

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS E CIÊNCIAS EXATAS
Câmpus de Rio Claro

MARINA LUNARDI

ESTUDO HIDROQUÍMICO DO COMPLEXO TERMAL DE CALDAS
NOVAS (GO), BRASIL

Rio Claro (SP)

2016

MARINA LUNARDI

ESTUDO HIDROQUÍMICO DO COMPLEXO TERMAL DE CALDAS
NOVAS (GO), BRASIL

Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas do Câmpus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre junto ao Programa de Pós Graduação em Geociências e Meio Ambiente.

Orientador: Prof. Dr. Daniel Marcos Bonotto

Rio Claro (SP)

2016

551.9 Lunardi, Marina
L961e Estudo hidroquímico do Complexo Termal de Caldas
Novas (GO), Brasil / Marina Lunardi. - Rio Claro, 2016
118 f. : il., figs., tabs., quadros

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista,
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Orientador: Daniel Marcos Bonotto

1. Geoquímica. 2. Aquífero termal. 3. Hidroquímica. 4.
Radônio. 5. Urânio. 6. Caldas Novas. I. Título.

MARINA LUNARDI

ESTUDO HIDROQUÍMICO DO COMPLEXO TERMAL DE CALDAS NOVAS (GO),
BRASIL.

Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas do Câmpus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre junto ao Programa de Pós Graduação em Geociências e Meio Ambiente.

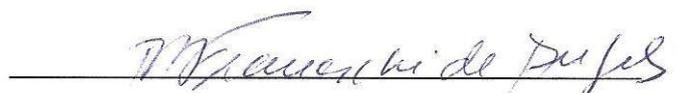
Comissão Examinadora



Prof. Dr. Daniel Marcos Bonotto – Orientador
Departamento de Petrologia e Metalogenia - UNESP



Profa. Dra. Maria Margarita Torres Moreno
Departamento de Petrologia e Metalogenia – UNESP



Profa. Dra. Dejanira de Franceschi de Angelis
Departamento de Bioquímica e Microbiologia – UNESP

Rio Claro, 07 de outubro de 2016

Dedicado à minha família.

*“In the vastness of space and the immensity of time,
it is my joy to share a planet and an epoch with you.”*

[Adaptado de ‘Cosmos’, Carl Sagan].

AGRADECIMENTOS

Ao professor e orientador Daniel Marcos Bonotto, pelo incentivo, apoio, paciência e dedicação essenciais na elaboração deste projeto. Aos amigos de laboratório, Cristiano e Fábio, por toda a ajuda que me foi dedicada em todas as etapas deste trabalho. Ao químico Adilson, sempre muito atencioso, pela ajuda com as análises químicas. A todos os funcionários de hotéis e parques em Caldas Novas (GO) pelo fornecimento das amostras para esta pesquisa.

A toda minha família, mas em especial aos meus pais, Luciano e Maristela, ao meu irmão Luiz Guilherme, à Mel, Carolina, Leonardo e Ruiva, obrigada por cada dia juntos. Ao meu namorado, amigo e companheiro de séries, Erich, pela grande ajuda com as ferramentas do Word e por todos os momentos compartilhados, até mesmo aqueles dedicados a atividades físicas.

Aos meus vizinhos, Cláudio, Guida, Marcão, Elvira e familiares, por serem como uma extensão da minha própria família, pelos bons momentos compartilhados e por tantos outros que ainda virão. Às queridas Dona Esmeralda e Gislaine, por serem a melhor companhia nas tardes de domingo. Aos meus bons amigos de faculdade, Lee, Leonardo, Roberto, Paulo, Aline e Luana, pelas risadas que vão ficar na saudade. Às amigas de caravana, Ana Paula, Tamires e Karina, pelos passeios que sempre terminam no Mc Donald's. À amiga Denise, pelas duas décadas de amizade. À amiga e chefe Meire, por me aguentar do Ceapla ao Piauí.

Ao professor Jairo Roberto Jiménez-Rueda, por quem eu tenho profunda admiração, só tenho a agradecer por todo o conhecimento transmitido e pelas arepas. Ao professor e amigo Roberto Naves Domingos (*in memoriam*), que dedicou muitos esforços a esta instituição e hoje deixa um grande vazio na vida de seus alunos, amigos e familiares.

*“The road goes ever on and on
Down from the door where it began.
Now far ahead the road has gone,
And I must follow, if I can.”
(J.R.R. Tolkien)*

RESUMO

A cidade de Caldas Novas, no Estado de Goiás, abriga o maior complexo termal do planeta não vinculado ao vulcanismo ou outros tipos de magmatismo. O controle estrutural desta região comporta fraturas suficientemente abertas e profundas por onde as águas podem atingir 1000 metros de profundidade. Tais águas são extraídas principalmente por meio de poços tubulares, com exploração dos Sistemas Aquíferos Paranoá e Araxá, a temperaturas superiores a 59°C. Com a crescente demanda de recursos hídricos, a exploração de águas subterrâneas torna-se uma alternativa atraente para o abastecimento público, em virtude da sua abundância, qualidade e baixo custo de captação. Em Caldas Novas, devido ao crescimento populacional das últimas décadas e ao aumento no número de turistas na região, um consumo desordenado dos recursos hídricos subterrâneos resultou no rebaixamento severo dos níveis piezométricos. A sobrevivência destes reservatórios termais depende da infiltração de água da chuva para a renovação do manancial termal, porém, com a falta de manejo sócio-ambiental e o alto risco de contaminação que o município apresenta, em virtude à pouca espessura dos materiais inconsolidados, estes aquíferos podem estar ameaçados. O presente trabalho realizou uma caracterização hidroquímica no Complexo Termal de Caldas Novas, abrangendo parâmetros radioativos, cuja descrição na literatura ainda é escassa. Além disso, tendo em vista o incremento das atividades turísticas da região, existe a necessidade de levantamentos periódicos dos aspectos químicos destas águas, sendo este trabalho uma contribuição nesse sentido.

Palavras-chave: Aquífero termal. Hidroquímica. Radônio. Urânio. Caldas Novas.

ABSTRACT

The city of Caldas Novas, State of Goiás, Brazil, holds the largest thermal water complex in the planet not associated to volcanism or other kinds of magmatism. It's structural control allows the fractures to be wide and deep enough so the waters can reach 1000 meters depth. These waters are extracted mainly by deep wells, from the exploitation of the Paranoá and Araxá Aquifer Systems, emerging at temperatures higher than 59°C. With a growing demand for water resources, groundwater exploration became an attractive alternative for public supply, due to its abundance, quality and low abstraction cost. In Caldas Novas, due to the population growth over the last decades and the increasing number of tourists, a disordered groundwater consumption drawdown the water levels. In order to survive, these reservoirs depends on rainwater infiltration rates to replenish the thermal springs, however, the lack of environmental management and the high risk of contamination, due to the unconsolidated materials thinness, may threaten the thermal aquifer. This thesis was based on the hydrochemical characterization of Complexo Termal de Caldas Novas waters, including radioactive parameters, whose descriptions in the literature are still scarce. Besides, concerning the prospective increase on touristic activities, physicochemical water analyses are periodically required, being this thesis a contribution for that matter.

Keywords: Thermal Aquifer. Hydrochemistry. Radon. Uranium. Caldas Novas.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|-----|
| Figura 1 Principais vias de acesso à cidade de Caldas Novas (GO) | 14 |
| Figura 2 - Distribuição das águas termais da região de Caldas Novas (GO)..... | 17 |
| Figura 3 - Mapa adaptado dos recursos minerais existentes no sudeste do estado de Goiás, com foco na cidade de Caldas Novas. | 18 |
| Figura 4 - Mapa geológico da região de Caldas Novas (GO)..... | 20 |
| Figura 5 - Seção geológica esquemática representando um corte leste-oeste na porção central da Serra de Caldas..... | 21 |
| Figura 6 - Coluna estratigráfica da região de Caldas Novas (GO). | 21 |
| Figura 7 - Modelo hidrogeológico da região de Caldas Novas (GO)..... | 28 |
| Figura 8 - Ilustração esquemática de variações de temperatura e as trocas de calor potenciais entre os diferentes reservatórios/aquíferos..... | 28 |
| Figura 9 - Modelos digitais de terreno (SRTM) do pseudo-domo de Caldas Novas e perfil topográfico transversal. | 30 |
| Figura 10 - Pontos de coleta de água na região de Caldas Novas (GO). | 32 |
| Figura 11 - Fonte termal natural do Parque da Lagoa Quente e Rio Pirapitinga ao fundo. | 32 |
| Figura 12 - Fonte termal sulfurosa de propriedade do Grupo Rio Quente. | 33 |
| Figura 13 - Coleta de água do Rio Pirapitinga nas imediações do Parque Lagoa Quente. | 33 |
| Figura 14 - Piscina de onde foi coletada a água termal utilizada pelo Lagoa Quente Flat Hotel..... | 34 |
| Figura 15 - Fonte termal natural do Parque da Lagoa Quente, e Rio Pirapitinga ao fundo. | 34 |
| Figura 16 - Camping Esplanada na cidade de Rio Quente (GO). | 35 |
| Figura 17 - Curva de calibração para o eletrodo sensível a fluoreto. | 52 |
| Figura 18 - Série de decaimento do ^{238}U | 54 |
| Figura 19 - Solubilidade do radônio na água (coeficiente de Ostwald) em função da temperatura..... | 57 |
| Figura 20 - Esquema do sistema AlphaGUARD PQ 2000 PRO acoplado ao AquaKIT e ao AlphaPUMP..... | 58 |
| Figura 21 - Amostras de água dispostas na centrífuga para a recuperação do precipitado e a dissolução deste precipitado com HCl (8M), respectivamente. | 60 |
| Figura 22 - Extração do ferro com solvente orgânico (éter etílico), onde o ferro passa da solução ácida para o éter e evaporação da camada ácida contendo urânio, respectivamente. | 61 |
| Figura 23 - Resina Dowex 1-X8 e sua inserção em colunas..... | 62 |
| Figura 24 - Sistema de eletrodeposição em funcionamento no Labidro. | 64 |
| Figura 25 - Célula do sistema de eletrodeposição. | 65 |
| Figura 26 - Diagrama geral do procedimento de extração do urânio que está sendo utilizado neste estudo..... | 69 |
| Figura 27 - Espectrograma alfa típico de amostra processada com adição do traçador ^{232}U | 70 |
| Figura 28 - Dados das amostras de águas termais coletadas plotados em um diagrama Eh x pH..... | 80 |
| Figura 29 - Diagrama de Piper para as amostras de água coletadas em campo. ... | 100 |
| Figura 30 - Diagrama de Schoeller para as amostras de água coletadas em campo. | 101 |
| Figura 31 - Diagrama de Durov das amostras de água coletadas em campo. | 102 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|-----|
| Tabela 1 - Descrição das amostras coletadas na região de Caldas Novas (GO). | 31 |
| Tabela 2 - Variação dos valores da força eletromotriz (fem) e de Eh de acordo com a temperatura, com destaque para o valor de potencial redox da solução de Zobell a temperatura de 26°C. | 37 |
| Tabela 3 - Fator de correção da pressão atmosférica de acordo com a altitude. | 39 |
| Tabela 4 - Propriedades de gases inertes em água. | 56 |
| Tabela 5 - Solubilidade do radônio em vários líquidos à pressão atmosférica e diferentes temperaturas. | 57 |
| Tabela 6 - Resultados obtidos para as análises dos parâmetros físico-químicos das amostras de água coletadas. | 73 |
| Tabela 7 - Dados de sódio obtidos para as águas coletadas em campo. | 81 |
| Tabela 8 - Dados de potássio obtidos para as águas coletadas em campo. | 82 |
| Tabela 9 - Dados de cálcio e magnésio obtidos para as águas coletadas em campo. | 83 |
| Tabela 10 - Dados de manganês obtidos para as águas coletadas em campo. | 85 |
| Tabela 11 - Dados de nitrato obtidos para as águas coletadas em campo. | 86 |
| Tabela 12 - Dados de fosfato obtidos para as águas coletadas em campo. | 87 |
| Tabela 13 - Dados de sulfato obtidos para as águas coletadas em campo. | 89 |
| Tabela 14 - Dados de sílica obtidos para as águas coletadas em campo. | 91 |
| Tabela 15 - Dados de cloreto obtidos para as águas coletadas em campo. | 92 |
| Tabela 16 - Dados de fluoreto obtidos para as águas coletadas em campo. | 93 |
| Tabela 17 - Dados de ferro ferroso obtidos para as águas coletadas em campo. | 94 |
| Tabela 18 - Dados de ferro total obtidos para as águas coletadas em campo. | 96 |
| Tabela 19 - Dados de tanino/lignina obtidos para as águas coletadas em campo. .. | 98 |
| Tabela 20 - Dados de carbonatos e bicarbonatos obtidos para as águas coletadas em campo. | 99 |
| Tabela 21 - Dados de radônio dissolvido obtidos nas análises de águas de Caldas Novas (GO). | 104 |
| Tabela 22 - Valores de radônio dissolvido em Bq/m ³ convertidos para Bq/L e ME (após correção). | 104 |
| Tabela 23 - Identificação das amostras analisadas por espectrometria alfa. | 105 |
| Tabela 24 - Valores atribuídos ao Background. | 105 |
| Tabela 25 - Razão da atividade ²³⁴ U/ ²³⁸ U (AR), concentração de urânio e rendimento total (total yield) obtidos nas análises das amostras de águas deste estudo. | 106 |
| Tabela 26 - Valores em cps da Taxa de Contagem Total (CR) e Taxa da Contagem Líquida (Net) para as amostras de água analisadas. | 107 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|----------|--|
| AMAT | Associação das Empresas Mineradoras das Águas Termais de Goiás |
| APHA | American Public Health Association |
| BSD | Difração Bragg-Superfície |
| CDTA | Ácido Tetracético Dinitrilo Ciclohexileno |
| CETESB | Companhia Ambiental do Estado de São Paulo |
| CONAMA | Conselho Nacional do Meio Ambiente |
| DNPM | Departamento Nacional de Produção Mineral |
| FAAS | Flame Atomic Absorption Spectrometry |
| FEM | Força Eletromotriz |
| ICP-AES | Espectrometria de Emissão Atômica com Fonte de Plasma de Argônio |
| Indutivo | |
| LNMRI | Laboratório Nacional de Metrologia das Radiações Ionizantes |
| NW | Northwest |
| ONU | Organização das Nações Unidas |
| PTFE | Poli Tetra Flúor Etileno |
| SRA | Superfície Regional de Aplainamento |
| SRTM | Shuttle Radar Topography Mission |
| TDS | Total Dissolved Solids |
| TISAB | Total Ionic Strength Adjustment Buffer |
| TTA | Tenoil Tri-Fluoracetone |
| UNESP | Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” |
| USEPA | United States Environmental Protection Agency |

SUMÁRIO

| | |
|--|----|
| 1. INTRODUÇÃO | 12 |
| 1.1 Justificativa..... | 12 |
| 2. OBJETIVOS | 13 |
| 3. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO..... | 14 |
| 3.1 Localização e Vias de Acesso | 14 |
| 3.2 Hidrografia e Clima | 15 |
| 3.3 Recursos Minerais e Energéticos..... | 16 |
| 3.4 Geologia..... | 18 |
| 3.5 Hidrogeologia | 22 |
| 3.5.1 Sistema Aquífero Intergranular | 23 |
| 3.5.2. Sistema Aquífero Paranoá..... | 24 |
| 3.5.3. Sistema Aquífero Araxá | 25 |
| 3.5.4. Padrões de Circulação..... | 26 |
| 3.6 Geomorfologia..... | 29 |
| 4. MATERIAIS E MÉTODOS | 31 |
| 4.1 Atividades de Campo | 31 |
| 4.2 Análises Químicas | 40 |
| 4.2.1. Análises no Laboratório de Geoquímica | 40 |
| 4.2.2. Análises pelo Espectrofotômetro Hach..... | 41 |
| 4.2.3. Análises de Carbonatos e Bicarbonatos | 49 |
| 4.2.4. Análises com eletrodo sensível a fluoreto | 50 |
| 4.3 Análise Isotópica de Radônio (^{222}Rn)..... | 53 |
| 4.3.1. Solubilidade do radônio nas águas | 56 |
| 4.4 Análise isotópica de urânio | 59 |
| 4.4.1. Espectrometria Alfa..... | 71 |
| 4.4.2. Geração de Dados..... | 71 |
| 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES | 73 |
| 5.1 Parâmetros Físico-Químicos das Águas..... | 74 |
| 5.1.1. Temperatura | 74 |
| 5.1.2. Condutividade | 74 |
| 5.1.3. Dióxido de carbono dissolvido (CO_2) | 75 |
| 5.1.4. Oxigênio Dissolvido (OD)..... | 76 |
| 5.1.5. Sulfeto (S^{2-})..... | 77 |
| 5.1.6. Potencial hidrogeniônico (pH)..... | 78 |
| 5.1.7. Potencial Redox (Eh) | 78 |
| 5.1.8. Diagrama Eh x pH..... | 79 |
| 5.2 Principais constituintes dissolvidos | 81 |
| 5.2.1. Sódio..... | 81 |
| 5.2.2. Potássio | 82 |
| 5.2.3. Cálcio e Magnésio | 83 |
| 5.2.4. Manganês | 84 |
| 5.2.5. Nitrato | 85 |
| 5.2.6. Fosfato | 86 |
| 5.2.7. Sulfato..... | 88 |
| 5.2.8. Sílica | 89 |
| 5.2.9. Cloreto | 91 |
| 5.2.10. Fluoreto | 92 |
| 5.2.11. Ferro ferroso | 94 |

| | |
|---------------------------------------|-----|
| 5.2.12. Ferro total | 95 |
| 5.2.13. Tanino/Lignina | 96 |
| 5.2.14. Carbonato e bicarbonato | 98 |
| 5.2.15. Diagrama de Piper | 99 |
| 5.2.16. Diagrama de Schoeller | 101 |
| 5.2.17. Diagrama de Durov | 102 |
| 5.3 Radônio..... | 103 |
| 5.4 Urânio..... | 105 |
| 6. CONCLUSÕES | 108 |
| 7. REFERÊNCIAS..... | 111 |
| 8. ANEXO A | 118 |

1. INTRODUÇÃO

A água é o recurso natural mais importante para a vida, e se faz renovável mediante as relações entre a atmosfera, biosfera, hidrosfera e litosfera. Infelizmente, sua renovação tem sido comprometida pela ação antrópica. A capacidade de renovação das águas no ciclo hidrológico e sua conseqüente autopurificação vem sendo cada vez mais afetada pela ocupação do solo e pelo uso indiscriminado dos recursos naturais (ALMEIDA, 2011).

A quantidade de água existente no Planeta Terra é considerada constante desde 500 milhões de anos, porém, 97,5% está contida nos mares e oceanos e, portanto é salgada. Excluindo a água congelada dos polos, a água doce representa apenas 0,6% do total. Destes, 98% estão contidas nos aquíferos e apenas 2% nos rios e lagos (CETESB, 2016).

No sudeste do Estado de Goiás, situa-se o Complexo Termal de Caldas Novas, uma das maiores ocorrências de águas quentes no mundo sem vinculação com vulcanismo ou outro tipo de magmatismo (COSTA et al., 2013). Foi descoberto ainda no século XVIII, durante a chamada “Corrida do Ouro”, na então Província de Goiás, pelo bandeirante Bartolomeu Bueno Filho (TEIXEIRA et al., 1986).

As águas termais de Caldas Novas contêm pequenas quantidades de sais e íons quando em comparação com as verdadeiras águas minerais, sendo classificadas, portanto, como oligominerais (TEIXEIRA et al., 1986). O fato de não apresentarem altos teores de salinidade é atribuído à natureza das rochas atravessadas, como os quartzitos e xistos, por exemplo. Apesar do baixo teor mineral, suas propriedades terapêuticas estão relacionadas à termalidade e emissão de gases.

1.1 Justificativa

Frente à crescente demanda dos recursos hídricos, a exploração das águas subterrâneas é uma alternativa atraente para abastecimento, em virtude da sua

abundância, qualidade e relativo baixo custo de captação, principalmente considerando-se a condição inadequada de qualidade das águas superficiais associada ao elevado custo do tratamento dessas águas para os diversos usos e a escassez verificada em algumas regiões. Assim, o recurso hídrico subterrâneo vem se tornando estratégico para o desenvolvimento econômico da sociedade, devendo, portanto ser protegido contra a poluição (CETESB, 2016).

Caldas Novas é uma cidade que se desenvolve até hoje com base no turismo hidrotermal e, por conta disso, sua sobrevivência depende da infiltração de água da chuva para renovação do manancial termal. Entretanto, seu crescimento vertiginoso tem provocado uma série de impactos no meio ambiente, especialmente no âmbito dos recursos hídricos, que sofrem com as consequências da falta de manejo sócio-ambiental. Uma das consequências deste problema é o alto risco de contaminação das águas subterrâneas que o município apresenta, devido principalmente à pouca espessura dos materiais inconsolidados, ao relevo de forma depressiva e à pouca profundidade do nível estático (COSTA et al., 2013).

Além do risco de contaminação das águas, sabe-se que a composição química das fontes termais pode sofrer alterações com o decorrer dos anos. A maioria das análises feitas na área de Caldas Novas datam da metade dos anos 80 e, tendo em vista o incremento das atividades turísticas, existe a necessidade de levantamentos periódicos dos aspectos químicos destas águas. Além disso, há insuficiência de dados relacionados à radioatividade destas águas, contribuindo esta pesquisa para suprir as lacunas quanto a este aspecto.

2. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é o de realizar uma caracterização hidroquímica no Complexo Termal de Caldas Novas (GO), abrangendo também o parâmetro radioatividade das águas. Os dados obtidos subsidiarão estudos teóricos e práticos acerca de sua composição química, da surgência destas águas termais e de como utilizá-las de forma racional para fins terapêuticos e recreativos.

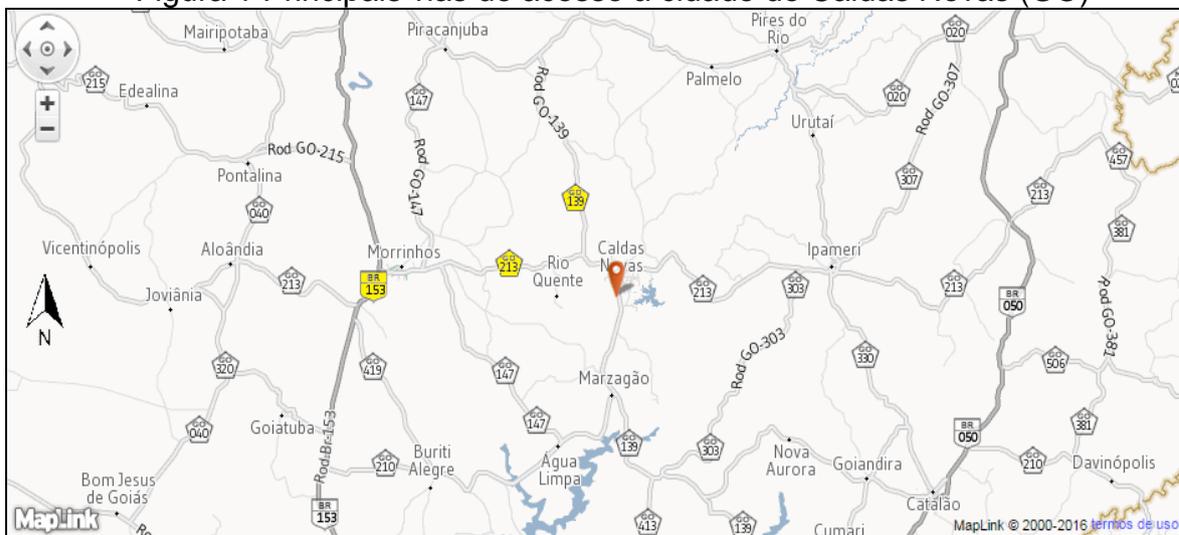
3. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

3.1 Localização e Vias de Acesso

O complexo termal de Caldas Novas está localizado na região central do Brasil, mais precisamente no sudeste do estado Goiás, distante cerca de 170 km de sua capital Goiânia, e 350 km da capital federal, Brasília. Pertence à mesorregião do Sul Goiano e à microrregião de Meia Ponte, tendo como municípios limítrofes: Morrinhos, Marzagão, Piracanjuba, Corumbaíba, Rio Quente, Ipameri, Santa Cruz de Goiás e Pires do Rio. As águas termais deste complexo abrangem uma vasta área, englobando as cidades de Caldas Novas e Rio Quente, distante 35 km uma da outra, e a Lagoa Pirapitinga.

Uma das principais vias de acesso para a cidade de Caldas Novas é a BR-153, conhecida como Rodovia Transbrasiliana, Belém-Brasília ou Bernardo Sayão (Figura 1). Esta importante rodovia liga a cidade de Caldas Novas à região sudeste, sendo considerada a quarta maior rodovia do país. A rodovia BR-490, que durante boa parte de seu trecho tem o nome de GO-213, liga a cidade de Caldas Novas a Morrinhos e é muito utilizada por motoristas oriundos de Goiânia e Brasília. A rodovia GO-139 nasce na rotatória que dá acesso à cidade de Caldas Novas e leva às cidades de Rio Quente e Morrinhos, seguindo até a divisa com o estado de Minas Gerais, na ponte sobre o rio Paranaíba.

Figura 1 Principais vias de acesso à cidade de Caldas Novas (GO)



Fonte: <http://viajeaqui.abril.com.br/guia-de-ruas>.

3.2 Hidrografia e Clima

Caldas Novas pertence à região hidrográfica do Rio Paranaíba, no interflúvio dos rios Corumbá e Piracanjuba, afluentes da margem direita do Rio Paranaíba (ANDRADE et al., 2012). Dentre os principais cursos d'água da região estão: o Rio Corumbá, o Rio Piracanjuba, o Rio do Bagre, o Rio do Peixe, o Ribeirão Pirapitinga, o Ribeirão de Caldas e o Rio Quente.

O rio Corumbá é afluente, pela margem direita, do rio Paranaíba, um dos formadores do rio Paraná. Desenvolve-se principalmente no sentido norte-sul, estando suas cabeceiras na região de Brasília a uma altitude aproximada de 1200 metros (GIL et al, 2005). Segundo os autores, a área onde ocorrem as anomalias termais situa-se no entremeio dos rios Corumbá e Piracanjuba, sendo o segundo afluente do primeiro, com confluência a jusante da usina hidrelétrica de Corumbá, próximo ao rio Paranaíba.

A cidade de Caldas Novas possui uma dinâmica atmosférica controlada por sistemas intertropicais de circulação que ocasionam um clima tropical alternadamente seco e úmido (DEL GROSSI, 1991, apud COSTA et al., 2013). Com base na classificação internacional de Köppen (1948), a região encontra-se caracterizada pelo clima tropical do tipo Aw. De acordo com o autor, a temperatura média anual fica em torno de 20 e 22°C, chegando a baixar para 18°C nos meses mais frios. O regime pluvial varia de 1720 a 1750 mm, sendo que 90% deste índice pluviométrico precipita entre os meses de outubro a março, um reflexo do avanço de determinadas massas de ar sobre a região e do relevo elevado.

As coletas de água foram realizadas no mês de novembro de 2014 que, segundo a Associação das Empresas Mineradoras das Águas Termiais de Goiás (AMAT), foi o mês mais chuvoso daquele ano (Quadro 1). Tal fato pode ser evidenciado pelas evidências de campo, que mostraram que o Rio Pirapitinga estava com muito material em suspensão.

Quadro 1 - Dados de 2014 da estação meteorológica AMAT, situada no topo da Serra de Caldas Novas (GO).

| MÊS | UMIDADE RELATIVA(%) | TEMPERATURA MÉDIA (°C) | VELOCIDADE VENTO (Km/h) | PRECIPITAÇÃO (mm) | TEMPERATURA MÍNIMA (°C) | TEMPERATURA MÁXIMA (°C) |
|-----|---------------------|------------------------|-------------------------|-------------------|-------------------------|-------------------------|
| Jan | 61,31 | 27,87 | 2,82 | 119,40 | 17,60 | 41,30 |
| Fev | 60,35 | 26,28 | 2,07 | 272,4 | 18,1 | 39,20 |
| Mar | 59,07 | 23,00 | 3,73 | 333,80 | 13,90 | 32,50 |
| Abr | 73,89 | 22,28 | 2,73 | 178,20 | 16,00 | 33,30 |
| Mai | 59,76 | 23,16 | 1,62 | 34,80 | 9,40 | 35,80 |
| Jun | 55,23 | 23,19 | 3,24 | 1,20 | 12,9 | 36,80 |
| Jul | 57,98 | 20,57 | 3,87 | 112,80 | 10,00 | 34,60 |
| Ago | 43,46 | 24,10 | 3,72 | 77,40 | 12,50 | 36,50 |
| Set | 53,83 | 24,38 | 7,01 | 32,20 | 12,20 | 35,20 |
| Out | 39,40 | 24,89 | 1,36 | 11,40 | 13,40 | 39,00 |
| Nov | 75,05 | 22,62 | 3,81 | 393,60 | 16,30 | 34,80 |
| Dez | 81,27 | 21,75 | 4,52 | 246,60 | 14,40 | 34,30 |

Fonte: AMAT - <http://www.amatgo.org.br/meteorologia-da-regiao/>

3.3 Recursos Minerais e Energéticos

A cidade de Caldas Novas é muito conhecida em função de suas fontes de águas termais, que vêm sendo pesquisadas desde 1722 (Figura 2). Campos & Costa (1980) identificaram quatro tipos de surgências de águas termais na região:

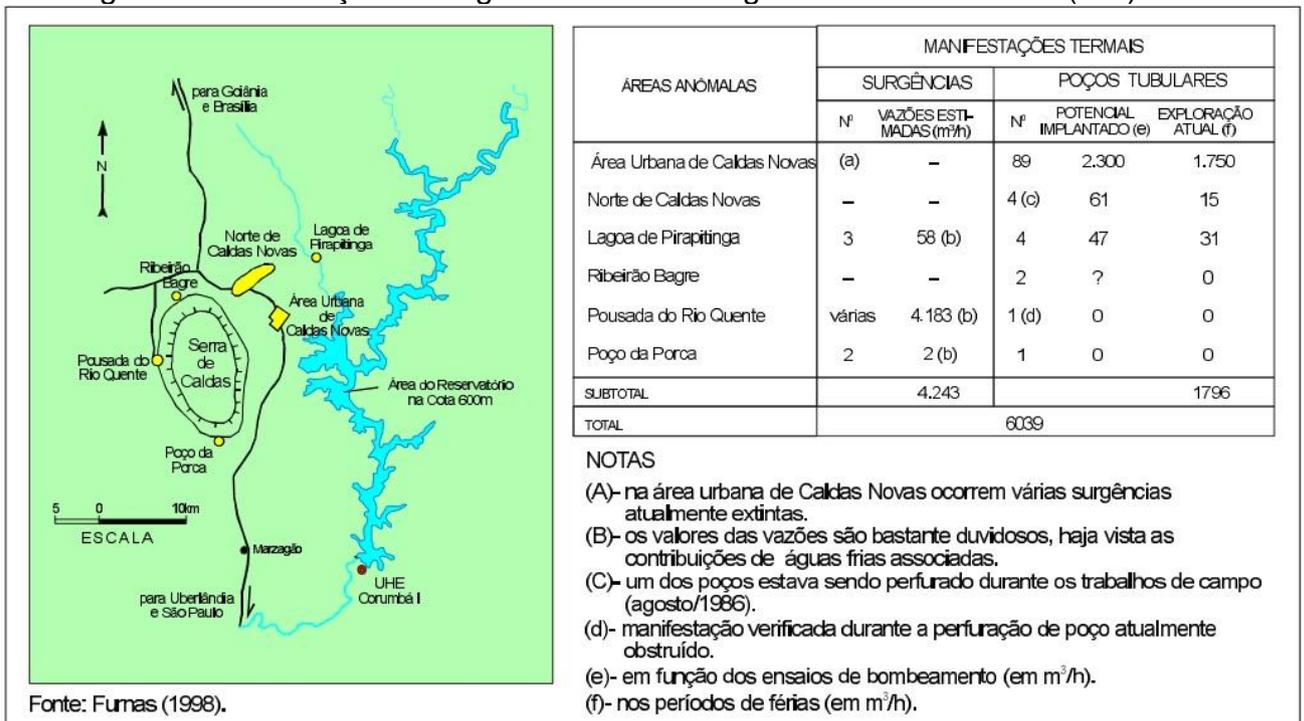
- Fontes no domínio das rochas quartzíticas do Grupo Paranoá;
- Fontes associadas ao pacote metargilito/metassilito do Grupo Paranoá;
- Fontes no domínio dos milonitos e cataclasitos que formam a zona de cisalhamento contracional (empurrão), onde são colocadas as escamas dos metamorfitos do Grupo Araxá sobre os metassedimentos do Grupo Paranoá;
- Fontes ligadas aos micaxistos e quartzitos do Grupo Araxá.

Entretanto, não são apenas os recursos hídricos que são explorados nessa região. Dados de Larcercda Filho et al. (1999) sobre os Recursos Minerais do Estado de Goiás (Figura 3) revelaram que, além das fontes termais, ainda são prospectados em Caldas Novas os seguintes bens minerais:

- Titânio – proveniente de cristais de rutilo, encontrado em aluviões do Ribeirão Pirapitinga, cuja origem está associada aos xistos do Grupo Araxá;
- Manganês – na borda sul da Serra de Caldas Novas;
- Calcário – pequenas lentes no Córrego Bocaina, nas proximidades de Marzagão;

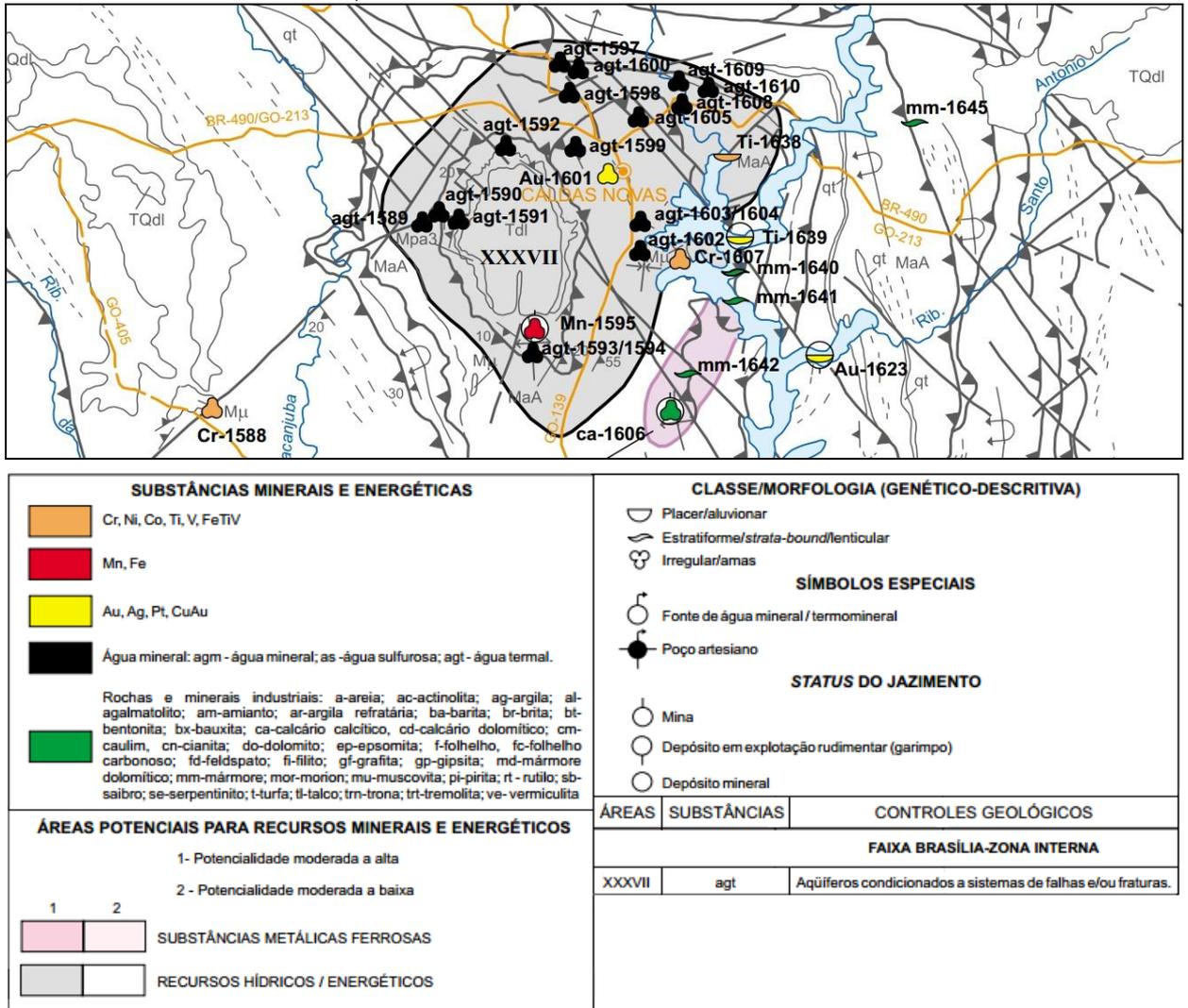
- Cromita – encontrada no Ribeirão Santo Antônio das Lajes, cuja origem remete a corpos encaixados em rochas do Grupo Araxá;
- Ouro – no Ribeirão das Caldas Novas e no Garimpo Boa Vista;
- Mármore – no Rio Corumbá e na Bocaina.
- Diamantes – ocorrem ao longo do rio Corumbá e seus afluentes (Gonzaga & Tompkins, 1991).

Figura 2 - Distribuição das águas termais da região de Caldas Novas (GO).



Fonte: CPRM – <http://www.cprm.gov.br/publique/Geologia/Geologia-Basica/Estado-de-Goiias-399.html>
- Recursos Minerais e Metalogenia.

Figura 3 - Mapa adaptado dos recursos minerais existentes no sudeste do estado de Goiás, com foco na cidade de Caldas Novas.



Fonte: CPRM – <http://www.cprm.gov.br/publique/Geologia/Geologia-Basica/Estado-de-Goiias-399.html>
 - Mapa Recursos Minerais – SE.

3.4 Geologia

Inserida na zona interna da Faixa de Dobramentos Brasília, a região de Caldas Novas constitui um extenso sistema de dobramentos neoproterozóicos, com ocorrências de rochas pertencentes aos Grupos Paranoá e Araxá, e ocorrências subordinadas de conglomerados do Grupo Areado (ANDRADE & ALMEIDA, 2012). Sua geologia caracteriza-se pela superposição tectônica das rochas do Grupo Paranoá pelas rochas do Grupo Araxá, constituindo uma *nappe* (Figura 4). A

combinação de fraturas e antiforres regionais desta área é a grande responsável pelo aquecimento das águas termais da região de Caldas Novas.

O Grupo Paranoá constitui uma sequência psamo-pelito-carbonatada de baixo grau metamórfico com ocorrências isoladas na região de Caldas Novas (ANDRADE & ALMEIDA, 2012 apud DARDENNE, 1978). Este grupo, representado pela Serra de Caldas na região, foi dividido por Campos et al (2009) em quatro unidades litoestratigráficas como (da base para o topo) ortoquartzitos, quartzitos argilosos, metarritmitos e rochas pelito-carbonatadas. Tais rochas estão associadas ao Sistema Aquífero Paranoá, que contém as temperaturas mais elevadas do Complexo Termal de Caldas Novas.

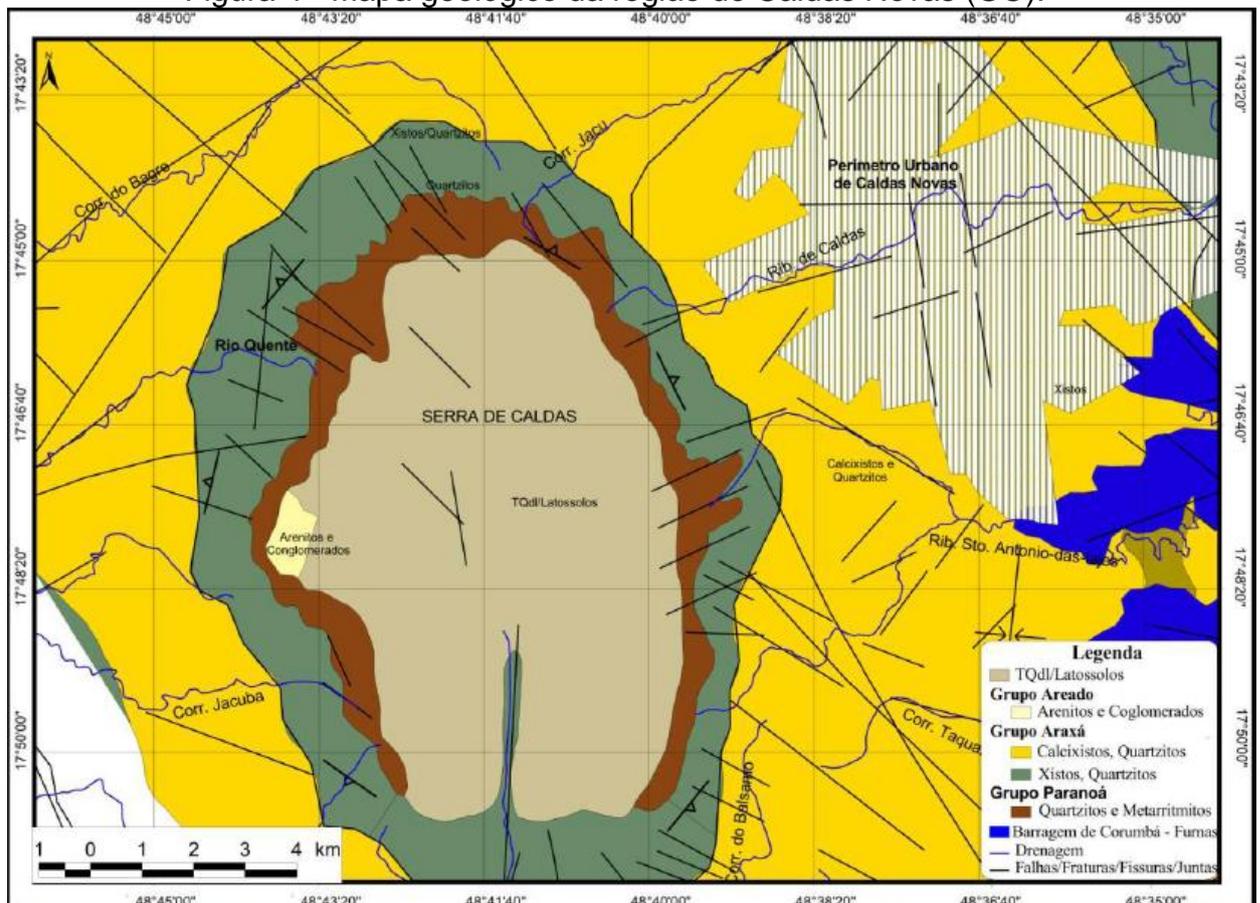
Recobrando as rochas do Grupo Paranoá, ao longo das bordas leste e oeste e no topo da Serra de Caldas, ocorre ainda o Grupo Areado. Tal grupo consiste em uma cobertura detrito-laterítica de idade terciário-quadernário, com natureza arenosa a areno-argilosa e coloração avermelhada que ocorre associada a conglomerados. Esta cobertura tem sua origem ligada ao retrabalhamento de quartzitos basais e metapelitos locais durante o processo de aplainamento e laterização ocorrido durante o ciclo Sul-Americano (HAESBAERT & COSTA, 2000). Apesar da ocorrência escassa, estes sedimentos são de grande importância, pois, marcam a presença da Superfície de Aplainamento Sulamericana na região sudeste de Goiás (CAMPOS et al., 2009).

O Grupo Araxá constitui uma unidade tectono-metamórfica da porção interna da Faixa Brasília, e é representado por diferentes tipos de xistos em fácies xisto verde (muscovita-quartzo-biotita xistos, muscovita-biotita xistos e os biotita-granada-muscovita xistos), que recobrem os sedimentos do Grupo Paranoá constituindo uma *nappe* (CAMPOS et al., 2009). O contato entre os grupos Araxá e Paranoá é marcado por um espesso pacote de brechas tectônicas que podem ser visualizadas somente em perfis litológicos de poços termais (ALMEIDA, 2011). As rochas do Grupo Araxá correspondem às regiões mais planas nas adjacências da Serra de Caldas (Figura 5) e estão relacionadas ao Sistema Aquífero Araxá, o mais explorado na região do complexo termal de Caldas Novas. A Figura 6 mostra a

coluna estratigráfica da região de Caldas Novas, exibindo a superposição tectônica do Grupo Paranoá pelo Grupo Araxá e ocorrências subordinadas de conglomerados atribuídos ao Grupo Areado.

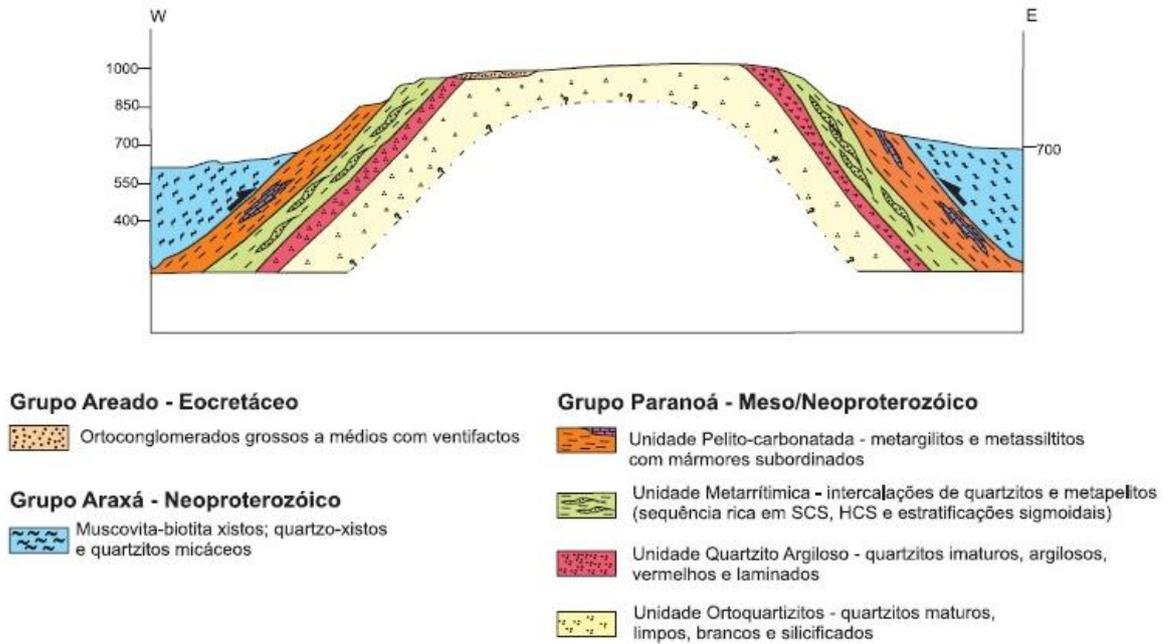
Um mapa de traços de juntas elaborado por Oliveira (1997) permitiu evidenciar a predominância de feições na direção NW, correspondendo ao máximo esforço compressivo de sentido N80E, atuante na região em condições de ruptibilidade. Este evento compressivo induziu o aparecimento de zonas de cisalhamento expressivas, com prováveis aberturas significativas em subsuperfície nas direções EW, resultando em uma condição ideal para a formação de condutos para o fluxo de água subterrânea. Segundo o autor, a análise estatística destes traços de juntas permitiu visualizar áreas de alta frequência de fratura, que favorecem a permeabilidade das rochas, significando áreas importantes na função de recarga de aquíferos.

Figura 4 - Mapa geológico da região de Caldas Novas (GO).



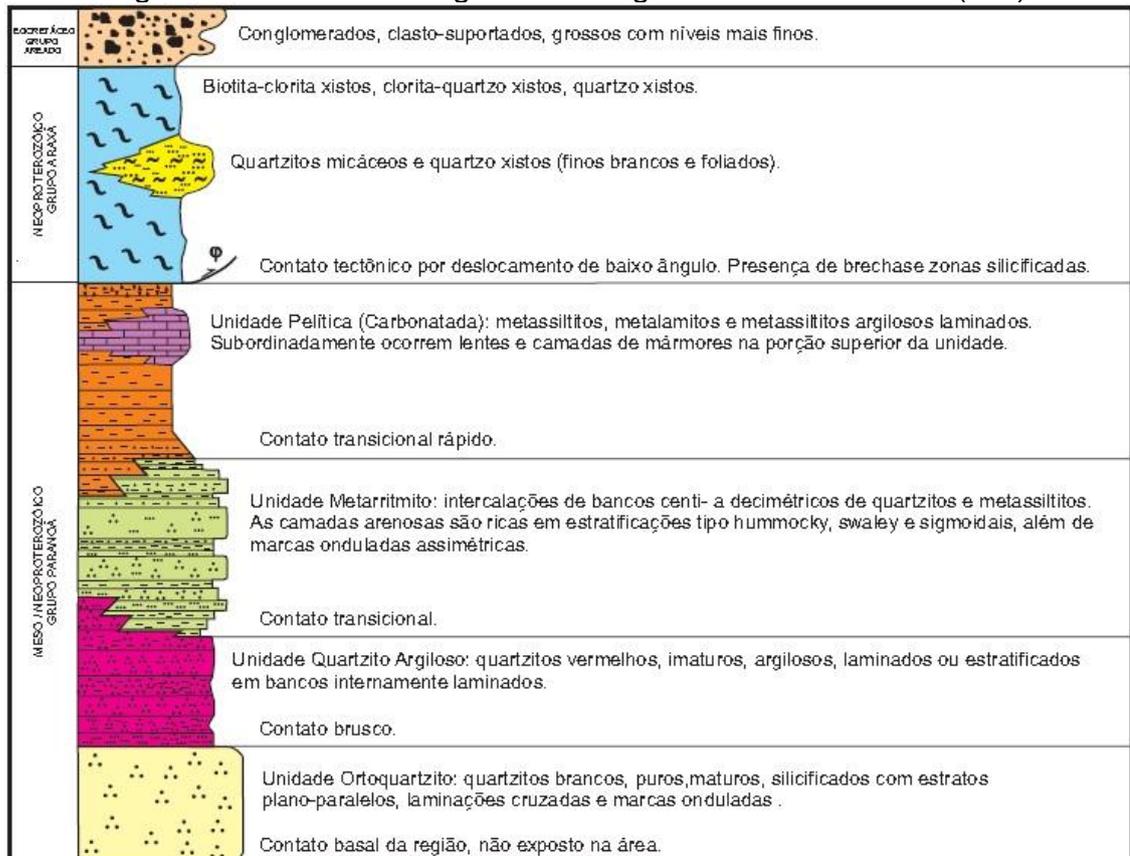
Fonte: Almeida (2011).

Figura 5 - Seção geológica esquemática representando um corte leste-oeste na porção central da Serra de Caldas.



Fonte: Costa et al. (2005).

Figura 6 - Coluna estratigráfica da região de Caldas Novas (GO).



Fonte: Costa et al. (2005).

3.5 Hidrogeologia

O Complexo Hidrotermal de Caldas Novas é conhecido por ser uma das maiores ocorrências de águas quentes sem vinculação com vulcanismo ou outro tipo de magmatismo (CAMPOS et al, 2005). Segundo os autores, seu aquecimento se processa a partir do grau geotérmico, que resulta em um aumento da temperatura conforme aumenta a profundidade. Isto significa que, as águas pluviais da região que se infiltram através do solo e de falhas alcançam profundidades maiores que 1000 metros, podendo atingir temperaturas maiores que 50°C. Quando aquecidas, estas águas migram para a superfície através de um sistema de fraturas que, quando interceptam a superfície, formam nascentes termais.

Estudos hidroquímicos realizados por Campos & Costa (1980) indicaram a baixa presença de boro, arsênio, céσιο e rubídio, sugerindo a ausência de processos hidrotermais através de fluidos oriundos de processos ígneos (ANDRADE et al., 2012). Segundo os autores, dados de 96 km de magnetometria mostraram a inexistência de intrusões magmáticas de natureza básica/ultrabásica ou alcalina sob a Serra de Caldas.

Três grupos de aquíferos foram identificados na região de Caldas Novas, diferenciados a partir de suas características químicas, condições de circulação, temperaturas e tipos litológicos. Tais aquíferos, divididos em Sistema Aquífero Intergranular, Sistema Aquífero Paranoá e Sistema Aquífero Araxá, são interdependentes e estão associados a sistemas de fluxo hidrogeológico local, intermediário e regional. O conjunto pode ser enquadrado como um sistema anisotrópico e artesianos, cuja camada de xisto com menor grau de fraturamento confina os quartzitos com fraturas que podem alcançar mais de 10 cm de abertura (CAMPOS & ALMEIDA, 2012).

Os sistemas aquíferos na região de Caldas Novas apresentam grande variabilidade de parâmetros. Segundo dados obtidos por Campos & Almeida (2012), a condutividade hidráulica varia de 10^{-4} a 10^{-7} m/s, com média de 10^{-5} m/s e a seguinte distribuição estatística: 10^{-4} m/s (18 poços), 10^{-5} m/s (33 poços), 10^{-6} m/s (9

poços) e 10^{-7} m/s (8 poços). A transmissividade varia de 10^{-2} a 10^{-4} m²/s, com ampla predominância dos poços (50 poços) com 10^{-2} m²/s, 11 poços com transmissividade 10^{-3} m²/s e 10 com 10^{-4} m²/s. Já a produtividade pode ser dividida em: poços com vazões maiores que 50 m³/h (17 unidades) e com vazões menores que 50 m³/h (48).

3.5.1 Sistema Aquífero Intergranular

Os aquíferos intergranulares caracterizam-se por suas águas frias (inferiores a 25°C), com temperaturas próximas às médias anuais locais, e pouco mineralizadas. Segundo o Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM) (1998, apud ANDRADE et al., 2012) os poços deste sistema aquífero apresentam temperatura entre 23,7°C e 32,5°C. O tempo de contato entre as águas pluviais e a rocha/solo é muito pequeno, implicando em baixos teores de sais dissolvidos.

O Sistema Aquífero Intergranular de Caldas Novas constitui um conjunto de aquíferos livres com continuidade lateral, ampla extensão e espessura saturada muito variável (CAMPOS et al., 2009). Este sistema de aquíferos funciona como filtro, favorece a recarga dos aquíferos sotopostos e ainda regulariza a vazão de base das drenagens superficiais nos períodos de recessão de precipitações pluviométricas. Tal sistema foi dividido em dois subsistemas denominados P1 e P2 devido às características físicas da cobertura de solo que abrangem.

O subsistema P1 se limita ao platô da Serra de Caldas e é representado pelo regolito dos quartzitos da Unidade Ortoquartzito. A junção entre suas características físicas e o relevo plano com cotas acima de 1000 metros resulta em uma situação de recarga regional muito eficiente. Por apresentar grande condutividade hidráulica (10^{-5} a 10^{-4} m/s), este subsistema é rapidamente drenado, apresentando zona vadosa muito espessa e zona saturada limitada ao topo rochoso. Entretanto, por apresentar nível estático muito profundo e estar integralmente situado no interior de uma área de preservação ambiental (Parque Estadual da Serra de Caldas), este subsistema não é aproveitado para qualquer fim.

O subsistema P2 é composto por cambissolos e solos litólicos da borda da Serra de Caldas e pelos argissolos derivados dos xistos do Grupo Araxá. Seu valor de condutividade hidráulica é inferior ao do subsistema P1, o que associado ao relevo ondulado de grande declividade, limita o volume de recarga por infiltração de águas pluviais. Suas águas são aproveitadas a partir de poços rasos em áreas rurais ou em bairros periféricos de Caldas Novas.

3.5.2. Sistema Aquífero Paranoá

Este sistema é composto por aquíferos fraturados, livres ou confinados, frios ou termais, anisotrópicos e heterogêneos e com extensão lateral controlada pelos grandes lineamentos (CAMPOS et al., 2009). É classificado como livre quando as zonas de fraturas estão associadas com rochas pelito-carbonatadas do Grupo Paranoá, que é o caso do Domo de Caldas; e confinado quando as zonas de fratura são recobertas por rochas xistosas do Grupo Araxá. Campos & Almeida (2012) estimaram o volume de sua reserva hídrica em $180 \times 10^6 \text{ m}^3$.

São considerados como frios quando as águas de fluxo descendem em profundidades inferiores a 400 metros, uma situação normalmente associada às porções do aquífero onde são classificados como aquíferos livres. Quando as condições de fluxo descendem em profundidades maiores que 450 metros, ou quando mantém um fluxo ascendente a partir de fraturas abertas em grandes profundidades, o aquífero será classificado como termal. Segundo Haesbaert & Costa (2000, apud ANDRADE et al., 2012) a temperatura das águas nos poços desse sistema aquífero varia entre 50°C e 58°C.

Tais aquíferos estão relacionados a águas pouco mineralizadas, pois, mesmo em condições termais, os sais dissolvidos alcançam valores pouco superiores aos das águas frias. Os exutórios naturais das águas frias são caracterizados por fontes de fraturas, enquanto que os exutórios das águas termais são representados por fontes de fratura e pelo Rio Quente. Os poços tubulares profundos que captam água na região de Caldas Novas e seu entorno também são classificados como exutórios artificiais do Aquífero Paranoá Termal.

A recarga deste sistema aquífero ocorre principalmente a partir da infiltração na região plana do platô da Serra de Caldas, pela drenagem do Subsistema Intergranular P1, e secundariamente pela infiltração de águas do Subsistema Intergranular P2. Este sistema aquífero apresenta excelentes condições de circulação, condutividade hidráulica e transmissividade. Estes valores altos devem-se ao fato de a região ter sido submetida a esforços neotectônicos relacionados à fase *drift* da evolução sul-atlântica.

3.5.3. Sistema Aquífero Araxá

Este é o aquífero de maior preocupação da gestão do DNPM, devido à sua superexploração por mineradoras na cidade de Caldas Novas (ANDRADE et al, 2012). De acordo com os autores muitos poços com temperaturas inferiores a 28°C são irregularmente explorados em bairros que ainda não contam com abastecimento público de água. Campos & Almeida (2012) estimaram a reserva hídrica deste aquífero em um volume da ordem de $45 \times 10^6 \text{ m}^3$.

O Aquífero Araxá corresponde a um sistema composto por aquíferos fraturados muito heterogêneos, anisotrópicos, livres, frios ou termais, de extensão lateral restrita e controlada pela zona de fraturamento, com profundidades que variam de 100 a 400 metros. Suas águas são bicarbonatadas cálcicas/magnesianas, sendo consideradas as mais mineralizadas da região em termos químicos, em razão da elevada reatividade dos xistos, que apresentam grande concentração de filossilicatos, e da presença constante de carbonatos em zonas de segregação metamórfica (CAMPOS et al., 2009).

Os aquíferos deste sistema considerados como frios são aqueles cujas zonas fraturadas são recarregadas diretamente pela infiltração de águas pluviais a partir do Subsistema Intergranular P2, correspondente às primeiras centenas de metros da coluna de xistos do Grupo Araxá. Por outro lado, o aquífero termal deste sistema é composto pelas zonas fraturadas mais profundas, próximas ao contato tectônico entre os grupos Araxá e Paranoá, e eventualmente pelas zonas mais

abertas em profundidades menores. Sua recarga se dá por fluxo ascendente a partir das águas aquecidas pelo Aquífero Paranoá Termal sotoposto. Segundo os dados de Almeida (2011), as temperaturas das águas deste sistema aquífero variam entre 35°C e 49°C.

As águas do Aquífero Araxá Termal apresentam temperaturas intermediárias entre as águas do Aquífero Paranoá Termal e do Aquífero Araxá Frio. Isto ocorre porque as águas aquecidas do Aquífero Paranoá Termal encontram fraturas abertas nos xistos por onde sobem e se misturam com as águas frias do Aquífero Araxá Frio. A profundidade que separa os aquíferos Araxá termal e frio é muito variável, e se dá em função da abertura das fraturas nos xistos por onde sobem as águas do Aquífero Paranoá Termal, podendo existir, deste modo, poços de água quente com profundidade de poucas centenas de metros e poços de água fria muito profundos.

Os exutórios deste sistema, tanto termal quanto frio, são representados pelas antigas fontes termais de Caldas Novas e região, e pelas fontes frias dispersas pela região de exposição dos xistos. Da mesma forma, poços tubulares na região de Caldas Novas também são considerados como exutórios artificiais deste sistema aquífero.

3.5.4. Padrões de Circulação

Campos et al. (2005) fizeram uma proposta preliminar sobre o padrão de circulação das águas subterrâneas na região de Caldas Novas, onde destacam a importância da Serra de Caldas para este processo. Segundo os autores, é neste setor que se processa o maior volume de recarga das águas quentes, tanto do Aquífero Paranoá quanto do Aquífero Araxá (por mistura). Assim, o modelo de circulação das águas foi representado com base no arcabouço tectônico da serra e nos dados de piezômetros situados na porção central da Serra de Caldas.

Estruturas que apresentam ampla abertura e continuidade vertical seccionam a serra e, sob estas estruturas, ocorre um forte rebaixamento da

superfície potenciométrica, relacionada ao Sistema Aquífero Intergranular P1. Estes trechos rebaixados foram denominados de 'Cones de Depressões Naturais', em vista da eficiente drenagem das águas freáticas pelos sistemas de falhas.

Ao considerar um valor de 30°C por quilômetro para o grau geotérmico, os autores estimaram que as águas mais quentes do Aquífero Paranoá (~ 60°C na superfície) precisariam estar em contato com rochas a profundidades superiores a 1000 metros. Com o auxílio de dados de anomalias *Bouger*, que indicaram um espessamento do Grupo Paranoá, pôde-se verificar que o aquecimento das águas se justificaria pelo contato entre as águas descendentes e as rochas do Grupo Paranoá, com mínimo contato com as rochas do embasamento.

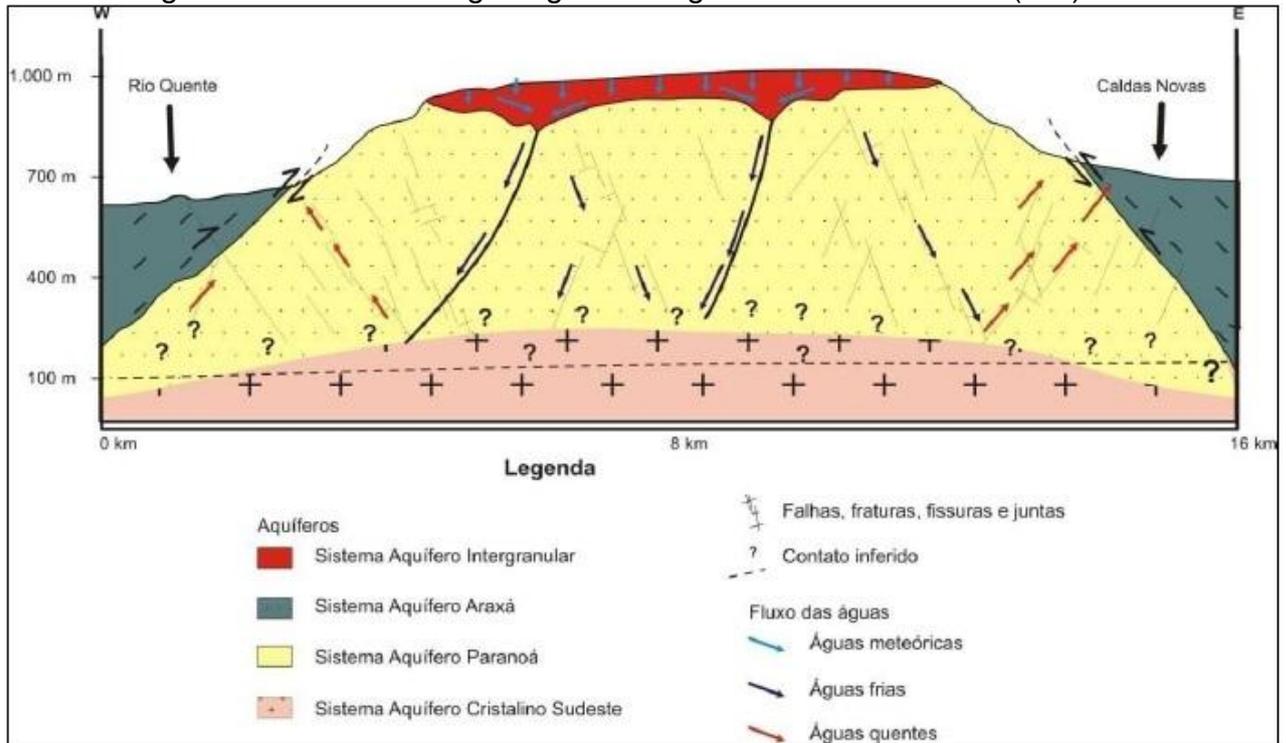
Hipóteses de intrusões magmáticas em subsuperfície foram totalmente descartadas em função da química das águas, as quais caracterizam-se pela baixíssima mineralização. No caso de aquecimento por magmatismo as águas apresentariam, necessariamente, elevados teores de sólidos totais dissolvidos, em diversas formas iônicas (CAMPOS et al., 2005).

A Figura 7 apresenta o modelo hidrogeológico conceitual proposto para a região de Caldas Novas e a Figura 8 ilustra o esquema das possíveis variações de temperatura e as trocas de calor potenciais entre os diferentes reservatórios/aquíferos.

Para Campos & Almeida (2012), os seguintes argumentos favoreceram o modelo ilustrado na Figura 8:

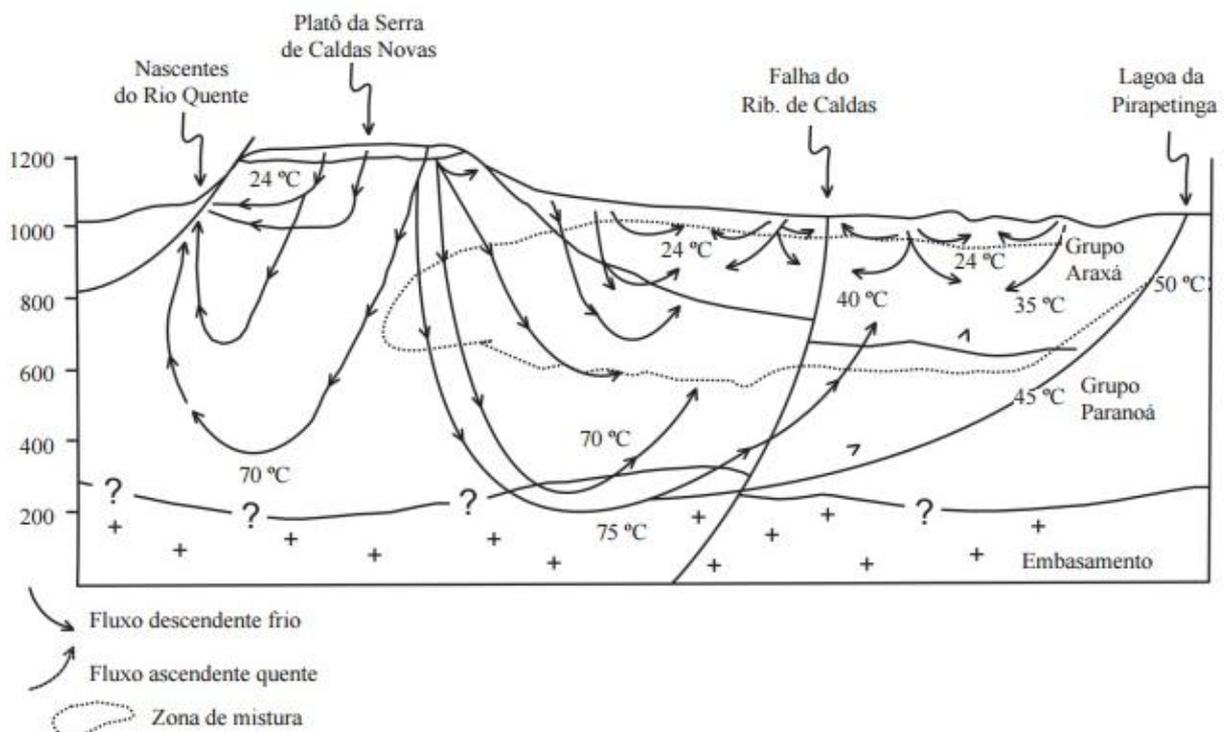
- Variações da composição das águas consistentes com misturas de águas dos sistemas Araxá e Paranoá;
- Hidráulica dos aquíferos coerentes com diferentes graus de fraturamentos dos xistos e dos quartzitos, permitindo a mistura de águas;
- Aumento da idade e temperatura das águas vinculadas a fluxo hidrogeológico regional, de forma que as águas mais antigas e mais quentes são encontradas na região da Lagoa da Pirapitinga (ponto mais distante a leste da Serra de Caldas, com ocorrência de águas termais).

Figura 7 - Modelo hidrogeológico da região de Caldas Novas (GO).



Fonte: Almeida (2011) apud Andrade et al. (2012).

Figura 8 - Ilustração esquemática de variações de temperatura e as trocas de calor potenciais entre os diferentes reservatórios/aquíferos.



Fonte: Campos & Almeida (2012).

3.6 Geomorfologia

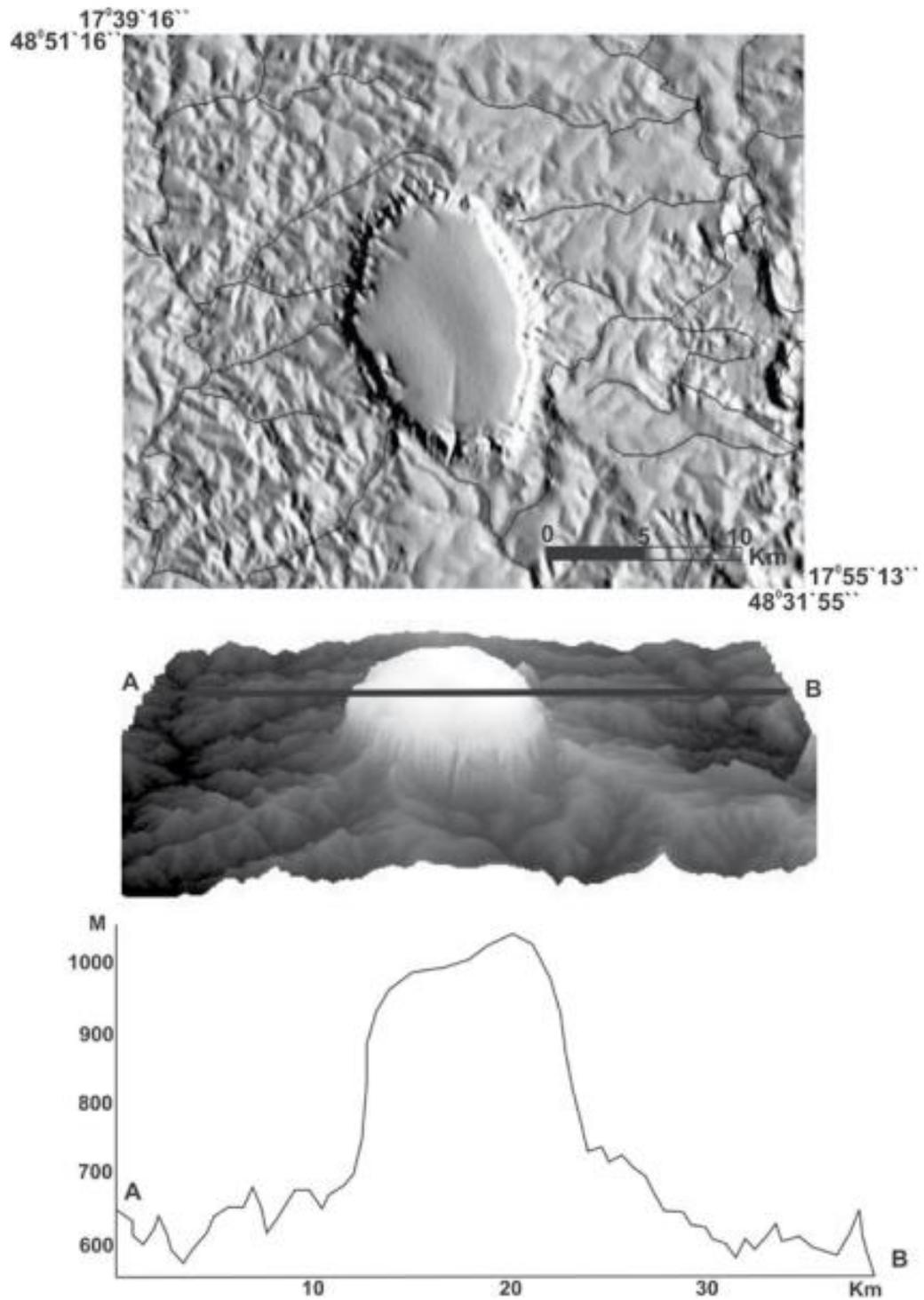
A região que compreende o complexo termal de Caldas Novas está inserida no Planalto Central Goiano, definido como um vasto planalto, compartimentado em níveis topográficos distintos, que especificamente na região de Caldas Novas encontra-se subdividido em Planalto Rebaixado de Goiânia e Planalto do Alto Tocantins-Paranaíba (ALMEIDA, 2011).

De acordo com Haesbaert & Costa (2000) o Planalto Rebaixado de Goiânia compreende a parte mais baixa do relevo e, conseqüentemente, a mais erodida, variando entre 600 e 800 m de altitude e apresentando formas convexas, tabulares e aguçadas. Nos arredores da cidade de Caldas Novas predomina um planalto dissecado com drenagens dendríticas e vales abertos de fundo plano, que está associado às rochas do Grupo Araxá. Por outro lado, o Planalto do Alto Tocantins-Paranaíba está associado às rochas do Grupo Paranoá e constitui as partes mais elevadas do relevo, como chapadas, serras e escarpas, onde está inserida a Serra de Caldas.

A Serra de Caldas comporta-se como um relevo dômico, evidenciado por sua feição fisiográfica/estrutural com morfologia elíptica, dimensões aproximadas de 8x13 km e cotas superiores a 1000 metros (ANDRADE & ALMEIDA, 2012). Latrubesse (2006) define a Serra de Caldas como sendo um pseudo-domo (PSD) gerado por estruturas tectônicas complexas sobre rochas pré-cambrianas, constituindo-se numa mesa relíctica/residual associada a uma Superfície Regional de Aplainamento – SRA (Figura 9).

Para Almeida (1956), a Serra de Caldas é possivelmente o único testemunho isolado do sudeste goiano, mantendo seu formato graças ao volume e à resistência dos quartzitos que a sustentam. De todas as províncias topográficas circunjacentes, a morfologia da Serra de Caldas destaca-se, dentre vários aspectos, pela série de gargantas que preenchem as franjas da serra em seu setor sudeste, onde escarpas de falhas evidenciam uma sucessão de vértebras descarnadas pelo posicionamento de planos verticais (TEIXEIRA et al., 1986).

Figura 9 - Modelos digitais de terreno (SRTM) do pseudo-domo de Caldas Novas e perfil topográfico transversal.



Fonte: Geomorfologia do estado de Goiás e Distrito Federal por Edgardo M. Latrubesse, Thiago Morato de Carvalho. Goiânia, 2006.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Dentre os métodos utilizados neste trabalho estão a análise química, de radônio e urânio em amostras de águas termais, rios e precipitação pluviométrica.

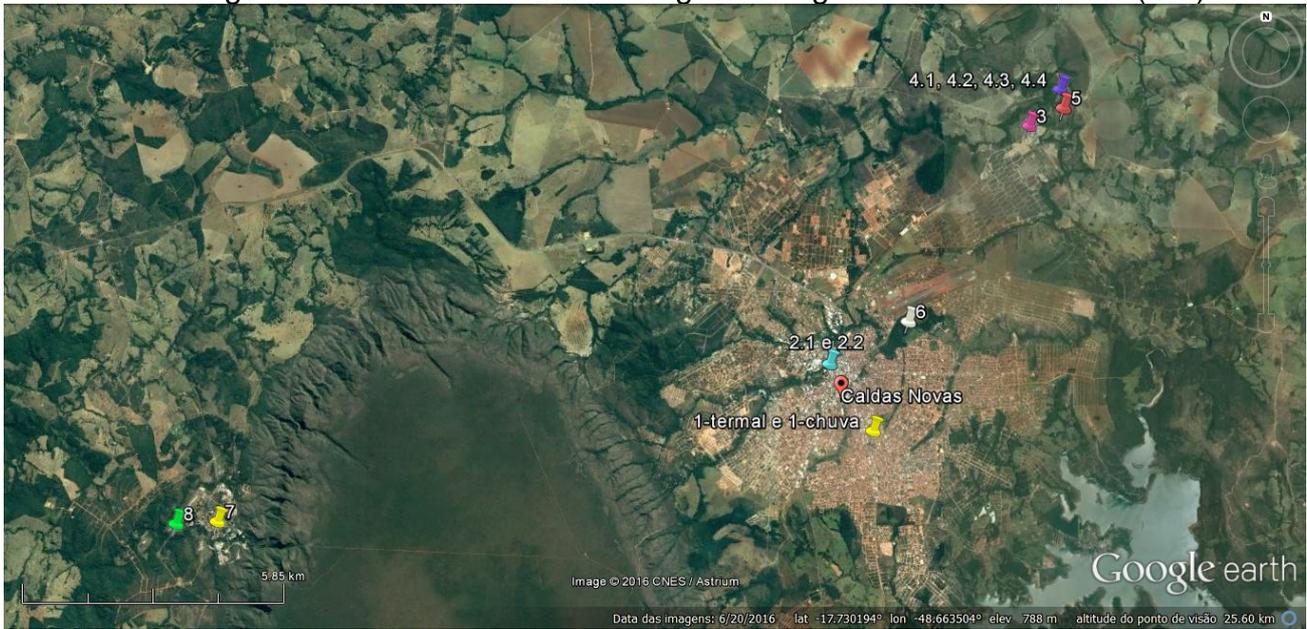
4.1 Atividades de Campo

Durante os dias 27 e 28 de novembro de 2014 foram realizados os trabalhos de campo na cidade de Caldas Novas (GO), que incluíram a coleta de 13 amostras de água (Tabela 1), sendo elas de águas termais, de chuva ou de rios. A coleta foi realizada nos seguintes pontos (Figuras 10 a 16): Pousada Costa Machado, Caldas Thermas Club (CTC), Lagoa Quente Flat Hotel, Parque da Lagoa Quente, Rio Pirapitinga, Fonte Sulfurosa, Camping Esplanada e Rio Quente.

Tabela 1 - Descrição das amostras coletadas na região de Caldas Novas (GO).

| Local | Amostra | Tipo de Água | Data da Amostragem |
|-------------------------|----------|--------------|--------------------|
| Pousada Costa Machado | 1-termal | Subterrânea | 27/11/2014 |
| Pousada Costa Machado | 1-chuva | Chuva | 27/11/2014 |
| CTC Hotel | 2.1 | Subterrânea | 27/11/2014 |
| CTC Hotel | 2.2 | Subterrânea | 27/11/2014 |
| Lagoa Quente Flat Hotel | 3 | Subterrânea | 27/11/2014 |
| Parque da Lagoa Quente | 4.1 | Subterrânea | 27/11/2014 |
| Parque da Lagoa Quente | 4.2 | Subterrânea | 27/11/2014 |
| Parque da Lagoa Quente | 4.3 | Subterrânea | 27/11/2014 |
| Parque da Lagoa Quente | 4.4 | Subterrânea | 27/11/2014 |
| Rio Pirapitinga | 5 | Superficial | 27/11/2014 |
| Fonte Sulfurosa | 6 | Subterrânea | 27/11/2014 |
| Camping Esplanada | 7 | Superficial | 28/11/2014 |
| Rio Quente | 8 | Superficial | 28/11/2014 |

Figura 10 - Pontos de coleta de água na região de Caldas Novas (GO).



Fonte: Google Earth

Figura 11 - Fonte termal natural do Parque da Lagoa Quente e Rio Pirapitinga ao fundo.



Figura 12 - Fonte termal sulfurosa de propriedade do Grupo Rio Quente.



Figura 13 - Coleta de água do Rio Pirapitinga nas imediações do Parque Lagoa Quente.



Figura 14 - Piscina de onde foi coletada a água termal utilizada pelo Lagoa Quente Flat Hotel.



Figura 15 - Fonte termal natural do Parque da Lagoa Quente, e Rio Pirapitinga ao fundo.



Fonte: <http://www.cvc.com.br/destinos/brasil/caldas-novas.aspx>

Figura 16 - Camping Esplanada na cidade de Rio Quente (GO).



No próprio local de coleta foram medidos os seguintes parâmetros nas amostras: temperatura, pH, Eh, condutividade e concentração de oxigênio dissolvido, gás sulfídrico e dióxido de carbono. Isto foi feito porque tais parâmetros se modificam durante o transporte das amostras ao laboratório.

Para medição dos parâmetros pH, Eh, condutividade, oxigênio dissolvido e gás sulfídrico foram utilizados equipamentos portáteis pertencentes ao Laboratório de Isótopos e Hidroquímica (Labidro) do Departamento de Petrologia e Metalogenia do Instituto de Geociências e Ciências Exatas da UNESP de Rio Claro.

A determinação das atividades protônica e eletrônica (pH e Eh) foi feita com auxílio de aparelho portátil da *Digimed*, que pode ser chaveado para as duas funções e possui um conector BNC de entrada para eletrodos combinados. O pH foi medido potenciométricamente por um eletrodo combinado, que possui um eletrodo indicador e um eletrodo de referência, ambos constituídos por uma meia-célula. A meia célula que corresponde ao eletrodo indicador é constituída por um eletrodo de vidro, cuja membrana tem forma de um bulbo e é fabricada a partir de um vidro de

composição controlada que sofre uma modificação superficial da estrutura pelo simples contato com uma solução aquosa, ou seja, é como se a água da solução transformasse a camada externa do vidro, inicialmente dura e compacta, em uma película hidratada do tipo *gel*, extremamente fina, que permitisse a penetração de íons H^+ e, conseqüentemente, gerasse uma voltagem que é função linear do pH (BONOTTO, 2004).

Para medir o potencial redox (Eh), foi utilizado um eletrodo combinado metálico de platina. Segundo Bonotto (2004), através do intercâmbio de elétrons com o sistema redox a medir, o eletrodo recebe uma tensão igual à do potencial eletroquímico do sistema. Pelo fato do intercâmbio de elétrons entre o sistema e o eletrodo só ocorrer livremente em sistemas redox reversíveis, aqueles caracterizados por reação química em solução que resultam, por exemplo, na evolução de um gás ou na formação de um precipitado, são inadequados para uma medição redox. Desse modo, o valor do potencial redox transmitido pelo eletrodo informará apenas sobre o estado de equilíbrio do sistema, ou seja, sobre as proporções relativas das formas oxidadas e reduzidas. Portanto, é necessário corrigir a leitura efetuada na amostra com a medida do potencial de solução contendo um par redox estável e conhecido. Para isso, utiliza-se a solução sugerida por Zobel (1946), que consiste de KCl 0,1M e quantidades equimolares de $K_4Fe(CN)_6$ e $K_3Fe(CN)_6$. Nordstrom (1977) avaliou a relação entre o potencial redox dessa solução e a temperatura, encontrando uma forte dependência linear entre estes parâmetros até cerca de $60^\circ C$, porém, para temperaturas maiores, constatou que uma equação de segunda ordem se ajusta melhor aos dados. Assim, para realizar a medição de Eh em campo foi necessário selecionar a escala de mV no medidor portátil, introduzir o eletrodo de platina em solução de Zobel preparada em laboratório, adicionar o potencial medido ao potencial do eletrodo de referência Ag/AgCl na temperatura da leitura e anotar a diferença entre o Eh medido e o valor esperado, conforme registrado na Tabela 2. Essa diferença deverá ser adicionada, caso o Eh medido for menor que o esperado, ou subtraída, caso o Eh medido for maior que o esperado.

Tabela 2 - Variação dos valores da força eletromotriz (fem) e de Eh de acordo com a temperatura, com destaque para o valor de potencial redox da solução de Zobell a temperatura de 26°C.

| T (°C) | fem (mV) | Eh (mV) | T (°C) | fem (mV) | Eh (mV) |
|--------|----------|---------|--------|----------|---------|
| 0 | 268 | 491 | 50 | 192 | 365 |
| 2 | 265 | 486 | 52 | 189 | 360 |
| 4 | 263 | 481 | 54 | 186 | 354 |
| 6 | 260 | 477 | 56 | 182 | 349 |
| 8 | 257 | 472 | 58 | 179 | 343 |
| 10 | 254 | 467 | 60 | 176 | 338 |
| 12 | 251 | 462 | 62 | 172 | 332 |
| 14 | 248 | 457 | 64 | 169 | 326 |
| 16 | 245 | 453 | 66 | 165 | 321 |
| 18 | 242 | 448 | 68 | 162 | 315 |
| 20 | 239 | 443 | 70 | 159 | 309 |
| 22 | 236 | 438 | 72 | 155 | 304 |
| 24 | 233 | 433 | 74 | 152 | 298 |
| 25 | 232 | 430 | 76 | 148 | 292 |
| 26 | 230 | 428 | 78 | 145 | 286 |
| 28 | 227 | 423 | 80 | 141 | 280 |
| 30 | 224 | 418 | 82 | 138 | 275 |
| 32 | 221 | 416 | 84 | 134 | 269 |
| 34 | 218 | 407 | 86 | 130 | 263 |
| 36 | 215 | 402 | 88 | 127 | 257 |
| 38 | 211 | 397 | 90 | 122 | 251 |
| 40 | 208 | 393 | 92 | 120 | 245 |
| 42 | 205 | 386 | 94 | 116 | 239 |
| 44 | 202 | 381 | 96 | 112 | 233 |
| 46 | 199 | 376 | 98 | 109 | 226 |
| 48 | 195 | 370 | 100 | 105 | 220 |

Fonte: Adaptado de Bonotto (2004).

Entretanto, nas coletas de água em campo, determinou-se que o potencial redox da solução de Zobell a 26,3°C foi 196 mV, o que, de acordo com a Tabela 2, corresponde a um potencial de meia-célula (fem) equivalente a 230 mV. O resultado obtido, ao somá-lo com a fem é 426 mV, que é muito próximo do esperado para o Eh correspondente a 428 mV. Por isto, a diferença foi pequena para ser considerada nos valores obtidos em campo.

Para a determinação do oxigênio dissolvido, foi utilizado o aparelho portátil HANNA (modelo HI 9146), desenvolvido para medições de oxigênio dissolvido e temperatura em águas naturais e de rejeito. A resposta do equipamento pode ser dada em partes por milhão (ppm = mg/L) ou em porcentagem de saturação. Para resultados mais precisos, recomenda-se que o fluxo de água esteja se deslocando a

pelo menos 30 cm/s. Isto garante que o oxigênio depletado na membrana superficial seja constantemente renovado. Nos casos de amostras com significativa quantidade de sais dissolvidos ou em locais de amostragem acima do nível do mar, os valores medidos devem ser corrigidos, levando em consideração o baixo grau de oxigênio dissolvido nessas condições.

A Tabela 3 exibe os fatores de correção empregados que diminuem à medida que a altitude aumenta. Essa diminuição é prevista pela Lei de Halley, que determina que a pressão, numa atmosfera isotérmica, decresce exponencialmente com a altitude, caindo a 37% de seu valor inicial no nível do mar em uma altitude correspondente a 8,4 km, conforme determinado pela equação (Nussenzveig, 1983):

$$h = \frac{Pa}{(\rho a . g)} = \frac{1,013 \times 10^5 \text{ N/m}^2}{1,226 \text{ kg/m}^3 . 9,8 \text{ m/s}^2}$$

Onde:

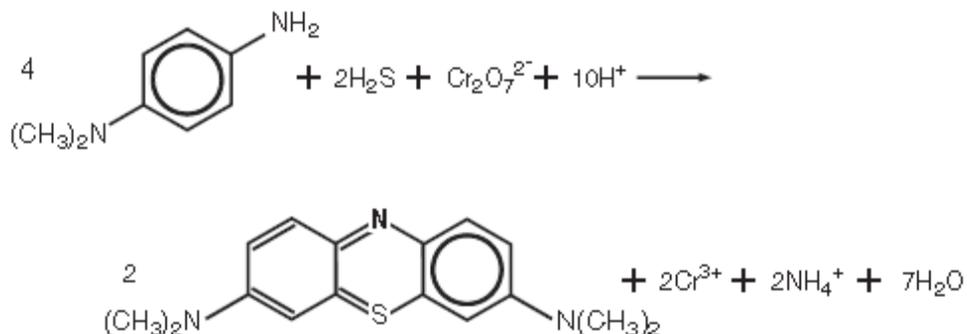
- **h** é a altitude;
- **Pa** é a pressão atmosférica no nível do mar;
- **pa** é a densidade do ar a 15°C no nível do mar;
- **g** é a aceleração da gravidade.

Tabela 3 - Fator de correção da pressão atmosférica de acordo com a altitude.

| Altitude (m) | Pressão (mmHg) | Fator de correção |
|--------------|----------------|-------------------|
| 0 | 760 | 1,00 |
| 165 | 745 | 0,98 |
| 333 | 730 | 0,96 |
| 514 | 714 | 0,94 |
| 693 | 699 | 0,92 |
| 873 | 684 | 0,90 |
| 1.036 | 669 | 0,88 |
| 1.244 | 654 | 0,86 |
| 1.450 | 638 | 0,84 |
| 1.647 | 623 | 0,82 |
| 1.849 | 608 | 0,80 |
| 2.056 | 593 | 0,78 |
| 2.268 | 578 | 0,76 |
| 2.501 | 562 | 0,74 |
| 2.725 | 547 | 0,72 |
| 2.955 | 532 | 0,70 |
| 3.192 | 517 | 0,68 |
| 3.436 | 502 | 0,66 |

Fonte: Bonotto (2004).

Para a determinação do teor de sulfetos (S^{2-}) nas águas coletadas, foi utilizado o espectrofotômetro HACH. O método utilizado foi o do azul de metileno, onde o sulfeto presente na amostra, em contato com cloreto férrico e com oxalato de N-N-dimetil-p-fenileno-diamina, produz azul de metileno conforme a reação abaixo (CETESB, 1978). A intensidade da cor é proporcional à concentração de S^{2-} na amostra.



O teor de dióxido de carbono (CO_2) dissolvido foi avaliado pelo método da titulação descrito por Bonotto (2014), usando um volume de 25 mL de água para cada amostra. Este volume foi inserido em um frasco erlenmeyer limpo onde se

adicionou um sachê com solução indicadora de fenoftaleína (5g/L). A solução foi suavemente misturada e em seguida uma bureta de 25 mL foi preenchida até a marca do zero com solução 0,0227 N NaOH. A amostra preparada foi titulada, enquanto o frasco era levemente agitado, até que uma coloração rósea se formasse e persistisse por 30 segundos. A reação do NaOH com CO₂ (na forma de ácido carbônico) ocorreu em duas etapas, primeiro uma reação de ácido carbônico para bicarbonato e em seguida para carbonato. Como a conversão de CO₂ para bicarbonato se completa num pH 8,3, a fenoftaleína foi usada como um indicador de cor para a titulação. O CO₂ dissolvido (mg/L) foi calculado ao se multiplicar o volume (mL) utilizado na titulação pelo fator 40 (volume da amostra = 25 mL; limite de detecção = 4 mg/L). Quando a coloração rósea é instantaneamente formada ao se adicionar o sachê de fenoftaleína, o teor de CO₂ corresponde a 0 mg/L, não sendo necessária a titulação para mudança de cor.

4.2 Análises Químicas

A análise química das águas termais coletadas foi feita nas dependências do Labidro e do Laboratório de Geoquímica, ambos do Departamento de Petrologia e Metalogenia do Instituto de Geociências e Ciências Exatas da UNESP de Rio Claro. As análises consistiram nas seguintes espécies químicas: Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺; Mn²⁺; Fe²⁺; Fe Total, Cl⁻; F⁻; SO₄²⁻; NO₃⁻; PO₄³⁻; CO₃²⁻, HCO₃⁻, SiO₂ e Tanino/Lignina.

4.2.1. Análises no Laboratório de Geoquímica

As determinações de Na⁺ e K⁺ foram feitas por Espectrometria de Absorção Atômica de Chama (FAAS – *flame atomic absorption spectrometry*), enquanto que as análises de Mg²⁺, Ca²⁺, Fe Total e Mn²⁺ foram feitas por Espectrometria de Emissão Atômica com Fonte de Plasma de Argônio Indutivo (ICP-AES). Tais análises se baseiam no livro “*Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*”, 19 edição, 1995, e estão disponíveis para consulta no Anexo A. O

químico responsável pelas análises foi o Dr. Adilson Roberto Fontanetti – CRQ 04113187.

4.2.2. Análises pelo Espectrofotômetro Hach

As análises químicas de Fe^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} , SiO_2 e Tanino/Lignina foram feitas com o auxílio do espectrofotômetro Hach (modelo DR/2000), um instrumento mono-feixe, controlado por microprocessador, usado para testes colorimétricos em laboratório ou em campo. Este instrumento é capaz de realizar mais de 120 medições colorimétricas diferentes, permitindo ainda calibrações para métodos introduzidos pelo usuário.

O espectrofotômetro Hach apresenta os resultados dos testes exibidos em porcentagem de transmitância, absorbância ou concentração. O aparelho conta ainda com um temporizador incorporado para monitoração dos tempos de reação específicos requeridos nos procedimentos de teste. Seu manual também fornece procedimentos passo a passo ilustrados para realização de todos os métodos introduzidos em fábrica.

Os testes colorimétricos com calibrações pré-programadas possuem quatro fases gerais: ajuste do espectrofotômetro, preparação da amostra, zeragem do instrumento e medição da amostra preparada. O ajuste do espectrofotômetro usando um programa Hach está limitado à seleção do número do programa, do comprimento de onda e da forma química (por exemplo, P, PO_4^{3-} , P_2O_5). Nem sempre a seleção de uma forma química é uma opção, sendo assim, o rótulo da tampa e cada procedimento irá informar sobre quais programas possuem formas alternativas.

A preparação das amostras consiste na adição do conteúdo de um reagente pré-medido descansado em 25 mL da amostra. É importante respeitar o período de espera especificado no procedimento do teste em particular para estar certo de que a cor, em razão da reação do reagente com a substância sendo

medida, se desenvolva plenamente. Alguns procedimentos também fornecem um limite de tempo máximo após o qual a cor pode começar a desvanecer.

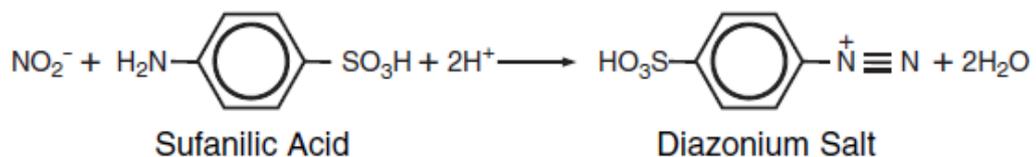
4.2.2.1. Nitrato (NO_3^-)

Para obter os valores de nitrato contidos nas amostras de água coletadas, foi executado o método 8039 do manual HACH – *Water Analysis Handbook*, que calcula o valor de NO_3^- através do método de redução do cádmio. Na reação química envolvida neste teste, o cádmio metálico é usado para reduzir nitratos (NO_3^-) em íons nitritos (NO_2^-) [reação 1], que irão reagir com ácido sulfanílico ($\text{C}_6\text{H}_7\text{NO}_3\text{S}$) para formar um sal de diazônio intermediário [reação 2] que, quando combinado com ácido gentísico ($\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_4$) [reação 3] irá formar um componente de cor âmbar, cuja intensidade é diretamente proporcional à concentração de nitrato na amostra.

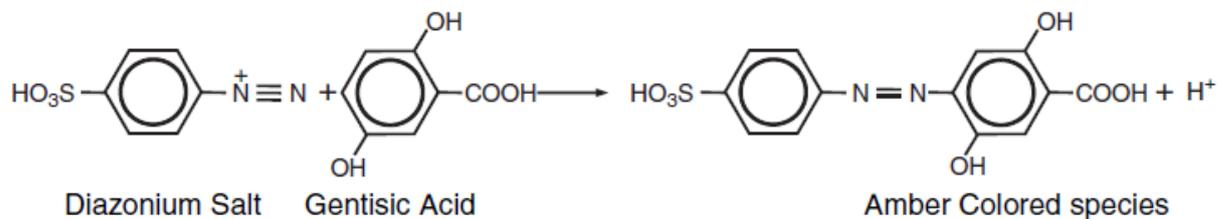
Reação 1:



Reação 2:



Reação 3:



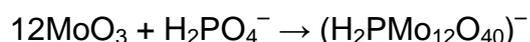
Ao ligar o HACH DR/2000, é preciso digitar o código do componente químico a ser medido, equivalente a 355 para nitratos e nitrogênio. Em seguida, é preciso ajustar o valor do comprimento de onda até que o número 500 nm apareça no visor. Para fazer a medição de nitratos, um frasco de 25 mL, próprio para uso do

HACH DR/2000, deve ser completado até a marca branca com uma amostra da água coletada em campo. Em seguida, o conteúdo de um NitraVer 5, sachê que contém o reagente do nitrato em pó, deve ser despejado no frasco da amostra e agitado durante um minuto para estimular a reação química. Passado um minuto, o mesmo frasco deve descansar durante 5 minutos para que a reação ocorra por completo. Após este tempo de descanso, outro frasco contendo 25 mL da mesma amostra coletada em campo, o “branco”, deve ser colocado no compartimento de leitura para que o aparelho memorize uma solução cujo valor equivale a 0.0 mg/L NO₃—N. Terminada a leitura da solução em branco, a solução contendo o reagente NitraVer 5 deve ser colocada no leitor do espectrofotômetro para que seja calculado o valor de nitrato presente na amostra de água coletada em campo.

4.2.2.2. Fosfato (PO₄³⁻)

A única forma de se determinar um fosfato diretamente é através de um ortofosfato; as outras formas requerem um pré-tratamento para conversão em ortofosfato, para depois serem analisadas. Quando nenhum pré-tratamento é utilizado, as análises de fosfatos determinam o chamado fósforo reativo. Fósforo reativo é uma medida de ortofosfato, uma pequena fração de fosfato condensado que pode ter sido hidrolisada durante o teste (HACH, 2005).

Para obter os valores de fosfatos contidos nas amostras de água coletadas, foi executado o método 8048 do manual HACH – *Water Analysis Handbook*, que calcula o valor de PO₄³⁻ através do método de reação com ácido ascórbico. Os primeiros passos deste teste envolvem a reação de ortofosfatos com molibdato em solução ácida, que forma um complexo fosfomolibdato de cor amarelada conforme a reação abaixo:



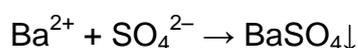
O complexo fosfomolibdato é então reduzido pelo ácido ascórbico, formando um componente de cor azul característica.

Ao ligar o HACH DR/2000, é preciso digitar o código do componente químico a ser medido, equivalente a 490 para o fósforo. Em seguida, é preciso ajustar o valor do comprimento de onda até que o número 890 nm apareça no visor. Para fazer a medição de fosfatos, um frasco de 25 mL, próprio para uso do HACH DR/2000, deve ser completado até a marca branca com uma amostra da água coletada. Em seguida, o conteúdo de um PhosVer 3, sachê que contém o reagente do fosfato em pó, deve ser despejado no frasco da amostra e agitado. Uma reação de dois minutos irá começar e, passado este tempo, outro frasco contendo 25 mL da mesma amostra coletada em campo, o “branco”, deve ser colocado no compartimento de leitura para que o aparelho memorize uma solução cujo valor equivale a 0.0 mg/L PO_4^{3-} . Terminada a leitura da solução em branco, a solução contendo o reagente PhosVer 3 deve ser colocada no leitor do espectrofotômetro para que seja calculado o valor de fosfatos presentes na amostra de água.

4.2.2.3. Sulfato (SO_4^{2-})

Para obter os valores de sulfatos contidos nas amostras de água coletadas, foi executado o método 8051 do manual HACH – *Water Analysis Handbook*, que calcula o valor de SO_4^{2-} através do método de reação com cloreto de bário. O procedimento para determinação de sulfatos consiste na adição de um sachê de SulfaVer 4 à amostra coletada em campo, que irá formar um precipitado branco leitoso caso o sulfato esteja presente. A intensidade da turbidez formada será proporcional à quantidade de sulfato presente.

O sulfato é determinado por sua quantitativa precipitação junto do cloreto de bário conforme a reação abaixo. Graças à turbidez formada pelo sulfato de bário ser proporcional à quantidade de sulfato na amostra, a leitura fotométrica torna-se mais precisa.



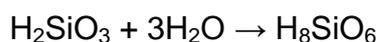
Ao ligar o HACH DR/2000, é preciso digitar o código do componente químico a ser medido, equivalente a 680 para sulfatos. Em seguida, é preciso

ajustar o valor do comprimento de onda até que o número 420 nm apareça no visor. Para fazer a medição de sulfatos, um frasco de 25 mL, próprio para uso do HACH DR/2000, deve ser completado até a marca branca com uma amostra da água coletada. Em seguida, o conteúdo de um SulfaVer 4, sachê que contém o reagente do sulfato em pó, deve ser despejado no frasco da amostra e agitado. Uma reação de cinco minutos irá começar, de modo que o frasco não deve sofrer perturbações durante este período. Passado este tempo, outro frasco contendo 25 mL da mesma amostra coletada em campo, o “branco”, deve ser colocado no compartimento de leitura para que o aparelho memorize uma solução cujo valor equivale a 0.0 mg/L SO_4^{2-} . Terminada a leitura do branco, a solução contendo o reagente SulfaVer 4 deve ser colocada no leitor do espectrofotômetro para que seja calculado o valor de sulfatos presentes na amostra de água.

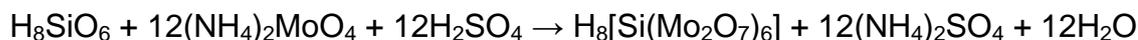
4.2.2.4. Sílica (SiO_2)

Procedimentos analíticos para sílica incluem o método de Silicomolibdato para medidas de alto alcance, e o método Azul Heteropoli para medidas de baixo alcance. O método do Silicomolibdato envolve a reação de um íon molibdato com sílica e fosfato, sob condições ácidas, formando uma coloração amarela. Ácido cítrico é adicionado para destruir o complexo ácido fosfomolibdico. Para grandes quantidades de sílica, a cor amarela resultante é intensa o bastante para ser lida diretamente. Para pequenas concentrações, o ácido amino-naftol sulfônico atua como agente redutor para converter a cor amarela fraca em uma cor azul heteropoli escura. A cor formada é diretamente proporcional à quantidade de sílica presente na amostra original; uma medição colorimétrica desta intensidade fornece meios precisos de se determinar a concentração de sílica. Algumas formas de sílica (geralmente poliméricas) não reagem com o molibdato de amônio e precisam ser digeridas com bicarbonato de sódio para serem convertidas em uma forma reativa.

O ácido silícico reage com água e hidrata da seguinte forma:



Este ácido silícico hidratado reage com molibdato em presença de ácidos para formar o ácido silicomolíbico.

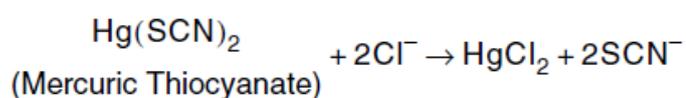


Este ácido silicomolíbico é então reduzido para um tom azul (heteropoli) pelo ácido amino-naftol sulfônico para pequenas concentrações.

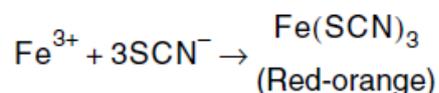
4.2.2.5. Cloreto (Cl⁻)

Para obter os valores de cloretos contidos nas amostras de água coletadas, foi executado o método 8113 do manual HACH – *Water Analysis Handbook*, que calcula o valor de Cl⁻ através do método de reação com tiocianato de mercúrio. A determinação colorimétrica do cloreto mediante o método de tiocianato de mercúrio envolve a reação do cloreto em uma amostra com o tiocianato de mercúrio, produzindo cloreto de mercúrio e íons tiocianatos livres [reação 1]. Na presença de Fe³⁺, os íons livres de tiocianato formam o tiocianato férrico, um componente fortemente colorido a depender da proporção de cloretos na amostra [reação 2].

Reação 1:



Reação 2:

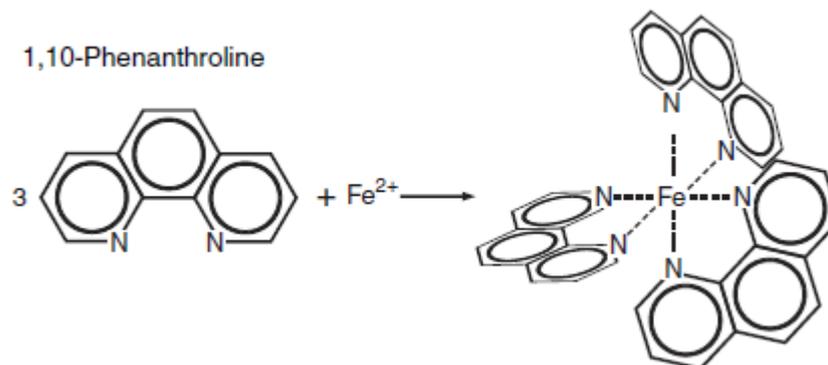


Ao ligar o HACH DR/2000, é preciso digitar o código do componente químico a ser medido, equivalente a 70 para cloretos. Em seguida, é ajustado o valor do comprimento de onda até que o número 455 nm apareça no visor. Para fazer a medição de cloretos, um frasco de 25 mL, próprio para uso do HACH DR/2000, deve ser completado até a marca branca com uma amostra da água

coletada em campo e outro frasco deve ser completado com 25 mL de água deionizada (branco). Ambos os frascos são então pipetados com 2 mL de tiocianato de mercúrio e, em seguida, agitados. Em sequência, deve-se pipetar 1 mL de solução de íon férrico em ambos os frascos, onde uma coloração alaranjada irá se formar caso o cloreto esteja presente. Uma reação de 2 minutos irá começar e passado este tempo deve-se posicionar o branco no compartimento de leitura do espectrofotômetro para que o aparelho memorize uma solução cujo valor equivale a 0.0 mg/L Cl^- . Terminada a leitura do branco, a solução contendo a água coletada deve ser colocada no leitor do espectrofotômetro para que seja calculado o valor de Cl^- presente na amostra.

4.2.2.6. Ferro ferroso (Fe^{2+})

Para as reações de Fe^{2+} foi utilizado o método 8146 do manual *Water Analysis Handbook*, denominado método da 1,10-Fenantrolina. A 1,10-Fenantrolina, contida nos sachês de reagente de ferro ferroso, reage com o Fe^{2+} e forma uma coloração alaranjada característica, conforme a reação abaixo. A intensidade da cor está diretamente ligada à quantidade de Fe^{2+} na amostra.



Ao ligar o HACH DR/2000, é preciso digitar o código do componente químico a ser medido, equivalente a 255 para ferro ferroso. Em seguida, é preciso ajustar o valor do comprimento de onda até que o número 510 nm apareça no visor. Para fazer a medição de ferro ferroso, um frasco de 25 mL, próprio para uso do HACH DR/2000, deve ser completado até a marca branca com uma amostra da água coletada. Em seguida, o sachê que contém o reagente do ferro ferroso deve

ser despejado no frasco da amostra e agitado. Uma reação de 3 minutos irá começar. Passado este tempo, outro frasco contendo 25 mL da mesma amostra coletada em campo, denominado blank ou branco, deve ser colocado no compartimento de leitura para que o aparelho memorize uma solução cujo valor equivale a 0.0 mg/L Fe^{2+} . Terminada a leitura do branco, a solução contendo o reagente do ferro ferroso deve ser colocada no leitor do espectrofotômetro para que seja calculado o valor de Fe^{2+} presente na amostra.

Segundo o manual HACH, os seguintes elementos podem causar interferências nas análises de Fe^{2+} :

- O excesso de ferro pode inibir o desenvolvimento total da coloração laranja, sendo necessário por vezes diluir a amostra caso haja suspeita da validade do resultado obtido;
- O cobre pode interferir formando uma coloração amarela, azul ou violeta. Se houver suspeita da interferência de cobre na amostra deve-se adicionar 0,1g de RoVer Rust Remover antes de adicionar o reagente de ferro ferroso na amostra;
- Certas quantidades de cálcio (>10.000 mg/L), cloreto (>185.000 mg/L) e magnésio (>100.000 mg/L) podem interferir na reação quando presentes na amostra.

4.2.2.7. Tanino/Lignina

Para se determinar as concentrações de tanino e lignina nas amostras de água coletadas foi utilizado o método 8193 do manual *Water Analysis Handbook*, no qual é utilizado o método da Tirosina. Este teste mede todos os componentes aromáticos hidroxilados, incluindo tanino, lignina, fenóis e cresóis. O método produz uma coloração azulada proporcional à quantidade dos componentes presentes na amostra. Os resultados são dados em mg/L de ácido tânico.

Ao ligar o HACH DR/2000, é preciso digitar o código do componente químico a ser medido, equivalente a 720 para tanino/lignina. Em seguida, é preciso ajustar o valor do comprimento de onda até que o número 700 nm apareça no visor.

Para fazer a medição de tanino/lignina, um frasco de 25 mL, próprio para uso do HACH DR/2000, deve ser completado até a marca branca com água deionizada e outro frasco com 25 mL da amostra de água coletada. Em seguida, deve-se pipetar 0,5 mL do reagente TanniVer 3 em cada frasco e agitá-los. Em sequência, deve-se pipetar 5 mL de uma solução de carbonato de sódio em cada frasco e agitá-los novamente (uma coloração azul irá aparecer caso o tanino e/ou a lignina estiverem presentes). Uma reação de 25 minutos irá começar e, passado este tempo, o frasco contendo o 'branco', deve ser colocado no compartimento de leitura para que o aparelho memorize uma solução cujo valor equivale a 0.0 mg/L de ácido tânico. Terminada a leitura do "branco", a solução contendo o reagente TanniVer 3 deve ser colocada no leitor do espectrofotômetro para que seja calculado o valor de tanino/lignina presente na amostra de água coletada em campo.

Por vezes, algumas substâncias podem causar interferências nos resultados destas análises. O ferro ferroso causa interferência neste teste, onde 2 mg/L desse constituinte produz uma coloração equivalente a 1 mg/L de ácido tânico. Para eliminar esta interferência, é necessário adicionar 0,2 g de pirofosfato de sódio à amostra antes de se iniciar o teste. Os sulfitos também podem causar interferências que, por sua vez, são eliminadas ao se adicionar 1 mL de formaldeído à amostra antes do teste.

4.2.3. Análises de Carbonatos e Bicarbonatos

O método usado para determinar a presença de carbonatos e bicarbonatos nas águas foi a titulação com ácidos. Para este procedimento, é necessário usar um "branco" com água destilada e fervida e uma alíquota da amostra contendo de 0,005 a 0,04 miliequivalentes (Meq), que deverá ser colocada em um béquer apropriado com um papel branco ao fundo para observar as mudanças de cor. Acrescenta-se 1 gota de fenolftaleína (1% em etanol 60%) e, se a solução ficar vermelha, titula-se com ácido sulfúrico (0,01N), gota a gota até a cor desaparecer (anota-se a leitura –y). A seguir, deve-se acrescentar 2 gotas de alaranjado de metila (0,01% em água) e continuar a titulação até a primeira mudança para laranja (anota-se a leitura –x). As leituras que foram anotadas irão substituir as incógnitas nas fórmulas a seguir,

para que seja possível calcular o resultado final da concentração de carbonatos e bicarbonatos em água.

$$\begin{aligned}\text{Meq/lit de CO}_3^{2-} &= (2y \cdot N_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot 1000) / \text{vol. titulado} \\ \text{Meq/lit de HCO}_3^- &= [(x-2y) \cdot N_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot 1000] / \text{vol. titulado}\end{aligned}$$

4.2.4. Análises com eletrodo sensível a fluoreto

Existem várias técnicas utilizadas para a determinação de fluoreto, tanto espectrométricas quanto potenciométricas, sendo a mais empregada esta última, também adotada neste trabalho. Foi utilizado o eletrodo seletivo de fluoretos (Orion cat. nº 94-09), o eletrodo de referência de junção simples (Orion cat. nº 90-01) e um analisador de íons para medidas de potencial.

A potenciometria se baseia na determinação de concentrações e atividades de espécies iônicas em solução, mediante diferenças de potencial entre dois eletrodos (um de referência e um indicador) imersos em uma solução (PERUZZO & CANTO, 2002). O eletrodo indicador desenvolve um potencial elétrico proporcional ao logaritmo da atividade de uma espécie iônica, mesmo na presença de outros íons. Para obter o potencial do eletrodo indicador é preciso combiná-lo com o eletrodo de referência, o que gera uma pilha cuja força eletromotriz pode ser medida. Esta técnica é uma aplicação direta da equação de Nernst, exibida a seguir, onde se mede os potenciais dos eletrodos não polarizados em condições nulas de corrente elétrica, permitindo quantificar limites muito baixos do analito.

$$E = E_0 - RT/nF \cdot \ln a_{\text{red}}/a_{\text{ox}}$$

Onde:

E = potencial observado;

E₀ = potencial padrão;

R = constante geral dos gases (8,31 J/K.mol);

T = temperatura (Kelvin);

n = número de elétrons envolvidos (modificação no número de oxidação das espécies químicas) ou número de elétrons recebidos pelo agente oxidante ou cedidos pelo agente redutor;

F = constante de Faraday ($9,65 \times 10^4$ J/V.mol);

a_{ox} = atividade do estado oxidado do eletrodo;

a_{red} = atividade do estado reduzido do eletrodo.

A metodologia adotada foi descrita por Tonetto & Bonotto (1999). Antes de se começar as análises o eletrodo de referência foi preenchido com a solução Orion cat. nº 900001, através de um orifício de preenchimento localizado na parte superior do eletrodo. Com o auxílio do conta-gotas da tampa do frasco, a solução preencheu a câmara até a marca de uma polegada acima do nível esperado para a amostra. Após serem lavados com água deionizada e secos com um pano limpo e macio, os eletrodos foram conectados nas entradas do analisador de íons. O eletrodo indicador geralmente é colocado no polo positivo do voltímetro enquanto que o eletrodo de referência, que deve ter um potencial conhecido, é geralmente colocado no polo negativo do voltímetro. Assim, as medições são interpretadas da seguinte maneira:

$$\Delta E_{\text{lido}} = E_{\text{indicador}} - E_{\text{referência}}$$

Uma curva de calibração para fluoretos foi feita com três padrões de concentração conhecida (0,02; 0,2 e 2 ppm), os dois primeiros preparados por meio da diluição do padrão da Orion cat. nº 040907, nas proporções 1:100 e 1:10. A curva de calibração é importante para garantir uma resposta adequada do eletrodo.

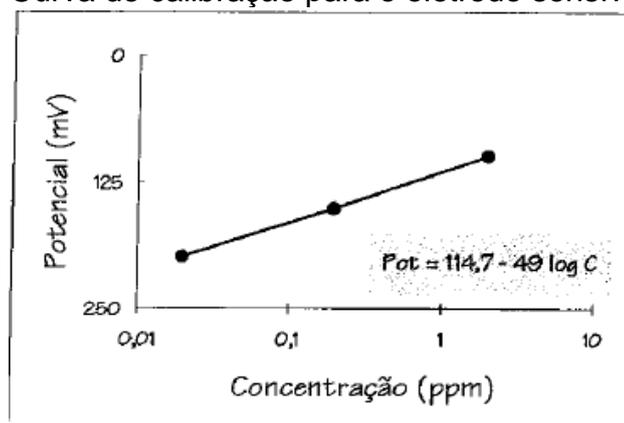
Para esta determinação é necessário utilizar a solução TISAB (Total Ionic Strength Adjustment Buffer), um tampão que aumenta a força iônica da solução, mascarando os interferentes na solução contendo o analito e aumentando a precisão da leitura (CARVALHO, 2015). A preparação da solução consiste em colocar 500 mL de água deionizada em um béquer de 1000 mL e acrescentar 57 mL de ácido acético glacial, 58g de cloreto de sódio e 4g de ácido tetracético dinitrilo ciclohexileno (CDTA), este que é um tampão ajustador de força iônica utilizado para

que a solução padrão e as amostras apresentassem forças iônicas comparáveis. Quando tudo for dissolvido, adiciona-se NaOH (5M) até que o pH se situe entre 5 e 5,5. A solução é então resfriada e, num balão aferido, eleva-se o volume para 1000 mL com água deionizada.

Para as leituras, preparam-se os padrões de acordo com as diluições descritas anteriormente. Em seguida, toma-se separadamente 50 mL de cada um e acrescentam-se 50 mL da solução *Total Ionic Strength Adjustment Buffer* (TISAB), procedendo da mesma maneira para as amostras (50 mL de amostra + 50 mL de TISAB). Os eletrodos são então mergulhados em cada padrão (começando pelo de menor concentração, depois o de média e por último o mais concentrado) e anota-se o potencial correspondente. A curva de calibração é então construída com os valores de concentração no eixo logarítmico e os valores de potencial no eixo linear (Figura 17).

Para as medidas nas amostras, procede-se a lavagem e secagem dos eletrodos entre cada leitura, anota-se o potencial correspondente e toma-se na curva de calibração o valor de concentração. Para algumas amostras é possível encontrar concentrações maiores que o limite estabelecido pela curva construída, porém, quando isto ocorrer deve-se diluir a amostra, em seguida, tomar 50 mL da amostra diluída + 50 ml de TISAB e efetuar novamente a leitura. Em sequência, toma-se a concentração na curva de calibração e calcula-se a concentração da amostra de acordo com a diluição efetuada.

Figura 17 - Curva de calibração para o eletrodo sensível a fluoreto.



Fonte: Tonetto & Bonotto (1999).

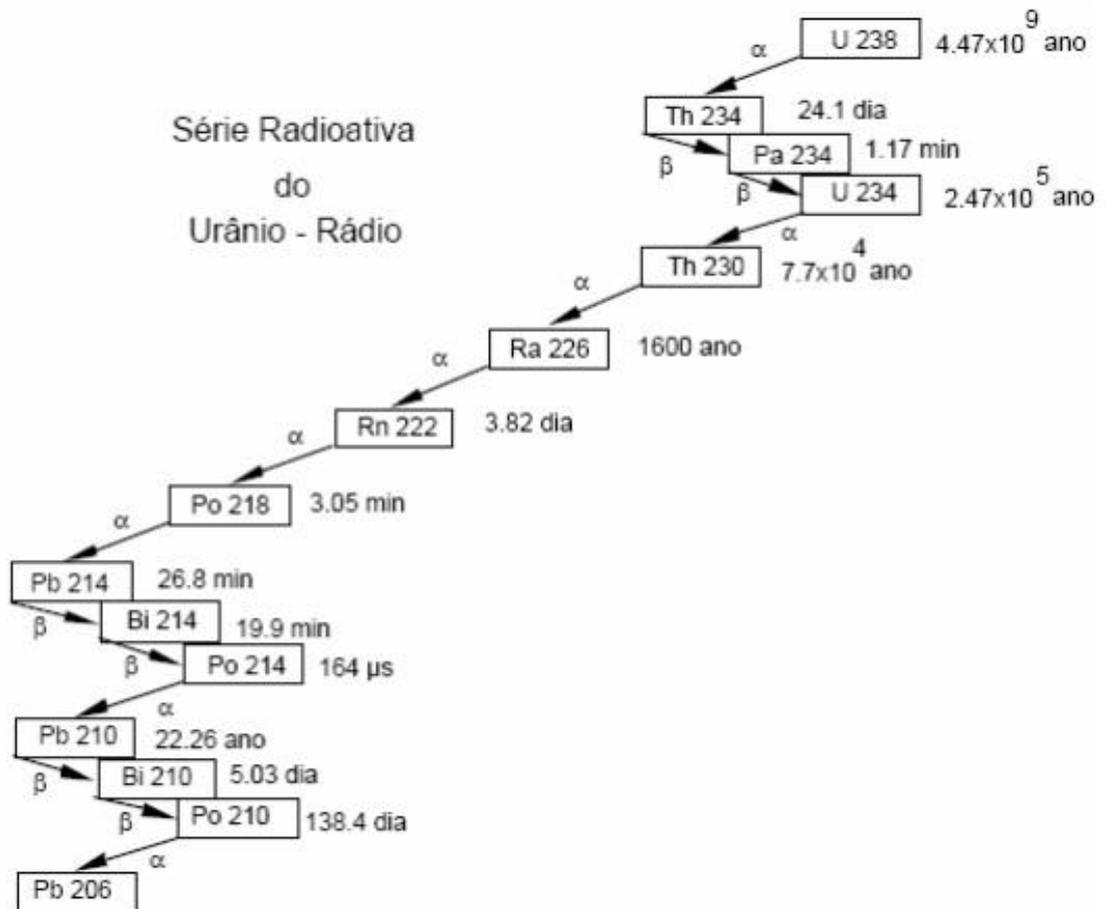
4.3 Análise Isotópica de Radônio (^{222}Rn)

A análise de radônio dissolvido foi feita através do método da Espectrometria Alfa, com o auxílio do AlphaGUARD – Professional Radon Monitor, um equipamento da empresa Genitron, pertencente ao Laboratório de Isótopos e Hidroquímica (Labidro) do Departamento de Petrologia e Metalogenia do Instituto de Geociências e Ciências Exatas da UNESP de Rio Claro. A espectrometria alfa é uma técnica que quantifica o desequilíbrio radioativo de determinado elemento, tendo em vista que diversos radioisótopos pertencentes às três séries naturais de decaimento são emissores alfa (SANTOS, 2001).

O nuclídeo ^{222}Rn é um emissor alfa, da série radioativa natural do ^{238}U (Figura 18), que aparece como produto gasoso do decaimento do ^{226}Ra . Possui um período de meia vida de 3,82 dias e, juntamente com seus produtos de decaimento, é responsável por mais da metade da radiação natural a que estamos expostos (GENITRON, 2000).

As partículas alfa emitidas pelo radônio são altamente ionizantes, porém possuem pouco poder de penetração, de modo que a energia gerada não é capaz de atravessar a pele humana. Entretanto, seu gás, ao ser inalado, pode ficar retido nos pulmões por se desintegrar para partículas sólidas que depositam toda sua energia, ocasionando lesões ou patologias de gravidade diversa e constituindo a segunda causa de câncer pulmonar nos EUA, perdendo apenas para o cigarro, de acordo com estudos da USEPA (BINSS et al., 1998, apud ARTUR, et al. 2013).

O AlphaGUARD fornece medições simultâneas de temperatura, umidade relativa do ar, pressão e emanção do gás radônio no ar, em Bq/m^3 . Pode ser empregado no monitoramento de radônio em minas subterrâneas, solo, água ou ao ar livre, sendo capaz de registrar concentrações de 2 Bq/m^3 a $2.000.000 \text{ Bq/m}^3$. Este aparelho utiliza um espectrômetro alfa constituído por uma câmara de ionização de pulso otimizado, onde o gás é difundido em uma câmara cilíndrica com filtro de fibra de vidro que retém todos os produtos de decaimento do radônio (ARTUR et al., 2013).

Figura 18 - Série de decaimento do ^{238}U .

Fonte: Santos (2008).

O aparelho AlphaGUARD possui uma extensão que permite a determinação confiável de radônio em águas, denominada AquaKIT. Trata-se de uma série de acessórios, em sua maioria vidrarias, que medem diretamente o radônio gasoso em amostras aquosas. O sistema conta também com um dispositivo denominado AlphaPUMP, compreendendo uma bomba responsável por bombear o ^{222}Rn para o interior da câmara de ionização.

A análise de radônio nas águas se inicia com a injeção de 100 mL da amostra no recipiente de emanção. Em seguida, liga-se o aparelho a uma taxa de fluxo (Flow Rate) de 0,03 L/minuto. Para cada amostra, são necessários 30 minutos de medição, sendo que nos 10 primeiros minutos se faz a sucção através da bomba do AlphaPUMP e, nos 20 minutos restantes a bomba permanece desligada para realizar a leitura do decaimento da atividade do radônio (BARBOSA, 2013). Assim

que a leitura do teor de radônio é feita, cada amostra de água é retirada e o aparelho passa por uma limpeza com carvão ativado. Este processo permite que todo o radônio seja removido do sistema do AlphaGUARD, a fim de se evitar a contaminação das amostras subsequentes.

A concentração de radônio nas águas pode ser então determinada pela equação a seguir, que envolve alguns parâmetros do ambiente no momento da medição, tais como temperatura e coeficiente de distribuição do radônio (K), este correlato à temperatura (CORRÊA et al., 2009).

$$C_{\text{water}} = \{C_{\text{air}} \cdot [(V_{\text{system}} - V_{\text{sample}})/V_{\text{sample}} + K] - C_{\text{bg}}\} / 1000$$

Onde:

- C_{water} é a concentração de radônio na amostra (Bq/L);
- C_{air} é a concentração (Bq/m³) de radônio no ar do sistema após o radônio ser liberado da água;
- C_{bg} é a concentração de radônio antes de começarem as medições (background);
- V_{system} é o volume total (mL) do sistema;
- V_{sample} é o volume de água da amostra (mL);
- K é o coeficiente de distribuição do radônio entre a fase líquida e o ar, também conhecido como coeficiente de Ostwald, que é calculado em função da temperatura através da seguinte equação:

$$K = 0,105 + 0,405 \cdot e^{-0,502 \cdot T(^{\circ}\text{C})}$$

É necessário ainda realizar a correção da concentração de radônio de acordo com a equação a seguir que leva em conta o decaimento que sofre no período entre a coleta e análise da amostra de água.

$$C_{(t)} = C_0 \cdot e^{-\lambda \cdot t}$$

Onde:

- $C_{(t)}$ é denominado de valor real, ou seja, é a concentração de radônio na amostra quando coletada no tempo t (Bq/L);
- C_0 é denominado de valor medido, ou seja, é a concentração de radônio na amostra que foi determinada pelo aparelho (Bq/L);
- e é o número de Euler, cujo valor equivale a 2,71828;
- λ é a constante de decaimento do ^{222}Rn ;
- t é o tempo decorrido entre a amostragem e a análise em minutos.

4.3.1. Solubilidade do radônio nas águas

Em um sistema fechado, a solubilidade do radônio nas águas pode ser obtida através do borbulhamento direto ou da difusão lenta do gás radônio dissolvido na água, sendo determinada no equilíbrio entre as fases líquida e gasosa. A solubilidade do radônio é dependente da temperatura e decresce aproximadamente 3% a cada °C (Figura 19). O declínio dos valores de solubilidade com o aumento da temperatura é esperado para solutos hidrofóbicos. A solubilidade do radônio, que é mais que o dobro da solubilidade do xenônio, é comparada com a de outros gases inertes na Tabela 4. A solubilidade do radônio em diferentes líquidos consta na Tabela 5 e a Figura 20 ilustra o sistema empregado nas análises.

Tabela 4 - Propriedades de gases inertes em água.

| Elemento | He | Ne | Ar | Kr | Xe | Rn |
|---|------|------|------|------|------|-------|
| Solubilidade em água (H ₂ O), mM (5°C, 101.325 Pa) | 0.41 | 0.53 | 2.11 | 4.20 | 8.21 | 18.83 |

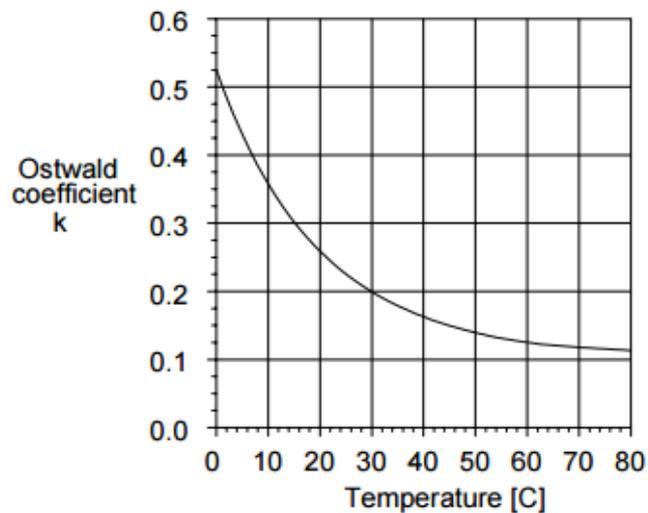
Fonte: Adaptado de Reantragoon (2009).

Tabela 5 - Solubilidade do radônio em vários líquidos à pressão atmosférica e diferentes temperaturas.

| Solvente | Coeficiente de solubilidade (à pressão atmosférica) | | | | |
|----------------|---|------|-------|------|------|
| | - 18°C | 0°C | 18°C | 20°C | 37°C |
| Água | - | 0,51 | 0,29 | 0,25 | 0,17 |
| Acetona | 10,8 | 7,99 | 6,30 | - | - |
| Benzeno | - | - | 12,82 | - | - |
| Clorofórmio | 28,5 | 20,5 | 15,10 | - | - |
| Álcool Etílico | 11,4 | 8,28 | 6,17 | - | - |
| Hexano | 35,2 | 23,4 | 16,6 | - | - |
| Tolueno | 27,0 | 18,4 | 13,2 | - | - |

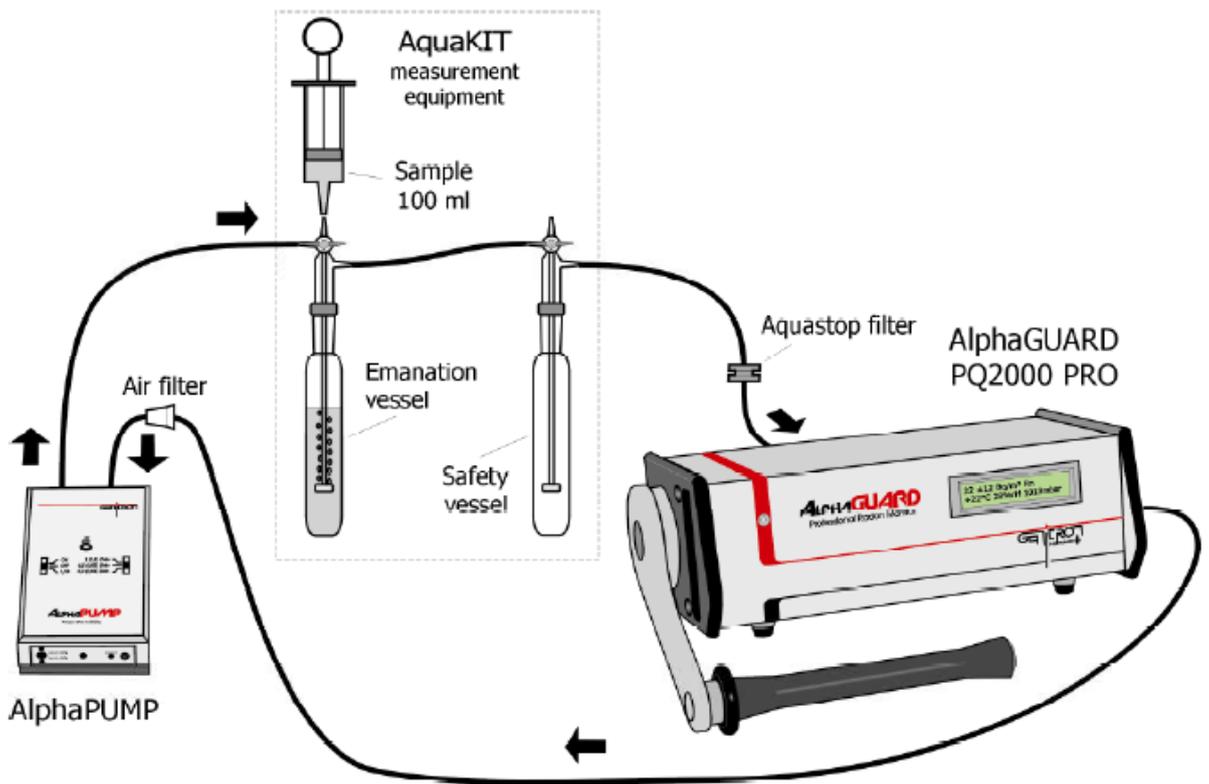
Fonte: Adaptado de Sampa (1979).

Figura 19 - Solubilidade do radônio na água (coeficiente de Ostwald) em função da temperatura.



Fonte: Surbeck (1996).

Figura 20 - Esquema do sistema AlphaGUARD PQ 2000 PRO acoplado ao AquaKIT e ao AlphaPUMP.



Fonte: Manual do AlphaGUARD (GENITRON, 2000).

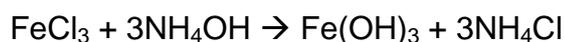
4.4 Análise isotópica de urânio

As análises isotópicas de urânio (^{238}U e ^{234}U) foram realizadas nas dependências do Labidro do Departamento de Petrologia e Metalogenia do Instituto de Geociências e Ciências Exatas da UNESP de Rio Claro, e seguiram o método descrito por Bonotto (2004), apresentado a seguir.

A técnica utilizada para caracterizar os isótopos de urânio nas amostras coletadas foi a Espectometria Alfa, que emprega fontes delgadas para se evitar absorção de partículas alfa pela camada depositada. Assim, as amostras foram submetidas a várias etapas de separação de elementos interferentes até que fosse feita a preparação de discos de aço inoxidável contendo o urânio extraído.

As amostras de água foram recolhidas em frascos de polietileno, inicialmente enxaguados com solução 1:1 de ácido clorídrico e água destilada, lavados com água destilada e secos. Cada frasco foi devidamente numerado e pesado antes da coleta, e enxaguado com a água a ser coletada durante a amostragem.

O processo se inicia com a filtragem das águas coletadas em uma membrana Millipore de 0,45 μm , sendo definido o urânio “solúvel” como aquele presente na fase líquida após passar por este filtro. Em seguida, acidificou-se o filtrado com HCl concentrado (8M) até um pH = 2,0 a fim de evitar a precipitação de Fe^{3+} no recipiente. A seguir, foram adicionados cloreto férrico e um traçador radioativo artificial às amostras, no caso ^{232}U . Feito isso, elevou-se o pH das amostras com hidróxido de amônio até 7 ou 8, com o intuito de fazer o hidróxido férrico precipitar de acordo com a seguinte reação:



O hidróxido férrico floclula rapidamente de uma solução supersaturada e “arrasta” consigo o urânio em sua precipitação. Isto ocorre porque os oxi-hidróxidos férricos possuem uma carga superficial líquida positiva e, assim, uma capacidade

catiônica de absorção. A ligação química do UO_2^{2+} e $\text{UO}_2(\text{OH})^+$ ocorreria, portanto, através do oxigênio e dos grupos hidroxilas.

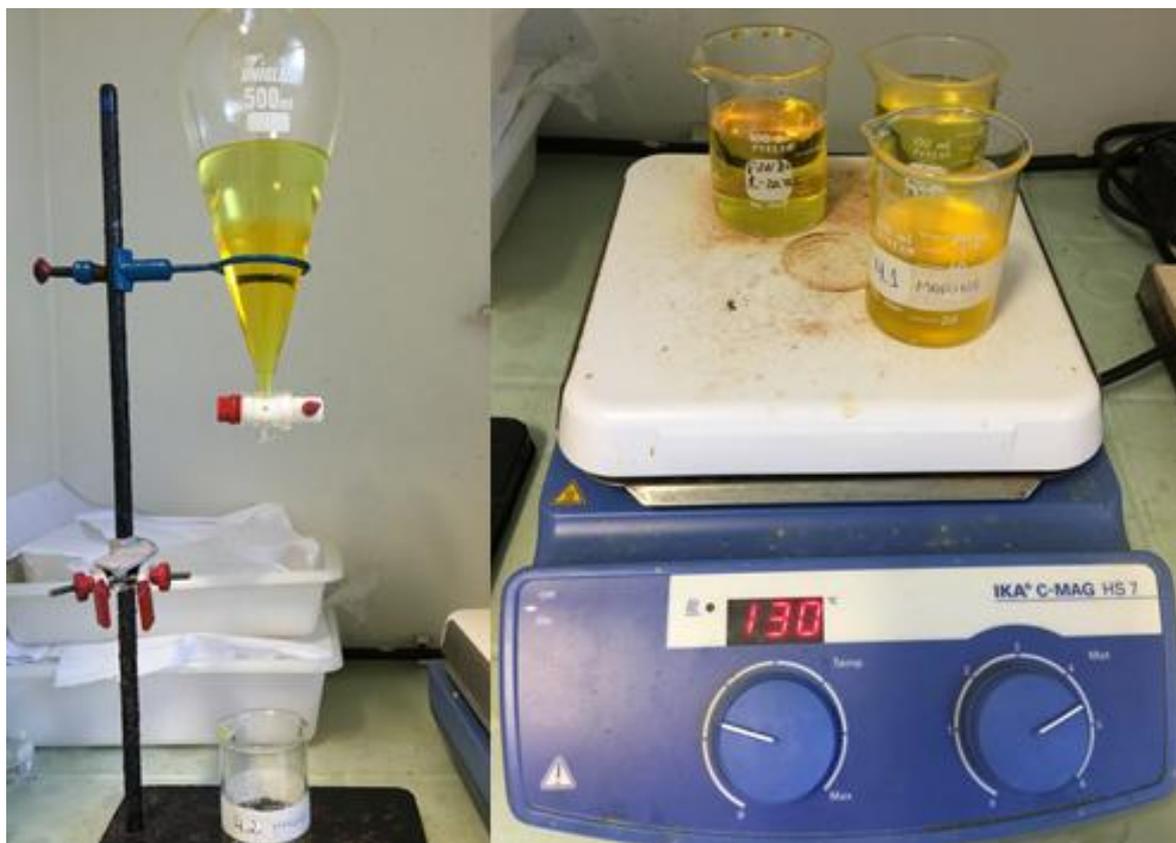
As amostras coletadas tinham o volume de aproximadamente 15 litros, e foi necessário aguardar um período de 48 a 72 horas para que o precipitado assentasse. Após a recuperação do precipitado por centrifugação (Figura 21), efetuou-se a sua dissolução em HCl (8M), condição que propicia a formação do cloreto de uranila.

Figura 21 - Amostras de água dispostas na centrífuga para a recuperação do precipitado e a dissolução deste precipitado com HCl (8M), respectivamente.



O Fe^{3+} adicionado à amostra foi separado do urânio através de extração com solvente orgânico, adicionado em quantidade igual à do volume de solução existente. A extração foi efetuada em funil de separação (Figura 22), onde o solvente entra em contato com a fase inorgânica e o ferro transfere-se para a fase orgânica após vigorosa agitação. O método empregado para esta separação envolveu a extração do ferro diluído em HCl (8M) com éter (di)isopropílico.

Figura 22 - Extração do ferro com solvente orgânico (éter etílico), onde o ferro passa da solução ácida para o éter e evaporação da camada ácida contendo urânio, respectivamente.

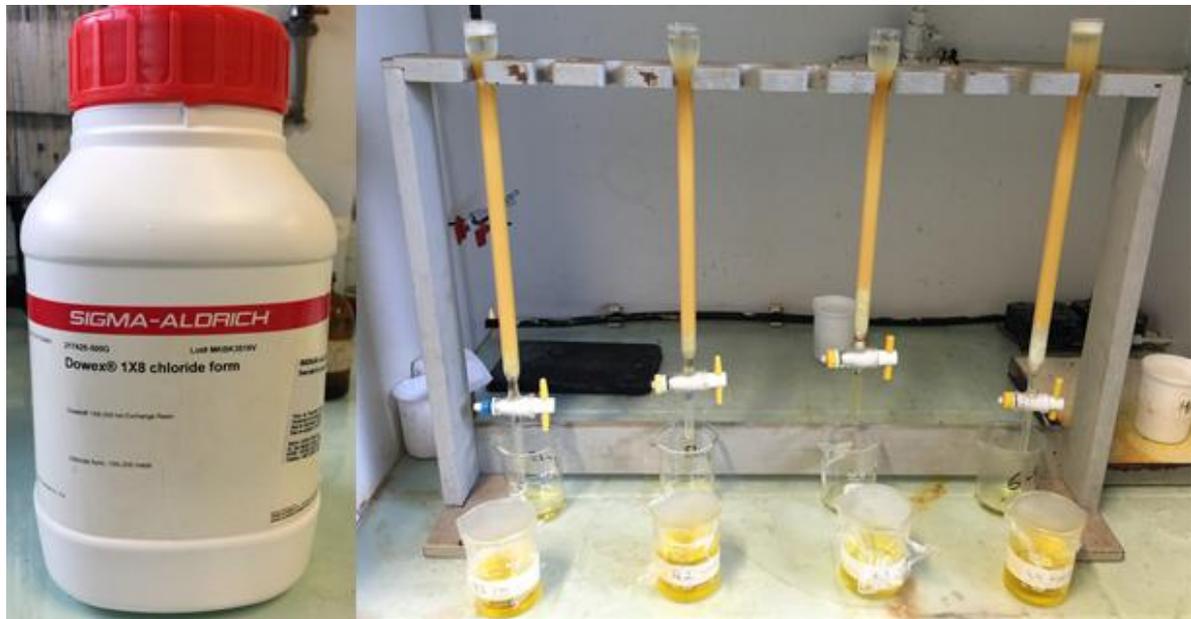


A camada ácida contendo o urânio foi evaporada até secagem e dissolvida em HCl (8M), permanecendo o urânio na forma dos íons complexos $(\text{UO}_2\text{Cl}_4)^{2-}$ e $(\text{UO}_2\text{Cl}_3)^-$, e o ferro residual na forma de íons FeCl_4^- . Para separar o urânio do tório e de outros elementos, efetuou-se a passagem da solução ácida em resina de troca iônica.

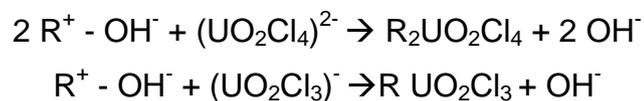
Para se obter uma resina trocadora de ânions, devem ser introduzidos grupos funcionais de caráter básico numa matriz polímera. A primeira etapa consiste em efetuar uma reação do copolímero de estireno-divinilbenzeno com éter clorometílico para a formação de um produto intermediário. Realiza-se uma reação entre esse produto e aminas (bases orgânicas derivadas da molécula de NH_3 pela substituição parcial ou total de dos átomos de H por radicais monovalentes derivados de hidrocarbonetos).

A resina empregada nas análises deste estudo é denominada Dowex 1-X8, da *Sigma Aldrich* (Figura 23). Sua capacidade de troca é de 1,4 mEq/mL com porosidade variando de 100 a 200 mesh. Sua coluna tem diâmetro de 12mm e comporta um volume de até 20mL. A taxa de fluxo de uma solução nesta coluna é de aproximadamente 0,1 cm/min ou 20 gotas/min (THOMAZINI et al, 2015).

Figura 23 - Resina Dowex 1-X8 e sua inserção em colunas.



Na etapa de passagem em resina de troca iônica, o urânio está na forma dos íons complexos $(\text{UO}_2\text{Cl}_4)^{2-}$ e $(\text{UO}_2\text{Cl}_3)^-$ numa solução de HCl (8M). Quando se passa a solução através da coluna contendo resina previamente acidificada com HCl 8M, a seguinte reação de troca aniônica ocorre com os íons complexos de cloreto de uranila:



A resina acidificada com HCl 8M retém também o Fe^{3+} que está na forma dos íons complexos FeCl_4^- , mas deixa passar os elementos alcalino-terrosos e o tório. O Fe^{3+} pode ser eluído com HNO_3 7M, o qual permite que o urânio permaneça retido na resina. A separação do tório em relação ao urânio nesta fase do processo

é importante e necessária, pois, as energias das partículas alfa emitidas ^{234}U e ^{230}Th são muito próximas, favorecendo a possibilidade de interferência no pico do ^{234}U no espectrograma alfa, caso não ocorra a separação.

Os íons de cloreto de uranila não são estáveis em soluções muito diluídas de ácido clorídrico, sendo eluídos da coluna com HCl 0,1M, solução que é evaporada até a secagem.

A determinação dos isótopos de urânio por espectrometria alfa requer a utilização de fontes delgadas contendo o material extraído, preparadas a partir da deposição uniforme desse elemento. Embora essas fontes delgadas possam ser preparadas pelo emprego de Tenoil Tri-Fluoracetone (TTA), em muitos casos, a eletrodeposição é preferível por resultar em fontes homogêneas de grandes áreas, que permitem a utilização de maiores quantidades de urânio. No método de evaporação, o urânio pode ser extraído em igual volume de solução 0,25M de TTA diluído em benzeno e solução de HNO_3 0,1M ajustada a pH 3. Essa técnica produz espectrogramas alfa comparáveis em resolução aos obtidos para as fontes preparadas por eletrodeposição, se a massa de urânio não for maior que 38 μg .

Vários sistemas têm sido descritos para realizar a eletrodeposição de urânio, em que quantidades pequenas (da ordem de nanogramas) foram eletrodepositadas, por exemplo, a partir de álcool isopropílico. Procedimentos para efetuar rápida deposição molecular de maiores quantidades de urânio também foram descritos. Neles o elemento se acumula em depósitos geralmente espessos e semi-aderentes. A deposição eletrolítica do urânio em cátodos de alumínio, aço inoxidável ou platina em meio de oxalato de amônio foi empregada em experimentos que resultaram em rendimentos químicos de extração de 100% a temperaturas entre 80 e 85°C. Já se descreveu também a deposição catódica de urânio em discos polidos de aço inoxidável a partir de um eletrólito de cloreto de amônio, empregando-se um fio de Pt como ânodo e submetendo-se a solução a uma densidade de corrente de 1,2 A/cm^2 .

Um sistema de eletrodeposição utilizado para processar amostras na Universidade de Bath, Inglaterra, foi originalmente implantado por Kameli (1980, apud BONOTTO, 2004) e serviu de modelo para a instalação de unidade similar no Labidro, que também se prestou às análises das amostras referentes a este trabalho (Figura 24). A célula de eletrodeposição consiste em um cilindro de teflon (PTFE – Poli Tetra Flúor Etileno) com uma flange, o qual é mantido fixo a um disco de aço inoxidável (cátodo) por dois parafusos e um anel de latão (Figura 25). Quando os parafusos são apertados não há saída de líquido entre o cilindro de teflon e o disco. O ânodo consiste de um fio de platina de 1mm de diâmetro, disposto no formato de um núcleo quase helicoidal com um diâmetro de 15mm (área superficial de 565mm^2). O cátodo é um disco de aço inoxidável de 22,6mm de diâmetro e 0,27mm de espessura. Antes de serem utilizados, os discos devem ser limpos com NaOH 1M quente e, então, com dicloroetileno. Para remover qualquer óxido presente nos discos, efetua-se tratamento com HCl 0,3M e, então, lavagem com água destilada, mantendo-se os discos armazenados em acetona. Durante a eletrólise, ocorre a evolução do hidrogênio, que é efetiva para misturar a solução e, portanto, nenhuma agitação mecânica é necessária.

Figura 24 - Sistema de eletrodeposição em funcionamento no Labidro.

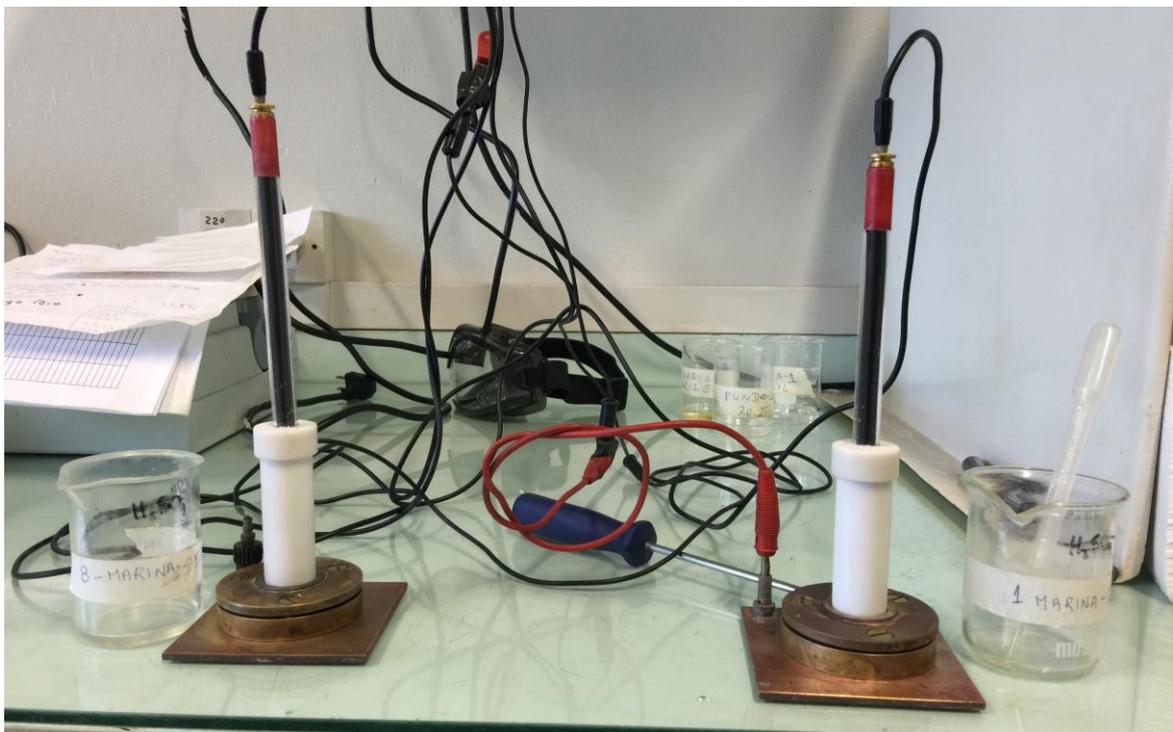


Figura 25 - Célula do sistema de eletrodeposição.

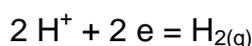


Fonte: Thomazini et al (2015).

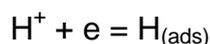
Os resultados experimentais de Kameli (1980, apud BONOTTO, 2004) permitiram avaliar o efeito das principais variáveis relacionadas com o processo de eletrodeposição, definindo os parâmetros utilizados na análise das amostras. O melhor pH situa-se na faixa de 2,4 a 2,9, e valores maiores que 3 favorecem, a hidrólise do íon uranila para $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$, o qual não deposita completamente no cátodo. Como valores menores que 2,4 efetuam a dissolução do metal eletrodepositado, optou-se por utilizar esse valor para a realização do processo no Labidro. A concentração do eletrólito $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ não afeta significativamente o rendimento da eletrodeposição, de maneira que valores entre 0,5 e 2M podem ser utilizados, tendo recaído a escolha sobre o último. Quanto à densidade de corrente, realizaram-se testes para valores entre 120 e 298 mA/cm^2 , obtendo-se fonte bastante aderente para o maior valor, ao passo que o menor valor evitou perdas associadas ao escape do eletrólito; por isso decidiu-se pela utilização de valor não muito elevado (cerca de 60-70 mA/cm^2), atingido através do emprego de polarização variando entre 250 e 300 mA. O volume do eletrólito não é crítico, tendo sido utilizado o valor de 10 mL, consistentemente empregado nos testes realizados.

Fontes de boa qualidade foram obtidas no intervalo de temperatura de 20 a 80°C, optando-se por realizar a eletrodeposição na temperatura ambiente, em virtude das facilidades operacionais. O rendimento da eletrodeposição não se mostrou afetado pela distância entre o ânodo e o cátodo, variada entre 0,6 e 1,5 cm; assim, para todas as amostras, fixou-se em 1 cm essa distância, mantendo-se o ânodo completamente paralelo ao cátodo. Quanto ao tempo de eletrodeposição, ensaios realizados com 110 µg de urânio natural mostraram que a maior parte se depositou nos primeiros 30 minutos de eletrólise, requerendo a deposição restante cerca de 2 a 5 horas.

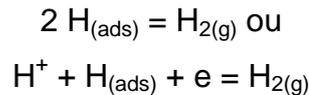
Para a eletrodeposição das amostras, adicionaram 2,5 ml de H₂SO₄ 2M ao resíduo seco obtido após a troca iônica e evaporou-se quase até a secagem, adicionando-se, então, 10 mL do eletrólito (NH₄)₂SO₄ 2M. Depois de se transferir a solução para a célula de eletrodeposição, ajustou-se o pH para 2,4 através de H₂SO₄ ou NH₄OH e a distância ânodo-cátodo para 1 cm. Conduziu-se a eletrólise numa corrente constante de 300 mA, aplicada por uma fonte DC. Nessa condição, a tensão na célula de eletrodeposição é de cerca 5V, sendo o tempo de eletrodeposição correspondente a 3 horas. Imediatamente antes de desligar o circuito, adicionam-se algumas gotas de NH₄OH; em seguida, remove-se o ânodo, lava-se o disco com água destilada e efetua-se sua secagem sob lâmpada infravermelha. Convém ressaltar que várias reações ocorrem durante a realização do processo. Inicialmente, no meio eletrolítico ácido, verifica-se a evolução do gás hidrogênio no cátodo de aço inoxidável de acordo com esta reação:



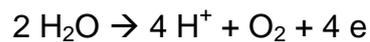
A reação se processa usualmente em dois estágios, envolvendo uma etapa intermediária em que íons H⁺ são descarregados e átomos de hidrogênio ficam adsorvidos na superfície do cátodo:



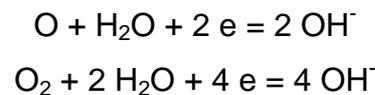
Essa etapa prossegue da seguinte maneira:



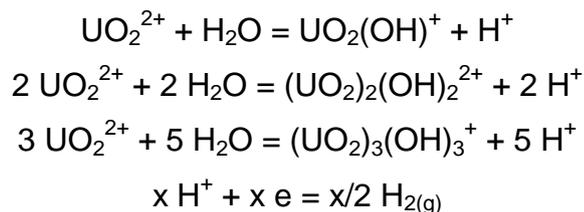
Na ausência de outras substâncias facilmente oxidáveis, a oxidação da água ocorre no ânodo produzindo tantos íons hidrogênio quantos são perdidos no cátodo, isto é:



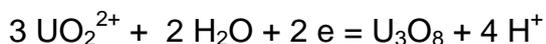
Portanto, se íons facilmente oxidáveis estão ausentes, não ocorre mudança no pH do eletrólito. Nas proximidades do cátodo, o pH aumenta em virtude da rápida evolução do hidrogênio e um filme de hidroxila se forma na interface cátodo/eletrólito pela redução de átomos ou moléculas de hidrogênio em meio básico ou neutro:



Simultaneamente a essas reações catódicas e anódicas, os íons uranila $(UO_2)^{2+}$ são atraídos para o cátodo. Eles são hidrolisados na região básica próxima ao cátodo, conforme ilustram estas reações:



Esses íons complexos são subsequentemente depositados no cátodo, e vários compostos podem ser formados quando são descarregados. Por exemplo, um depósito de U_3O_8 de cor verde-oliva metálica pode ser formado pela reação:

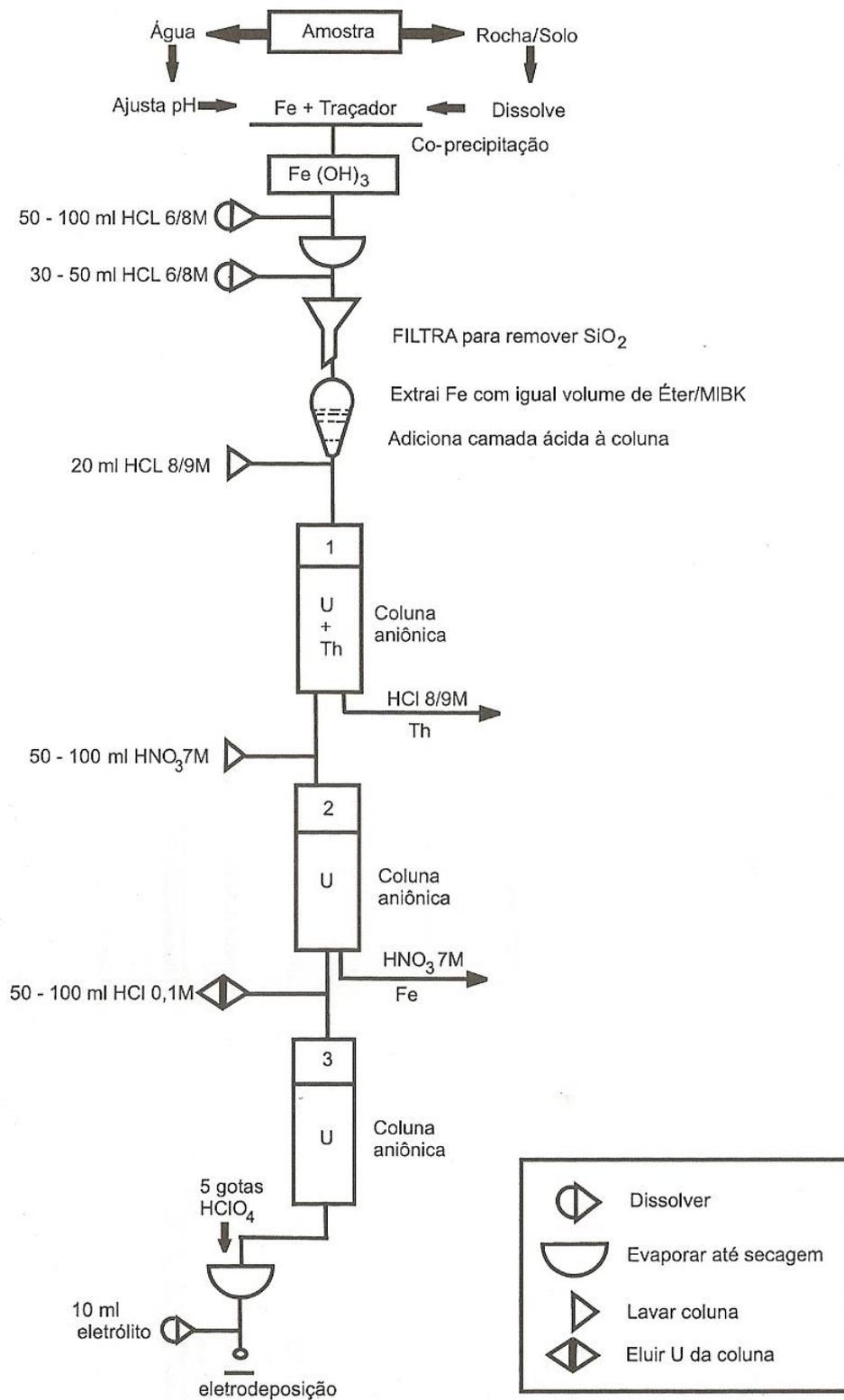


Fontes de cores que variam de amarelo a laranja ou de marrom a cinza também podem ser obtidas, estando possivelmente associadas à formação de diferentes óxidos. Não é possível ocorrer eletrodeposição de urânio metálico a partir de um eletrólito aquoso em razão de seu grande potencial negativo de descarga. Na presença de outras espécies, a mais provável reação no cátodo é aquela na qual o potencial de oxidação tem o menor valor negativo.

A espectrometria alfa dos discos preparados foi realizada empregando-se detector semicondutor constituído por um cristal de silício do tipo N e criando-se, nas vizinhanças da superfície do cristal uma junção abrupta, a barreira de superfície. Para tanto, utilizaram-se detectores de Si (Au) da ORTEC Mod. BA-026-450-300 (apresenta 450 mm² de área ativa, 300 μm de profundidade de depleção, 25 KeV de resolução no pico de 5,48 MeV do ²⁴¹Am, operando sob polarização reversa de 130V) e Mod. A-025-200-100 (possui 200 mm² de área ativa, 100 μm de profundidade de depleção, 25 KeV de resolução no pico de 5,48 MeV do ²⁴¹Am, sendo polarizado reversamente por 50V). Um sistema contendo quatro detectores foi empregado nas medidas conduzidas no Labidro.

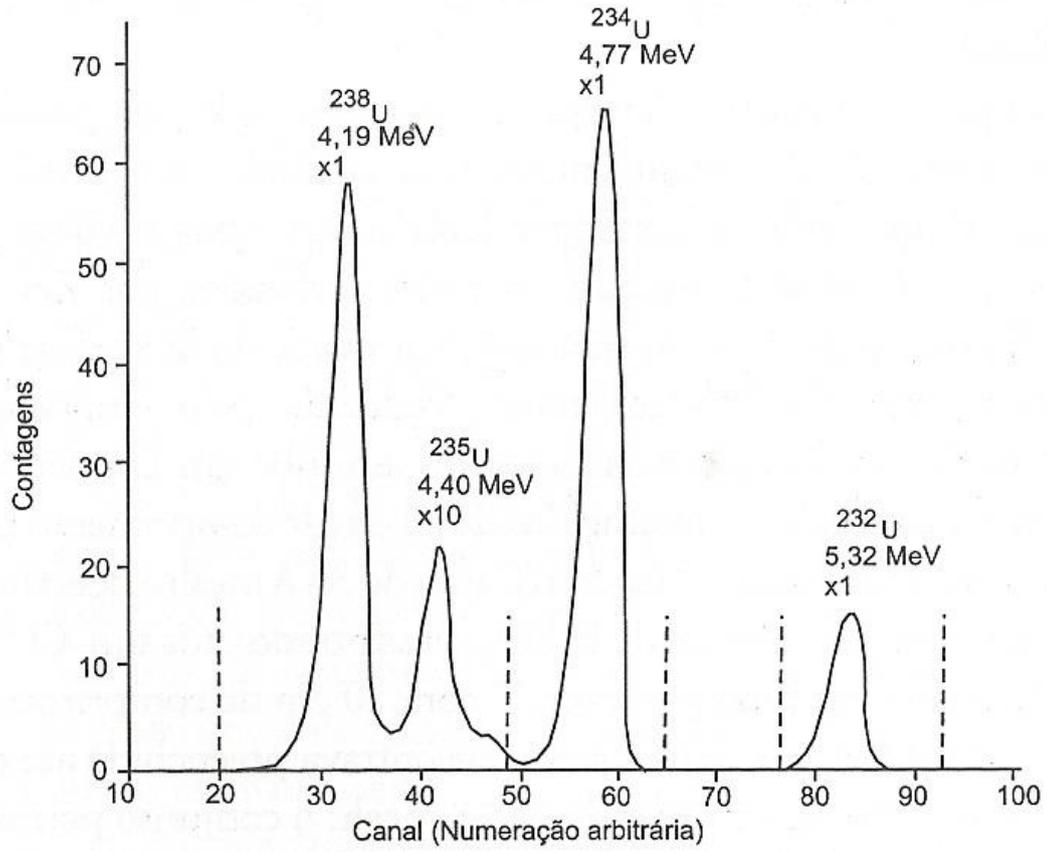
Na Figura 26 consta o procedimento geral de extração de urânio e os aspectos fundamentais envolvendo a descrição da eletrônica associada, bem como as etapas de calibração, aquisição e tratamento de dados apresentados por Bonotto (1982, 1986). Na Figura 27, nota-se que o pico do traçador ²³²U situa-se após o pico do ²³⁴U.

Figura 26 - Diagrama geral do procedimento de extração do urânio que está sendo utilizado neste estudo.



Fonte: (Bonotto, 2004).

Figura 27 - Espectrograma alfa típico de amostra processada com adição do traçador ^{232}U .



Fonte: Adaptado de Bonotto (2004).

4.4.1. Espectrometria Alfa

A técnica de espectrometria alfa consiste na detecção de partículas alfa emitidas por radionuclídeos presentes nas amostras. As partículas alfa são núcleos de átomos de hélio que possuem dois prótons e dois nêutrons. Assim, toda vez que um nuclídeo emite uma partícula alfa, sua massa decresce em quatro unidades e seu número atômico em duas (KELLER, 1981 apud THOMAZINI et al, 2015).

Atualmente existem diversos tipos de detectores capazes de medir partículas alfa, como câmaras de ionização, cintiladores líquidos, semicondutores, entre outros. O detector semicondutor de silício, tipo barreira de superfície (BSD), tem sido amplamente usado em análises ambientais e de rejeitos nucleares por ter uma excelente resolução de energia e uma boa eficiência (HOU & ROSS, 2007 apud THOMAZINI et al., 2015).

A preparação das fontes emissoras de partículas alfa requer a geração de depósitos finos que contenham os radionuclídeos de interesse, a fim de se evitar a absorção e prevenir auto-interferências provenientes da energia alfa semelhante de outros radionuclídeos. Para preparar estas fontes é necessário usar procedimentos químicos de separação, como a cromatografia de troca iônica já descrita. Além disso, os detectores tem que ser mantidos sob vácuo para evitar a absorção de partículas alfa pelo ar.

4.4.2. Geração de Dados

Os parâmetros obtidos através da espectrometria alfa dos discos contendo os isótopos de urânio foram a concentração de urânio (em $\mu\text{g/L}$, ou ppb) e a razão de atividade (AR) $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ das amostras de água (Tabela 25). Os parâmetros Tempo de Contagem e Número de Contagens (Tabela 23) foram obtidos diretamente dos espectros, enquanto que o *Background* (Tabela 24) correspondeu à leitura realizada no sistema sem a amostra.

A Taxa de Contagem Total (CR) foi obtida através da seguinte equação:

$$CR = \text{Gross Area/Live Time}$$

Em seguida, o valor da Taxa de Contagem Líquida (Net) foi obtido subtraindo o CR do valor do background.

O rendimento total (*Total Yield*) da análise foi obtido a partir da seguinte equação:

$$\text{Total yield} = CR^{232}\text{U} / A^{232}\text{U}$$

Onde $A^{232}\text{U}$ é a concentração de atividade do traçador adicionado (4,4 dpm, desintegrações por minuto). A concentração de urânio foi determinada pela seguinte equação:

$$U = (A^{232}\text{U} / 0,746.V) \times (CR^{238}\text{U} / CR^{232}\text{U})$$

Onde V é o volume inicial da amostra em litros. Os valores de AR (razão da atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) foram estimados diretamente pelo CR dos picos de ^{234}U e ^{238}U .

5.RESULTADOS E DISCUSSÕES

As águas termais da região de Caldas Novas apresentam baixa mineralização em função dos tipos litológicos pouco reativos que compõem seu reservatório. Rochas como quartzitos e metassiltitos são pouco reativas e não proporcionam grande disponibilidade de íons para as águas que circulam através de suas fraturas (CAMPOS et al., 2005).

Almeida (2011) determinou que existe um pequeno incremento de compostos químicos e bacteriológicos introduzidos por ação antrópica nas águas das piscinas termais, como amônia (NH_4), nitrato (NO_3), coliformes e cloreto. Seus teores de NH_4 oscilaram entre 0,1 e 0,8 mg/L N, enquanto as concentrações de NO_3 variaram entre 0,1 e 1,5 mg/L. O pH das análises do autor apresentou variação entre 6,4 e 8,1, com média de 7,3. Na Tabela 6 constam os resultados das análises dos parâmetros físico-químicos e gases dissolvidos, além do Total de Sólidos Dissolvidos (TDS) para efeito de comparação.

Tabela 6 - Resultados obtidos para as análises dos parâmetros físico-químicos das amostras de água coletadas.

| Amostra | Tipo de Água | Temperatura (°C) | Condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$) | pH | Eh (mV) | CO_2 (mg/L) | O_2 (mg/L) | S^{2-} (mg/L) | TDS (mg/L) |
|----------|--------------|------------------|---|------|---------|----------------------|---------------------|------------------------|------------|
| 1-termal | Subterrânea | 40,2 | 210 | 7,71 | 113 | 8 | 5,67 | 1 | 156,637 |
| 1-chuva | Chuva | 22,9 | 58 | 6,42 | 181 | 4 | - | - | 10,246 |
| 2.1 | Subterrânea | 40,4 | 110 | 7,11 | 133 | 28 | 5,17 | 1 | 159,575 |
| 2.2 | Subterrânea | 55,9 | 30 | 6,54 | 125 | 28 | 4,86 | <ld | 74,728 |
| 3 | Subterrânea | 43,3 | 220 | 7,73 | 105 | 16 | 5,13 | <ld | 163,122 |
| 4.1 | Subterrânea | 46,9 | 210 | 7,83 | 158 | 260 | 5,61 | 1 | 163,220 |
| 4.2 | Subterrânea | 48 | 220 | 7,89 | 179 | 56 | 4,99 | <ld | 157,363 |
| 4.3 | Subterrânea | 40,8 | 200 | 8,02 | 190 | 36 | 5,76 | <ld | 173,125 |
| 4.4 | Subterrânea | 48,1 | 210 | 7,66 | 196 | 32 | 5,30 | <ld | 170,339 |
| 5 | Superficial | 24,8 | 41,2 | 7,51 | 203 | - | 6,57 | - | 30,497 |
| 6 | Subterrânea | 28,6 | 190 | 7,82 | 0 | 580 | 4,23 | 12 | 115,071 |
| 7 | Superficial | 33,6 | 44 | 7,36 | 150 | 60 | 5,83 | 1 | 41,914 |
| 8 | Superficial | 32,7 | 48 | 7,65 | 114 | 120 | 5,90 | 5 | 46,956 |

Os dados de temperatura estão condizentes com a literatura, cujos valores podem atingir até 58°C. Os teores de Ca e Mg apresentaram resultados acima do esperado para a maior parte das fontes, porém estão de acordo com a alta alcalinidade destas águas. Os demais elementos apresentaram resultados dentro do intervalo previsto.

5.1 Parâmetros Físico-Químicos das Águas

5.1.1. Temperatura

A temperatura desempenha um papel crucial no meio aquático, condicionando as influências de uma série de variáveis físico-químicas. De acordo com a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) (2014), conforme a temperatura da água aumenta, viscosidade, tensão superficial, compressibilidade, calor específico, constante de ionização e calor latente de vaporização diminuem, enquanto que a condutividade térmica e a pressão de vapor aumentam. Os dados de temperatura estão condizentes com outros da literatura, que costuma variar até 58°C (Tabela 6).

As amostras de águas coletadas apresentaram diferentes temperaturas em razão das diferentes situações que foram coletadas. A amostra 1-chuva foi coletada durante um evento de precipitação pluviométrica e sua temperatura foi de 22,9°C. As amostras n°5, n°7 e n°8 foram coletadas de rios, sendo que a primeira tinha temperatura de 24,8°C e as duas últimas, coletadas em trechos diferentes de um mesmo rio termal, mediram respectivamente 33,6°C e 32,7°C. As demais amostras foram coletadas de poços tubulares que captavam água dos aquíferos termais e levavam suas águas diretamente para a superfície, atingindo temperaturas entre 28,6°C e 55,9°C (Tabela 6).

5.1.2. Condutividade

A condutividade é a expressão numérica da capacidade de uma água conduzir corrente elétrica. Ela depende das concentrações iônicas e da temperatura

e indica a quantidade de sais existentes na água, representando às vezes uma medida indireta da concentração de poluentes. Por exemplo, níveis superiores a 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$ podem indicar ambientes impactados (CETESB, 2014).

As amostras de água coletadas apresentaram valores entre 30 e 220 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (Tabela 6). As águas termais favoreceram os maiores valores de condutividade, condizentes com as temperaturas mais elevadas, e as águas de rios e de chuva apresentaram valores mais baixos, coerentes com a temperatura e pouca quantidade de sais dissolvidos (Tabela 6).

5.1.3. Dióxido de carbono dissolvido (CO_2)

O dióxido de carbono é naturalmente encontrado dissolvido em águas como resultado da respiração animal, da decomposição de matéria orgânica e da decomposição de certos minerais. Águas superficiais contém, tipicamente, menos que 10 mg/L de CO_2 dissolvido, enquanto águas subterrâneas podem conter várias centenas de mg/L, particularmente se muito profundas (APHA, 2005).

O dióxido de carbono é a principal causa de acidez nas águas despoluídas, sendo corrosivo para equipamentos em contato com a água, especialmente sistemas de geração de vapor ou troca de calor. O CO_2 , quando dissolvido em água, torna-se ácido carbônico não dissociado (H_2CO_3). No solo, o dióxido de carbono pode combinar-se com íons hidrogênio (H^+) para formar ácido carbônico, ou com outros cátions, podendo produzir carbonatos e bicarbonatos de cálcio, potássio e magnésio (SMITH et al., 1991 apud KANO, 2002).

Dentre as amostras de água coletadas, aquela que forneceu o maior teor de dióxido de carbono dissolvido foi a amostra nº6, com 580 mg/L, coletada da fonte sulfurosa (Tabela 6). As amostras 4.1 e 8 também apresentaram resultados elevados, esta última tratando-se de água coletada em uma drenagem.

5.1.4. Oxigênio Dissolvido (OD)

O oxigênio proveniente da atmosfera dissolve-se nas águas naturais, devido à diferença de pressão parcial. Este mecanismo é regido pela Lei de Henry, que define a concentração de saturação de um gás na água, em função da temperatura:

$$C_{SAT} = \alpha \cdot p_{gás}$$

Onde:

- α é uma constante que varia inversamente proporcional à temperatura;
- $p_{gás}$ é a pressão exercida pelo gás sobre a superfície do líquido.

No caso do oxigênio, ele é constituinte de 21% da atmosfera e, pela lei de Dalton, exerce uma pressão de 0,21 atm. Para 20°C, por exemplo, α é igual a 43,9 e, portanto, a concentração de saturação de oxigênio em uma água superficial é igual a $43,9 \times 0,21 = 9,2$ mg/L (PIVELI, 2000).

O oxigênio dissolvido pode ser reintroduzido nas águas através da superfície, mas isto depende das características hidráulicas e é proporcional à velocidade (CETESB, 2014). Isto é, a taxa de reaeração superficial em uma queda d'água é maior do que a de um rio de velocidade normal que, por sua vez, apresenta taxa superior à de uma represa, com a velocidade normalmente bastante baixa. A amostra n°5 apresentou o maior valor de oxigênio dissolvido dentre as demais, provavelmente em função de ter sido coletada em um rio deslocando-se a maior velocidade ou, então, devido aos eventos pluviométricos que antecederam a coleta.

Outra fonte importante de oxigênio nas águas é a fotossíntese de algas, porém, esta fonte não é muito significativa nos trechos de rios à jusante de fortes lançamentos de esgotos. A amostra de água n°8 encontra-se à jusante do lançamento de esgoto de um condomínio de prédios em Rio Quente e, apesar de ter

apresentado o segundo maior valor de oxigênio dissolvido, não difere muito do resultado das demais amostras (Tabela 6).

5.1.5. Sulfeto (S^{2-})

Sulfetos são encontrados em águas subterrâneas pela decomposição de minerais sulfurosos e de gases vulcânicos. Ocorrem frequentemente em águas residuais, oriundos de despejos industriais, da decomposição da matéria orgânica ou da redução de sulfatos. Mesmo em concentrações muito baixas já causa odores na água e no ar (CETESB, 1978).

Sulfetos dissolvidos existem na água como moléculas não-ionizadas de sulfeto de hidrogênio (H_2S), hidrossulfeto (HS^-) e, raramente, como sulfeto (S^{2-}). Este último íon está presente em quantidade pouco significativa, menor que 0,5% do sulfeto dissolvido em pH igual a 12, e menor do que 0,05% em pH menor do que 11 (PIVELI & KATO, 2006). O equilíbrio entre as formas do sulfeto é uma função do pH (HELLER & PÁDUA, 2006). Segundo os autores, concentrações de sulfeto não precisam ser consideradas se o pH é menor que 10. Entretanto, o nível de sulfeto de hidrogênio encontrado em água bem oxidadas é muito baixo, porque ele é rapidamente convertido a sulfato.

A toxicidade aguda para humanos por inalação do gás é alta, contudo, não existem dados para intoxicação por via oral. De acordo com a Portaria 518/04 do Ministério da Saúde (2004), o valor máximo permitido de sulfeto de hidrogênio em águas destinadas ao abastecimento público é de 0,05mg/L. No entanto, a Resolução Conama 357 (2005) atribui o valor máximo permitido para sulfetos em águas doces em 0,002 mg/L.

Os tipos litológicos que compõem os reservatórios das águas termais de Caldas Novas não contam com minerais sulfurosos em sua composição, entretanto, os valores encontrados para as amostras de água analisadas variaram de 0 a 12 mg/L de sulfeto (Tabela 6). O maior valor obtido foi encontrado na amostra nº6, coletada da fonte sulfurosa, totalizando 12 mg/L. O segundo maior valor obtido foi o

da amostra nº8, que resultou em 5 mg/L, provavelmente em razão das descargas de esgoto doméstico à jusante do local de coleta ou, então, devido a processos de mistura. As amostras 1-termal, 2.1, 4.1 e 7 apresentaram concentração de 1 mg/L, e as demais apresentaram valores menores que o limite de detecção de 0,003 mg/L S²⁻.

5.1.6. Potencial hidrogeniônico (pH)

O pH é um parâmetro muito importante nos estudos ambientais. Sua influência sobre ecossistemas aquáticos naturais dá-se diretamente devido a seus efeitos sobre a fisiologia das diversas espécies. O efeito indireto também é importante, podendo contribuir para a precipitação de elementos químicos tóxicos como metais pesados. Desta forma, restrições de faixas de pH são estabelecidas para as diversas classes de águas naturais.

Os critérios de proteção à vida fixam o pH entre 6 e 9. Sabe-se que águas ácidas são corrosivas, ao passo que águas alcalinas são incrustantes, o que afeta os processos de distribuição de água. Por isso, o pH da água final deve ser controlado para que carbonatos presentes sejam equilibrados e não ocorra nenhum dos dois efeitos indesejados mencionados (CETESB, 2014). A Portaria 518/04 do Ministério da Saúde determinou um padrão de potabilidade que fixa o valor do pH para águas de abastecimento público entre 6,0 e 9,5.

As amostras de água analisadas forneceram valores de pH oscilando entre 6,0 e 8,0 (Tabela 6), condizentes com o estabelecido pela Portaria 518/04.

5.1.7. Potencial Redox (Eh)

A condição biogeoquímica nos sedimentos está, muitas vezes, associada à transferência de elétrons entre as espécies químicas. Tais processos podem definir condições de excesso de elétrons (meio redutor) ou deficiência de elétrons (meio

oxidante) e podem ser avaliadas a partir de medidas in situ de potencial redox (CETESB, 2014).

Muitas reações de importância na natureza envolvem tanto elétrons quanto prótons, o que faz com que sejam governadas tanto pelo pH quanto pelo Eh. Dependendo destas duas variáveis, ferro, manganês, carbono, nitrogênio e enxofre, dentre outros elementos, podem alterar drasticamente sua mobilidade e, em alguns casos, a toxicidade (JARDIM, 2014). O autor cita o caso do enxofre, que pode estar presente como o íon sulfato de mobilidade reduzida num ambiente óxido, e alterar sua mobilidade e toxicidade quando este mesmo ambiente passar para uma condição anóxica, na qual o sulfato poderá ser reduzido a sulfeto e eventualmente a gás sulfídrico. O mesmo pode ser aplicado para nitrato e amônia, para os quais o número de oxidação do nitrogênio pode variar entre +5 e -3.

As amostras coletadas forneceram valores de Eh geralmente entre 105 e 203 mV, exceto a de nº6, que correspondeu a 0 mV, o que é compreensível por se tratar de uma amostra de água com mais enxofre do que as outras, caracterizando um meio redutor que exibe um excesso de elétrons.

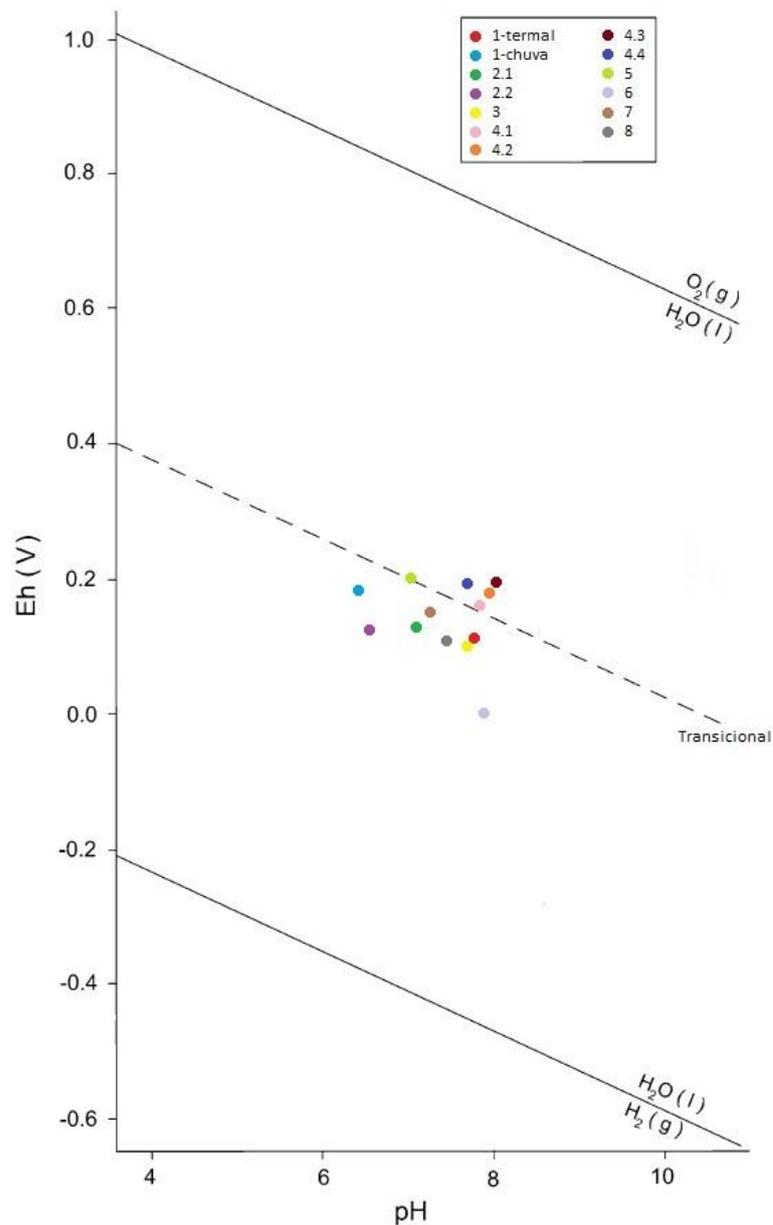
5.1.8. Diagrama Eh x pH

Diagramas Eh x pH são construídos tendo como limite superior a oxidação da água, enquanto que o limite inferior trata da redução da água. Valores positivos de Eh indicam condições oxidantes, enquanto que valores negativos indicam disponibilidade de elétrons, ou condições redutoras. A Figura 28 mostra todas as águas coletadas em campo plotadas em um diagrama Eh x pH.

Nota-se que a amostra 6, coletada da fonte sulfurosa, foi a que apresentou condições mais redutoras. A amostra 5, coletada no rio Pirapitinga, ficou localizada um pouco acima do contorno transicional, demonstrando tendências mais oxidantes. A amostra 1-chuva teve o pH mais baixo dentre as demais e por isso ficou localizada mais à esquerda do diagrama. As amostras 4.1, 4.2, 4.3 e 4.4, que foram coletadas no mesmo local, mas de diferentes fontes, forneceram valores parecidos

de Eh e pH, estando todas plotadas acima da linha transicional, apresentando tendências mais oxidantes que as demais. As amostras restantes se encontram todas abaixo do limite transicional, indicando condições mais redutoras. Este é o tipo de comportamento esperado para águas subterrâneas, pois, devido ao seu confinamento em regiões deficientes de oxigênio, elas irão apresentar valores de Eh mais negativos do que os de águas superficiais em contato com a atmosfera oxidante (JARDIM, 2014).

Figura 28 - Dados das amostras de águas termais coletadas plotados em um diagrama Eh x pH.



Fonte: Adaptado de Soler i Gil & Bonotto (2014).

5.2 Principais constituintes dissolvidos

5.2.1. Sódio

O sódio está presente em todas as águas naturais, já que é um dos elementos mais abundantes da Terra e seus sais são altamente solúveis em água. Sua concentração em águas superficiais varia consideravelmente dependendo das condições geológicas do local. Os valores podem se estender de 1 mg/L ou menos até 10 mg/L ou mais em salmouras naturais. As concentrações nas águas subterrâneas frequentemente excedem 50mg/L (CETESB, 2014).

Tabela 7 - Dados de sódio obtidos para as águas coletadas em campo.

| Amostra | Tipo de Água | Concentração Na ⁺ (mg/L) |
|------------|--------------|-------------------------------------|
| 1 (termal) | Subterrânea | 1,5 |
| 1 (chuva) | Chuva | 0,1 |
| 2.1 | Subterrânea | 2,0 |
| 2.2 | Subterrânea | 0,7 |
| 3 | Subterrânea | 2,0 |
| 4.1 | Subterrânea | 1,3 |
| 4.2 | Subterrânea | 1,3 |
| 4.3 | Subterrânea | 1,6 |
| 4.4 | Subterrânea | 1,5 |
| 5 | Superficial | 1,7 |
| 6 | Subterrânea | 8,5 |
| 7 | Superficial | 0,3 |
| 8 | Superficial | 0,7 |

Apesar de serem esperadas grandes concentrações para águas subterrâneas, os resultados obtidos para as análises de sódio foram muito baixos, em razão da ausência de minerais sódicos nas rochas da região de Caldas Novas (Tabela 7). De todas as amostras coletadas apenas a amostra n°6, proveniente da fonte sulfurosa, forneceu um valor que se destacou dentre os demais (8,5 mg/L).

Entretanto, tal valor ainda é considerado baixo quando comparado com o padrão de aceitação para o consumo humano que é de até 200 mg/L (BRASIL, 2004).

5.2.2. Potássio

O potássio é encontrado em baixas concentrações nas águas naturais, já que rochas que contêm potássio são relativamente resistentes às ações do tempo. Porém, seus sais podem ser encontrados em corpos d'água devido ao uso na indústria e em fertilizantes agrícolas.

É usualmente encontrado em sua forma iônica e os sais são altamente solúveis. As concentrações em águas naturais são usualmente menores que 10 mg/L, e valores da ordem de 100 e 25.000 mg/L podem indicar a ocorrência de fontes quentes e salmouras, respectivamente (CETESB, 2014).

Tabela 8 - Dados de potássio obtidos para as águas coletadas em campo.

| Amostra | Tipo de Água | Concentração K ⁺ (mg/L) |
|------------|--------------|------------------------------------|
| 1 (termal) | Subterrânea | 2,0 |
| 1 (chuva) | Chuva | 1,3 |
| 2.1 | Subterrânea | 2,2 |
| 2.2 | Subterrânea | 1,6 |
| 3 | Subterrânea | 2,4 |
| 4.1 | Subterrânea | 2,3 |
| 4.2 | Subterrânea | 2,3 |
| 4.3 | Subterrânea | 2,0 |
| 4.4 | Subterrânea | 1,9 |
| 5 | Superficial | 1,1 |
| 6 | Subterrânea | 1,7 |
| 7 | Superficial | 0,7 |
| 8 | Superficial | 0,7 |

Apesar da maioria das amostras analisadas serem de fontes quentes, as concentrações de potássio não ultrapassaram 2,4 mg/L (Tabela 8). Isso se dá principalmente pelo fato do arcabouço geológico da região de Caldas Novas não contar com rochas ricas em potássio. O potássio aparece na geologia local apenas sob a forma de pequenos cristais de biotita e turmalina que ocorrem na Unidade Pelito-Carbonatada do Grupo Paranoá e nos biotita-clorita-xistos do Grupo Araxá, cuja biotita sofreu desestabilização, sendo transformada em clorita por conta de processos retrometamórficos (CAMPOS et al., 2005).

5.2.3. Cálcio e Magnésio

A presença dos cátions Mg^{2+} e Ca^{2+} pode causar dureza nas águas. Dureza de uma água é a medida da sua capacidade de precipitar sabão, isto é, nas águas que a possuem, os sabões transformam-se em complexos insolúveis, não formando espuma até que o processo se esgote. Os quatro principais compostos que conferem dureza às águas são: bicarbonato de cálcio, bicarbonato de magnésio, sulfato de cálcio e sulfato de magnésio (CETESB, 2014).

Tabela 9 - Dados de cálcio e magnésio obtidos para as águas coletadas em campo.

| Amostra | Tipo de Água | Concentração Mg^{2+} (mg/L) | Concentração Ca^{2+} (mg/L) |
|------------|--------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 1 (termal) | Subterrânea | 10,2 | 18,5 |
| 1 (chuva) | Chuva | 0,1 | 0,4 |
| 2.1 | Subterrânea | 10,4 | 20,2 |
| 2.2 | Subterrânea | 4,2 | 7,3 |
| 3 | Subterrânea | 7,5 | 21,8 |
| 4.1 | Subterrânea | 7,5 | 21,6 |
| 4.2 | Subterrânea | 7,6 | 21,8 |
| 4.3 | Subterrânea | 7,5 | 22,0 |
| 4.4 | Subterrânea | 7,7 | 21,9 |
| 5 | Superficial | 0,7 | 1,7 |
| 6 | Subterrânea | 0,9 | 11,2 |
| 7 | Superficial | 1,8 | 3,1 |

| | | | |
|---|-------------|-----|-----|
| 8 | Superficial | 1,9 | 3,6 |
|---|-------------|-----|-----|

A principal fonte de dureza nas águas é a sua passagem pelo solo através da dissolução de rochas calcárias e dolomíticas pelo gás carbônico. Desta forma, é muito mais frequente encontrar águas subterrâneas com dureza elevada do que as águas superficiais.

Não existem estudos que relacionem a dureza da água com problemas de saúde humana. Entretanto, a Portaria 2914 do Ministério da Saúde (2011) estabelece como padrão na somatória das concentrações de cálcio e magnésio o valor máximo permissível de 500 mg/L, por afetar a qualidade organoléptica da água. Nenhuma amostra coletada atingiu este valor (Tabela 9).

5.2.4. Manganês

O manganês ocorre naturalmente em águas superficiais e subterrâneas, no entanto, atividades antropogênicas também são responsáveis pela contaminação da água. Raramente atinge concentrações de 1,0 mg/L em águas superficiais e, normalmente, está presente em quantidades menores que 0,2 mg/L. Este metal desenvolve uma coloração negra na água e, por isso, concentrações menores que 0,05 mg/L são aceitas para consumo humano devido ao fato de não ocorrerem manchas negras ou depósitos de seu óxido nos sistemas de abastecimento de água (CETESB, 2014).

Apesar do manganês ocorrer naturalmente em águas subterrâneas e de haverem garimpos deste metal no entorno da Serra de Caldas, nenhuma das amostras de água coletadas (Tabela 10) apresentou concentração acima do padrão de aceitação para consumo humano que, de acordo o Ministério da Saúde (BRASIL, 2011), é de 0,1 mg/L. Com exceção das amostras 1-termal e 8, as demais águas tinham uma concentração tão baixa de manganês que nem mesmo o método da Espectrometria de Emissão Atômica com Fonte de Plasma de Argônio Indutivo foi capaz de realizar sua leitura.

Tabela 10 - Dados de manganês obtidos para as águas coletadas em campo.

| Amostra | Tipo de Água | Concentração Mn ²⁺ (mg/L) |
|------------|--------------|--------------------------------------|
| 1 (termal) | Subterrânea | 0,01 |
| 1 (chuva) | Chuva | <0,0007 |
| 2.1 | Subterrânea | <0,0007 |
| 2.2 | Subterrânea | <0,0007 |
| 3 | Subterrânea | <0,0007 |
| 4.1 | Subterrânea | <0,0007 |
| 4.2 | Subterrânea | <0,0007 |
| 4.3 | Subterrânea | <0,0007 |
| 4.4 | Subterrânea | <0,0007 |
| 5 | Superficial | <0,0007 |
| 6 | Subterrânea | <0,0007 |
| 7 | Superficial | <0,0007 |
| 8 | Superficial | 0,002 |

5.2.5. Nitrato

O nitrato representa o estado mais oxidado de um nitrogênio comumente encontrado em águas. Bactérias formadoras de nitrato convertem nitrito em nitrato em condições aeróbicas, enquanto que relâmpagos convertem grandes quantidades do nitrogênio atmosférico (N₂) diretamente em nitrato. Muitos fertilizantes granulados comercializados atualmente também contêm nitrogênio sob a forma de nitrato.

Altos níveis de nitrato nas águas podem indicar águas residuais nos processos finais de estabilização ou mesmo um escoamento proveniente de culturas agrícolas muito fertilizadas. Efluentes ricos em nitrato quando descarregados em rios podem degradar a qualidade destas águas por incentivarem o crescimento de algas. Ingerir águas que contêm altas concentrações de nitrato podem causar metemoglobinemia infantil (síndrome do bebê azul). Por esta razão, um nível

máximo de concentração de nitratos em águas foi estabelecido pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA), não devendo ultrapassar 10 mg/L. O Ministério da Saúde estabeleceu em 2004 um decreto sobre padrões de potabilidade onde nitratos não devem ultrapassar a concentração de 10 mg/L. As amostras de água coletadas em Caldas Novas encontram-se abaixo deste limite, nenhuma delas chegou a ultrapassar 2 mg/L de NO_3^- .

Tabela 11 - Dados de nitrato obtidos para as águas coletadas em campo.

| Amostra | Tipo de Água | Concentração NO_3^- (mg/L) |
|------------|--------------|-------------------------------------|
| 1 (termal) | Subterrânea | 0,3 |
| 1 (chuva) | Chuva | 1,4 |
| 2.1 | Subterrânea | 1,7 |
| 2.2 | Subterrânea | 1,2 |
| 3 | Subterrânea | 1,1 |
| 4.1 | Subterrânea | 1,1 |
| 4.2 | Subterrânea | 1,1 |
| 4.3 | Subterrânea | 1,1 |
| 4.4 | Subterrânea | 1,1 |
| 5 | Superficial | 1,4 |
| 6 | Subterrânea | 1,1 |
| 7 | Superficial | 1,1 |
| 8 | Superficial | 1,3 |

5.2.6. Fosfato

O fósforo ocorre em águas naturais e em descargas de esgotos quase que completamente sob a forma de fosfatos. Eles podem aparecer nas águas devido ao escoamento superficial de áreas agrícolas e através da descarga de esgotos biológicos e industriais. São íons essenciais para a maioria das plantas e animais, mas quando estão presentes em larga escala nas águas, os fosfatos podem contribuir para sua eutrofização, especialmente quando grandes concentrações de nitrogênio também estão presentes (HACH, 2005).

Piveli & Kato (2006) elaboraram uma tabela que relaciona o nível trófico de águas e reservatórios com as concentrações de fósforo total. De acordo com os autores, os níveis tróficos podem ser classificados como oligotróficos (<0,010 mg/L), mesotróficos (0,010-0,035 mg/L), eutróficos (0,035-0,100 mg/L) e hipereutróficos (>0,100 mg/L).

A Resolução 357 do CONAMA (2005) estabelece limites diferentes para a concentração de fósforo em águas naturais, em função da forma em que ocorre o escoamento. Para águas doce classe 1 o limite é de 0,02 mg/L para ambientes lênticos (água parada, movimento lento ou estagnada), 0,025 mg/L para ambientes intermediários, com tempo de residência entre 2 e 40 dias e tributários diretos de ambiente lêntico, e 0,1 mg/L para ambientes com águas continentais moventes e tributários de ambientes intermediários.

Tabela 12 - Dados de fosfato obtidos para as águas coletadas em campo.

| Amostra | Tipo de Água | Concentração PO_4^{3-} (mg/L) |
|------------|--------------|--|
| 1 (termal) | Subterrânea | 0,01 |
| 1 (chuva) | Chuva | 0,01 |
| 2.1 | Subterrânea | 0,08 |
| 2.2 | Subterrânea | 0,52 |
| 3 | Subterrânea | 0,01 |
| 4.1 | Subterrânea | 0,02 |
| 4.2 | Subterrânea | 0,05 |
| 4.3 | Subterrânea | 0,00 |
| 4.4 | Subterrânea | 0,02 |
| 5 | Superficial | 0,01 |
| 6 | Subterrânea | 0,02 |
| 7 | Superficial | 0,59 |
| 8 | Superficial | 0,60 |

As amostras de águas analisadas forneceram resultados distintos para as concentrações de fosfatos (Tabela 12). As maiores concentrações, 0,59 mg/L e 0,60

mg/L, foram para amostras coletadas de um mesmo rio cujos pontos estavam à jusante de descargas de esgoto doméstico, o que pode ser responsável por tais valores. Além disso, a amostra n°2.2, cuja temperatura foi a mais alta registrada, também forneceu uma concentração elevada de fosfatos, quando comparada com as demais águas termais. Por se tratar de uma amostra com temperatura mais elevada, sua capacidade de dissolução de íons também é alta, entretanto, minerais fosfáticos são raros, não fazendo parte do contexto litológico de Caldas Novas. Teores elevados de fosfatos também podem estar relacionados à contaminação das águas por detergentes, entretanto, para a amostra 2.2 esta possibilidade foi descartada por se tratar de uma água captada a 900m de profundidade sem contato com o meio externo.

5.2.7. Sulfato

O sulfato é um dos íons mais abundantes na natureza. Nas águas ele ocorre devido à dissolução de solos e rochas e pela oxidação de sulfetos. Seu controle nas águas tratadas é importante, pois a ingestão provoca efeito laxativo (CETESB, 2014).

Em razão da ação catártica do sulfato, um nível máximo secundário foi estabelecido pela USEPA, em acordo com a Safe Drinking Water Act, de 400 a 600 mg/L para sulfato de magnésio e 250 a 800 mg/L para sulfato de cálcio. Sulfatos podem ser tanto benéficos quanto prejudiciais para o abastecimento doméstico e industrial. Sua presença é útil na produção de sabores desejados na indústria cervejeira. Em sistemas de abastecimento doméstico, os sulfatos não aparentam causar um aumento na corrosão de encaixes de bronze, entretanto, concentrações acima de 200 mg/L aumentam a quantidade de chumbo dissolvido, proveniente de encanamentos de chumbo.

No Brasil, a concentração de sulfatos em águas potáveis deve se manter abaixo de 250 mg/L, de acordo com os padrões do Ministério da Saúde (2004). As amostras de água analisadas forneceram resultados muito semelhantes (Tabela

13), todos dentro deste padrão. A amostra que apresentou o teor de sulfato mais elevado foi a nº6 (fonte sulfurosa), como esperado.

Tabela 13 - Dados de sulfato obtidos para as águas coletadas em campo.

| Amostra | Tipo de Água | Concentração SO_4^{2-} (mg/L) |
|------------|--------------|--|
| 1 (termal) | Subterrânea | 1 |
| 1 (chuva) | Chuva | 0 |
| 2.1 | Subterrânea | 1 |
| 2.2 | Subterrânea | 1 |
| 3 | Subterrânea | 1 |
| 4.1 | Subterrânea | 1 |
| 4.2 | Subterrânea | 1 |
| 4.3 | Subterrânea | 1 |
| 4.4 | Subterrânea | 1 |
| 5 | Superficial | 1 |
| 6 | Subterrânea | 8 |
| 7 | Superficial | 1 |
| 8 | Superficial | 1 |

5.2.8. Sílica

O silício é o segundo elemento mais abundante na natureza, portanto, não é de se surpreender que a maioria das águas contenham componentes de silício, tais como íons silicatos (SiO_4^- e SiO_3^{2-}) e a sílica hidratada ($\text{H}_4\text{SiO}_4.n\text{H}_2\text{O}$), conhecida também com o ácido silícico mas que na prática não chega a ser um ácido, pois, só ioniza significativamente em pH muito alto. A concentração de sílica nas águas geralmente é menor que 30 mg/L, entretanto, concentrações maiores que 100 mg/L não são incomuns. Concentrações que ultrapassem 1000 mg/L são possíveis em salmouras e águas salobras.



Sílica e silicatos são adicionados às águas para inúmeros usos, como condicionadores, detergentes e inibidores de corrosão. Entretanto, a sílica presente na água pode causar problemas significativos para as indústrias, principalmente em caldeiras e aplicações em turbinas. Altas pressões e altas temperaturas causam a deposição da sílica em tubos de caldeiras e trocadores de calor. Estes depósitos vítreos diminuem a eficiência da transferência de calor e levam à falência prematura. Os depósitos de sílica nas pás de turbinas de vapor diminuem sua eficiência e requerem muito tempo e dinheiro para sua limpeza.

Segundo Lazzerini & Bonotto (2014), quando em meios aquosos, nas diferentes condições termodinâmicas naturais do sistema água-sílica, possui comportamentos peculiares que caracterizam a sua gênese e evolução. Na hidrosfera, está presente em todos os tipos de corpos aquáticos e, em concentrações relativamente pequenas, como constituinte secundário dentre os demais solutos.

De acordo com dados levantados por Lazzerini & Bonotto (2014), o conteúdo médio de Si esperado para diferentes materiais/reservatórios é:

- Chuva – 0,7 mg/L;
- Rios tropicais – 9,5 mg/L;
- Aquíferos tropicais – 9,8 mg/L.

Com base nestes valores e os obtidos neste trabalho (Tabela 14) verifica-se que a amostra de água de chuva possui concentração de sílica maior do que o teor esperado de 0,7 mg/L. As amostras de rios (5, 7 e 8) forneceram resultados abaixo daqueles esperados para rios localizados em regiões tropicais. Quanto às amostras de águas termais, aquelas coletadas dentro do Parque da Lagoa Quente e arredores forneceram os maiores resultados para a sílica, chegando a atingir 19 mg/L (amostra 4.3). Tal amostra, apesar de apresentar um valor de temperatura mais baixo que as demais amostras, apresentou o maior valor de pH medido (8,02) dentre todas as amostras, sendo este um parâmetro crucial para o aumento da solubilidade da sílica (MASON, 1966).

Tabela 14 - Dados de sílica obtidos para as águas coletadas em campo.

| Amostra | Tipo de Água | Concentração SiO ₂ (mg/L) |
|------------|--------------|--------------------------------------|
| 1 (termal) | Subterrânea | 6,0 |
| 1 (chuva) | Chuva | 1,7 |
| 2.1 | Subterrânea | 6,7 |
| 2.2 | Subterrânea | 8,6 |
| 3 | Subterrânea | 9,9 |
| 4.1 | Subterrânea | 13,9 |
| 4.2 | Subterrânea | 8,4 |
| 4.3 | Subterrânea | 19,0 |
| 4.4 | Subterrânea | 16,2 |
| 5 | Superficial | 5,5 |
| 6 | Subterrânea | 10,6 |
| 7 | Superficial | 7,5 |
| 8 | Superficial | 6,0 |

5.2.9. Cloreto

O ânion cloreto está presente em águas subterrâneas, oriundo da percolação da água através de solos e rochas. Já nas águas superficiais, as fontes mais importantes do cloreto são as descargas de esgotos sanitários. Nas águas tratadas, a adição de cloro puro ou em solução leva a uma elevação do nível de cloreto, resultante das reações de dissociação do cloro na água (CETESB, 2014).

Altas concentrações de cloretos nas águas não têm efeitos tóxicos conhecidos em humanos, apesar de grandes quantidades poderem corroer canos de metal e serem prejudiciais às plantas. A concentração máxima de cloretos permitida em águas para consumo humano é de 250 mg/L, um número que foi estabelecido mais por razões de paladar do que pelo risco que este apresenta à saúde (HACH, 2005).

Todas as amostras de água coletadas forneceram resultados baixos para cloreto (Tabela 15). De acordo com o Ministério da Saúde (2004), o padrão de aceitação para o consumo humano corresponde a uma concentração de até 250 mg/L de Cl⁻ para evitar um sabor “salgado” na água. Nenhum valor obtido atingiu este padrão.

Tabela 15 - Dados de cloreto obtidos para as águas coletadas em campo.

| Amostra | Tipo de Água | Concentração Cl ⁻ (mg/L) |
|------------|--------------|-------------------------------------|
| 1 (termal) | Subterrânea | 0,0 |
| 1 (chuva) | Chuva | 0,0 |
| 2.1 | Subterrânea | 2,1 |
| 2.2 | Subterrânea | 0,0 |
| 3 | Subterrânea | 0,0 |
| 4.1 | Subterrânea | 0,0 |
| 4.2 | Subterrânea | 0,3 |
| 4.3 | Subterrânea | 0,2 |
| 4.4 | Subterrânea | 0,3 |
| 5 | Superficial | 0,3 |
| 6 | Subterrânea | 1,0 |
| 7 | Superficial | 0,0 |
| 8 | Superficial | 0,0 |

5.2.10. Fluoreto

O flúor ocorre naturalmente em algumas águas subterrâneas e a concentração de 1 mg/L é normalmente mantida para o abastecimento público para fins de prevenção de cáries. Este é um método simples, econômico, seguro, eficaz e de grande alcance coletivo (FERREIRA & BENEDET, 1999). Quantidades excessivas de flúor podem causar uma descoloração do esmalte dentário gerando manchas e, por essa razão, um limite permissível em águas potáveis foi estabelecido em 1,5 mg/L no Brasil.

O flúor é o mais eletronegativo de todos os elementos químicos. É tão reativo que nunca é encontrado em sua forma elementar na natureza, sendo normalmente encontrado em sua forma combinada como fluoreto. É o 17º elemento mais abundante na crosta, ocorrendo principalmente na forma de fluorita (CaF_2), fluoroapatita ($\text{F}_{10}(\text{PO}_4)_6$) e criolita (Na_3AlF_6).

Para que haja disponibilidade de fluoreto livre são necessárias condições ideais de solo, presença de outros minerais ou outros componentes químicos e água. Traços de fluoretos são normalmente encontrados em águas naturais e concentrações elevadas geralmente estão associadas com fontes subterrâneas. Em locais onde existem minerais ricos em flúor, como próximos a montanhas altas ou áreas com depósitos geológicos de origem marinha, concentrações de até 10 mg/L são encontradas (CETESB, 2014).

As análises de fluoreto forneceram resultados baixos, não chegando a ultrapassar 0,05 mg/L (Tabela 16). O Ministério da Saúde permite concentrações de até 1,5 mg/L de F⁻ na água potável (BRASIL, 2011), pois, concentrações de fluoreto acima desse valor ocasionam fluorose dentária.

Tabela 16 - Dados de fluoreto obtidos para as águas coletadas em campo.

| Amostra | Tipo de Água | Concentração F ⁻ (mg/L) |
|------------|--------------|------------------------------------|
| 1 (termal) | Subterrânea | 0,040 |
| 1 (chuva) | Chuva | 0,016 |
| 2.1 | Subterrânea | 0,045 |
| 2.2 | Subterrânea | 0,044 |
| 3 | Subterrânea | 0,036 |
| 4.1 | Subterrânea | 0,036 |
| 4.2 | Subterrânea | 0,043 |
| 4.3 | Subterrânea | 0,040 |
| 4.4 | Subterrânea | 0,039 |
| 5 | Superficial | 0,029 |

| | | |
|---|-------------|-------|
| 6 | Subterrânea | 0,050 |
| 7 | Superficial | 0,044 |
| 8 | Superficial | 0,045 |

5.2.11. Ferro ferroso

As águas na natureza contém variáveis, porém diminutos teores de ferro, apesar da sua distribuição e abundância universal. Em águas subterrâneas, o ferro está presente normalmente sob a forma de ferro ferroso (Fe^{2+}), ou estado solúvel, que se oxida facilmente para ferro férrico (Fe^{3+}) quando exposto ao ar. O ferro pode adentrar em sistemas aquáticos através da lixiviação de depósitos naturais, de resíduos industriais ricos em ferro, de efluentes provenientes de operações de desoxidação, ou da drenagem ácida de minas.

Tabela 17 - Dados de ferro ferroso obtidos para as águas coletadas em campo.

| Amostra | Tipo de Água | Concentração Fe^{2+} (mg/L) |
|------------|--------------|--------------------------------------|
| 1 (termal) | Subterrânea | <ld |
| 1 (chuva) | Chuva | <ld |
| 2.1 | Subterrânea | <ld |
| 2.2 | Subterrânea | <ld |
| 3 | Subterrânea | <ld |
| 4.1 | Subterrânea | <ld |
| 4.2 | Subterrânea | <ld |
| 4.3 | Subterrânea | <ld |
| 4.4 | Subterrânea | <ld |
| 5 | Superficial | <ld |
| 6 | Subterrânea | <ld |
| 7 | Superficial | <ld |
| 8 | Superficial | 0,01 |

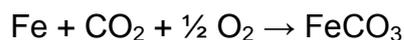
O ferro presente em águas de abastecimento doméstico pode manchar roupas e porcelanas, causando mais um incômodo do que um potencial problema

de saúde. Os limites de paladar para o ferro em água são de 0,1 mg/L para o Fe^{2+} e de 0,2 mg/L para o Fe^{3+} , resultando em um gosto amargo ou adstringente. A água usada em processos industriais deve conter menos que 0,2 mg/L de ferro total. O íon ferroso (Fe^{2+}) é mais solúvel do que o férrico (Fe^{3+}). Portanto, os inconvenientes que o ferro traz às águas devem ser atribuídos principalmente ao ferro “ferroso”, que, por ser mais solúvel, é mais frequente (PIVELI & KATO, 2006).

Dos dados obtidos para as amostras analisadas (Tabela 17), apenas a amostra n°8 forneceu um valor acima do limite de detecção (0,023 mg/L Fe^{2+}), provavelmente devido sua associação com outros íons.

5.2.12. Ferro total

O ferro aparece principalmente em águas subterrâneas devido à dissolução de minérios deste elemento pelo gás carbônico da água, conforme a reação:



Nas águas superficiais, o nível de ferro costuma aumentar nas estações chuvosas em razão do carreamento de solos e da erosão das margens (CETESB, 2014). Apesar de não ser considerado tóxico, o ferro traz diversos problemas para o abastecimento público de água, dando a esta cor e sabor, além de manchar roupas e utensílios sanitários.

As análises de ferro total resultaram em valores muito baixos (Tabela 18), sendo que a concentração máxima permitida pelo Ministério da Saúde (2004) é de 0,3 mg/L. As águas que foram coletadas de rios (n°5 e n°8) durante o mês chuvoso de novembro/2014 apresentaram as maiores concentrações dentre todas as amostras analisadas.

Tabela 18 - Dados de ferro total obtidos para as águas coletadas em campo.

| Amostra | Tipo de Água | Concentração Fe Total (mg/L) |
|------------|--------------|------------------------------|
| 1 (termal) | Subterrânea | 0,007 |
| 1 (chuva) | Chuva | <0,001 |
| 2.1 | Subterrânea | <0,001 |
| 2.2 | Subterrânea | 0,004 |
| 3 | Subterrânea | 0,006 |
| 4.1 | Subterrânea | 0,004 |
| 4.2 | Subterrânea | 0,010 |
| 4.3 | Subterrânea | 0,005 |
| 4.4 | Subterrânea | <0,001 |
| 5 | Superficial | 0,008 |
| 6 | Subterrânea | <0,001 |
| 7 | Superficial | <0,001 |
| 8 | Superficial | 0,019 |

5.2.13. Tanino/Lignina

Taninos e ligninas são compostos fenólicos, definidos quimicamente como sendo substâncias que possuem um anel aromático com um ou mais substituintes hidroxílicos. Os compostos fenólicos tem grande diversidade estrutural, podendo ser tanto moléculas simples quanto com um alto grau de polimerização. Taninos e ligninas pertencem ao grupo dos fenólicos poliméricos, sendo representados, respectivamente, pelas fórmulas $(C_6-C_3-C_6)_n$ e $(C_6-C_3)_n$.

Taninos são compostos que estão presentes na proteína vegetal das plantas e são mais abundantes em folhas e frutos que ainda não atingiram um grau elevado de maturação. Segundo Agostini-Costa et al. (2003), os taninos são compostos fenólicos classificados em condensados e hidrolisáveis. Os taninos condensados ou proantocianidinas são polímeros de flavonóides, cujos monômeros são unidos por uma ligação carbono-carbono. Já os taninos hidrolisáveis são ésteres de ácido gálico e de ácido hexahidroxidifênico e glicose, além de outros

polióis. Estudos recentes mostram que os derivados do tanino tem grande capacidade de remover fármacos em águas, sendo adequados para atender as recomendações de órgãos como a Organização das Nações Unidas (ONU) e programas como o Gii no tratamento de águas e esgotos (MANGRICH et al., 2014).

A lignina é o segundo composto mais abundante do reino vegetal (atrás apenas da celulose), estando ausente somente em fungos, algas e líquens não lignificados. Sua função é a de proteger plantas vasculares contra a ação de microorganismos, sendo ainda responsável por sua resistência mecânica, pelo transporte de água, nutrientes e metabólitos (SANTOS, 2008). Acreditava-se anteriormente que a lignina e outras macromoléculas apresentavam resistência à degradação em ambiente aquático, porém, estudos recentes da Universidade de Washington mostraram que existem bactérias capazes de quebrar estes materiais, gerando dióxido de carbono como produto final, em apenas duas semanas (WARD et al., 2013).

Alguns compostos orgânicos são resistentes à degradação biológica, não integrando os ciclos biogeoquímicos, e acumulando-se em determinado ponto do ciclo (VON SPERLING, 2005). Tais compostos são denominados micropoluentes orgânicos e integram as águas sob a forma de sólidos dissolvidos. Dentre estes micropoluentes, podemos citar aqueles de origem natural, pertencentes à classe dos vegetais com madeira, onde se enquadram taninos, ligninas, celulosas, etc.

Taninos podem ser encontrados em efluentes industriais predominantemente orgânicos, como curtumes, enquanto que ligninas podem ocorrer em efluentes de indústrias de celulose e papel, de madeira, etc. Nas amostras de águas coletadas, estes constituintes estiveram abaixo do limite de detecção (0,07 mg/L ácido tânico), com exceção da amostra de rio nº5, cuja concentração atingiu 0,1 mg/L (Tabela 19).

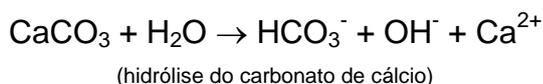
Tabela 19 - Dados de tanino/lignina obtidos para as águas coletadas em campo.

| Amostra | Tipo de Água | Concentração Tanino/Lignina (mg/L) |
|------------|--------------|------------------------------------|
| 1 (termal) | Subterrânea | <ld |
| 1 (chuva) | Chuva | <ld |
| 2.1 | Subterrânea | <ld |
| 2.2 | Subterrânea | <ld |
| 3 | Subterrânea | <ld |
| 4.1 | Subterrânea | <ld |
| 4.2 | Subterrânea | <ld |
| 4.3 | Subterrânea | <ld |
| 4.4 | Subterrânea | <ld |
| 5 | Superficial | 0,1 |
| 6 | Subterrânea | <ld |
| 7 | Superficial | <ld |
| 8 | Superficial | <ld |

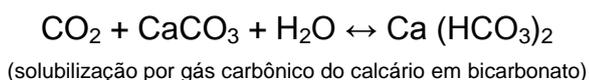
5.2.14. Carbonato e bicarbonato

Íons de carbonato e bicarbonato conferem alcalinidade às águas onde estão presentes em abundância. A alcalinidade de uma determinada amostra de água é sua capacidade de reagir quantitativamente com um ácido forte até um valor definido de pH (CETESB, 2014). Bicarbonatos [reação 3] e, em menor quantidade, carbonatos [reação 1], dissolvem-se nas águas devido à sua passagem por rochas e pelo solo. Em solos ricos em calcário, o gás carbônico da água o solubiliza, transformando-o em bicarbonato [reação 2].

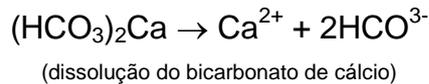
Reação 1:



Reação 2:



Reação 3:



A Tabela 20 mostra que apenas bicarbonato foi determinado nas águas analisadas, o que é compatível com os seus valores de pH.

Tabela 20 - Dados de carbonatos e bicarbonatos obtidos para as águas coletadas em campo.

| Amostra | Tipo de Água | Concentração CO_3^{2-} (mg/L) | Concentração HCO_3^- (mg/L) |
|------------|--------------|--|--------------------------------------|
| 1 (termal) | Subterrânea | 0 | 116,07 |
| 1 (chuva) | Chuva | 0 | 5,22 |
| 2.1 | Subterrânea | 0 | 112,15 |
| 2.2 | Subterrânea | 0 | 49,56 |
| 3 | Subterrânea | 0 | 117,37 |
| 4.1 | Subterrânea | 0 | 113,46 |
| 4.2 | Subterrânea | 0 | 113,46 |
| 4.3 | Subterrânea | 0 | 118,68 |
| 4.4 | Subterrânea | 0 | 118,68 |
| 5 | Superficial | 0 | 16,95 |
| 6 | Subterrânea | 0 | 60,00 |
| 7 | Superficial | 0 | 24,78 |
| 8 | Superficial | 0 | 26,08 |

5.2.15. Diagrama de Piper

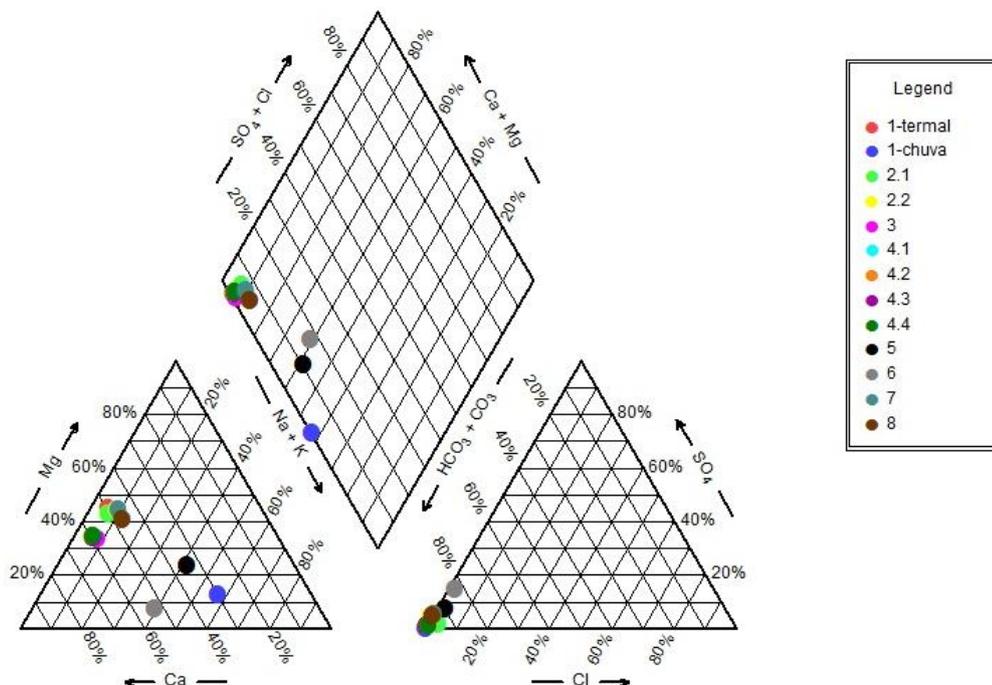
Diagramas triangulares são utilizados para representar a proporção de três componentes na composição de um conjunto ou de uma substância. A soma destes três componentes deve representar 100% da composição considerada. Em hidroquímica, se utiliza um triângulo para os cátions principais e outro para os ânions. Um diagrama de Piper é formado por um losango espaçado entre dois

triângulos (um de cátions e um de ânions), de forma que as informações de ambos os triângulos possam ser transportadas para o losango.

O diagrama de Piper a seguir foi gerado pelo software AqQa, desenvolvido pela empresa *RockWare*. As amostras de águas termais forneceram resultados muito parecidos entre si, sendo todas muito ricas em cálcio e bicarbonato, e pobres em sódio, potássio, sulfatos e cloretos. A amostra de água de chuva (1-chuva) se mostrou mais rica em sódio e potássio e deficiente em cálcio e magnésio, mas ainda exibiu o bicarbonato como ânion predominante. A amostra n°5, coletada do rio Pirapitinga, também apresentou mais sódio e potássio em sua composição, porém, com predominância do ânion bicarbonato. A amostra n°6 apresentou um equilíbrio entre os cátions sódio, potássio e cálcio e, apesar de ter sido coletada de uma fonte sulfurosa, o ânion bicarbonato ainda prevaleceu sobre o sulfato.

De acordo com o diagrama de Piper gerado, e ilustrado na Figura 29, as águas termais de Caldas Novas podem ser classificadas como bicarbonatadas cálcicas, as águas coletadas do Rio Pirapitinga e da fonte sulfurosa são classificadas como bicarbonatadas sódicas, enquanto que a água da chuva foi classificada como bicarbonatada potássica.

Figura 29 - Diagrama de Piper das amostras de água coletadas em campo.

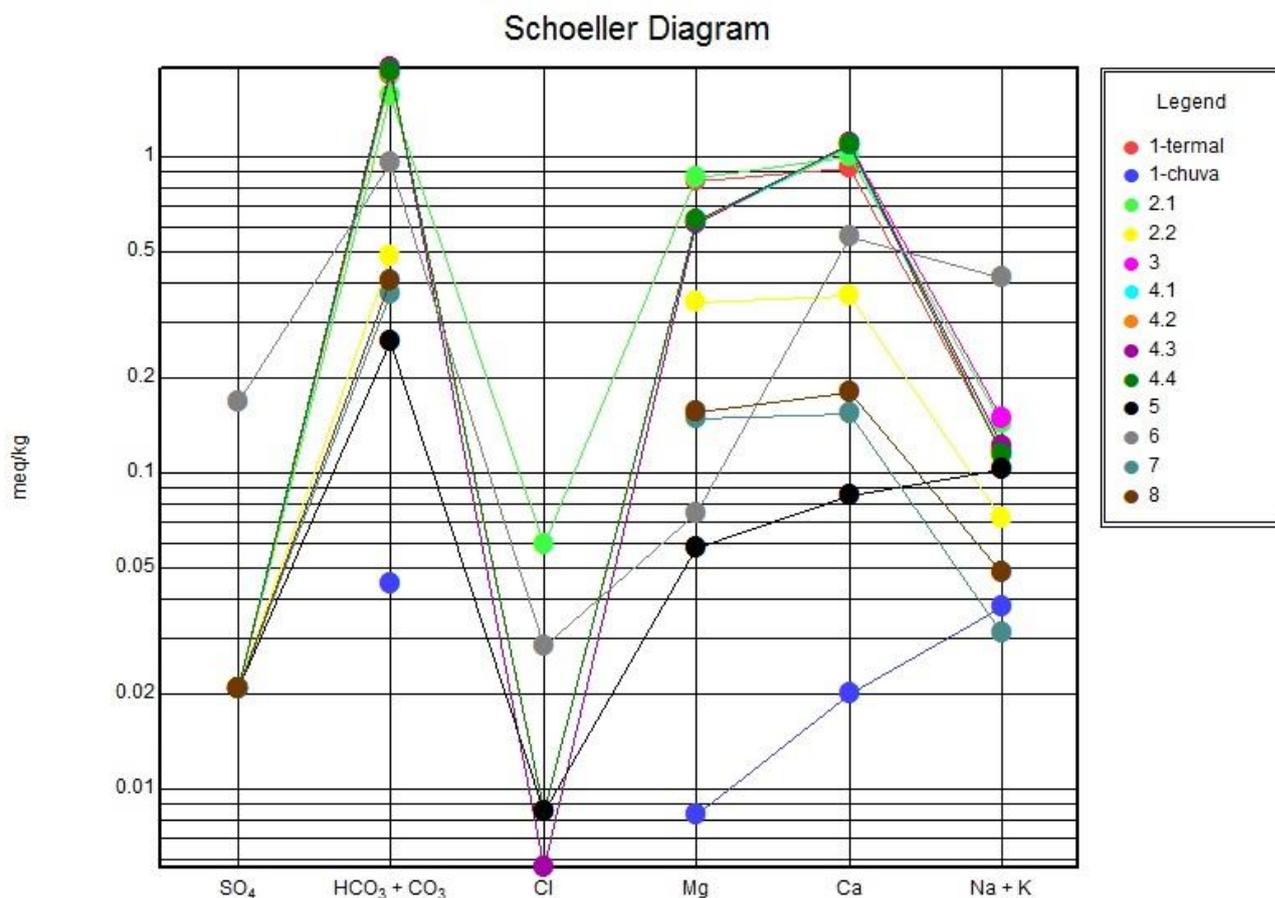


5.2.16 Diagrama de Schoeller

Neste tipo de diagrama, também conhecido como Schoeller-Berkaloff, são traçadas sequências de linhas unindo os pontos que representam os valores dos cátions e ânions (em meq/L) usando uma escala logarítmica. A escala logarítmica não é apropriada para observar pequenas diferenças na concentração de cada íon entre diferentes amostras de água, mas é útil para representar e observar a relação entre íons associados à inclinação das linhas.

O diagrama de Schoeller a seguir foi gerado pelo software AqQa, desenvolvido pela empresa *RockWare*. Nele, facilmente consegue-se distinguir famílias de águas (padrão semelhante), verificando-se na Figura 30 a predominância de bicarbonatos dentre os ânions analisados.

Figura 30 - Diagrama de Schoeller para as amostras de água coletadas em campo.

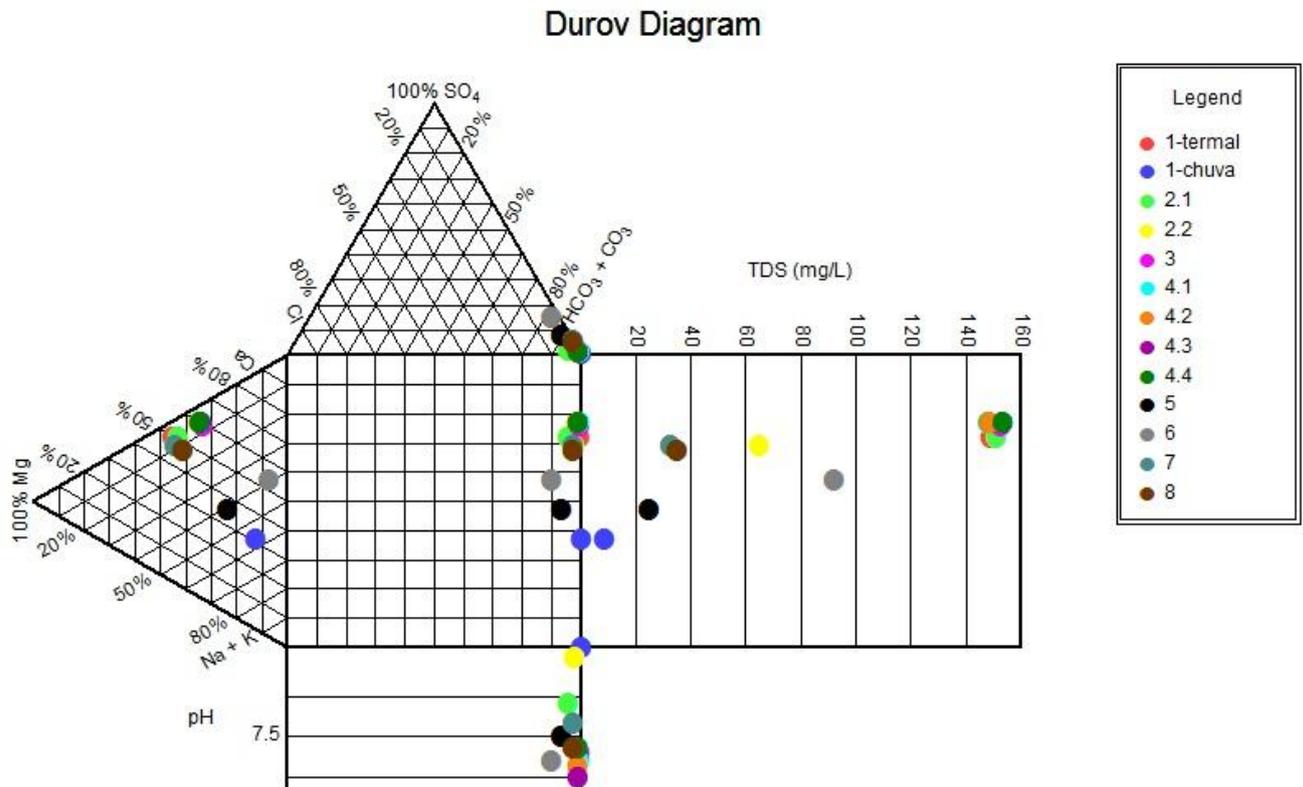


5.2.17. Diagrama de Durov

O Diagrama de Durov é uma variação do Diagrama de Piper. Ele relaciona, através de dois diagramas ternários, os principais cátions e ânions das amostras de água, expressos em meq/L. A projeção dos constituintes é perpendicular à base dos diagramas triangulares e associa a este a quantidade de sólidos totais dissolvidos.

O diagrama de Durov a seguir foi gerado pelo software AqQa, desenvolvido pela empresa *RockWare*. Como pode-se notar na Figura 31, este diagrama é uma modificação do diagrama de Piper, que inclui pH e Sólidos Totais Dissolvidos (TDS). A parte do diagrama que compreende os valores de pH demarca que a maioria das amostras possui tendências alcalinas, com exceção da amostra 2.2 e da amostra 1-chuva cujas tendências foram mais ácidas. Na parte que compreende os valores de sólidos totais dissolvidos todas as amostras apresentaram resultados muito baixos, levando em consideração que águas potáveis podem conter até 1000 mg/L de TDS segundo a Portaria nº518 de 2004 do Ministério da Saúde.

Figura 31 - Diagrama de Durov das amostras de água coletadas em campo.



5.3 Radônio

Os resultados das análises de radônio nas amostras de águas termais foram obtidos pelo equipamento AlphaGUARD, inicialmente na unidade Bq/m³ e, posteriormente, transformados para Bq/L (Tabelas 21 e 22). Estas grandezas quantificam as transformações ocorridas em uma fonte radioativa, denominada atividade, por unidade de volume. Atualmente, existem unidades obsoletas de atividade por unidade de volume, porém ainda são utilizadas para expressar a radioatividade de águas minerais como, por exemplo, o mache. De acordo com o Laboratório Nacional de Metrologia das Radiações Ionizantes (LNMRI) (2011), o mache equivale a 12,802 Bq/L.

Segundo o artigo 35 do Código de Águas Minerais (decreto-lei 7.841 de 08/08/45) (Brasil, 1945), as águas minerais serão consideradas como radioativas quando contiverem radônio em dissolução, obedecendo aos seguintes limites:

- Fracamente radioativas: teor de radônio compreendido entre 5 e 10 unidades mache por litro, a 20°C e 760 mm de Hg de pressão;
- Radioativas: teor de radônio compreendido entre 10 e 50 unidades mache por litro, a 20°C e 760 mm de Hg de pressão;
- Fortemente radioativas: teor de radônio superior a 50 unidades mache por litro, a 20°C e 760 mm de Hg de pressão.

As análises de radônio dissolvido efetuadas em 11 amostras de água de Caldas Novas (GO), indicaram valores de radioatividade abaixo de 5 maches, não sendo, portanto, consideradas como radioativas. Segundo Campos et al (1980), tais valores eliminam a possibilidade do hidrotermalismo local ter sido originado por desintegrações associadas a minerais radioativos.

Tabela 21 - Dados de radônio dissolvido obtidos nas análises de águas de Caldas Novas (GO).

| Amostra | Rn (Bq/m ³) | Temperatura na fonte (°C) | Coefficiente de solubilidade do Rn | Temperatura durante a análise (°C) | Pressão (mbar) | Umidade relativa do ar (%) |
|----------|-------------------------|---------------------------|------------------------------------|------------------------------------|----------------|----------------------------|
| 1-termal | 1020 ± 134 | 40,2 | 0,162 | 25 | 945 | 84 |
| 2.1 | 1200 ± 142 | 40,4 | 0,162 | 26 | 945 | 80 |
| 2.2 | 415 ± 83 | 55,9 | 0,130 | 26 | 945 | 78 |
| 3 | 824 ± 113 | 43,3 | 0,155 | 27 | 942 | 78 |
| 4.1 | 435 ± 80 | 46,9 | 0,150 | 28 | 941 | 76 |
| 4.2 | 343 ± 72 | 48 | 0,140 | 28 | 940 | 74 |
| 4.3 | 128 ± 36 | 40,8 | 0,162 | 25 | 945 | 78 |
| 4.4 | 510 ± 79 | 48,1 | 0,140 | 25 | 945 | 75 |
| 6 | 2470 ± 225 | 28,6 | 0,205 | 25 | 945 | 70 |
| 7 | 55 ± 43 | 33,6 | 0,180 | 26 | 945 | 77 |
| 8 | 18 ± 8 | 32,7 | 0,182 | 25 | 943 | 64 |

Tabela 22 - Valores de radônio dissolvido em Bq/m³ convertidos para Bq/L e ME (após correção).

| Amostra | Valor medido (Bq/L) | Tempo (min) | Valor corrigido (Bq/L) | Valor em mache (ME) |
|----------|---------------------|-------------|------------------------|---------------------|
| 1-termal | 10,576 | 5817 | 21,985 | 1,717 |
| 2.1 | 12,385 | 5767 | 25,584 | 1,998 |
| 2.2 | 4,230 | 5817 | 8,793 | 0,687 |
| 3 | 8,500 | 5756 | 17,534 | 1,369 |
| 4.1 | 4,480 | 5807 | 9,301 | 0,726 |
| 4.2 | 3,528 | 5880 | 7,392 | 0,577 |
| 4.3 | 1,299 | 6758 | 3,039 | 0,237 |
| 4.4 | 5,250 | 6830 | 12,396 | 0,968 |
| 6 | 25,717 | 6837 | 60,779 | 4,747 |
| 7 | 0,524 | 5860 | 1,095 | 0,085 |
| 8 | 0,174 | 5902 | 0,365 | 0,028 |

5.4 Urânio

A concentração de urânio nas águas subterrâneas variou entre 0,004 e 0,79 µg/L e a razão da atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ entre 0,40 e 28,17. O rendimento total ficou entre 0,04 e 3,25%. A Portaria 2914 do Ministério da Saúde (2011) estabelece para o padrão de potabilidade de substâncias químicas que representam risco à saúde, o valor máximo permitido de 30 µg/L de urânio. Todas as amostras analisadas forneceram valores abaixo do máximo permitido.

Tabela 23 - Identificação das amostras analisadas por espectrometria alfa.

| Amostra | Volume (L) | Tempo de Contagens [Live Time] (s) | Número de Contagens | | |
|----------|------------|------------------------------------|---------------------|-------|-------|
| | | | (Gross Area) | | |
| | | | U-238 | U-234 | U-232 |
| 1-termal | 15 | 30883,48 | 14 | 69 | 75 |
| 2.1 | 15 | 86133,46 | 19 | 105 | 53 |
| 2.2 | 15 | 107652,40 | 13 | 23 | 245 |
| 3 | 15 | 107612,18 | 19 | 33 | 60 |
| 4.1 | 15 | 196149,68 | 9 | 13 | 45 |
| 4.2 | 15 | 86105,48 | 131 | 88 | 167 |
| 4.3 | 15 | 333435,00 | 24 | 68 | 202 |
| 4.4 | 15 | 77632,64 | 5 | 7 | 17 |
| 6 | 15 | 108695,00 | 2 | 1 | 19 |
| 7 | 15 | 658815,38 | 38 | 88 | 19 |
| 8 | 15 | 64115,88 | 22 | 15 | 109 |

Tabela 24 - Valores atribuídos ao Background.

| Amostra | Tempo de Contagem (s) | Número de Contagens | | |
|---------|-----------------------|---------------------|-------|-------|
| | | U-238 | U-234 | U-232 |
| BG-DT-1 | 22973,00 | 2 | 2 | 3 |
| BG-DT-2 | 22972,56 | 1 | 3 | 2 |
| BG-DT-3 | 22972,16 | 0 | 0 | 1 |
| BG-DT-4 | 22972,40 | 0 | 1 | 2 |

Tabela 25 - Razão da atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ (AR), concentração de urânio e rendimento total (total yield) obtidos nas análises das amostras de águas deste estudo.

| Amostra | AR ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) | U ($\mu\text{g/L}$) | Total yield (%) |
|----------|--|-----------------------|-----------------|
| 1-termal | 4,74 | 0,07 | 3,25 |
| 2.1 | 23,42 | 0,03 | 0,72 |
| 2.2 | 5,05 | 0,01 | 3,10 |
| 3 | 2,45 | 0,07 | 0,70 |
| 4.1 | 28,17 | 0,004 | 0,31 |
| 4.2 | 0,67 | 0,30 | 2,47 |
| 4.3 | (nd) | (nd) | 0,83 |
| 4.4 | 4,32 | 0,04 | 0,30 |
| 6 | (nd) | 0,04 | 0,24 |
| 7 | (nd) | 0,79 | 0,04 |
| 8 | 0,40 | 0,06 | 2,26 |

*(nd) = menor que o limite de detecção.

Tabela 26 - Valores em cps da Taxa de Contagem Total (CR) e Taxa da Contagem Líquida (Net) para as amostras de água analisadas.

| Amostra | U-238 | | | Net | U-234 | | | Net | U-232 | | | Net |
|----------|-------|-----|--------------|---------------|-------|-----|---------------|---------------|-------|-----|--------------|-------------|
| | Ic* | Sc* | CR | U-238 | Ic* | Sc* | CR | U-234 | Ic* | Sc* | CR | U-232 |
| 1-termal | 461 | 487 | 0,00045332 | 0,000453317 | 520 | 552 | 0,002234204 | 0,002147144 | 584 | 609 | 0,002428483 | 0,002384953 |
| 2.1 | 515 | 555 | 0,00022059 | 0,000046467 | 565 | 617 | 0,00121904 | 0,001088448 | 623 | 646 | 0,000615324 | 0,000046467 |
| 2.2 | 406 | 427 | 0,00012076 | 0,000033698 | 456 | 471 | 0,000213651 | 0,00017012 | 509 | 527 | 0,002275843 | 0,002275843 |
| 3 | 438 | 470 | 0,00017656 | 0,0000895012 | 510 | 528 | 0,000306657 | 0,000219598 | 564 | 584 | 0,000557558 | 0,000514028 |
| 4.1 | 455 | 475 | 0,0000458833 | 0,00000235283 | 520 | 539 | 0,0000662759 | 0,0000662759 | 586 | 601 | 0,000229417 | 0,000229417 |
| 4.2 | 445 | 486 | 0,00152139 | 0,0013908 | 487 | 510 | 0,001022 | 0,000934944 | 522 | 569 | 0,001939482 | 0,001808894 |
| 4.3 | 406 | 426 | 0,000071978 | -0,0000150829 | 460 | 480 | 0,000203938 | 0,000160407 | 512 | 540 | 0,000605815 | 0,000605815 |
| 4.4 | 462 | 480 | 0,000064406 | 0,0000208749 | 526 | 545 | 0,0000901683 | 0,0000901683 | 591 | 606 | 0,00021898 | 0,00021898 |
| 6 | 482 | 499 | 0,0000184001 | 0,0000184001 | 545 | 566 | 0,00000920006 | -0,0000343293 | 613 | 630 | 0,000174801 | 0,000174801 |
| 7 | 461 | 485 | 0,000057679 | 0,000057679 | 506 | 541 | 0,00013357 | 0,000040548 | 548 | 573 | 0,0000288396 | 0,000057679 |
| 8 | 445 | 479 | 0,00034313 | 0,000256068 | 517 | 546 | 0,000233951 | 0,000103361 | 590 | 609 | 0,001700047 | 0,001656517 |

*Os valores Ic e Sc referem, respectivamente, aos canais de início e fim do pico no espectro alfa.

6. CONCLUSÕES

Os estudos desenvolvidos nesta tese contribuíram para o conhecimento das características hidroquímicas das águas termais de Caldas Novas, assim como os mecanismos de aquecimento destas águas, que estão diretamente ligados à sua composição. A neotectônica também tem um papel fundamental no aquecimento destas águas, pois, sem os processos transtrativos que ocorreram no Cretáceo, as ocorrências termais não seriam possíveis.

O hidrotermalismo desta região é atribuído exclusivamente ao gradiente geotérmico, excluindo quaisquer vínculos com processos vulcânicos e desintegrações de minerais radioativos. Na Serra de Caldas, a principal área de recarga da região, as fraturas são suficientemente abertas e profundas, garantindo a infiltração de águas a mais 1000 metros a partir da superfície.

As temperaturas das águas termais registradas no lado oeste da Serra de Caldas, região de Rio Quente, foram de 32,7°C e 33,6°C, enquanto que as águas termais no lado leste, região de Caldas Novas, contaram com temperaturas mais elevadas, variando entre 40,2°C e 55,9°C. Tais resultados estão condizentes com dados isotópicos de outros estudos, que indicaram que as águas da porção oeste da Serra de Caldas são mais jovens (600-800 anos) e frias, e as águas da porção leste da Serra de Caldas são mais antigas (> 2000 anos) e quentes.

Apesar das temperaturas elevadas que foram registradas, as análises químicas das amostras termais confirmaram a baixa mineralização esperada, de acordo com trabalhos anteriores realizados na área. O teor de sais e íons, sensivelmente superior ao das águas minerais comuns, indica que estas águas termais devem ser classificadas como oligominerais.

As águas termais que foram coletadas em hotéis e parques forneceram informações físico-químicas semelhantes, demonstrando a possibilidade de uma mesma procedência. A água termal coletada da fonte sulfurosa (amostra 6), cuja temperatura foi cerca de 20°C menor que a das demais águas termais, forneceu os

valores mais altos medidos para radônio, sulfeto, sulfato, sódio e fluoreto. Tal fato pode estar ligado ao fato que águas com temperaturas mais baixas retêm mais gases, como CO_2 e S^{2-} , ou pode evidenciar a mistura de dois ou mais tipos de água, que conferiram a esta amostra um maior teor de sólidos dissolvidos, associado a uma temperatura menor.

Para as águas de drenagens, era de se esperar que as variações químicas fossem maiores, em razão dos diversos tipos litológicos com que têm contato e dos problemas de contaminação superficial. Entretanto, como estas águas são naturalmente mais frias e os tipos litológicos atravessados na região são pouco reativos, a disponibilidade de íons foi mais baixa quando comparada às águas termais. Deve-se levar em conta também que nestes ambientes existe um menor tempo de interação entre a água e a rocha. O único constituinte que diferenciou a composição da água do rio Pirapitinga das demais foi a presença de ácido tânico.

A composição da amostra proveniente de precipitação pluviométrica é um reflexo da composição do ar atmosférico. Foram encontradas nas análises químicas realizadas: potássio (como cátion principal), sódio, cálcio, magnésio, nitrato, fosfato, fluoreto, sílica e bicarbonato (como ânion principal). O teor de bicarbonato na água de chuva correspondeu a mais da metade do total de sólidos dissolvidos desta amostra, que provavelmente foi responsável pelo valor de pH acima do esperado para precipitações pluviométricas, que costumam medir 5,5

Com exceção da amostra coletada da fonte sulfurosa (amostra 6), que apresentou odor característico de enxofre, todas as demais amostras eram inodoras. Elas não apresentaram materiais em suspensão, sendo que a turbidez máxima encontrada foi na amostra do Rio Pirapitinga, em função das fortes chuvas que antecederam a sua coleta, conforme dados do quadro 1.

As análises de radionuclídeos indicaram que as águas termais de Caldas Novas não possuem teores elevados de radônio e urânio, não sendo classificadas, portanto, como radioativas. O maior teor de radônio medido, equivalente a 4,7 maches, não chega a ser classificado como fracamente radioativo de acordo com o

Código de Águas Minerais de 1945 (entre 5 e 10 ME). As análises dos isótopos de urânio (^{238}U e ^{234}U) também resultaram em valores muito baixos, da ordem de microgramas (μg), estando abaixo do máximo permitido pela Portaria 2914/11, correspondente a 0,03 mg/L. Ambos os resultados eliminam a chance de o hidrotermalismo nesta região estar associado à desintegração de isótopos radioativos.

7.REFERÊNCIAS

- AGOSTINI-COSTA, T. S.; LIMA, A.; LIMA, M. V. **Determinação de tanino em pedúnculo de caju: método da vanilina versus método do butanol ácido.** Revista Química Nova, 6: 763-765. 2003.
- ALMEIDA, F. F. M. **Traços gerais da geomorfologia do Centro-Oeste brasileiro.** In: Roteiro Centro-Oeste do XVIII Congresso Internacional de Geografia, 1956.
- ALMEIDA, L. **Estudo da aplicabilidade de técnicas de recarga artificial de aquíferos para a sustentabilidade das águas termais da região de Caldas Novas – GO.** Tese de Doutorado. Universidade de Brasília, Instituto de Geociências. Brasília, 2011.
- ANDRADE, A. M.; ALMEIDA, L. **Comportamento do nível potenciométrico do aquífero termal de Caldas Novas – GO e medidas de restrição e controle aplicadas pelo Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM).** Revista Águas Subterrâneas, 26(1): 99-112, 2012.
- APHA (American Public Health Association). **Standard Methods**, 21st ed., Method 4500-CO₂ C. ASTM D 513-82, Total and Dissolved Carbon Dioxide in Water, Test Method E. 2005.
- ARTUR, A. C.; BONOTTO, D. M.; AMARAL, P. G. Q. do; GALEMBECK, T. M. B.. **Metodologia para a quantificação da exalação do gás radônio em rochas ornamentais.** Geociênc. (São Paulo) [online]. 2013, vol.32, n.1, pp. 166-180. Acessado em 07/04/2016. Disponível em: <http://papegeo.igc.usp.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0101-90822013000100012&lng=pt&nrm=iso>.
- BARBOSA, E. Q. **Radônio como indicador de contaminação de solos por hidrocarbonetos.** Monografia. Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho. Rio Claro, 2013.
- BONOTTO, D. M. **Radioatividade nas águas: da Inglaterra ao Guarani.** – São Paulo: Editora UNESP, 2004.
- BONOTTO, D. M. **²²²Rn, ²²⁰Rn and other dissolved gases in mineral waters of southeast Brazil.** Journal of Environmental Radioactivity, v.132, p.21-30, 2014.

- BRASIL. Departamento Nacional de Produção Mineral. Decreto-Lei nº7841, de 08/08/45, DOU de 08/08/45. **Código de águas minerais**. Disponível em: www.dnprm-pe.gov.br/Legisla/cam_07.htm. Acessado em 22/06/2016.
- BRASIL. Ministério da Saúde.. **Portaria MS nº 518, de 25 de março de 2004** – Brasília: Editora do Ministério da Saúde, 2005. Disponível em: http://bvsms.saude.gov.br/bvs/publicacoes/portaria_518_2004.pdf . Acessado em 14/07/2016.
- BRASIL. Ministério da Saúde. **Portaria nº 2914, de 12 de dezembro de 2011**. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Poder Executivo, Brasília, DF, 14 dez. 2011. Seção 1, p. 39-46.
- CAMPOS, E. C.; COSTA, J. F. G.; MARQUES, J. M. M. **Projeto estudo hidrogeológico da região de Caldas Novas, Goiás**. Anais do 1º Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas. Recife, PE. 401-414. nov./1980.
- CAMPOS, J. E. G.; ALMEIDA, L. **Balanço térmico aplicado à recarga artificial dos aquíferos da região de Caldas Novas, estado de Goiás**. Revista Brasileira de Geociências. v. 42 (Supl 1), p.196-207, 2012.
- CAMPOS, J. E. G.; TRÖGER, U.; HAESBAERT, F. F. **Águas quentes de Caldas Novas, GO** - Notável ocorrência de águas termais sem associação com magmatismo. In: Winge, M.; Schobbenhaus, C.; Berbert-Born, M.; Queiroz, E.T.; Campos, D.A.; Souza, C.R.G. ; Fernandes, A.C.S. (Edit.) Sítios Geológicos e Paleontológicos do Brasil. 2005. Disponível em: <http://www.unb.br/ig/sigep/sitio113/sitio113.pdf>. Acessado em 15/07/2016.
- CAMPOS, J. E. G.; TRÖGER, U.; HAESBAERT, F. F. **Águas quentes de Caldas Novas, Goiás**: notável ocorrência de águas termais sem associação com magmatismo. In: Winge, M.; Schobbenhaus, C.;Berbert-Born, M.; Queiroz, E. T.; Campos, D. A.; Souza, C. R. G.; Fernandes, A. C. S. (Org.). Sítios geológicos e paleontológicos do Brasil. Rio de Janeiro: CPRM-CEDOC, v. 2. P. 177-190. 2009.
- CARVALHO, W. S. G., **Estudo da interferência do ajuste de pH em análise de fluoreto por íon seletivo**. 2015. Monografia para obtenção do grau de

- Licenciatura em Química. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Campos dos Goytacazes. 2015.
- CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Norma técnica L5.127**. Determinação de sulfeto em águas: método do azul de metileno. Jan./1978. 10p.
 - CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Apêndice D – Significado ambiental e sanitário das variáveis de qualidade**. 2014. Disponível em: <http://aguasinteriores.cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/sites/32/2013/11/Ap%C3%AAndice-D-Significado-Ambiental-e-Sanit%C3%A1rio-das-Vari%C3%A1veis-de-Qualidade.pdf>. Acessado em 15/07/2016.
 - CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Águas Subterrâneas**. 2016. Disponível em: <http://aguassubterraneas.cetesb.sp.gov.br/>. Acessado em 19/07/2016.
 - CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução 357, de 17 de março de 2005**. p.58-63, 2005.
 - CORRÊA, J. N.; PASCHUK, S. A.; SCHELIN, H. R.; BARBOSA, L.; SADULA, T.; MATSUZAKI, C. A. **Measurements of radon concentration levels in drinking water at urban area of Curitiba (Brazil)**. International Nuclear Atlantic Conference – INAC 2009. Rio de Janeiro, set./out. 2009.
 - COSTA, R. A.; NISHIYAMA, L. **Caracterização geotécnica dos materiais inconsolidados das áreas urbana e de expansão urbana da cidade de Caldas Novas (GO)**. 2011. Revista Eletrônica Geoaraguaia. Barra do Garças – MT. V. 1, n. 2, p. 40-51. ago./dez. 2011.
 - COSTA, R. A.; NISHIYAMA, L.; SILVA, G. A. **Zoneamento das áreas susceptíveis à contaminação do lençol freático em Caldas Novas, estado de Goiás, Brasil**. 2013. Revista Brazilian Geographical Journal: Geosciences and Humanities research medium, Ituiutaba, v. 4, n. 1, p. 213-232, jan./jun. 2013.
 - FERREIRA, R.; BENEDET, H. D. **Comparação de métodos para determinação de flúor**. B.CEPPA, Curitiba, v. 17, n. 1, p. 53-58, jan./jun.1999.

- GENITRON. **Alpha Guard PQ2000/MC50** – Multiparameter Radon Monitor. Frankfurt: Genitron Instruments Manual, p. 1-53, 2000.
- GIL, E. J.; VARGAS Jr, E. A.; ONO, S. K. **Aquífero termal de Caldas Novas e o reservatório de Corumbá**: modelo hidrogeológico conceitual. Comitê Brasileiro de Barragens. XXVI Seminário Nacional de Grandes Barragens, Goiânia, GO. p.1-16, abril/2005.
- GONZAGA, G. M.; TOMPKINS, L. A. **Geologia do diamante**. In: SCHOBENHAUS, Carlos; COELHO, C. E. Silva. (coord.) Principais Depósitos Minerais do Brasil. Brasília:DNPM/CPRM, 1991. v.4, p.53-116
- HACH COMPANY. **Water analysis handbook**. 4. Ed. Loveland, Colorado, U.S.A. 2005.
- HAESBAERT, F. F.; COSTA, J. F. G. **Geologia e hidrologia da região de Caldas Novas**: adequação à portaria 312 do DNPM. Geocenter/Geocaldas. Relatório Técnico. Caldas Novas, 123 pp. 2000.
- HELLER, L.; PÁDUA, V. L. De. **Abastecimento de água para consumo humano**. Belo Horizonte: Editora UFMG, 2006.
- JARDIM, W. F. **Medição e interpretação de valores do potencial redox (Eh) em matrizes ambientais**. Quím. Nova, vol.37, n.7, São Paulo, 2014. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422014000700020. Acessado em 15/07/2016.
- KANO, C. **Extrações de nutrientes pelo meloeiro rendilhado cultivado em ambiente protegido com adição de potássio e CO₂ na água de irrigação**. Tese de Mestrado. Piracicaba, Universidade de São Paulo, 2002.
- KOEPPEN, W. **Climatologia com um estudio de los climas de la tierra**. Mexico: Fondo de cultura economica, 1948.
- LACERDA FILHO, J. V. de; REZENDE, A.; SILVA, A. da. **Programa de levantamentos geológicos básicos do Brasil-Geologia e Recursos Minerais do Estado de Goiás e Distrito Federal**. Goiânia: CPRM, METAGO, UnB, 1999.
- LATRUBESSE, E. M. **Mapa geomorfológico do estado de Goiás**. SIC/SGM/FUNMINERAL. Goiânia. 85 p. 2006.

- LAZZERINI, F. T.; BONOTTO, D. M. **O silício em águas subterrâneas do Brasil**. Ciência e Natura, Santa Maria, v.36, n.2, mai-ago. 2014, p.159-168.
- LNMRI (Brasil) – Laboratório Nacional de Metrologia das Radiações Ionizantes. **Grandezas e unidades para radiação ionizantes** (Recomendações e Definições). Rio de Janeiro, RJ.:2011.
- MANGRICH, A. S.; DOUMER, M. E.; MALLMANN, A. S.; WOLF, C. R. **Química verde no tratamento de águas**: uso de coagulante derivado de tanino de *Acacia mearnsii*. Revista Virtual de Química, 2014, 6 (1), 2-15.
- MASON, B. **Principles of geochemistry**. 3. Ed. New York: Wiley, 1966.
- NORDSTROM, D. K. **Thermochemical redox equilibria of Zobell's solution**. Geochimica et Cosmochimica Acta, v.41, p.1835-1841, 1977.
- NUSSENZVEIG, H. M. **Curso de física básica**: fluidos, oscilações e ondas, calor. v.2. São Paulo: Edgard Blucher, 1983. 500p.
- OLIVEIRA, S. A. M. **Uso e aplicações de sensoriamento remoto no estudo do controle hidrogeológico do aquífero termal de Caldas Novas – GO**. São José dos Campos: INPE, 1997. 132p.
- PERUZZO, T.; CANTO, E. **Química na abordagem do cotidiano**. 2. ed. São Paulo: Editora Moderna, 2002.
- PIVELI, R. P. Curso: **Qualidade das águas e poluição**: aspectos físico-químicos, 2000. Disponível em <<http://www.ebah.com.br/content/ABAAAAPBcAD/fasciculo-10-oxigenio-dissolvido-materia-organica#>>. Acessado em 30/05/2015.
- PIVELI, R. P.; KATO, M. T. **Qualidade das águas e poluição**: aspectos físico-químicos. São Paulo: Editora Abes, 2006. cap, 8, p.194-211. Disponível em: www.pha.poli.usp.br/LeArq.aspx?id_arq=1802. Acessado em: 19/07/2016.
- REANTRAGOON, S. **Radon detection**: the influence of humidity. Tese de doutorado. Graduate Program in Environmental Sciences, The State University of New Jersey. New Brunswick, Nova Jérsei, jan./2009.
- SAMPA, M. H. O. **Estudo e desenvolvimento de métodos analíticos para determinação da radioatividade natural em águas**. Dissertação de Mestrado. Instituto de Energia Atômica. São Paulo. 1979.

- SANTOS, C. E. L. **Determinação dos processos de enriquecimento e das concentrações de radônio em minas subterrâneas de fluorita e carvão do estado de Santa Catarina:** critérios para avaliação de riscos radiológicos. Dissertação de Mestrado. Instituto de Geociências. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 2008.
- SANTOS, I. D. **Influência dos teores de lignina, holocelulose e extrativos na densidade básica e na contração da madeira e no rendimento e densidade do carvão vegetal de cinco espécies lenhosas do cerrado.** 2008. Dissertação de Mestrado em Ciências Florestais - Departamento de Ciências Florestais, Programa de Pós-Graduação em Ciências Florestais, Universidade de Brasília, Brasília, 2008.
- SANTOS, R. N. **Implantação da metodologia de espectrometria alfa para a determinação de isótopos de U e Th em rochas ígneas:** aplicação ao estudo do desequilíbrio radioativo na Ilha de Trindade. Tese de doutorado em Geofísica – Departamento de Geofísica, Instituto Astronômico e Geofísico, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.
- SOLER I GIL, A.; BONOTTO, D. M. **Hydrochemical and stable isotopes (H, O, S) signatures in deep groundwaters of Paraná basin, Brazil.** Revista Environmental Earth Sciences. Vol. 73, n. 1, 95-113, jan./2015.
- SURBECK, H. **A radon-in-water monitor based on fast gas transfer membranes.** International conference on technologically enhanced natural radioactivity (TENR) caused by non-uranium mining. Szczyrk, Polônia, out./1996.
- TEIXEIRA NETO, A.; COSTA, J. E. A. M.; MOURA, J. U.; ALMEIDA, O. F. R.; BUCCI, R. L. F.; CASSETI, V. **Complexo termal de Caldas Novas.** Goiânia: Ed. Da Universidade Federal de Goiás, 1986. (Coleção Documento Goianas, v.7).
- THOMAZINI, F. O.; CIGAGNA, C.; BONOTTO, D. M. A comparative method for evaluating the natural uranium isotopes ^{238}U and ^{234}U in waters. In: TAYLOR, J. C. (Org.). **Advances in Chemistry Research.** Nova York: Nova Science Publishers Inc. v. 26. p.43-56. 2015.
- TONETTO, E. M.; BONOTTO, D. M. **Implementação de metodologia para a análise química de águas e sua aplicação na caracterização das águas**

- subterrâneas de Águas da Prata (SP).** Geociências (São Paulo), SÃO PAULO, v. 18, n.2, p. 303-325, 1999.
- VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos.** 3.ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental; UFMG, 2005.
 - WARD, N. D.; KEIL, R. G.; MEDEIROS, P. M.; BRITO, D. C.; CUNHA, A. C.; DITTMAR, T.; YAGER, P. L.; KRUSCHE, A. V.; RICHEY, J. E. **Degradation of terrestrially derived macromolecules in the Amazon River.** Revista Nature Geoscience **6**, 530-533. 2013.
 - ZMOZINSKI, A. V. **Desenvolvimento de método para determinação de cálcio, magnésio e zinco em amostras de óleo lubrificante por espectrometria de absorção atômica com chama.** 2010. Dissertação de Mestrado - Instituto de Química, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.
 - ZOBELL, C. E. **Studies on redox potential of marine sediments.** Bulletin – American Association of Petroleum Geologists, v.30, p.477-509, 1946.

8.ANEXO A



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"CAMPUS DE RIO CLARO"
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS E CIÊNCIAS EXATAS



LABORATÓRIO DE GEOQUÍMICA

Departamento de Petrologia e Metalogenia
IGCE - UNESP, Rio Claro, SP.



RELATÓRIO DE ANÁLISES QUÍMICAS
Interessado: Marina Lunardi/Prof. Daniel Bonotto
Material Entregue Declarado: Água
Natureza Do Trabalho: Diversas Determinações
Referência: LABOGEO N° 14440 a 14452.

RESULTADOS:

| Amostra | Identif. | Na ppm | K ppm | Mg ppm | Ca ppm | Mn ppm | Fe ppm |
|---------|------------|--------|-------|--------|--------|---------|--------|
| 14440 | 1 (termal) | 1,5 | 2,0 | 10,2 | 18,5 | 0,010 | 0,007 |
| 14441 | 1 (chuva) | 0,1 | 1,3 | 0,1 | 0,4 | <0,0007 | <0,001 |
| 14442 | 2.1 | 2,0 | 2,2 | 10,4 | 20,2 | <0,0007 | <0,001 |
| 14443 | 2.2 | 0,7 | 1,6 | 4,2 | 7,3 | <0,0007 | 0,004 |
| 14444 | 3 | 2,0 | 2,4 | 7,5 | 21,8 | <0,0007 | 0,006 |
| 14445 | 4.1 | 1,3 | 2,3 | 7,5 | 21,6 | <0,0007 | 0,004 |
| 14446 | 4.2 | 1,3 | 2,3 | 7,6 | 21,8 | <0,0007 | 0,010 |
| 14447 | 4.3 | 1,6 | 2,0 | 7,5 | 22,0 | <0,0007 | 0,005 |
| 14448 | 4.4 | 1,5 | 1,9 | 7,7 | 21,9 | <0,0007 | <0,001 |
| 14449 | 5 | 1,7 | 1,1 | 0,7 | 1,7 | <0,0007 | 0,008 |
| 14450 | 6 | 8,5 | 1,7 | 0,9 | 11,2 | <0,0007 | <0,001 |
| 14451 | 7 | 0,3 | 0,7 | 1,8 | 3,1 | <0,0007 | <0,001 |
| 14452 | 8 | 0,7 | 0,7 | 1,9 | 3,6 | 0,002 | 0,019 |
| | | | | | | | |
| | | | | | | | |

Rio Claro, 05 de novembro de 2015.

Dr. Adilson Roberto Fontanetti
CRQ 04113187