

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Instituto de Geociências e Ciências Exatas

Campus de Rio Claro

POTENCIAL HIDROMINERAL DAS ÁGUAS HIPERTERMAIS DO
SISTEMA AQUÍFERO GUARANI NO ESTADO DE SÃO PAULO

MARCELO MARTINS REIS

Orientador: Prof. Dr. Chang Hung Kiang

Dissertação de Mestrado elaborada junto ao
programa de Pós-Graduação em
Geociências e Meio Ambiente para
obtenção do título de Mestre em
Geociências e Meio Ambiente

RIO CLARO (SP)

2011

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Chang Hung Kiang – Orientador

Dr. Didier Gastmans

Prof. Dr. Reginaldo Antonio Bertolo

Marcelo Martins Reis – Aluno

Rio Claro, 07 de dezembro de 2011

Resultado: Aprovado

DEDICATÓRIA

Dedico esta dissertação á Deus e a tudo o que Ele representa.

Á minha esposa pelo incentivo amigo e encorajador.

Quando a água é pura, o coração do povo é forte.

Quando a água é suficiente, o coração do povo é tranquilo”

Um filósofo chinês, século IV a.C.

AGRADECIMENTOS

Este espaço é dedicado àqueles que deram a sua contribuição para que esta dissertação fosse realizada. A todos eles deixo aqui o meu agradecimento sincero.

Agradecimento especial a Chang Hung Kiang, por ter me aceitado como orientando, pela liberdade de ação permitida, que foi decisiva para que este trabalho contribuísse para o meu desenvolvimento pessoal, por suas discussões acerca de temas relevantes, além da cordialidade com que sempre me recebeu.

Especialmente também ao Laboratório de Caracterização de Águas do Departamento de Química da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro nas pessoas dos doutores José Marcus Godoy e Ana Cristina Almeida, pela cortesia nas análises químicas, pelas informações e explicações.

Agradeço ao professores do programa de Pós-Graduação do IGCE/Rio Claro, pela reciclagem que promoveram em meus conhecimentos geológicos após mais de vinte anos afastado dos “bancos escolares”, e aos funcionários de apoio, principalmente Rosangela Vacello, pela sua presteza e eficiência, além da preocupação com meus compromissos acadêmicos.

Da mesma forma agradeço aos colegas do LEBAC, especialmente Didier meu “desorientador” de plantão, que proporcionou-me uma visão científica de meu objeto de estudo; aos funcionários, onde destaco Cristiane Wiechmann, sempre solícita aos meus pedidos, e aos “quase geólogos” Milena, Thomás e Felipe, um trio promissor.

Agradeço ao DAAE pelas informações da situação dos poços, a todos os serviços municipais de abastecimento de água, a Sabesp, e aos empreendimentos particulares, na forma de seus representantes locais, que abriram as portas para me receber nos trabalhos de coleta em campo.

Ao clube Thermas dos Laranjais, na pessoa de sua gerente Debora Vicente, que permitiu o acompanhamento da perfilagem térmica no poço e forneceu as informações.

A professora Dr. Maria Rita Caetano-Chang pelas correções do texto e estrutura final da dissertação.

Por fim, duas pessoas, em etapas diferentes, são responsáveis pelo êxito deste mestrado: Flavio de Paula e Silva, amigo que encorajou-me a levar minha bagagem profissional para a universidade; e a colega Marcia Regina Stradioto do Lebac, que na reta final, entre a academia e os mergulhos, dedicou grande parte de seu tempo na elaboração das imagens do trabalho. Verdade que faltaram algumas!

Perdoem-me algum esquecimento!

RESUMO

No Brasil, o Código de Águas Minerais classifica como águas hipertermais aquelas cujas temperaturas ultrapassem os 38°C. No estado de São Paulo, essa característica termal é de longa data observada em águas do Sistema Aquífero Guarani (SAG), importante reserva de água subterrânea da região, que aflora na porção central do estado. Possui fluxo da água subterrânea a partir da faixa de afloramentos em direção ao rio Paraná, a oeste. Com o aumento das espessuras de rochas sobrepostas ocorre o aumento na temperatura de suas águas. As águas termais captadas no SAG destinam-se principalmente ao abastecimento público, ao desenvolvimento de atividades industriais e agroindustriais, e uma inexpressiva parcela ao termalismo recreativo. Foram amostrados 56 poços, dos quais 35 com águas hipertermais, avaliados segundo critérios de classificação química do Código Brasileiro de Águas Minerais de 1945, de sua proposta de alteração, e das regulamentações norte-americana e europeia. Os resultados deste estudo mostraram que as águas do SAG apresentam características favoráveis à sua utilização como águas minerais, tendo em vista a elevada proteção do aquífero, representada quimicamente pelos baixos teores de nitrato, e presença de oligoelementos, o que permite classificá-las em fluoretadas, litinadas, vanádicas, iodetadas, e brometadas.

Palavras chave: Águas Termais; Águas Minerais; Sistema Aquífero Guarani, Oligoelementos

ABSTRACT

The Brazilian Mineral Water Code classifies as hyperthermal the waters with temperatures exceeding 38 °C. In São Paulo State, this thermal characteristic has been noticed for long in waters of the Guarani Aquifer System (SAG), a major regional groundwater reserve which outcrops at the central portion of the state. From outcrop zone, groundwater flows westward to the Paraná River. With increasing thickness of overlying rocks, there is a progressive increase of water temperature. The thermal waters extracted from SAG are mostly used for public water supply, industrial and agro-business activities. Only inexpressive amounts are destined to thermal recreation. In this study, 56 wells have been sampled, from which 35 are thermal waters according to chemical classification criteria of the Brazilian Mineral Water Code (1945) and it is being reviewed, as well as the North American and European laws. Based on the Mineral Water Code, SAG waters can be used as mineral waters. The aquifer has high level of protection, as shown by low nitrate content, and by the presence of oligo-minerals that allows the waters to be classified as fluoridated, lithia, vanadic, iodic and bromidic waters.

Keywords: thermal waters; mineral waters; Guarani Aquifer System, oligo-minerals

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Generalidades.....	1
1.2 Objetivos e Justificativas.....	3
2 MATERIAIS E MÉTODOS.....	5
2.1 Trabalhos de campo.....	5
2.2 Trabalhos de laboratório.....	8
2.3 Perfilagem térmica.....	9
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	12
3.1 Águas minerais.....	12
3.1.1 Os primórdios da utilização	12
3.1.2 Origem, conceitos e usos	15
3.1.3. Evolução da classificação e usos	18
3.2 Regulamentações sobre água mineral.....	22
3.2.1. O Código de Águas Minerais Brasileiro	22
3.2.2. Regulamentação da água mineral nos EUA	27
3.2.3. Regulamentação da água mineral na Comunidade Europeia	30
3.2.4. A proposta do Novo Código de Águas Minerais Brasileiro	33
3.3 Sistema Aquífero Guarani.....	35
3.3.1. Hidroquímica	38
3.3.2. Hidrotermalismo	43
3.3.3. O SAG no estado de São Paulo	47
3.4. Tipologia das águas minerais no estado de São Paulo.....	54
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	57
4.1 Dados hidrotermais.....	57
4.2 Dados hidroquímicos.....	63
4.3 Classificação hidromineral das amostras.....	73
4.3.1. Classificação à luz do Código de Águas Minerais do Brasil	73
4.3.1.1 Águas minerais fluoretadas	75
4.3.1.2 Águas minerais litinadas	77
4.3.1.3 Águas minerais vanádicas	79
4.3.1.4 Águas minerais iodetadas	79
4.3.1.5 Águas minerais brometadas	80
4.3.2 Classificação das amostras segundo a regulamentação da Comunidade Europeia e da norte-americana	83

4.3.3 Classificação segundo a proposta do Novo Código de Águas Minerais Brasileiro.....	87
4.4 Sobre a influência das unidades permianas na hidroquímica do SAG.....	93
5 CONCLUSÕES.....	94
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	96
7. ANEXOS.....	105
7.1. Anexo A – Tabela de dados das amostras com $T < 38$	106
7.2. Anexo B – Tabela de dados das amostras hipertermiais.....	107
7.2. Anexo B – Tabela de dados das amostras hipertermiais (Continuação).....	108
7.3. Anexo C – Minuta do Novo Código de Águas Minerais.....	109

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Localização do Sistema Aquífero Guarani na América do Sul e sua ocorrência no estado de São Paulo evidenciando as porções aflorante e confinada	2
Figura 2 - Localização e identificação das amostras coletadas	6
Figura 3 - Etapas da coleta e preparação das amostras. (A) Amostragem no cavalete de um poço, (B) Tomada de condutividade e pH, (C) Termômetro utilizado, (D) Filtragem de amostra	8
Figura 4 - Sonda térmica utilizada.....	10
Figura 5 - Unidade de registro dos dados de perfilagem	11
Figura 6 - Arcabouço estrutural da Bacia do Paraná (modificado de Zalán <i>et al.</i> , 1990)	35
Figura 7 - Carta Estratigráfica da Bacia do Paraná e posicionamento do Sistema Aquífero Guarani (SAG) (ZALAN <i>et al.</i> , 1987).	36
Figura 8 - Mapa de isocondutividades elétricas das águas do SAG (LEBAC, 2008b)	41
Figura 9 - Mapa de distribuição dos valores de pH (MANZANO e GUIMARAENS, 2008).....	42
Figura 10 - Relação entre a profundidade do topo do SAG e a temperatura da água ao emergir na superfície (HINDI, 2007)	44
Figura 11 - Temperatura das águas do SAG em função da profundidade (CHANG, 2001).....	45
Figura 12 - Mapa de isotemperaturas das águas do SAG (LEBAC, 2008b)	46
Figura 13 - Ocorrência do SAG no estado de São Paulo.....	47
Figura 14 - Mapa de contorno estrutural do topo do SAG (EBAC, 2004, interno).....	48
Figura 15 - Mapa de cobertura vulcânica e sedimentar sobreposta ao SAG (LEBAC, 2004, interno)	48
Figura 16 - Mapa potenciométrico do SAG-SP (LEBAC, 2004, interno).....	49
Figura 17 - Delimitação das áreas de surgência e não surgência do SAG (DAEE, 2005)	50
Figura 18 - Diagrama de Piper das águas do SAG no estado de São Paulo mostrando a evolução hidroquímica no sentido do fluxo, com o aumento do confinamento (Modificado de SILVA, 1983; apud SRACEK e HIRATA, 2002).....	52
Figura 19 - Isotermas da área confinada do SAG-SP (DAEE, 2005).....	54
Figura 20 - Mapa localização das amostras coletadas com temperatura anotada de acordo com as duas faixas de temperaturas ($T > 38^{\circ}\text{C}$ e $T < 38^{\circ}\text{C}$)	57
Figura 21 - Amostras identificadas e separadas pelos grupos de temperatura	58
Figura 22 - Histograma das temperaturas anotadas	58
Figura 23 - Mapa da área de estudo com faixas de temperatura segundo a classificação do Código de Águas Minerais do Brasil.....	59

Figura 24 - Correlação do aumento de temperatura das amostras coletadas com a profundidade do topo do SAG.....	60
Figura 25 - Perfil geológico-constutivo esquemático do poço amostrado OLP-2	61
Figura 26 - Perfis de raios gama e de temperatura do poço profundo. Notar aumento do gradiente térmico a partir de 980 metros	62
Figura 27 - Concentrações de nitrato encontradas nas amostras dispostas por temperatura crescente de acordo com os dois grupos de temperatura.....	63
Figura 28 - Histograma dos valores de condutividade elétrica das amostras	64
Figura 29 - Histograma dos valores de pH das águas hipertermais amostradas.....	64
Figura 30 - Diagrama de Piper mostrando os tipos de água encontrados na área de estudo com identificação das amostras de acordo com os dois grupos de temperatura	65
Figura 31 - Distribuição das concentrações de bicarbonato por ponto de amostragem e respectivas classes de valores	66
Figura 32 - Distribuição das concentrações de silício por ponto de amostragem e respectivas classes de valores	67
Figura 33 - Distribuição das concentrações de cloreto por ponto de amostragem e respectivas classes de valores	68
Figura 34 - Parte do perfil do poço de Presidente Prudente (amostra PDT-1) mostrando a seção final de perfuração e revestimento, com anotação da Formação Rio do Rasto (SABESP, interno)	69
Figura 35 - Distribuição das concentrações de sódio por ponto de amostragem e respectivas classes de valores	70
Figura 36 - Distribuição das concentrações de sulfato por ponto de amostragem e respectivas classes de valores	71
Figura 37 - Distribuição espacial dos diagramas de Stiff de acordo com as amostras analisadas.....	72
Figura 38 - Percentual das classificações das águas hipertermais amostradas segundo a regulamentação brasileira, incluindo a classificação “brometada” atualmente em desuso	75
Figura 39 - Distribuição das concentrações de fluoreto por ponto de amostragem e respectivas classes de valores	76
Figura 40 - Relação sódio-fluoreto das amostras	77
Figura 41 - Distribuição das concentrações de lítio por ponto de amostragem e respectivas classes de valores	78
Figura 42 - Relação sódio-lítio das amostras coletadas.....	78
Figura 43 - Distribuição das concentrações de vanádio por ponto de amostragem e respectivas classes de valores	79
Figura 44 - Distribuição das concentrações de iodeto por ponto de amostragem e respectivas classes de valores	80
Figura 45 - Distribuição das concentrações de brometo por ponto de amostragem e respectivas classes de valores	81

Figura 46 - Mapa consolidado com a classificação das amostras segundo o Código de Águas Minerais brasileiro.....	82
Figura 47 - Classificação das águas hipertermais amostradas em função do resíduo mineral de acordo com a regulamentação da Comunidade Europeia (CE) e dos Estados Unidos da América (EUA)	83
Figura 48 - Classificação do fluoreto segundo a regulamentação da Comunidade Europeia em comparação à legislação brasileira	84
Figura 49 - Confrontação dos teores de bicarbonato e sulfato das amostras com a classificação da Comunidade Europeia	85
Figura 50 - Confrontação dos teores de cloreto e sódio das amostras com limite de classificação na Comunidade Europeia	85
Figura 51 - Confrontação dos teores de cálcio das amostras com a classificação na Comunidade Europeia	86
Figura 52 - Confrontação dos teores de magnésio das amostras com a classificação na Comunidade Europeia	86
Figura 53 - Distribuição dos resultados de resíduo de evaporação por ponto de amostragem e respectivas classes de valores.....	88
Figura 54 - Confrontação dos valores de resíduo de evaporação das amostras com a proposta constante no Novo Código de Águas Minerais	89
Figura 55 - Confrontação dos valores de resíduo de evaporação das amostras com a proposta constante no Novo Código de Águas Minerais	89
Figura 56 - Confrontação dos teores de fluoreto de todas as amostras coletadas com a proposta constante no Novo Código de Águas Minerais	90
Figura 57 - Percentual das classificações das águas hipertermais amostradas segundo a proposta do Novo Código de Águas Minerais.....	91
Figura 58 - Distribuição espacial das classificações por amostra de acordo com a proposta do Novo Código de Águas Minerais.....	92
Figura 59 - Geologia do substrato do SAG na área estudada com localização dos poços amostrados com destaque para aqueles com resultados considerados anômalos de fluoreto, iodeto, brometo e boro.....	93

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Síntese dos métodos laboratoriais empregados nas análises elementares e respectivos limites de quantificação (LQ).....	9
Tabela 2 - Tipos e critérios de classificação química das águas minerais no Brasil	25
Tabela 3 - Classificação dos tipos de águas envasadas nos E.U.A , incluindo águas minerais	28
Tabela 4 - Classificação das águas minerais na Comunidade Europeia.....	33
Tabela 5 - Classificação química na proposta do Novo Código de Águas Minerais brasileiro	34

1. INTRODUÇÃO

1.1 - Generalidades

Não há uma definição universal de água mineral; dentre as várias definições em uso são reconhecidas aquelas por critério estritamente geológico/hidrogeoquímico, e aquelas que enfatizam uma utilidade.

Do ponto de vista químico, a água mineral é a água subterrânea obtida diretamente de fontes naturais ou captadas através de poços tubulares, caracterizada, *a priori*, pelo conteúdo definido e constante de sais minerais (composição iônica), pela presença de oligoelementos, além de outros constituintes.

O Código das Águas Minerais está vigente desde 1945 e adota a classificação levando em conta dois critérios, a constituição química das águas e aquelas características inerentes apenas às fontes: gases e temperatura.

Esta regulamentação foi posta em prática diante da necessidade de padronizar o aproveitamento das águas minerais brasileiras utilizadas em balneários e aquelas destinadas à comercialização através de engarrafamento. Quanto à temperatura das águas estabelece cinco classificações, das quais se destaca a classe das hipertermais com temperatura acima de 38 °C.

O comprometimento da qualidade das águas superficiais no mundo está direcionando as atenções científicas para as potencialidades das águas subterrâneas, que vêm em ascendente utilização. Com isso, observa-se o interesse não só para a quantidade de água subterrânea disponível, mas também para a qualidade destas águas.

A exploração de águas minerais, quer por sua temperatura em parques termais, quer na indústria de engarrafamento, reveste-se hoje de considerável importância socioeconômica. Com o surgimento desta indústria e como consequência direta do modelo de civilização, o

tradicional enfoque que caracterizava a água mineral, por seu uso terapêutico e recreativo, foi substituído gradualmente por sua comercialização em larga escala.

O Sistema Aquífero Guarani (SAG) é considerado um dos maiores mananciais de água subterrânea do mundo. Localiza-se na região centro-leste da América do Sul, abrangendo quase toda a extensão da Bacia Sedimentar do Paraná e Chaco-Paraná; ocupa área de cerca de 1,1 milhão de km², distribuída em quatro países: Brasil, Argentina, Paraguai e Uruguai.

No Brasil, abrange os estados de Goiás, Mato Grosso do Sul, Minas Gerais, Paraná, Santa Catarina, Rio Grande do Sul e São Paulo. Neste último, ocupa cerca de 60% de seu território e ocorre confinado por derrames de rochas basálticas em 90% de sua área de ocorrência, o que lhe confere condições de artesianismo em 80% da área (Figura 1).

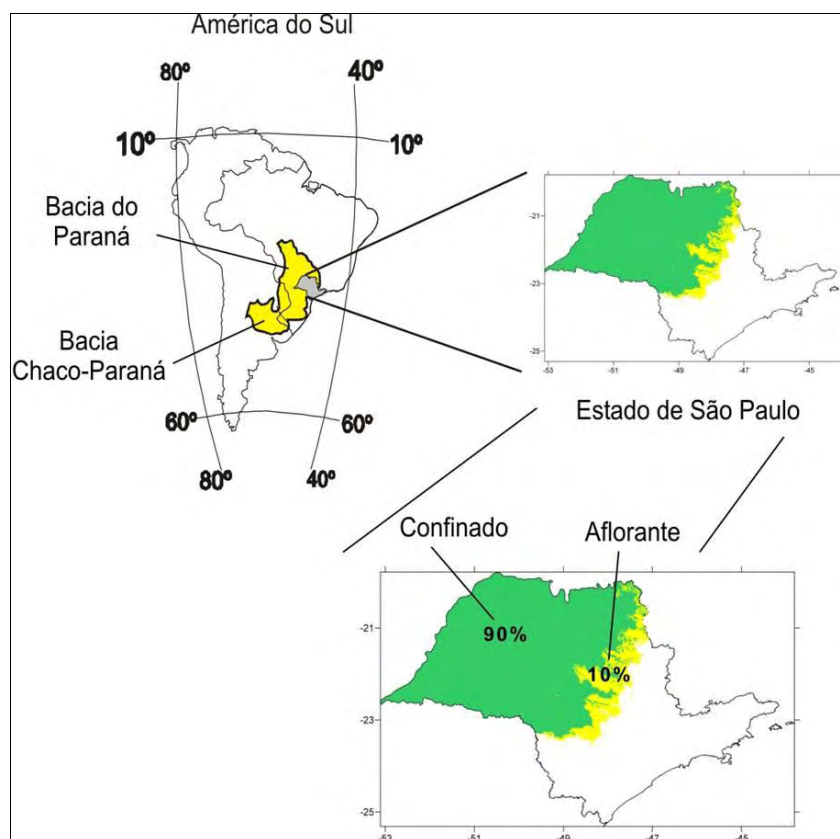


Figura 1 - Localização do Sistema Aquífero Guarani na América do Sul e sua ocorrência no estado de São Paulo evidenciando as porções aflorante e confinada

O Sistema Aquífero Guarani caracteriza-se por englobar duas formações rochosas que apresentam propriedades distintas. Essas particularidades estão relacionadas a propriedades granulométricas, texturais e mineralógicas que irão resultar em características hidrogeológicas distintas.

A água flui muito lentamente e/ou tem seu movimento dificultado devido a barreiras geológico-hidráulicas naturais e compartimentos tectônicos naturais que orientam seu fluxo hídrico subterrâneo.

Em geral, as águas do SAG são de boa qualidade, utilizadas para abastecimento público, industrial, irrigação e recreação, e apresentam temperaturas que podem atingir 70 °C nas zonas onde o aquífero encontra-se com maior cobertura. Por ser um fator representativo da qualidade das águas de um aquífero, ao que pode-se atribuir a pureza original, o nitrato apresenta teores reduzidos nas águas mais profundas do SAG.

O teor de sais presente em algumas regiões de ocorrência do SAG pode restringir o uso dessas águas hipertermiais, mas, em centros de lazer, pode ser um atrativo na balneabilidade e na hidroterapia. No Brasil, essas atividades utilizam uma quantidade ainda pequena do montante total explorado, mas estão em crescente desenvolvimento. Não há menção sobre a utilização dessas águas para engarrafamento como águas minerais.

O Brasil vem acumulando, ao longo desses últimos 30 anos, muita informação sobre o SAG, seja pelos levantamentos regionais realizados, como por exemplo, no estado de São Paulo, ou mesmo pelas pesquisas acadêmicas desenvolvidas em universidades.

Apenas com a realização do Projeto Aquífero Guarani (PSAG), financiado pelo Fundo Global de Meio Ambiente do Banco Mundial e pela Organização dos Estados Americanos, foi possível uma visão integrada dos diversos temas referentes ao aquífero. Entretanto, deve-se ressaltar que muitas questões permanecem abertas, aguardando novas pesquisas (OEA, 2009).

1.2 – Objetivos e Justificativas

O presente trabalho teve por objetivo fundamental investigar as águas termais do Sistema Aquífero Guarani nos limites do estado de São Paulo.

Na consecução destes estudos pretendeu, à luz do Código de Águas Minerais do Brasil e comparativamente às regulamentações Norte-americana e Europeia, mapear a ocorrência das águas deste aquífero com temperaturas superiores a 38 °C e, a partir de análises físico-químicas completas, classificar essas águas sob o ponto de vista químico, de acordo com a referidas regulamentações.

Na bibliografia sobre o Aquífero Guarani identifica-se uma lacuna em estudos específicos sobre o quimismo das águas com vistas à classificação hidromineral, o que pode

gerar diferenciais para as estâncias termais e centros de lazer, potencializando o turismo nas localidades, assim como para a atividade de engarrafamento.

A execução do projeto proposto teve por justificativa o fato de não haver conhecimento disponível sobre as águas termais da zona confinada do SAG no estado de São Paulo, sob o ponto de vista hidromineral, temática esta não contemplada no relatório final do Projeto Ambiental e de Desenvolvimento Sustentável do Sistema Aquífero Guarani.

Convém ressaltar que a opção por esta área de estudo veio ao encontro do pensamento difundido entre especialistas de recursos hídricos, de que uma água mineral deva ser um produto natural, diferenciado química e físico-quimicamente, com elevada pureza, e com garantia de qualidade. Daí a escolha de um aquífero confinado para proceder a esta pesquisa.

2. MATERIAIS E METODOS

A partir da delimitação da abrangência do trabalho, ensejou-se uma preparação metódica e planejada das atividades contemplando uma sequência de etapas descritas abaixo:

- a) Levantamento e revisão bibliográfica – identificação, coletânea, seleção, fichamento dos trabalhos científicos de referência;
- b) Levantamento dos dados cadastrais de poços tubulares profundos, com ocorrência de águas termais, constantes na base de dados do Departamento de Águas e Energia Elétrica do Estado de São Paulo (DAEE), da Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo (SABESP), de empreendimentos particulares, de empresas de perfuração, etc.;
- c) Identificação dos usuários de águas termais oriundas do SAG no Estado de São Paulo – contato e informações preliminares;
- d) Visitas em campo para coleta de amostras de água *in natura* de poços para análises físicas e físico-químicas *in loco* (pH, condutividade elétrica, e temperatura) e em laboratório (físico-químicas completas), para classificação de acordo com as regulamentações de água mineral;
- e) Integração dos resultados e elaboração da dissertação de mestrado.

2.1 Trabalhos de campo

As coletas de amostras foram realizadas em três campanhas de campo nos meses de outubro e novembro de 2009 e março de 2010, com coleta de 56 amostras em 40 municípios (Anexo 1). A localização dos pontos amostrados foi feita com a utilização de aparelho de navegação GPS, de marca Garmin II. A figura 2 mostra os locais das amostras coletadas.

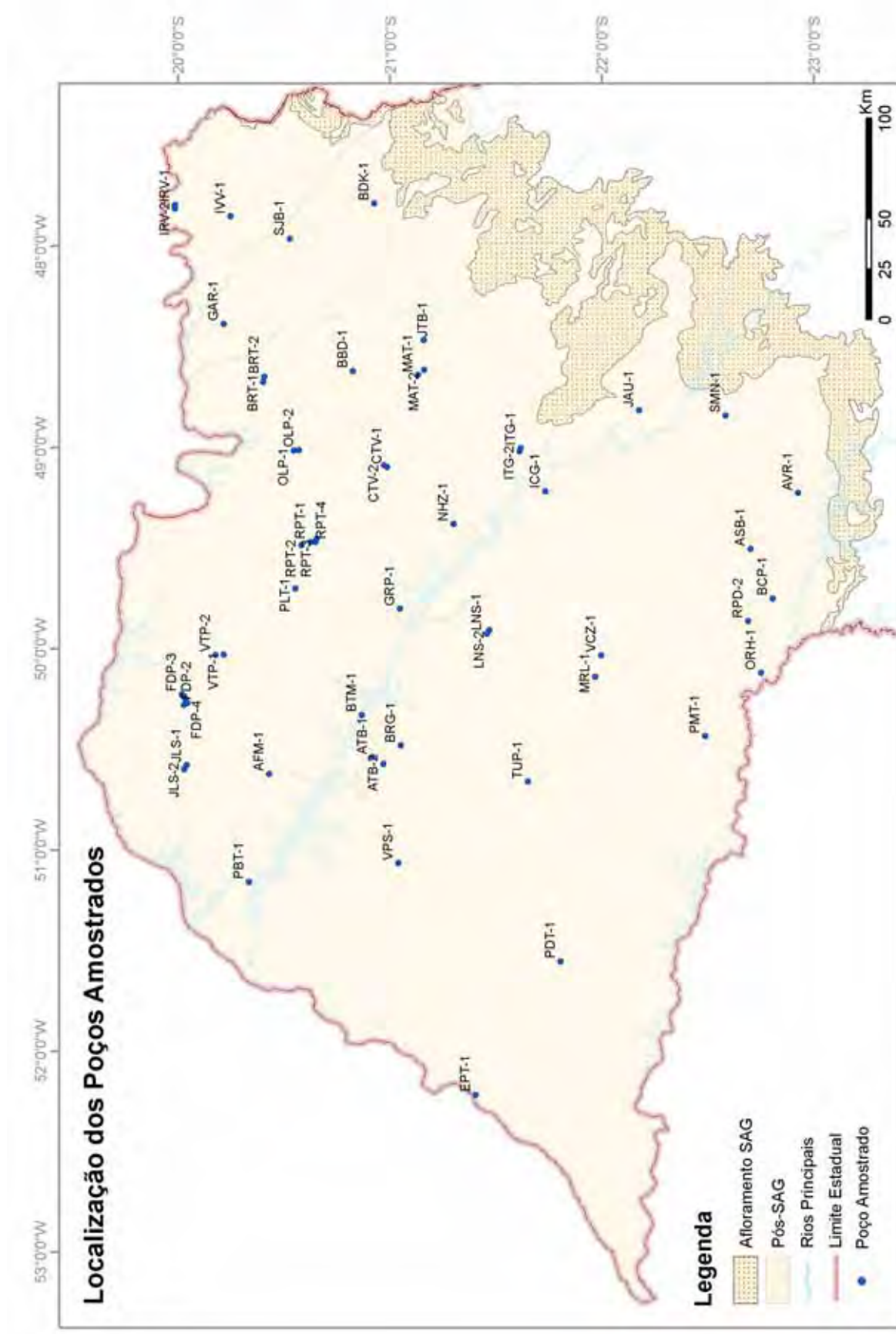


Figura 2 - Localização e identificação das amostras coletadas

As amostras foram tomadas nos cavaletes dos poços em dispositivos apropriados do tipo torneira/válvula, evitando-se, desta maneira, a coleta de amostras não representativas dos poços (Figura 3A).

O conjunto de amostras, para cada ponto, consistiu em meio litro de amostra filtrada e não acidificada para análise de ânions e meio litro de amostra filtrada e acidificada para análise de cátions e metais. A preparação, filtragem, diluição, conservação e determinação dos parâmetros - pH, temperatura e condutividade - ocorreram no momento da coleta. A filtragem foi obtida com filtro de membrana de acetato de celulose de 0,45 μm , marca Milipore®, para preservação e medição dos parâmetros físico-químicos (Figura 3D). As amostras destinadas à análise de metais foram preservadas com ácido nítrico.

As medidas de temperatura foram tomadas com a utilização de termômetro específico, marca Hanna Instruments, modelo HI 98501-1 (Figura 3C).

As medidas de condutividade foram realizadas com condutivímetro marca Orion, modelo 115, acoplado a eletrodo Orion Conductive Cell 011050. O pH foi medido com aparelho marca Digimed, modelo 115, acoplado a eletrodo Orion Triode 917 BN (Figura 3B).

Todas as amostras foram coletadas em frascos novos de polietileno de alta densidade (PEAD), identificadas individualmente através de codificação e acondicionadas em caixas termoplásticas.



Figura 3 - Etapas da coleta e preparação das amostras. (A) Amostragem no cavalete de um poço, (B) Tomada de condutividade e pH, (C) Termômetro utilizado, (D) Filtragem de amostra

2.2 Trabalhos de laboratório

Para análise das águas, a estrutura física utilizada foi a do Laboratório de Caracterização de Águas (Lab-Águas) do Departamento de Química da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

A Tabela 1 sintetiza todos os métodos e técnicas empregados na obtenção dos dados hidroquímicos das amostras e os limites de quantificação.

A consistência e qualidade dos dados foram avaliadas pela Diferença de Balanço Iônico (DBI), que mede a diferença relativa entre as concentrações de cátions e ânions expressa em meq/L.

A classificação hidroquímica da água foi feita pelo método de íons dominantes, utilizando-se os diagramas de Piper e Stiff, para representação dos resultados.

Tabela 1- Síntese dos métodos laboratoriais empregados nas análises elementares e respectivos limites de quantificação (LQ)

Parâmetro	LQ (mg.L ⁻¹)	Métodos Utilizados
CÁTIONS		
Alumínio	0,001	EPA 200.8
Antimônio	0,001	
Arsênio	0,01	
Bário	0,001	
Berílio	0,001	
Boro	0,5	
Cádmio	0,001	
Chumbo	0,001	
Cobalto	0,001	
Cobre	0,001	
Cromo	0,001	
Estanho	0,001	
Estrôncio	0,001	
Ferro	0,001	
Lítio	0,01	
Manganês	0,001	
Mercurio	0,001	
Molibdênio	0,001	
Níquel	0,001	
Selênio	0,001	
Silício	0,001	
Titânio	0,001	
Vanádio	0,001	
Zinco	0,001	
Cálcio	0,01	ASTM D 6919-09: Standard Test Method for Determination of Dissolved Alkali and Alkaline Earth Cations and Ammonium in Water and Wastewater by Ion Chromatography
Magnésio	0,01	
Potássio	0,01	
Sódio	0,01	
Amônio	0,01	
ÂNIONS		
Brometo	0,01	ASTM D 4327-03: Standard Test Method for Anions in Water by Chemically Suppressed Ion Chromatography
Cloreto	0,01	
Fluoreto	0,01	
Fosfato	0,01	
Nitrato	0,01	
Nitrito	0,01	
Sulfato	0,01	
FÍSICO-QUÍMICA		
Aspecto Natural (visual: quanto à cor e à turbidez)	N.A.	PO LABAGUAS 055
Odor a Frio (Ausente ou Presente)	N.A.	
Sólidos em Suspensão (Ausente ou Presente)	N.A.	
Cor Aparente (Hz) - Amostra Não-Filtrada	-	ABNT NBR 13798: Água - Determinação de Cor - Método de Comparação Visual
Cor Real (Hz) - Amostra Filtrada	-	PO LABAGUAS 027
Turbidez (uT) - Amostra Não-Filtrada	-	ABNT NBR 1265: Água Minerais e de Mesa - Determinação de turbidez (código secundário: MB-
Turbidez (uT) - Amostra Filtrada	-	PO LABAGUAS 027
Turbidez (uT)	-	
pH a 25°C	-	ASTM D 1293-99 (Reapproved 2005): Standard Test Methods for pH of Water PO LABAGUAS 032
Condutividade a 25°C (µS.cm ⁻¹)	-	ASTM D 1125-95 (Reapproved 2009): Standard Test Methods for Electrical Conductivity and PO LABAGUAS 032
Resíduo de Evaporação a 180°C (mg.L ⁻¹ , calculado)	-	PO LABAGUAS 056
Dureza Total em CaCO ₃ (mg.L ⁻¹ , calculado)	-	PO LABAGUAS 057
Dureza Permanente em CaCO ₃ (mg.L ⁻¹ , calculado)	-	
Dureza Temporária em CaCO ₃ (mg.L ⁻¹ , calculado)	-	
Carbonato (mg.L ⁻¹ de CO ₃ ²⁻)	nd	
Bicarbonato (mg.L ⁻¹ de HCO ₃ ⁻)	nd	ABNT NBR 5762: Determinação de alcalinidade em água - Método por titulação direta.
Alcalinidade Total (mg.L ⁻¹ de CaCO ₃)	nd	

2.3 Perfilagem Térmica

Para se conhecer o comportamento da temperatura das águas e estabelecer diretrizes para o encaminhamento da pesquisa e foco de discussões, foi realizada uma perfilagem térmica em um poço localizado no município de Olímpia e que atende um parque termal. O serviço foi realizado pela empresa Hydrolog.

O trabalho consistiu em introduzir uma sonda térmica no interior do poço, conectada à extremidade de um cabo elétrico multicondutor. Em um medidor conectado à outra extremidade do cabo foram tomadas leituras das temperaturas das águas. A sonda térmica, apresenta formato cilíndrico, com 200 mm de comprimento e 25 mm de diâmetro (Figura 4).



Figura 4 - Sonda térmica utilizada

A sonda é equipada com sensores tipo “termistor”, que são semicondutores que apresentam propriedades físicas específicas, sendo que a resistência elétrica diminui ou aumenta com a variação da temperatura. O termistor utilizado é do tipo semente (*bead*) da ‘Fenwal Electronics’, que possui dimensões físicas menores que um milímetro e massa térmica menor que um miligrama. Essas características permitem tempos de resposta da ordem de segundos e temperaturas com precisão relativa de um milésimo de grau centígrado.

Na parte inferior da sonda localiza-se o compartimento que abriga esse sensor de temperatura. No compartimento central da sonda, encontram-se as ligações elétricas entre o sensor e a eletrônica que faz o tratamento do sinal do sensor para a transmissão via cabo de perfilagem com vedação contra infiltração de fluídos do poço. O acoplamento mecânico entre a sonda e o cabo é efetuado na parte superior da sonda. Nas medidas de temperatura

(convertidas a partir da resistência do termistor) utiliza-se um painel de aquisição de sinais, que são transmitidos para serem processados por um computador de superfície (Figura 5).



Figura 5 - Unidade de registro dos dados de perfilagem

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Águas Minerais

3.1.1 Os primórdios da utilização

No decorrer dos séculos, entre diferentes povos, sempre mereceu lugar de destaque a utilização de águas, em especial as quentes, para tratamentos preventivo e curativo. Tal forma terapêutica foi cultivada pelas mais antigas civilizações, transmitida por tradição através de sucessivas gerações.

Pouco a pouco, os povos antigos foram incorporando todo um conhecimento medicinal, fazendo uso dos benefícios terapêuticos dos diferentes tipos de água, do vapor e da transpiração, bem como da utilização de ervas aromáticas para o tratamento de diversos males e também como fonte de prazer (SOUTER, 1997).

Os babilônios, caldeus e egípcios (5.000 a. C a 3.000 a. C.) faziam uso interno e externo das águas, atribuindo-lhes propriedades terapêuticas. Os caldeus foram os primeiros a indicá-las para curar males do aparelho digestivo e da pele, como também a eles pertence a primazia de iniciar os banhos públicos, seguindo-lhes os caminhos os persas, depois os egípcios. As práticas termais destes últimos foram assimiladas pelos gregos e pouco mais tarde pelos romanos, quando a prática atingiu o seu apogeu, até hoje não igualado (MOURÃO, 1992).

O banho tornou-se obsessão no Egito, consequência do clima quente e seco. Era normal banhar-se todos os dias, bem como colocar sais minerais na água para fazer a limpeza (SOUTER, 1997), embora as classes mais pobres não pudessem dar a mesma atenção à higiene.

Os assírios e os persas usavam banhos quentes e frios. Além dos banhos frios, tomados no rio e no mar, dispunham de opções quentes para as quais havia salas especiais nas ricas

habitações. Os assírios mostravam um grau de progresso adiantado para a época: construíram aquedutos, abriram canais, represaram águas, revelando conhecimentos evoluídos de engenharia hidráulica. Plutarco escreveu que Alexandre Magno, depois de derrotar Dario, usou os banhos do rei da Pérsia e, observou com grande admiração, os dutos, as banheiras, os perfumes, os metais preciosos. Não existem afirmações quanto à existência de termas coletivas (MOURÃO, 1997).

Segundo Mengozzi (2002), para os antigos romanos, o banho era um assunto sério e a higiene da população, uma questão de Estado. Tanto assim que seus engenheiros, cujas obras, aquedutos, estradas e pontes ainda estão em uso em várias partes do mundo, desenvolveram toda uma ciência desde a captação, transporte, manutenção, tratamento e distribuição de água.

Em todo o Império Romano, perto de fontes e poços de águas minerais havia termas para combater as fadigas, avivar energias, curar as feridas e tratar de males crônicos, e que eram frequentadas com entusiasmo não só pelos nobres, mas também pelos soldados e, por fim, por todos. Muitos cidadãos ricos tinham seus banhos privados (MOURÃO, 1997).

De acordo com Mengozzi (2002), os exemplos romanos mostram a relevância dos banhos, com ruínas imponentes, como as das termas de Caracala, em Roma, com capacidade para até 2.600 banhistas, a estabelecimentos menores, mas suntuosos, como os de Pompéia.

Relata Youell (2002) que a extensa rede de estradas desenvolvida pelos romanos possibilitou viagens de negócios e de lazer mais rápidas e mais convenientes, o que promoveu o crescimento das viagens internacionais por motivos comerciais no Império Romano, ao passo que os romanos mais abastados visitavam amigos e parentes e começaram a apreciar pela primeira vez os poderes de cura dos balneários.

Segundo Caetano (2005), essa forma de utilização da água recebeu o nome de Termalismo. Seria a forma mais simples de tratamento através da água mineral que, juntamente com os benefícios provenientes das estações climáticas, poderiam proporcionar ao organismo humano, a cura. Segundo o autor, da combinação desses dois fatores, temperatura elevada da fonte de água mineral, e condições climáticas da localização da fonte, surgiram os termos Estações ou Estâncias Termo-climáticas ou Hidro-climáticas.

A palavra SPA "Sanitas Per Aquas" é uma expressão do tempo de Roma antiga e significa "saúde pelas águas", referindo-se às fontes de água mineral. Segundo Silva e Barreira (1994), o nome deriva de Spa, estância hidromineral belga, que ficou mundialmente conhecida por um sistema revolucionário de emagrecimento e tratamento de estresse.

Originalmente SPA era o nome dado aos locais onde as pessoas, com ou sem problemas de saúde, se banhavam e bebiam águas consideradas medicinais. Os autores

esclarecem que na Inglaterra é comum usar o termo SPA para designar uma estação de águas, mas não se sabe o que veio antes: se a expressão que batizava os locais das fontes medicinais ou se houve uma adequação da palavra que dá nome à cidade belga (SILVA; BARREIRA, 1994).

Chabrol (1933, apud CAETANO, 2005) afirma em seu livro *L'Évolution du Thermo-Climatisme*, que Heródoto (450 a.C.) foi o responsável pelos princípios fundamentais da Crenologia e recebeu o título de *Père Du Thermalisme*. Além disso, foi Heródoto que expôs os princípios fundamentais dessa vertente curativa, quando determinou que seriam necessários 21 dias de tratamento para a obtenção da cura. Esse período é, até hoje (1933), obedecido.

Ainda segundo Chabrol (1933, apud CAETANO, 2005), no mesmo período de Heródoto, Hipócrates, o Pai da Medicina da Antiguidade, depois de escrever o tratado - Os ares, as águas e os lugares - viria a ser considerado o Pai da Climatologia.

Billard, um pesquisador francês, foi quem em 1905 deu início a uma série de experiências que comprovariam as qualidades terapêuticas das águas minerais e passariam a ser consideradas “águas medicinais” (LOPES, 1956).

No Brasil, a legitimação do uso das águas termais acontece a partir de 1818, data associada à criação da primeira estância termal brasileira. A situação deve-se ao fato de, em 1812, terem sido enviadas para a corte amostras de água termal das Caldas do Cubatão (SC), hoje Caldas da Imperatriz, para se proceder à análise. Nela foram reconhecidas propriedades terapêuticas, e as águas passaram a ser consideradas como um bem público. A situação levou dom João VI a emitir, em 1818, um decreto pelo qual ordenava a construção de um hospital termal que se deveria reger pelos estatutos do Hospital das Caldas da Rainha (Portugal). Este é considerado o marco do início das práticas termais no Brasil (MOURÃO, 1997).

No período do Brasil Colônia outras importantes fontes de água mineral foram descobertas. Em 1722, foram descobertas as fontes termais de Caldas Velhas (GO); em 1730, as águas quentes de Cipó (BA) e, em 1777, as águas termais de Caldas Novas (GO) e de Caldas de Pirapetinga (GO) (GONSALVES, 1936).

O apogeu do termalismo no Brasil deu-se na década de 1920 e toda a cidade termal que desejasse se destacar à época necessitava de três patrimônios – um grande hotel, um grande cassino e um grande balneário. Contudo, entre 1945 e 1947, a proibição dos jogos de azar, pelo Decreto do General Dutra, fez com que grande parte da clientela, que fazia uso das águas termais, desaparecesse. Paralelamente a esse fato, em virtude da Segunda Guerra Mundial, a indústria alopática teve um grande salto produtivo e as medicinas alternativas não

tiveram a capacidade de investir, em especial, em pesquisas. Com isso, houve o enfraquecimento da crenologia (MOURÃO, 1997).

3.1.2 Origem, conceitos e usos

A questão central para as águas minerais, assim como das águas de forma geral, abrigou-se desde a antiguidade clássica no contexto da hidrologia. Qual a origem das fontes e a essência das águas era a grande pergunta.

Por muito tempo as águas subterrâneas foram o elemento mais incompreendido do ciclo da água. Apesar das intuições de alguns gênios isolados como do grego Anaxágoras e do romano Vitruvius e ainda Leonardo da Vinci, elas permaneceram no domínio do imaginário e da mitologia (REBOUÇAS, 1999).

Relata Rebouças (1999) que Anaxágoras afirmava que toda água subterrânea provinha da chuva que, atraída pelo Sol, recaía sobre a Terra. Para ele, a água se acumulava sob a superfície em grandes reservatórios. Afirmava também, que alimentados pelas fontes, os rios ficavam mais cheios no inverno e menos no verão, porque o mesmo acontecia com os reservatórios, e observou que alguns cursos d'água secavam quando as bacias se esvaziavam, antes de voltarem a ser enchidos por novas chuvas.

Anaxágoras afirmava que não havia criação de água no ciclo hidrológico, de forma que foi o primeiro a formular o princípio da conservação da matéria.

Esclarece Rebouças (1999) que até Descartes acreditava que as águas vinham do mar e remontavam aos mananciais das montanhas, dessalgando-se pelo caminho. Seu lugar no ciclo hidrológico só foi compreendido no século XVII, e apenas recentemente aprendeu-se a medir seu volume e seus fluxos.

Duas teorias clássicas sobre a origem das águas minerais se confrontaram durante muito tempo: a teoria da origem meteórica, que admite ser a água mineral proveniente da própria água das chuvas infiltrada a grandes profundidades; e a teoria da origem magmática, que explica essas águas a partir de fenômenos magmáticos como vulcanismo.

Hoje, com os conhecimentos sobre a distribuição da água no planeta, a primeira teoria é a mais aceita, uma vez que admite-se que as águas de origem magmática, também denominadas juvenis, constituem uma fração irrelevante do volume total.

A problemática das águas minerais não pode ser abordada fora do contexto geral do ciclo hidrológico, embora constitua uma especialidade dentro da Hidrogeologia, em particular da Hidrogeoquímica. As várias definições estabelecem-se num critério estritamente

geológico/hidrogeoquímico, ou num critério que pode-se chamar de utilitarista, porque enfatiza uma utilidade.

De um ponto de vista estritamente geológico só deve designar-se por água mineral uma água cuja mineralização total, ou alguns dos seus componentes, excede o que se pode considerar normal para águas subterrâneas, por exemplo: mineralização total >1000 mg/l; total de CO₂ livre >1000 mg/l (em alguns países bastam 500 mg/l, ou mesmo 250 mg/l); sulfuração total >1 mg/l; flúor >2 mg/l; lítio >1 mg/l; estrôncio >10 mg/l; bromo >5 mg; iodo >1 mg/l; ferro II >10 mg/l; manganês >10 mg/l; bário >5 mg/l; sílica >50 mg/l, etc. (SCHOELLER, 1962).

De maneira geral, água mineral é a água de circulação subterrânea, considerada bacteriologicamente própria, com características físico-químicas estáveis na origem, dentro da gama de flutuações naturais, de que resultam propriedades terapêuticas ou efeitos favoráveis à saúde e que se distingue da água de beber comum por sua pureza original e por sua natureza, caracterizada pelo teor de substâncias minerais, oligoelementos ou outros constituintes.

No que concerne à mineralização, a água mineral provém de um conjunto de fenômenos mais ou menos complexos de interação água-gases-rocha, fundamentalmente reações de equilíbrio químico entre a água circulante e os minerais que constituem as rochas lixiviadas durante o percurso subterrâneo (HEM, 1970).

Em certas águas, enfatiza Hem (1970), determinados componentes só se explicam admitindo uma origem em fenômenos geológicos que ocorrem a grandes profundidades: metamorfismo, magmatismo, degaseificação por levantamento crustal (*uplift*), etc. Portanto, são fatores importantes no processo de interação água-rocha: o tempo de residência da água no subsolo e o gradiente geotérmico.

De acordo com a classificação genética de Valery Ivanov (IVANOV, 1979), há uma regularidade universal na distribuição dos diferentes tipos de água mineral, observando-se características semelhantes quando são semelhantes as condições geoquímicas e geo-estruturais. Para este autor, há três situações fundamentais que justificam as mineralizações das águas:

- Vulcanismo ativo recente: ocorrem águas muito quentes mineralizadas por influência de gases vulcânicos e termometamórficos. As águas minerais destes ambientes caracterizam-se pela presença de gases tais como CO₂+H₂S, ou CO₂+N₂;
- Processos magmáticos e termometamórficos profundos: neles é gerado CO₂ que se introduz na água subterrânea de origem e composição química primária

diferentes. Aqui a composição gasosa da água é representada, sobretudo, por CO₂;

- Ausência de magmatismo e de processos termometamórficos: aqui a mineralização da água resulta, principalmente, da dissolução dos minerais que formam a rocha e de reações bioquímicas. Nestes casos, os gases dominantes são os mesmos da atmosfera, ou os devidos às reações bioquímicas (e, eventualmente, termoquímicas), tais como CH₄, H₂S, CO₂ e N₂.

Assim, a composição química de uma água subterrânea é a assinatura de um longo processo hidrogeoquímico, ou seja, é a marca da sua vida geológica.

Quanto à temperatura, é corrente designar por “termal” toda a água cuja temperatura de emergência excede 20 °C; no entanto, muitos geólogos preferem indexar o limite à temperatura média anual do ar da região da captação, considerando termal quando a ultrapassa. Para White (1957, apud SCHOELLER, 1962), por exemplo, são termais as que excedem a temperatura média do ar em 5 °C ou mais; e para Schoeller (1962) as que excedem em mais de 4°C.

Nos casos em que uma água é, simultaneamente, termal e mineral (no sentido geológico), denomina-se “termomineral”; se for termal, mas com um total de substâncias dissolvidas insignificante, denomina-se “acratothermal” (SCHOELLER, 1962).

Quanto à utilidade, o uso da água mineral pode ser medicinal, com fim terapêutico ou industrial, neste último caso se serve como matéria prima para extração de substâncias úteis contidas na água (sais, certos elementos raros, gases etc.). No entanto, também é usual a água mineral que, simplesmente, possui grande qualidade para consumir como bebida, pelos seus efeitos benéficos para a saúde humana, sem, contudo, necessitar de ser uma água medicinal (HEM, 1970).

É, sobretudo, com base neste valor de uso que a maior parte dos países fixa a definição de água mineral para efeitos jurídico-administrativos.

Andrade Júnior (1937) foi um dos pioneiros na pesquisa sobre a origem das águas minerais brasileiras. Partindo da distribuição geográfica das nossas principais fontes, verificou que elas se encontram ao longo de faixas de direção geral NE/SW, cobrindo de norte a sul o país, coincidindo essas faixas com as das nossas cadeias de montanhas. A interpretação geológica deste fato levou-o a concluir que nossas fontes hidrominerais estão relacionadas ao magma alcalino e a um sistema de fraturas geológicas profundas, que cortam o país de norte a sul, na direção geral NE/SW.

Frangipani (1995) relacionou a ocorrência de surgências às faixas de dobramentos e falhamentos nas bordas das áreas cratônicas e das bacias sedimentares e, também, nas áreas onde o embasamento foi afetado por tectonismo. Essas regiões apresentam estruturas que permitem a circulação de águas em profundidade com retorno à superfície.

No Brasil, o termo água mineral acabou se tornando referência para designar diferentes tipos de água envasada. A rigor, a expressão identifica a água proveniente de aquíferos subterrâneos, a qual contém uma mineralização não tão particular, mas identificada com os terrenos os quais atravessa. A partir do momento em que a água é envasada para consumo humano, o produto final para comercialização é considerado, em termos legais, como alimento (SERRA, 2009).

Com a evolução da base econômica da sociedade, a água adquiriu um valor econômico e, conseqüentemente, diversas tipologias em função de seu uso. A partir da segunda metade do século passado, no processo de divisão da água, por nomenclaturas, a água mineral que teve seu conceito gradativamente modificado, em função das diferentes demandas sociais.

3.1.3 Evolução da classificação e usos

De elemento quase-mítico, matéria prima formadora do mundo, a água teve que perder esse arcabouço cosmológico para poder assumir seu papel moderno nos estudos químicos.

Segundo Alfonso-Goldfarb (1996), daqueles que se preocuparam com a ciência da matéria, Plínio em seu livro *História Natural* talvez tenha sido um dos poucos a oferecer uma breve análise sobre as fontes de água. Todavia, essa análise denota que o escopo de suas preocupações encontra-se centrado ainda em questões cosmológicas sobre a formação da matéria, sendo a tradicional análise pela cor das fontes (através do uso de infusões de nozes de galhas¹) ou uma pequena discussão sobre o peso comparativo de algumas águas, o máximo de expressão em termos de análise alcançada por seus estudos.

Através de uma longa tradição de estudos médicos que passa pelos mundos romano e islâmico, chega-se à ambiência oferecida na península itálica entre os séculos XV e XVI, onde trabalhos específicos sobre águas minerais como o de Gabriel Fallopio começam a ganhar “ares” de uma certa modernidade.

Em seu livro *De Medicatis Aquis atque de Fossilibus*, Fallopio estuda uma imensa quantidade de resíduos sólidos, produto da secagem de várias amostras das fontes, através da

¹ Da Botânica, a noz de galha ou bugalho de carvalho é um segmento do carvalho, de onde se extrai o ácido tânico aplicado em tinturaria.

análise com ferro incandescente ou do ataque com ácidos. Consegue assim este estudioso fazer com que seu trabalho atravessasse fronteiras da pura matéria médica e viesse a se tornar uma das obras mais consultadas por muito tempo sobre análise de águas minerais (ALFONSO-GOLDFARB, 1996).

Segundo Fabrino (1949, apud CAETANO, 2005), a utilização da água mineral, com fins terapêuticos, historicamente, pode ser dividida nas seguintes etapas:

- i. O período primitivo (ou religioso) cujo fator preponderante era o sobrenatural;
- ii. O período dogmático, quando os gregos tentavam explicações para as curas;
- iii. O período dos balneários romanos, que serviam de cura para os soldados que voltavam das batalhas. Período também em que foram construídos grandes balneários nos locais por onde o exército romano passa. As ruínas presentes na Inglaterra, Itália, França e Espanha são a prova atual desse período;
- iv. O período da predominância cristã, na idade média em que a Igreja Católica é contrária à prática termal;
- v. O período do renascimento termalista, na segunda parte da idade média, quando surgiram estâncias na Eslováquia, na Boêmia, na Alemanha, na França, na Itália e em outros pontos na Europa que permanecem em funcionamento até hoje (1949). Nesta época frequentavam as termas, médicos famosos que, constatando os magníficos resultados obtidos, em relação à cura de doenças e ferimento, possibilitaram o ressurgimento do prestígio da crenoterapia (terapia através da água);
- vi. O período de uma fase de minuciosa observação clínica começa quando, no século XVIII, com a difusão das termas, os cientistas, intrigados, através do desenvolvimento da geologia, química, biologia iniciaram as investigações sobre os benefícios das águas no organismo humano, que os médicos da época, clinicamente, não conseguiam explicar;
- vii. O período de tempo de esclarecimentos científicos quando as águas foram física e quimicamente analisadas, assim como a geologia dos terrenos de onde emergiam, era descrita.
- viii. O período de uma fase mais moderna que, a partir de um conhecimento científico mais aprimorado, demonstra que, além da composição química, há outros fatores que intervêm na ação das águas minerais, como o estado de ionização na fonte, por exemplo.

Com a nova dimensão da química preconizada por Lavoisier, na segunda metade do século XVIII, foram descobertas as propriedades químicas das águas minerais, até aí designadas como águas termais, curativas e/ou santas (QUINTELA, 2004).

As descobertas tanto do dióxido de carbono quanto das composições dos minerais e da água tiveram grande importância para a articulação da química moderna, promoveram pesquisas químico-médicas em águas minerais. Não por acaso, Priestley e Cavendish, além de Lavoisier e Bergman, personagens centrais da nova química, foram também autores de trabalhos sobre essas águas (ALFONSO-GOLDFARB, 1996).

E tão caro objeto de estudo serão as águas minerais nesse período, que discrepâncias entre suas análises e a possibilidade de uma perfeita síntese provocam, no princípio do século XIX, um novo questionamento sobre o papel do laboratório para o trabalho científico.

A água mineral tornou-se, assim, objeto de análise de uma nova ciência: a química. A água passou a ter elementos identificáveis e discutidos no âmbito de comunidades científicas.

Segundo Caetano (2005), com o desenvolvimento das técnicas analíticas, através do método espectral, as análises químicas apresentaram resultados cada vez mais detalhados, em relação à composição química da água, apontando características medicinais para as águas minerais. Dessa forma, as águas minerais não têm suas características terapêuticas definidas apenas pela temperatura. Águas frias, através do conhecimento de seus elementos e substâncias de composição, poderiam ser utilizadas como verdadeiros medicamentos, não só para imersão do corpo, mas, também, para ingestão de elementos químicos ou substâncias fundamentais para o equilíbrio do organismo e consequentemente, tratamento de enfermidades.

Durante o século XIX houve, por parte dos governos, um interesse em conhecer as águas existentes nos respectivos países, como um recurso terapêutico e como manancial econômico em potencial.

A primeira documentação científica sobre o assunto surgiu em 1604, quando foi promulgada a primeira legislação de águas minerais na França, sob a égide do reinado de Henrique IV. No século XVIII, a hidrologia se consolidou com os resultados de um trabalho de mais de duas mil observações realizadas em Baréges, por Teófilo de Bordeaux, e com várias publicações da Sociedade Real de Medicina da França (MARTINS et al, 2002).

Foi no século XIX, mais precisamente em 1839, que o governo francês nomeou uma comissão formada por renomados professores de medicina, com a função de encaminharem doentes hospitalizados a Vichy (importante Balneário francês) que seriam examinados antes de partir e no regresso do Balneário. A Academia de Medicina também nomeou uma

comissão para constatar os resultados positivos apresentados pelos doentes tratados em Vichy. Os resultados alcançados acabaram por repercutir em países da Europa, desencadeando um prodigioso surto à procura por tratamento com águas minerais (REZENDE, 1924).

Dessa forma, o valor das termas crescia cada vez mais. Apesar do desenvolvimento da química, que fornecia os elementos e substâncias da composição da água, ainda assim algumas constatações empíricas ficavam sem explicação. O fato de que algumas soluções artificiais, que reproduzissem quimicamente a água mineral, não surtiem o mesmo efeito quando aplicadas nos indivíduos, a água mineral ampliava a curiosidade dos médicos em relação à identidade dessas águas (CAETANO, 2005)

As águas minerais passam a ser denominadas minero-medicinais, medicinais, termiais. Em 1841, Chernoviz (apud QUINTELA, 2004) instituía: designar-se-ão com este nome “águas minerais” todas as águas que contêm substâncias estranhas à sua natural composição, em quantidade tal, que podem exercer na economia mundial uma ação especial. Em 1890, a definição já era outra: “são águas naturais, que saem do seio da terra carregadas dos princípios que ali existem, e dotadas de propriedades medicinais”. O autor, contudo acrescenta que essa definição era fundada em conhecimentos empíricos e sem base científica, lamentando o atraso em que se encontrava a hidrologia médica (QUINTELA, 2004).

O que se pode encontrar de comum em todas as definições é a ênfase, à época, das propriedades medicamentosas da água e a analogia com um medicamento: “uma água mineral é um medicamento composto, muito complexo, onde se encontram sistemas dispersos, os mais variados: íons, moléculas, colóides resolúveis, micelas, sols, e gels, precipitados amorfos e cristalizados em suspensão, os eletrólitos” (FORJAZ, 1929, apud QUINTELA, 2004).

No Brasil, a hidrologia médica chegou a ser introduzida, no início do século XX, na Universidade de Medicina de Minas Gerais, na cadeira de hidrologia e climatologia; na Faculdade de Medicina do Rio de Janeiro, os conteúdos de crenoterapia eram ministrados no curso de terapêutica geral (LOPES, 1956). Segundo o autor, o fato de a disciplina ser ministrada na academia parecia dar crédito ao uso das águas minerais como prática terapêutica, assentado sobre um saber científico e não empírico. Cabia aos médicos prescrever, pois só o critério científico dos médicos é que poderá indicar com acerto aquela “estação de águas” que mais convém ao doente.

Em 1855, a empresa Vittel, da França, conseguiu permissão para vender sua água mineral em recipientes individuais; poucos anos depois, a empresa Perrier recebeu uma licença semelhante. Cem anos mais tarde, a Vittel lançou a primeira garrafa plástica. Aquilo que se iniciou como um produto de consumo luxuoso tornou-se uma das indústrias de

crescimento mais rápido do mundo (BARLOW, 2009). Ainda descreve esse autor que "no período entre as duas Guerras Mundiais, com as milhares de curas de vítimas de guerra, o hábito das curas termais se espalhou no seio da classe média. É quando, no estágio já avançado do capitalismo, se dá o nascimento da moderna indústria de águas engarrafadas".

3.2 Regulamentações sobre águas minerais

3.2.1 O Código de Águas Minerais brasileiro

Caetano (2005) em sua tese de doutorado apresenta um detalhado histórico acerca da evolução da legislação mineraria brasileira até a promulgação do atual Código de Águas Minerais. O autor relata que durante o Império a água mineral tem destaque, após as descobertas das “águas santas” de Cambuquira, em 1834, e a publicação, em 1842, da primeira análise das águas quentes de Cipó (BA), que motivou a procura por essas águas, em virtude da propagação das inúmeras curas promovidas pela utilização destas (GONSALVES, apud CAETANO, 2005). Em 1835 e 1850, foram descobertas respectivamente as águas do Vianna, atuais águas São Lourenço (MG) e a água de Lambari, também em Minas Gerais (GONSALVES, apud CAETANO, 2005).

No período da Primeira República (1889-1930) o deputado mineiro, Dr. Estevam Lobo, apresentou em 1902 um novo projeto de lei, direcionado para o aproveitamento dos bens minerais (CALOGERAS, 1905, apud CAETANO, 2005). No qual faz referência à água mineral. O artigo 94 torna obrigatória a desapropriação por utilidade pública esses mananciais. Calogeras ainda comenta que as águas minerais “juridicamente são um accessorio do sólo cuja utilização se torna facil, estabelecidos e observados os preceitos de higiene e de sciencia medica indispensáveis”[sic]. Este autor comenta que “Technicamente é um trabalho mais ou menos facil captar as fontes na sua sahida da rocha, no griffon, e conduzil-as até a superficie, sem serem polluidas por affluxo de aguas lateralmente infiltradas” [sic] (CALOGERAS, 1905, apud CAETANO, 2005).

Destaca-se nesse período a fundação das termas de Águas de Lindóia (SP), em 1927; a captação da Água Soberana, no distrito de Volta Grande (MG) e, em 1931 a divulgação, através do Diário Oficial do Estado de Minas Gerais, da ocorrência de fontes de águas minerais em Serra Negra, no município de Patrocínio. Em 1928 e 1930, respectivamente, inicia-se a exploração industrial da fonte das águas de Sabá, em Pernambuco, e das águas iodetadas de Pádua, no Rio de Janeiro (GONSALVES, 1936, apud CAETANO, 2005).

Diversos Decretos estaduais foram promulgados nesta época em relação à exploração de água mineral. Gonsalves (1936) enumera, entre 1909 e 1931, quinze Decretos do estado de

Minas Gerais, demonstrando a importância do aproveitamento de água mineral voltado, principalmente, para obras de melhorias das condições de balneários.

Em 1907 foi apresentado pelo Governo Federal o Código de Águas ao Congresso Nacional. Entretanto, sua promulgação ocorreu em 10/07/34 pelo decreto N.24.543. No mesmo ano foi criado, no Ministério da Agricultura, o Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM) ao qual foram incorporados o Serviço de Geologia e Mineralogia (BARTH, 1999).

Conforme esclarece Macedo (2001), a cultura das águas envasadas iniciou-se no Brasil com objetivos medicinais. No início do século XX difundiu-se o envasamento de água mineral em função das curas, disseminando sua venda em frascos para serem consumidas em domicílio. Devido à sua função essencialmente medicinal, a água era comercializada somente em farmácias.

Neste período, como a economia brasileira era predominantemente agrícola, o interesse pelo uso da água era local, para abastecer as cidades e propriedades rurais. Todavia, foram surgindo debates “sobre o regime jurídico a quem estavam submetidas às águas e seu aproveitamento”.

Nas primeiras décadas do século passado, os estados de Minas Gerais e Rio de Janeiro exploravam água mineral dos seus balneários para consumo humano. Aos poucos, porém, as águas envasadas foram tomando caminhos independentes das estações hidrominerais. Após onze anos da criação do DNPM, foi regulamentada a produção e a qualidade de água mineral natural no Brasil (SERRA, 2009).

Como consequência direta do abalo deste uso, em virtude do desenvolvimento farmacológico ocorrido a partir da Segunda Guerra, as águas minerais envasadas deixaram de ser um produto vendido apenas nas farmácias para começarem a ser encontradas em outros tipos de estabelecimentos comerciais. No Brasil e no mundo, foi no período compreendido entre as duas guerras mundiais que se deu o surgimento da moderna indústria de águas envasadas.

O Código de Minas de 1940 estabelecia que nos casos de jazidas de águas minerais, termais ou gasosas, o requerente de autorização de pesquisa deveria respeitar diversas condições, inclusive a de ouvir o Departamento Nacional de Saúde Pública (inciso XI do art. 34 do Código de Minas), ligado ao Ministério de Educação e Saúde Pública.

Na fase de lavra, a fiscalização das condições higiênicas das águas minerais, termais e gasosas dadas ao consumo também cabia ao Departamento Nacional de Saúde Pública (art. 48 § 2º do Código de Minas). Em 04 de março de 1942, através do Decreto-lei nº 4.147, Getúlio

Vargas, em pleno período ditatorial, altera essa condição de fiscalização, por parte de um Órgão ligado à Saúde Pública, e a transfere ao Departamento Nacional da Produção Mineral, vinculado ao Ministério de Agricultura, a incumbência de fiscalização das condições higiênicas e sanitárias das empresas que negociam as águas minerais, sejam engarrafadas ou em balneários, inclusive as entregues ao consumo público.

Em 1945, com a necessidade de padronizar o aproveitamento das águas minerais brasileiras utilizadas em balneários ou para comercialização através do engarrafamento, o Presidente da República, Getúlio Vargas, em 8 de agosto de 1945, assinou o Decreto-Lei nº 7.841, publicado no DOU de 20 de agosto de 1945, conhecido como o "Código de Águas Minerais".

Esse Código logo no seu artigo 1º define as águas minerais como sendo 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 confirmem uma ação medicamentosa, assim como no artigo 3º define águas potáveis de mesa como aquelas de composição normal provenientes de fontes naturais ou de fontes artificialmente captadas que preencham tão somente as condições de potabilidade para a região.

Há na realidade dois tipos de classificação. Uma da água, mesmo distante da fonte, que é a composição química e as características medicamentosas, e outra que é dada pelas propriedades da água na fonte, ou seja, pelas características da água que normalmente não se mantém até a casa do consumidor final, como os gases e a temperatura.

É o Departamento Nacional da Produção Mineral que apesar de ter perdido uma parte de sua competência para o Ministério da Saúde, mantém uma grande atuação em praticamente todo o setor de águas minerais, competindo à Saúde a parte de fiscalização da comercialização e a definição de padrões de potabilidade. Assim, ainda hoje, tanto as indústrias engarrafadoras como os balneários dependem de autorização do DNPM para iniciarem suas atividades.

O Código de Águas Minerais está em vigor desde 1945 e dispõe, em 50 capítulos, sobre as formas como poderão ser aproveitadas as águas minerais e potáveis de mesa. Apesar das pequenas alterações sofridas pelo Código, tendo em vista que alguns artigos fazem ligação com o Código de Minas, apresenta-se, resumidamente, a forma de atuação do governo para autorizar o aproveitamento dessas águas.

O interessado, depois de realizados estudos geológicos e econômicos, recebe do Ministro de Minas e Energia uma autorização, por tempo indeterminado, para aproveitamento

econômico da água mineral ou potável de mesa, cujo produto final poderá chegar ao comércio ou ser utilizado em balneários.

De acordo com o Código de Águas Minerais (BRASIL, 1945), os critérios básicos de classificação são:

- Características Permanentes da água (composição química)
- Características Inerentes às fontes (gases e temperatura)

Na classificação quanto à composição química tem-se o seguinte:

Tabela 2 - Tipos e critérios de classificação química das águas minerais no Brasil

Brasil - Classificação das águas quanto à classificação química	
Classificação	Crítérios
Oligominerais	Quando não atingirem os limites estabelecidos, forem classificadas por ação medicamentosa comprovada.
Alcalina-bicarbonatadas	As que contiverem, por litro, uma quantidade de compostos alcalinos equivalentes, no mínimo, a 0,2 g de bicarbonato de sódio.
Alcalino-terrosas	As que contiverem, por litro, uma quantidade de compostos alcalinos terrosos equivalentes, no mínimo, a 0,12 g de carbonato de cálcio, distinguindo-se:
	a) Alcalino-terrosas cálcicas, as que contiverem, por litro, no mínimo 0,048 g de cálcio sob a forma de bicarbonato de cálcio;
	b) Alcalino-terrosas magnesianas, as que contiverem, por litro, no mínimo 0,030 g de magnésio sob a forma de bicarbonato de magnésio.
Sulfatadas	As que contiverem, por litro, no mínimo 0,1 g do ânion SO ₄ , combinado aos cátions Na, K, Mg.
Sulfurosas	As que contiverem, por litro, no mínimo 0,1 g do ânion S.
Nitradas	As que contiverem, por litro, no mínimo 0,1 g de NO ₃ de origem mineral.
Cloretadas	As que contiverem, por litro, no mínimo 0,5 g de NaCl.
Ferruginosas	As que contiverem, por litro, no mínimo 0,005 g de Fe.

Ainda há a classificação quanto à temperatura:

- Fontes Frias: temperatura inferior a 25 °C;
- Fontes Hipotermais: temperatura entre 25 °C e 33 °C;
- Fontes Mesotermais: temperatura entre 33 °C e 36 °C;
- Fontes Isotermais: temperatura entre 36 °C e 38 °C;
- Fontes Hipertermais: temperatura acima de 38 °C.

Para o caso das águas oligominerais (com determinados elementos químicos), a ação medicamentosa deverá ser constatada e aprovada pela comissão de Crenologia do DNPM. Levando-se em consideração que nas últimas décadas já se conhece melhor os efeitos acumulativos e de toxicidade de certos constituintes químicos para o ser humano, aliados à demanda atual da água mineral como água potável, o conceito de propriedades favoráveis à saúde é um ponto de controvérsia como critério de classificação.

Segundo o trabalho de Queiroz (2004), 48,2% das águas minerais brasileiras são classificadas como fluoretadas, 16,2% como proveniente de fontes hipo a hipertermal, 14,68% provenientes de fontes radioativas frias a hipertermais e 10,20% como potáveis de mesa. Ainda segundo o autor, 72% das águas minerais brasileiras possuem menos de 100 mg/L de resíduo seco (sólidos totais dissolvidos), 22% possuem valores entre 100 mg/L e 250 mg/L e 6% alcançam valores de resíduo seco acima de 250 mg/L. Tomando como base de classificação uma água mineral nos Estados Unidos, como será discutido posteriormente, apenas 6% de toda água envasada classificada como mineral no Brasil poderia levar o rótulo de água mineral nos Estados Unidos.

Quanto aos critérios de radioatividade, Bertolo (2006) afirma que a radioatividade temporária é devida ao radônio, que é um gás que possui meia-vida de apenas 3,8 dias, desprendendo-se muito facilmente da água. Os isótopos de rádio e de radônio são produzidos a partir da desintegração do urânio e/ou do tório, que se encontram em rochas cristalinas ácidas, principalmente granitos. Os rótulos de água mineral no Brasil expressam a intensidade da radioatividade temporária, devido ao gás radônio. Todas as águas que possuem radioatividade maior que 5,0 Mache (66,7 Becquerel/L) são classificadas como minerais por este critério.

A quase totalidade das águas provenientes dos aquíferos de terrenos granito-gnáissicos e de rochas alcalinas do contexto do Escudo Sudeste são “minerais” pelo critério da radioatividade temporária, o que era de se esperar, pois são nestes contextos geológicos que ocorrem os elementos radioativos em maior quantidade (BERTOLO,2006).

A classificação das águas minerais no Brasil pelo critério da radioatividade temporária é outro assunto controverso e polêmico, na visão de Bertolo (2006). A Crenologia argumenta que radiações em baixas doses são adequadas para o tratamento de diversas doenças. Em contrapartida, a agência ambiental americana relata que tais radiações, mesmo em baixas doses, são danosas e que a inalação de radônio em ambientes fechados é a segunda maior causa de incidência de câncer de pulmão nos EUA.

De qualquer forma, entende-se não haver sentido considerar as informações de radioatividade temporária como critério de classificação de água envasada como alimento, pois o radônio não mais existe no momento do consumo, devido à sua rápida volatilização e decaimento. A radioatividade temporária pode, assim como a temperatura da água, ser um critério de classificação de água mineral para o uso terapêutico nos balneários. Entretanto, julga-se necessário aprofundar debates e investigações sobre a toxicologia de radiação em

baixas doses e definir sobre os malefícios e benefícios dessas radiações, bem como os limites que os separam.

A partir dos anos 1980, ocorreu uma mudança significativa do conceito de água no cenário mundial. Concomitantemente ao avanço do neoliberalismo, a água passou de um bem livre e inesgotável da humanidade, para ser tratada como mercadoria dotada de valor. O mercantilismo da água é uma característica da globalização, podendo ser observado na privatização de serviços públicos de saneamento, na venda da água para irrigação e por meio do envase para consumo humano (PETRELLA, 2002).

Serra (2009) aponta que, até meados da década de 1990, não existiam na legislação brasileira tipos de águas envasadas além das águas minerais e potáveis de mesa, as quais estão submetidas ao regime jurídico minerário. No entanto, em resposta à crescente demanda do consumo de águas envasadas, surgiram novos tipos de águas submetidas a regimes jurídicos distintos dos existentes para as águas minerais, tais como a água adicionada de sais.

3.2.2. Regulamentação da água mineral nos EUA

Nos Estados Unidos, a água engarrafada e a água da torneira são regulamentadas por duas agências diferentes; o FDA (Food and Drug Administration) regula a água engarrafada e a Agência Americana de Proteção Ambiental (EPA) regula a água da torneira (também chamada de água municipal ou água potável pública).

A Divisão de Águas Subterrâneas e Potáveis da Agência Americana de Proteção Ambiental (EPA) emitiu regulamentos sobre a produção, distribuição e qualidade da água potável, incluindo regras sobre proteção de fontes de águas, funcionamento do abastecimento de água potável, níveis de fatores contaminantes e relatórios técnicos.

O FDA estabeleceu regulamentos específicos para a água engarrafada no título 21 do código dos regulamentos federais (21 CFR), incluindo o padrão de regulação de identidade (§ 165.110 de 21 CFR [a]) que define tipos diferentes de água engarrafada, tais como: águas de nascentes e minerais, e padrão de regulação de qualidade (21 CFR §165.110 [b]) que estabelece níveis permissíveis de contaminantes (químicos, físicos, microbianos e radiológicos) na água engarrafada (Tabela 3) (U.S.A.FEDERAL GOVERNMENT, 2011a).

Tabela 3 - Classificação dos tipos de águas envasadas nos E.U.A , incluindo águas minerais

Classificação das águas envasadas nos E.U.A		
Tipo e denominação da água	Características	Comentários
Artesian Water ou Artesian Well Water	Água proveniente de um aquífero confinado	
Ground Water	Água proveniente da zona saturada sob uma pressão maior ou igual à atmosférica	
Mineral Water	Água proveniente de fontes captadas em nascentes ou poços cujo valor de sólidos totais dissolvidos (STD) não seja inferior a 250 ppm	Essa água não pode sofrer adição de minerais. A composição química da água não deve sofrer variações que alterem sua característica
Low Mineral Content	Água mineral envasada que contém menos de 500 ppm de STD	Esse termo deve ser utilizado junto ao termo Mineral Water
High Mineral Content	Água mineral envasada que contém mais de 1.500 ppm de STD	Esse termo deve ser utilizado junto ao termo Mineral Water
Sparkling Bottled Water	Água proveniente de fonte com concentração de dióxido de carbono	Essa água pode ser tratada e gaseificada, desde que a quantidade de gás na água envasada seja a mesma da medida na fonte
Spring Water	Água subterrânea que chega naturalmente à superfície sem a utilização de bomba	É permitida a utilização de bomba, desde que o estudo hidrogeológico comprove que o aquífero é o mesmo
Purified Water, Demineralized Water, Deionized Water, Distilled Water, reverse Osmosis Water	Água que sofreu algum tipo de tratamento. Na identificação, o método deve ser acrescido da expressão Drinking Water	Diversos tratamentos são autorizados nos EUA desde que o produto final atenda às normas de potabilidade.

O FDA regula a água engarrafada como a um alimento. O Tratado Federal de Cosméticos, Drogas e Alimentos (FFDCA) dá ao FDA autoridade reguladora abrangente sobre os alimentos inseridos ou entregues para inserção no comércio interestadual. Nos termos desse tratado (FFDCA), os fabricantes são responsáveis pela produção de produtos que possuam rótulos seguros, íntegros e confiáveis, incluindo os diversos tipos de água engarrafada.

A verificação ao cumprimento da regulamentação item 129 é uma parte importante das inspeções da FDA em estações de tratamento de água engarrafada. (seção 21 CFR § 165.110). Esta seção estabelece um padrão de identidade e qualidade para a água engarrafada. Sob o padrão de identidade (165.110 [a]), o FDA descreve a água engarrafada como água destinada

ao consumo humano e lacrada em frascos ou outros recipientes sem ingredientes adicionados a ela, salvo aquelas que podem conter agentes antimicrobianos seguros e apropriados. O flúor também pode ser adicionado, dentro dos limites fixados pelo FDA (U.S.A.FEDERAL GOVERNMENT, 2011b).

Assim, o nome do alimento é “água engarrafada” ou “água potável”. A Food and Drug Administration igualmente definiu vários tipos de água engarrafada, tais como: "água artesiana", "água de poço artesiano", "água subterrânea", "água mineral", "água purificada", "água engarrafada gaseificada" e "água de fonte".

A água engarrafada com rótulo contendo quaisquer destes termos deve atender às definições apropriadas sob o padrão de identidade ou será considerada de origem duvidosa pela regulamentação do FFDCA. Por exemplo, um frasco cujo rótulo o define como contendo "água mineral" deve estar de acordo com os seguintes Critérios de Águas Engarrafadas e do FDA: a água deve conter não menos de 250 partes por milhão (ppm) de sólidos totais dissolvidos; deve vir de uma nascente de água subterrânea geologicamente e fisicamente protegida e não deve conter minerais adicionados. "Águas minerais" igualmente devem ter um nível constante e relativas proporções de minerais e de elementos residuais (oligoelementos) no ponto de emergência da fonte, com a devida atenção aos ciclos naturais da flutuação.

O FDA estabeleceu suas definições para diferentes tipos de água engarrafada em 1995 (60 FR 57076). Estas adaptações colocam definições existentes naquela época, sendo que algumas delas variaram de estado para estado. Sob o padrão da qualidade (165.110 [b]), o FDA estabeleceu níveis permissíveis para contaminadores na água engarrafada. Há os padrões microbiológicos que ajustam níveis permissíveis de coliformes, padrões físicos que fixaram níveis permissíveis para a turbvação, a cor e o odor e padrões radiológicos que fixaram níveis para a atividade do rádio-226 e do rádio-228, para a atividade de partícula alfa e a radioatividade de partícula beta. O padrão da qualidade também inclui níveis permissíveis para mais de 70 contaminantes químicos diferentes (21 CFR 165.110 [b].) A seção 165.110 (b) igualmente lista os métodos que o FDA usará para determinar se as amostras de água engarrafadas estão de acordo com o padrão de qualidade (U.S.A.FEDERAL GOVERNMENT, 2011b).

As empresas de engarrafamento não são obrigadas a usar estes métodos em suas instalações; métodos alternativos são aceitos. Porém, qualquer que seja o método que essas empresas utilizem, elas são responsáveis por assegurar que a água que engarrafam passará pelos testes usados pelo FDA em seus laboratórios, devendo esses testes ser executados

pelo próprio FDA. A seção 165.110 (c) indica que quando a qualidade microbiológica, física, química ou radiológica da água engarrafada estiver abaixo do prescrito no padrão de qualidade, o rótulo da garrafa de água deve conter uma indicação sub-padrão de qualidade, tal como: "Contém brometo excessivo", "Contém bactérias excessivas" ou "Excessivamente Radioativa". Entretanto, incluir uma etiqueta de indicação de sub-padrão de qualidade pode não ser suficiente. Independentemente de uma água engarrafada carregar uma indicação sub-padrão de qualidade, ela é considerada adulterada se contiver uma substância em quantidade considerada prejudicial à saúde de acordo com a seção 402 (a) (1) do FFDCA.

Outro ponto a ser considerado sobre a seção 165.110 é que ela permite o uso de agentes antimicrobianos seguros e adequados, tais como o ozônio (21 CFR §184.1563). O FDA não exige especificamente que as empresas de engarrafamento usem agentes antimicrobianos na água engarrafada, contanto que a água seja segura para o consumo humano (U.S.A.FEDERAL GOVERNMENT, 2011a).

3.2.3. Regulamentação da água mineral na Comunidade Europeia

Na Comunidade Europeia, a exploração e comercialização de águas minerais é regida pela Diretiva 2009/54/CE do Parlamento Europeu e do Conselho de 18 de Junho de 2009. A regulamentação europeia diz respeito às águas extraídas do solo de um Estado-Membro e reconhecidas pela autoridade responsável desse Estado-Membro como águas minerais naturais, e diz igualmente respeito às águas extraídas do solo de um país terceiro, importadas para a Comunidade e reconhecidas como águas minerais naturais pela autoridade responsável de um Estado-Membro (UNIÃO EUROPEIA, 2009).

Na Comunidade Europeia, os Estados-Membros tomam as disposições necessárias para que o comércio das águas minerais naturais, conforme as definições e regras previstas na Diretiva, não possa ser entravado pela aplicação das disposições nacionais não harmonizadas que regulam as propriedades, a composição, as condições de exploração, o acondicionamento, a rotulagem ou a publicidade das águas minerais naturais ou dos gêneros alimentícios em geral. Como em outras regulamentações, os objetivos primordiais são a proteção da saúde dos consumidores, evitando que estes possam ser induzidos em erro, bem como garantir um comércio leal.

As legislações dos Estados-Membros definem as águas minerais naturais. Estas legislações fixam as condições de acordo com as quais as águas minerais são reconhecidas

como tais e regulamentam as condições de exploração das nascentes. Estabelecem, além disso, disposições especiais para a comercialização dessas águas.

Segundo a Diretiva Europeia, a supressão de obstáculos pode resultar, por um lado, na obrigação, para cada Estado-Membro, de admitir a comercialização no seu território das águas minerais naturais reconhecidas como tais por cada um dos outros Estados-Membros, e por outro, no estabelecimento de regras comuns aplicáveis no que respeita, nomeadamente, aos requisitos microbiológicos exigidos e às condições de acordo com as quais devem ser utilizadas denominações especiais para algumas dessas águas minerais.

A Diretiva não é aplicável a:

- a) Águas que são medicamentos na acepção da Diretiva 2001/83/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 6 de Novembro de 2001, que estabelece um código comunitário relativo aos medicamentos para uso humano;
- b) Águas minerais naturais utilizadas para fins curativos na nascente, em estabelecimentos termais ou hidrominerais.

No entanto, os Estados-Membros podem autorizar as menções “estimula a digestão”, “pode favorecer as funções hepático-biliares” ou menções semelhantes. Podem, além disso, autorizar outras menções desde que não estejam em contradição com os princípios enunciados na norma. Os Estados-Membros podem aprovar disposições especiais no que respeita a menções, quer nas embalagens ou nos rótulos, quer na publicidade, relativas ao carácter adequado de uma água mineral natural para a alimentação de lactentes. Estas disposições podem igualmente dizer respeito às propriedades da água que condicionam a utilização das referidas menções.

Por definição, na Diretiva Europeia a “água mineral natural” é uma água microbiologicamente pura, de acordo a norma vigente, tendo por origem um lençol ou uma jazida subterrânea e proveniente de uma nascente explorada através de uma ou várias emergências naturais ou perfuradas.

A água mineral natural distingue-se claramente da água de bebida ordinária:

- a) Por sua natureza, caracterizada pelo seu teor em minerais, oligo-elementos ou outros constituintes e, eventualmente, por determinados efeitos;
- b) Por sua pureza original. Tendo ambas as características permanecidas intactas devido à origem subterrânea dessa água, que a manteve ao abrigo de qualquer risco de poluição.

Uma água mineral natural, tal como se apresenta à saída da nascente, não pode ser sujeita a nenhum tratamento para além da:

- a) Separação dos elementos instáveis, como os compostos de ferro e de enxofre, por filtração ou decantação, eventualmente precedida de uma oxigenação, desde que esse tratamento não tenha por efeito uma alteração da composição dessa água nos constituintes essenciais que lhe conferem as suas propriedades;
- b) Separação dos compostos de ferro, manganês e enxofre, e do arsênico de certas águas minerais naturais por tratamento com ar enriquecido em ozônio, desde que esse tratamento não altere a composição da água quanto aos constituintes essenciais que lhe conferem as suas propriedades e desde que observe as condições de utilização a aprovar pela Comissão após consulta à Autoridade Europeia para a Segurança dos Alimentos;
- c) Separação de componentes indesejáveis além dos que constam das alíneas, desde que esse tratamento não altere a composição da água quanto aos constituintes essenciais que lhe conferem as suas propriedades e desde que observe as condições de utilização a aprovar pela Comissão após consulta à Autoridade Europeia para a Segurança dos Alimentos;
- d) Eliminação total ou parcial do gás carbônico livre por processos exclusivamente físicos.

Uma água mineral natural, tal como se apresenta à saída da nascente, não pode ser objeto de qualquer outra adição para além da incorporação ou reincorporação de gás carbônico, sendo proibidos todos os tratamentos de desinfecção, por qualquer meio, e a adição de elementos bacteriostáticos ou de qualquer outro tratamento susceptível de alterar o microbiologia da água mineral natural.

A Comissão do Parlamento Europeu que trata do assunto tem atribuição para aprovar limites para a concentração de constituintes das águas minerais naturais; quaisquer disposições necessárias para a indicação no rótulo de níveis elevados de certos componentes; as condições para o tratamento de certas águas minerais naturais com ar enriquecido em ozônio; informação sobre os tratamentos da água mineral natural; métodos de análise para determinar a ausência de poluição em águas minerais naturais, bem como os métodos de recolha de amostras e os métodos de análise necessários para verificação das características microbiológicas das águas minerais naturais.

Para a finalidade deste trabalho, a tabela 4 mostra as denominações das águas minerais reconhecidas na Diretiva 2009-54 e os critérios de classificação.

Tabela 4 - Classificação das águas minerais na Comunidade Europeia

Classificação das águas minerais na Comunidade Europeia	
Classificação	Crítérios
Oligomineral ou pouco mineralizada	O teor em sais minerais, calculado como resíduo fixo, não é superior a 500 mg/L
Muito pouco mineralizada	O teor em sais minerais, calculado como resíduo fixo, não é superior a 50 mg/L
Rica em sais minerais	O teor em sais minerais, calculado como resíduo fixo, é superior a 1500 mg/L
Bicarbonatada	O teor em bicarbonato é superior a 600 mg/L
Sulfatada	O teor em sulfatos é superior a 200 mg/L
Cloretada	O teor em cloro é superior a 200 mg/L
Cálcica	O teor em cálcio é superior a 150 mg/L
Magnesianas	O teor em magnésio é superior a 50 mg/L
Fluoretada	O teor em flúor é superior a 1 mg/L
Ferruginosa ou contendo ferro	O teor em ferro bivalente é superior a 1 mg/L
Acidulada	O teor em gás carbônico livre é superior a 250 mg/L
Sódica	O teor em sódio é superior a 200 mg/L
Convém para regime pobre em sódio	O teor em sódio é inferior a 20 mg/L

3.2.4 A proposta do Novo Código de Águas Minerais brasileiro

Em 29 de julho de 2002, com intuito de aprimorar a legislação sobre as águas minerais em território brasileiro, em substituição ao Código de 1945, o Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM) criou um Grupo de Trabalho para elaborar a proposta de um novo Código de Águas Minerais (Anexo C).

Dentre as justificativas para a realização do trabalho considerou-se que:

- ✓ O segmento da indústria de águas minerais é um dos que mais crescem dentro do setor mineral, comprovado pelo elevado número de requerimentos apresentados ao DNPM e de autorizações de pesquisa e de concessões de lavra outorgadas;
- ✓ A grande procura por água com excelência na qualidade tem contribuído para o crescimento do mercado de águas minerais;
- ✓ O consumo de água mineral no Brasil tem crescido significativamente;

- ✓ A aspiração das empresas pela exportação das águas minerais brasileiras, impõe o atendimento às exigências do mercado externo, que requer um produto de alta qualidade; e,
- ✓ As crescentes exigências em busca de qualidade, tanto por parte do consumidor como pelos órgãos fiscalizadores, apontam para a necessidade e a conveniência de atualizar e aperfeiçoar a legislação referente à industrialização de água mineral e água potável de mesa.

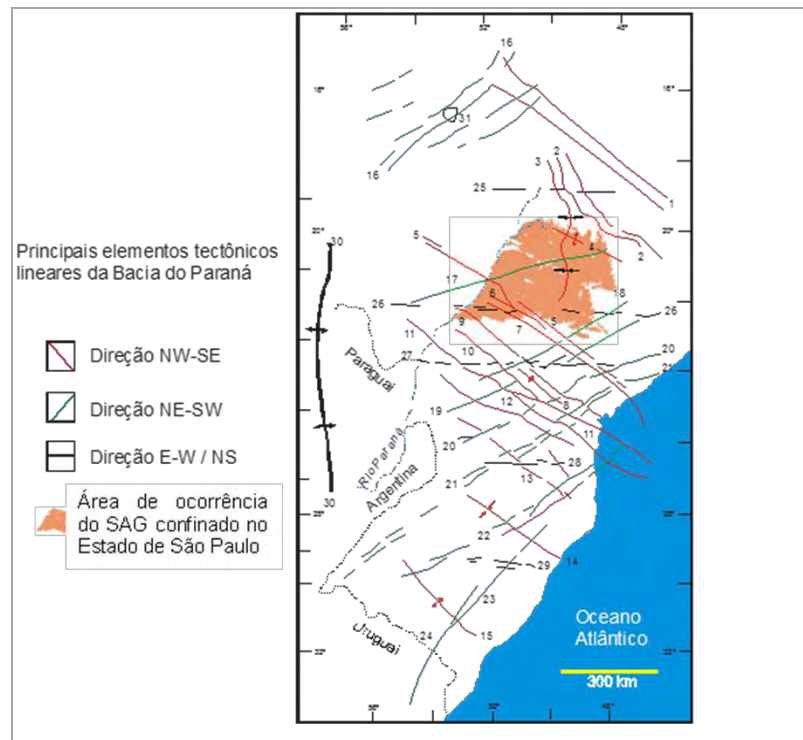
Os trabalhos terminaram com a apresentação de uma minuta de texto técnico básico visando a elaboração de um Projeto de Lei. Desta forma, a tabela 5 mostra os parâmetros da classificação química proposta e que receberão atenção nesta pesquisa.

Tabela 5 - Classificação química na proposta do Novo Código de Águas Minerais brasileiro

Proposta de classificação do Novo Código de Águas Minerais	
Classificação	Critérios
Baixo conteúdo em sais minerais ou Oligomineral	O teor em sais minerais, calculado como resíduo fixo, é inferior a 100 mg/L
Médio conteúdo em sais minerais	O teor em sais minerais, calculado como resíduo fixo, estiver compreendido entre 100 e 250 mg/L
Alto conteúdo em sais minerais	O teor em sais minerais, calculado como resíduo fixo, é superior a 250 mg/L
Bicarbonatada	A que contiver resíduo fixo a 180 °C superior a 150 mg/L, tendo o ânion bicarbonato como predominante, combinado com os cátions Na, K, Ca e Mg. Será considerado como predominante, entre os sais, aquele que se apresentar combinado com o bicarbonato, com quantidade superior a 100 mg/L
Alcalino-bicarbonatada	A que contiver resíduo fixo a 180 °C superior a 150 mg/L, tendo os ânions bicarbonato e carbonato como predominantes, combinados com os cátions Na, K, Ca e Mg. Será considerado como predominante, entre os sais, aquele que se apresentar combinado com o bicarbonato, com quantidade superior a 100 mg/L
Alcalino-carbonatada	A que contiver resíduo fixo a 180 °C superior a 100 mg/L, tendo o ânion carbonato como predominante combinado com os cátions Na, K, Ca e Mg. Será considerado como predominante, entre os sais, aquele que se apresentar combinado com o carbonato, com quantidade superior a 50 mg/L
Sulfatada	A que contiver no mínimo 100 mg/L do ânion sulfato
Cloretada	A que contiver no mínimo 100 mg/L do ânion cloreto
Fluoretada	O teor em fluoreto é superior a 0,1 mg/L
Outras menções	As que contiverem teores de outros elementos, compatíveis em termos de sua concentração, não prejudiciais à saúde e que justifiquem tecnicamente seu destaque expresso em valores no rótulo

3.3 Sistema Aquífero Guarani

O Sistema Aquífero Guarani está associado ao pacote mesozoico de rochas sedimentares siliciclásticas da Bacia do Paraná (Brasil e Paraguai); Bacia Chacoparanaense (Argentina) e Bacia Norte (Uruguai). Sua geometria, compartimentação, arquitetura do preenchimento sedimentar e fluxo são controlados pelos principais elementos estruturais dessas bacias: ao norte, os arcos da Canastra e São Vicente; a oeste, os arcos de Assunção e Pampeano/Puna; e, ao sul, o Arco do Rio da Prata. Na porção interior da bacia, são reconhecidos importantes elementos estruturais como o Arco de Ponta Grossa, o Arco do Rio Grande e o Sinclinal de Torres (LEBAC, 2008a, Figura 6).



- 1 - Arco do Alto Paranaíba
- 2 - Flexura de Goiânia
- 3 - Baixo de Ipiacú-Campina Verde
- 4 - Alto de Cardoso
- 5 - Zona de falha de Guapiara
- 6 - Falha de Santo Anastácio
- 7 - Falha de São Jerônimo-Curiúva
- 8 - Arco de Ponta Grossa
- 9 - Zona de falha Curitiba-Maringá
- 10 - Falha do Rio Alonzo
- 11 - Zona de falha Cândido Abreu-Campo Mourão
- 12 - Lineamento do Rio Piqueri
- 13 - Zona de falha Caçador
- 14 - Sinclinal de Torres
- 15 - Arco do Rio Grande
- 16 - Zona de falha Transbrasiliiano

- 17 - Lineamento de Araçatuba
- 18 - Falha de Guaxupé
- 19 - Falha de Jacutinga
- 20 - Zona de falha de Taxaquara
- 21 - Zona de falha Lancinha-Cubatão
- 22 - Zona de falha Blumenau-Soledade
- 23 - Falha do Leão
- 24 - Falha de Açotea
- 25 - Lineamento de Cassilândia
- 26 - Lineamento Moji-Guaçu-Dourados
- 27 - Lineamento de São Sebastião
- 28 - Lineamento de Taquara Verde
- 29 - Lineamento de Bento Gonçalves
- 30 - Arco de Assunção
- 31 - Domo de Araguainha

Figura 6 - Arcabouço estrutural da Bacia do Paraná (modificado de Zalán *et al.*, 1990)

O arcabouço litoestratigráfico do Sistema Aquífero Guarani conforme, sua posição na coluna estratigráfica mostrada na figura 7, é constituído pela Formação Pirambóia/Rosário do Sul no Brasil, e Missiones no Paraguai, e pela Formação Botucatu no Brasil, correlacionável às formações Taquarembó na Argentina e Uruguai, e Misiones no Paraguai. Juntamente com os derrames basálticos da Formação Serra Geral, integram uma sequência vulcanoclástica continental reunida no Grupo São Bento (Bacia do Paraná), com idade situada entre o Eotriássico e o Eocretáceo.

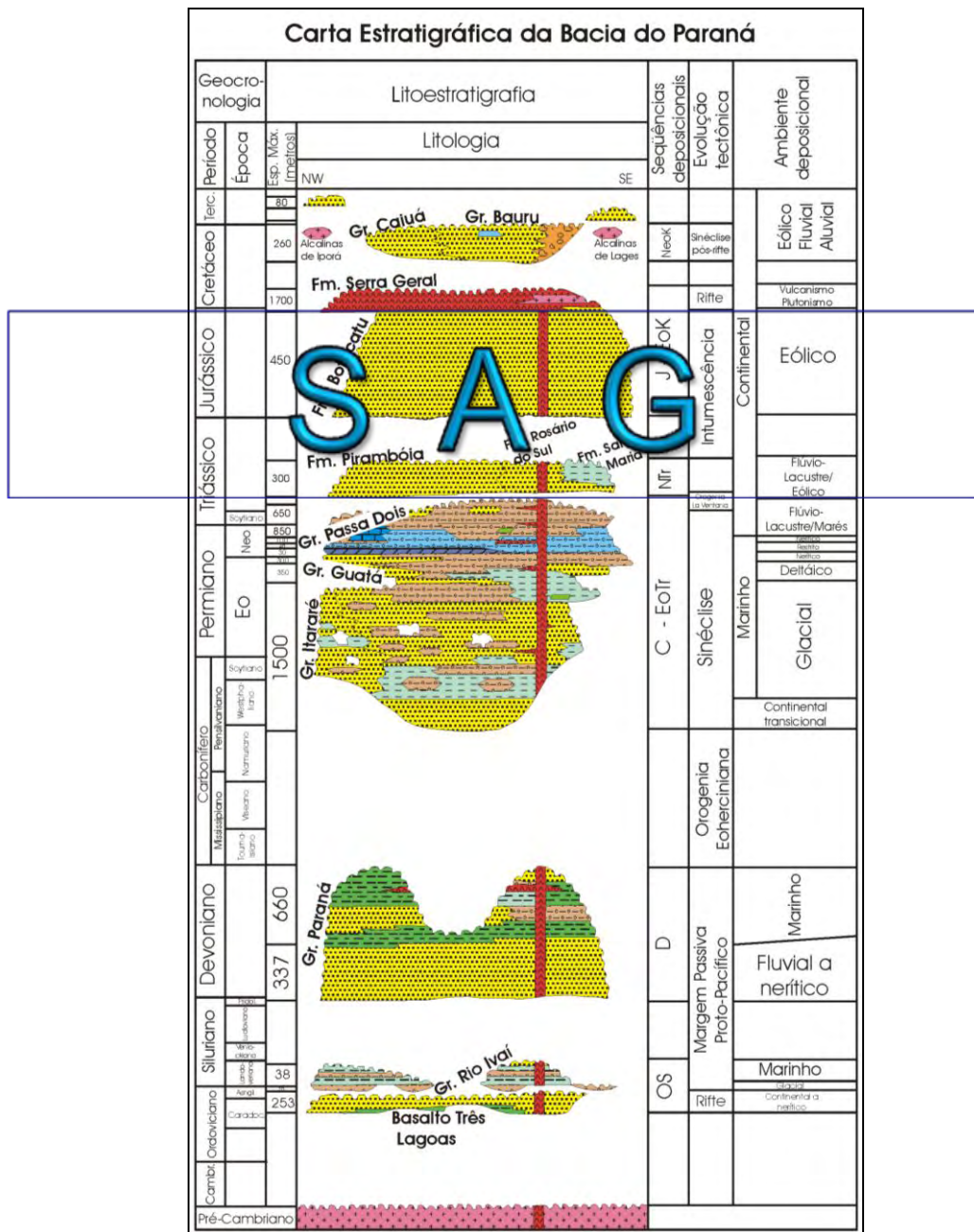


Figura 7 - Carta Estratigráfica da Bacia do Paraná e posicionamento do Sistema Aquífero Guarani (SAG) (ZALAN et al., 1987).

Identifica-se que ao longo desse intervalo de tempo, os ambientes de deposição foram ora estritamente continentais, ora fluviais, ora eólicos, nos quais formaram-se diferentes tipos de rochas, tais como arenitos, siltitos e lamitos.

O SAG apresenta uma arquitetura arqueada, côncava, resultante da pressão dos derrames de lavas basálticas sobre ele depositados, da ativação de falhamentos e arqueamentos regionais e do soerguimento das bordas da bacia sedimentar do Paraná.

Estudos relativos a essa importante unidade hidroestratigráfica vêm sendo realizados desde a década de 1970, por pesquisadores dos quatro países onde o aquífero ocorre. Em geral, esses estudos tratavam de aspectos locais ou temas específicos como hidroquímica, hidroestratigrafia, isotopia etc. Dentre esses, destacam-se as contribuições propostas por Araújo et al. (1995 e 1999), Bonotto (2006), Campos (2000), DAEE (1974, 1976, 1979), Farina et al. (2004), Gallo; Sinelli (1980), Gastmans (2007), Gastmans e Chang (2005), Gilboa et al. (1976), Hindi (2007), Kimmelman et al. (1982, 1986 e 1989), Machado (2005), Meng e Maynard (2001), Montaña et al. (1998), Oleaga (2002), Rebouças (1976, 1994 e 1999), Rosa Filho et al. (1997, 2003 e 2005), Silva Busso (1999), Silva (1983 e 1986), Sinelli (1970), Sracek e Hirata (2002), Strugale et al. (2002), Sziksay et al. (1981).

Os limites do SAG estão relacionados às áreas de ocorrência das unidades litoestratigráficas que o constituem, cujas faixas de afloramentos ocorrem nas extremidades leste e oeste da Bacia do Paraná; na região sul do território brasileiro, no estado do Rio Grande do Sul, afloram em uma faixa de direção aproximada leste-oeste. Segundo Lebac (2008a, b), áreas onde afloram sedimentos relacionados às unidades que constituem o SAG, mas que não são contíguas, não são incluídas dentro dos limites do aquífero.

Segundo Araújo et al. (1995), os depocentros do SAG são assinalados pela ocorrência de espessuras superiores a 500 metros, e ocorrem ao longo de um eixo NNE-SSW, subparalelo aos rios Paraná e Uruguai, praticamente concordante com o eixo deposicional da Bacia do Paraná. Na avaliação de LEBAC (2008a, b), a continuidade desses depocentros foi fortemente afetada pelas estruturas presentes na bacia, como o Arco de Ponta Grossa e a Dorsal Assunção-Rio Grande, conforme definida por Rossello *et al.* (2006), interpretado como um alto estrutural ativo entre o Permiano/Eo-Triássico e o início dos derrames basálticos no Eo-Cretáceo. Este alto marca a separação entre duas bacias de sedimentação, onde se depositaram os arenitos constituintes do SAG, a norte e a sul.

Segundo Araújo *et al.* (1995), variações na espessura do SAG também estariam associadas ao controle estrutural ocorrido durante a deposição; à variação faciológica, em termos paleoambientais, uma vez que a ocorrência de ambiente flúvio-lacustre possibilitaria a

implantação de superfícies erosivas, diminuindo, desta maneira, a espessura do SAG na porção sul, e ao controle erosional propiciado pelo ambiente desértico.

O substrato do aquífero, cujo limite é dado pela superfície de discordância permotriássica, é formado por diferentes litotipos das unidades litoestratigráficas subjacentes. A avaliação deste mapa mostra que na porção norte da Bacia do Paraná o substrato é constituído por pelitos da Formação Estrada Nova/Corumbataí, constituindo um substrato praticamente impermeável para o aquífero.

Os sedimentos argilo-arenosos da Formação Rio do Rasto representam o substrato do aquífero em praticamente toda a sua área de ocorrência, ao norte do Arco do Rio Grande. Já ao sul deste arco, o substrato do aquífero é representado pelos arenitos litocorrelatos das formações Sanga do Cabral (BR), que em função de suas características foram durante muito tempo agregadas às unidades arenosas sobrepostas, que constituem o aquífero.

3.3.1 Hidroquímica

Rebouças (1976) identificou, em seu universo de amostras, uma forte tendência alcalina para as águas do Aquífero Botucatu no estado de São Paulo. Anotou também, águas com mineralização total inferior a 300 mg/L, com altos teores de sílica e ferro.

Os principais estudos hidroquímicos no SAG foram efetuados no estado de São Paulo, iniciados com o clássico trabalho de Silva (1983), cujos dados foram posteriormente retomados por diversos autores, dentre eles Meng e Maynard (2001) e Sraceck e Hirata (2002), aos quais se seguiram estudos realizados por Bonotto (2006) e Gastmans *et al.* (2010), visando à elaboração de um modelo da evolução hidroquímica destas águas para a porção nordeste da Bacia do Paraná.

Os principais processos geoquímicos que controlam as características hidroquímicas das águas do SAG são dissolução de carbonatos próximo às zonas de recarga e na região de afloramento, aliado à troca catiônica ((NaX)/(Ca, Mg, K)), e na zona confinada, processos que levam à precipitação de carbonatos, troca catiônica ((Ca, Mg)X/Na)) e mistura com águas salinizadas mais profundas, através de fluxos verticais ascendentes (MANZANO; GUIMARAENS, 2008).

No estado do Paraná, Rosa Filho *et al.* (1987), estudando o quimismo das águas subterrâneas contidas nos basaltos do Sistema Aquífero Serra Geral, apontaram, com base na avaliação dos cátions maiores e na razões iônicas, indícios de contribuição das águas do SAG na sua composição.

Em compilação dos trabalhos desenvolvidos por pesquisadores do estado do Paraná, Hindi (2007) apresentou um panorama hidroquímico e hidrotermal para o SAG neste estado, rechaçando a ideia de uma única unidade hidroestratigráfica, sob o argumento de que são verificadas muito mais heterogeneidades que homogeneidades entre as unidades estratigráficas que o constituem. Isto, aliado à presença de grandes estruturas geológicas que cortam a bacia nesta região, teria reflexos nas características químicas das águas e na potenciometria do SAG no estado do Paraná.

O autor classifica as águas do SAG em bicarbonatadas cálcicas, bicarbonatadas sódicas e bicarbonatadas cálcio-magnesianas, nas áreas de afloramento e próximas deste, onde o SAG apresenta-se com pouca espessura de basaltos sotopostos da Formação Serra Geral, passando a bicarbonatadas sódicas e chegando a cloretadas sulfatadas sódicas com o aumento da profundidade do topo do aquífero.

No Uruguai, os estudos de Montañó *et al.* (1998) separam o SAG em duas zonas, uma aflorante e outra confinada. Na zona aflorante, o sistema aquífero é constituído pelas unidades hidrogeológicas Rivera e Tacuarembó, cujas águas podem ser classificadas como cloretadas cálcicas e bicarbonatadas cálcicas, destacando-se a maior concentração de Ca frente ao Na e, em alguns casos, valores de Mg semelhantes ou superiores aos de Na.

Na zona confinada, ocorrem os sistemas aquíferos Tacuarembó-Buena Vista-Yáguari e San Gregorio-Tres Islas. As águas do primeiro são classificadas como bicarbonatadas sódicas, com um valor médio de dureza total de 65 mg/L; para o segundo sistema, em cloretadas sódicas, com um valor médio de 200 mg/L de dureza total. Nos dois casos observa-se maior concentração de sódio que de cálcio.

Em território uruguaio, Oleaga (2002) identificou a existência de três fácies hidroquímicas distintas. A primeira, representando as áreas de recarga, apresenta águas essencialmente cloretadas cálcicas e pH geralmente ácido (entre 5 e 6); uma segunda fácies, representando uma zona intermediária, apresenta águas bicarbonatadas sódicas e pH levemente alcalino; e uma terceira fácies que contém águas bicarbonatadas cloretadas sódicas e pH característico de águas alcalinas.

A comparação entre a composição química das águas do SAG, nos estados do Paraná e São Paulo, e no Uruguai, mostra claramente a existência de águas sulfatadas no estado de São Paulo, que não ocorrem no Paraná, e de águas cloretadas cálcicas no Uruguai, que não ocorrem no Brasil. Este fato demonstra claramente a variabilidade do quimismo das águas do SAG, principalmente nas zonas confinadas, o que pode ser explicado por variações faciológicas ou por influência de misturas induzidas por fraturas tectônicas (GEF, 2001).

Bonotto (2006), analisando 78 amostras de águas subterrâneas do SAG, acusou uma grande variabilidade dos tipos hidroquímicos e, em função da inexistência de um tipo hidroquímico característico para o aquífero, sugeriu a ocorrência de misturas entre águas originárias de diversas fontes, preferencialmente localizadas nas camadas paleozoicas sotopostas ao SAG.

Gastmans (2007) e Gastmans et al. (2010) apresentaram uma avaliação hidroquímica e hidrogeológica para a porção setentrional do SAG, englobando os estados de Mato Grosso, Mato Grosso do Sul e Goiás. Os autores mostraram que parte da faixa de afloramentos, localizada no flanco oeste da Bacia do Paraná, representa uma zona de descarga condicionada à existência de um divisor de águas subterrâneas, paralelo ao divisor de águas superficiais; também apontaram que a evolução hidroquímica observada é semelhante àquela proposta por Silva (1983), para a borda leste da bacia.

Com relação ao comportamento das condutividades elétricas, parâmetro indicativo da mineralização das águas e seu enriquecimento em sais dissolvidos da matriz rochosa, o mapa da Figura 8 mostra que as águas do SAG apresentam baixa salinização, indicada pelas condutividades menores que $1.000 \mu\text{S}/\text{cm}$ em praticamente toda a porção próxima às zonas de afloramento, e incremento da salinização em direção à porção central da bacia.

As maiores condutividades elétricas são observadas na região oeste dos estados de Santa Catarina e Paraná, atingindo valores de até $5.000 \mu\text{S}/\text{cm}$, relacionados a poços que captam águas nas unidades aquíferas sotopostas (Formação Rio do Rasto), que acabam conferindo às águas altas concentrações de sulfato e cloreto, principalmente (LEBAC, 2008b).

Próximo à área de recarga localizada em território paraguaio, observa-se gradiente muito elevado das condutividades elétricas em direção ao rio Paraná, talvez relacionado à diminuição das espessuras do SAG nesta área, e à possibilidade de os poços captarem águas do aquífero sotoposto. Na porção ocidental do SAG, em território argentino, as águas apresentam altas salinidades, inferidas a partir de perfis elétricos de poços para prospecção petrolífera.



A variação espacial dos valores de pH é reflexo direto das reações químicas de interação entre o arcabouço litológico do reservatório e as águas subterrâneas, que ocorrem ao longo das linhas de fluxo. Esta variação está relacionada principalmente à entrada de CO₂ dissolvido na água da chuva e no solo, nas áreas de recarga, e aos processos de dissolução de carbonatos que compõem os cimentos das rochas-reservatório, nas zonas onde o SAG encontra-se confinado pelos basaltos da Formação Serra Geral (MANZANO e GUIMARAENS, 2008).

Esses processos são claramente observados na distribuição dos valores de pH, nas regiões próximas às áreas de recarga, em território brasileiro; nos territórios paraguaio e uruguaio, os valores de pH são normalmente inferiores a 7, com um incremento destes valores em direção ao centro da bacia, podendo atingir valores superiores a 10 próximo à divisa entre os estados de Santa Catarina e Paraná (Figura 9). Valores de pH próximos a 9 são observados na porção confinada do SAG, no estado de São Paulo, e próximos a 8 na região termal, ao longo do rio Uruguai, entre os territórios argentino e uruguaio.

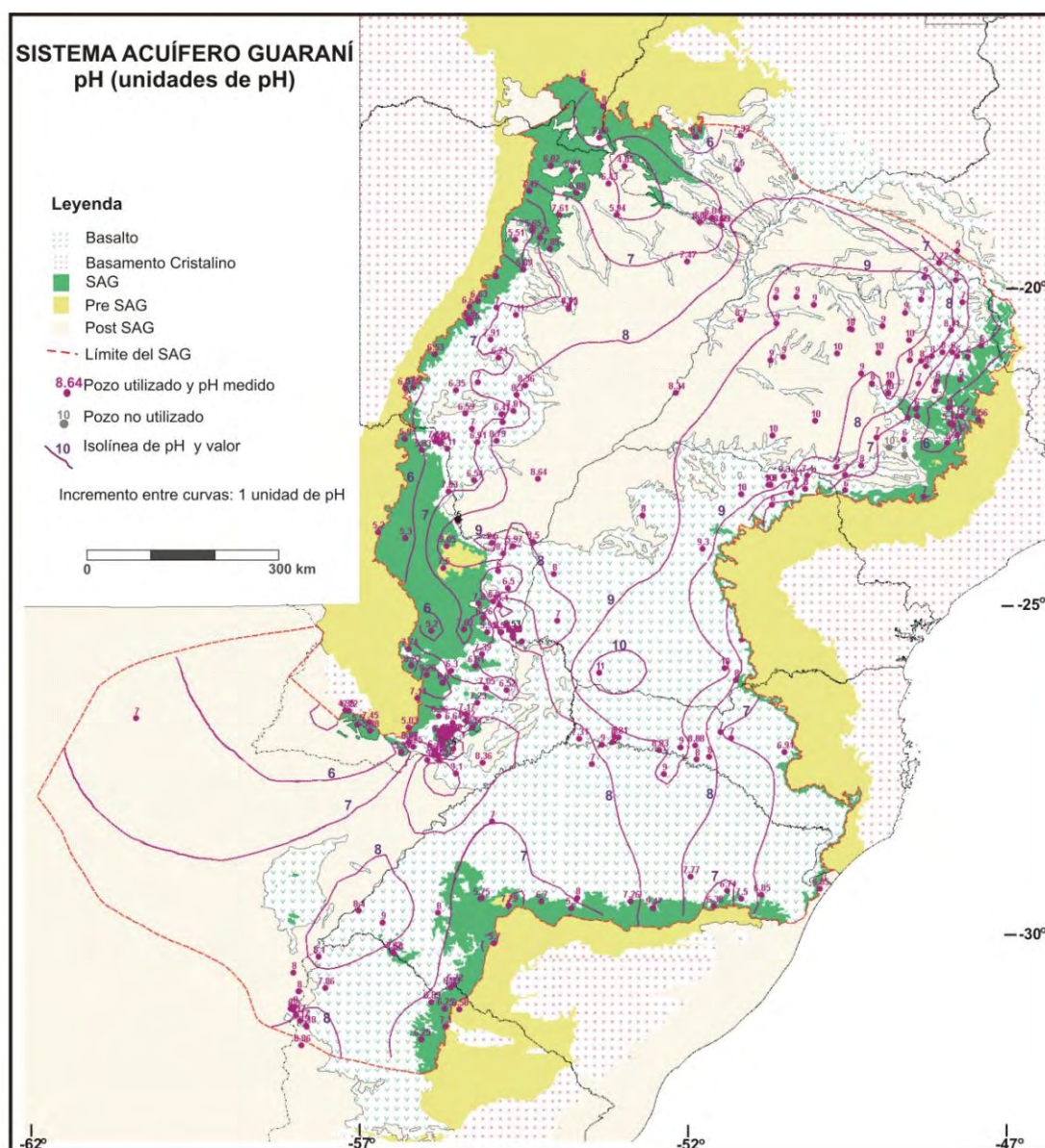


Figura 9 - Mapa de distribuição dos valores de pH (MANZANO e GUIMARAENS, 2008)

3.3.2 Hidrotermalismo

O geotermalismo em camadas profundas na Bacia Sedimentar do Paraná deve-se não somente à profundidade, mas também ao fato de as rochas permeáveis aí existentes estarem sobrepostas por uma cobertura impermeável que impede a perda de calor por convecção de fluidos para a superfície. Portanto, a ocorrência de água quente não se deve à existência de câmaras magmáticas, mas sim, ao gradiente geotérmico (BOSCARDIN BORGHETTI; BORGHETTI; ROSA FILHO, 2004).

O regime termal em bacias sedimentares é determinado pela magnitude e interação entre as várias fontes de calor e mecanismos de transferência, pelos quais o calor terrestre é transportado para a superfície. As principais fontes primárias geotermiais são os fluxos térmicos do manto e o que é gerado internamente na crosta pelo decaimento de isótopos radioativos (GOMES; HAMZA, 2004). Os principais mecanismos de transferência de calor são as correntes convectivas em fluidos e a condução. A parte superior da crosta é a maior fonte de calor terrestre, devido à grande concentração de elementos litófilos, incluindo os isótopos radioativos de urânio (^{235}U e ^{238}U), tório (^{232}Th) e potássio (^{40}K), entre as fontes de geração de calor radioativo (BACHU; BURWASH, 1994, apud GOMES; HAMZA, 2004).

Em estudos anteriores para pesquisa de petróleo Uyeda e Watanabe (1970, apud HINDI, 2007) determinaram a distribuição de temperaturas na Bacia do Paraná, assim como fizeram um levantamento abrangendo toda a América do Sul, para avaliar a distribuição espacial do gradiente geotérmico no continente. As informações foram obtidas em minas e poços. Os valores calculados em três pontos da Bacia do Paraná são: 14,2 °C; 14,7 °C e 19,2 °C/km. Esses valores, embora relativamente baixos para a bacia, têm o mérito de serem, provavelmente, os primeiros determinados em uma pesquisa sistemática (HINDI, 2007).

Hindi (2007), avaliou o gradiente geotérmico médio do SAG no estado do Paraná a partir do coeficiente angular da reta ajustada aos pontos correspondentes aos pares: temperatura da água medida em superfície e profundidade do topo do SAG tomadas em várias localidades (Figura 10).

O valor obtido foi 1 °C/37,6 m ou 26,6 °C/km, sendo coerente com o valor de 1 °C/35 m, calculado por Teissedre e Barner (1982), utilizando 13 amostras (SP: 12 amostras; MS: 1 amostra). Araújo; França e Potter (1995) apresentaram valor semelhante: 29 °C/km. Hurter e Pollack (1996), por meio de dados obtidos em 64 poços para petróleo, mostraram que o gradiente geotérmico na Bacia do Paraná varia de 20 °C a 30 °C (HINDI, 2007).

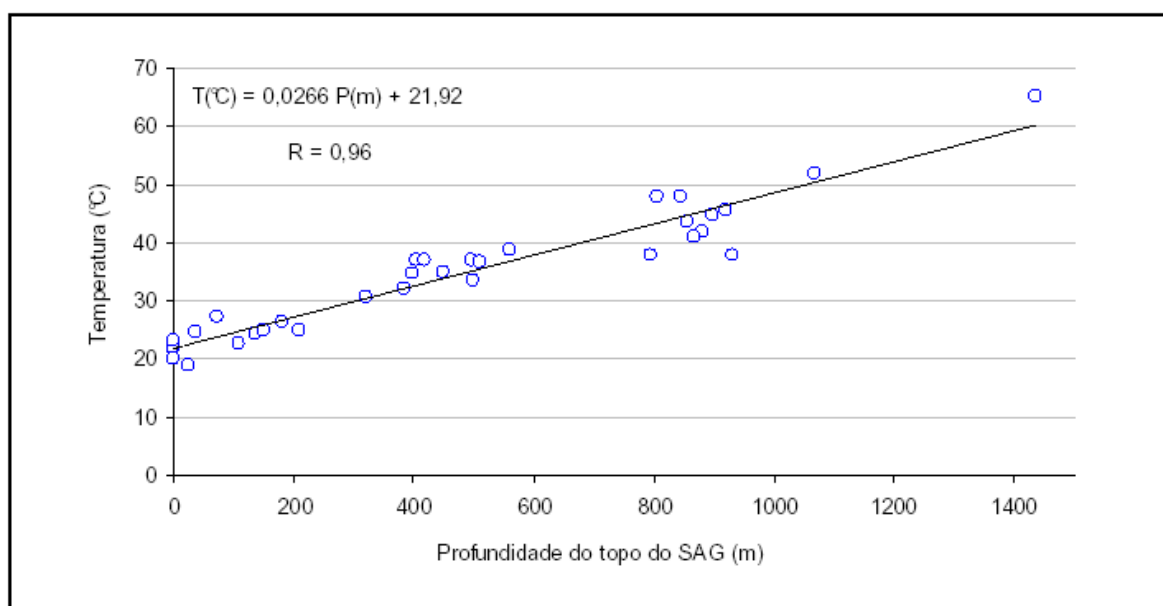


Figura 10 - Relação entre a profundidade do topo do SAG e a temperatura da água ao emergir na superfície (HINDI, 2007)

Meister (1973, apud GOMES; HAMZA, 2004) utilizou dados de perfilagem elétrica de 39 poços perfurados pela Petrobras na Bacia do Paraná, para elaborar um mapa de isovalores de gradientes geotérmicos, no qual apenas 8% dos poços apresentam gradientes superiores a 25 °C/km, o que leva o autor a classificar a bacia como bastante fria.

Vitorello et al. (1978), estudando o gradiente geotérmico em diversas regiões do Brasil, concluem que o gradiente geotérmico da Bacia do Paraná cresce de norte para sul, variando de 18 °C a 22 °C/km no estado de São Paulo a 30 °C a 42 °C/km no Rio Grande do Sul.

Estudos têm demonstrado, conforme visualizado na figura 11, que as temperaturas das águas do SAG apresentam valores de 22 °C a 25°C próximo aos afloramentos onde o aquífero é do tipo livre, de 25 a 30°C a poucos quilômetros de afastamento da zona de recarga, e entre 30 °C e 68°C na maior parte da área confinada, isto é, as regiões onde ocorre o termalismo mais acentuado localizam-se na parte mais central da Bacia Sedimentar do Paraná (CHANG, 2001).

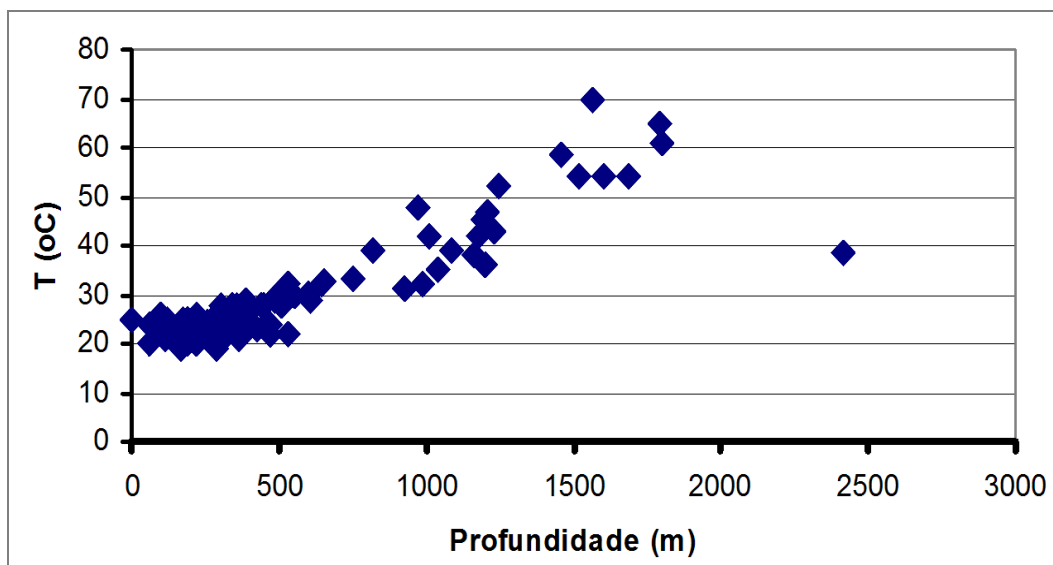


Figura 11 - Temperatura das águas do SAG em função da profundidade (CHANG, 2001)

Hamza (1982), por meio de perfilagens térmicas em poços atingindo o SAG, um deles localizado em Cornélio Procópio (PR), constatou a ocorrência de movimentos verticais de água através das formações, determinando fluxos descendentes de água a partir de 220 m de profundidade.

Hurter et al. (1982, 1983), aplicando geotermômetro de sílica encontram temperaturas acima de 75 °C para amostras de água do SAG coletadas em cinco fontes na região de Guarapuava (PR).

Bittencourt (1985) estudou as propriedades químicas e termais de dois poços profundos e 13 surgências naturais atribuídas ao SAG, todos localizados no estado do Paraná, cujas águas apresentavam temperaturas variando de 21 °C a 41 °C.

Rosa Filho et al. (2000, 2001) apresentam, de forma geral, uma descrição dos usos potenciais das águas termais e o mapa de isotermas do SAG no âmbito do estado do Paraná. Rabelo et al. (2004) fizeram uma revisão sobre o aproveitamento de energia geotérmica e apresentam um estudo de caso aplicado à cidade de São José do Rio Preto (SP), cujo abastecimento é feito com águas captadas do SAG. Segundo esse estudo, o aproveitamento de energia geotérmica do SAG para produção de energia é inviável, porém com possibilidade para uso direto em aplicações agrícolas e industriais.

O mapa da Figura 12 apresenta a distribuição da temperatura no SAG na forma de isotermas.

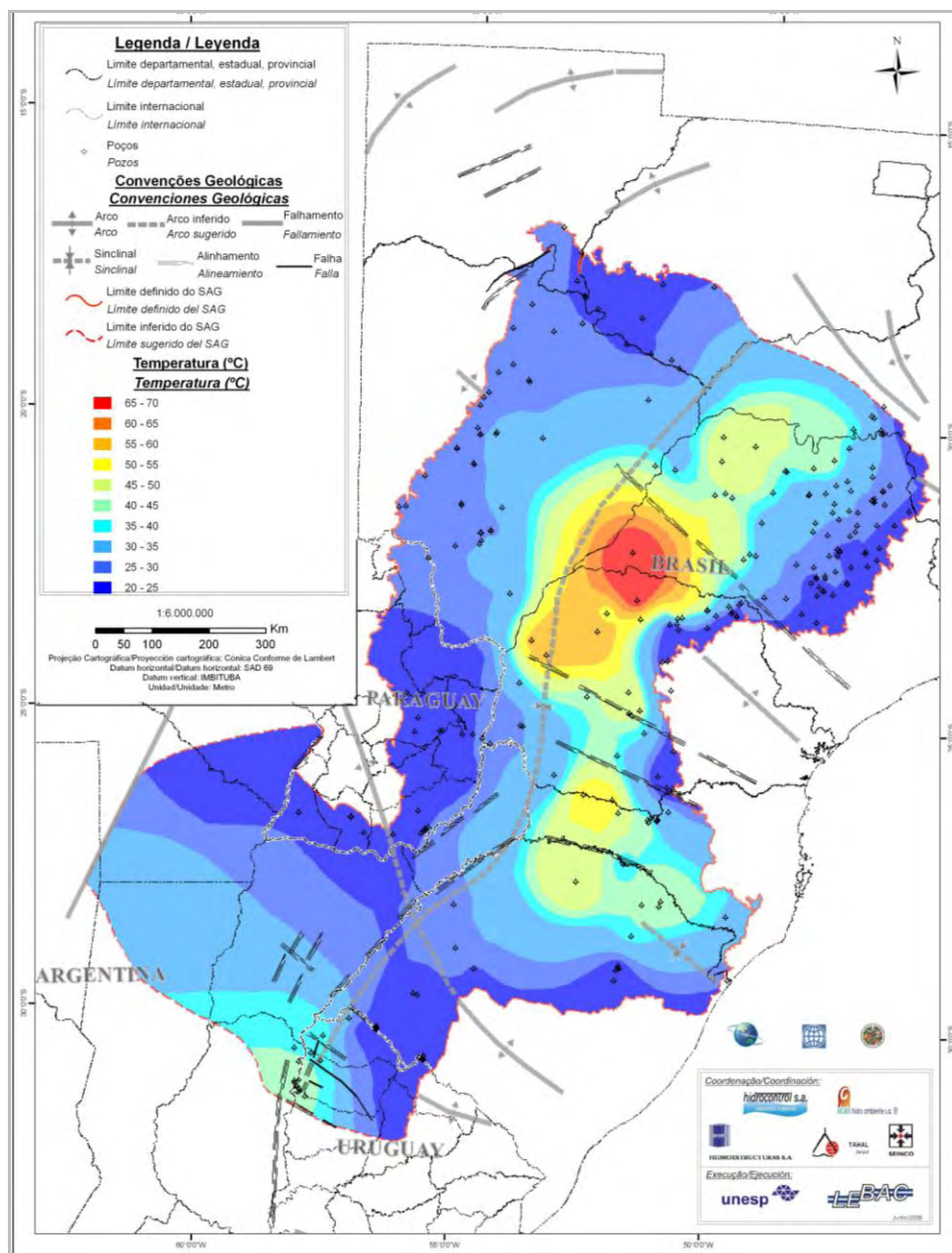


Figura 12 - Mapa de isotemperaturas das águas do SAG (LEBAC, 2008b)

Cada faixa de temperatura estaria, *a priori*, associada a certos tipos de usos geotermiais potenciais. Vale ressaltar que as temperaturas das águas do SAG estão dentro de uma faixa considerada de baixa entalpia.

Chang (2001) indicou que as áreas do SAG favoráveis à ocorrência de águas termais superiores a 38 °C chegam a aproximadamente 380.000 km², o equivalente a 45% de sua área no Brasil; enfatizou ainda um aproveitamento considerado marginal em relação ao potencial termal, sugerindo mais estudos de viabilidade técnica e econômica para a implantação de centros de lazer e hidroterápicos.

Pesce (2002), analisando poços perfurados para estâncias termais na divisa entre a Argentina e o Uruguai, apresentou análises em que muitos dos poços amostram grandes incrementos no teor de sais, tornando impróprias as águas para abastecimento público, podendo ser usadas unicamente por suas condições termais.

3.3.3 O SAG no estado de São Paulo

No estado de São Paulo, o Sistema Aquífero Guarani é considerado uma importante fonte de água subterrânea, dadas as suas excelentes características hidrogeológicas e hidrogeoquímicas. Ocorre numa faixa de sentido SW-NE, com uma área de afloramento de cerca de 16.000 km² (Figura 13).



Figura 13 - Ocorrência do SAG no estado de São Paulo

A superfície que marca o topo do SAG, definida pelo contato com a Formação Serra Geral, mergulha de leste para oeste com cotas que vão desde 800 metros na zona de afloramento, até 1.400 metros abaixo do nível do mar na região de Presidente Prudente (SP) (Figura 14). Depressões e altos podem ser observados localmente nesta superfície, cuja origem pode ser tanto tectônica quanto morfológica.

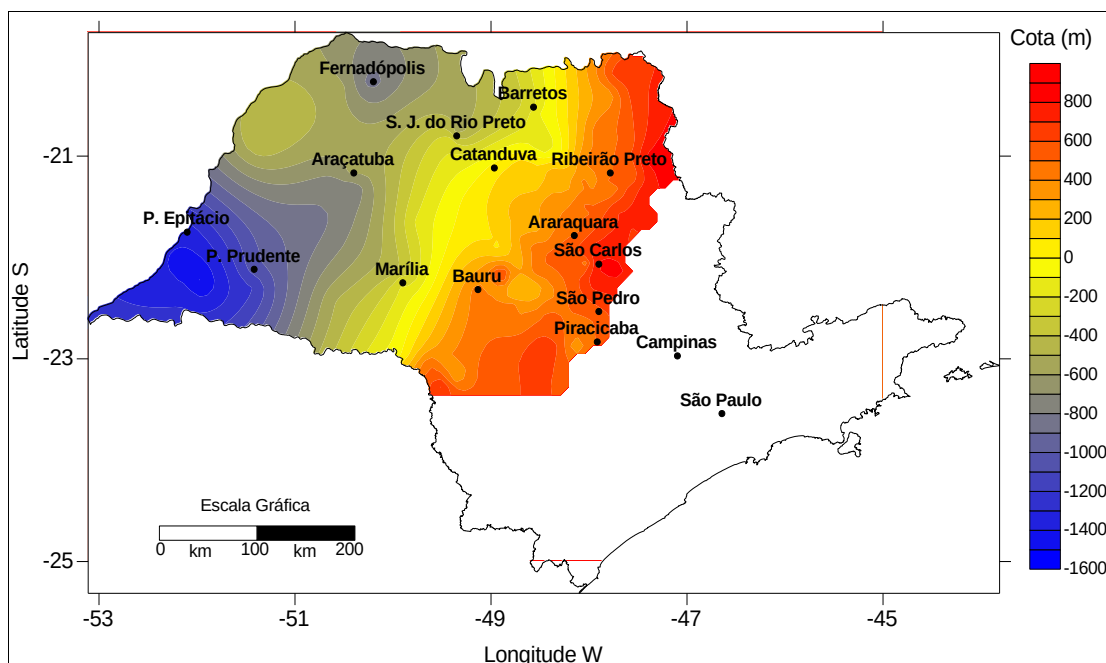


Figura 14 - Mapa de contorno estrutural do topo do SAG (EBAC, 2004, interno)

O confinamento do SAG no estado de São Paulo é decorrente da espessa cobertura de lavas basálticas da Formação Serra Geral e de sedimentos do Grupo Bauru. A partir da área de afloramento, esta cobertura vulcanoclástica aumenta gradativamente de espessura até atingir mais de 1.900 metros no distrito de Cuiabá Paulista, município de Mirante do Paranapanema (SP), dos quais 1.700 metros são somente de basaltos (Figura 15).

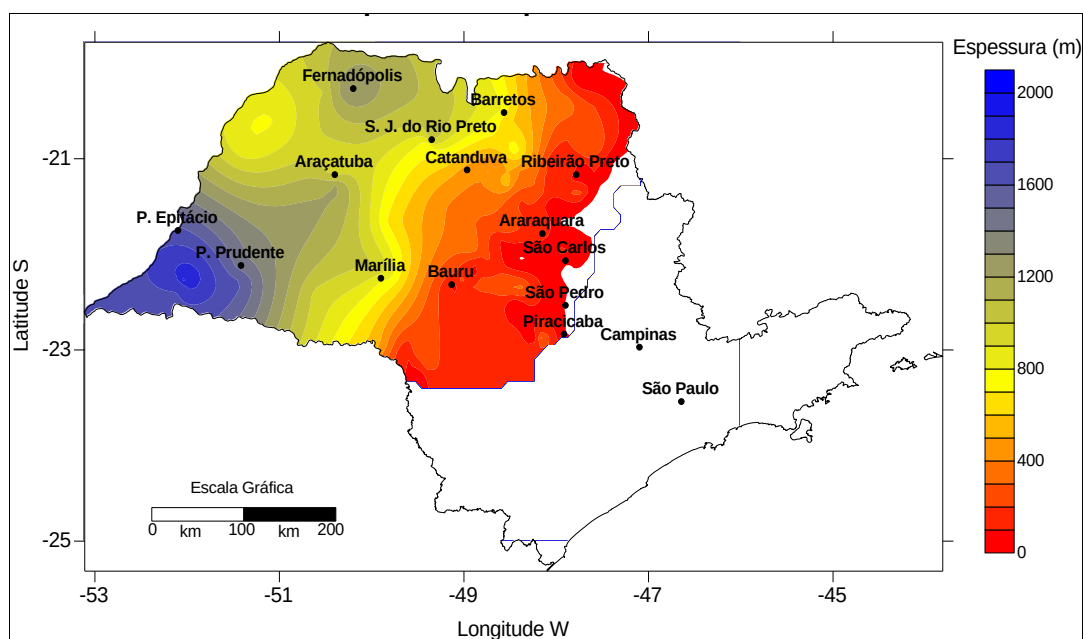


Figura 15 - Mapa de cobertura vulcânica e sedimentar sobreposta ao SAG (LEBAC, 2004, interno)

Regionalmente, a partir das zonas de recarga até as áreas de descarga, o fluxo de águas subterrâneas do SAG apresenta um *trend* regional norte-sul que acompanha o eixo da Bacia do Paraná, a partir da confluência entre os estados de Paraná e Mato Grosso do Sul e o território paraguaio (LEBAC, 2008a).

No estado de São Paulo, o fluxo de águas subterrâneas do SAG dirige-se da zona de recarga, situada na porção de afloramentos das unidades constituintes do aquífero, em direção ao eixo do Rio Paraná, no sentido leste-oeste (Figura 16). Apresenta gradientes hidráulicos maiores próximo à faixa de afloramentos (3 e 5 m/Km), e menores na zona confinada (0,1 m/Km) (LEBAC, 2008a).

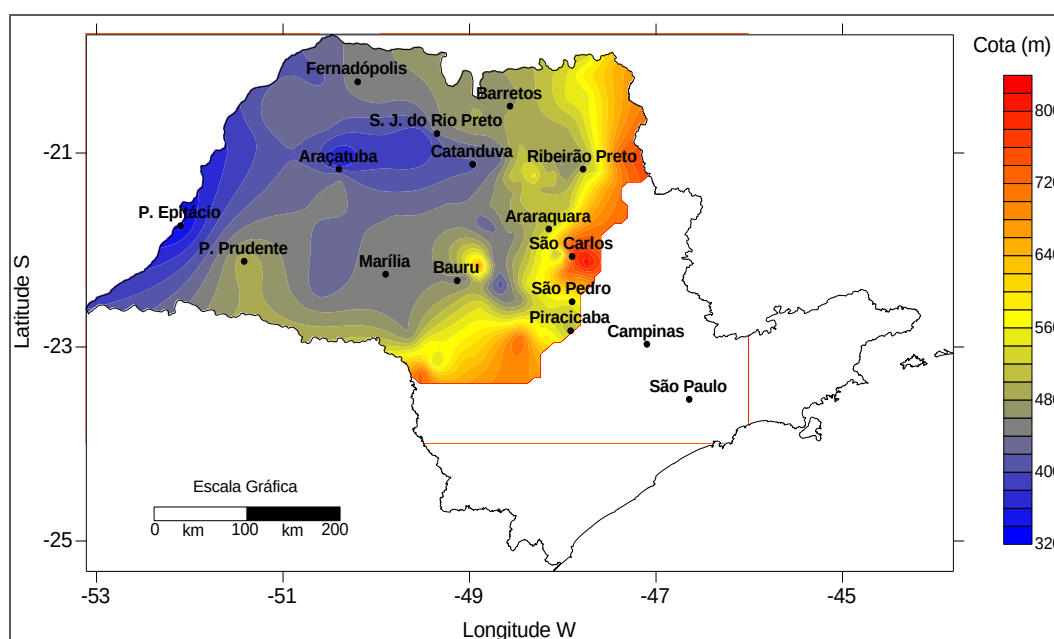


Figura 16 - Mapa potenciométrico do SAG-SP (LEBAC, 2004, interno)

A superfície potenciométrica do SAG encontra-se localmente depletada nas áreas urbanas onde o aquífero é intensamente explorado, principalmente para abastecimento público e industrial, por conta do rebaixamento de nível devido a interferências entre poços (LEBAC, 2008b).

Estudos do DAEE (1974) determinaram a condutividade hidráulica (K) média para os sedimentos das formações Botucatu e Pirambóia, respectivamente, em 3,5 m/dia e 2,5 m/dia. Para todo o aquífero, os valores de K foram estimados em 2,6 m/dia na área confinada e 3,0 m/dia na área livre (DAEE, 2005). O coeficiente de armazenamento varia de 10^{-3} a 10^{-5} , e a porosidade efetiva de 15% para a Formação Pirambóia e de 25% para a Formação Botucatu (DAEE, 1974).

Com base nos dados acima, a transmissividade foi estimada em 260 m²/dia na área de afloramento, até 1.200 m²/dia na região confinada e com maior espessura de sedimentos. De acordo com estimativas de vazão explotável, o DAEE (2005) sugere intervalo de 20 m³/h a 80 m³/h na faixa de afloramentos e de 80 m³/h até 360 m³/h no sistema confinado, para o Estado de São Paulo.

Quanto às condições de artesianismo na porção confinada do SAG, em terrenos paulistas o confinamento do aquífero impõe condições de surgência natural a partir de algumas dezenas de quilômetros de distância das áreas de afloramento (Figura 17).

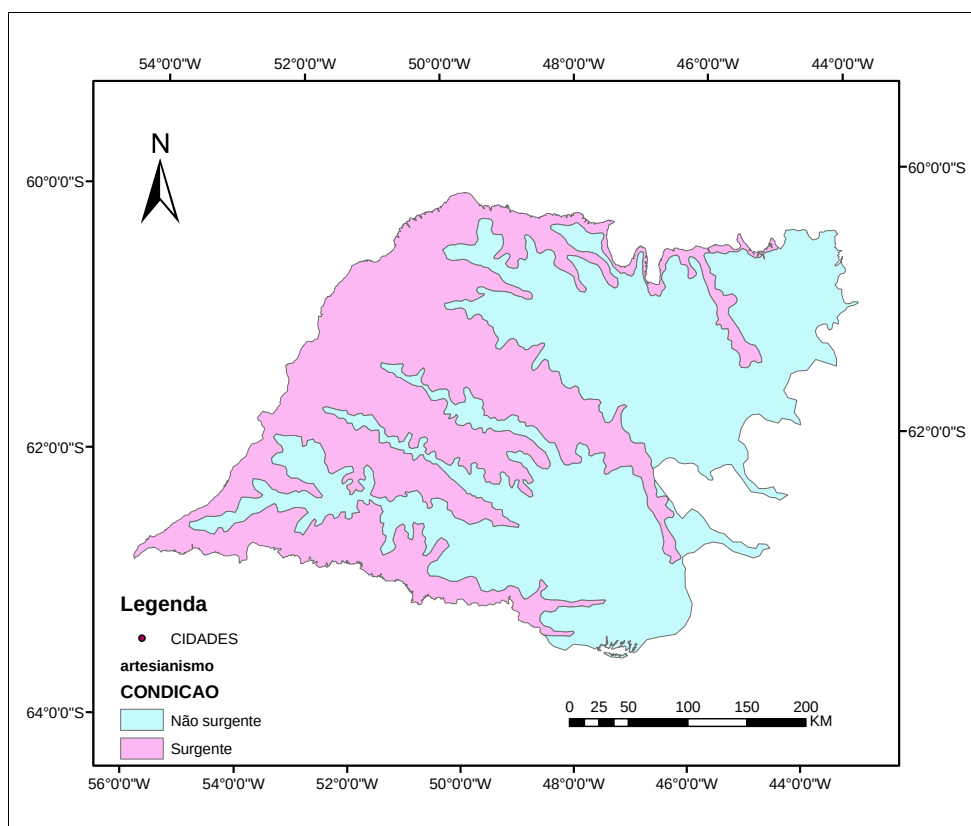


Figura 17 - Delimitação das áreas de surgência e não surgência do SAG (DAEE, 2005)

O Departamento de Águas e Energia Elétrica-DAEE, entre 1972 e 1982, efetuou estudos sobre as águas subterrâneas do estado de São Paulo em suas onze regiões administrativas. Partindo do inventário sistemático dos poços construídos no estado, estes estudos fornecem dados hidrogeológicos básicos sobre as formações aquíferas presentes (SILVA, 1982).

Vários autores pesquisaram as características químicas e físicas das águas do então Aquífero Botucatu. Taltasse (1968) classifica as águas deste aquífero, em sua área aflorante, como bicarbonatadas-cálcicas. Nos estudos do DAEE, as observações de Taltasse são

confirmadas, sendo, no entanto, constatado que à medida que o aquífero se torna confinado aumenta a concentração de sais dissolvidos e as águas passam a bicarbonatadas-sódicas (DAEE, 1974 e 1976). Em 1979, os levantamentos do DAEE, realizados nas regiões administrativas de Presidente Prudente e Marília, demonstraram que nas zonas de forte confinamento do aquífero começam a ocorrer também águas cloro-sulfatadas-sódicas (DAEE, 1979).

Silva (1983) foi pioneira na sistematização do conhecimento das características químicas das águas e de sua variação regional, dividindo as águas em dois grupos principais, relacionados principalmente ao grau de confinamento do aquífero.

Na região de afloramentos, a autora identificou predominância de águas bicarbonatadas magnesianas e calcio-magnesianas; em direção a oeste, numa faixa de cerca de 60 km de largura a partir do contato da zona de afloramentos das formações Pirambóia/Botucatu com os basaltos da Formação Serra Geral, as águas são bicarbonatadas cálcicas e calcio-magnesianas. Segundo a autora, na porção de maior confinamento, localizada a oeste da faixa de afloramentos, próxima à calha do rio Paraná, as águas tornam-se bicarbonatadas sódicas, evoluindo no extremo sudoeste do estado para cloro-sulfatadas sódicas com correspondente aumento de sais dissolvidos (Figuras 18).

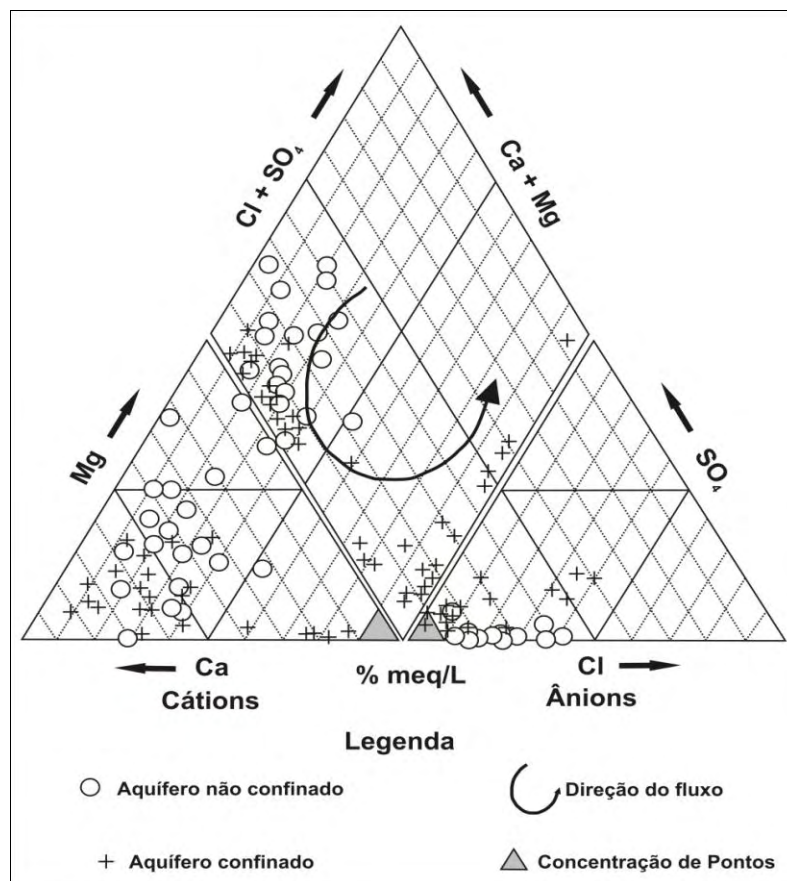


Figura 18 - Diagrama de Piper das águas do SAG no estado de São Paulo mostrando a evolução hidroquímica no sentido do fluxo, com o aumento do confinamento (Modificado de SILVA, 1983; apud SRACEK e HIRATA, 2002)

Este comportamento espacial coincide com o aumento da mineralização das águas. Desta forma, as águas passam de ácidas e com resíduo seco inferior a 100 mg/L, para bicarbonatadas cálcicas, com resíduo seco às vezes superior a 200 mg/L e pH mais elevado, tornando-se finalmente alcalinas e resíduo seco atingindo até 650 mg/L.

Esses dados foram reinterpretados por Meng e Maynard (2001) e Sracek e Hirata (2002). Gallo e Sinelli (1980) realizaram estudo hidroquímico e isotópico mais especificamente na região de Ribeirão Preto, identificando águas bicarbonatadas cálcicas, com baixa mineralização, pH entre 6 e 6,5 e recargas provenientes de precipitações locais. Nas áreas confinadas, apresenta tendência de aumento no pH.

Estudos regionais posteriores (KIMMELMANN et al. 1986, DAEE 1984, DAEE 1988 e CAMPOS 1993) indicaram a mesma tendência de evolução hidrogeoquímica das águas do SAG, a partir de sua área de afloramento à leste do estado de São Paulo.

Teores anômalos de fluoreto nas águas do SAG foram identificados e estudados em todo o estado por diversos autores, sendo sua origem assunto controverso ainda hoje. Perroni

et al. (1985) identificaram valores entre 1 mg/L e 13,3 mg/L, com enriquecimento no sentido do interior da Bacia do Paraná.

Segundo Hem (1970), teores deste íon superiores a 1 mg/L estão em geral associados a águas sódicas. De fato, como será visto posteriormente, observou-se que em toda a região confinada do aquífero, a elevação contínua dos teores de sódio é acompanhada pela concentração de fluoreto.

A origem do flúor foi associada por Silva (1983) às manifestações hidrotermais de eventos magmáticos alcalinos, com condicionante estrutural à capacidade da água em dissolver minerais traços disseminados nas rochas, como a apatita.

Para Silva (1983) o aumento de fluoreto acompanharia mais a elevação da salinidade das águas, não guardando necessariamente uma relação direta com o sódio, já que este reflete apenas esta salinização. Quanto às ocorrências excepcionais de Presidente Prudente a autora argumenta que é possível que estes teores estejam relacionados à presença de intrusivas básicas no pacote Botucatu-Pirambóia. Mesmo neste caso, o mecanismo sugerido deve atuar como um fator de aceleração do enriquecimento em fluoreto.

IPT (1986) indica a origem associada a fluidos enriquecidos em flúor, advindos dos sedimentos paleozoicos ou derivados de magmatismos alcalinos que circularam durante as diversas fases de magmatismo na Bacia do Paraná.

Fraga (1992) e Rebouças (1994) associaram concentrações anômalas de fluoreto (3,6 mg/L a 12 mg/L) nas águas das formações Botucatu e Serra Geral, no Estado de São Paulo, às águas alcalinas do Aquífero Botucatu, sob condições de grande confinamento. A origem do flúor é atribuída à atuação de processos geoquímicos de amplitude regional, sob forte influência morfoclimática, remobilizando compostos de precipitados químicos portadores de flúor da Formação Pirambóia e/ou sedimentos paleozoicos.

IPT (1986), em estudos dos teores anômalos nos aquíferos Serra Geral e Botucatu, indicou a origem do flúor associada à circulação de fluidos durante as diversas fases de magmatismo, com enriquecimento em flúor contido nos sedimentos paleozoicos ou derivados de magmatismo alcalino.

Segundo DAAE (1993), nas áreas de afloramento as águas do SAG além de serem predominantemente bicarbonatadas cálcicas, possuem temperaturas entre 22 °C e 27 °C, pH de 5,4 a 9,2 e salinidade inferior a 50 mg/L. Nas áreas confinadas, as águas do SAG são predominantemente bicarbonatadas sódicas e cálcicas e, subordinadamente, sulfatadas-cloretadas sódicas, com salinidades, pH e íons cloreto, sulfato e sódio aumentando no sentido do confinamento.

Chega a atingir cerca de 400 metros de espessura ao longo da calha do rio Tietê. No extremo oeste do Estado, o topo do aquífero situa-se em torno de 1.300 metros abaixo do nível do mar na região de Presidente Prudente, junto ao rio Paraná, o SAG pode alcançar profundidades maiores que 1.000 metros na região sudoeste do Estado, chega a atingir temperaturas de 60°C. Existem estâncias turísticas que captam estas águas termais para uso recreativo em parques e clubes, como em São José do Rio Preto.

As temperaturas aumentam no sentido do aprofundamento do topo do SAG, podendo alcançar cerca de 70 °C na região do Pontal do Paranapanema, apresentando configuração semelhante ao contorno estrutural do topo do SAG e das isópacas das formações acima do SAG. Conforme DAEE (2005), na maior parte da área confinada do aquífero as temperaturas variam de 35 °C a 55°C (Figura 19).

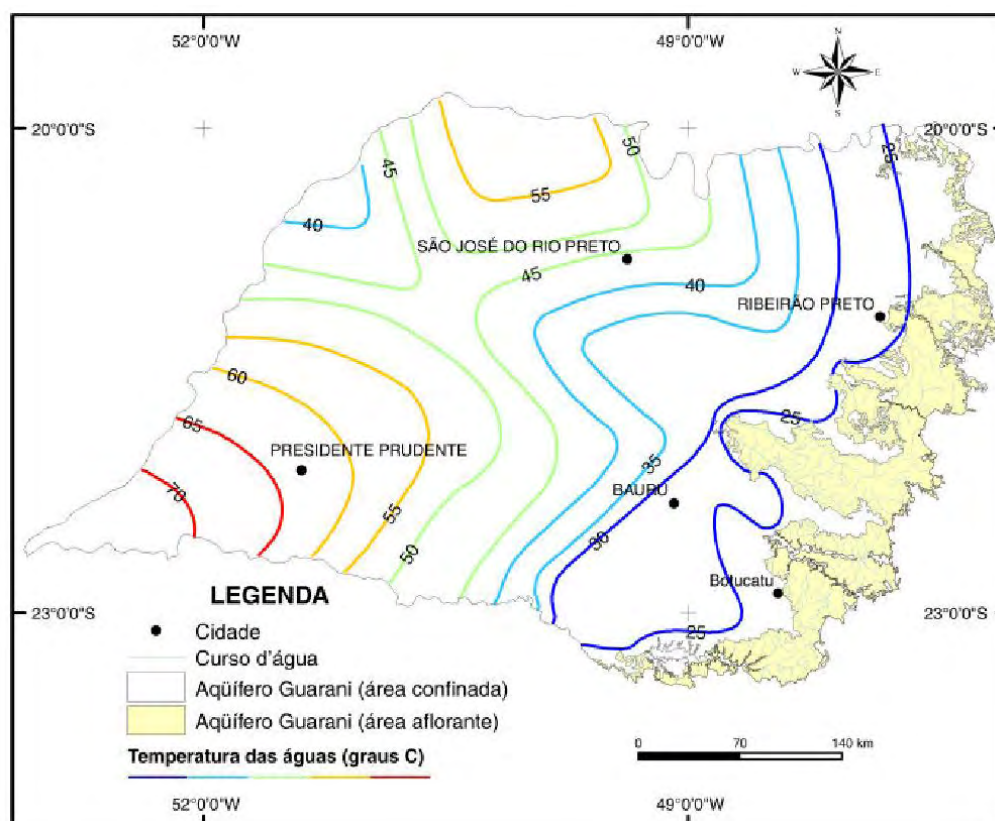


Figura 19 - Isotermas da área confinada do SAG-SP (DAEE, 2005)

3.4 Tipologia das águas minerais no estado de São Paulo

São poucos os trabalhos existentes na literatura que tratam da caracterização das águas minerais no estado de São Paulo. Szikszay e Teissedre (1981a) apresentaram um estudo geral sobre as águas minerais do estado de São Paulo, com base em trabalhos anteriores em regiões

específicas do território paulista (SZIKSZAY E TEISSEDRE, 1977a; 1977b; 1978; 1979; 1981b). Os autores caracterizaram física e quimicamente as águas provenientes de 79 fontes (surgências e poços). Os resultados obtidos mostraram que, quanto à temperatura, as águas pesquisadas são em sua maioria de fontes frias, muitas vezes susceptíveis à influência da temperatura de superfície, o que evidencia águas de circulação pouco profunda.

Com base nas temperaturas medidas nas fontes, os autores definem três grupos:

- O primeiro grupo, com temperaturas entre 16 °C e 23 °C, representa grande maioria das fontes estudadas, com destaque para as de Campos do Jordão como as mais frias:
- O segundo grupo exibe temperaturas entre 23 °C e 25 °C;
- O terceiro grupo, com temperaturas entre 25 °C e 33 °C, conforme atestado em algumas fontes de Águas de São Pedro, Águas de Lindóia e em poços profundos. Essas águas são consideradas mesotermiais pelo Código de Águas Minerais do Brasil.

Outros parâmetros físicos e físico-químicos avaliados por Szikszay e Teissedre (1981a) foram o pH, a condutividade elétrica, a radioatividade, sólidos totais dissolvidos e gases dissolvidos. A maior parte das águas minerais apresentaram pH entre 4,7 e 5,7, exceto as fontes de Termas de Ibirá e Quilombo, nas quais os valores encontrados são superiores a 7,0.

Os valores de condutividade elétrica obtidos mostram grande variação, e refletem a origem da água e o tempo de interação com a rocha. A condutividade de fontes situadas em rochas cristalinas e arenitos silicificados é inferior a 200 $\mu\text{ohm/cm}$, de rochas vulcânicas entre 1000 $\mu\text{ohm/cm}$ e 3000 $\mu\text{ohm/cm}$, e maior que 3000 $\mu\text{ohm/cm}$ em sedimentos argilosos situados a grande profundidade (SZIKSZAY E TEISSEDRE, 1981a).

Quanto à radioatividade na fonte, as surgências provenientes de rochas cristalinas e arenitos silicificados enquadram-se na categoria das fracamente radioativas e radioativas, conforme classificação do Código de Águas Minerais. A classificação fortemente radioativa é observada em fontes ocorrentes em arenitos silicificados da região de Águas da Prata, devido à presença de óxido de urânio preenchendo fraturas (SZIKSZAY E TEISSEDRE, 1977a). Outra fonte, situada no município de Perus, tem sua radioatividade atribuída à presença do mineral apatita e à ocorrência de óxido de urânio nas fraturas das rochas (SZIKSZAY E TEISSEDRE, 1977b).

Na avaliação realizada Szikszay e Teissedre (1981a) foi constatada a fraca mineralização das águas provenientes de rochas pertencentes ao embasamento cristalino e

arenitos, externada por valores de TDS entre 28 mg/L e 220 mg/L. As águas de rochas vulcânicas apresentaram valores no intervalo de 680 mg/L a 2300 mg/L; em sedimentos profundos da Bacia do Paraná os teores variaram entre 2000 mg/L e 2600 mg/L, e no restante das águas de sedimentos, entre 20 e 480 mg/L.

Quanto aos gases dissolvidos mais importantes, o gás carbônico encontra-se com teores mais elevados nas águas provenientes de rochas vulcânicas (região de Águas da Prata), variando entre 180 mg/L e 300 mg/L. O gás sulfídrico ocorre somente nas fontes de Águas de São Pedro, em que as águas provêm de sedimentos profundos ricos em matéria orgânica.

De acordo com o Código de Águas Minerais, das 79 fontes pesquisadas por Szikszay e Teissedre (1981a), 48 podem ser consideradas provedoras de água mineral, destas 32 são radioativas, 7 classificadas pela temperatura, sendo o restante pertencente à categoria potável de mesa.

Yoshinaga (1990, apud ROSA, 1999) em estudos das águas de Lindoia e Águas de Lindoia identificou o predomínio de águas de baixa mineralização, classificadas hidroquimicamente como bicarbonatadas mistas ou cálcicas. Segundo a autora, tais características químicas refletem uma circulação e reservação em meio às fraturas de terrenos constituídos por rochas ígneas e metamórficas.

Segundo Rosa (1999), os resultados obtidos por Szikszay e Teissedre (1981a) podem ser considerados bastante atuais e associados com os resultados por Yoshinaga (1990), e refletem uma particularidade curiosa, traduzida na qualificação de mineral para as águas que apresentem somente radioatividade na emergência. As águas radioativas perdem rapidamente essa propriedade, uma vez que a mesma é devida a presença de radônio dissolvido que, em contato com o meio ambiente, cujo período de desintegração é de 3,8 dias.

Para Yoshinaga (1990, apud ROSA, 1999) a classificação mineral para esta categoria de águas era reivindicada pela Comissão de Crenologia, que considerava a presença de radioatividade temporária uma prova incontestável de pureza, além da própria ação terapêutica resultante das emanções no local da fonte.

A autora sugere uma revisão do Código de Águas Minerais brasileiro quanto ao aspecto da classificação pela radioatividade, uma vez terem sido identificadas em seu estudo águas minerais com teor de radioatividade acima do limite estabelecido pela agência ambiental norte-americana – EPA (ROSA, 1999).

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Dados Hidrotermais

Do universo de 56 amostras coletadas, 35 foram identificadas com temperaturas superiores a 38 °C, o que para o foco desta pesquisa foram denominadas como hipertermais, e 21 amostras *in loco* apresentaram temperaturas inferiores a 38 °C ($T < 38\text{ °C}$). A Figura 20 consolida o conjunto de amostras identificadas por código e de acordo com as duas faixas de temperatura.

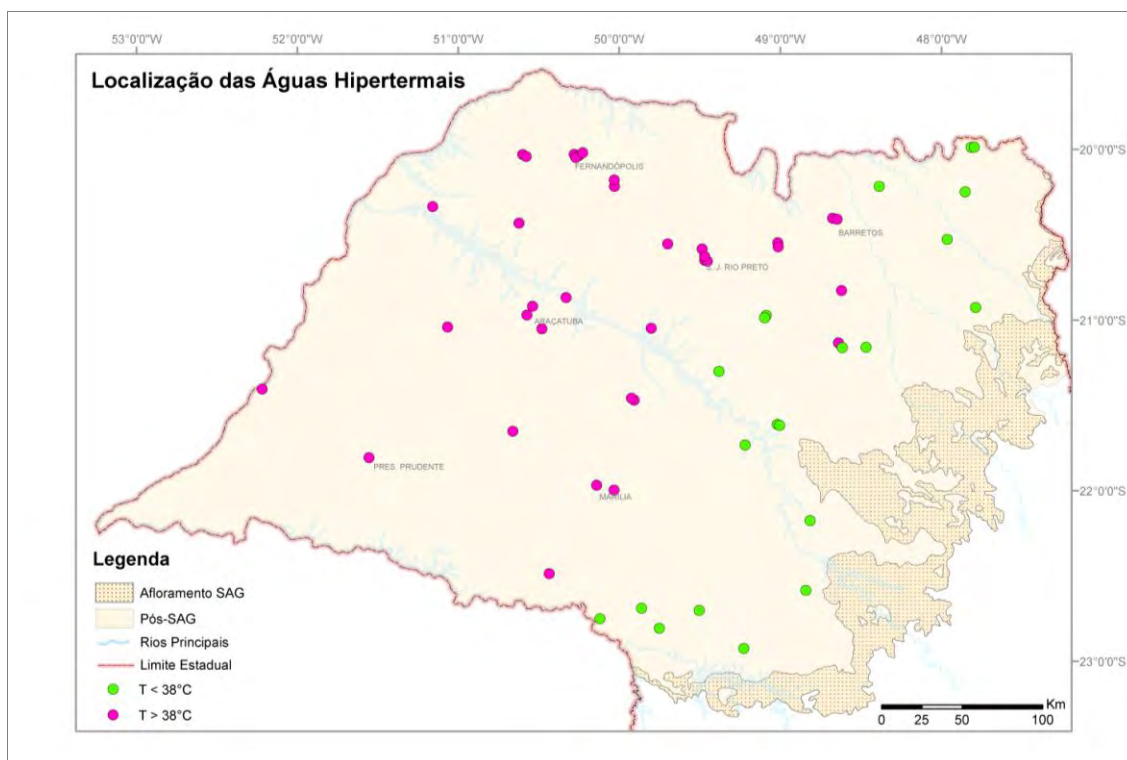


Figura 20 - Mapa localização das amostras coletadas com temperatura anotada de acordo com as duas faixas de temperaturas ($T > 38\text{ °C}$ e $T < 38\text{ °C}$)

De outra forma, a figura 21 mostra as temperaturas das amostras alinhadas em ordem crescente com código de identificação e separadas nos dois grupos de temperatura. A amostra MAT-1 apresentou a temperatura de 37,9 °C e foi incluída no rol de águas termais por se encontrar na faixa de erro do termômetro, que é de 0,3°C.

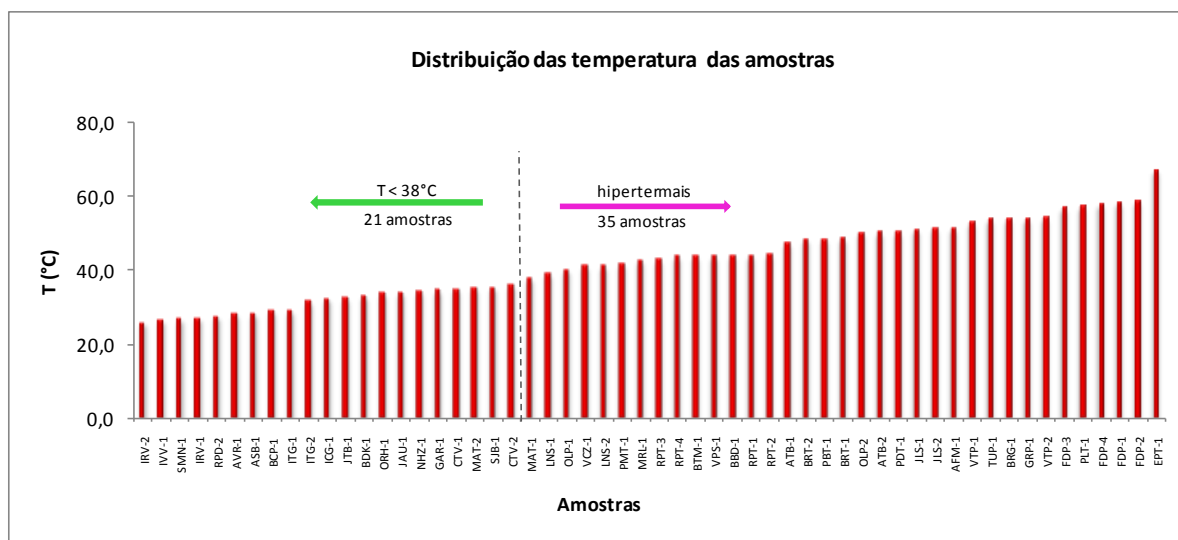


Figura 21 - Amostras identificadas e separadas pelos grupos de temperatura

As temperaturas das águas hipertextuais obtidas na boca dos poços variaram de 38 °C a 67°C, com maior incidência na faixa entre 41 °C e 53°C, conforme visualizado no histograma da Figura 21.

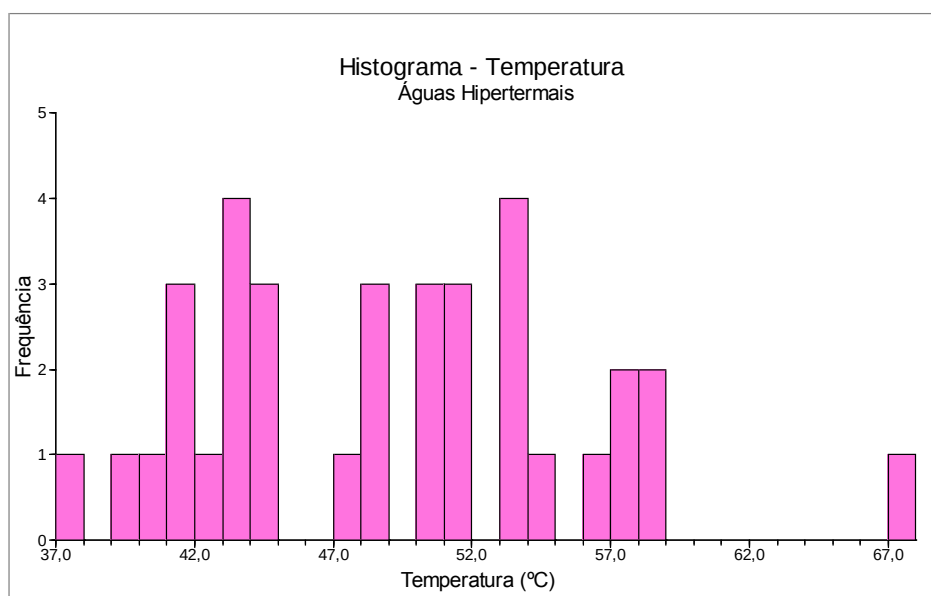


Figura 22 - Histograma das temperaturas anotadas

Na área de estudo, as águas hipertermais coletadas servem predominantemente ao abastecimento público (28 poços), e minoritariamente a empreendimentos industriais (4 poços) e parques termais (3 poços).

Com base nos dados de temperatura das amostras foi confeccionado um mapa de isotermas, onde as faixas de temperaturas adotadas foram as da classificação de fontes do Código de Águas Minerais brasileiro, ou seja, frias ($T < 25\text{ }^{\circ}\text{C}$), hipotermais ($25\text{ }^{\circ}\text{C} < T < 33\text{ }^{\circ}\text{C}$), mesotermais ($33\text{ }^{\circ}\text{C} < T < 36\text{ }^{\circ}\text{C}$), isotermas ($36\text{ }^{\circ}\text{C} < T < 38\text{ }^{\circ}\text{C}$), e hipertermais $T > 38\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Figura 23). A zona de ocorrência de águas hipertermais abrange mais de 70% da área confinada do SAG.

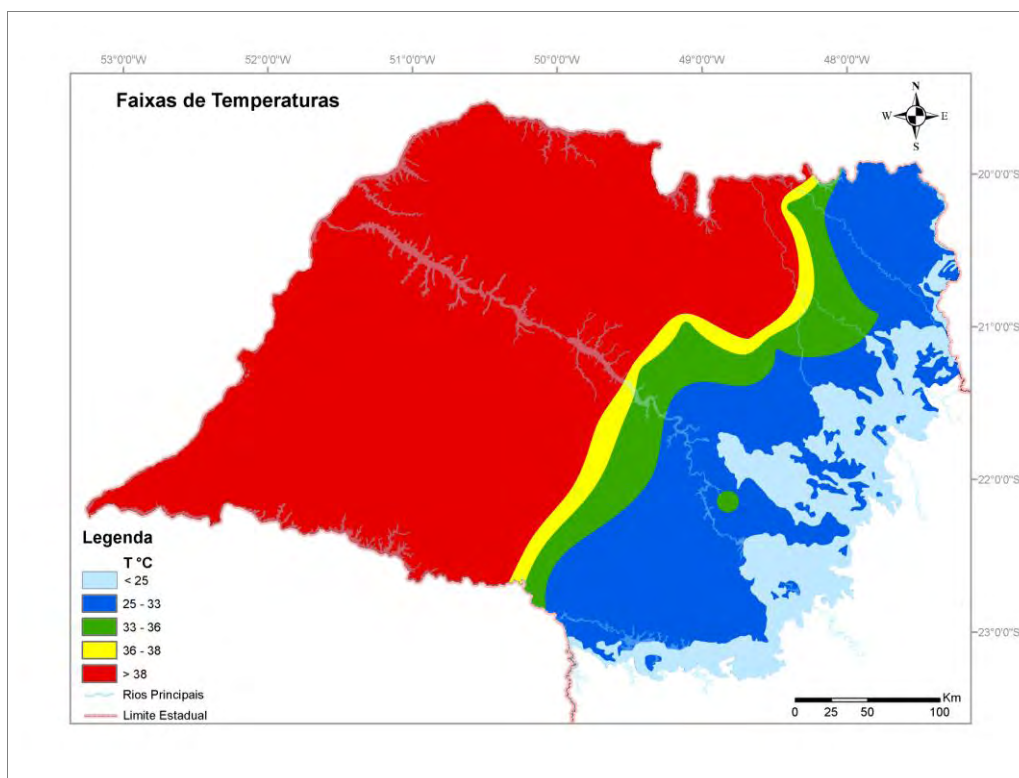


Figura 23 - Mapa da área de estudo com faixas de temperatura segundo a classificação do Código de Águas Minerais do Brasil

Como constatação de trabalhos anteriores de Silva (1983), Teissedre e Barner (1981) e Chang (2001), as temperaturas obtidas neste trabalho traduzem a correlação positiva com a espessura das formações sobrepostas, ao longo das linhas de fluxo (Figura 24).

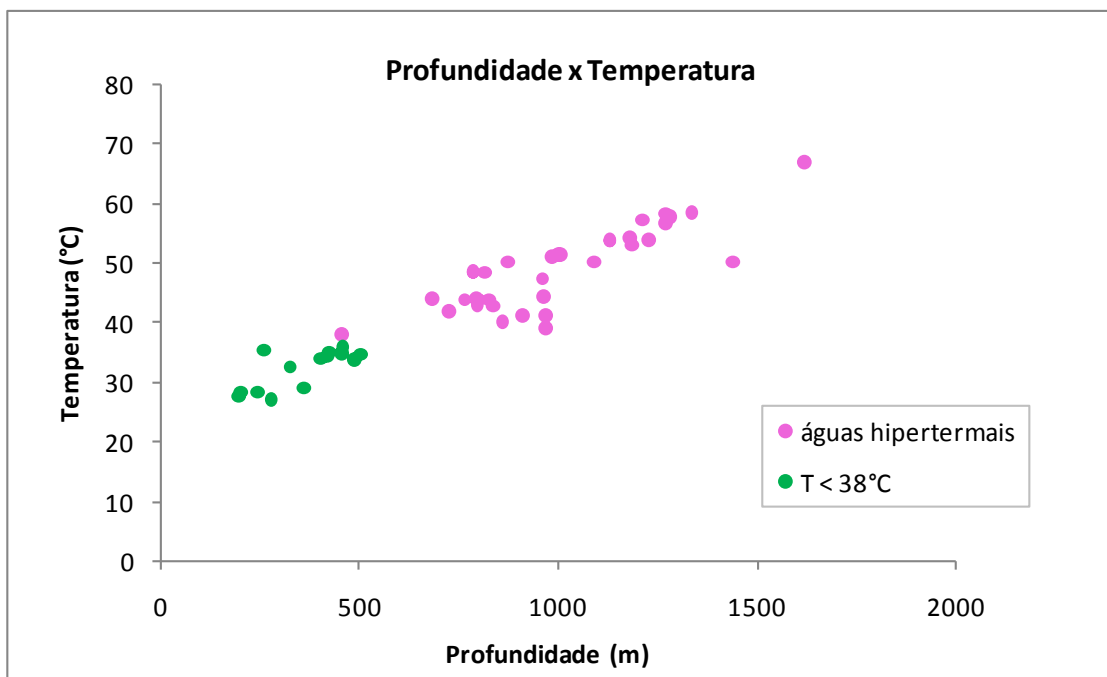


Figura 24 - Correlação do aumento de temperatura das amostras coletadas com a profundidade do topo do SAG

No entanto, tomando como base os dados mais atuais sobre profundidade do topo, cobertura sobreposta e espessura do Sistema Aquífero Guarani na região estudada, alguns resultados obtidos mostraram-se discordantes quanto às temperaturas observadas nesta pesquisa.

É o caso dos dois poços amostrados no município de Olímpia, um perfurado pela Petrobras em 1961 (amostra OLP-1), com vistas à pesquisa de petróleo, utilizado do Projeto Guarani para estabelecer as isotermas regionais, e outro perfurado em 2005 por iniciativa particular (amostra OLP-2), não cadastrado no referido projeto, ambos utilizados atualmente num parque termal. A distância entre os dois pontos é de aproximadamente quatro quilômetros, e as cotas de boca são muito próximas. A diferença de temperatura medida na boca do poço é de 10,1 °C, sendo 40,5 °C para a mostra OLP-01, e 50,6 °C para o poço OLP-2.

A necessidade da administração do parque termal em levantar informações sobre as condições operacionais e construtivas dos dois poços, fez com que o empreendimento optasse pela realização perfilagens óticas em ambos os poços e perfilagens com raios gama e térmica no poço novo.

Os perfis litológicos e construtivos dos poços mostraram diferenças relevantes, pois o poço antigo encontra-se aberto na porção de ocorrência da Formação Serra Geral e com

apenas 4 metros penetrantes na Formação Botucatu, devido a um tamponamento comum em poços com vistas à pesquisa de petróleo e abandonados. Por outro lado, o poço mais recente apresenta-se totalmente revestido, com a parte filtrante e as cimentações, incluindo a porção dos basaltos, corretamente aplicadas, conforme visualizado na figura 25).

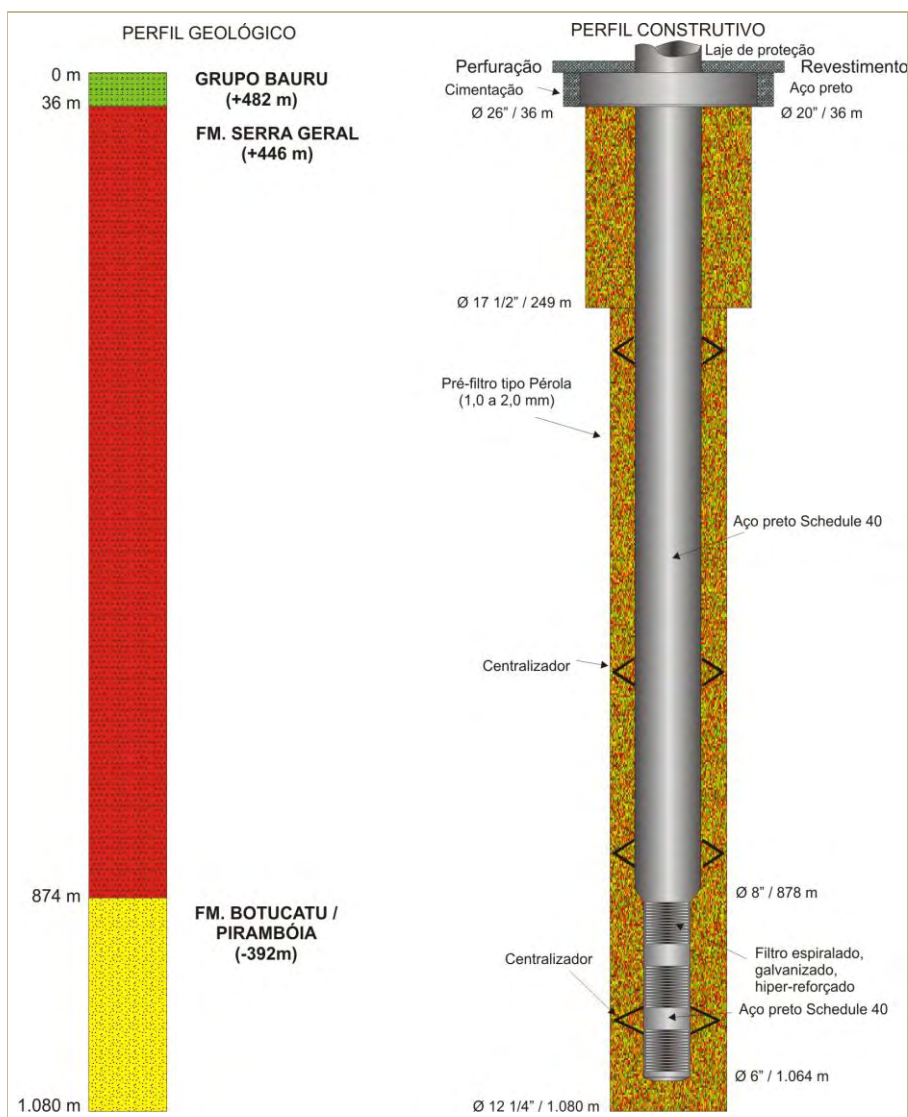


Figura 25 - Perfil geológico-constructivo esquemático do poço amostrado OLP-2

Desta forma, a perfilagem térmica do poço OLP-2, além de estabelecer um novo valor de temperatura para o local, possibilitou verificar o comportamento da temperatura da água em função da profundidade ao longo do SAG, determinando como informação principal o gradiente térmico ao longo das zonas aquíferas, tendo em vista o seu perfil construtivo ser considerado ideal para este tipo de investigação. Vale lembrar que pela necessidade do empreendimento fazer uso da água tão logo fosse possível, o poço permaneceu em repouso por 58 horas até o início do teste.

A temperatura máxima alcançada no fundo do poço foi de 55,3°C. Considerando a temperatura média externa de 25 °C, o gradiente térmico resultou em 2,9 °C/100 metros (Figura 26).

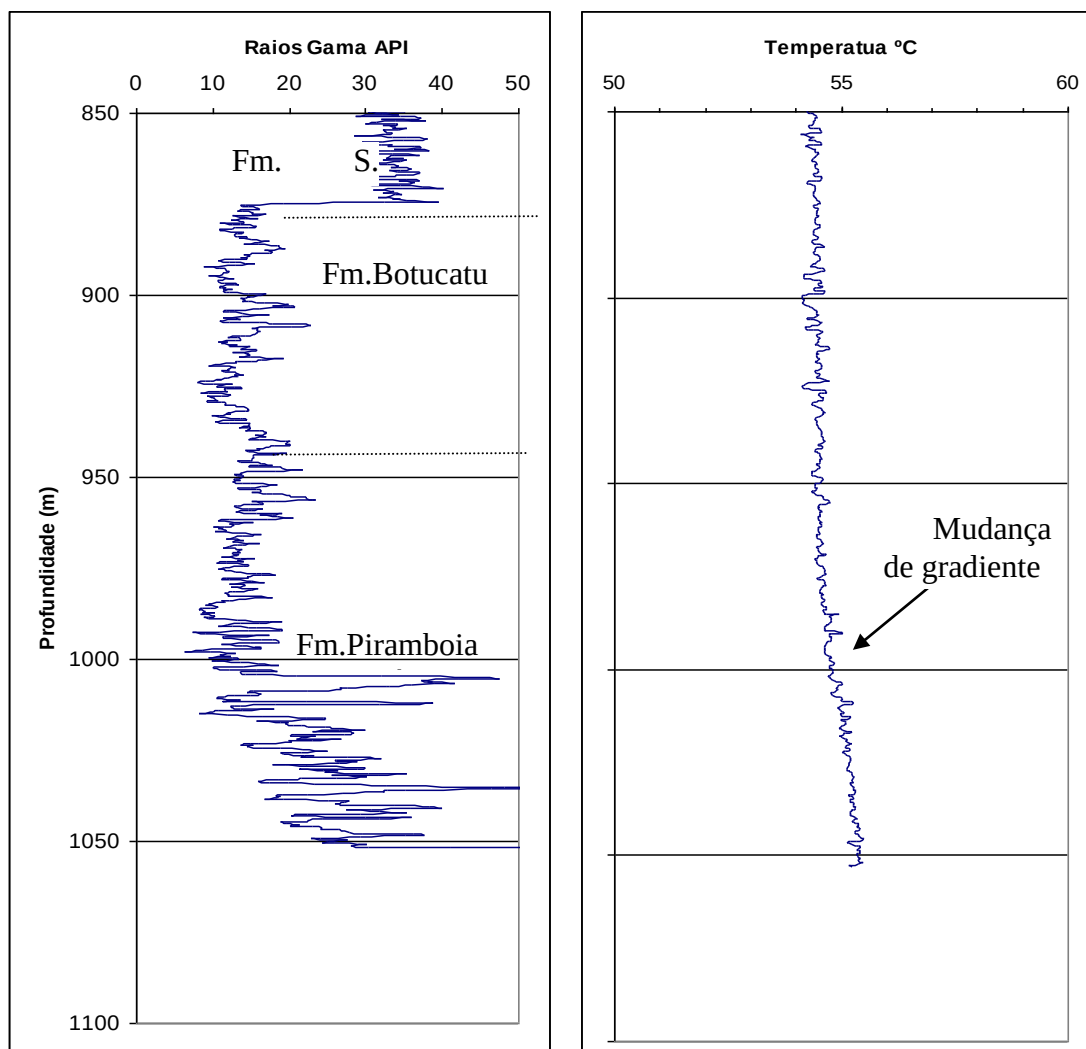


Figura 26 - Perfis de raios gama e de temperatura do poço profundo. Notar aumento do gradiente térmico a partir de 980 metros

Nota-se na imagem que o gradiente térmico aumenta no intervalo de 980 m até 1050 metros de profundidade, no trecho onde o SAG apresenta frequentes intercalações pelíticas da Formação Pirambóia. Este aumento pode estar associado à menor condutividade térmica dos sedimentos argilosos.

Diante dos resultados, a informação da temperatura na boca deste poço (50,6 °C), foi adotada como referência para o local e considerada na confecção do novo mapa de isotermas para o SAG no Estado de São Paulo.

4.2 Dados Hidroquímicos

Como parâmetro inicial de qualidade, independentemente de classificações no âmbito hidromineral, os resultados para nitrato obtidos nas amostras atestam a proteção das águas mais distantes da zona de recarga, contra os agentes de poluição que afetam rapidamente os aquíferos relativamente rasos em outras regiões do estado de São Paulo.

As águas hipertermais amostradas apresentaram teores de nitrato inferiores a 1 mg/L em 91% dos casos, com tendência a zero com o aumento da cobertura vulcano-sedimentar, enquanto que o grupo das águas mais próximas da área de recarga apresentou valores acima de 1 mg/L em 8 casos, sendo que duas amostras apresentaram valores de 6,85 mg/L e 8,56 mg/L (Figura 27).

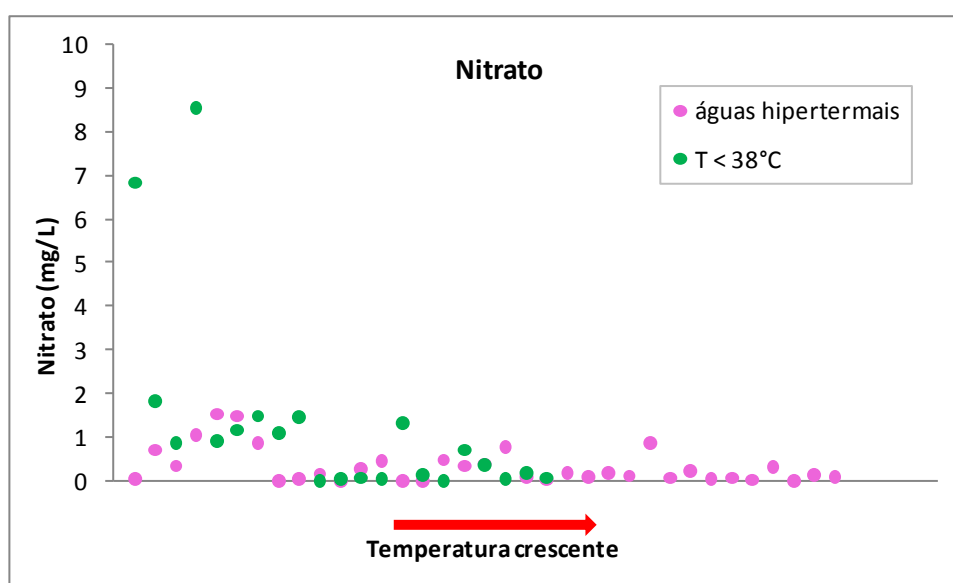


Figura 27 - Concentrações de nitrato encontradas nas amostras dispostas por temperatura crescente de acordo com os dois grupos de temperatura

As amostras de águas hipertermais na área pesquisada, corroborando trabalhos regionais anteriores, são, de forma geral, potáveis, com baixa mineralização, indicada pelas condutividades $< 1.000 \mu\text{S}/\text{cm}$ (Figura 28), exceto na amostra PDT-1 (Presidente Prudente). Seus valores de pH não variam muito, de 8,6 a 10,1. Na maioria dos casos, estão próximos de 9,3 (Figura 29).

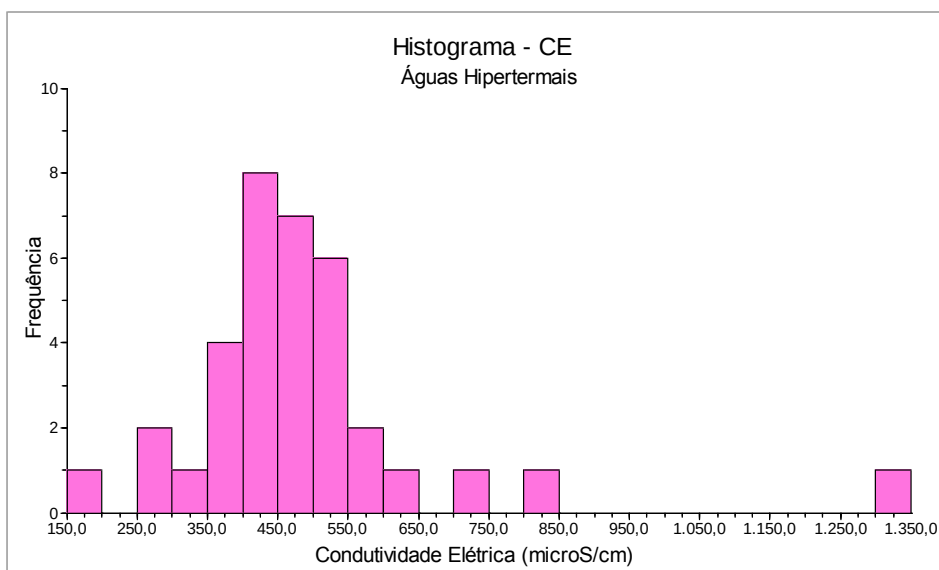


Figura 28 - Histograma dos valores de condutividade elétrica das amostras

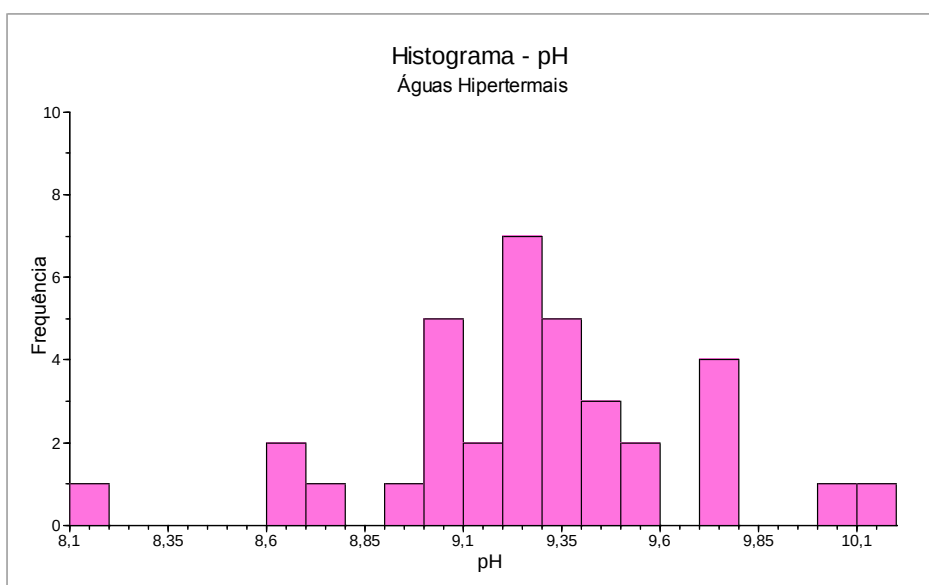


Figura 29 - Histograma dos valores de pH das águas hipertermais amostradas

Os tipos predominantes das águas amostradas podem ser visualizados no diagrama de Piper (Figura 30). As águas com temperaturas inferiores a 38 °C são predominantemente bicarbonatadas cálcicas e correspondem àquelas mais próximas a zona de recarga. As águas hipertermais são essencialmente bicarbonatadas sódicas.

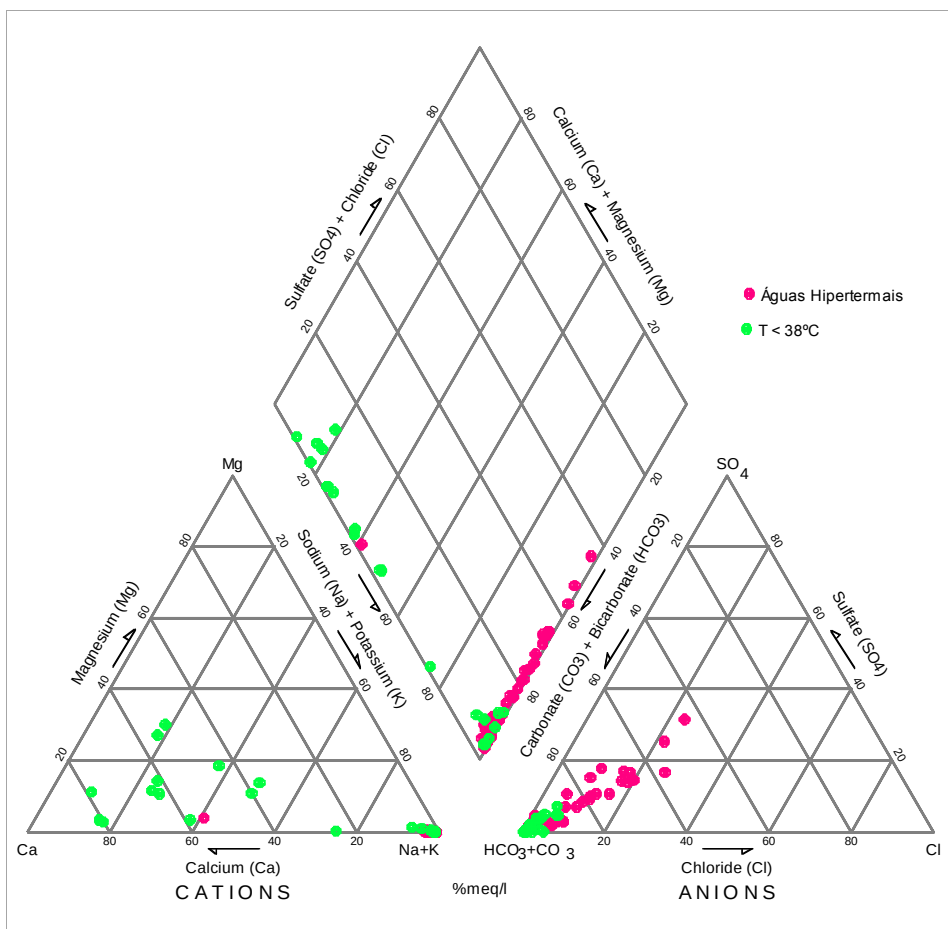


Figura 30 - Diagrama de Piper mostrando os tipos de água encontrados na área de estudo com identificação das amostras de acordo com os dois grupos de temperatura

O bicarbonato é o ânion mais abundante nessas águas, com uma variação entre 36,1 mg/L e 299 mg/L nas águas com temperaturas inferiores a 38 °C, e 146 mg/L e 446 mg/L nas águas hipotermais. O caráter bicarbonático é diretamente influenciado pelo equilíbrio do sistema $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ vigente nas áreas próximas à recarga.

A distribuição do bicarbonato nas amostras coletadas por faixas de concentração pode ser visualizada na Figura 31, onde é evidente o aumento gradativo dos teores em função direta da direção de fluxo e do confinamento do aquífero. Os maiores valores foram encontrados em Presidente Prudente (MR-PDT-1) 446,00 mg/L, Presidente Epitácio (EPT-1) 341,00 mg/L, e Valparaíso (VPS-1) 311 mg/L. A maioria das amostras apresentaram valores na faixa entre 200 mg/L e 300 mg/L (17 amostras) e entre 100 mg/L e 200 mg/L (15 amostras).

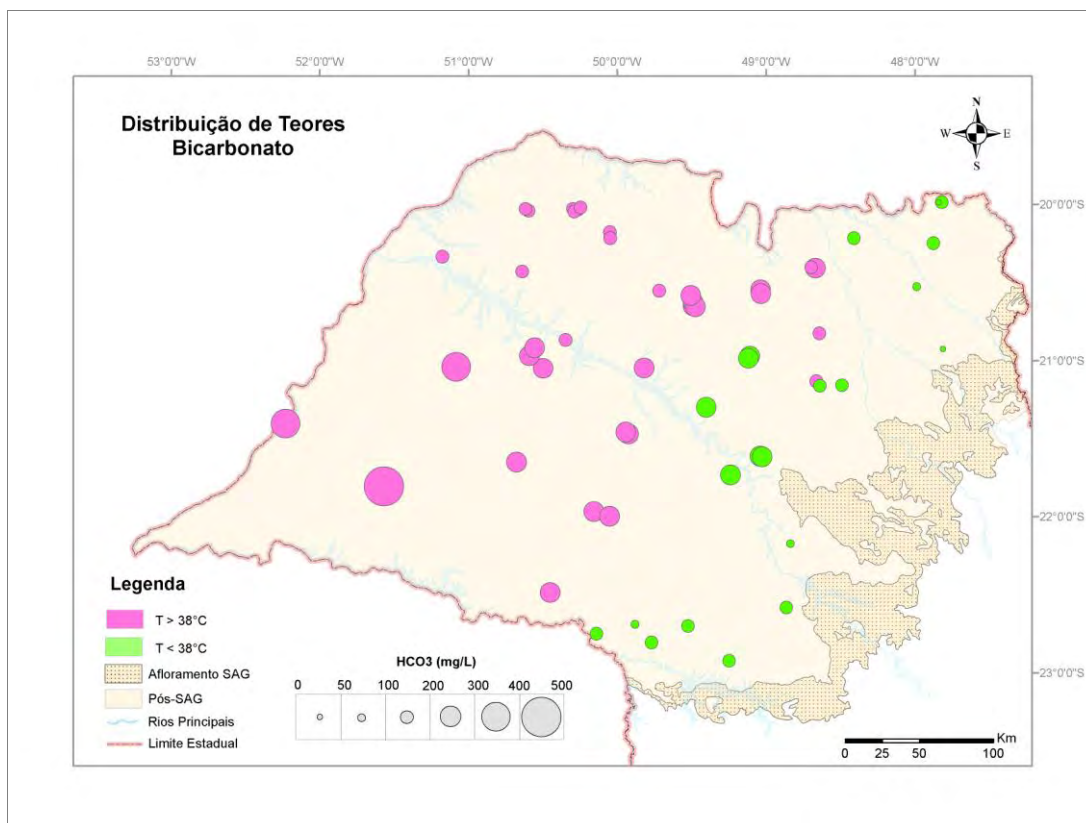


Figura 31 - Distribuição das concentrações de bicarbonato por ponto de amostragem e respectivas classes de valores

Os teores de silício/sílica variaram entre 16,8 mg/L e 59,1 mg/L, nas águas com temperaturas inferiores a 38°C, e de 20,7 mg/L a 60,9 mg/L nas águas hipertermais. Entende-se que a solubilidade da sílica é diretamente proporcional à temperatura, todavia nas águas com temperaturas menores de 30 °C, por fatores cinéticos, são comuns teores em sílica superiores ao equilíbrio com o quartzo (cerca de 10 ppm), que é o que ocorre com a maioria das águas em questão. Em todo o caso, sabe-se que a solubilidade da sílica é função não apenas da temperatura, mas também do pH, a despeito do último influenciar mais sensivelmente apenas a valores mais elevados.

A distribuição do silício na área pesquisada é mostrada na figura 32. Os maiores valores foram encontrados nos poços de Marília (MRL-1) 60,9 mg/L, Vera Cruz (VCZ-1) 54,6 mg/L, e Tupã (TUP-1) 52,5 mg/L.

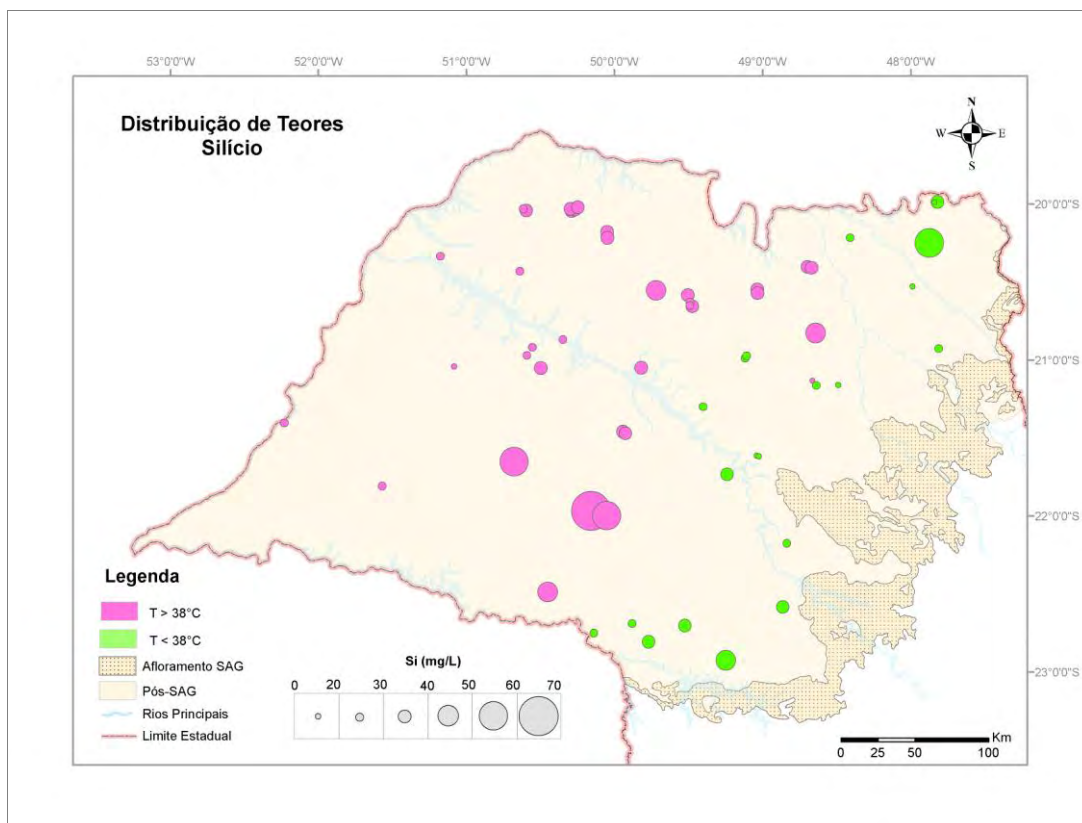


Figura 32 - Distribuição das concentrações de silício por ponto de amostragem e respectivas classes de valores

A distribuição do cloreto nos pontos de amostragem é visualizada na figura 33, onde identifica-se a maioria dos resultados na faixa de 10 mg/L a 25 mg/L (13 amostras), e 8 amostras na faixa de 25 a 50 mg/L. A água do poço de Presidente Prudente (PDT-1) apresentou a maior concentração de todas as amostras analisadas (133,00 mg/L), sendo o único da classe de valores estipulada e cerca de 150% superior aos valores imediatamente inferiores.

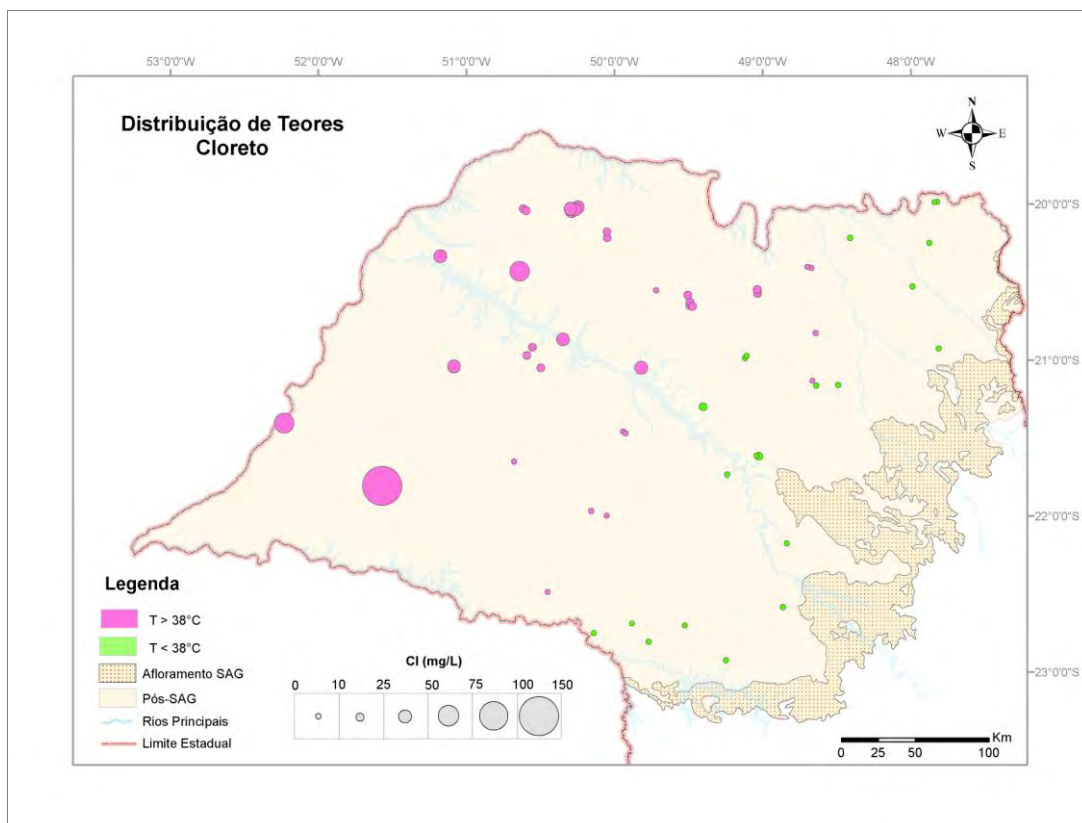


Figura 33 - Distribuição das concentrações de cloreto por ponto de amostragem e respectivas classes de valores

Esta anomalia pode ser explicada pelo fato da perfuração do poço ter alcançado a formação subjacente à Formação Pirambóia, isto é, a Formação Rio do Rasto, notadamente com águas mais salinizadas, trazida para níveis mais rasos, pela compressão causada pela sobrecarga dos derrames da Formação Serra Geral.

Segundo a descrição do perfil do poço amostrado (Figura 34), a perfuração penetrou 70 metros na Formação Rio do Rasto, sendo que este poço apresenta teores discrepantes de sódio, sulfato, iodeto, e fluoreto. Daí aventa-se que haja contribuição de águas mais salinizadas em fluxo ascendente por difusão.

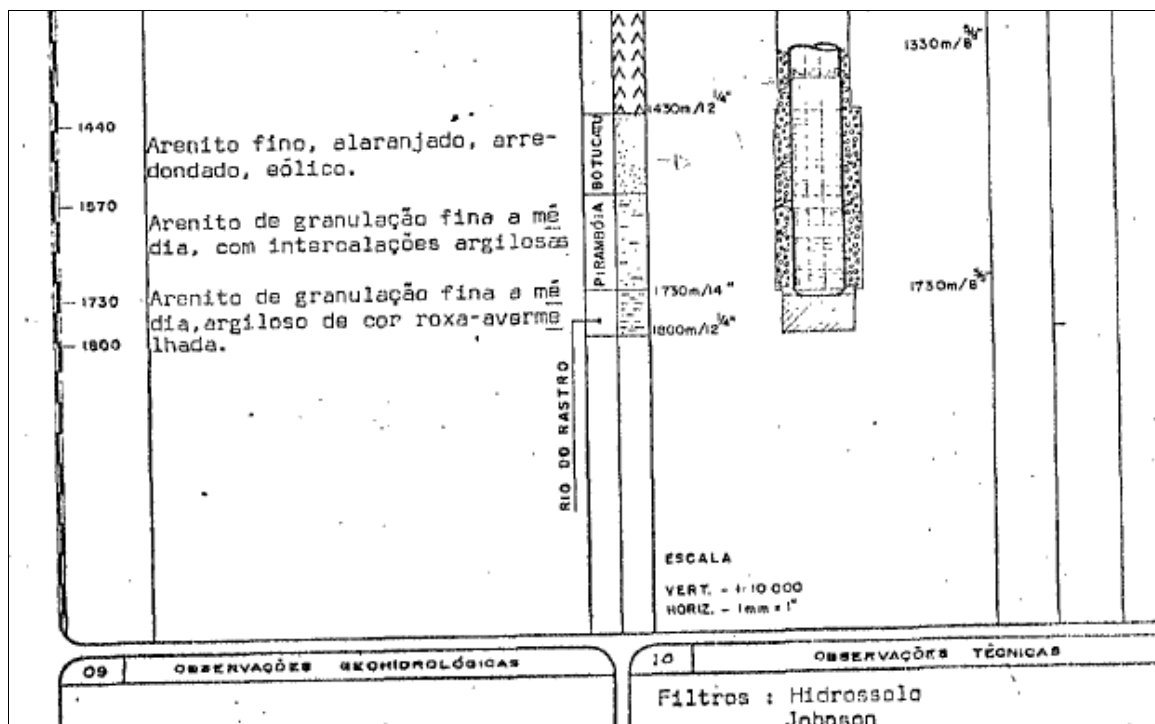


Figura 34 - Parte do perfil do poço de Presidente Prudente (amostra PDT-1) mostrando a seção final de perfuração e revestimento, com anotação da Formação Rio do Rasto (SABESP, interno)

No caso do sódio, os valores encontrados concentraram-se na faixa de 50 mg/L a 100 mg/L (21 amostras), entre 100 mg/L e 200 mg/L (12 amostras). A amostra MAT-1 (Monte Alto) foi a única representante da primeira faixa (<20 mg/L), e o poço de Presidente Prudente apresentou o maior teor (449,00 mg/L), confirmando os resultados de trabalhos anteriores, principalmente DAAE (1979) e Kimmelman et al. (1986) (Figura 35).

Para Silva (1982), o aumento da relação Na/Ca e a diminuição do índice de troca de bases podem significar dois fenômenos: a existência de troca de bases (o cálcio das águas é retido pelas argilas que o faz liberando sódio) e/ou precipitação de calcita no interior do aquífero.

Já para Hindi (2007), em observações no Paraná, apesar do aumento do teor de sódio e diminuição dos teores de cálcio e magnésio, não se verifica o abrandamento das águas que chegam mesmo a ficar mais duras. Esse fato praticamente descarta a possibilidade de que o aumento do teor de sódio seja causado por troca iônica, pois seria necessária uma grande fonte de sódio trocável, geralmente disponível em argilominerais de origem marinha. Para Wu e Caetano-Chang (1992), as argilas predominantes nas formações Pirambóia e Botucatu são a caulinita e a illita, cujas fórmulas gerais não representariam a fonte de sódio necessária. Segundo Gesicki (2007), o excesso de sódio na água de um poço de Presidente Prudente

provavelmente reflete as características hidroquímicas da base da Formação Pirambóia, próximo à transição com o Grupo Passa Dois, em cujo horizonte foi reconhecido cimento de analcima.

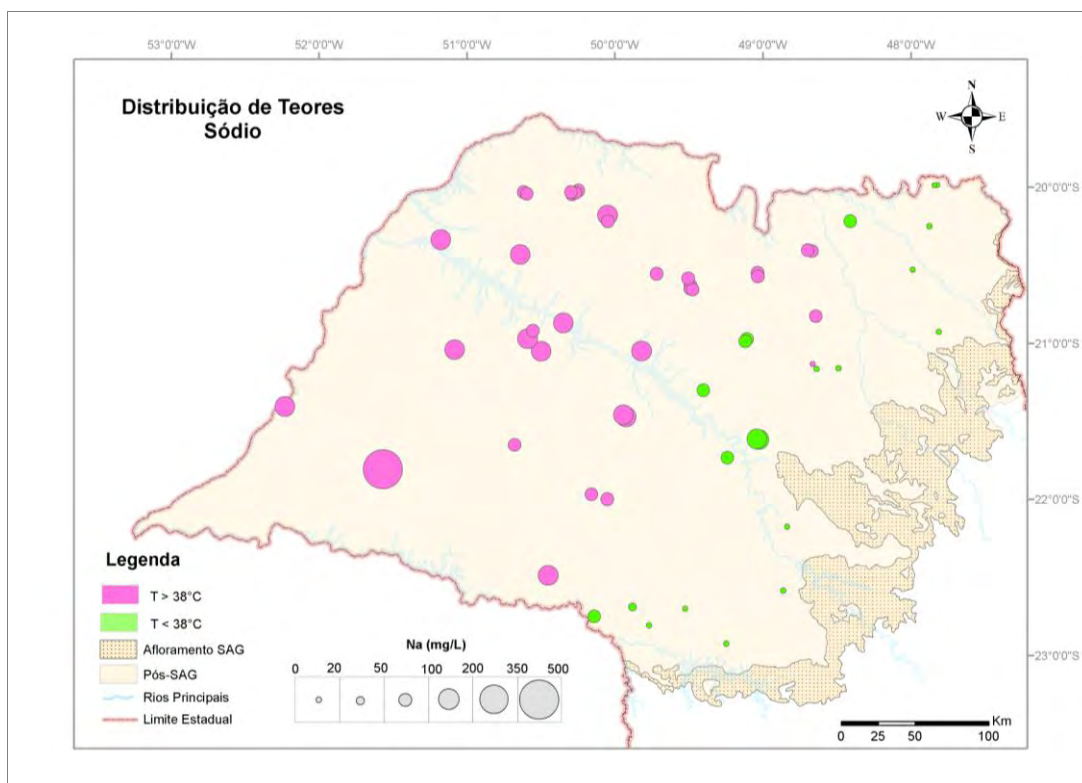


Figura 35 - Distribuição das concentrações de sódio por ponto de amostragem e respectivas classes de valores

O sulfato também é um ânion comum às águas hipertermais do SAG na porção paulista. A faixa de concentração predominante situa-se entre 5 mg/L e 10 mg/L (10 amostras) e entre 10 mg/L e 30 mg/L (8 amostras). A maior concentração foi encontrada no poço de Presidente Prudente (PDT-1) com um valor de 116,00 mg/L (Figura 36).

Quanto à causa da presença de sulfatos estar relacionada à oxidação de sulfetos, deve-se considerar que a Formação Rio do Rasto, composta por sedimentos essencialmente clásticos, se depositou em ambiente subaquático raso, em condições oxidantes, como atestam os siltitos, argilitos e arenitos avermelhados subjacentes à Formação Pirambóia, na qual não se registra a ocorrência de carbonatos, que seriam os primeiros constituintes dos evaporitos a se formarem em bacias fechadas nas condições de deposição.

Segundo Hindi (2007), os teores médios de sulfato nas águas da Formação Rio do Rasto (8,62 mg/L) não parece ser suficiente para justificar as concentrações de sulfato nas águas hipertermais do SAG.

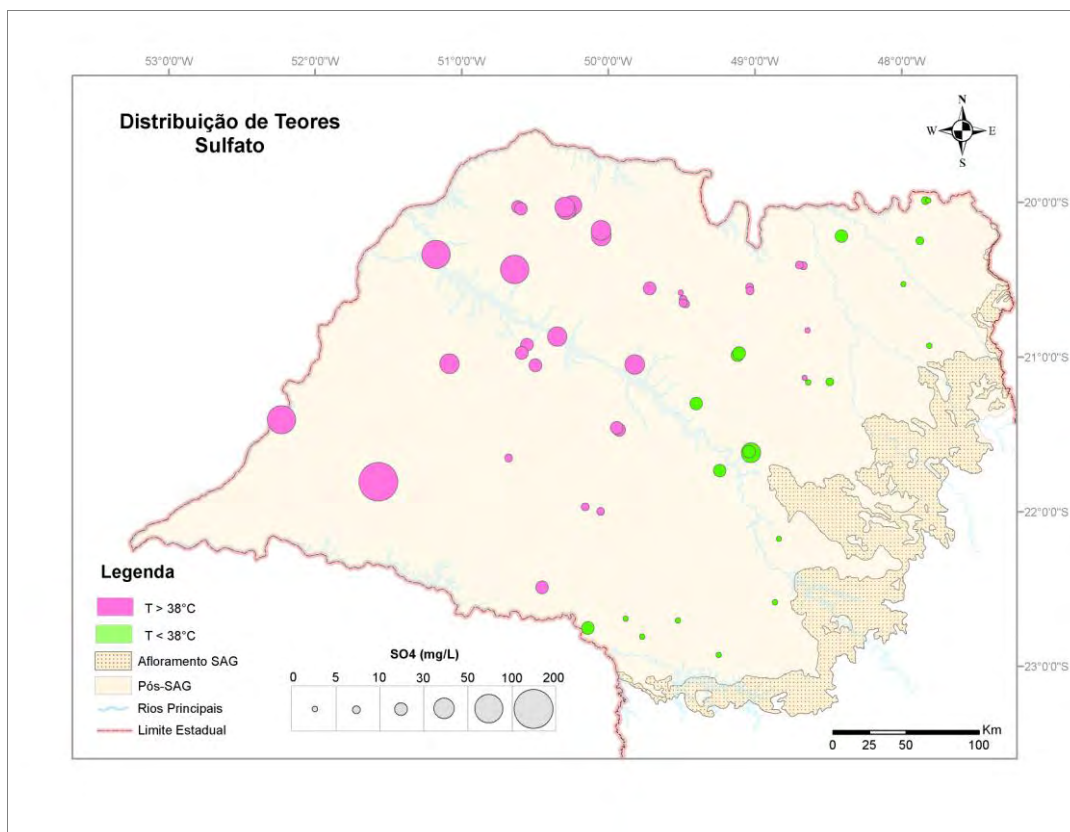


Figura 36 - Distribuição das concentrações de sulfato por ponto de amostragem e respectivas classes de valores

Visando demonstrar espacialmente as características hidroquímicas das amostras e o comportamento da evolução das águas, diagramas de Stiff foram plotados no mapa da área de estudo.

O resultado (Figura 37), mostra que, na área estudada, acompanhando o fluxo de águas subterrâneas, a partir da região de afloramentos do SAG, em direção ao eixo do Rio Paraná, as águas passam de bicarbonatadas magnesianas e cálcio-magnesianas; para bicarbonatadas cálcicas, na região central. À oeste da faixa de afloramentos, próxima à calha do Rio Paraná, as águas tornam-se bicarbonatadas sódicas, evoluindo no extremo sudoeste da área para cloro-sulfatadas sódicas.

O modelo de troca de cátions (cálcio por sódio) associado à contribuição de íons cloreto e sulfato, provenientes de material evaporítico contido na base Formação Pirambóia, é o mais aceito para essa evolução.

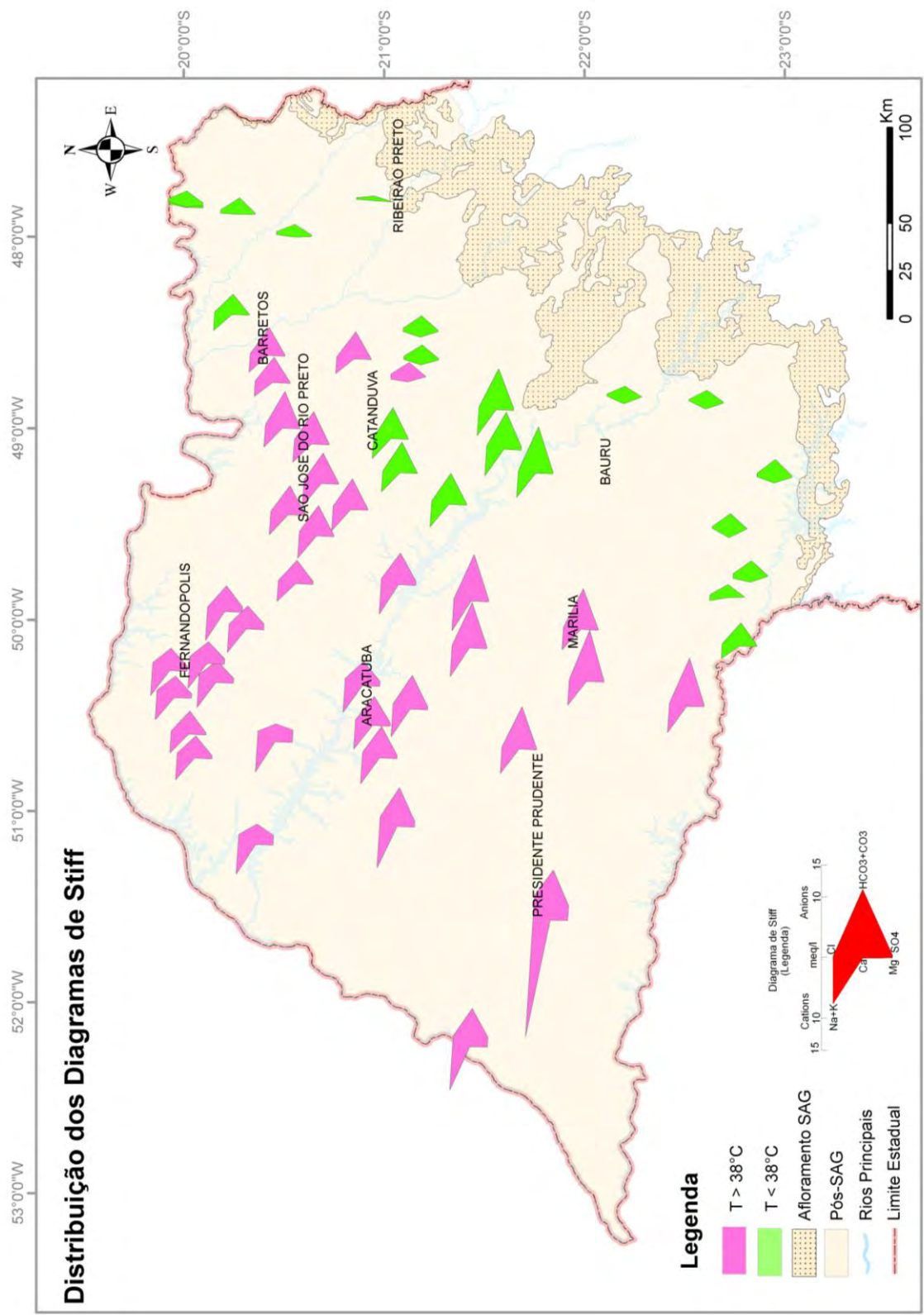


Figura 37 - Distribuição espacial dos diagramas de Stiff de acordo com as amostras analisadas

4.3 Classificação hidromineral das amostras

O referencial teórico utilizado para a construção das categorias de avaliação do campo das águas minerais hipertermais permitiu a ordenação dos resultados químicos e o potencial de classificação hidromineral das águas hipertermais na região estudada. As classificações seguiram os critérios estipulados nas seguintes regulamentações:

- ✓ Código de Águas Minerais Brasileiro;
- ✓ Regulamentação Norte-americana;
- ✓ Regulamentação Europeia;
- ✓ Proposta de Novo Código de Águas Minerais brasileiro.

Vale ressaltar que as águas minerais sofreram transformações conceituais no tempo e até hoje têm diferentes conceitos segundo a legislação do país de origem. Muitas destas transformações conceituais decorreram da evolução do conhecimento das águas minerais e de seus efeitos.

Convém salientar, que os resultados foram tratados em gráficos e tabelas com a denominação “águas hipertermais” e “ $T < 38\text{ }^{\circ}\text{C}$ ” e, em alguns casos, tais denominações aparecem com cores de identificação.

4.3.1 Classificação à luz do Código de Águas Minerais do Brasil

Todos os critérios mundiais de classificação das águas doces consideram suas propriedades físicas, químicas e físico-químicas.

Atualmente, no Brasil, águas minerais são oficialmente aquelas que por sua composição química ou características físico-químicas são consideradas benéficas à saúde.

Entretanto, a legislação proíbe qualquer menção sobre quais seriam estes benefícios, conforme o Código de Águas Minerais de 1945, ainda em vigor (BRASIL, 1945). São obtidas diretamente de fontes naturais ou artificialmente captadas, de origem subterrânea, caracterizadas pelo conteúdo definido e constante de sais minerais e pela presença de oligoelementos e outros constituintes.

Esta regulamentação adota como principais critérios as características conservativas (constituintes químicos) da água e aquelas não conservativas ou inerentes às fontes, como presença de gases e temperatura.

Ocorre que muitas águas minerais envasadas têm sido classificadas como minerais apenas por serem de “fontes radioativas” e de “fontes termais”, embora não preencham os

requisitos para a classificação quanto à composição química estabelecidos na regulamentação. Além do mais, tais propriedades só poderiam servir para classificar as águas minerais na hipótese de serem utilizadas na própria fonte, já que a radioatividade e a termalidade são características que não se mantêm com o tempo.

Na década de 1990, o DNPM passou a admitir novas modalidades de classificação das águas minerais a partir da interpretação do Art. 35 - § 1º do Código de Águas Minerais, que estabelece: “As águas minerais deverão ser classificadas pelo DNPM de acordo com o elemento predominante, podendo ter classificação mista as que acusarem na sua composição mais de um elemento digno de nota, bem como as que contiverem iontes ou substâncias raras dignas de nota (águas iodadas, arseniadas, litinadas, etc.)”.

Desde então, as águas antes classificadas como “potáveis de mesa” ganharam o *status* de mineral, devido à detecção de concentrações mínimas de certos elementos. A falta de regulamentação desse item do código, no que diz respeito aos teores mínimos para classificação, permitiu por interpretação do “etc.”, que as águas classificadas como potáveis de mesa passassem a ser classificadas não só como iodetadas (nova nomenclatura) e litinadas, mas também como fluoretadas, vanádicas, e brometadas, a partir de 0,01 mg/L de concentração. A classificação “brometada” caiu em desuso por iniciativa do próprio DNPM, sem, no entanto, uma justificativa plausível.

Posto isso, de acordo com os objetivos da pesquisa e com os resultados analíticos, foi possível posicionar as águas hipertermais coletadas segundo a classificação pelo código de Águas Minerais vigente.

A figura 38 mostra o percentual dos tipos de classificação encontrados para as águas analisadas, conforme na regulamentação brasileira vigente. Observa-se que todas as amostras (100%) são potencialmente classificáveis como “águas minerais fluoretadas, litinadas, e brometadas”. A categoria “vanádica” é alcançada por cerca de 83% das amostras, alcalinas-bicarbonatadas 51,4%, e iodetadas 5,7%.

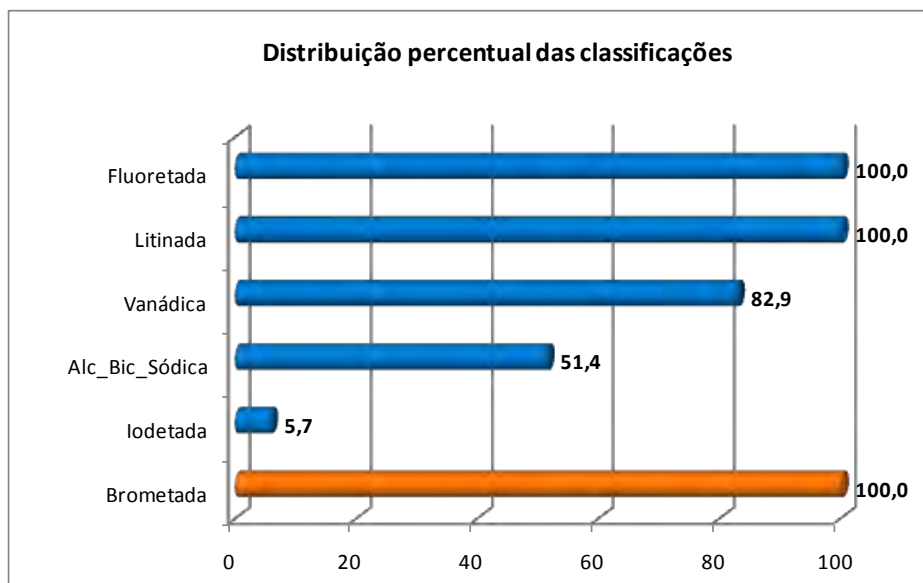


Figura 38 - Percentual das classificações das águas hipertermais amostradas segundo a regulamentação brasileira, incluindo a classificação “brometada” atualmente em desuso

4.3.1.1 Águas minerais fluoretadas

Como visto anteriormente, o flúor é um elemento comum às águas do SAG em São Paulo, e pela regulamentação atual para classificação de águas minerais, todas as amostras hipertermais alcançam a classificação “fluoretada”, pois o DNPM, órgão responsável pela classificação, adota o teor mínimo de 0,01 mg/L para classificação.

A distribuição dos teores de fluoreto nas águas hipertermais estudadas tem sua maior concentração na faixa entre 0,1 mg/L e 1,0 mg/L (27 amostras). Convém ressaltar que as amostras com temperaturas inferiores a 38 °C também predominam nessa faixa de concentração, sendo todas classificáveis como “fluoretadas” (Figura 39).

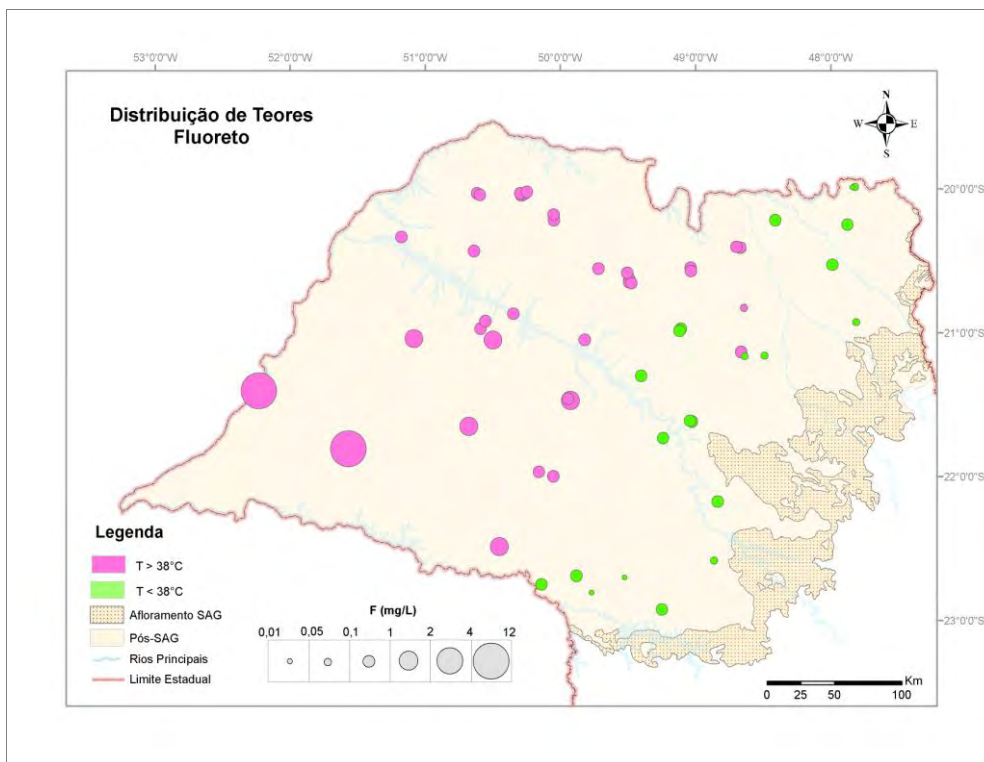


Figura 39 - Distribuição das concentrações de fluoreto por ponto de amostragem e respectivas classes de valores

A presença de flúor nas águas do SAG tem dificultado o seu aproveitamento para o abastecimento público em diversas localidades, principalmente na zona confinada, onde são encontradas concentrações acima dos limites permitidos. Explicações para o fenômeno têm sido buscadas por inúmeros pesquisadores, que associam a presença de flúor a águas com altas concentrações de Na, Cl e SO_4 .

A Figura 40 mostra a relação existente entre os conteúdos de flúor e as concentrações de Na em função da temperatura crescente. Nesta avaliação foram desconsideradas as amostras (PDT-1) e (EPT-1), devido seu comportamento anômalo, o que possibilita aventar a hipótese de que a origem para o excesso de flúor nestes poços esteja relacionada à contribuição de águas salinizadas das formações sotopostas ao SAG, segundo as conclusões de Meng e Mayard (2001).

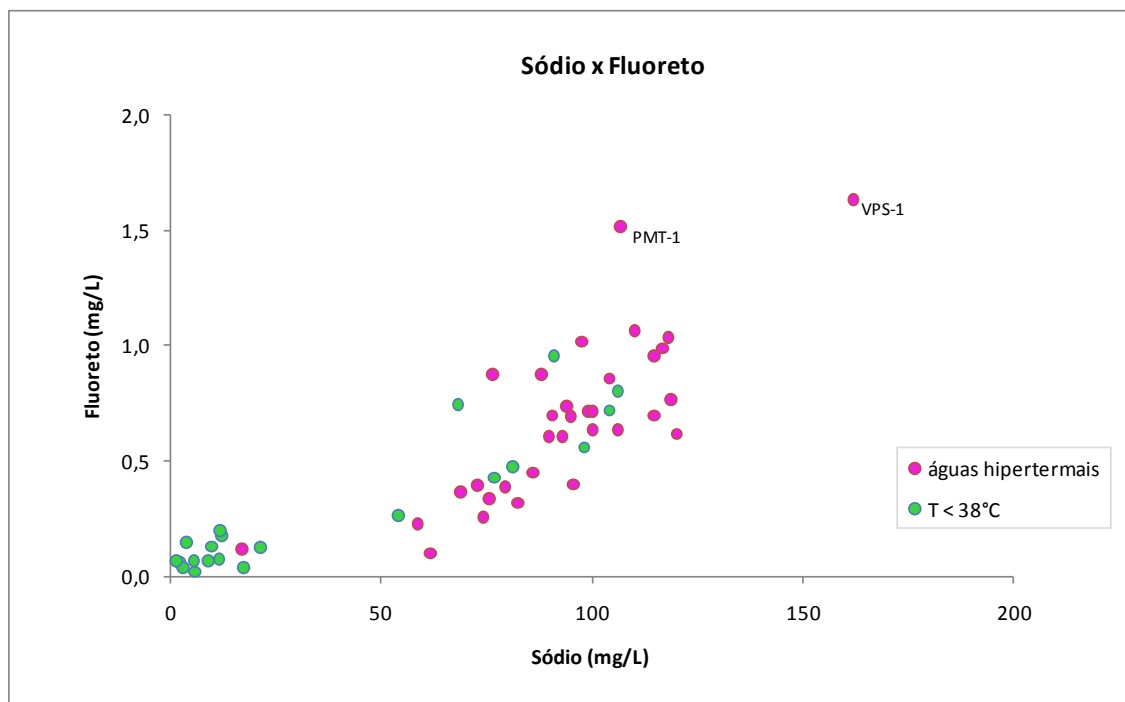


Figura 40 - Relação sódio-fluoreto das amostras

4.3.1.2 Águas minerais litinadas

Com a utilização do mesmo critério de limite de classificação adotado pelo DNPM (0,01mg/L), as águas hipertermais amostradas classificam-se em “litinadas” em sua totalidade. O lítio ocorre predominantemente na faixa entre 0,02 mg/L e 0,05 mg/L (15 amostras) (Figura 41). Os maiores valores de concentração foram obtidos em Presidente Prudente (0,069 mg/L) e em Presidente Epitácio (0,061 mg/L).

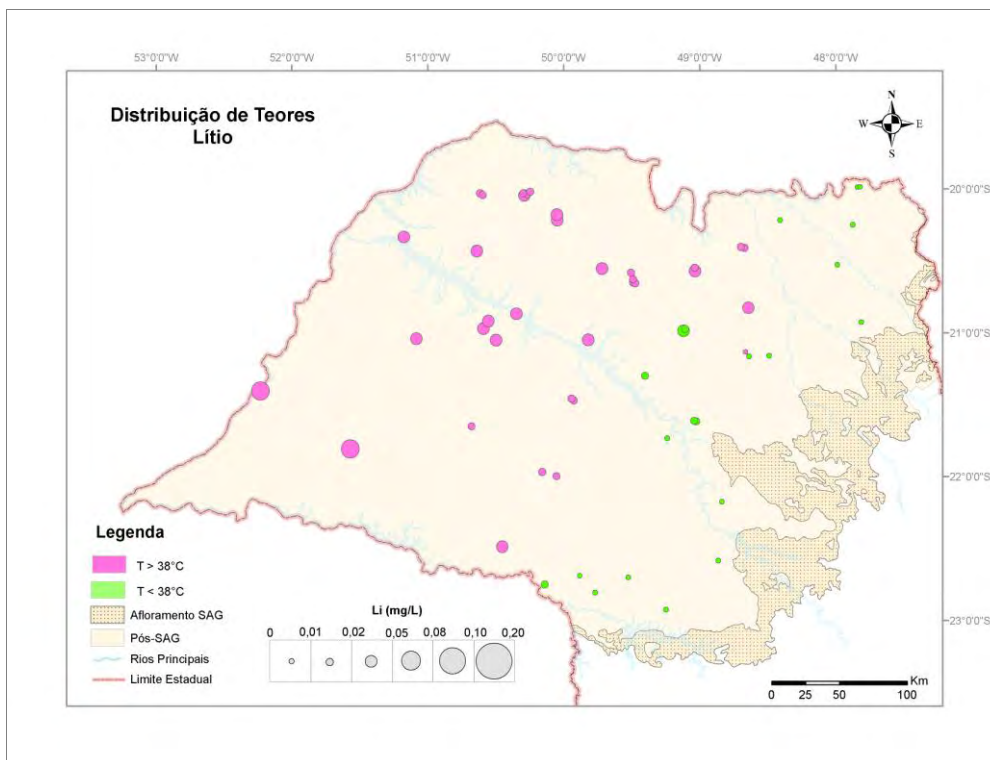


Figura 41 - Distribuição das concentrações de lítio por ponto de amostragem e respectivas classes de valores

Neste caso, associa-se a presença do lítio às reações de interação água-rocha, e seu incremento conjuntamente ao sódio, ao processo de evolução hidroquímica do aquífero conforme a correlação direta visualizada na figura 42.

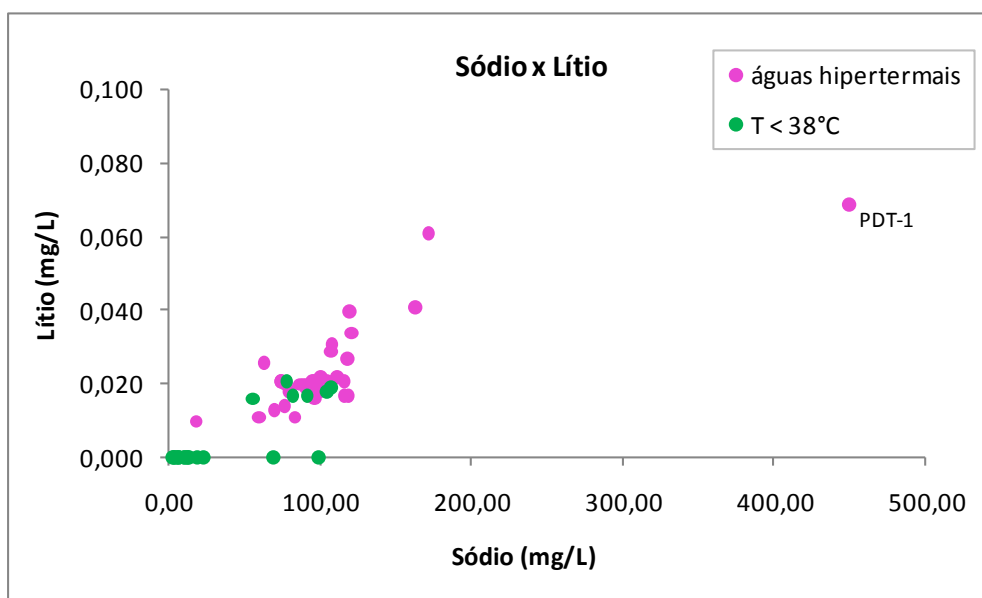


Figura 42 - Relação sódio-lítio das amostras coletadas

4.3.1.3 Águas minerais vanádicas

A distribuição dos teores de vanádio nas águas hipérmicas estudadas tem sua maior concentração na faixa da classificação hidromineral, ou seja, entre 0,01 mg/L e 0,1 mg/L (29 amostras), o que torna o vanádio um elemento comum nessas águas. Como informação relevante, nas amostras com temperaturas inferiores a 38 °C também predominam nessa faixa de concentração (52%), sendo que duas amostras, ambas localizadas em Catanduva, situam-se na faixa entre 0,10 mg/L e 0,15 mg/L (Figura 43).

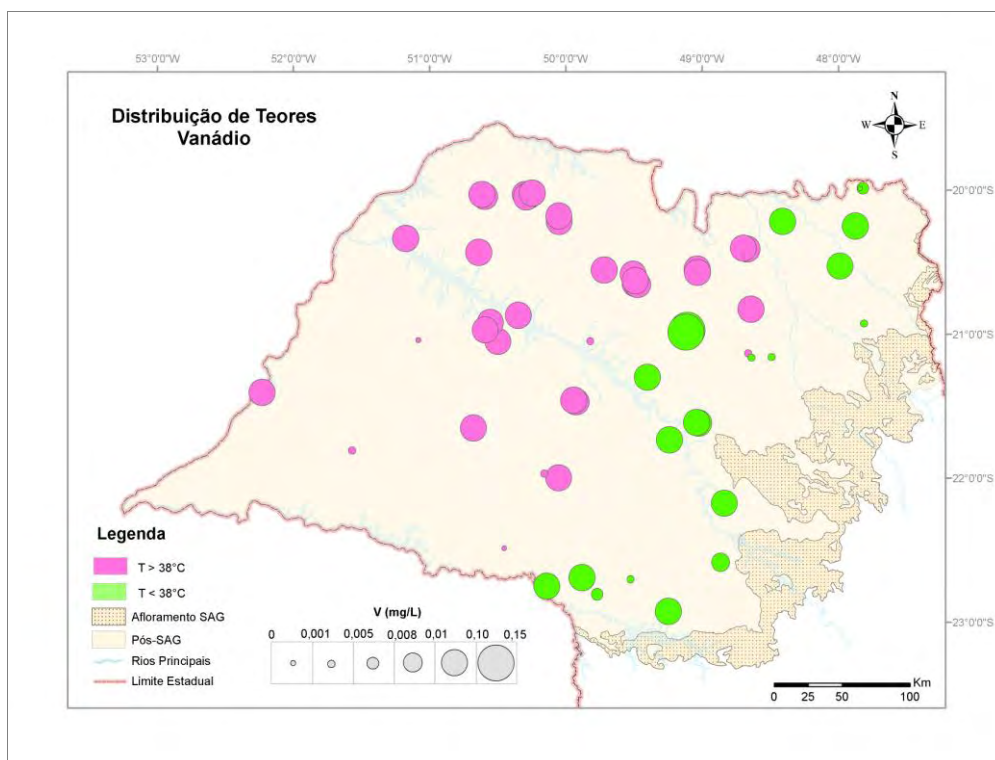


Figura 43 - Distribuição das concentrações de vanádio por ponto de amostragem e respectivas classes de valores

4.3.1.4 Águas minerais iodetadas

No caso do iodo, analisado na forma iônica, 20 amostras apresentam concentração abaixo do limite de quantificação (0,002 mg/L) e, em conjunto com outras 13 amostras, não alcançam o limite mínimo para classificação como “iodetadas”. As únicas amostras classificadas neste item foram as localizadas em Presidente Prudente (0,019 mg/L) e Presidente Epitácio (0,013 mg/L) (Figura 44).

Conjuga-se mais uma vez que esta anomalia esteja relacionada com a penetração dos poços na Formação Rio do Rasto e contribuição de suas águas mais salinizadas.

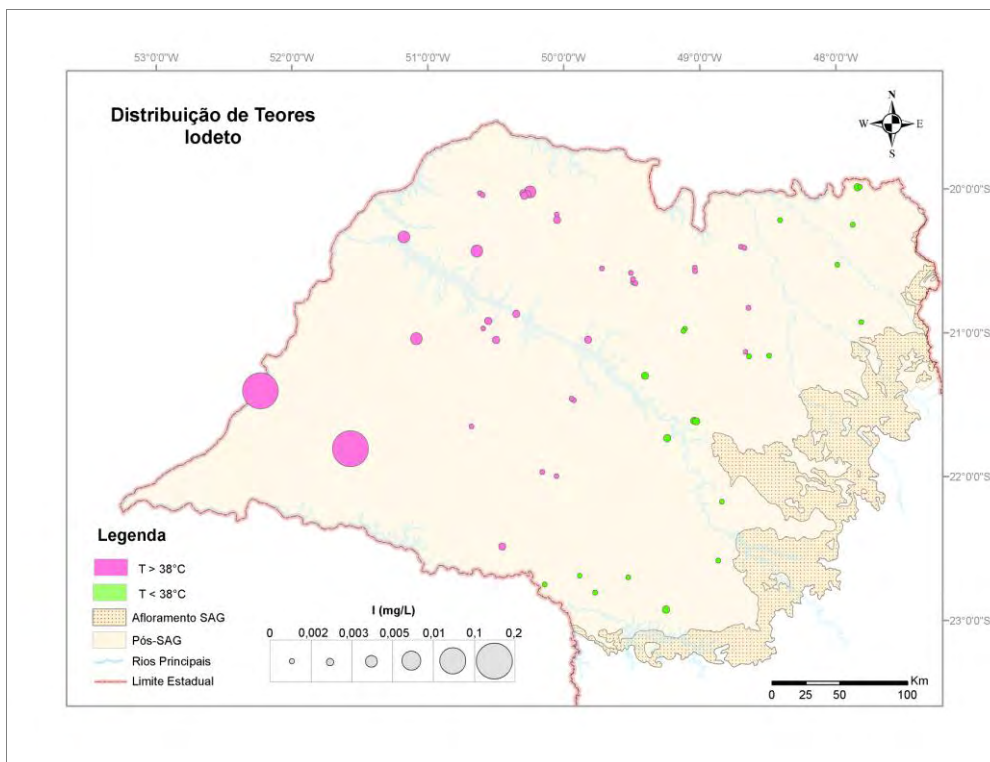


Figura 44 - Distribuição das concentrações de iodeto por ponto de amostragem e respectivas classes de valores

4.3.1.5 Águas minerais brometadas

Apesar do brometo não fazer parte do atual rol de elementos dignos de nota, em referência ao artigo 35 do Código de Águas Minerais, adotou-se essa classificação neste trabalho como forma de ilustrar as possibilidades para as águas em questão, tendo em vista o caráter anômalo que o elemento exerce no contexto hidrogeoquímico.

O brometo é comparativamente mais abundante do que o iodeto, pois apenas duas amostras não alcançaram a classificação. A maioria das amostras (13 poços) concentra-se na faixa entre 0,01 mg/L e 0,05 mg/L. Outras 10 amostras têm os valores na faixa entre 0,05 mg/L e 0,10 mg/L (Figura 45). Os maiores valores foram encontrados nas amostras PBT-01 (0,21 mg/L), AFM-01 (0,20 mg/L), e PDT-01 (0,18 mg/L).

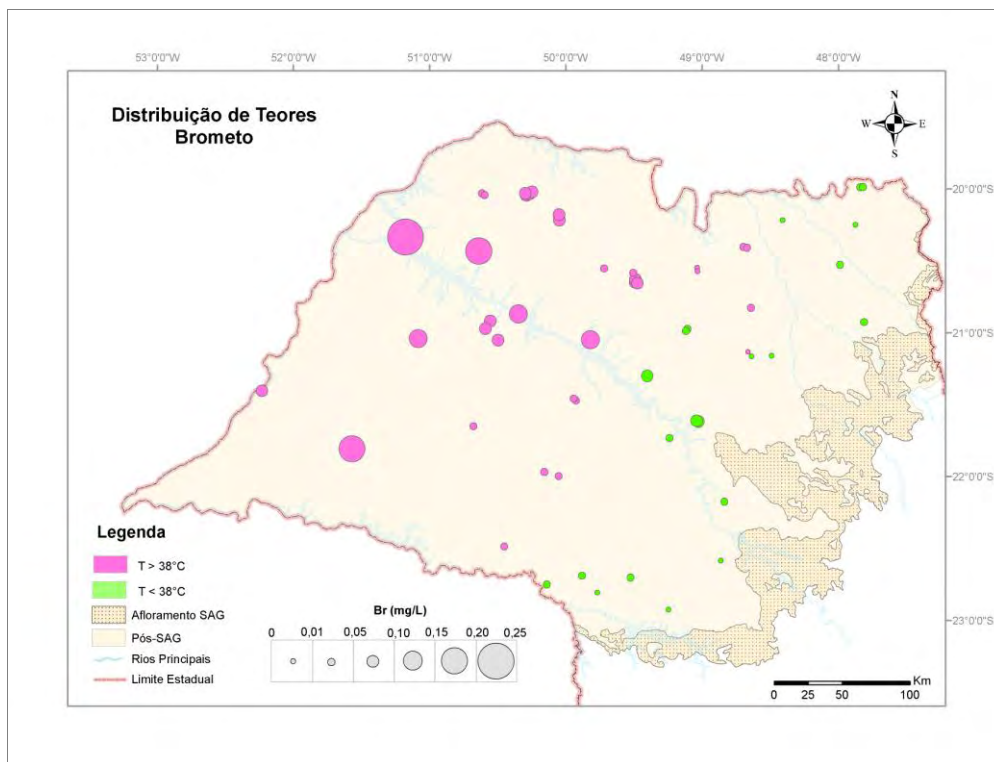


Figura 45 - Distribuição das concentrações de brometo por ponto de amostragem e respectivas classes de valores

O mapa da figura 46 sintetiza as classificações alcançadas pelas águas amostradas. É possível visualizar, como relatado anteriormente, que a classificação “fluoretada” é comum à todas as amostras incluindo os com temperaturas inferiores a 38 °C, as mais próximas das áreas de recarga, onde admitem, em alguns casos, uma segunda classificação “vanádica”.

Com o aumento das espessuras dos basaltos, adentrando pelo setor de águas hipertermais, as águas admitem outras classificações, além de “fluoretadas”, passando a “alcalinas-bicarbonatadas sódicas”, “litinadas” e “vanádicas”. No extremo norte da área, a partir dos poços de Buritama e Palestina, até a região de Jales, Fernandópolis, Auriflândia, e Pereira Barreto, as águas tornam-se essencialmente “fluoretadas, litinadas, vanádicas”.

As duas amostras do extremo oeste da área representadas pelos poços de Presidente Prudente e Presidente Epitácio, são as únicas que admitiram a classificação mista completa, com a inclusão do iodeto como parâmetro.

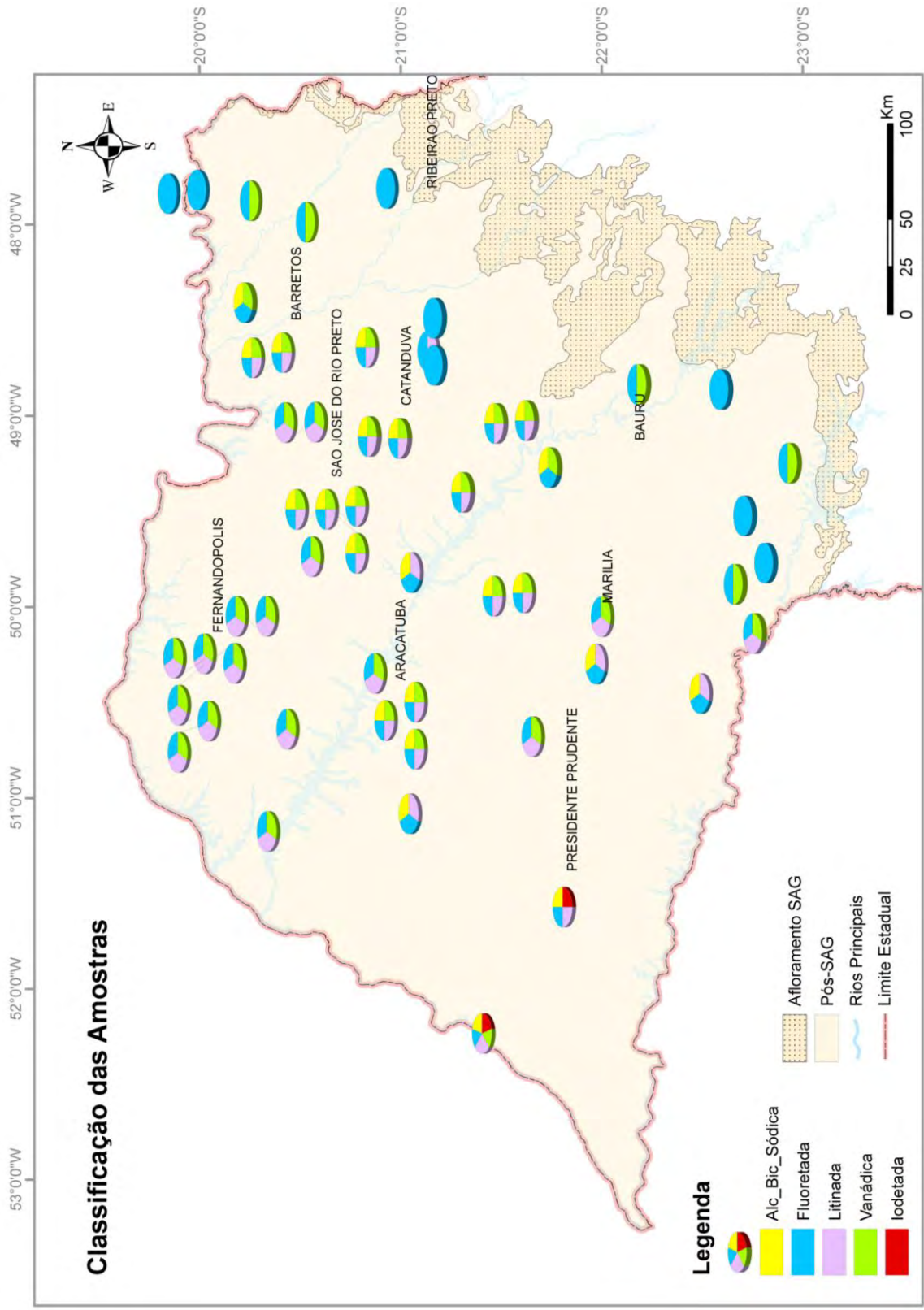


Figura 46 - Mapa consolidado com a classificação das amostras segundo o Código de Águas Minerais brasileiro

4.3.2 Classificação das amostras segundo a regulamentação da Comunidade Europeia e Norte-americana

Na Europa e nos Estados Unidos da América exige-se que a água mineral contenha um mínimo de sólidos totais dissolvidos; que seja oriunda de fonte captada de aquífero subterrâneo protegido geológica e fisicamente; e que possa ser diferenciada dos demais tipos de água por seu nível constante e proporções relativas de minerais e microelementos no ponto de emergência da fonte, levando-se em conta os ciclos naturais de flutuação.

A Figura 47 mostra as 35 águas hipertermais analisadas nesta pesquisa submetidas às classificações pelo resíduo mineral das regulamentações norte-americana e europeia. Por simplificação e aproximação, adotou-se nesta avaliação o valor do resíduo de evaporação a 180 °C, calculado a partir da condutividade elétrica, como sendo igual ao valor de sólidos totais dissolvidos (STD). O resultado mostra que pela legislação dos Estados Unidos da América apenas sete amostras não alcançariam a classificação “mineral”, tendo em vista os valores inferiores a 250 mg/L. Por outro lado, das 28 amostras que ultrapassaram este limite, 26 receberiam a classificação “low mineral content mineral water”.

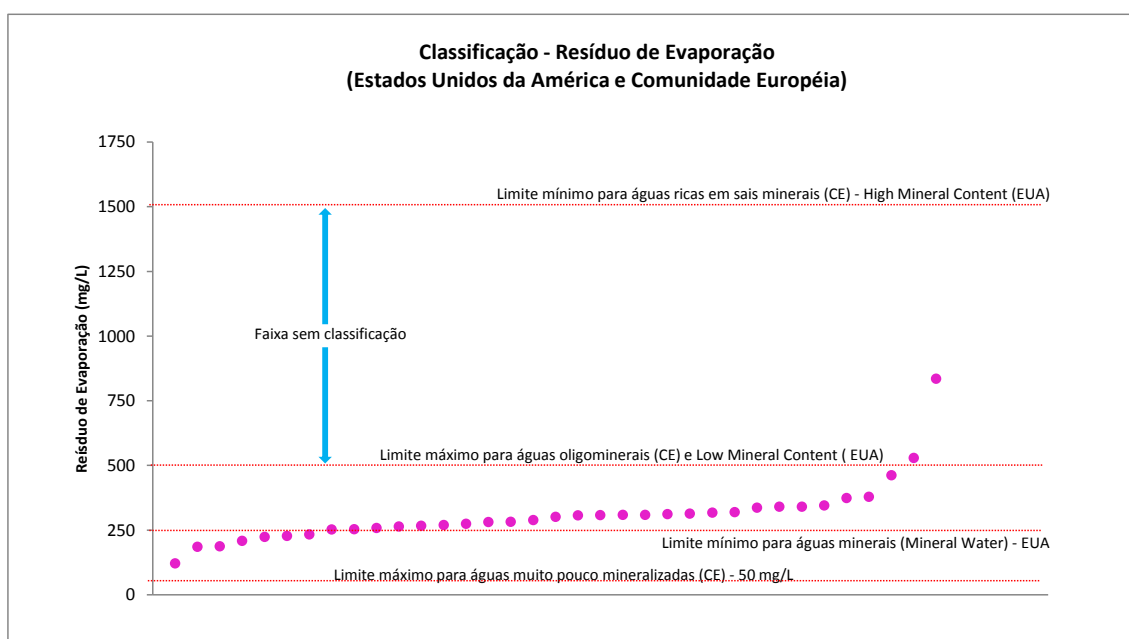


Figura 47 - Classificação das águas hipertermais amostradas em função do resíduo mineral de acordo com a regulamentação da Comunidade Europeia (CE) e dos Estados Unidos da América (EUA)

Pela regulamentação europeia nenhuma amostra seria considerada como “muito pouco mineralizada”, pois excederiam o limite máximo de 50 mg/L para essa classificação, e 33 amostras seriam classificadas como oligominerais (limite máximo de 500 mg/L).

Sob a avaliação das duas regulamentações, duas amostras ficariam sem classificação definida por estarem posicionadas na faixa entre 500 mg/L e 1.500mg/L de resíduo, e nenhuma atingiria a classificação “rica em sais minerais” na Comunidade Europeia ou “high mineral content mineral water” nos Estados Unidos da América.

Na Comunidade Europeia (CE), além da classificação pelo resíduo mineral, adota-se classificação em função da presença de cátions e ânions em teores determinados, tais como bicarbonato, sulfato, cloreto, cálcio, magnésio, sódio, flúor, e ferro.

No caso do fluoreto, o limite mínimo é de 1,0 mg/L. Quando se consideram os resultados obtidos de todas as amostras analisadas observa-se que apenas sete águas hipertermais alcançariam a classificação “fluoretada” na Comunidade Europeia, nenhuma água com temperatura inferior à destas receberia a classificação, enquanto sob a ótica da atual regulamentação brasileira todas são classificáveis como fluoretadas (limite mínimo de 0,01 mg/L) (Figura 48).

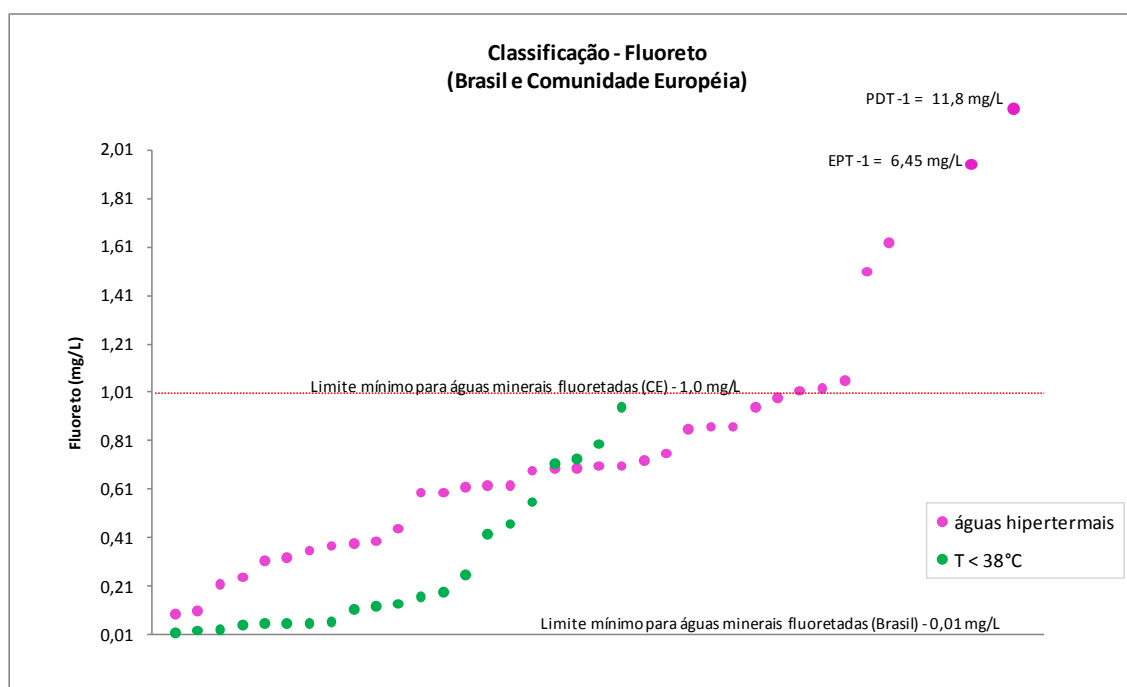


Figura 48 - Classificação do fluoreto segundo a regulamentação da Comunidade Europeia em comparação à legislação brasileira

Quanto à classificação em função do bicarbonato, sulfato, cloreto e sódio, a Diretiva Europeia estabelece um teor mínimo de 200 mg/L para ambos. Posto isso, é possível determinar que das 35 amostras de águas hipertermais coletadas na área de estudo, 19 alcançariam a classificação “bicarbonatada” e nenhuma atingiria o limite mínimo para obter a classificação “sulfatada” (Figura 49). Nenhuma amostra seria classificada em função do

cloreto, e apenas uma amostra (PDT-1) alcançaria a classificação “água mineral sódica” (Figura 50).

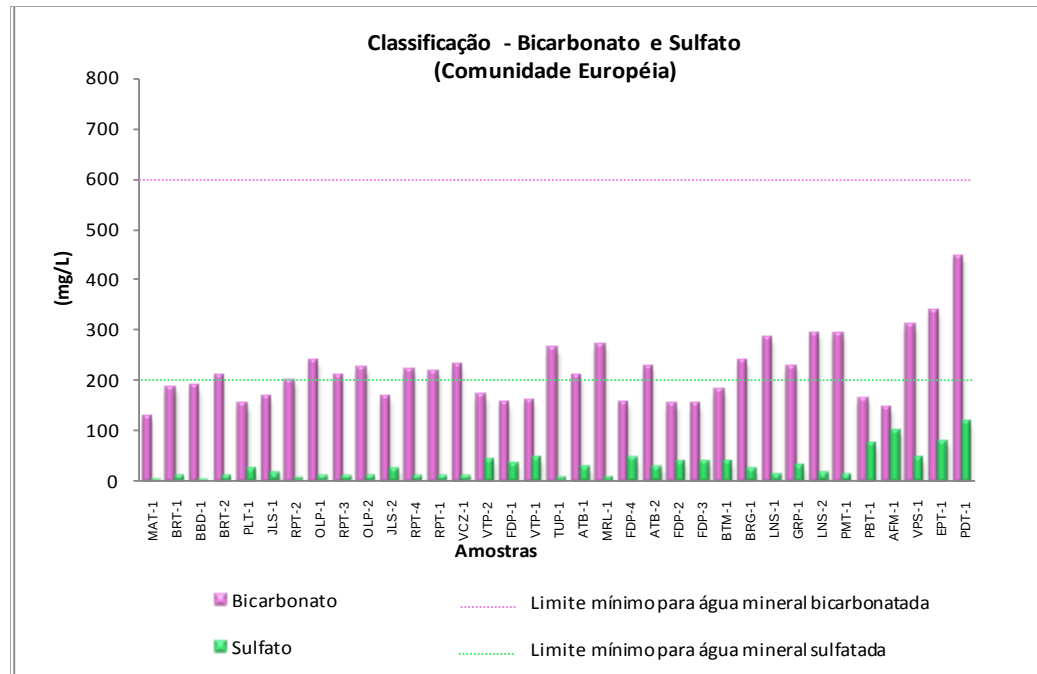


Figura 49 - Confrontação dos teores de bicarbonato e sulfato das amostras com a classificação da Comunidade Europeia

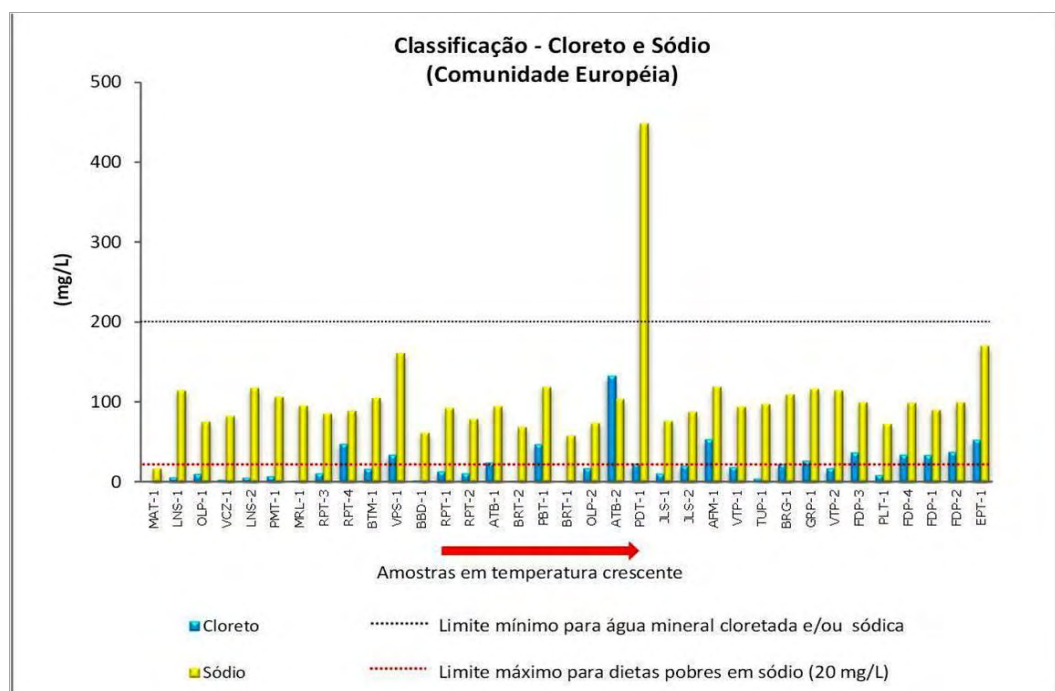


Figura 50 - Confrontação dos teores de cloreto e sódio das amostras com limite de classificação na Comunidade Europeia

Para cálcio e magnésio, a Diretiva Europeia estabelece teores de 150 mg/L e 50 mg/L como mínimos para classificação. Nenhuma amostra alcançou o limite (Figuras 51 e 52).

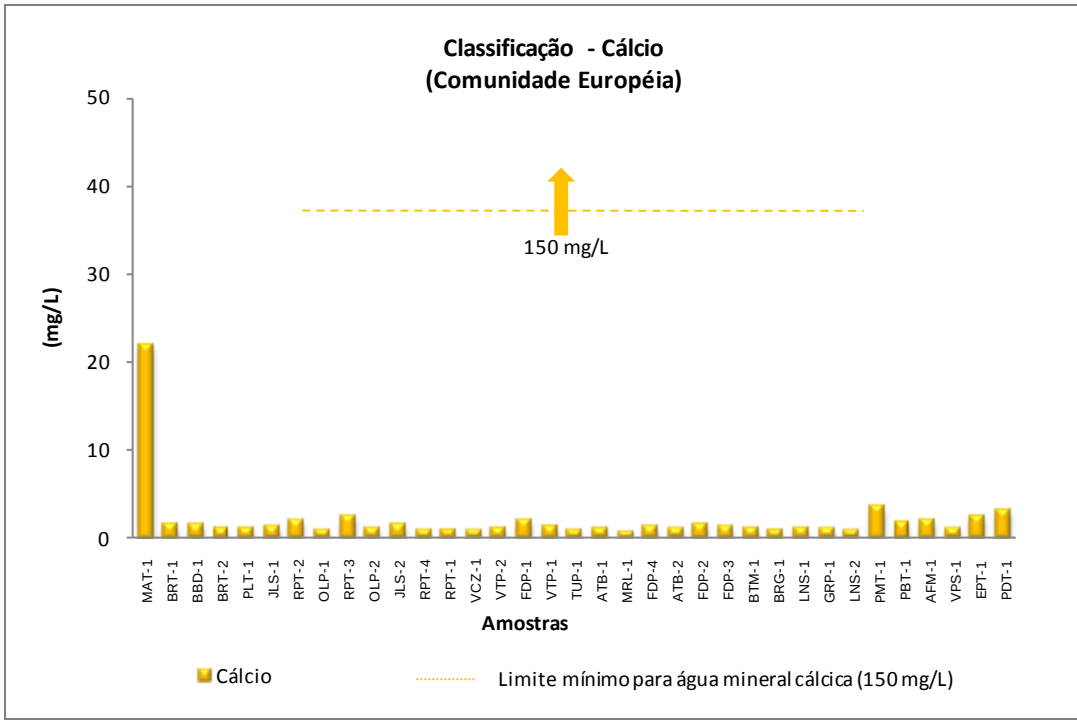


Figura 51 - Confrontação dos teores de cálcio das amostras com a classificação na Comunidade Europeia

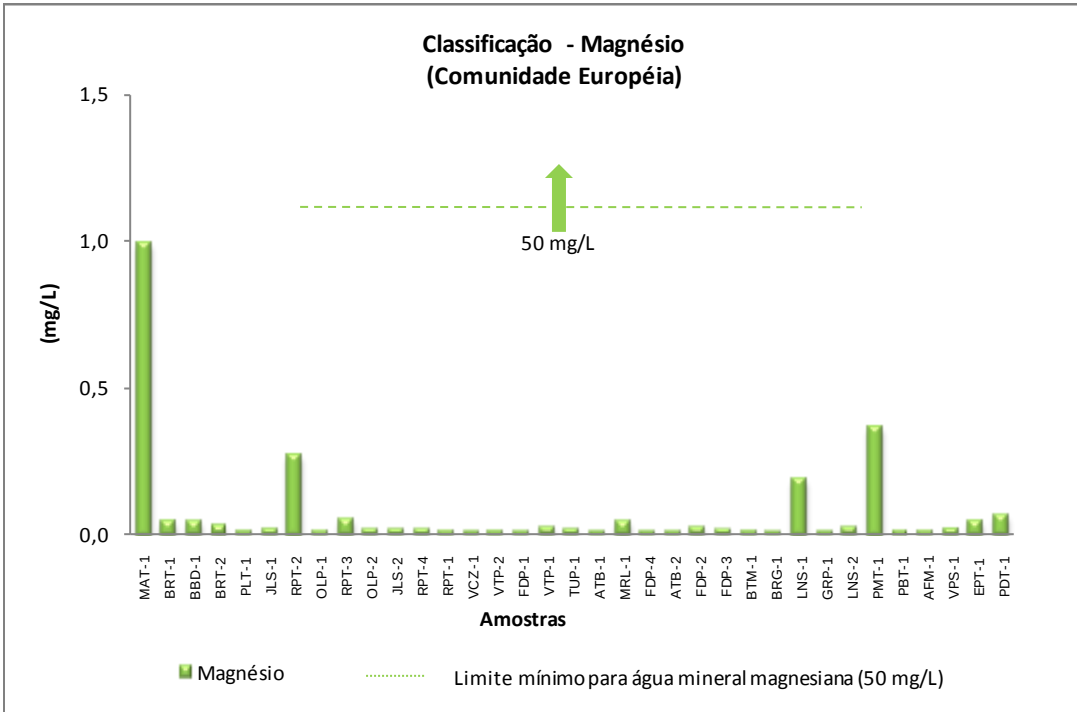


Figura 52 - Confrontação dos teores de magnésio das amostras com a classificação na Comunidade Europeia

4.3.3 Classificação segundo a proposta do Novo Código de Águas Minerais brasileiro

Como relatado anteriormente, em 2002, o Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM) criou um Grupo de Trabalho para elaborar a proposta de um novo Código de Águas Minerais considerando, entre outras coisas, que o segmento é um dos que mais crescem dentro do setor mineral; a exportação das águas minerais brasileiras impõe o atendimento às exigências do mercado externo, e as exigências em busca de qualidade, tanto por parte do consumidor como pelos órgãos fiscalizadores, ainda hoje apontam para a necessidade e a conveniência de atualizar e aperfeiçoar a legislação.

No Brasil, verifica-se uma tendência para a modernização da legislação que venha a contemplar a classificação das águas minerais em função do resíduo mineral, como em outras partes do mundo. Não há mais, no senso comum coletivo, a ideia de que a água mineral tenha um efeito medicamentoso. No entanto, pela legislação vigente, somente as águas que atingem os parâmetros mínimos relativos às águas alcalino-bicarbonatadas, alcalino-terrosas, sulfatadas, sulfurosas, ou carbogasosas recebem a qualificação de água mineral.

No entanto, a nova regulamentação proposta ainda permite que classificações sejam admitidas em função da presença de elementos menores (oligoelementos), quando estabelece “Outras menções – As que contiverem teores de outros elementos, compatíveis em termos de sua concentração, não prejudiciais à saúde e que justifiquem tecnicamente seu destaque expresso em valores no rótulo” (BRASIL, 2002).

Diante desta situação, adotou-se nesta avaliação, por analogia, o mesmo valor mínimo de fluoreto (0,01 mg/L) para as confrontações de lítio, vanádio, iodeto, e brometo.

Atendo-se à mineralização das águas estudadas, as águas hipertermais amostradas nesta pesquisa apresentaram valores de resíduo de evaporação predominantemente na faixa entre 300 mg/L e 400 mg/L (15 amostras), e 12 amostras na faixa entre 200 mg/L e 300 mg/L (Figura 53).

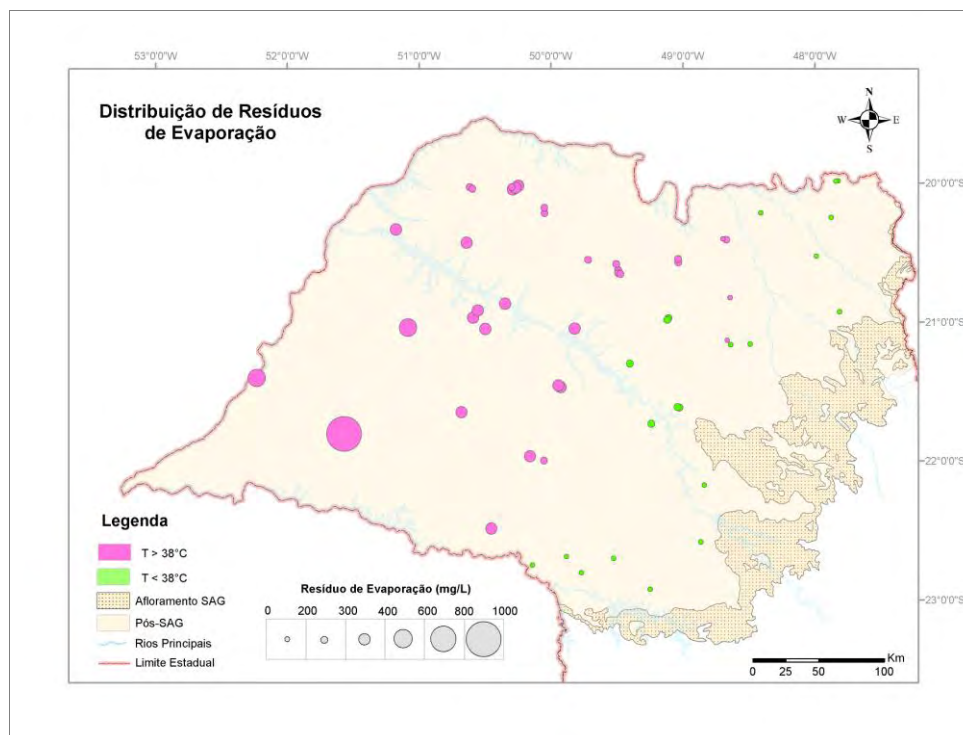


Figura 53 - Distribuição dos resultados de resíduo de evaporação por ponto de amostragem e respectivas classes de valores

Ao submeter os resultados à proposta de Novo Código de Águas Minerais, em que o limite classificação que separa as classificações “águas minerais de médio conteúdo de sais minerais” e “águas minerais de alto conteúdo de sais minerais” é 250 mg/L, observa-se que sete amostras classificam-se na primeira denominação e 28 amostras preenchem o requisito para a segunda denominação (Figura 54).

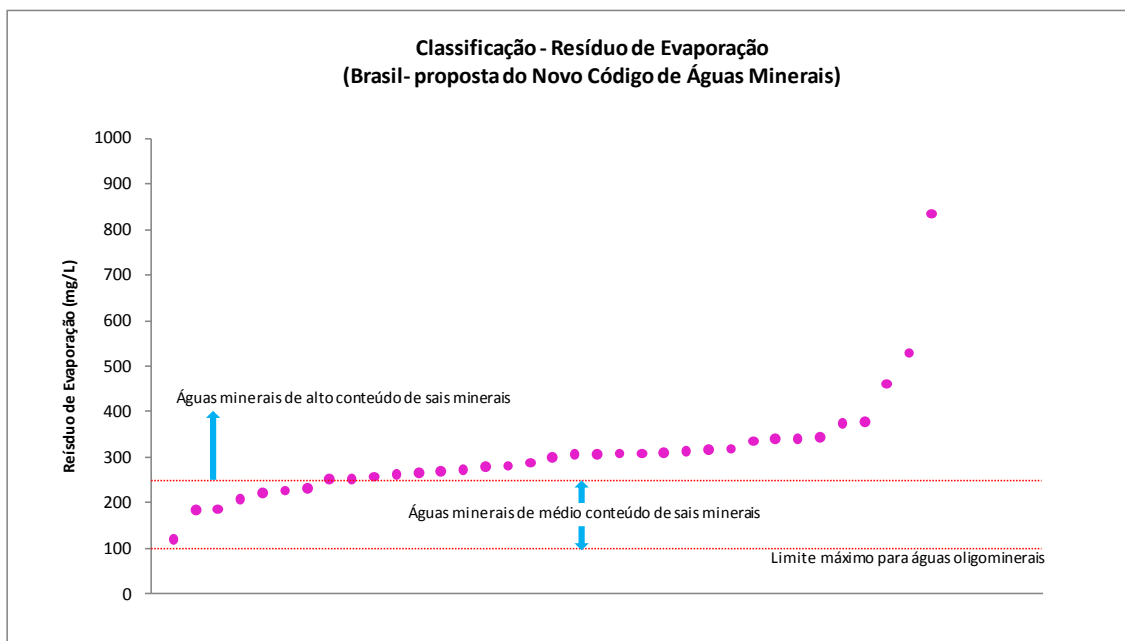


Figura 54 - Confrontação dos valores de resíduo de evaporação das amostras com a proposta constante no Novo Código de Águas Minerais

Quanto à classificação em função do cloreto e sulfato, a proposta estabelece um teor mínimo de 100 mg/L para ambos. Posto isso, é possível determinar que apenas uma amostra (PDT-01) alcançaria a classificação “cloretada-sulfatada” (Figura 55).

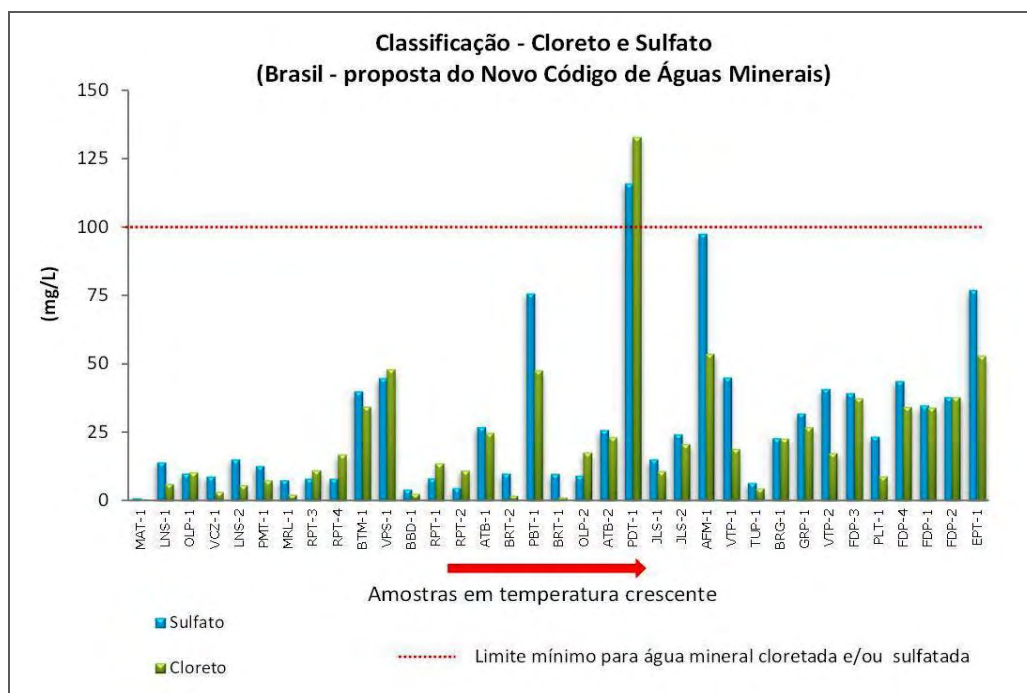


Figura 55 - Confrontação dos valores de resíduo de evaporação das amostras com a proposta constante no Novo Código de Águas Minerais

Em relação à classificação pelo fluoreto, a proposta estabelece um valor superior a 0,10 mg/L para admitir-se a denominação “fluoretada”, o que para as amostras em foco (hipertermais) possibilita que todas sejam classificadas nesta classe (Figura 56), tendo em vista os teores deste ânion concentrarem-se na faixa de 0,10 mg/L, (uma amostra com esse valor exato adotada como fluoretada), a 1,63 mg/L.

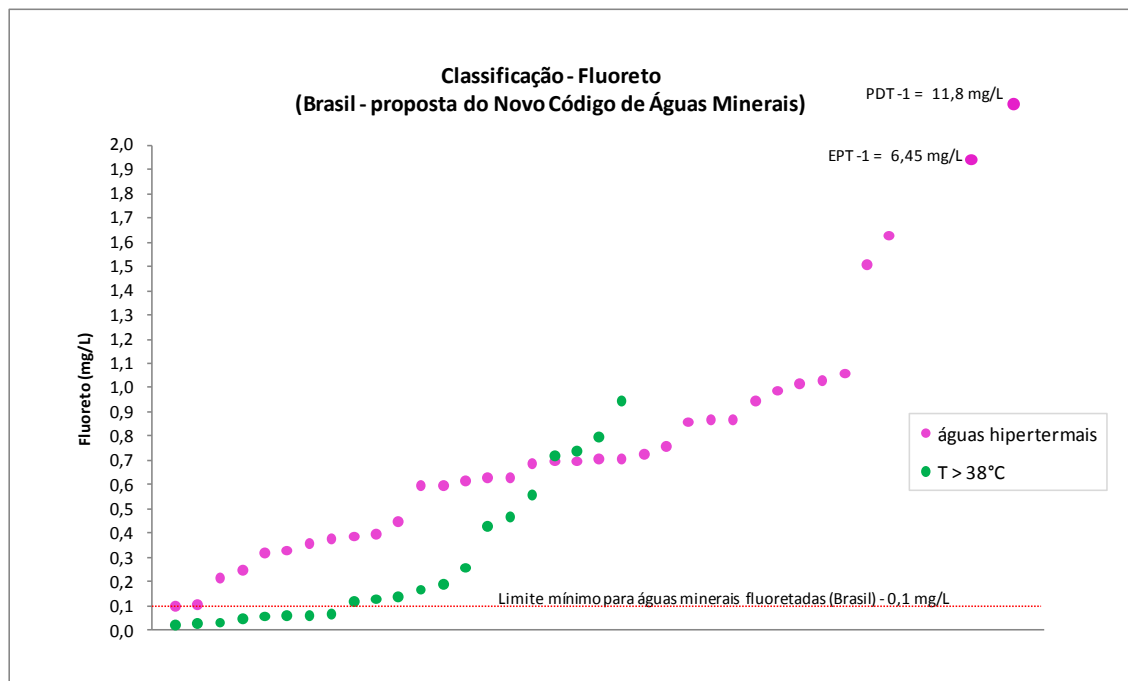


Figura 56 - Confrontação dos teores de fluoreto de todas as amostras coletadas com a proposta constante no Novo Código de Águas Minerais

Em síntese, a figura 57 mostra o percentual dos tipos das águas analisadas e submetidas à nova classificação proposta. Observa-se que todas as amostras são potencialmente classificáveis como “águas minerais fluoretadas”. Por outro lado, as categorias “vanádica”, “litinada” e “iodetada” deixariam de existir com a utilização do mesmo critério de valor do fluoreto ($>0,01$ mg/L).

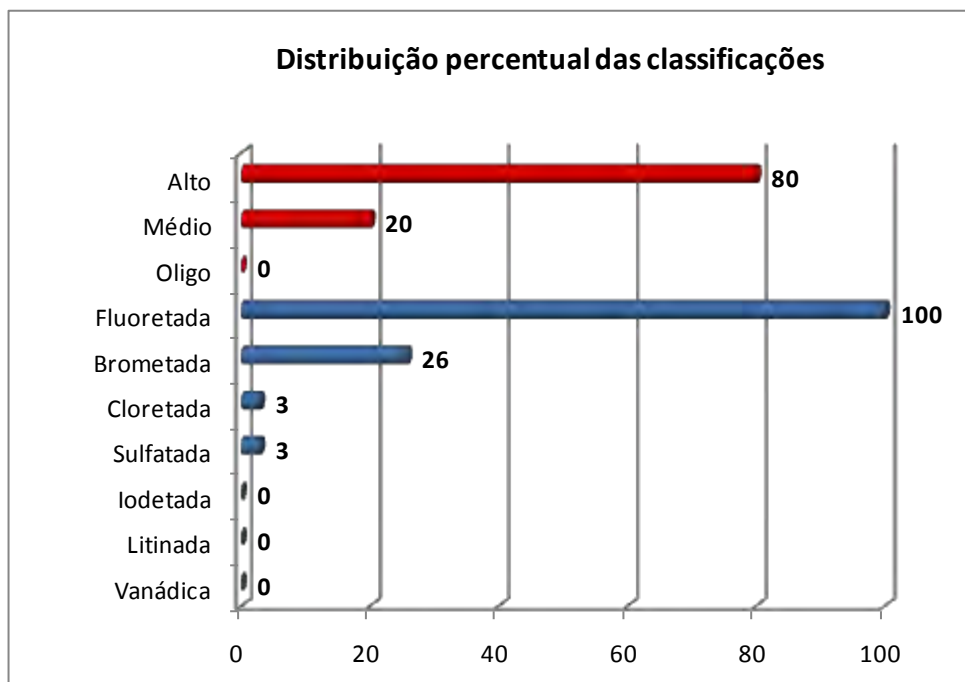


Figura 57 - Percentual das classificações das águas hipertermais amostradas segundo a proposta do Novo Código de Águas Minerais

O mapa da figura 57 mostra, de forma espacial, os resultados das classificações alcançadas pelas águas amostradas, em confronto com a proposta de nova classificação. É possível visualizar, assim como na comparação com a regulamentação vigente, que a classificação “fluoretada” é comum a todas as águas hipertermais, ocupando predominantemente os flancos norte e sul da área estudada.

Com o aumento das espessuras dos basaltos sobrepostos, as águas admitem outras classificações, além de “fluoretadas”, passando a “brometadas” na porção central da área, coincidente com o eixo do rio Tietê e a zona de artesianismo jorrante em direção a região de Presidente Epitácio.

A amostra de Presidente Prudente (PDT-1) é a única que admitiria a classificação mista completa, assumindo as denominações “cloretada” e “sulfatada”.

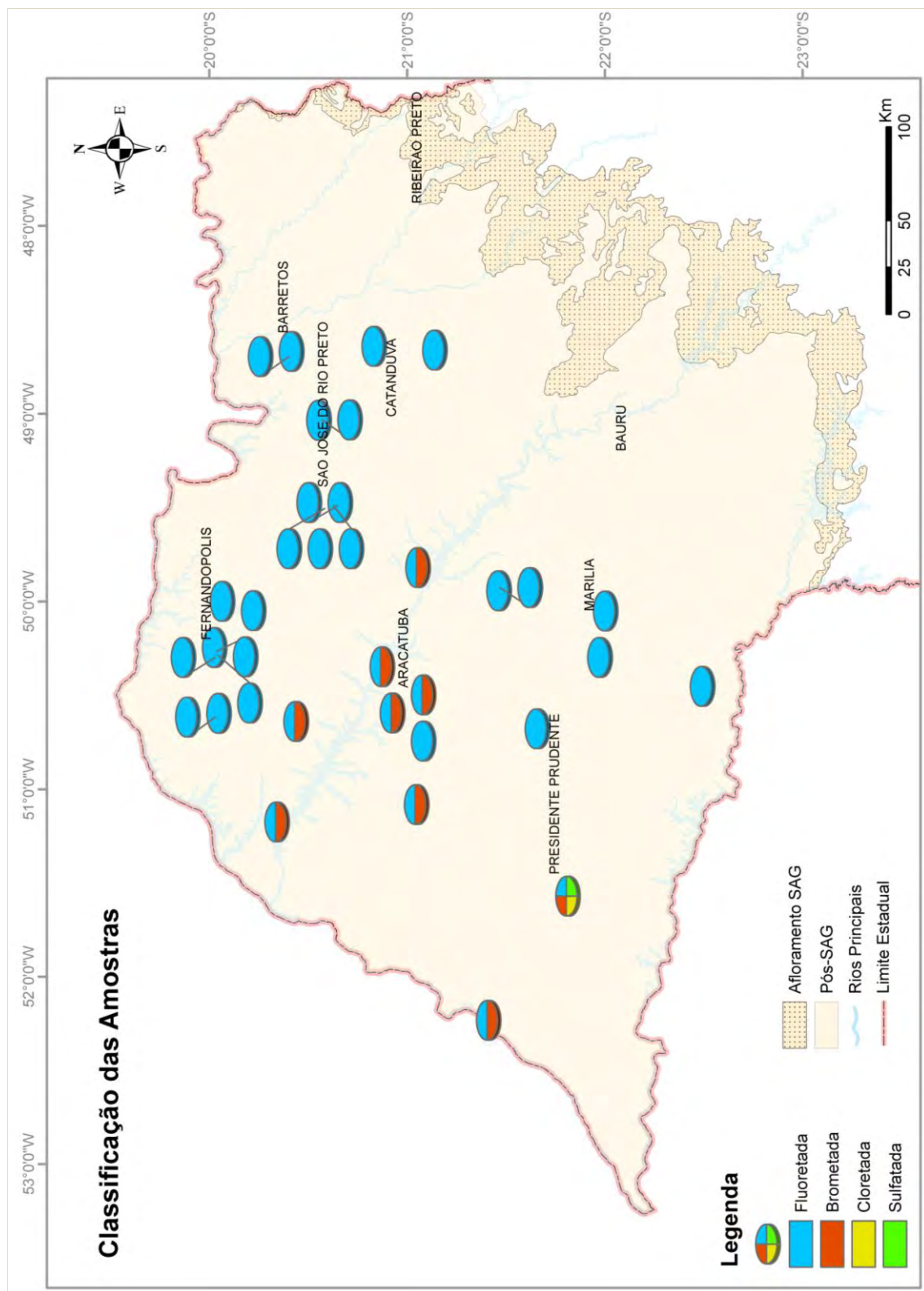


Figura 58 - Distribuição espacial das classificações por amostra de acordo com a proposta do Novo Código de Águas Minerais

4.4 Sobre a influência das unidades permianas na hidrogeoquímica do SAG

No aspecto hidrogeoquímico, a questão dos contatos do SAG com unidades permianas é bastante incerta e sua relação hidráulica complexa. As evidências indicam que a influência desse fluxo ascendente de águas das rochas Pré-SAG altera o quimismo da água no SAG, principalmente na porção oeste da área pesquisada, onde nos poços de Presidente Prudente e Presidente Epitácio encontram-se valores discrepantes de iodo, bromo, boro ($>1,0$ mg/L), e flúor (Figura 58), aqui identificados como anômalos em relação ao quimismo do SAG em São Paulo. Esta influência, ainda pouco conhecida, deve ser resultante das características construtivas dos poços perfurados nesta zona, mas é um aspecto que necessita de estudos mais detalhados.

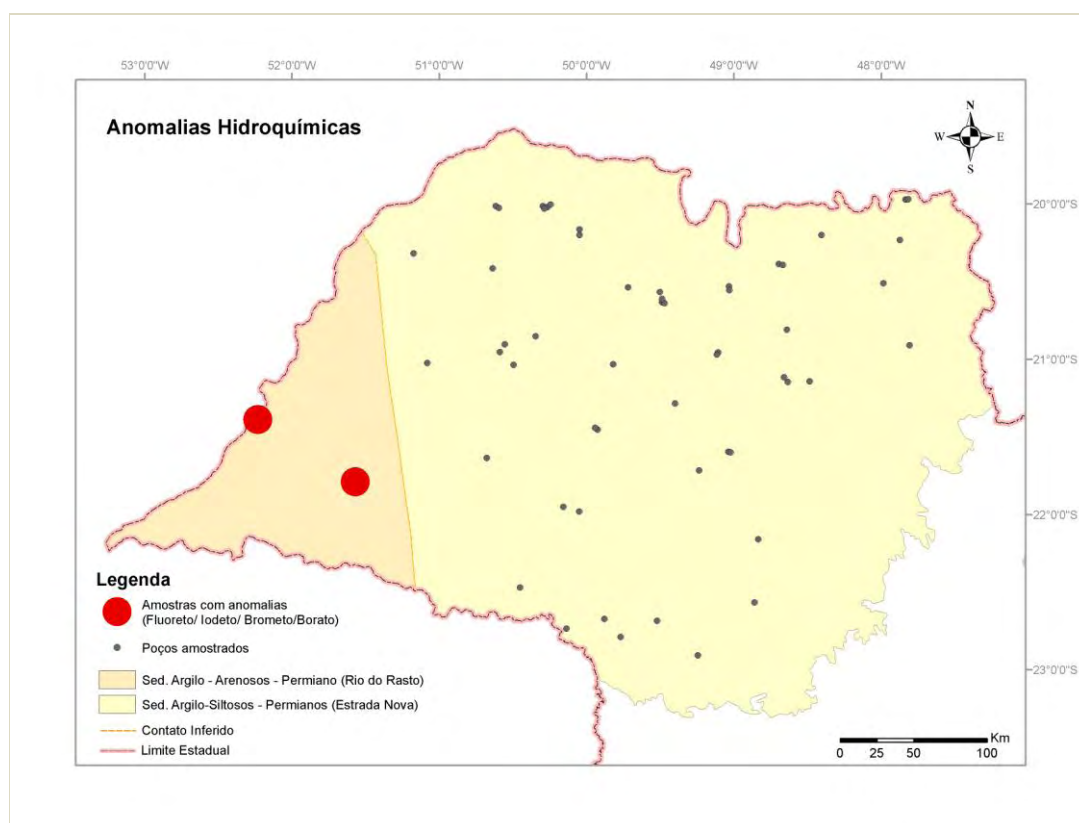


Figura 59 - Geologia do substrato do SAG na área estudada com localização dos poços amostrados com destaque para aqueles com resultados considerados anômalos de fluoreto, iodeto, brometo e boro

5. CONCLUSÕES

O quimismo das águas hipertermais encontradas na área de estudo é função das características hidroestratigráficas das unidades do SAG que, dependendo do local de exploração, apresentam características hidrogeoquímicas diferenciadas, como salinidade, concentração de flúor, sódio, sulfato e outros.

Quanto à proteção, ao contrário das zonas de recarga, com elevada vulnerabilidade, e com incrementos crescentes dos teores de nitrato, as zonas mais profundas do Sistema Aquífero Guarani no estado de São Paulo apresentam reduzidos valores desse composto, geralmente inferiores a 1,0 mg/L, como mostrados nessa pesquisa.

Os resultados da pesquisa mostraram que na zona de ocorrência das águas hipertermais do SAG, à luz das legislações averiguadas, ocorrem águas classificáveis como minerais pelos mais diferentes aspectos.

A proposta para uma nova classificação, a despeito de trazer uma adequação da regulamentação, ou mesmo um alinhamento de pensamento com outras culturas, despreza a atenção quanto às regras sobre pureza e qualidade das águas que deveriam ditar a essência das águas minerais, pois a sua potabilidade limita-se a atender os dispositivos legais das águas comuns de abastecimento público, sobretudo na questão da presença de nitratos.

Desta forma, perde-se a visão da exigência quanto à estabilidade da pureza original e da composição da água, que são as características que conferem maior segurança quanto à qualidade, por estarem presentes, em regra, em águas com maior tempo de residência no aquífero e em águas de circulação mais profunda, como as da área de estudo.

Por fim, atesta-se o relevante potencial para águas minerais da zona confinada do SAG no estado de São Paulo, sob a ótica tanto da regulamentação vigente, quanto da nova

classificação proposta, com excelentes qualidades para engarrafamento, mesmo com a identificação de inconveniências hidroquímicas, tais como o aumento de flúor, lítio e iodo estar, em algumas situações, associado com o aumento do sódio.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALFONSO-GOLDFARB, A.M. **Estudos químico-médicos: As águas minerais e seu histórico.** Química Nova, v. 19(2), 1996.
- ANDRADE JUNIOR, J. F. **Águas minerais brasileiras.** Mineração Metalurgia, Rio de Janeiro, v. 2, n. 9, 1937.
- ARAÚJO, L. M.; FRANÇA, A.B.; POTTER, P.E. Arcabouço hidrogeológico do Aquífero Gigante do Mercosul (Brasil, Argentina, Uruguai e Paraguai): Formação Botucatu, Pirambóia, Rosário do Sul, Buena Vista, Misiones e Tacuarembó. In: IX Encontro Nacional de Perfuradores de Poços, Curitiba. **Anais.** Universidade Federal do Paraná, p.110-120, 1995.
- ARAÚJO, L. M.; FRANÇA, A. B.; POTTER, P. E. **Hydrogeology of the Mercosul aquifer system in the Paraná and Chaco-Paraná Basins, South america, and comparison with the Navajo-Nugget aquifer system, USA.** Hydrogeology Journal, 7, p. 317-336, 1999.
- BARLOW. M. **Água Pacto Azul.** São Paulo: M. Books do Brasil Editora Ltda, 2009.200 p.
- BARTH, F. T. Aspectos institucionais do gerenciamento de recursos hídricos. In: REBOUÇAS, A. da C.; BRAGA, B.; TUNDISI, J. G. **Água doce no mundo e no Brasil: capital ecológico, uso e conservação.** São Paulo: Escrituras Editora, 1999.
- BERTOLO, R. A. **Reflexões sobre a Classificação e as Características Químicas da Água Mineral Envasada do Brasil.** Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, 14. Curitiba, 2006. 18p.
- BERTOLO, R. A.; HIRATA, R. C. A; FERNANDES, A. Hidrogeoquímica das águas minerais envasadas do Brasil. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 37, p. 515-529, 2007.
- BITTENCOURT, A.V.L., Sobre o controle do quimismo de águas termais da Bacia do Paraná. **Boletim Paranaense de Geociências**, n.44, p. 117-129, 1996.
- BRASIL. Decreto-Lei nº 7.841, de 8 de agosto de 1945. Código de Águas Minerais. In: BASTONE, P. e DUMONT. H. P. **Legislação Mineral do Brasil**, 1965. p. 107-122.
- BRASIL. Decreto-lei nº 227, de 28 de fevereiro de 1967. Código de Mineração. In: Código de Mineração e Legislação Correlata. Brasília: Departamento Nacional da Produção Mineral do Ministério de Minas e Energia, Ver., 1984. p. 22-54.
- BONOTTO, D.M. Hydro(radio)chemical relationships in the giant Guarani aquifer, Brazil. **Journal of Hydrology**. v. 323, nº 1-4, p.353-386, 2006.
- BOSCARDIN BORGHETTI, N.; BORGHETTI, J. R.; ROSA FILHO, E. F. da. **Aquífero Guarani: a verdadeira integração dos países do Mercosul.** –Curitiba: 2004, 214p.
- BRASIL. Ministério de Minas e Energia – MME. **Minuta de texto técnico básico para elaboração de projeto de lei para alterar o Decreto-lei nº 7.841 - de 08/08/1945 – Código de Águas Minerais.** Grupo de Trabalho – GTCAM – Caracterização e Classificação das Águas Minerais Naturais Brasileiras. Instituído pela Portaria Nº 337 de 19.07.2002, com seu prazo prorrogado pela Portaria nº 750, de 13.12.2002).

CAETANO, L. C. **A Política da Água Mineral: Uma Proposta de Integração para o Estado do Rio de Janeiro**, 2005, 331p, tese de Doutorado, Instituto de Geociências – UNICAMP, Campinas, SP

CALOGERAS, J. P. **As minas do Brasil e sua legislação**. Imprensa Nacional, Rio de Janeiro, 3 vol., 1905.

CAMPOS, H. C. N. S. **Caracterização e cartografia das províncias hidrogeoquímicas do Estado de São Paulo**. 1993. 117 f. Tese (Doutorado) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo.

CAMPOS, H.C.N.S. Modelación Conceptual y Matemática del Acuífero Guarani, Cono Sur. **Acta Geológica Leopoldinense**. São Leopoldo, v. 23, nº 4, p. 3-50, 2000. (Mapas).

CAMPOS, H. C. N. S. **Caracterização e cartografia das províncias hidrogeoquímicas do Estado de São Paulo**. 1993. 177p. (Tese de Doutorado apresentada ao Instituto de Geociências - USP). São Paulo

CHABROL, E. **L'Évolution du thermo-climatisme**. Paris: Masson et Cie. 1933.

CHANG, C. H. **Proteção ambiental e gerenciamento sustentável integrado do Acuífero Guarani. Atividade 3b: Uso atual e potencial do Acuífero Guarani**. São Paulo: UNESP/IGCE. Março 2001, 54 p., 2001.

CHANG, H. K; GASTMANS, D. Utilização atual do Acuífero Guarani. I Jornada Estadual Acuífero Guarani, **Anais**, Botucatu, 2006.

CHANG, C. H. et al. **Águas subterrâneas do Estado de São Paulo: uso atual e perspectivas para o Sistema Acuífero Guarani**. In: Congresso Brasileiro de Geologia, 44 Curitiba, **Anais**, resumos, 2008.

DEPARTAMENTO DE ÁGUAS E ENERGIA ELÉTRICA - DAEE. **Estudo de águas subterrâneas. Região Administrativa 6 (Ribeirão Preto)**. São Paulo, v.1. (Resumo), 1974.

DEPARTAMENTO DE ÁGUAS E ENERGIA ELÉTRICA - DAEE. **Estudo de Águas Subterrâneas - Regiões Administrativas 7, 8, 9 - Bauru, São José do Rio Preto, Araçatuba**. São Paulo: DAEE, v. 1 e 2, 1976.

DEPARTAMENTO DE ÁGUAS E ENERGIA ELÉTRICA - DAEE. **Estudo de Águas Subterrâneas - Regiões Administrativas 10 e 11 - Presidente Prudente e Marília**. São Paulo: DAEE, v. 1 e 2, 1979.

FABRINO, A. O. **Aspectos da crenoterapia na Europa e no Brasil**. Rio de Janeiro: Departamento Nacional da Produção Mineral. Ministério da Agricultura, Publicação nº 1 da Comissão Permanente de Crenologia, 1949

FARINA, S.; VASSOLO, S.; CABRAL, N.; VERA, S.; JARA, S. Caracterización hidrogeológica e hidroquímica del Sistema Acuífero Guaraní (SAG) en la región oriental del

Paraguay al sur de la latitud 25°30'. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS, 13, 2004, Cuiabá. **Anais**. Cuiabá: ABAS, 2004. CD-ROOM.

FRAGA, C. G. **Origem de fluoreto em águas subterrâneas dos sistemas aquíferos Botucatu e Serra Geral da Bacia do Paraná**. 1992. 178 f. Tese (Doutorado) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1992.

FRANÇA, A.B.; MILANI, E.; SCHNEIDER, R.; LOPEZ O. P.; LOPEZ J.M.; SUAREZ, R.S.; de SANTA ANA, H.; WIENS, F.; FERREIRO, O.; ROSSELLO, E.; BIANUCCI, H.; FLORES, R.; VISTALLI, M.; FERNANDEZ SEVESO, F.; FUENZALIDA, R.; MUÑOZ, N. **Phanerozoic correlation in Southern South America**. In: Tankard, A. *et al.* (Ed.) **Petroleum Basins of South America**. Tulsa AAPG- Memoir 62, 1995. p.129-161.

FRANÇA, A.B.; POTTER, P. **Estratigrafia, Ambiente Depositional e Análise de Reservatório do Grupo Itararé (Permocarbonífero), Bacia do Paraná (Parte 1)**. Boletim de Geociências da Petrobras, Rio de Janeiro, v.2, p.147-191, 1988.

FRANGIPANI, A. **Origem das Águas Minero-Medicinais**. In: Termalismo no Brasil. [S.l.]: Sociedade Brasileira de Termalismo: Minas Gerais, 1995.

GALLO, G., SINELLI, O. **Estudo hidroquímico e isotópico das águas subterrâneas na região de Ribeirão Preto (SP)**. Revista Brasileira de Geociências, n.10, 129 - 140. 1980

GASTMANS, D. **Hidrogeologia e Hidroquímica do Sistema Aquífero Guarani na Porção Ocidental da Bacia Sedimentar do Paraná**. 2007. 194 p. Tese de Doutorado em Geociências e Meio Ambiente. – Programa de Pós-Graduação em Geociências e Meio Ambiente, Universidade Estadual Paulista – UNESP – Campus de Rio Claro. Rio Claro(SP), 2007.

GASTMANS D.; CHANG. H.K. **Avaliação da hidrogeologia e hidroquímica do Sistema Aquífero Guarani (SAG) no Estado de Mato Grosso do Sul**. Revista Águas Subterrâneas, São Paulo, v. 19, nº 1, p. 35-48, 2005.

GASTMANS, D.; CHANG, H. K.; HUTCHEON, I. **Groundwater geochemical evolution in the northern portion of the Guarani Aquifer System (Brazil) and its relationship to diagenetic features**. Applied Geochemistry , v. 25, p. 16-33, 2010.

GESICKI, A.L.D. **Evolução diagenética das formações. Pirambóia e Botucatu (Sistema Aquífero Guarani) no Estado de São Paulo**. 2007. 175 p. Tese de Doutorado, IGC-USP.

GILBOA, Y.; MARIANO, L. B.; MERO, F. **The Botucatu aquifer of South America, model of an untapped continental aquifer**. Journal of Hydrology, v. 29, n. 1-2, p. 165-179, 1976.

GOMES, A, J. L; HAMZA. V. M. **Mapeamento de Gradientes Geotérmicos no Estado de São Paulo**. In: Simpósio Regional da Sociedade Brasileira de Geofísica, 1. SBGf: São Paulo, 2004

GONSALVES, A. D. **Águas Minerais do Brasil**. Secção de Estatística da Produção Extractiva da Diretoria de Estatística da Produção do Ministério da Agricultura. Rio de Janeiro: Ministério da Agricultura, 1936.

HAMZA, V.M.; ESTON, S.M.; ARAÚJO, R. L. C., **Geothermal energy prospects in Brazil: A preliminary analysis**. Pure and Applied Geophysics, v.117, p.180-196, 1978.

HAMZA, V. M. **Pesquisas de medições de temperatura superficial. Importância para Hidrogeologia**. Águas Subterrâneas, n.5, p. 65-99, 1982.

HEM, J. D. **Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water**. U.S.Govt. Print. Off. Washington: 2nd edition, 1970, 363p.

HINDI, E. C. **Hidroquímica e Hidrotermalismo do Sistema Aquífero Guarani no Estado do Paraná**. 2007, 154p. Tese de Doutorado em Geologia Ambiental. – Curso de Pós-Graduação em Geologia, Universidade Federal do Paraná – UFPR. Curitiba (PR), 2007.

HURTER, S. J. **Aplicação de geotermômetros químicos em águas de fontes brasileiras na determinação do fluxo geotérmico**. 1987, 188p. Dissertação de Mestrado em Geofísica. Instituto de Geociências - USP.

HURTER, S.J.; ESTON, S.M.; HAMZA, V.M. **Coleção Brasileira de Dados Geotérmicos: Série 2 – Fontes termais**. São Paulo: IPT, 1983.

HURTER S.J. HAMZA, V.M.; IVER, S.S.S.; COSTA, M.I. **Análise preliminar dos aspectos geotérmicos das fontes termais brasileiras**. Revista Brasileira de Geofísica. v. 1, p. 45-54, 1982.

HURTER, S. J.; POLLACK, H. N. **Terrestrial heat flow in the Paraná Basin, southern Brazil**. Journal of Geophysical Research, v.101, n. B4, p.8659-8671, 1996.

INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO - IPT. **Estudo dos teores anômalos de fluoreto em águas dos aquíferos Botucatu e Serra Geral no Estado de São Paulo**. São Paulo. (IPT. Relatório, 24 123). 1986.

IVANOV, V. V. **Genetic Classification of Mineralized Waters**. In Hydrogeochemistry of Mineralized Waters. Barbara Slowanska and Zofia Pakulska (eds.), Proceedings of IAH Conference of Cieplice Spa (Poland), 1978:99-115. Polish Geological Institute, Warsaw: 1979.

KIMMELMANN, A. A.; SILVA, R.B.G.; REBOUÇAS, A.C.; SANTIAGO, M.M.F. **Hidrologia isotópica e química do aquífero Botucatu - Bacia do Paraná - Brasil** In: Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, 4., 1986, Brasília. **Anais...** Brasília: ABAS, 1986. v. 1, p. 1-25.

KIMMELMANN e SILVA, A. A.; REBOUÇAS, A. C.; SANTIAGO, M. M. F.; SILVA, R. B. G. **Isotopic Study of the Botucatu Aquifer System in the Brazilian Portion of the Parana Basin**. In: ISOTOPE HYDROLOGY INVESTIGATIONS IN LATIN AMERICA. 1982, p. 51-71 (IAEE - TECDOC – 502).

KIMMELMANN e SILVA, A.A.; SILVA, R.B.G.; REBOUÇAS, A.C.; SANTIAGO, M.M.F. Hidrologia Isotópica do Aquífero Botucatu – Bacia do Paraná – Brasil. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE HIDROGEOLOGIA, 4, 1986, Brasília, **Anais....**, Brasília: ABAS, 1986, p. 1-25.

KIMMELMANN e SILVA, A.A.; REBOUÇAS, A.C.; SANTIAGO, M.M.F. ^{14}C Analyses of Groundwater from Botucatu Aquifer System in Brazil. **Radiocarbon**, v. 31, nº 3, p. 926-933, 1989.

LEBAC. Mapa Hidrogeológico do Sistema Aquífero Guarani. Coord.: SINELLI, O. Equipe: CHANG, H.K.; GASTMANS, D.; PAULA e SILVA, F.; CORREA, S.F.; PRESSINOTTI, M.M.N. **Informe Técnico – Consórcio Guarani**. Rio Claro, 54p. e 8 mapas. 2008a.

LEBAC. Informe Final - Hidrogeologia do Sistema Aquífero Guarani. Coord.: GASTMANS, D.; CHANG, H.K. Equipe: PAULA e SILVA, F.; CORREA, S.F.; PRESSINOTTI, M.M.N. **Informe Técnico – Consórcio Guarani**. Rio Claro, 127p. 2008b.

LOPES, R. S. **Águas minerais no Brasil**. Rio de Janeiro: Serviço de Informação Agrícola, 1956.

MACEDO, J. A. B. **Águas e Águas**. São Paulo: Varela, 1 ed, 2001. 503 p.

MACHADO, J.L.F. **Compartimentação Espacial e Arcabouço Hidroestratigráfico do Sistema Aquífero Guarani no Rio Grande do Sul**. 2005, 238 p. Tese (Doutorado em Geologia). – Programa de Pós-Graduação em Geologia Sedimentar, Universidade do Vale do Rio dos Sinos (UNISINOS). São Leopoldo(RS), 2005.

MANZANO, M.; GUIMARAENS, M. Estudio del Origen de la Composición Química de las Aguas Subterráneas del Sistema Aquífero Guaraní (SAG) **Informe Técnico – Consórcio Guarani**. Montevideo, 120P. 2008.

MARTINS, A. M. et al. **Águas Minerais do Estado do Rio de Janeiro**. Niterói: Departamento de Recursos Minerais -DRM – RJ, 2002.

MENG, S. X.; MAYARD, J. B. Use of Statistical Analysis to Formulate Conceptual Models of Geochemical Behaviour: Water Chemical Data From the Botucatu Aquifer in São Paulo State, Brazil. **Journal of Hydrology**, v. 250, p. 78 – 87, 2001.

MENGOZZI, F. **Roma e a ciência do banho**. Pool Life Revista da Piscina, São Paulo: Genco, nº 60, 30-33.

MONTAÑO, J.; TUJCHNEIDER, O.; AUGÉ, M.; FILI, M.; PARIS, M.; D'ELÍA, M.; PÉREZ, M.; NAGY, M.I.; COLLAZO, P.; DECOUD, P. **Acuíferos Regionales em America Latina, Sistema Aquífero Guaraní, Capítulo Argentino-Uruguaio**. Santa Fé. Centro de Publicaciones, Secretaría de Extensión, Universidad Nacional del Litoral, Santa Fé Argentina. 1998, p.217.

MOURÃO, B.M. **Medicina Hidrológica – Moderna terapêutica das águas minerais e Estâncias de cura**. Poços de Caldas: Prima, 1992.

MOURÃO, B.M. **A água mineral e as termas**. São Paulo: Associação Brasileira da Indústria de Águas Minerais-ABINAM, 1997.

OEI - ORGANIZACIÓN DOS ESTADOS AMERICANOS. **Aquífero Guaraní: Programa Estratégico de Ações. Projeto de Proteção Ambiental e Desenvolvimento Sustentável do Sistema Aquífero Guaraní**. Série de Manuais e Documentos Técnicos do PSAG. Edição Bilingue. Brasil, Argentina, Paraguai e Uruguai: Organização dos Estados Americanos (PEA), janeiro de 2009. 424p, 2009.

OLEAGA, A. B. **Contribución a la hidrogeología del acuífero Guaraní en el sector Uruguay. Un enfoque integral**. 2002. 119p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Hidráulica) – Universidade Nacional Autónoma de México, Cidade do México, 2002.

PERRONI, J. C. A. et al. 1985. **Ocorrências de fluoreto nos aquíferos da Bacia do Paraná no Estado de São Paulo**. In: Simpósio Regional de Geologia, 5, 1985, São Paulo. **Atas...** São Paulo: SBG. v.2, p. 503-514.

PESCE, A. Thermal Spas: An economical development alternative along both sides of the Uruguay River. **GHC Bulletin**, September, p. 22-28, 2002.

PETRELLA, R. **O manifesto da água. Argumentos para um contrato mundial**. Petrópolis: Vozes, 2002. 159 p.

QUEIROZ, E.T. **Diagnóstico das Águas Minerais e Potáveis de Mesa do Brasil**. In: Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, 13. Cuiabá, MT, **Anais**. São Paulo: ABAS, 2004

QUINTELA, M. M. Saberes e práticas termais: uma perspectiva comparada em Portugal (Termas de S. Pedro do Sul) e no Brasil (Caldas da Imperatriz). *História, Ciências, Saúde*. Rio de Janeiro, FIOCRUZ, vol. 11 (suplemento 1): 239-60, 2004.

RABELO, J. L.; OLIVEIRA, J. N.; REZENDE, R. J.; WENDLAND, E. **Aproveitamento de energia geotérmica do Sistema Aquífero Guaraní – estudo de caso**. In: Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, 12. **Anais...**, CD-ROM, 2004

REBOUÇAS, A. C. Aspectos técnicos e financeiros da exploração do Aquífero Botucatu no Brasil. **Boletim IG, Instituto de Geociências**, USP, v. 9: 213-228, 1976.

REBOUÇAS, A. C. **Gestão sustentável dos grandes aquíferos**. Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, 8.p. **Anais** 131-139, 1994.

REBOUÇAS, A. C. Sistema Aquífero Botucatu no Brasil. In: VIII Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas. **Anais**. ABAS, Recife. P. 500-509, 1994.

REBOUÇAS, A.C. Groundwater resources in South America. **Episodes**, v. 22, nº 3, p. 232-237, 1999.

REBOUÇAS, A. C. et alli (orgs). **Águas doces no Brasil: capital ecológico, uso e conservação**. São Paulo: Escrituras, 1999.

REZENDE, P. **As Aguas Mineraes do Brasil**. Rio de Janeiro: Litho-Typographia Fluminense, 1924.

ROCHA, G. A. O grande manancial do Cone Sul. **Estudos Avançados**, v. 11, n. 30. São Paulo: Instituto de Estudos Avançados, USP, p. 191-212, 1997.

ROSA, F. V. T. **Elementos para estudo de viabilidade de projetos de exploração de água mineral**. 1999, 138p. Dissertação de Mestrado. Instituto de Geociências, UNICAMP, Campinas, SP.

ROSA FILHO, E.F. da; SALAMUNI, R.; BITTENCOURT, A.V.L. Contribuição ao Estudo das Águas Subterrâneas nos Basaltos do Estado do Paraná. **Bol. Paranaense de Geociências**, Curitiba, v. 37, p. 22-52, 1987.

ROSA FILHO, E. F.; HINDI, E. C.; ROSTIROLLA, S. P.; FERREIRA, F. J. F.; BITTENCOURT, A. V. L. Sistema Aquífero Guarani – Considerações Preliminares Sobre a Influência do Arco de Ponta Grossa no Fluxo das Águas Subterrâneas. **Revista Águas Subterrâneas**, São Paulo, v.17, p. 91-111, maio/2003.

ROSA FILHO, E.F.; BITTENCOURT, A.V.L., HINDI, E.C., ARAVENA, R. Caracterização Hidroquímica do Aquífero Guarani na porção Centro-Norte do Estado do Paraná, Brasil. **Revista Águas Subterrâneas**, São Paulo, v. 19, nº 1, p. 87-94, 2005.

ROSA FILHO, E. F. **Considerações sobre a qualidade da água do Sistema Aquífero Guarani em regiões de grande confinamento e a situação atual do conhecimento sobre o aquífero**. In: I Simpósio de Recursos Hídricos do Sul - IÁGUASUL, 2005, Santa Maria. **Anais**, Porto Alegre: ABRH, 2005. v. 1. p. 1-8.

ROSA FILHO, E. F.; HINDI, E. C.; BITTENCOURT, A. V. L. Aspectos que devem ser considerados na prospecção de água do sistema aquífero Guarani (condições favoráveis e desfavoráveis). In: Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos, 15. 2003, Curitiba. **Anais**. Porto Alegre: Editora da ABRH, 2003. v. 1. p. 58-67.

ROSSELLO, E.; C. BORDARAMPE. **Las Lomadas de Otumpa: nuevas evidencias cartográficas de deformación neotectónica en el Gran Chaco (Santiago del Estero, Argentina)**. In: Congreso Geológico Argentino, 16, La Plata. **Actas...** La Plata, 2005, CD-ROM.

SCHOELLER, H. **Lex eaux souterraines**. Paris: Masson et Cie, 1962, 642p.

SERRA, S. H. **Águas Minerais do Brasil: uma nova perspectiva jurídica**. Campinas: Millennium, 2009. 272 p.

SILVA, A. L. G; C. A. BARREIRA. **Turismo de Saúde**. São Paulo: Senac São Paulo, 1994.

SILVA BUSSO, A.A. **Contribución al Conocimiento de la Geología e Hidrogeología del Sistema Acuífero Termal de la Cuenca Chacoparanense Oriental, Argentina**. 1999. 2v.

351p. Tesis (Doutorado). Universidad de Buenos Aires – Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Buenos Aires,

SILVA, R. B. G. **Estudo Hidroquímico e Isotópico das Águas Subterrâneas do Aquífero Botucatu no Estado de São Paulo. São Paulo, SP. 1983, 133p.**Tese (Doutorado). IG/USP.

SILVA, R. B. G. **Contribuição dos Isótopos Ambientais no Conhecimento dos Mecanismos de Circulação das Águas do Aquífero Botucatu – Estado de São Paulo.** In: Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, 4, 1986, Brasília. **Anais.** Brasília: ABAS, 1986.

SINELLI, O. **Água Subterrânea no Município de Ribeirão Preto e adjacências (SP).** 1970. 213p. Tese (Doutorado em Geologia) - Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto-Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto.

SOUTER, K. **Muito mais que um simples banho.** São Paulo: Ática, 1997.

SRACEK, O.; HIRATA, R. Geochemical and Stable Isotopic Evolution of the Guarani Aquifer System in the State of São Paulo, Brazil. **Hydrogeology Journal**, v. 10, p. 643-655, 2002.

STRUGALE, M.; ROSTIROLLA, S.P.; ROSA FILHO, E.R.; HINDI, E.C.; MANCINI, F.; FERREIRA, J.F.; FREITAS, R.C. **Arcabouço estrutural do Arco de Ponta Grossa na região centro-norte do estado do Paraná (Brasil): Implicações na hidrodinâmica do Sistema Aquífero Guarani.** In:: Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, 12, 2002, Florianópolis. **Anais.....**Florianópolis:ABAS, 2002. CD-ROOM.

SZIKSZAY, M; TEISSEDRE, J.M. Análise hidrogeoquímica preliminar das fontes dos arredores da Bacia de São Paulo. **Revista Brasileira de Geociências**, v.7, p. 32-44, 1977^a.

SZIKSZAY, M; TEISSEDRE, J.M. Fontes da Estância de Águas da Prata, Estado de São Paulo. **Boletim IG-USP**, v.8, p. 83-96, 1977b.

SZIKSZAY, M; TEISSEDRE, J.M. Análise hidrogeoquímica Preliminar das Fontes da Região de Águas de Lindóia. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 8, p. 235-248, 1978.

SZIKSZAY, M; TEISSEDRE, J.M. Fontes de Campos do Jordão. **Boletim IG-USP**, v. 10, p. 1-10, 1979.

SZIKSZAY, M; TEISSEDRE, J.M. Águas Minerais do Estado de São Paulo: características físico-químicas e classificação. **Boletim IG-USP**, v. 12, p. 11-22, 1981a.

SZIKSZAY, M; TEISSEDRE, J.M. Fontes da Bacia Sedimentar do Paraná. **Revista Águas Subterrâneas**, ABAS, v.3, p. 85-101, 1981b.

SZIKSZAY, M.; TEISSEDRE, J. M.; BARNER, U.; MATSUI, E. Geochemical and Isotopic Characteristics of Spring and Groundwater in the State of São Paulo, Brazil. **Journal of Hydrology**, v.54, p. 23-32, 1981.

TALTASSE, P. Os fácies hidroquímicos no estado de São Paulo. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 22', Belo Horizonte, 1968. **Anais...** Belo Horizonte, SBG, v.263-6.

TEISSEDRE, J. M.; BARNER, U. Comportamento geotérmico e geoquímico das águas do aquífero Botucatu na Bacia do Paraná. **Revista Águas Subterrâneas**, nº IV, p. 85-95, 1981.

UNIÃO EUROPEIA. Directiva 2009/54/CE. Jornal Oficial da União Europeia. L 164/45, 26/06/2009.

U. S. FEDERAL GOVERNMENT. **Code of Federal Regulations**, Title 21, Volume 2, CITE: 21CFR129. Revised as of April 1, 2003. p. 278-283. Disponível em: <<http://www.cfsan.fda.gov/~Ird/FCF129.html>>. Acesso em: 27 jun. 2011.

U. S. FEDERAL GOVERNMENT. **Code of Federal Regulations**, Title 21, Volume 2, CITE: 21CFR165.110. Revised as of April 1, 2004. p. 527-544. Disponível em: <http://a257.g.akamaitech.net/7/257/2422/12feb20041500/edocket.access.gpo.gov/cfr_2004/aprqtr/21cfr165.110.htm>. Acesso em: 27 jun. 2011.

VITORELLO, I. et al. Geothermal Investigations in Brazil. **Revista Brasileira de Geociências**, vol. 8, p. 71-89, 1978.

WU, F.T.; CAETANO-CHANG, M.R. Estudo Mineralógico das formações Pirambóia e Botucatu no centro-leste do Estado de São Paulo. *Revista IG*, 13 (1):58-69, 1992.

YOSHINAGA, S. **Estudos hidrogeológicos, hidrogeoquímicos e isotópicos das águas minerais e termais de Águas de Lindóia e Lindóia, SP**. 1990, 132p. Dissertação de Mestrado, IG-USP, São Paulo, SP.

YOUELL, R. **Turismo uma introdução**. São Paulo: Contexto, 2002.

ZALAN, P.V.; WOLFF, S.; CONCEIÇÃO, J. C. J.; ASTOLFI, M. A. M.; VIEIRA, I. S.; APPI, V. T.; ZANOTTO, O. **Tectônica e sedimentação da Bacia do Paraná**. In: Simpósio Sul-Brasileiro de Geologia, 3, 1987, Curitiba, **Atas...** Curitiba: SBG, 1987, v. 1, p. 441-477.

ZALAN, P.V.; WOLFF, S.; CONCEIÇÃO, J. C. J.; MARQUES, A.; ASTOLFI, M. A. M.; VIEIRA, I. S.; APPI, V. T.; ZANOTTO, O. A. Bacia do Paraná. In: RAJA GABAGLIA, G.P., MILANI, E.J. (Ed.). **Origem e Evolução de Bacias Sedimentares**. Rio de Janeiro: Petrobras, 1990. p. 135-168.

7. ANEXOS

7. ANEXO A - Tabela de dados das análises das amostras com T<38 °C

Amostra	Cidade	T (°C)	EW	NS	Z	pH	CE	Res_Evap	Sulfato	Alcalinidade	Carbonato	Bicarbonato	Brometo	Cloreto	Iodeto	Fluoreto
MR-IRV-2	Igarapava	26,0	210826	7781565	23	7,567	93,5	69,6	1,860	36,6	0,0	44,6	0,024	1,84	0,002	0,034
MR-IVV-1	Ituverava	26,7	209909	7752325	23	8,890	201,0	138,0	1,370	103,0	14,1	111,0	< 0,01	0,88	< 0,002	0,190
MR-SMN-1	São Manuel	27,0	749503	7485337	22	6,46	147,4	106,0	0,067	88,1	0,0	107,0	0,010	0,39	< 0,002	0,052
MR-IRV-1	Igarapava	27,2	212786	7781911	23	7,858	168,0	117,0	0,230	84,0	0,0	102,0	0,016	3,09	< 0,002	0,059
MR-RPD-2	S. C. Rio Pardo	27,6	642850	7466666	22	8,61	127,3	91,9	0,170	81,3	16,1	82,9	0,012	0,47	< 0,002	0,120
MR-AVR-1	Avare	28,3	711381	7444828	22	6,92	203,8	141,0	0,590	124,0	0,0	151,0	< 0,01	0,67	0,002	0,170
MR-ASB-1	Á. Sta. Bárbara	28,4	680625	7467755	22	7,06	188,1	133,0	0,160	114,0	0,0	139,0	0,012	0,22	< 0,002	0,022
MR-BCP-1	B. de Campos	29,1	655377	7454461	22	6,94	190,3	133,0	0,260	115,0	0,0	140,0	< 0,01	0,59	< 0,002	0,030
MR-ITG-1	Ibitinga	29,2	725402	7591589	22	9,45	491,0	321,0	24,300	265,0	44,1	279,0	0,063	11,60	0,002	0,800
MR-ITG-2	Ibitinga	31,7	723767	7592039	22	9,55	480,0	314,0	17,800	290,0	53,6	299,0	0,051	7,67	0,002	0,720
MR-ICG-1	Iacandã	32,5	703738	7577248	22	9,89	455,0	298,0	12,100	305,0	88,7	282,0	0,032	5,37	0,002	0,560
MR-JTB-1	Jaboticabal	32,6	778556	7646050	22	8,09	188,0	129,0	1,120	111,0	0,0	135,0	< 0,01	0,60	< 0,002	0,068
MR-BDK-1	Brodowsky	33,2	224431	7678048	23	7,722	58,4	47,4	0,066	29,6	0,0	36,1	0,017	0,49	< 0,002	0,062
MR-ORH-1	Ourinhos	33,9	616161	7458132	22	9,52	283,0	188,0	7,560	158,0	32,2	160,0	0,018	1,92	< 0,002	0,260
MR-JAU-1	Jau	34,0	749359	7530917	22	7,91	140,0	99,2	0,590	79,5	0,0	97,0	0,017	2,34	< 0,002	0,140
MR-NHZ-1	Novo Horizonte	34,4	683527	7624137	22	9,26	425,0	267,0	13,500	217,0	41,4	223,0	0,055	11,80	0,002	0,950
MR-GAR-1	Guaira	34,7	780141	7751189	22	9,28	300,0	200,0	6,590	139,0	26,4	143,0	< 0,01	3,27	< 0,002	0,740
MR-CTV-1	Catanduva	35,0	711024	7660878	22	9,37	381,0	236,0	5,490	210,0	47,9	208,0	0,022	1,76	< 0,002	0,430
MR-MAT-2	Monte Alto	35,2	763001	7644739	22	8,12	177,0	122,0	0,440	105,0	0,0	128,0	< 0,01	0,50	< 0,002	0,061
MR-SJB-1	S. J. da Barra	35,5	201340	7720223	23	8,257	146,0	103,0	0,850	73,5	0,0	89,7	0,019	0,43	< 0,002	0,130
MR-CTV-2	Catanduva	36,1	711897	7662498	22	9,39	369,0	238,0	5,310	216,0	44,4	218,0	0,023	1,48	< 0,002	0,470

Amostra	Cidade	Sódio	Potássio	Cálcio	Magnésio	Bário	Borato/Boro	Cromo	Mercurio	Alumínio	Estrôncio	Lítio	Silício	Vanádio	Zinco	Nitrato
MR-IRV-2	Igarapava	3,11	0,82	8,88	3,17	0,059	< 0,5	< 0,001	< 0,001	0,001	0,063	< 0,01	19,1	< 0,001	0,016	6,85
MR-IVV-1	Ituverava	12,00	0,57	8,85	1,48	0,012	< 0,5	< 0,001	< 0,001	0,004	0,064	< 0,01	59,1	0,019	0,026	1,82
MR-SMN-1	São Manuel	2,32	2,69	27,40	2,410	0,005	< 0,05	< 0,005	< 0,001	0,079	0,120	< 0,01	31,5	0,009	0,030	0,86
MR-IRV-1	Igarapava	5,38	3,17	19,40	5,85	0,076	< 0,5	< 0,001	< 0,001	0,001	0,140	< 0,01	32,4	0,006	0,025	8,56
MR-RPD-2	S. C. Rio Pardo	21,70	0,67	6,45	0,067	0,002	< 0,05	< 0,005	< 0,001	0,030	0,090	< 0,01	23,1	0,028	0,029	0,92
MR-AVR-1	Avare	12,40	1,23	28,80	4,120	0,004	< 0,05	< 0,005	< 0,001	0,079	0,140	< 0,01	42,0	0,028	0,044	1,16
MR-ASB-1	Á. Sta. Bárbara	6,09	3,58	34,20	0,780	0,033	< 0,05	< 0,005	< 0,001	0,036	0,120	< 0,01	35,7	0,002	0,035	1,48
MR-BCP-1	B. de Campos	17,70	1,23	25,10	0,920	0,009	< 0,05	< 0,005	< 0,001	0,030	0,150	< 0,01	35,7	0,008	0,042	1,08
MR-ITG-1	Ibitinga	106,00	0,58	1,12	0,091	0,002	< 0,5	0,004	< 0,001	0,011	0,022	0,019	18,4	0,073	0,018	1,46
MR-ITG-2	Ibitinga	104,00	0,48	0,97	0,083	0,007	< 0,5	0,006	< 0,001	0,013	0,014	0,018	19,2	0,054	0,015	0,01
MR-ICG-1	Iacandã	98,00	0,35	0,96	0,038	0,014	< 0,5	0,033	< 0,001	0,006	0,008	< 0,01	35,2	0,074	0,002	0,04
MR-JTB-1	Jaboticabal	11,40	2,49	26,50	2,800	0,008	< 0,05	0,004	< 0,001	0,003	0,300	< 0,01	17,5	0,003	0,020	0,06
MR-BDK-1	Brodowsky	1,67	7,56	3,99	0,91	0,120	< 0,5	0,002	< 0,001	0,002	0,032	< 0,01	29,7	0,002	0,024	0,04
MR-ORH-1	Ourinhos	54,30	0,55	3,10	0,440	0,001	< 0,05	< 0,005	< 0,001	0,060	0,019	0,016	25,2	0,028	0,032	1,31
MR-JAU-1	Jau	4,07	3,06	26,60	0,690	0,083	< 0,5	0,003	< 0,001	0,002	0,076	< 0,01	25,7	0,015	0,021	0,14
MR-NHZ-1	Novo Horizonte	90,90	0,78	1,62	0,240	0,011	< 0,05	0,002	< 0,001	0,025	0,023	0,017	24,6	0,015	0,055	0,01
MR-GAR-1	Guaira	68,10	0,46	2,43	0,410	0,004	< 0,05	0,008	< 0,001	0,020	0,018	< 0,01	22,8	0,028	0,029	0,7
MR-CTV-1	Catanduva	77,20	0,35	1,00	0,036	0,003	< 0,05	0,010	< 0,001	0,020	0,028	0,021	25,0	0,120	0,037	0,37
MR-MAT-2	Monte Alto	9,17	2,44	24,50	2,710	0,005	< 0,05	0,005	< 0,001	0,003	0,250	< 0,01	21,4	0,002	0,019	0,03
MR-SJB-1	S. J. da Barra	10,10	3,51	12,70	3,25	0,042	< 0,05	0,002	< 0,001	0,003	0,180	< 0,01	16,8	0,016	0,016	0,17
MR-CTV-2	Catanduva	81,40	0,35	0,94	0,024	0,006	< 0,5	0,008	< 0,001	0,020	0,011	0,017	23,1	0,120	0,043	0,07

7. ANEXO B - Tabela de dados das análises das amostras hipertextuais

Amostra	Cidade	T (°C)	EW	NS	Z	pH	CE	Res_Evap	Sulfato	Alcalinidade	Carbonato	Bicarbonato	Brometo	Cloreto	Iodeto	Fluoreto
MR-MAT-1	Monte Alto	37.9	760208	764789	22	8.19	174.0	121.0	0.900	105.0	0.0	129.0	< 0.01	0.41	< 0.002	0.110
MR-LNS-1	Lins	39.1	627496	760297	22	9.70	536.0	336.0	14.100	302.0	81.9	285.0	0.034	6.13	< 0.002	0.950
MR-OLP-1	Olímpia	40.2	716475	7710216	22	9.72	388.0	252.0	10.000	248.0	62.8	238.0	< 0.01	10.30	< 0.002	0.330
MR-VCZ-1	Vera Cruz	41.2	619944	7542424	22	10.09	438.0	274.0	8.890	261.0	85.9	231.0	0.025	3.17	< 0.002	0.320
MR-LNS-2	Lins	41.2	629332	7601809	22	9.56	539.0	340.0	15.100	310.0	83.2	294.0	0.036	5.65	< 0.002	1.030
MR-PMT-1	Palmital	41.9	581207	7485307	22	9.70	563.0	345.0	12.700	315.0	88.8	294.0	0.024	7.47	0.003	1.510
MR-MRL-1	Marília	42.8	608447	7544881	22	10.10	479.0	308.0	7.530	320.0	119.0	270.0	0.016	2.12	< 0.002	0.400
MR-RPT-3	S. J. Rio Preto	43.0	671201	7695205	22	9.48	400.0	253.0	8.120	210.0	47.3	209.0	0.055	11.10	< 0.002	0.450
MR-BTM-1	Buritama	43.8	580655	7665665	22	9.20	492.0	317.0	40.000	174.0	28.3	183.0	0.150	34.40	0.003	0.630
MR-VPS-1	Valparaíso	43.8	504543	7641451	22	8.97	733.0	462.0	44.900	285.0	36.7	311.0	0.120	48.10	0.005	1.630
MR-RPT-4	S. J. Rio Preto	43.8	669378	7695770	22	9.31	432.0	266.0	8.090	215.0	39.9	222.0	0.070	16.90	0.002	0.600
MR-RPT-1	S. J. Rio Preto	44.0	669248	7698226	22	9.26	504.0	269.0	8.250	213.0	41.8	218.0	0.063	13.60	< 0.002	0.600
MR-BBD-1	Bebedouro	44.0	760051	7681940	22	9.00	279.0	187.0	4.100	187.0	39.4	189.0	0.023	2.49	< 0.002	0.100
MR-RPT-2	S. J. Rio Preto	44.4	667323	7702919	22	9.42	368.0	233.0	4.700	200.0	42.3	201.0	0.046	10.90	< 0.002	0.380
MR-ATB-1	Aracatuba	47.4	559174	7658540	22	9.23	493.0	307.0	27.000	205.0	37.3	212.0	0.100	24.80	0.003	0.690
MR-PBT-1	Pereira Barreto	48.5	489770	7719090	22	9.00	604.0	374.0	75.800	148.0	18.2	162.0	0.210	47.60	0.004	0.760
MR-BRT-2	Barretos	48.5	754044	7728078	22	9.36	312.0	208.0	9.950	198.0	32.4	209.0	0.017	1.79	< 0.002	0.360
MR-BRT-1	Barretos	48.7	751124	7728517	22	9.36	276.0	185.0	9.800	178.0	32.1	185.0	0.018	1.10	< 0.002	0.220
MR-OLP-2	Olímpia	50.2	716890	7707542	22	9.52	412.0	258.0	9.210	224.0	48.2	225.0	< 0.01	17.60	< 0.002	0.250
MR-ATB-2	Aracatuba	50.3	555856	7652573	22	9.20	499.0	309.0	25.900	222.0	40.4	229.0	0.096	23.20	0.002	0.860
MR-PDT-1	Pres. Prudente	50.3	458638	7553306	22	8.68	1300.0	835.0	116.000	386.0	25.1	446.0	0.180	133.00	0.019	11.800
MR-JLS-1	Jales	51.1	548642	7755609	22	9.17	354.0	227.0	15.100	163.0	30.2	168.0	0.032	10.70	< 0.002	0.870
MR-AFM-1	Auriflâma	51.4	546813	7712017	22	8.68	577.0	378.0	97.600	131.0	14.1	146.0	0.200	53.70	0.004	0.620
MR-JLS-2	Jales	51.4	546385	7756721	22	9.07	406.0	264.0	24.300	158.0	25.3	167.0	0.043	20.70	0.002	0.870
MR-VTP-1	Votuporanga	53.1	607450	7739877	22	9.28	444.0	288.0	45.100	160.0	33.1	161.0	0.088	18.90	0.003	0.730
MR-TUP-1	Tupã	53.8	551401	7576494	22	9.70	511.0	301.0	6.580	282.0	77.5	265.0	0.020	4.44	0.002	1.020
MR-BRG-1	Birigui	53.9	566147	7644240	22	9.41	502.0	319.0	22.900	236.0	48.3	239.0	0.098	22.70	0.003	1.060
MR-GRP-1	Guararapes	53.9	637471	7649234	22	9.35	538.0	340.0	31.900	221.0	42.8	227.0	0.120	26.80	0.003	0.990
MR-VTP-2	Votuporanga	54.3	607130	7744020	22	9.30	436.0	281.0	40.900	174.0	40.4	172.0	0.059	17.40	< 0.002	0.700
MR-FDP-3	Fernandópolis	56.9	585329	7760417	22	9.11	489.0	313.0	39.300	154.0	32.6	154.0	0.063	37.40	0.004	0.630
MR-PLT-1	Palestina	57.3	644585	7704736	22	9.21	361.0	223.0	23.400	158.0	37.6	154.0	0.037	8.84	< 0.002	0.390
MR-FDP-4	Fernandópolis	57.9	583128	7758482	22	9.01	482.0	309.0	43.800	153.0	28.2	158.0	0.064	34.30	0.003	0.710
MR-FDP-1	Fernandópolis	58.4	579892	7758948	22	9.06	433.0	282.0	34.900	151.0	26.9	151.0	0.061	37.00	0.003	0.700
MR-FDP-2	Fernandópolis	58.7	581071	7757113	22	9.28	475.0	311.0	37.900	151.0	30.5	154.0	0.066	37.80	0.003	0.710
MR-EPT-1	Pres. Epitácio	67.2	386131	7593446	22	8.75	820.0	529.0	77.100	295.0	18.7	341.0	0.099	53.00	0.013	6.450

7. ANEXO B - Tabela de dados das análises das amostras hipertermiais (continuação)

Amostra	Cidade	Sódio	Potássio	Cálcio	Magnésio	Bário	Borato/Boro	Cromo	Mercurio	Alumínio	Estrôncio	Lítio	Silício	Vanádio	Zinco	Nitrato
MR-MAT-1	Monte Alto	17.30	2.21	22.00	0.990	0.006	< 0.5	0.008	< 0.001	0.004	0.250	0.010	18.4	0.004	0.018	0.04
MR-LNS-1	Lins	115.00	0.59	1.22	0.190	0.006	< 0.5	< 0.001	< 0.001	0.032	0.017	0.017	38.6	0.035	0.025	0.71
MR-OLP-1	Olímpia	75.90	3.35	0.92	0.016	0.003	< 0.05	0.020	< 0.001	0.077	0.014	0.014	39.1	0.080	0.040	0.34
MR-VCZ-1	Vera Cruz	82.80	0.33	0.82	0.012	0.002	< 0.05	< 0.005	< 0.001	0.077	0.011	0.011	54.6	0.015	0.037	1.05
MR-LNS-2	Lins	118.00	0.46	0.81	0.024	0.005	< 0.5	< 0.001	< 0.001	0.032	0.009	0.017	34.2	0.038	0.041	1.53
MR-PMT-1	Palmital	107.00	1.27	3.67	0.370	0.002	< 0.05	< 0.005	< 0.001	0.071	0.014	0.031	46.2	< 0.001	0.037	1.49
MR-MRL-1	Marília	95.90	0.70	0.72	0.046	0.005	< 0.05	< 0.005	< 0.001	0.081	0.011	0.016	60.9	0.003	0.033	0.86
MR-RPT-3	S. J. Rio Preto	86.20	0.49	2.58	0.053	0.002	< 0.5	0.002	< 0.001	0.036	0.020	0.020	33.4	0.069	0.030	0.01
MR-BTM-1	Buritama	106.00	0.56	1.20	0.014	0.001	< 0.5	< 0.001	< 0.001	0.036	0.024	0.029	22.9	0.058	0.056	0.05
MR-VPS-1	Valparaíso	162.00	0.96	1.03	0.023	0.005	< 0.5	< 0.001	< 0.001	0.023	0.032	0.041	17.3	< 0.001	0.034	0.15
MR-RPT-4	S. J. Rio Preto	89.60	0.44	0.95	0.019	0.008	< 0.5	< 0.001	< 0.001	0.036	0.020	0.020	25.8	0.069	0.038	0.01
MR-RPT-1	S. J. Rio Preto	92.90	0.49	0.96	0.015	0.001	< 0.5	< 0.001	< 0.001	0.032	0.020	0.019	28.1	0.062	0.030	0.27
MR-BBD-1	Bebedouro	62.00	0.39	1.49	0.046	0.001	< 0.5	0.016	< 0.001	0.042	0.024	0.026	40.9	0.018	0.024	0.45
MR-RPT-2	S. J. Rio Preto	79.30	4.39	1.98	0.270	0.008	< 0.5	0.028	< 0.001	0.032	0.060	0.018	34.0	0.069	0.041	0.01
MR-ATB-1	Aracatuba	94.90	0.56	1.06	0.012	0.003	< 0.5	< 0.001	< 0.001	0.048	0.024	0.021	26.3	0.018	0.041	0.01
MR-PBT-1	Pereira Barreto	119.00	0.78	1.86	0.015	0.002	< 0.5	0.001	< 0.001	0.039	0.050	0.040	20.7	0.020	0.049	0.48
MR-BRT-2	Barretos	69.10	0.45	1.19	0.032	0.001	< 0.5	0.010	< 0.001	0.051	0.018	0.013	30.5	0.033	0.021	0.34
MR-BRT-1	Barretos	58.50	0.41	1.68	0.049	0.001	< 0.5	0.008	< 0.001	0.043	0.017	0.011	31.1	0.030	0.019	0.38
MR-OLP-2	Olímpia	74.10	0.50	1.11	0.019	0.085	< 1	0.027	< 0.001	0.085	0.018	0.021	37.0	0.073	0.046	0.78
MR-ATB-2	Aracatuba	104.00	0.58	1.02	0.013	0.003	< 0.5	< 0.001	< 0.001	0.038	0.024	0.021	27.9	0.016	0.036	0.08
MR-PDT-1	Pres. Prudente	449.00	2.73	3.13	0.066	0.078	2.24	0.002	0.002	0.023	0.140	0.069	27.5	0.002	0.013	0.02
MR-JLS-1	Jales	76.70	0.77	1.34	0.020	< 0.001	< 0.5	< 0.001	< 0.001	0.047	0.023	0.020	38.0	0.068	0.035	0.17
MR-AFM-1	Auriflama	120.00	0.66	2.08	0.015	0.002	< 0.5	< 0.001	< 0.001	0.036	0.070	0.034	27.5	0.021	0.044	0.08
MR-JLS-2	Jales	88.20	0.84	1.49	0.018	< 0.001	< 0.5	0.001	< 0.001	0.037	0.026	0.020	30.0	0.053	0.034	0.19
MR-VTP-1	Votuporanga	94.20	1.04	1.38	0.024	0.001	< 0.5	0.002	< 0.001	0.064	0.025	0.021	34.0	0.052	0.026	0.11
MR-TUP-1	Tupã	97.90	0.48	0.89	0.018	0.040	< 0.05	< 0.005	< 0.001	0.120	0.015	0.018	52.5	0.011	0.050	0.87
MR-BRG-1	Bitigui	110.00	0.63	0.96	0.011	0.002	< 0.5	< 0.001	< 0.001	0.049	0.023	0.022	33.0	0.018	0.037	0.06
MR-GRP-1	Guararapes	117.00	0.67	1.04	0.012	0.003	< 0.5	< 0.001	< 0.001	0.052	0.041	0.027	33.0	0.003	0.039	0.21
MR-VTP-2	Votuporanga	115.00	0.56	1.18	0.014	0.001	< 0.5	0.008	< 0.001	0.057	0.024	0.021	35.1	0.048	0.022	0.03
MR-FDP-3	Fernandópolis	100.00	1.54	1.36	0.017	0.001	< 0.5	0.014	< 0.001	0.059	0.042	0.020	35.7	0.063	0.031	0.06
MR-PLT-1	Palestina	73.00	0.64	1.21	0.014	0.001	< 0.5	0.026	< 0.001	0.064	0.033	0.021	42.8	0.038	0.039	0.02
MR-FDP-4	Fernandópolis	99.50	0.54	1.30	0.012	0.002	< 0.5	0.016	< 0.001	0.062	0.052	0.020	38.2	0.074	0.046	0.31
MR-FDP-1	Fernandópolis	90.50	0.78	2.09	0.013	0.002	< 0.5	0.008	< 0.001	0.058	0.046	0.019	35.9	0.076	0.055	0.01
MR-FDP-2	Fernandópolis	100.00	0.92	1.59	0.024	0.001	< 0.5	0.009	< 0.001	0.058	0.044	0.022	39.7	0.072	0.041	0.12
MR-EPT-1	Pres. Epitácio	171.00	1.57	2.46	0.050	0.210	1.48	< 0.001	< 0.001	0.039	0.090	0.061	29.1	0.013	0.024	0.08

7.3 ANEXO C – Minuta do Novo Código de Águas Minerais

**MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA - MME DEPARTAMENTO NACIONAL
DE PRODUÇÃO MINERAL – DNPM**

DIRETORIA DE FISCALIZAÇÃO - DIFIS

**GRUPO DE TRABALHO – GTCAM – CARACTERIZAÇÃO E CLASSIFICAÇÃO
DAS ÁGUAS MINERAIS NATURAIS BRASILEIRAS**

**MINUTA DE TEXTO TÉCNICO BÁSICO PARA ELABORAÇÃO DE PROJETO
DE LEI PARA ALTERAR O DECRETO-LEI Nº 7.841 - DE 8 DE AGOSTO DE
1945 – CÓDIGO DE ÁGUAS MINERAIS**

DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL - DNPM

CÓDIGO DE ÁGUAS MINERAIS NATURAIS

**CAPÍTULO I
DISPOSIÇÕES PRELIMINARES**

Art. 1º - ÁGUAS MINERAIS NATURAIS: São as águas comprovadamente de origem subterrânea, obtidas diretamente de fontes naturais ou artificialmente captadas, caracterizadas pelo conteúdo definido e constante de sais minerais (composição iônica), pela temperatura, pelos gases dissolvidos e pela presença de oligoelementos e outros constituintes, e que atendam aos padrões de potabilidade para consumo humano quanto aos parâmetros microbiológicos, químicos, e físico-químicos, sem serem submetidas a tratamentos.

§ 1º - A ação das águas minerais naturais como auxiliar terapêutico deverá ser comprovada no local, mediante observações repetidas, estatísticas completas, documentos de ordem clínica e dados epidemiológicos comprovados por médicos que acompanharam os casos clínicos.

§ 2º - Para analisar a comprovação da ação terapêutica das águas minerais naturais relacionada no parágrafo anterior, o DNPM constituirá Comissão de Crenologia, cujas atribuições serão fixadas por Portaria do Diretor-Geral do DNPM.

Art. 2º - O aproveitamento comercial das fontes de águas minerais naturais quer situadas em terrenos de domínio público, quer de domínio particular, far-se-á pelos regimes jurídicos de autorização de pesquisa e concessão de lavra instituídos pelo Código de Mineração, observadas as disposições especiais da presente lei.

**CAPÍTULO II
DA AUTORIZAÇÃO DE PESQUISA**

Art. 3º - A pesquisa de água mineral natural, destinada ao envase ou para fins balneários, é regulada pelo disposto no Código de Mineração, ressalvadas as disposições especiais desta Lei.

Art. 4º - Por pesquisa de uma fonte de água mineral natural, destinada ao envase ou para fins balneários, entende-se todos os trabalhos necessários ao conhecimento do valor econômico da fonte e de seu valor terapêutico, quando existente, abrangendo, no mínimo:

I - O estudo geológico da emergência, compreendendo uma área cuja extensão seja suficiente para esclarecer as relações existentes entre as fontes e os acidentes geológicos locais, permitindo definir a área de proteção, compreendendo as zonas de influência, transporte e de contribuição e formar-se juízo sobre as condições de emergência no sentido de ser fixado criteriosamente o plano racional de captação.

II - O estudo analítico das águas e dos seus gases espontâneos, quando existentes, do ponto de vista de suas características químicas, físico-químicas e microbiológicas.

§ 1º - O estudo das águas constará no mínimo dos seguintes dados:

I - Condutividade elétrica, concentração iônica de hidrogênio, teor em radônio e torônio da água e dos seus gases espontâneos; temperatura e vazão.

II - Análise química completa da água e dos gases dissolvidos, assim como a sua caracterização de acordo com as normas adotadas na presente Lei.

III - Análise microbiológica, para determinação de indicadores de contaminação pertencentes ao grupo coliformes totais e *Escherichia coli*, executadas pelo método recomendado oficialmente pela legislação vigente.

IV - Análise dos parâmetros químicos, físico-químicos, e de risco à saúde pública.

§ 2º - As metodologias analíticas para determinação dos parâmetros químicos, físicos, físico-químicos e microbiológicos devem atender às especificações descritas na edição atualizada da publicação do Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, de autoria das instituições American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA), e Water Environment Federation (WEF), ou às normas publicadas pela Organização Mundial da Saúde (OMS).

Art. 5º - As análises químicas e determinações dos demais dados a que se refere o artigo precedente serão repetidas em análises completas no mínimo, duas vezes ao ano, ou tantas vezes quantas o DNPM julgar conveniente, até ficar comprovado possuir a água da fonte uma composição química regularmente definida, antes de se poder considerar satisfatoriamente terminada a pesquisa autorizada.

CAPÍTULO III

DA CLASSIFICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA, FÍSICA E FÍSICO-QUÍMICA DAS ÁGUAS MINERAIS NATURAIS

Art. 6º - As águas minerais naturais, destinadas ao envase ou para fins balneários, serão caracterizadas quanto ao seu resíduo mineral, íons predominantes, radioatividade e temperatura.

I - Classificação pelo Resíduo Mineral

I.1 - Água com Alto Conteúdo em Sais Minerais – quando o teor em sais minerais calculado como resíduo fixo a 180 graus Celsius é superior a 250 mg/litro;

I.2 - Água com Médio Conteúdo em Sais Minerais – quando o teor em sais minerais calculado como resíduo fixo a 180 graus Celsius é compreendido entre 100 e 250mg/litro;

I.3 - Água com Baixo Conteúdo em Sais Minerais ou Oligominerais – quando o teor em sais minerais calculado como resíduo fixo a 180 graus Celsius é inferior a 100mg/litro;

II - Caracterização Química

Bicarbonatada: A que contiver resíduo fixo a 180 graus Celsius superior a 150 mg/litro, tendo o ânion bicarbonato como predominante, combinado com os cátions Na, K, Ca e Mg. Será considerado como predominante, entre os sais, aquele que se apresentar combinado com o bicarbonato, com quantidade superior a 100 mg/litro.

Alcalino - bicarbonatada: A que contiver resíduo fixo a 180 graus Celsius superior a 150 mg/litro, tendo os ânions bicarbonato e carbonato como predominantes, combinados com os cátions Na, K, Ca e Mg. Será considerado como predominante, entre os sais, aquele que se apresentar combinado com o bicarbonato, com quantidade superior a 100 mg/litro.

Alcalino – carbonatada: A que contiver resíduo fixo a 180 graus Celsius superior a 100 mg/litro, tendo o ânion carbonato como predominante combinado com os cátions Na, K, Ca e Mg. Será considerado como predominante, entre os sais, aquele que se apresentar combinado com o carbonato, com quantidade superior a 50 mg/litro.

Sulfatada: A que contiver no mínimo 100 mg/litro do ânion sulfato (em SO₄²⁻).

Cloretada: A que contiver no mínimo 100 mg/litro do ânion cloreto (em Cl⁻).

Carbogasosa: A que contiver um teor mínimo de 200 mg/litro de gás carbônico livre dissolvido.

Fluoretada– A que contiver teor de fluoreto maior que 0,1 mg/litro;

Sulfurosa– A que apresentar na emergência desprendimento de gás sulfídrico definido acima de 0,02 mg/litro.

Outras menções – As que contiverem teores de outros elementos, compatíveis em termos de sua concentração, não prejudiciais à saúde e que justifiquem tecnicamente seu destaque expresso em valores no rótulo.

III - Caracterização Físico-química

Radioativa na fonte: A que apresentar radioatividade temporária devido ao Radônio (Rn 222), maior que 70 bequeréis por litro.

IV - Caracterização Física

Temperatura na fonte

Fonte Fria – com temperatura menor que 25 graus Celsius;

Fonte Hipotermal – com temperatura entre 25 graus Celsius e menor que 33 graus Celsius;

Fonte Mesotermal – com temperatura entre 33 graus Celsius e menor que 36 graus Celsius;

Fonte Isotermal – com temperatura entre 36 graus Celsius e menor que 38 graus Celsius;

Fonte Hipertermal – com temperatura igual ou maior que 38 graus Celsius;

CAPÍTULO IV DA AUTORIZAÇÃO DE LAVRA

Art. 7º - A lavra de uma fonte de água mineral natural, destinada ao envase ou para fins balneários será regulada pelo disposto no Código de Mineração, ressalvadas as disposições especiais da presente Lei.

Art. 8º - Por lavra de uma fonte de água mineral natural, destinada ao envase ou para fins balneários, entendem-se todos os trabalhos e atividades de captação, condução, distribuição e aproveitamento das águas.

Art. 9º - A lavra de uma fonte de água mineral natural, destinada ao envase ou para fins balneários, será solicitada ao Ministro de Minas e Energia em requerimento, em duas vias, entregue no Protocolo do DNPM, além dos dispositivos do Código de Mineração, constando:

I - laudo de análise química, físico-química e microbiológica da água, emitido por laboratório autorizado pelo DNPM e comprovação da aprovação do relatório final de pesquisa.

II - Planta indicando a situação exata das fontes e o esboço geológico dos arredores, com os necessários cortes geológicos, delimitando a área de proteção com suas respectivas zonas e esclarecendo as condições de emergência das fontes.

III - Plantas e desenhos complementares, com memorial descritivo e processos adotados para a captação e proteção das fontes, condução e distribuição das águas além de dados sobre vazão e temperatura das fontes.

IV - Plantas e desenhos complementares relativas ao projeto de instalação para utilização das águas em todas as suas modalidades incluindo reservatórios e equipamentos.

Art. 10º - A área de proteção das fontes de água mineral natural deverá ser definida na Portaria de Concessão de Lavra, sujeita a modificações se novas circunstâncias o exigirem.

Parágrafo Único: O monitoramento das condições hidrogeológicas e hidrodinâmicas do aquífero na área de proteção, em termos da qualidade e quantidade da água mineral natural das fontes e dos piezômetros é de responsabilidade do titular da Portaria de Lavra, devendo disponibilizar a memória técnica dos dados, ao DNPM.

Art. 11º - Nenhuma sondagem ou qualquer outro trabalho subterrâneo poderá ser praticado na área de proteção de uma fonte, sem autorização prévia do DNPM.

§ 1º - No caso de fossas, cisternas, galerias para extração de material e outros fins, fundações de casas e outros trabalhos a céu aberto, a Portaria de Concessão de Lavra que fixar a área de proteção imporá aos proprietários a obrigação de obterem com uma antecedência de 90 (noventa) dias, uma autorização do DNPM para tal fim.

§ 2º - Os trabalhos empreendidos na área de proteção de uma fonte poderão ser interditados pelo DNPM, mediante solicitação do concessionário quando forem julgadas procedentes as alegações.

Art. 12º - O DNPM, a pedido do concessionário, e após exame pericial realizado por técnicos que designar, poderá determinar a suspensão de sondagem ou trabalhos subterrâneos executados fora da área de proteção, desde que sejam julgados suscetíveis de prejudicar uma fonte de água mineral natural.

Art. 13º - A realização de qualquer trabalho na área de concessão de lavra ou alteração no Plano de Aproveitamento Econômico, deverão ser submetidos a prévia aprovação do DNPM.

CAPÍTULO V

DOS EMPREENDIMENTOS QUE EXPLORAM ÁGUAS MINERAIS NATURAIS ENVASADAS, DESTINADAS A FINS BALNEÁRIOS E OUTRAS ATIVIDADES AFINS

Art. 14º - O funcionamento do empreendimento deverá dispor de:

I - Instalações higiênicas adequadas, com manutenção, segundo as boas práticas de fabricação;

II - Laboratório para realização de exames periódicos, para verificação das características microbiológicas e físico-químicas de rotina;

III – Memória técnica com o registro dos dados meteorológicos destinados à observação das condições climáticas locais;

IV - Controle sanitário atualizado dos funcionários;

Parágrafo Único: As estâncias hidrominerais deverão contar com instalações crenoterápicas, de acordo com a natureza das águas e com médico especialista para atendimento e orientação no tratamento crenoterápico;

CAPÍTULO VI

DA FISCALIZAÇÃO DO APROVEITAMENTO DAS ÁGUAS MINERAIS NATURAIS ENVASADAS OU DESTINADAS A FINS BALNEÁRIOS

Art. 15º - A fiscalização do aproveitamento, em todos os seus aspectos, de águas minerais naturais, envasadas ou destinadas a fins balneários, será exercida pelo DNPM.

Art. 16º - Em cada fonte em aproveitamento industrial regular, será exigida a realização de análises periódicas, parciais ou completas, e, no mínimo, uma análise completa de 3 em 3 anos, para verificação da constância de suas características químicas, físicas e físico-químicas .

Parágrafo Único - Em relação às qualidades higiênicas das fontes serão exigidos, no mínimo, exames microbiológicos mensais, podendo, entretanto, os órgãos fiscalizadores exigirem as análises que julgarem necessárias, para garantir a potabilidade da água da fonte e da água destinada ao envase ou para fins balneários

Art. 17º - As autoridades sanitárias e administrativas federais, estaduais e municipais, deverão auxiliar e assistir o DNPM em tudo que for necessário ao fiel cumprimento desta lei.

Parágrafo Único - O DNPM comunicará às autoridades estaduais e municipais, qualquer decisão que for tomada relativamente à pesquisa e ao funcionamento de uma fonte situada em sua jurisdição.

CAPÍTULO VII

DA INDUSTRIALIZAÇÃO E DO COMÉRCIO DAS ÁGUAS MINERAIS NATURAIS, ENVASADAS OU DESTINADAS A FINS BALNEÁRIOS

Art. 18º - Só será permitida a industrialização e o comércio de águas minerais naturais, destinadas ao envase ou para fins balneários, quando previamente analisada pelo DNPM, e após expedição da competente Portaria de Lavra.

Art.19º - As águas minerais naturais envasadas devem ser processadas, manipuladas, acondicionadas, armazenadas e transportadas segundo as boas práticas de fabricação recomendadas por Portaria do DNPM, e as embalagens a serem utilizadas deverão ser fabricadas com matéria prima virgem e materiais aprovados pelos órgãos competentes, e, deverão atender aos requisitos descritos nas normas técnicas aplicáveis publicadas pela Associação Brasileira de Normas Técnicas, e outras legislações vigentes.

Art. 20º - O rótulo para as águas minerais envasadas deve atender ao padrão estabelecido em Portaria do Diretor-Geral do DNPM.

CAPÍTULO VIII SANÇÕES E PENALIDADES

Art. 21º - Constituirá motivo para interdição, apreensão do estoque, autuação e multa, além de qualquer infração aos dispositivos da presente lei:

I - expor à venda, ao consumo ou à utilização, água cuja exploração não tenha sido legalmente autorizada por Portaria de lavra;

II - utilizar rótulo com dizeres diversos do aprovado pelo DNPM;

III - expor à venda água originária de outra fonte;

IV - expor à venda ou utilizar água em condições impróprias para consumo humano, ou para fins balneários;

V -aproveitar inadequadamente uma fonte de água mineral natural de modo a comprometê-la, ou em desacordo com as condições técnicas e higiênicas estabelecidas na presente lei;

VI - empregar no comércio ou na publicidade da água, de qualquer designação suscetível de causar confusão ao consumidor, quanto à fonte ou procedência, da água.

VII- aproveitar comercialmente, para quaisquer fins, as fontes sujeitas à influência de águas superficiais e, por conseguinte suscetíveis de poluição.

§ 1º - Para efeito da interdição, apreensão, autuação e multa, de que trata o presente artigo, o órgão competente do DNPM poderá, a seu critério, tomar as seguintes medidas, além de outras previstas na presente lei:

I - apreensão e inutilização do estoque da água envasada, ficando o autor da infração responsável pelo recolhimento e entrega do lote apreendido no mercado, ao DNPM;

II – promover a apreensão de talonários fiscais em poder do interessado, bem como sua inabilitação para adquirir novos talonários fiscais junto ao órgão competente enquanto durar a interdição;

§ 2º - A autuação e multa será de acordo com o Capítulo das Sanções e Penalidades do Código de Mineração, sendo o infrator intimado a recolher aos cofres públicos a importância respectiva, que será elevada ao dobro no caso de reincidência, sem prejuízo do cumprimento das demais exigências deste artigo.

Art. 22º - As águas minerais naturais de procedência estrangeira só poderão ser expostas ao consumo, após cumprimento, no que lhes for aplicável e estiver expresso em Portaria do DNPM.

CAPÍTULO IX

DISPOSIÇÕES GERAIS E TRANSITÓRIAS

Art. 23º- Todas as empresas que exercem o aproveitamento de água mineral natural destinada ao envase, ou para fins balneários, deverão realizar novo estudo “in loco” e análises laboratoriais de suas fontes, que deverão estar concluídos no prazo de 3 anos.

Parágrafo Único - Estes estudos serão realizados com a finalidade de promover a caracterização de todas as águas minerais naturais em áreas de Portarias de Lavra, segundo os dispositivos da presente Lei, por laboratório autorizado pelo DNPM, de acordo com as normas estabelecidas por Portaria.

Art. 24º - O DNPM deverá proceder, de acordo com os dispositivos desta Lei, à caracterização de todas as fontes em exploração, no prazo máximo de 3 anos, prorrogável a juízo do Diretor-Geral do DNPM.

Parágrafo Único - Serão respeitados os direitos de lavra das concessões concedidas e em exploração industrial regular, e revistas aquelas que estiverem paralisadas na data de publicação desta lei.

Art. 25º- Ao DNPM competirá:

I – Autorizar laboratórios e institutos necessários ao estudo das águas minerais naturais sob seu aspecto químico, físico-químico, microbiológico e terapêutico;

II - Promover articulação com os órgãos técnicos e administrativos competentes, no sentido de estabelecer íntima colaboração com os Estados e Municípios, na organização e implementação do Setor de Águas Minerais Naturais;

Art. 26º - No interesse manifestado pelos concessionários, ou desde que seja julgada de interesse público, o DNPM poderá prestar orientação técnica relativa aos trabalhos previstos nos Capítulos II e III desta Lei, mediante ressarcimento das despesas.

Art. 27º - Esta Lei consolida todos os dispositivos legais sobre águas minerais naturais para consumo e destinadas a fins balneários.

Art. 28º - Esta Lei entra em vigor na data da sua publicação.

Art. 29º- Ficam revogadas as disposições em contrário.

LUIZ INÁCIO LULA DA SILVA

Presidente da República Federativa do Brasil

DILMA VANA ROUSSEFF

Ministra de Minas e Energia