

Artigos

Variações de pH e CE na hidroquímica das águas minerais do Sistema Aquífero Serra Geral (SASG) envasadas no Estado do Rio Grande do Sul

Variations in pH and EC in the hydrochemistry of mineral waters from the Serra Geral Aquifer System (SASG) packed in the State of Rio Grande do Sul

Pedro Antonio Roehe Reginato¹; Jéssica Sindiana Pletsch¹; Tiago de Vargas¹; Franciéle Schwanck Carlos¹

¹ Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, RS.

pedro.reginato@ufrgs.br, sindipletsch@gmail.com, tiago.devargas@ufrgs.br, schwanck.carlos@ufrgs.br

Palayras-chave:

Variações pH e CE; Água mineral envasada; Sistema Aquífero Serra Geral.

Keywrods

PH and EC variations; Bottled mineral water; Serra Geral Aquifer System.

Revisão por pares. Recebido em: 22/11/2023. Aprovado em: 23/01/2024.

Resumo

A água mineral é um recurso de grande importância econômica, sendo caracterizada por parâmetros físico-químicos que são informados nos rótulos das marcas comercializadas. No entanto a água subterrânea pode apresentar alterações nas suas características físico-químicas sendo as mesmas provocadas por diferentes fatores. Neste estudo foi realizada uma avaliação das características hidroquímicas e das variações dos parâmetros pH e CE em águas minerais do SASG, no estado do Rio Grande do Sul. Essa avaliação envolveu a análise de dados físico-químicos de diferentes marcas de água, bem como avaliações dos parâmetros pH e CE em amostras de águas envasadas, que foram medidos em laboratório. Os resultados indicaram que as águas minerais do SASG são classificadas como "fluoretadas" sendo caracterizadas por pH médios próximo do neutro (7,10), condutividades elétricas baixas (média de 185,2 uS/cm) e classificadas como dos tipos bicarbonatadas cálcicas ou magnesianas. Além disso foram identificadas variações (positivas e negativas) nos valores de pH e CE medidos, quando comparados com os valores informados nos rótulos. O pH apresentou menores variações (-4,34 a 17,61%), enquanto a CE apresentou variações mais significativas (-13,79 a 50,91%). Essas variações são explicadas em função da renovação da água provocada pelos processos de recarga e pela explotação contínua.

Abstract

Mineral water is a resource of great economic importance, it is characterized by physical-chemical parameters that are reported on the labels of water brands sold. However, groundwater can present changes in its physical-chemical characteristics, which are caused by different factors. In this study, an assessment was carried out of the hydrochemical characteristics and variations in pH and EC parameters in mineral waters from SASG, in the state of Rio Grande do Sul. This assessment involved the analysis of physicochemical data from different brands of water, as well as evaluations of the pH and EC parameters in samples of packaged water, which were measured in the laboratory. The results indicated that SASG mineral waters are classified as "fluoridated" and are characterized by an average pH close to neutral (7.10), low electrical conductivities (average of 185.2 uS/cm), and classified as types calcium or magnesian bicarbonate waters. Furthermore, variations (positive and negative) were identified in the pH and EC values measured, when compared with the values reported on the labels. pH showed smaller variations (-4.34 to 17.61%), while EC showed more significant variations (-13.79 to 50.91%). These variations are explained by water renewal caused by recharge processes and continuous exploitation.

DOI: http://doi.org/10.14295/ras.v38i1.30253

1. INTRODUÇÃO

A água mineral é um recurso de grande importância, sendo que a cada ano há um aumento significativo no consumo e na captação desse recurso, no mundo e no Brasil. Segundo Assinati (2018) a taxa média de crescimento anual do mercado mundial, para o período de 2012 a 2017, foi de 6,4%. Para o Brasil essa taxa foi de 4,7%, sendo que o país permaneceu como o 5º maior mercado de água engarrafada do mundo. No levantamento realizado pela Agência Nacional de Mineração - ANM (2023) pode-se verificar um crescimento na quantidade de água comercializada que passou de 11 (2017) para 49 bilhões de litros (2022),

implicando num aumento do faturamento de 3,3 (2017) para 5,9 (2022) bilhões de reais por ano. Nesse mesmo período no estado do Rio Grande do Sul houve um aumento no volume da explotação de água mineral que passou de 467 milhões de litros em 2017, para 5,45 bilhões de litros em 2022.

As águas minerais caracterizam-se por apresentarem uma composição distinta das águas normais, mas segundo Bertolo (2006), só poderiam ser consideradas águas minerais naturais, as que forem potáveis, puras e sem evidências de interferência ou contaminação antrópica. O

autor se baseia no fato de que muitas águas minerais apresentam valores de nitrato elevados, o que poderiam indicar uma interferência antrópica.

O Sistema Aquífero Serra Geral (SASG) possui grande abrangência e importância, visto que o mesmo apresenta águas de excelente qualidade que são utilizadas para consumo humano e no desenvolvimento de atividades industriais, agropecuárias, comerciais e de lazer (Viero et al. 2021). Esse sistema apresenta águas que podem ser classificadas como minerais, sendo que no estudo realizado por Garpelli e Gastmans (2020), para o estado de São Paulo, o SASG, junto com os sistemas Tubarão e Bauru, apresentaram as maiores ocorrências de águas minerais. Segundo Bulia e Enzweiler (2016), as águas minerais típicas do SASG no estado de São Paulo, são bicarbonatadas cálcicas a sódicas, com pH neutro e valores de sólidos totais dissolvidos (STD) e cálcio variáveis. Para Queiroz (2004) e Queiroz e Pontes (2015) o SASG no Rio Grande do Sul é o sistema que apresenta maior ocorrência de distritos hidrominerais, bem como uma maior quantidade de áreas potenciais para águas minerais. Segundo Boff et al. (2006) as águas minerais do SASG do nordeste gaúcho, que circulam pelas estruturas tectônicas (fraturas), de resfriamento (disjunções ou diaclases) e de contato entre derrames que estão associadas às rochas vulcânicas ácidas da Formação Serra Geral (Sanferari, 2022), apresentam bicarbonato como ânion predominante e cálcio e sódio como cátions principais, além de pH neutros e ocorrência de elementos raros como estrôncio e lítio.

Embora a composição de uma água mineral seja definida quando da realização dos estudos para obtenção de concessão de lavra, bem como informada nos rótulos dos recipientes que são comercializados, a mesma pode sofrer alterações, visto que as características físico-químicas das águas que circulam pelos aquíferos são influenciadas por diferentes fatores. No caso do SASG, que é caracterizado por aquíferos fraturados, os processos de recarga, circulação da água pelas estruturas das rochas e produção dos poços pode causar alterações em diferentes parâmetros. No estudo realizado por Reginato et al. (2021) foi identificada a ocorrência de variações sazonais nos parâmetros pH e CE, em águas do SASG captadas por poços tubulares utilizados para abastecimento público. Essas alterações estavam relacionadas com reações hidroquímicas, que ocorrem ao longo dos processos de infiltração da água pelo manto de alteração e estruturas das

Neste trabalho estão sendo apresentados resultados de um estudo que teve por objetivo avaliar as composições e as variações dos parâmetros pH e CE das águas minerais do Sistema Aquífero Serra Geral, envasadas no estado do Rio Grande do Sul. Com base na análise da composição foi possível determinar as principais características hidroquímicas e estimar o grau de mineralização (águas menos mineralizadas seriam mais jovens indicando processos de renovação originados pela recarga). Com base nas determinações dos parâmetros pH e CE de águas minerais envasadas foi possível determinar e quantificar as variações que podem ocorrer nesses parâmetros.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

O desenvolvimento deste estudo foi realizado em diferentes etapas, conforme pode ser evidenciado na figura 1.

Levantamento de Dados na ANM

Identificação de Empresas de Água Mineral

Caracterização Hidroquímica

Avaliação de Variações de pH e CE

Figura 1 - Fluxograma das etapas envolvidas e desenvolvidas no estudo

2.1 Levantamento de Dados na ANM

A primeira etapa consistiu no levantamento e avaliação dos processos relativos a água mineral, existentes na Agência Nacional de Mineração (ANM) no estado do Rio Grande do Sul. Para isso foi utilizado o sistema "Cadastro Mineiro" (ANM, 2023a) onde foi possível identificar a quantidade de processos, fases em que se encontram,

bem como as concessões de lavra já emitidas. Com base nos processos que possuíam concessão de lavra, foi feita a identificação de quais estavam associadas às áreas de ocorrência do SASG. Para isso a poligonal do processo foi correlacionada com a região de ocorrência das rochas vulcânicas da Formação Serra Geral, por meio do uso do mapa geológico e do programa *Google Earth*.

2.2. Identificação de Empresas de Água Mineral

Nesta etapa foi feita a identificação das empresas e marcas de água mineral que são envasadas e comercializadas no estado do Rio Grande do Sul, sendo que a obtenção dos dados físico-químicos foi realizada de diferentes formas: consultas na internet, no site das empresas, nos rótulos de água mineral e acesso a laudos de análises físico-químicas disponibilizados por empresas. Os dados obtidos foram registrados numa planilha Excel.

2.3. Caracterização Hidroquímica

A caracterização hidroquímica foi realizada tendo como base os dados de 11 marcas de água mineral, sendo que a seleção das marcas foi realizada tendo como critério a captação exclusiva do SASG, bem como a existência de dados físico-químicos disponíveis.

A análise foi feita para os seguintes parâmetros pH, condutividade elétrica (CE), temperatura, bicarbonato, cálcio, magnésio, sódio, potássio, cloreto, sulfato, fluoretos, vanádio, estrôncio e lítio. Inicialmente foi feita uma avaliação estatística descritiva para os diferentes parâmetros com uso do Excel. Posteriormente foi utilizado o programa Qualigraf (Mobus, 2002) para geração dos gráficos de Piper e Stiff que foram utilizados para classificação da água e interpretação com relação ao grau de mineralização.

2.4. Avaliação de Variações de pH e CE

Nesta etapa foram selecionadas 9 marcas de água mineral, sendo que para cada marca foram adquiridas três garrafas de água sem gás em diferentes pontos comerciais do estado. A análise dos parâmetros foi realizada com o emprego de um medidor de pH de bancada (modelo UB-10 da Denver Instrument) e um condutivímetro de bancada (modelo DM-32 da DIGIMED), sendo que ambos equipamentos foram calibrados com soluções padrões antes da realização das medições. As análises foram realizadas no Laboratório de Saneamento e de Desenvolvimento de Tecnologia (LADETEC) do

Instituto de Pesquisas Hidráulicas do IPH-UFRGS. Os resultados obtidos foram comparados com os valores informados nos rótulos das garrafas, visando com isso identificar a ocorrência ou não de variações nesses parâmetros.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1.Panorama das Águas Minerais e Caracterização Hidroquímica

Para o estado do Rio Grande do Sul foram encontrados 400 processos relativos a água mineral, que estão em diferentes fases (requerimento de pesquisa, autorização, concessão de lavra, entre outros), sendo que o principal uso é para envase, seguido pelo de balneabilidade (águas termais). Atualmente há 92 concessões de lavra, sendo que 37 dessas, têm poços localizados em áreas de ocorrência do SASG (Figura 2) que captam água mineral para envase (41,11%). O restante das concessões tem poços que estão localizados em áreas de ocorrência de outros sistemas aquíferos (Guarani, Embasamento Cristalino, Aquitardos Permianos, Costeiro).

Na etapa de levantamento de empresas que comercializam água mineral foram identificadas 19 marcas de água mineral que continham informações sobre parâmetros físico-químicos e dados da concessão de lavra. Também foi possível identificar que alguns poços, embora estejam localizados em áreas de ocorrência do SASG, em função da sua profundidade, captavam águas diretamente do Sistema Aquífero Guarani (SAG). Assim foram selecionadas 11 marcas de água mineral que foram utilizadas na avaliação hidroquímica.

Na tabela 1 são apresentados os resultados para os parâmetros físico-químicos identificados para as 11 marcas de água mineral, sendo que na figura 3 é apresentado um gráfico com a distribuição das concentrações dos principais constituintes da água subterrânea. Na tabela 2 são apresentados os resultados da análise estatística descritiva para os parâmetros analisados.

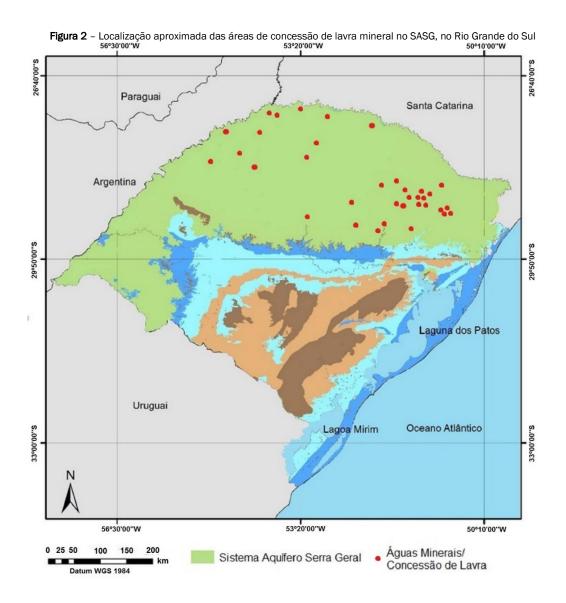


Tabela 1 - Valores dos principais parâmetros das águas subterrâneas analisadas

	рН	CE (uS/cm)	HCO₃ (mg/L)	Ca (mg/L)	Mg (mg/L)	Na (mg/L)	K (mg/L)	Cl (mg/L)	SO ₄ (mg/L)	F (mg/L)
Marca 1	7,15	264,5	141,15	26,896	6,554	17,18	0,789	4,61	3,39	0,18
Marca 2	7,1	291	176,6	35,068	8	12,519	1,616	3,09	1,25	0,09
Marca 3	7,66	143,5	97,69	19,88	0,784	16,21	0,352	1,11	NI	0,11
Marca 4	6,73	131,1	73,6	13,09	2,49	11,95	1,37	0,83	0,5	0,18
Marca 5	5,63	114,1	37,98	7,158	3,024	5,738	2,347	3,53	NI	0,02
Marca 6	6,53	115,6	55,88	12,145	4,072	7,73	0,847	0,63	0,98	0,16
Marca 7	7,14	139,7	70,04	13,651	3,117	6,964	1,163	0,9	NI	0,13
Marca 8	7,26	176,5	85,64	12,5	1,73	13,49	1,11	2,44	NI	0,28
Marca 9	6,33	122,8	68,2	12,753	2,193	10,428	2,134	1,92	1,09	0,14
Marca 10	8,54	192,7	104,25	4,79	0,08	40,56	0,29	0,7	0,08	0,19
Marca 11	8,02	346	161,01	28,4	5,68	40,6	0,595	9,79	22,02	0,69

NI - não identificado.

160 140 120 100 Concentração (mg/L) 80 60 40 20 Marca 1 Marca 2 Marca 3 Marca 4 Marca 5 Marca 6 Marca 7 Marca 8 Marca 9 Marca 10 Marca 11 Bicarbonato Cálcio ■ Magnésio Sódio S Potássio Cloreto ■ Sulfato ■ Fluoreto

Figura 3 - Relação entre os principais cátions e ânions das águas subterrâneas analisadas

Tabela 2 - Dados Estatísticos dos principais parâmetros físico-químicos das águas subterrâneas analisadas

•		CE	НСО₃	Ca	Mg	Na	K	CI	SO ₄	F
	pН	(uS/cm)	(mg/L)	(mg/L)						
Média	7,10	185,2	97,46	16,939	3,429	16,670	1,147	2,69	4,19	0,20
Mediana	7,14	143,5	85,64	13,090	3,024	12,519	1,110	1,92	1,09	0,16
Desv.Pad	0,80	80,0	44,54	9,471	2,448	12,353	0,676	2,70	7,93	0,18
Máximo	8,54	346,0	176,60	35,068	8,000	40,600	2,347	9,79	22,02	0,69
Mínimo	5,63	114,1	37,98	4,790	0,080	5,738	0,290	0,63	0,08	0,02

Com base nos dados de concessão de lavra, foi possível identificar que todas as marcas são classificadas como "águas minerais fluoretadas", sendo que as concentrações desse elemento variaram entre 0,03 e 0,69 mg/L, com média de 0,20 mg/L. Foi possível identificar que algumas marcas também apresentaram pequenas concentrações para Vanádio (0,015 a 0,019 mg/L), Estrôncio (0,015 a 0,083 mg/L) e Lítio (0,005 e 0,006 mg/L). Embora as águas apresentaram concentrações variáveis para os principais cátions e ânions (bicarbonatos, cálcio, magnésio, sódio, potássio, cloretos e sulfatos), essas concentrações não são suficientes para classificar as águas como minerais, segundo o código de águas minerais (Brasil, 1945). No entanto, com base na portaria nº540, que estabelece limites para outros elementos (Fluoreto, Vanádio, Lítio e Selênio) para a classificação das águas minerais (Brasil, 2014), essas águas atingem o limite para o fluoreto (no mínimo 0,02mg/l), por isso foram classificadas como águas minerais fluoretadas.

As águas apresentam valores de pH oscilando entre 5,63 e 8,54, mas com um valor próximo ao neutro considerando os resultados da média (7,10) e mediana (7.14). Já para a CE os valores oscilaram entre 114,1 e 346 uS/cm, com valores de média e mediana entre 185,2 e 143,5 uS/cm, respectivamente. As marcas 10 e 11 foram as que apresentaram os maiores valores para

o pH (8,54 e 8,02, respectivamente), sendo que a marca 11 foi a que apresentou o maior valor para a CE (346 uS/cm).

Para a classificação das águas quanto à distribuição dos constituintes principais (cátions e ânions) e avaliação do grau de mineralização foram gerados os diagramas de Piper e Stiff (Figuras 4 e 5). Com relação aos cátions e ânions observa-se que o bicarbonato é o principal íon presente na água, com concentrações variáveis entre 37,98 e 176,6 mg/L. Pelo diagrama de Piper observa-se que a maior parte das águas foi classificada no grupo das águas bicarbonatadas cálcicas ou magnesianas (90,9%), sendo que desse grupo 40% das águas são do tipo bicarbonatadas cálcicas, enquanto 60% bicarbonatadas mistas (predomínio da relação Ca>Na>Mg). Uma única marca (10) foi classificada como do tipo bicarbonatada sódica, marcada por uma maior concentração de sódio (40,56 mg/L) e menores valores de cálcio (4,79 mg/L) e magnésio (0,08 mg/L). No entanto uma das marcas (11), embora tenha sido classificada como bicarbonatada cálcica ou magnesiana, está situada próxima do limite das águas bicarbonatadas sódicas, pois embora tenha uma concentração de sódio (40,6 mg/L) semelhante à da marca 10, apresenta maiores valores para cálcio (28,4 mg/L) e magnésio (5,68 mg/L). Vale ressaltar que essas duas marcas foram as que apresentaram os maiores valores de pH e CE.

Figura 4 – Diagrama de Piper com a classificação da composição das águas minerais com base na distribuição dos principais cátions e ânions

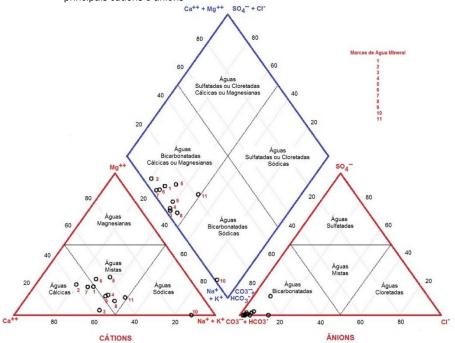
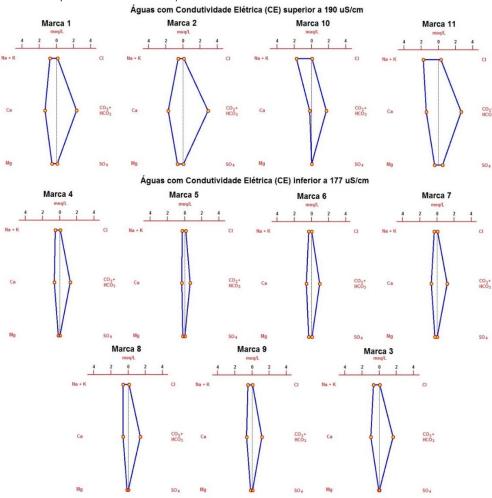


Figura 5 – Diagramas de Stiff para dois grupos de águas minerais, sendo um representado por CE superiores a 190 uS/cm e outro por CE inferiores a 177uS/cm



A análise dos diagramas de Stiff permite identificar a ocorrência de águas com diferentes graus de mineralização e composição, sendo que as águas das Marcas 1, 2, 10 e 11, que apresentam maiores valores de CE, indicam a ocorrência de águas mais mineralizadas. Já as águas das marcas 3 a 9, que apresentam valores menores de condutividade representam águas com menor grau de mineralização. A marca de água 3 está na transição entre os grupos, enquanto as marcas de água 5 e 6 são as águas com menores valores de CE (entre 114 e 115 uS/cm) e menores concentrações para os cátions e ânions.

A explicação da ocorrência de águas com diferentes graus de mineralização (marcada pelas variações de CE, entre 114,1 e 346 uS/cm), pode estar associada a profundidade de ocorrência das entradas de água nos poços e aos processos de circulação que ocorrem ao longo dos sistemas de fraturas. Embora os dados do perfil geológico e construtivo dos poços não tenha sido disponibilizado pelas empresas, inferências podem ser feitas com base nas interpretações dos parâmetros físico-químicos.

No estudo de Bertolo et al. (2007) foram identificados diferentes tipos de águas minerais que circulam pelo SASG, sendo que a profundidade seria um dos fatores responsáveis por essa diferenciação. Segundo os autores as águas com pH inferior a 7, classificadas como do tipo bicarbonatadas cálcicas a magnesianas, estão associadas a fluxos de água mais rasos, sendo que a medida que ocorre o aprofundamento do fluxo (até 150 m) há uma tendência do aumento do pH e da concentração dos principais cátions e ânions. Já as águas que estão associadas a circulações mais profundas são caracterizadas por pH mais alcalino (>8,0), são do tipo bicarbonatadas sódicas e apresentam menores concentrações para os parâmetros cálcio e magnésio.

Segundo Bortolin et al. (2016) é possível definir relações entre as profundidades das entradas de água em poços que captam água do SASG com padrões hidroquímicos. Em estudo realizado em poços que captam água do SASG, na região nordeste do estado do Rio Grande do Sul, os autores identificaram que entradas de água rasas (inferiores a 30 m) estão associadas a águas com pH mais ácido (5,8 a 6,0), baixos valores de CE (<150 uS/cm), bem como menores concentrações para os principais cátions e ânions. Já poços que possuem entradas de água entre 50 e 112 m, apresentaram maiores valores para pH (>6,0) e CE (>150 uS/cm), com maior concentração para os principais cátions e ânions.

De acordo com Freitas et al. (2016), as águas típicas do SASG tendem a apresentar valores de CE entre 117,35 e 378,35 uS/cm, enquanto que águas com condutividades mais elevadas poderiam ser consideradas como anomalias, cuja explicação estaria associada à

ocorrência de misturas com águas provenientes de aquíferos sotopostos (Sistema Aquífero Guarani e Aquitardos Permianos).

Embora todas as marcas de águas apresentem valores de CE dentro dos valores típicos identificados por Freitas et al. (2016), observa-se que alguns poços apresentaram águas com menores valores de pH (5,63) e CE (114,1 uS/cm) e baixas concentrações para os principais cátions e ânions, enquanto que outros poços apresentaram águas com valores elevados de pH (>8,0) e CE (346 uS/cm), bem como de sódio (40,6 mg/L) e sulfato (22,02 mg/L).

As águas mais ácidas e com baixa mineralização indicam a ocorrência de processos de circulação e recarga mais rápida. Essas águas são bem representadas pelas marcas de água mineral 5 e 6. Segundo Freitas et al. (2016) águas com CE inferiores a 117,35 uS/cm, são águas jovens provenientes dos processos de infiltração da água meteórica que passa pelo manto de alteração existente sobre as rochas e recarrega as fraturas. Além disso esses resultados estão de acordo com o que foi identificado por Bortolin et al. (2016), que indicaram que esse padrão hidroquímico está relacionado com poços que apresentam entradas de água mais rasas, que têm reflexo numa circulação mais rápida e num menor tempo de interação água-rocha.

As águas com pH alcalino, maior mineralização e concentração de sódio e sulfato, são indicativas da provável ocorrência de processos de misturas entre aquíferos, sendo representadas pelas águas minerais das marcas 10 e 11. Segundo Matos (2020) as águas típicas do SASG são pouco mineralizadas com predominância dos ions bicarbonatos, cálcio e magnésio, enquanto que as águas que apresentam evidências de misturas tendem a apresentar maior pH e maiores concentrações de sódio, cloretos e sulfatos. Isso também está de acordo com o que foi identificado no estudo realizado por Bertolo et al. (2007).

3.2. Avaliação das Variações de pH e CE para cada Marca

Como a caracterização hidroquímica indicou a possiblidade de ocorrência de misturas de águas em 2 marcas, foram utilizadas somente 9 para a avaliação das variações dos parâmetros pH e CE, que foi realizada em cada uma das marcas.

Embora as análises de pH e CE sejam orientadas para serem realizadas em campo (Santos, 2008), visto que alterações nos resultados podem ser influenciados por diferentes fatores, a avaliação em laboratório também pode ser realizada dependendo do objetivo do estudo. Como um dos objetivos desse trabalho foi avaliar a ocorrência de variações dos parâmetros pH e CE das águas minerais do SASG, que são envasadas no estado do Rio Grande do Sul, a avaliação desses parâmetros em bancada pode ser realizada. Essa abordagem

metodológica já foi utilizada e apresentada em diferentes trabalhos que envolveram a avaliação de águas minerais no Brasil (Costa, 2018; Alencar et al. 2020; Beretta et al. 2021; Silva Filho et al. 2016; Trajano Silva et al. 2019; Carvalho, 2015). Além disso, os resultados desse tipo de análise, permitem demonstrar para os consumidores de

água mineral, que as informações que são disponibilizadas nos rótulos podem ser diferentes das encontradas na água que está sendo consumida.

Os resultados obtidos são apresentados na tabela 3 e figura 6 para o pH e tabela 4 e figura 7 para a CE.

Tabela 3 - Valores de pH medidos e variações entre os valores medidos e os informados nos rótulos de cada uma das águas minerais

Marca	pH (medido)			pH (rótulo)	Variações em % (medido/rótulo)		
1	7,04	7,09	7,13	7,15	-1,53	-0,84	-0,28
2	7,14	7,3	7,22	7,1	0,56	2,82	1,69
3	8,03	8,05	8	7,66	4,83	5,09	4,44
4	7,22	7,26	7,35	6,73	7,28	7,88	9,21
5	6,2	6,13	6,05	5,63	10,12	8,88	7,46
6	7,68	7,36	7,23	6,53	17,61	12,71	10,72
7	6,83	6,95	6,96	7,14	-4,34	-2,66	-2,52
8	7,24	7,26	7,27	7,26	-0,28	0	0,13
9	6,91	6,95	6,94	6,33	9,16	9,79	9,64

Figura 6 - Gráfico das variações de valores de pH medidos em comparação com os valores informados nos rótulos das marcas de água mineral

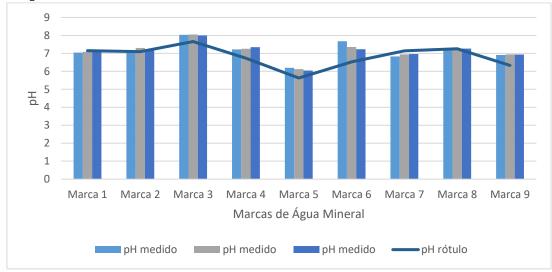


Tabela 4 - Valores de CE medidos e variações entre os valores medidos e os informados nos rótulos das águas minerais

		CE		CE	,	/ariações em	%
Marca	(1	uS/cm - medic	lo)	(uS/cm - rótulo)	(medido/rótulo)		
1	340	349,7	351,9	264,5	28,54	32,21	33,04
2	329,5	354,5	345,6	291	13,23	21,82	18,76
3	188,03	190,42	192,2	143,5	31,03	32,69	33,94
4	148,1	151,85	152,93	131,1	12,97	15,8	16,65
5	108,08	101,02	98,36	114,1	-5,28	-11,46	-13,79
6	173,88	174,45	172,68	115,6	50,41	50,91	49,38
7	129,71	131,41	134,5	139,7	-7,15	-5,93	-3,72
8	159,75	170,44	169,62	176,5	-9,49	-3,43	-3,9
9	134,28	136,9	136,57	122,8	9,34	11,48	11,21

Condutividade 400 300 200 100 0 Marca 2 Marca 3 Marca 5 Marca 6 Marca 9 Marca 1 Marca 4 Marca 7 Marca 8 Condutividade medida 🚃 Condutividade medida Condutividade medida ——Condutividade rótulo

Figura 7 – Gráfico das variações de valores de CE medidos em comparação com os valores informados nos rótulos das marcas de água mineral

Para o parâmetro pH observa-se que todas as marcas apresentaram valores medidos diferentes do valor informado no rótulo. Foram identificadas variações negativas (valores menores que o rótulo), bem como positivas (valores superiores ao rótulo), com percentuais entre -4,34% a 17,61%. As marcas que apresentaram maiores variações foram as 6, 5 e 9, seguidas da 4 e 3. As características hidroquímicas identificadas para essas águas indicam que as mesmas apresentam menor grau de mineralização, sendo que por serem jovens têm um tempo de residência menor e, provavelmente maior influência dos processos de recarga.

A análise da CE demonstrou a ocorrência de variações mais significativas entre os valores medidos e os que são informados no rótulo. Houve um predomínio de variações positivas (valores maiores do que o do rótulo) em relação às negativas (valores menores do que o do rótulo), sendo que os percentuais estiveram situados entre -13,79 até +50,91%. O que chama a atenção é que as variações ocorreram tanto em águas que apresentaram menores valores de CE (indicativo de menor grau de mineralização) como nas que apresentaram maiores valores de CE (indicativo de maior grau mineralização). Ao todo 4 marcas apresentaram variações acima de 20%, sendo que 3 marcas apresentaram variações acima de 30% (uma delas com mais de 50%). Isso demonstra que há alterações nos processos de mineralização da água, que pode ser provocado tanto por processos de recarga e circulação da água no aquífero, como pelos processos de explotação e envase.

A ocorrência de variações em parâmetros físico-químicos de águas minerais envasadas já foi objeto de estudo de alguns trabalhos feitos no Brasil, para outros sistemas aquíferos que não o SASG. Silva Filho et al. (2016) estudou as águas minerais comercializadas no município de Campina Grande (PB) sendo que encontrou variações para parâmetros pH, CE, alcalinidade e cloreto, com

valores entre 0,24 a 4,21%. Trajano Silva et al. (2019) em estudo realizado na cidade de Sumé (PB) identificou variações significativas para os parâmetros pH, CE, cloreto, dureza, cálcio, sódio, magnésio e alcalinidade. Carvalho (2015) em estudo feito no município de Goiânia identificou variações significativas entre os parâmetros informados nos rótulos e os medidos em laboratório. enfatizando a importância da contínua fiscalização das fontes de águas minerais. Estudo realizado por Beretta et al. (2021), que fez uma avaliação do parâmetro pH de águas minerais envasadas que são comercializadas em Porto Alegre/RS, identificou a ocorrência de divergências significativas entre os valores informados nos rótulos e os medidos em laboratório. Para os autores, essa diferença é explicada pelo fato de que o valor do pH informado no rótulo corresponde ao valor medido no campo, quando do desenvolvimento dos estudos para a obtenção da concessão de lavra.

Os resultados encontrados nesta pesquisa demonstram que as águas minerais apresentaram variações nos parâmetros pH e CE, sendo que embora os parâmetros químicos não tenham sido objeto de análise neste estudo, os mesmos também podem apresentar variações nas concentrações, como já foi evidenciado em outros estudos feitos no Brasil. Essas alterações são esperadas, visto que as águas analisadas indicaram baixo grau de mineralização, que está associado a um menor tempo de residência e maior possibilidade de renovação pela água de recarga. Aliado a isso, deve-se considerar que numa empresa de água mineral, os processos envolvidos no envase e distribuição, bem como na explotação (continua e diária), podem também ter influência nas alterações dos diferentes parâmetros.

Assim a disponibilização dos valores e concentrações de diferentes parâmetros nos rótulos de água mineral, poderia ser repensada levando em consideração a ocorrência de variações temporais ou sazonais que possam ocorrer, como essas que foram observadas

neste estudo e em outros realizados no Brasil. Para Luiz (2021) e Luiz et al. (2021) a definição de valores ou concentrações de diferentes parâmetros, que são utilizados na caracterização e classificação das águas minerais é influenciada pela forma e número de análises realizadas, sendo que não considerar as variações temporais pode levar a erros de classificação das águas minerais.

4. CONCLUSÕES

A partir desse estudo foi possível identificar que as águas minerais captadas do SASG e que são comercializadas no estado do Rio Grande do Sul, são águas jovens, com valores de pH próximos ao neutro e predomínio de um menor grau de mineralização (valores mais baixos de CE). Essas águas são classificadas como águas minerais fluoretadas, com base nas concentrações de fluoreto, visto que as concentrações dos outros elementos menores não são suficientemente elevadas para caracterizar as mesmas em outro tipo de água mineral. Por apresentarem menor grau de mineralização e pH próximo do neutro são águas que podem ser consideradas como "leves" tendo uma maior aceitação pelo usuário.

No caso dos parâmetros pH e CE que são informados nos rótulos das diferentes marcas, observou-se que todas as marcas apresentaram variações negativas ou positivas em relação aos dois parâmetros, sendo que as variações mais significativas estiveram associadas com o parâmetro CE. Como são águas com baixo grau de mineralização, indicando menor tempo de residência e maior influência dos processos de renovação provocados pela recarga é esperado que ocorram variações nos valores informados nos rótulos de água mineral. Assim, é importante que sejam feitas avaliações periódicas dos diferentes parâmetros, sendo que com base nessas avaliações seria possível informar nos rótulos das marcas de água mineral, os intervalos de variações para os diferentes parâmetros. Assim, o consumidor pode ter uma melhor noção sobre as propriedades da água que está sendo consumida pelo mesmo.

REFERÊNCIAS

ASSINATI, D.M. Água mineral: sumário mineral. DNPM. 2017. ANM. 2023. Anuário Mineral Brasileiro Interativo. Disponível em: https://app.powerbi.com/view?r=eyJrljoiZTRkNjl3MWEtMGl3My00ZTgzLWlyN2YtMzNjNDhjNTViM2Q2liwidCl6ImEzMDgzZTlxLTc00WltNDUzNC05YWZhLTU0Y2MzMTg40Tdi0CJ9&pageName=ReportSection99c5eaca1c0e9e21725a. Acesso em: nov. 2023.

ANM. 2023^a. *Cadastro mineiro*. 2023 Disponível em: https://sistemas.anm.gov.br/scm/extra/site/admin/default.aspx. Acesso em: nov. 2023.

ALENCAR, G.R.R; MOURA, R.C.; FREIRE, L.S.; HOLANDA, A.C.; RODRIGUES, N.C.; COELHO, R.C. Controle de qualidade de Águas Minerais. *Brazilian Journal of Health Review*, Curitiba, v.3, n.6, p. 16356-16368, nov./dez. 2020. https://doi.org/10.34119/bjhrv3n6-059

BERETTA, B.F.S.; DUTRA, D.; MACHADO, D.; LIMA, L.F.; GOMES, S.; MASCARENHAS, M.A. Análise do pH de águas minerais envasadas

comercializadas em Porto Alegre/RS e sua verificação conforme o rótulo e os conflitos das legislações atuais. *Ciência em Movimento. Biociência*s e *Saúde*, v. 23, n. 47, dez. 2021. https://doi.org/10.15602/1983-9480/cm.v23n47p89-99

BERTOLO, R. Reflexões sobre a classificação e as características químicas da água mineral envasada no Brasil. *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS, 14., 2006. [*Anais...*]. Curitiba, Paraná, 2006.

BERTOLO, R; HIRATA, R.; FERNANDES, A. Hidrogeoquímica das águas minerais envasadas do Brasil. *Revista Brasileira de Geociências*, v. 37, n. 3, p. 515-529, 2007. https://doi.org/10.25249/0375-7536.2007373515529

BOFF, F.E.; MEDEIRO, M.A.; MULLER, A.L.; KOPPE, J.C. Hidroquímica das águas minerais da serra do nordeste gaúcho. *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS, 14., 2006. [*Anais...*]. Curitiba, Paraná, 2006.

BORTOLIN, T.A.; REGINATO, P.A.R.; LEÃO, M.I.; SCHNEIDER, V.E. Relação entre padrões hidroquímicos e as profundidades de fraturas com entradas de água em rochas vulcânicas ácidas da Formação Serra Geral. *Revista Águas Subterrâneas*, v. 30, n. 1, p. 99-118, 2016. https://doi.org/10.14295/ras.v30i1.28585

BRASIL. Ministério das Minas e Energia. Departamento Nacional de Produção Mineral. *Decreto-Lei nº* 7841, de 8 de agosto 1945 - Código de águas minerais. 1945. Disponível em: https://www.dnpm-pe.gov.br/Legisla/cam_00.php

BRASIL. Ministério de Minas e Energias. Departamento Nacional de Produção Mineral. *Portaria nº 540 de 18 de dezembro de 2014* - Estabelece limites dos elementos dignos de nota, para a classificação das águas minerais. Disponível em: https://anmlegis.datalegis.inf.br/action/ActionDatalegis.php?a cao=abrirTextoAto&link=S&tipo=POR&numeroAto=00000540 &seqAto=000&valorAno=2014&orgao=DNPM/MME&cod_mod_ulo=351&cod_menu=7908

BULIA,I.I., ENZWEILER, J. Hidrogeoquímica de águas minerais envasadas para o estado de São Paulo. *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS. 19., 2016. [*Anais...*]. Campinas. São Paulo, 2016.

CARVALHO, M.F. Avaliação da qualidade da água mineral comercializada em postos de combustíveis no município de Goiânia. 2015. 69f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Ecologia e Produção Sustentável da Pontifícia Universidade Católica de Goiás – PUCGoiás. Goiânia, GO.

COSTA, M.D.S. Análise da qualidade de águas comercializadas no município de Pombal – PB. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Agronomia) - Universidade Federal de Campina Grande, 2018.

FREITAS, M. A., ROISENBERG, A., ANDRIOTTI, J. L. S. Análise exploratória de dados da condutividade elétrica nas Águas do Sistema Aquífero Serra Geral no Rio Grande do Sul e Santa Catarina. *Revista Águas Subterrâneas*, v. 30, n. 1, p. 1-17, 2016. https://doi.org/10.14295/ras.v30i1.28518

GARPELLI, L.H.; GASTMANS, D. Potencial hidromineral dos aquíferos do estado de São Paulo. *Pesquisas em Geociências*, v.47, n. 3, p. e100458, 2020. https://doi.org/10.22456/1807-9806.109987

LUIZ, T.S.J. Uso de variância de extensão na amostragem dos parâmetros de águas minerais. 2021. 336p. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais (PPGE3M). Escola de Engenharia da UFRGS, 2021. https://doi.org/10.34117/bjdv7n3-137

LUIZ, T.S.J; KOPPE, J.C.; SOUZA, V.C.G. Suficiência amostral do estudo in loco das fontes de águas minerais segundo normas da agência nacional de mineração. *Brazilian Journal of Development*, Curitiba, v.7, n. 3, p.22740-22750, mar. 2021.

MATOS, A. B. Compartimentação estrutural e interações hidrogeológicas entre o Sistema Aquífero Guarani e Serra Geral na Região Nordeste do Estado do Rio Grande do Sul. 2020. 197f. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, RS, 2020.

MOBUS, G. *QUALIGRAF* – Programa para análise da qualidade da água. Fortaleza, FUNCENE – Fundação Cearense de Meteorologia e Recursos Hídricos. Software-CD, 2002.

QUEIROZ, E.T. Diagnóstico das águas minerais e potáveis de mesa no Brasil. *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS, 13., 2004. [*Anais...*]. Cuiabá, Mato Grosso, 2004.

QUEIROZ, E.T.; PONTES, C.H.C. Estudo diagnóstico das águas minerais e potáveis de mesa do Brasil. Brasília: DNPM, 2015.

REGINATO, P.A.R.; SANFERARI, A.; ATHAYDE, G.B.; BORTOLIN, T.A.; LEÃO, M.I.; SCHWANCK, F.; KLEIN, M.A. Análise da influência de fraturas, da precipitação e da produção de poços no pH e na condutividade elétrica (CE) das águas subterrâneas do Sistema Aquífero Serra Geral (SASG), na região nordeste do estado do Rio Grande do Sul. *Pesquisas em Geociências*, v.48, n. 2, 2021. https://doi.org/10.22456/1807-9806.103908

SANFERARI, A.; REGINATO, P.A.R.; QUILLFELDT, S.D. O contato entre derrames vulcânicos como condicionante da ocorrência e

da produtividade de aquíferos fraturados. Águas Subterrâneas, v. 36, n. 2, e-30137, 2022. https://doi.org/10.14295/ras.v36i2.30137

SANTOS, A.C. Noções de Hidroquímica. *In*: FEITOSA, F.A.C; MANOEL FILHO, J.; FEITOSA, E.C.; DEMÉTRIO, J.G.A. *Hidrogeologia*: conceitos e aplicações. 3. ed. Rio de Janeiro. CPRM. 2008.

SILVA FILHO, E.D; BRAZ, A.S.; CHAGAS, R.C.O. Avaliação dos parâmetros físico-químicos de águas minerais comercializadas no município de Campina Grande (PB). Revista Principia. Divulgação Científica e Tecnológica do IFPB, n.30, 2016. https://doi.org/10.18265/1517-03062015v1n30p9-17

TRAJANO DA SILVA, C.H.S; BARBASOA, E.G; DINIZ, R.R.S.; BRASILEIRO, I.M.N. Análise de Parâmetros Físico-Químicos de Águas Minerais Comercializadas na Cidade de Sumé-PB, de Diferentes Marcas. *In*: I CONGRESSO INTERNACIONAL DE MEIO AMBIENTE E SOCIEDADE, 1; CONGRESSO INTERNACIONAL DE DIVERSIDADE DO SEMI-ÁRIDO, 3., 2019. [*Anais...*]. Campina Grande, PB, 2019. https://doi.org/10.29327/526404.1-1

VIERO, A.P.; ROISENBERG, A; FREITAS, M.A., REGINATO, P.A.R. O Sistema Aquífero Serra Geral no Rio Grande do Sul e em Santa Catarina. *In*: JELINECK, A.R., SOMMER, C.A. *Contribuições à Geologia do Rio Grande do Sul e de Santa Catarina*. Porto Alegre: Sociedade Brasileira de Geologia, 2021. 504 p. https://doi.org/10.29327/537860.1-28