aplicaria a observação dos autores.

Na figura 5.8 estão relacionadas as análises estatísticas das concentrações de nitrato nas águas minerais brasileiras e estrangeiras. Nota-se que no Brasil a grande maioria das águas minerais possui valor de nitrato abaixo de 9 mg/L. As águas minerais espanholas possuem mais análises com nitrato acima do índice de certeza, seguidas Inglaterra e Itália.



**Figura 5.8:** Quantidade de ânions em águas minerais brasileiras (azul) e **estrangeiras** (vermelha).

Grupos: AM-01 – Canadá; EU-01 – Alemanha, Áustria, Bélgica e República Tcheca; EU-02 – Reino Unido; EU-03 – Espanha; EU-04 – França; EU-05 – Itália; EU-06 – Portugal. Linha verde representa o valor de certeza de influência antrópica definido por Mueller & Helsel (1996).

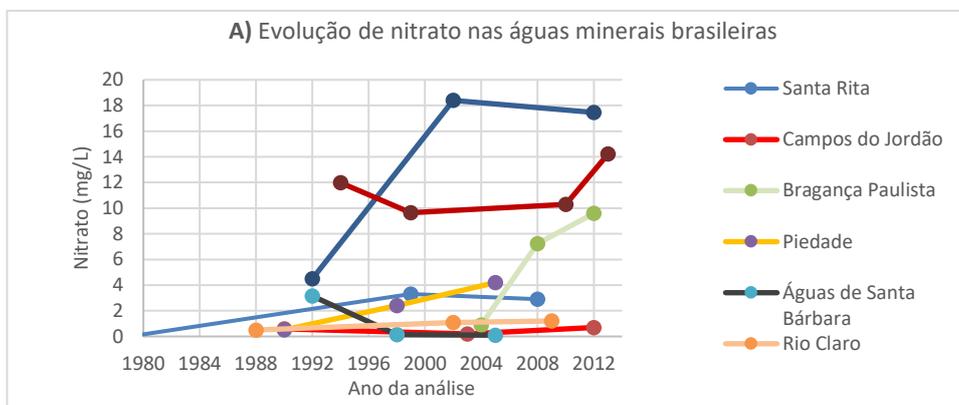
### 5.3.2. Evolução das concentrações de nitrato em algumas fontes brasileiras

A cada ano, o crescimento populacional vem aumentando em ritmo acelerado e as zonas urbanas se expandindo. Deste modo, as fontes de águas minerais ficam cada vez mais perto das zonas impactadas por atividades humanas.

Com o uso da base de dados do anexo 8.3, foram selecionadas análises de águas minerais brasileiras de mesma fonte com diferentes análises realizadas em espaço de tempo igual ou maior a três anos, para verificar a evolução de nitrato nas águas minerais. Oito fontes distintas possuem análises realizadas em anos diferentes, sendo uma do estado da Paraíba, município de Santa Rita, e as demais do estado de São Paulo.

Em geral, as águas minerais brasileiras têm uma tendência em aumentar a quantidade de nitrato, principalmente as fontes localizadas nos municípios do interior paulista.

A fonte situada no município de Itu, passou 10 anos (1999 a 2009) com nível aproximadamente constante de nitrato ( $\approx 10$  mg/L), de 2009 para 2013 o aumento de nitrato subiu numa taxa de 1 mg/L por ano, atingindo  $\approx 14$  mg/L, como pode ser observado no gráfico da figura 5.9. De 2005 a 2013, a zona urbana de Itu cresceu exponencialmente, ocupando zonas rurais e aproximando-se da fonte de água mineral. Na figura 5.10 pode-se observar esse aumento significativo da zona urbana nas proximidades da fonte.



**Figura 5.9:** Gráficos de evolução de nitrato por ano de análise das fontes brasileiras.



**Figura 5.10:** Fonte no município de Itu. Imagem por satélite do município em 2005 (moldura vermelha) e 2013 (moldura verde). Retirado do banco de imagens históricas do Google Earth (2014).

Seguindo a linha de tendência e observando o intenso crescimento populacional, em 2017 a água mineral da fonte de Itu terá superado o nível de nitrato da fonte situada na capital de São Paulo (com  $\approx 17$  mg/L na última análise realizada em 2012).

## 5.4. Estudo hidrogeoquímico realizado em algumas águas minerais mundiais.

### 5.4.1. Apresentação de dados analíticos, hidroquímicos e geológicos de algumas fontes de águas minerais mundiais

Foram selecionadas 30 análises de águas minerais, sendo 18 de fontes brasileiras e 12 de fontes estrangeiras. As fontes brasileiras estão distribuídas, nos estados do Pará (2), Alagoas (1), Bahia (2), Mato Grosso (2), Minas Gerais (1), São Paulo (8), Rio Grande do Sul (1) e Santa Catarina (1). As fontes estrangeiras escolhidas situam-se na Argentina (1), Espanha (2), França (4), Itália (1), Portugal (3) e Reino Unido (1). As análises químicas e os dados para a modelagem hidroquímica das águas minerais brasileiras estão organizadas nas tabelas 5.11 e 5.12, respectivamente, e nas tabelas 5.13 e 5.14 encontram-se os dados analíticos químicos e hidroquímicos calculados das águas minerais estrangeiras.

Foi utilizado o *software Aquachem* para a realização do estudo hidroquímico. Para a determinação do índice de saturação, o programa realizou cálculos da concentração molar, atividade iônica e do coeficiente de atividade das espécies químicas de alguns minerais principais. Posteriormente obteve os valores dos índices de saturação de vários minerais com o auxílio do produto da atividade iônica (PAI) dos componentes analisados dividido pela constante de saturação termodinâmica ( $K_{sat}$ ). Para facilitar a leitura e interpretação dos resultados, o programa apresenta os cálculos do índice de saturação (IS) em valores logarítmicos, como na equação [2]:

$$[2] \quad \log IS = \log PAI - \log K_{sat}$$

Dessa equação resulta em três situações:

- $IS > 0$ , supersaturação das espécies químicas, com a possibilidade de formação da fase sólida mineral;
- $IS = 0$ , equilíbrio químico;
- $IS < 0$ , solução insaturada, sem condições de formação da fase sólida mineral;

Os índices de saturação dos minerais barita, anidrita, gipsita, witherita, aragonita, calcita, dolomita, fluorita e halita foram calculados para as águas minerais brasileiras.

No caso das estrangeiras, foram calculados os índices de saturação dos minerais anidrita, gipsita, aragonita, calcita, dolomita, fluorita, halita, calcedônia, quartzo e talco.

Tabela 5.11: Dados químicos analíticos das águas minerais brasileiras.

Parâmetro					Li+	Ba+	Sr++	K+	Na+	Ca++	Mg++	Cl-	F-	SO4--	HCO3-	NO3-	CO3--	Br-	BO3---	PO4---	V	SiO2	T	STD	CE	pH	
Estado	Cidade	Fonte	Tipo de água	Ano	mg/L																			°C	mg/l	uS/cm	0-14
PA	Belém	Nazaré II	Ca-Na-HCO3-NO3	1980	-	-	-	0,271	0,703	0,791	-	-	-	-	2,409	2,326	-	-	-	-	-	-	25,1	14,1	27	4,9	
	Benevides	Belterra	Na-Cl-NO3-SO4	2007	-	0,004	0,002	0,17	1,74	0,15	0,21	1,86	-	1,1	-	1,8	-	0,06	-	-	-	-	28,6	16,4	27,4	4,23	
AL	Rio Largo	Mata Atlântica	Na-Cl	1981	-	-	-	0,326	13,04	0,581	0,997	20,087	-	0,917	5,969	0,184	-	-	-	-	-	-	26	52	100	4,5	
BA	Dias D'Ávila	Camboatá I	Na-Mg-Cl-HCO3	1983	-	-	-	0,577	3,186	0,297	1,215	5,734	-	-	6,49	-	-	-	-	-	-	600	29	30,1	59,5	5,4	
	Dias D'Ávila	Esmeralda	Na-Cl	2001	-	-	-	0,85	5,35	0,21	0,67	8,79	-	2,1	0,69	1	-	-	0,055	-	-	-	27,5	29,58	53,4	4,52	
MT	Chapada dos Guimarães	Bica das Moças	Na-NO3-HCO3	2003	-	-	0,001	0,2	2,4	0,19	0,01	0,83	0,01	-	2,21	3,6	-	-	0,05	-	-	-	25	9,12	16,7	4,47	
	Dom Aquino	Sítio Regidréa	Na-K-HCO3	2008	-	0,007	-	0,29	0,19	0,02	0,02	0,09	-	-	0,76	0,2	-	-	-	-	-	-	25,8	13,55	6,4	4,88	
MG	São Lourenço	Oriente	Ca-Na-Mg-HCO3	2010	-	0,35	-	30,52	30,17	26,49	11,21	1,38	0,11	2,42	258,88	0,91	-	-	-	-	-	-	21,5	247,91	455	5,45	
SP	Paraguaçu Pta	São Matheus	Ca-Mg-HCO3	1992	-	0,021	0,029	2,399	2,645	17,63	4,317	2,469	-	-	76,223	5,797	-	-	-	-	-	-	25	108	205	6,5	
	Itaquaquecetuba	Santo Eustáquio	Ca-Na-NO3-Cl	1998	-	0,106	0,057	3,697	11,272	10,028	1,21	13,727	0,068	3,58	13,256	31,194	-	0,157	-	-	-	-	21,5	87,77	145	5,2	
	Boituva	Santa Cruz	Na-NO3-Cl	1999	-	0,16	0,025	2	17,33	2,2	1,34	7,81	0,164	0,087	-	49,4	-	0,035	-	-	-	-	22,1	91,11	154	4,31	
	Juquitiba	São Lucia	Na-Ca-HCO3	1999	0,034	-	-	1,98	10,75	6,4	2,27	1,94	0,166	3,93	53,07	0,75	-	-	-	-	-	-	20,5	79,56	106	6,2	
	Mococa	Santa Candida	Ca-Mg-Na-HCO3-NO3	2001	-	0,112	0,056	4,4	4,9	8,15	2,88	0,86	0,12	0,3	43,23	14,1	-	-	-	-	-	-	23,1	104,18	99,2	6,32	
	Poá	Áurea	Na-Ca-NO3-Cl	2007	-	0,073	0,023	2,64	7,88	2,8	1,54	9,87	0,03	1,3	4,96	18	-	-	-	-	-	-	21,5	55,41	89,7	4,96	
	Bragança Paulista	Reobote	Ca-Na-HCO3	2008	0,042	-	-	2,853	7,32	8,47	1,443	1,69	0,25	7,86	41,51	7,24	-	-	-	0,1	-	-	22,2	81,62	63,9	6,34	
	São Simão	Santa Rita I	Na-Ca-HCO3	2012	-	-	0,213	0,65	20,7	5,44	1,26	0,08	0,06	0,17	73,88	0,06	2,31	-	-	-	0,013	-	26,5	84,34	120,2	8,75	
RS	Porto Alegre	Nova	Na-Ca-NO3-HCO3	1997	-	-	-	3,75	20	11,44	4,46	11,93	0,23	0,6	38,09	57,05	-	-	-	-	-	18,6	22,8	144	295	5,66	
SC	Sombrio	Furnas	Na-Cl-HCO3	2004	0,038	0,059	0,586	0,81	139	11,55	2,06	122,8	0,35	39,5	152,41	0,5	-	0,42	0,548	-	-	-	22,4	411,66	726	7,55	

**Tabela 5.12:** Índices de saturação calculados a partir das análises químicas das águas minerais brasileiras.

Estado	Cidade	Fonte	Tipo de água	Ano	Ionic Strength	Barita	Anidrita	Gipsita	Witherite	Aragonita	Calcita	Dolomita	Fluorita	Halita
						BaSO <sub>4</sub>	CaSO <sub>4</sub>	CaSO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O	BaCO <sub>3</sub>	CaCO <sub>3</sub>	CaCO <sub>3</sub>	CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CaF <sub>2</sub>	NaCl
PA	Belém	Nazaré II	Ca-Na-HCO <sub>3</sub> -NO <sub>3</sub>	1980	1,74E-04	-	-	-	-	-6,11	-5,97	-	-	-
	Benevides	Belterra	Na-Cl-NO <sub>3</sub> -SO <sub>4</sub>	2007	2,08E-04	-2,62	-6,05	-5,85	-	-	-	-	-	-10,01
AL	Rio Largo	Mata Atlântica	Na-Cl	1981	7,88E-04	-	-5,61	-5,40	-	-6,27	-6,13	-11,67	-	-8,10
BA	Dias D'Ávila	Camboatá I	Na-Mg-Cl-HCO <sub>3</sub>	1983	3,29E-04	-	-	-	-	-5,67	-5,53	-10,05	-	-9,26
	Dias D'Ávila	Esmeralda	Na-Cl	2001	4,32E-04	-	-5,66	-5,45	-	-7,15	-7,01	-13,15	-	-8,85
MT	Chapada dos Guimarães	Bica das Moças	Na-NO <sub>3</sub> -HCO <sub>3</sub>	2003	2,58E-04	-	-	-	-	-7,05	-6,90	-14,73	-7,37	-10,21
	Dom Aquino	Sítio Regidréa	Na-K-HCO <sub>3</sub>	2008	3,83E-05	-	-	-	-8,79	-8,02	-7,87	-15,39	-	-12,27
MG	São Lourenço	Oriente	Ca-Na-Mg-HCO <sub>3</sub>	2010	5,43E-03	-0,50	-3,77	-3,53	-4,49	-2,33	-2,19	-4,44	-3,26	-8,93
SP	Paraguaçu Pta	São Matheus	Ca-Mg-HCO <sub>3</sub>	1992	2,18E-03	-	-	-	-5,10	-1,87	-1,73	-3,72	-	-9,72
	Itaquaquecetuba	Santo Eustáquio	Ca-Na-NO <sub>3</sub> -Cl	1998	1,21E-03	-0,72	-3,89	-3,65	-6,48	-4,22	-4,07	-8,76	-4,00	-8,34
	Boituva	Santa Cruz	Na-NO <sub>3</sub> -Cl	1999	2,53E-03	-2,16	-6,15	-5,92	-	-	-	-	-3,95	-8,40
	Juquitiba	São Lucia	Na-Ca-HCO <sub>3</sub>	1999	1,33E-03	-	-4,00	-3,77	-	-2,81	-2,67	-5,49	-3,38	-9,20
	Mococa	Santa Candida	Ca-Mg-Na-HCO <sub>3</sub> -NO <sub>3</sub>	2001	1,68E-03	-1,77	-5,02	-4,80	-4,80	-2,65	-2,50	-5,13	-3,60	-9,90
	Poá	Áurea	Na-Ca-NO <sub>3</sub> -Cl	2007	1,33E-03	-1,27	-4,83	-4,59	-7,23	-5,37	-5,22	-10,39	-5,24	-8,63
	Bragança Paulista	Reobote	Ca-Na-HCO <sub>3</sub>	2008	1,52E-03	-	-3,58	-3,35	-	-2,64	-2,49	-5,44	-2,93	-9,43
	São Simão	Santa Rita I	Na-Ca-HCO <sub>3</sub>	2012	1,50E-03	-	-5,44	-5,22	-	-0,13	0,01	-0,24	-4,43	-10,32
RS	Porto Alegre	Nova	Na-Ca-NO <sub>3</sub> -HCO <sub>3</sub>	1997	3,95E-03	-	-4,66	-4,43	-	-3,26	-3,12	-6,32	-2,94	-8,17
SC	Sombrio	Furnas	Na-Cl-HCO <sub>3</sub>	2004	7,54E-03	-0,12	-2,93	-2,70	-3,45	-0,85	-0,70	-1,84	-2,65	-6,33

Legenda do índice de saturação: **Insaturado** - **Saturado** - Supersaturado

**Tabela 5.13:** Dados químicos analíticos das águas minerais estrangeiras.

País	Marca	Ano	Tipo de água	T °C	STD mg/l	C.E. uS/cm	pH -	mg/l										
								K+	Na+	Ca++	Mg++	Sr++	Cl-	F-	HCO3-	NO3-	SO4--	SiO2
Argentina	Villavicencio	2006	Na-Mg-HCO3-SO4	-	-	-	-	5,20	128	39,2	40,8	-	27,6	1,18	384	-	148	22,3
Espanha	Font Vella	1995	Ca-Mg-HCO3	-	192	-	7,62	-	13,1	40,9	7,80	-	10,9	-	153	-	13,8	-
Espanha	Fontdor	2000	Ca-HCO3	-	120	-	8,20	1,60	8,30	24,0	3,90	-	4,60	0,20	62,2	20,9	14,8	14,2
França	Badoit	-	Ca-Na-Mg-HCO3	-	1200	-	6,00	10,0	165	190	85,0	-	44,0	1,20	1300	-	38,0	35,0
França	Evian	-	Ca-Mg-HCO3	-	309	-	7,20	1,00	5,00	78,0	24,0	-	4,50	-	357	3,80	10,0	13,5
França	Pioule	-	Ca-HCO3-SO4	-	647	-	7,30	1,10	33,5	141	11,4	-	38,0	-	351	-	118	37,0
França	Volvic	-	Mg-Ca-Na-HCO3-Cl	-	130	-	7,00	6,20	11,6	11,5	8,00	-	13,5	-	71,0	6,30	8,10	31,7
Itália	S. Pelegrino	2011	Ca-Mg-SO4-HCO3	22,2	915	1125	-	2,20	33,3	174	51,4	2,80	52,0	0,50	245	2,60	430	7,10
Portugal	Luso	2013	Na-Mg-Cl-HCO3	-	47	-	5,70	0,84	6,90	0,75	1,63	-	9,30	0,08	11,0	1,62	1,43	13,1
Portugal	Pedras Salgadas	1991	Na-Ca-HCO3	-	2878	-	6,20	-	533	174	-	-	-	2,50	2003	-	-	71,4
Portugal	Serra da Estrela	2000	Na-Ca-Cl-HCO3	-	43	-	6,20	-	5,50	2,71	-	-	7,90	-	8,70	-	-	-
Reino Unido	Buxton	-	Ca-Mg-HCO3	-	280	-	7,40	1,00	24,0	55,0	19,0	-	37,0	-	248	-	13,0	-

**Tabela 5.14:** Índices de saturação calculados a partir das análises químicas das águas minerais estrangeiras.

País	Marca	Ano	Tipo de água	Anidrita	Gipsita	Aragonita	Calcita	Dolomita	Fluorita	Halita	Calcedônia	Quartzo	Talco
				CaSO4	CaSO4.2h2O	CaCO3	CaCO3	CaMgCO3	CaF2	NaCl	SiO2	SiO2	SI (Talco)
Argentina	Villavicencio	2006	Na-Mg-HCO3-SO4	-2,01	-1,77	-0,59	-0,45	-0,59	-1,17	-7,04	0,18	0,63	-2,78
Espanha	Font Vella	1995	Ca-Mg-HCO3	-2,81	-2,57	-0,22	-0,07	-0,58	-	-8,39	-	-	-
Espanha	Fontdor	2000	Ca-HCO3	-2,95	-2,72	-0,25	-0,10	-0,70	-2,70	-8,95	-0,02	0,42	0,94
França	Badoit	-	Ca-Na-Mg-HCO3	-2,14	-1,90	-0,48	-0,33	-0,72	-0,63	-6,76	0,38	0,83	-7,23
França	Evian	-	Ca-Mg-HCO3	-2,80	-2,56	-0,05	0,09	-0,04	-	-9,22	-0,04	0,41	-2,94
França	Pioule	-	Ca-HCO3-SO4	-1,57	-1,33	0,23	0,38	-0,05	-	-7,48	0,40	0,85	-1,73
França	Volvic	-	Mg-Ca-Na-HCO3-Cl	-3,51	-3,27	-1,68	-1,53	-2,94	-	-8,34	0,33	0,78	-3,85
Itália	S. Pelegrino	2011	Ca-Mg-SO4-HCO3	-1,06	-0,83	-0,20	-0,05	-0,32	-1,41	-7,37	-0,34	0,10	-4,44
Portugal	Luso	2013	Na-Mg-Cl-HCO3	-5,32	-5,08	-4,90	-4,75	-8,89	-4,90	-8,70	-0,05	0,39	-15,10
Portugal	Pedras Salgadas	1991	Na-Ca-HCO3	-	-	-0,16	-0,01	-	0,00	-	0,69	1,14	-
Portugal	Serra da Estrela	2000	Na-Ca-Cl-HCO3	-	-	-3,94	-3,79	-	-	-8,86	-	-	-
Reino Unido	Buxton	-	Ca-Mg-HCO3	-2,79	-2,55	-0,14	0,00	-0,17	-	-7,61	-	-	-

Legenda do índice de saturação: **Insaturado** - **Saturado** - Supersaturado

Para dedução da rocha fonte dos principais constituintes das águas minerais, foram realizadas razões químicas (unidade em meq/L para íons, em mmol/L para sílica e mg/L para sólidos totais dissolvidos) através do resumo esquemático na tabela 5.15 traduzido de Hounslow (1995). No anexo 8.5, encontram-se as tabelas com os resultados e conclusões das fontes de águas minerais brasileiras e estrangeiras.

**Tabela 5.15:** Dedução da rocha fonte utilizando valores das razões químicas dos constituintes das águas minerais. Traduzido e adaptado de Hounslow (1995).

Parâmetro	Valor de Atenção	Conclusão
SiO <sub>2</sub> (mmol/l)	> 0.5	Vidro vulcânico ou possivelmente águas hidrotermais
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /SiO <sub>2</sub>	>10	Intemperismo carbonário
	>5 e <10	Ambos
	<5	Intemperismo silicático
SiO <sub>2</sub> /(Na+K-Cl)	<1	Troca de cátion
	>1 e <2	Intemperismo de albita
	>2	Minerais ferromagnesianos
(Na+K-Cl)/(Na+K-Cl+Ca)	> 0.2 e < 0.8	Possível intemperismo de plagioclásio
	< 0.2 ou > 0.8	Improável intemperismo de plagioclásio
(Na)/(Na+Cl)	>0.5	Fonte de sódio diferente de halita --- albita ou troca iônica
	=0.5	Dissolução de halita
	<0.5, STD >500	Abrandamento reverso, água do mar
	<0.5, STD <500 e >50	Erro de análise
	<0.5, STD <50	Água da chuva
Mg/(Ca+Mg)	= 0.5 e HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /Si >10	Intemperismo dolomítico
	<0.5	Intemperismo de calcário-dolomítico
	>0.5	Dissolução de dolomita, ou precipitação de calcita ou água marinha
	<0.5 e HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /Si <5	Minerais ferromagnesianos
	>0.5	Intemperismo granítico
Ca/(Ca+SO <sub>4</sub> )	=0.5	Dissolução de gipsita
	<0.5, e pH <5.5	Oxidação de pirita
	<0.5, e pH neutro	Remoção de cálcio por troca iônica ou precipitação de calcita
	>0.5	Fonte de cálcio diferente de gipsita ---carbonatos ou silicatos
	>0.2 e <0,8	Dedolomitização
STD	>500	Intemperismo de carbonatos ou salmoura ou água do mar
	<500	Intemperismo silicático
Cl-/Soma Ânions	>0.8 e STD>500	Água do mar, salmoura ou evaporito
	>0.8 and STD<100	Água da chuva
	<0.8	Intemperismo de rocha
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /Soma Ânions	>0.8	Intemperismo de silicato ou carbonato
	< 0,8 sulfatoalto	Dissolução de gipsita
	<0.8 sulfato baixo	Água marinha ou salmoura

Nos próprios rótulos das águas minerais envasadas encontram-se as localizações das fontes. Nos casos em que não foram relatadas as localizações, fez-se a busca nos sites das marcas das respectivas águas minerais.

A litologia superficial descrita para cada fonte foi retirada dos mapas geológicos disponíveis na internet e na mapoteca do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo. As informações litológicas brasileiras e estrangeiras foram retiradas das legendas oficiais dos mapas digitais disponíveis nos sites GEOBANK (Cartas Geológicas do Brasil ao milionésimo) e *OneGeology (para as águas europeias)*, e *georreferenciamento* do mapa geológico Sul-ameicano da CPRM e DNPM (para a fonte da Argentina). Os mapas geológicos brasileiros e estrangeiros encontram-se nos anexos 8.6 e 8.7, respectivamente.

#### 5.4.2. Estudo das fontes de águas minerais brasileiras

##### ➤ *Região Norte*

As fontes selecionadas da região Norte foram Nazaré II e Belterra, localizadas em Belém e Benevides. De acordo com as análises químicas da tabela 5.11, ambas as águas possuem baixas quantidades de sólidos totais dissolvidos e pH ácido (4,9 e 4,3, respectivos).

A análise da água da **fonte Nazaré II**, de 1980, relata uma água do tipo Ca-Na-HCO<sub>3</sub>-NO<sub>3</sub>, com índices de saturação negativos para os minerais aragonita e calcita, indicando que o sistema recebe contribuição da dissolução de carbonatos de cálcio. Comparando a tabela 5.12 com a dedução da rocha fonte do anexo 8.5, nota-se que a ausência de cloreto e baixos valores de STD demonstram uma água com características meteóricas, como ocorre em aquíferos rasos. A fonte de sódio é ocasionada pelo intemperismo de argilominerais ou troca iônica. Os dados litológicos superficiais do mapa geológico, no anexo 8.6, apresentam rochas sedimentares arenosas-argilosas e arenosas a areno-conglomeráticas, com proximidade de zonas estuarinas, ricas em carbonatos. A contribuição de nitrato (2,33 mg/L) pode estar relacionada com a proximidade de zonas com decomposição orgânica natural dos estuários. Portanto, as informações hidrogeoquímicas concordam com a litologia superficial, confirmando ser um aquífero poroso raso.

A análise da água da **fonte Belterra**, de 2007, relata uma água do tipo Na-Cl-NO<sub>3</sub>-SO<sub>4</sub>, com índices de saturação negativos para os minerais barita, anidrita, gipsita e halita, indicando que o sistema recebe contribuição da dissolução de sulfatos e água marinha. Comparando a tabela 5.12 com a dedução da rocha fonte do anexo 8.5, nota-se que as fontes de sulfatos podem estar relacionadas com a oxidação de pirita e dissolução de anidrita, gipsita e barita. Possivelmente, a contribuição de cloretos na água mineral provém do intemperismo de rochas. Apesar de ter dissolução de halita, a maior contribuição de sódio origina-se de argilominerais e trocas iônicas. Os dados litológicos superficiais do mapa geológico, no anexo 8.6, apresentam rochas sedimentares de arenitos conglomeráticos ferruginosos, as vezes com icnofósseis de ambiente fluvial e estuarino. A contribuição de nitrato (1,8 mg/L) pode estar relacionada com a proximidade de zonas com decomposição orgânica natural dos estuários. Portanto as informações hidrogeoquímicas concordam com a litologia superficial, confirmando ser um aquífero poroso raso.

##### ➤ *Região Nordeste*

As fontes selecionadas da região Nordeste foram Mata Atlântica, Camboatá I, e Esmeralda. A primeira localiza-se em Rio Largo (AL) e as demais em Dias D'Ávila (BA). De acordo com as análises químicas da tabela 5.11, As águas possuem baixas quantidades de sólidos totais dissolvidos e pH ácido.

A análise da água da **fonte Mata Atlântica**, de 1981, relata uma água do tipo Na-Cl, com índices de saturação negativos para os minerais anidrita, gipsita, aragonita, calcita, dolomita e halita, indicando que o sistema recebe contribuição da dissolução de sulfatos, carbonatos e cloretos. Comparando a tabela 5.12 com a dedução da rocha fonte do anexo 8.5, nota-se que as fontes de sulfato podem estar relacionadas com a dissolução de anidrita e gipsita. Apesar das fontes de cloretos originarem-se através da dissolução de halita, esta não é a mesma rocha-fonte de sódio. A maior contribuição de sódio para o sistema provém de intemperismo de argilominerais, albita e trocas iônicas. Os dados litológicos superficiais do mapa geológico (anexo 8.6) apresentam rochas sedimentares de arenito conglomerático com matriz caulínica, ricos em seixos e grânulos de quartzo e/ou feldspato com intercalações de argilito a arenito caulínico, arenito ferruginoso e argiloso friável e diamictito. Portanto, a água subterrânea retira o sódio dos feldspatos resultando no excesso de aluminossilicatos, como caulinita. Assim, as informações hidrogeoquímicas concordam com a litologia superficial, confirmando ser um aquífero poroso raso.

A análise da água da **fonte Camboatá I**, de 1983, relata uma água do tipo Na-Mg-Cl-HCO<sub>3</sub>, com índices de saturação negativos para os minerais aragonita, calcita, dolomita e halita, indicando que o sistema recebe contribuição da dissolução de carbonatos e cloretos. Comparando a tabela 5.12 com a dedução da rocha fonte do anexo 8.5, nota-se que as fontes de magnésio podem estar relacionadas com minerais ferromagnesianos. Apesar das fontes de cloretos originarem-se através da dissolução de halita, esta não é a mesma rocha-fonte de sódio. A relação entre STD, Na<sup>+</sup> e Cl<sup>-</sup> indica água mineral de origem meteórica, correspondendo a aquíferos rasos. A quantidade de 600mg/L de sílica (9,9mmol/L) indica águas hidrotermais, confirmando com a temperatura de 29°C reportada no rótulo da água mineral. Os dados litológicos superficiais do mapa geológico (anexo 8.6) apresentam rochas sedimentares da Formação Marisal, com mineralogia resumida em subarcoseana, calcário e silexito, e finas camadas de óxidos. Portanto, a água subterrânea retira o sódio das camadas subarcoseanas, o alto valor de sílica é ocasionado pela quantidade de sílex e os altos valores de magnésio é explicado pelas finas camadas de óxidos. Deste modo, as informações hidrogeoquímicas concordam com a litologia superficial, confirmando ser um aquífero poroso raso.

A análise da água da **fonte Esmeralda**, de 2001, relata uma água do tipo Na-Cl, com índices de saturação negativos para os minerais anidrita, gipsita, aragonita, calcita, dolomita e halita, indicando que o sistema recebe contribuição da dissolução de sulfatos, carbonatos e cloretos. Comparando a tabela 5.12 com a dedução da rocha fonte do anexo 8.5, nota-se que as fontes de sulfato podem estar relacionadas com a oxidação de pirita e dissolução de anidrita e gipsita. A relação entre STD, Na<sup>+</sup> e Cl<sup>-</sup> indica água mineral de origem meteórica, correspondendo a aquíferos rasos. Os dados litológicos superficiais do mapa geológico

(Anexo 8.6) apresentam rochas sedimentares da Formação Marisal, com mineralogia resumida em subarcoseana, calcário e sillexito, e finas camadas de óxidos. Portanto, a água subterrânea retira sódio das camadas subarcoseanas. As finas camadas de óxidos podem ser explicadas pela oxidação de pirita, contribuindo com íons de sulfato na água mineral. Assim sendo, as informações hidrogeoquímicas coincide com a litologia superficial, confirmando ser um aquífero poroso raso.

➤ *Região Centro-oeste*

As fontes selecionadas da região Centro-oeste foram Bica das Moças e Sítio Regidrêa. A primeira localiza-se na Chapada dos Guimarães e a segunda em Dom Aquino, ambas em Mato Grosso. De acordo com as análises químicas da tabela 5.11, As águas possuem baixíssimas quantidades de sólidos totais dissolvidos (9,12 mg/L e 13,55 mg/L) e pH ácido.

A análise da água da **fonte Bica das Moças**, de 2003, relata uma água do tipo Na-NO<sub>3</sub>-HCO<sub>3</sub>, com índices de saturação negativos para os minerais aragonita, calcita, dolomita, fluorita e halita, indicando que o sistema recebe contribuição da dissolução de carbonatos e fluoretos. Comparando a tabela 5.12 com a dedução da rocha fonte do anexo 8.5, ressalta-se que a fonte de sódio pode estar relacionada com intemperismo de albita e troca iônica, formando aluminossilicatos. As quantidades de fluoreto (0,01 mg/L), borato (0,004 mg/L) e estrôncio (0,001 mg/L) são baixíssimas, o que dificulta a dedução de suas fontes potenciais. A fonte de cálcio provavelmente está relacionada com a dissolução de calcitas e dolomitas, ou de minerais silicáticos diferentes de plagioclásio. Os dados litológicos superficiais do mapa geológico (anexo 8.6) apresentam rochas sedimentares da Formação Furnas, com mineralogia resumida em subarcoseana e arcoseana, caulínica e conglomerado quartzoso. A quantidade de nitrato (3,6 mg/L) pode estar relacionada com fertilizantes, proximidade de zona urbana ou decomposição de matéria orgânica. Assim sendo, os argilominerais podem contribuir com a quantidade de cátions de sódio, potássio e cálcio para o sistema da água mineral, restando nas rochas os aluminossilicatos, no qual coincide com a litologia superficial, caracterizando o aquífero com poroso raso.

A análise da água da **fonte Sítio Regidrêa**, de 2008, relata uma água do tipo Na-K-HCO<sub>3</sub>, com índices de saturação negativos para os minerais witherita, aragonita, calcita, dolomita e halita, indicando que o sistema recebe contribuição da dissolução de carbonatos. Comparando a tabela 5.12 com a dedução da rocha fonte do anexo 8.5, ressalta que a fonte de sódio pode estar relacionada com intemperismo de albita e troca iônica, formando aluminossilicatos. A fonte potencial do cátion de cálcio provavelmente está relacionada com a dissolução de calcitas e dolomitas, ou de minerais silicáticos diferentes de plagioclásio. Os dados litológicos superficiais do mapa geológico (anexo 8.6) apresentam rochas da cobertura sedimentar da Formação Cachoeirinha, com mineralogia resumida em aluminossilicatos e camadas parcialmente lateritizadas. A baixíssima quantidade de sólidos totais dissolvidos

pode ser explicada por rochas pobres nos componentes inorgânicos naturais da água mineral. Assim, o aquífero da fonte encontra-se em zonas mais rasas.

➤ *Região Sudeste*

As fontes selecionadas para a região Sudeste estão localizadas em Minas Gerais e em São Paulo. A fonte Oriente situa-se em São Lourenço (MG). As fontes paulistas são Reobote em Bragança Paulista, São Matheus em Paraguaçu Paulista, Santo Eustáquio em Itaquaquecetuba, Santa Cruz em Boituva, Santa Cândida em Mococa, Áurea em Poá, Santa Rita I em São Simão e Santa Lúcia em Juquitiba.

De acordo com os dados analíticos da tabela 5.11, a análise química da **fonte Oriente**, de 2010, possui valores moderados de sólidos dissolvidos (241 mg/L) e pH levemente ácido (5,45). Comparando a tabela 5.12 com a dedução da rocha fonte no anexo 8.5, tem-se que o intemperismo de rocha silicática é a principal fonte dos constituintes da água mineral. Através da litologia superficial vista no mapa geológico (anexo 8.6), a fonte localiza-se em depósito aluvionar inconsolidado de areia cascalho, silte, argila e turfa. Comparando com as fontes em aquífero poroso raso, a fonte Oriente atinge 10 vezes nos valores de sólidos dissolvidos, o que leva a crer que a fonte mineira é mais profunda, atingindo o embasamento. Pelo mapa geológico do anexo 8.6, o embasamento provavelmente é descrito como gnaiss ortoderivado dos Complexos granito-gnaiss-migmatitos e granulitos. Com esta observação, a litologia descrita concorda com a hidrogeoquímica.

As fontes de São Paulo apresentam valores parecidos de com as demais fontes, exceto a **fonte Santa Rita I**. Para otimizar o trabalho, apenas esta fonte teve interpretação da hidrogeoquímica. De acordo com a tabela 5.11, a análise química da fonte Santa Rita I, de 2012, possui valores 84,3 mg/L de sólidos dissolvidos e atinge um pH básico de 8,75. Segundo a tabela 5.12, a água mineral tem grande potencial para dissolver anidrita, gipsita, fluorita e halita, está próximo ao equilíbrio com dolomita e no estado de equilíbrio com calcita. Utilizando a tabela de dedução da rocha fonte do anexo 8.5, nota-se que as fontes dos constituintes derivam do intemperismo silicático, onde a fonte de cálcio também provém de minerais carbonáticos e sulfatados. Como os carbonatos encontram-se praticamente em equilíbrio, esta fonte não é opção de porta de entrada de cálcio no sistema da água mineral. A litologia vista no mapa geológico (anexo 8.6) descreve rochas da formação Serra Geral, com basalto e basalto-andesito de filiação tholeítica, riolito e riodacito, diabásio, intercalado com camada de arenito e arenito vulcânico. Como o pH é alcalino e a rocha ácida, pode-se deduzir que ou o aquífero possui intercalações carbonáticas significativas não vista na escala do mapa, ou o aquífero desta fonte encontra-se em zona mais profunda, atingindo o aquífero Guarani.

➤ *Região Sul*

As fontes selecionadas para a região Sul foram Furnas, em Sombrio (SC), e Nova, em Porto Alegre (RS). De acordo com a química analítica da tabela 5.14, a fonte catarinense

possui alto valor de sólidos totais dissolvidos (412 mg/L) e pH neutro levemente básico (7,6), enquanto que a água gaúcha possui 144 mg/L de sólidos totais dissolvidos e pH levemente ácido (5,7).

A análise da água da **fonte Furnas**, de 2004, expõe uma água do tipo Na-Cl-HCO<sub>3</sub>, com índices de saturação negativos para todos os minerais estudados, tais como barita, gipsita, anidrita, witherita, aragonita, calcita, dolomita, fluorita e halita, indicando que o sistema recebe contribuição da dissolução de carbonatos, sulfatos, cloretos e fluoretos. Comparando a tabela 5.12 com a dedução da rocha fonte do anexo 8.5, ressalta que a fonte de sódio pode estar relacionada com intemperismo de albita e troca iônica, formando aluminossilicatos. A relação entre os cátions de cálcio e magnésio indicam uma possível dedolomitização. A dissolução de gipsita é uma potencial fonte de sulfatos no sistema. A possível fonte do cátion de cálcio está relacionada com o intemperismo de carbonatos ou de silicatos diferentes de plagioclásio. O ânion brometo está relacionado com a influência da água do mar. Os dados litológicos superficiais, através do mapa geológico no anexo 8.6, são da planície lagunar pleistocênica, resumidamente caracterizada por areia siltico-argilosa, concreções carbonáticas e ferromanganesíferas. A litologia superficial explica parcialmente a hidrogeoquímica encontrada, porém não elucida as altas concentrações de sólidos totais dissolvidos e a quantidade de elementos secundários. A rocha fonte provável para os constituintes lítio, bário, estrôncio, boro e fluoreto provém de rochas ígneas, com esta observação, pode-se deduzir que o aquífero encontra-se na interface do depósito lagunar e o embasamento representado por rochas de diabásio da formação Serra Geral. Assim, o aquífero da fonte Furnas é profundo.

A análise da água da **fonte Nova**, de 1997, exhibe uma água do tipo Na-Ca-NO<sub>3</sub>-HCO<sub>3</sub>, com índices de saturação negativos para gipsita, anidrita, aragonita, calcita, dolomita, fluorita e halita, indicando que o sistema recebe contribuição da dissolução de carbonatos, sulfatos e cloretos. Comparando a tabela 5.14 com o anexo 8.5, ressalta-se que a rocha fonte deduzida através da relação entre os constituintes de magnésio e cálcio, e considerando a razão bicarbonato e sílica, está relacionada com o intemperismo granítico. Nota-se também que a relação entre a sílica e os íons de potássio, sódio e cloreto indica troca cátion-iônica. A dissolução de gipsita é uma potencial fonte de sulfatos no sistema. Os dados litológicos superficiais do mapa geológico (anexo 8.6) indicam ser rochas sienograníticas da litofácies Serra do Herval dentro da suíte intrusiva Dom Feliciano. A litologia superficial explica a hidrogeoquímica encontrada.

#### 5.4.3. Estudo das fontes de águas minerais estrangeiras

##### ➤ *Argentina*

A fonte da água mineral Villavencio está localizada em Mendoza, Argentina. De acordo com as análises químicas da tabela 5.13, a água mineral alta quantidade de bicarbonato (384 mg/L) e sódio (128 mg/L), a soma de todos os íons e a sílica tem-se 796,3 mg/L de sólidos dissolvidos calculados.

A análise, de 2006, relata uma água do tipo Na-Mg-HCO<sub>3</sub>-SO<sub>3</sub>, com índices de saturação negativos para os minerais anidrita, gipsita, fluorita, halita e talco, próximo ao equilíbrio encontra-se os minerais carbonáticos (aragonita, calcita e dolomita), e sobressaturado em sílica, indicando que o sistema recebe contribuição da dissolução de sulfatos, está aproximando da estagnação de carbonatos dissolvidos e precipitação sílica em forma de calcedônia e quartzo. Através da tabela para dedução da rocha fonte, Anexo 8.6, a rocha possui vidro vulcânico ou hidrotermal baseando-se na informação da quantidade de sílica; a fonte de bicarbonatos na água é ocasionada por intemperismo de carbonatos. Para a fonte de sódio é explicada pela troca de cátions. A maior quantidade de magnésio com relação ao cálcio, pode ser explicada pela dissolução de dolomita. De acordo com o mapa do anexo 8.7, retirado do mapa geológico do continente sulamericano, o aquífero encontra-se em seqüências de rochas vulcanossedimentares e vulcânica triássicas. Os dados hidrogeoquímicos estão de acordo parcialmente, como no quesito sílica, mas para poder ser totalmente verdade as rochas clásticas ou vulcânicas devem apresentar níveis dolomíticos significativos.

##### ➤ *Espanha*

As fontes selecionadas da Espanha possuem análises químicas de 1995 e 2000. A análise mais antiga pertence a marca Font Vella, enquanto que a outra pertence a Fontdor.

A análise química da água mineral Font Vella (tabela 5.13) relata pH de 7,52, com 192 mg/L de sólidos totais dissolvidos e tipo de água Ca-Mg-HCO<sub>3</sub>, enquanto que a análise química da Fontdor reporta pH mais alto (8,2) e menor quantidade de sólidos dissolvidos (120 mg/L). A dedução da rocha fonte para a água mineral Font Vella indica intemperismo de carbonato ou silicato (anexo 8.6) confirmando com os índices de saturação dos carbonatos negativos aproximando-se de zero (tabela 5.14) indicando um futuro equilíbrio por conta do excesso destes minerais na rocha. A análise da água mineral Fontdor descreve tipo de água comum Ca-HCO<sub>3</sub>, onde a dedução da rocha-fonte dos constituintes deriva de intemperismo granítico e de carbonatos (anexo 8.6) e através dos índices de saturação nota-se a dissolução de sulfatos, carbonatos próximos ao equilíbrio e precipitação de silicatos (quartzo e talco). Ambas as fontes encontram-se em complexos ígneos compostos por rochas graníticas, monzograníticas (com raros enclaves dioríticos) e dioríticas. Assim, conclui-se que os

aquíferos são fissurais, e possivelmente as rochas dos complexos ígneos possuem carbonatos em sua composição mineralógica.

➤ *França*

Foram selecionadas quatro fontes de águas minerais francesas: Badoit, Evian, Pioule e Volvic, cujas análises químicas encontram-se na tabela 5.13. Notam-se índices de pH neutros nas fontes, com exceção de Badoit (6,0 de pH, levemente ácida), e ordem decrescente de quantidades de sólidos dissolvidos considerando Badoit (1200mg/L), Pioule (647 mg/L), Evian (309 mg/L) e Volvic (130 mg/L).

Para os índices de saturação (tabela 5.14), foi verificado que nas quatro águas minerais ocorre a precipitação de sílica. Na Pioule (Ca-HCO<sub>3</sub>-SO<sub>4</sub>) ocorre a precipitação de calcita, em estado de equilíbrio com os demais carbonatos. A água mineral Evian, de tipo Ca-Mg-HCO<sub>3</sub>, possui condições próximas do equilíbrio com a fase mineral dos carbonatos, assim como a água mineral Badoit, de tipo Ca-Na-Mg-HCO<sub>3</sub>, porém ainda apresenta valores baixos, o que caracteriza um processo de dissolução. As quatro águas minerais estão em estado de dissolução de sulfatos.

Considerando a rocha fonte para a fonte da água mineral **Badoit**, e a abundância de bicarbonato em relação aos demais ânions, é possível verificar a relação com uma fonte rica em cálcio e magnésio, provavelmente devido ao intemperismo do calcário, com significativa composição dolomítica. De acordo com o mapa geológico (anexo 8.7) para a fonte da água mineral Badoit encontra-se no contato entre rochas sedimentares – com argila com lentes de arenito e calcário, e graníticas, onde a captação é realizada através das fraturas presentes. As informações hidrogeoquímicas concordam com a litologia encontrada, onde o calcário pode ser a rocha fonte para os constituintes da água mineral.

Para os resultados de modelagem matemática da água **Pioule**, baseados nas concentrações dos íons em solução, a dedução de rocha para STD alto (647 mg/L) indica intemperismo de carbonatos. A presença do sódio associada à presença de sílica (SiO<sub>2</sub>/K+Na-Cl) provavelmente se associa com a dissolução de albita. A fonte de cálcio está associada à dissolução carbonatos.

O contexto geológico para a fonte da água mineral **Pioule**, compõe-se por calcários margosos e dolomíticos sobre margas e lamitos de baixa permeabilidade. Em comparação com a dedução estimada, há relação das rochas carbonáticas para a fonte do cálcio e STD alto, porém a relação Na e sílica devido intemperismo de albita não apresenta relação clara com o contexto.

Para a água mineral **Evian**, a dedução estimada foi que STD moderada (309 mg/L) indica intemperismo de silicatos. Da relação (SiO<sub>2</sub>/K+Na-Cl) > 1 é estipulado que a origem do sódio esteja associada com a dissolução de albita. Já a relação Ca e Mg indica origem do intemperismo de calcários dolomíticos.

O aquífero da fonte é de caráter confinado em areias de origem glacial confinadas por camadas de argila. Relacionando com a dedução obtida, a falta de maiores informações a respeito da composição dessas rochas torna sua comparação inconclusiva.

A água mineral **Volvic** apresenta composição mais enriquecida em álcalis, sendo do tipo Mg-Ca-Na-HCO<sub>3</sub>-Cl. A fonte de magnésio deriva de minerais ferromagnesianos, já a fonte do cálcio está relacionada com a dissolução de carbonatos e silicatos de cálcio.

A geologia da fonte é representada por uma sequência vulcanossedimentar sobre embasamento de monzogranito, tonalito e granodiorito (composição mais próxima do vértice dos plagioclásios no diagrama de Streckaiser). O aquífero é de caráter sedimentar e a relação de minerais ferromagnesianos provém do intemperismo das rochas vulcânicas e o cálcio dessa associação alcalina.

➤ *Itália*

A água mineral considerada para análise foi a **S. Pellegrino** cuja análise química encontra-se disponível na tabela 5.13, para o ano de 2011. O valor de pH não consta nas informações do rótulo. Sólidos totais dissolvidos estão em concentração de 915 mg/L. O tipo de água é Ca-Mg-SO<sub>4</sub>-HCO<sub>3</sub>.

Os índices de saturação (tabela 5.14) com valores negativos para os minerais sulfatados indicam estarem em fase dissolvida. A concentração de sílica está se deslocando do equilíbrio para a fase de precipitação (0,1), enquanto os minerais carbonosos estão dissolvidos dentro do intervalo de equilíbrio ( $\pm 0,5$ ). O alto valor negativo para a formação de halita (NaCl) dificulta a precipitação desse mineral nesse meio aquoso. A análise apresentou a alta condutividade elétrica (1125 uS/cm).

Através da modelagem matemática para as concentrações dos íons (dedução de rocha fonte – anexo 8.5) o cálcio entra no sistema por conta da dissolução dos sulfatos (gipsita e anidrita). A alta quantidade de sólidos totais dissolvidos indica intemperismo de carbonatos. A relação K+Na-Cl sugere uma fonte com minerais ferromagnesianos. O alto teor de sílica pode estar relacionado com a presença de vidro vulcânico.

Segundo contexto geológico para a fonte da amostra, a região é composta por rochas sedimentares pelito-carbonosas como argilas, margas, dolomitos, carbonatos e arenitos, sobrepostas a uma sequência de rochas vulcânicas.

Conforme as deduções feitas por modelagem matemática, nota-se a influência tanto dos litotipos de origem sedimentar carbonática (dolomitos, carbonatos, margas) para o equilíbrio de minerais carbonáticos e STD, bem como das rochas vulcânicas, enriquecidas em Fe, Mg e vidro vulcânico, dedução concordante com a litologia que consta no mapa do anexo 8.7.

➤ *Portugal*

As amostras de água mineral consideradas referem-se às marcas e análises: Luso (2013), Pedras Salgadas (1991) e Serra da Estrela (2000).

O pH das amostras é levemente ácido, estando entre 5-6.

A fonte da água **Luso** apresenta uma análise química pouco mineralizada com baixa proporção de STD (47 mg/L), onde todos os sais apresentam altos valores negativos. Apenas sílica (calcedônia e quartzo) encontra-se dentro do intervalo de equilíbrio. O tipo da água é Na-Mg-Cl-HCO<sub>3</sub>.

Para dedução da rocha fonte (anexo 8.5) a presença de sílica como fase principal em equilíbrio em contrapartida a fases altamente dissolvidas sugere intemperismo de uma rocha ortossilicática com minerais ferromagnesianos (baixa concentração).

O contexto geológico da fonte é representado por quartzitos da Formação Armoricanos (Ordoviciano), o que condiz com a composição resultante.

A fonte da água **Pedras Salgadas** apresenta alto valor de STD (2878 mg/L), tendo como íons principais sódio, bicarbonato, cálcio e sílica, sendo do tipo Na-Ca-HCO<sub>3</sub>.

Na tabela de índices de saturação (Tabela 5.15) as fases minerais encontram-se em equilíbrio (aragonita, calcita e fluorita) e sílica está em precipitação (calcedônia e quartzo).

A maior proporção de bicarbonato (2003) em relação à de sílica (71,4), e a alta quantidade de STD, sugere uma rocha fonte derivada de intemperismo de carbonatos.

O contexto geológico real da fonte é formado por rochas magmáticas ácidas (granitoides) e rochas metamórficas (xistos), o que torna sua comparação inconclusiva devido à complexidade mineralógica dessas rochas.

Para a análise da água mineral **Serra da Estrela** assemelha-se à composição pouco mineralizada da água Luso, porém sem magnésio, sendo classificada como do tipo Na-Ca-Cl-HCO<sub>3</sub>.

As fases minerais apresentam altos valores negativos, indicando instauração em aragonita, calcita e halita, sem informações a respeito dos demais constituintes.

Pela dedução da rocha fonte (anexo 8.5) o sódio entra no sistema por troca catiônica e o cálcio por dissolução de carbonato. O baixo valor de STD pode ser explicado com intemperismo de silicatos.

Segundo a litologia da superfície vista no mapa geológico de Portugal do anexo 8.7, está relacionada com maciço granítico migmatítico Serra da Estrela. Deste modo, os dados hidrogeológicos estão em acordo com a litologia, correspondendo um aquífero fissural.

➤ *Reino Unido*

Para comparação da análise química de água mineral foi considerada a marca Buxton.

Na análise química da tabela 5.14 constatou-se quantidade moderada de STD (280 mg/L) e como íons principais sódio, cálcio e bicarbonato, sendo do tipo Ca-Mg-HCO<sub>3</sub>. O pH é levemente básico em 7,4.

Aragonita, calcita e dolomita encontram-se em equilíbrio químico, para os índices de saturação da tabela 5.15. Anidrita, gipsita (minerais sulfatados) e halita (cloretado) encontram-se insaturados.

Como dedução geológica, a quantidade moderada de STD indica intemperismo silicático, e a relação dos constituintes Na e K indicam troca catiônica. O cálcio por sua vez, entra no sistema pela dissolução de carbonatos.

A sucessão estratigráfica para a fonte dessa água mineral é dada pela intercalação de arenitos e conglomerados sobre calcário com lentes arenosas e rochas argilosas, sobrepostas a uma sequência de rochas extrusivas máficas (basaltos).

Pela dedução litológica levantada e comparação com a sucessão descrita, propõe-se que o aquífero é de caráter sedimentar, localizado entre as camadas conglomeráticas e calcárias.

## 6. CONCLUSÕES

Considerando as interpretações realizadas nos dados de 408 análises químicas de águas envasadas brasileiras e 211 análises químicas de águas minerais de diversos países, e considerando os objetivos propostos neste trabalho, encontrou-se as seguintes conclusões:

### **1- Quanto a identificação e comparação das composições químicas das águas minerais brasileiras e estrangeiras:**

As águas minerais europeias são as mais mineralizadas. As águas americanas (incluindo o Brasil) e as africanas possuem valores de STD baixos a moderados.

Comparando as regiões brasileiras, as águas minerais do norte e centro-oeste possuem menores valores de pH e sais dissolvidos. Esses valores indicam pouco tempo de interação água e rocha, o que define ser aquíferos rasos. As regiões sul e sudeste apresentam maiores quantidade de sais minerais (valores medianos de 76,1 e 130 mg/L respectivos) e pH na zona da neutralidade (para região sul a mediana atingiu valores de 6,9), com desvios padrões que caracterizam altos valores discrepantes, inviabilizando o uso da média aritmética. O cátion dominante nas águas minerais brasileiras é o sódio, e o ânion varia de região. Na região nordeste tem-se a predominância de água cloretada, nas demais regiões encontram-

se águas bicarbonatadas, em decorrência a influência de rochas marinhas costeiras nas fontes do nordeste e aquíferos rasos e/ou silicáticos nas demais regiões.

Dos países estrangeiros, apenas as fontes europeias obtiveram quantidades significativas de dados para o estudo estatístico. A quantidade alta de bicarbonato é notadamente a que mais influencia os valores de sólidos dissolvidos das águas minerais europeias. Ao contrário das águas brasileiras, o cátion dominante é o cálcio, com bicarbonato e sulfatos como ânions.

## **2- Quanto a avaliação da influência antrópica na composição das águas minerais mundiais, especialmente com relação à ocorrência de nitrato.**

O ânion nitrato não aparece naturalmente em altas concentrações para água subterrânea, porém sua mobilização e aumento de concentração vem sendo associadas a processos de urbanização por contaminação de causa antrópica (Canter, 1996; Bertolo, 2006). Tal contaminação pode ser relacionada a vazamentos de esgoto inapropriado de grandes cidades, fossas sépticas mal vedadas, uso de fertilizantes para agricultura (compostos nitrogenados) e resíduos animais por atividade pecuária em fazendas, por exemplo.

Mueller & Helsel (1996) consideram um limite de concentração de 9mg/L para que a presença do ânion seja considerada uma contaminação de influência antrópica, limite considerado nesse trabalho para interpretação das análises consideradas, em uma avaliação da contaminação por nitrato.

Foram consideradas 408 análises químicas de águas minerais brasileiras, tendo sido verificado que 40 delas (cerca de 10%) apresentam concentrações acima desse valor, portanto contaminadas. Das análises estrangeiras, 20 das 211 marcas consideradas apresentaram valores acima do limite. Pode ser levantado que a mesma proporção foi verificada tanto para o caso brasileiro e estrangeiro.

A contaminação também foi avaliada por evolução temporal, para as fontes com no mínimo três análises de anos diferentes, para 8 fontes brasileiras do banco de dados do anexo 8.3. Notou-se a partir dessa comparação, que as águas de regiões do interior de São Paulo (zonas rurais) têm aumentado as concentrações de nitrato, porém abaixo de 4 mg/L. Para a capital de São Paulo, o nitrato chega a valores de 18 mg/L, com leve decrescência para as análises mais recentes.

Tomando como exemplo a cidade de Itu, de 2005 para 2013 a zona urbana aumentou significativamente, aproximando-se da fonte da água, impactando no aumento das concentrações de nitrato em 4mg/L, o que sugere que tal crescimento urbano tem relação com o aumento verificado para as regiões rurais, até atingir os valores mais elevados para as capitais, onde a cidade encontra-se sobre a sua fonte.

### **3- Quanto a identificação de processos hidrogeoquímicos que expliquem a composição de algumas águas do mundo.**

No presente trabalho foram analisadas um total de 30 fontes distintas, 18 brasileiras e 12 estrangeiras. Para o Brasil houve separação por regiões, e para as análises estrangeiras foram considerados os países Portugal, França, Itália, Espanha, Reino Unido e Argentina.

Os processos hidrogeoquímicos atuantes em cada fonte analisada e sua relação com o intemperismo dos tipos rochosos foram identificados através da interpretação dos índices de saturação, disponíveis nas tabelas 5.13 e 5.15 para as águas brasileiras e estrangeiras, proporção de STD e pela relação de dedução de rocha fonte de Hounslow (1995).

Quando apresentados valores altamente negativos ou menores que -0,5, as fases minerais apresentam-se em dissolução, insaturadas, o que dificulta sua precipitação. Quando em um intervalo de  $\pm 0,5$  as fases encontram-se em equilíbrio na água, correspondendo aos íons de suas fontes. Caso apresentem valores acima de 0,5 há tendência de precipitação das fases minerais e estas são reflexo da composição supersaturada da fonte.

Os processos de troca catiônica foram identificados pela proporção relativa entre cátions com afinidades químicas, dos quais Na, K e Ca são os mais representativos para as análises consideradas.

Para os tipos de aquíferos porosos sedimentares e fraturados rasos, todas as análises de águas apresentaram baixa taxa de mineralização, dificultando a associação dos componentes com a composição dos litotipos da fonte.

Em todas as relações de comparação da análise química, dedução de rocha e litologia da fonte, a modelagem matemática mostrou-se uma ferramenta útil para a validade dessa comparação, porém com a limitação de contar apenas com íons maiores e pela disponibilidade da informação nos rótulos.

Dos casos estudados, houve maior fidelidade das interpretações a partir da modelagem para rochas carbonáticas, vulcânicas e silicáticas, cuja mineralogia confere um caráter único às análises. No caso de rochas carbonáticas, as análises apresentam altas concentrações de Ca, Mg, bicarbonato associado a valores de STD altos. No caso de rochas vulcânicas, é notável a presença de minerais ferromagnesianos em maiores concentrações. Já para fontes ricas em minerais silicáticos, sílica está em fase supersaturada e STD estão em baixa concentração.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Appelo, C. & Postma, D. 1993. *Geochemistry, Groundwater and Pollution*. A.A. Balkema. 535p.
- Bertolo, R. 2006. Reflexões sobre a classificação e as características químicas da água mineral envasada do Brasil. XIV Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas. Anais. Mídia eletrônica.
- Bertolo, R.; Hirata, R.; Fernandes A.J. 2007. Hidrogeoquímica das Águas Minerais Envasadas do Brasil. Submetido à Revista Brasileira de Geociências. v. 37, p. 515-529.
- BRASIL. Decreto-lei nº 7.841 de 8/8/1945. Código de Águas Minerais.
- BRASIL. Resolução RDC 274, 22/09/2005 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Regulamento Técnico para fixar a identidade e as características mínimas de qualidade a q devem obedecer a Água Mineral Natural, a Água Natural, a Água Adicionada de Sais envasadas e o Gelo para consumo humano.
- Caetano, L.C. 2005. A Política da Água Mineral: Uma Proposta de Integração para o Estado do Rio de Janeiro. Tese de Doutorado - Instituto de Geociências – UNICAMP. 331 p.
- Canter, L.W. 1997. *Nitrates In Groundwater*. Lewis, Boca Raton, Florida. 265p.
- Carpinelli, M. L. 2008. Águas minerais brasileiras e europeias: características químicas e classificação. Monografia de Trabalho de Formatura – Instituto de Geociências – Universidade de São Paulo. 46p.
- CETESB 2014. Série de Nitrogênio (nitrogênio orgânico, amônia, nitrato e nitrito). Disponível em <http://www.cetesb.sp.gov.br/agua/aguas-superficiais/109-variaveis-de-qualidade-das-aguas/>. Acesso em março/2014.
- CODEX Alimentarius 1981. CODEX STAN 108 – Normas Generales para Las Aguas Minerales Naturales. Rev. 1-1997.
- CODEX Alimentarius. 2001. CODEX STAN 227 – Normas Generales para Las Aguas Portables Embotelladas/Envasadas.
- Freeze, A. & Cherry, J. 1979. *Groundwater*. Prentice-Hall, 604p.
- FUNCEME 2014. Programa Qualigraf da Fundação Cearense de Meteorologia. Disponível em
- GEOBANK 2014. Banco de mapas geológicos do Serviço Geológico Brasileiro (CPRM). Disponível em <http://geobank.sa.cprm.gov.br/>. Acesso em março/2014.
- Hem, J. D. 1985. *Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Water*. USGS, 3rd edition.
- Hounslow, A. W. 1995. *Water Quality Data: Analysis and Interpretation*. Lewis Publishers, 397p.
- Kehew, A. E. 2001. *Applied chemical hydrogeology*. Prentice-Hall, 368 p.
- Mueller, D. K. & Helsel, D. R., 1996. *Nutrients in the Nation's Waters – Too much of a good thing? – U.S. Geological Survey Circular 1136*. Disponível em <http://pubs.usgs.gov/circ/circ1136/> (acessado em 18/07/2014).
- Queiroz, E. T. 2004. Diagnóstico das Águas Minerais e Potáveis de Mesa do Brasil. XIII Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas. Cuiabá, MT.

## **8. ANEXO**

### **8.1. Cadastro de análises de águas minerais recentes de fontes brasileiras distintas.**

**8.2. Cadastro de análises de águas minerais recentes de fontes estrangeiras distintas.**

### **8.3. Cadastro de análises distintas de águas minerais de fontes brasileiras iguais.**

#### **8.4. Cadastro de análises distintas de águas minerais de fontes estrangeiras iguais.**

## **8.5. Tabelas de dedução da rocha fonte das águas minerais brasileiras e estrangeiras.**

## **8.6. Mapas geológicos com localização de algumas águas minerais brasileiras.**

## **8.7. Mapas geológicos com a localização de algumas águas minerais estrangeiras**

De acordo,

---

Aluna: Juliana Freitas da Rosa

---

Orientador: Prof. Dr. Reginaldo A. Bertolo

São Paulo, 12 de Agosto de 2014.