



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA E FÍSICO-QUÍMICA

MARCELO RODRIGUES MOTA BORGES

ESTUDO DA POTABILIDADE DE ÁGUAS MINERAIS E ADICIONADAS DE SAIS

FORTALEZA
2017

MARCELO RODRIGUES MOTA BORGES

**ESTUDO DA POTABILIDADE DE ÁGUAS MINERAIS E ADICIONADAS DE
SAIS**

Monografia apresentada ao Curso de Química Industrial do departamento de Físico-Química e Analítica da Universidade federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Química Industrial.

Orientadora Pedagógica: Prof. Dra.
Gisele Simone Lopes

Orientadora Profissional: Dra. Erika
de Almeida Sampaio Braga

FORTALEZA

2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- B733e Borges, Marcelo Rodrigues Mota.
 Estudo da potabilidade de águas minerais e adicionada de sais / Marcelo Rodrigues Mota Borges. –
 2017.
 80 f. : il. color.
- Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências,
 Curso de Química, Fortaleza, 2017.
 Orientação: Profa. Dra. Gisele Simone Lopes.
 Coorientação: Prof. Dr. Erika de Almeida Sampaio Braga.
1. Água. 2. Controle de qualidade. 3. Tratamento. I. Título.

CDD 540

MARCELO RODRIGUES MOTA BORGES

**ESTUDO DA POTABILIDADE DE ÁGUAS MINERAIS E ADICIONADAS DE
SAIS**

Monografia apresentada ao curso de Química industrial do departamento de Analítica e Físico-Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do título de bacharel em Química Industrial.

Aprovada em: ____/____/____.

BANCA EXAMINADORA

Prof^a. Dr^a Gisele Simone Lopes (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Dr^a. Erika de Almeida Sampaio Braga
Fundação Núcleo de Tecnologia Industrial do Ceará (NUTEC)

Msc. Luízia Suerlange Araújo dos Santos Mendes
Fundação Núcleo de Tecnologia Industrial do Ceará (NUTEC)

“Não sou nada, nunca serei nada.

A parte isso tenho em mim,
todos os sonhos do mundo”.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, criador e arquiteto da vida, por desenvolver toda a ciência e dar-nos a capacidade de entender sua obra.

Aos alquimistas, e cientistas do passado que dedicaram suas vidas para desenvolver todo o acervo que hoje temos o privilégio de usufruir.

Agradeço a minha família e aos meus pais pelo amor que me pôs ao mundo e ao grande exemplo de vida que me deram, por acreditarem na minha capacidade e me incentivarem a correr atrás do que acredito.

Agradeço a todos os meus professores, por compartilharem, parte do seu conhecimento e sabedoria, por mostrar-me o quão a química pode ser bela e pela ajuda na evolução da minha capacidade de raciocínio para dominação do assunto.

A Fundação Núcleo de Tecnologia Industrial do Ceará – NUTEC, especialmente a Dra. Erika de Almeida Sampaio Braga, por compartilhar sua experiência na concretização deste trabalho sempre com paciência, bom humor, humildade e sugestões de grande valor que me fizeram adquirir uma visão mais crítica no tratamento e análises de água, além de viabilizar a infraestrutura para realização desta pesquisa.

A professora Dra. Gisele Simone Lopes que aceitou ser minha orientadora e fazendo parte da construção dessa pesquisa.

A Msc Luzia Suerlange, pelas sugestões que enriqueceram este trabalho.

Ao secretário do curso de Química Rafael por todo o apoio, paciência, e informações nestes anos de curso.

Agradeço ao Programa de Residência Universitária, por ser tão decisivo e importante na formação social e profissional na vida de que tem o privilégio de usufruir desse recurso já ameaçado de extinção.

Aos amigos a quem tive a oportunidade de dividir o mesmo quarto e aprender visões de mundo muito especiais que com certeza servirão nessa nova etapa da vida, em especial o meu amigo e irmão Tonny Laureno que me mostrou a beleza das coisas simples e a amizade sincera e verdadeira. A recompensa do esforço que me ensinou o amigo-irmão Filipe Peixoto. Foram muitos momentos e aprendizagens com essas e outras personalidades como,

Houzeiro Dantonka, Fabrício Freitas, Fabio Lima, Italo, Robert, Ederson, Rafael Henrique, Terliane, Vaninha, Dani, Jéssica, que contribuíram para formação da minha personalidade.

Aos amigos da química pelas discussões filosóficas e os momentos de abstrações para manter a integridade psicológica nos finais de semestre.

Gratidão a todos aqueles que me ajudaram de alguma forma, direta ou indiretamente, seja em orações ou com algum gesto, pois sozinho eu não teria chegado a lugar nenhum.

RESUMO

O aumento do consumo da água subterrânea no processo desenvolvimento social e econômico tem exigido o controle sistemático de sua qualidade. Tendo em vista a progressiva contaminação da água pela ação antropogênica, o presente trabalho teve como objetivo descrever os métodos envolvidos no tratamento e purificação de águas minerais e adicionadas de sais, bem como a caracterização de parâmetros físico-químicos que garantem a potabilidade do produto consumido. Foram analisadas dez (10) marcas, na cidade de Fortaleza sendo cinco adicionadas de sais e cinco minerais. O trabalho descreveu os principais parâmetros de qualidade, apresentando seus conceitos, sua origem (natural ou antropogênica), a interpretação dos resultados das análises e as políticas do Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM). Os parâmetros analisados foram: potencial hidrogeniônico (pH), sólidos totais dissolvidos (STD), dureza total (DT), cloretos (Cl), alcalinidade (AT e AP) e Ferro total (Fe). Foi verificado, ainda, se as mesmas atendem as legislações vigentes. A RDC nº 274 regulamenta os padrões técnicos para águas envasadas e a portaria nº 2914 dispõe sobre os procedimentos de controle e vigilância da qualidade da água para consumo. Ambas estabelecem limites para substâncias químicas que representam risco a saúde. As metodologias utilizadas nas análises seguiram as recomendações do *Standart Methods for the Examination of Water and Wastewater*. Os resultados mostraram que duas marcas de água mineral não atenderam a legislação no que se refere ao valor de pH e em uma marca no parâmetro dureza total. Quatro marcas de água adicionadas de sais não apresentaram nenhum tipo de dureza.

Palavras-chave: Água, Controle de Qualidade, Tratamento.

ABSTRACT

The increase in groundwater consumption in the social and economic development process has required the systematic control of its quality. The aim of this study was to analyze the methods involved in the treatment and purification of mineral waters and added salts, as well as the characterization of physico-chemical parameters that guarantee the potability of the product consumed. Ten (10) brands from Fortaleza were analyzed, being five added of salts and five minerals. The work described the main parameters, presenting their concepts, their origin (natural or anthropogenic), their sanitary importance, their use and the interpretation of the results of the analyzes. The parameters analyzed were: potential of hydrogen (pH), total dissolved solids (TDS), total permanent water hardness, chlorides (Cl), alkalinity (AT and AP) and total iron (Fe). It was verified, also, if they obey the current legislation: For water added salts are ordinance n ° 274, and 309, and for mineral water is 518. Both establish the technical standards for water quality. The methodologies used in the analyzes followed the recommendations of the Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. The results showed that two brands of mineral water didn't comply with the legislation regarding the pH value and one another in the total hardness parameter. Four brands of water added with salts didn't present any type of hardness.

Key words: Water, Quality Control, Treatment.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Esquema da célula geradora de ozônio	35
Figura 2 Carvão ativo em pó, carvão ativo granular e estrutura Microporosa.....	39
Figura 3 Representação Esquemática do Processo de Separação por Osmose . Reversa	40
Figura 4 Representação dos Fenômenos da Osmose, Equilíbrio Osmótico e Osmose	40
Figura 5 Formação do complexo Ca-EDTA solúvel	44
Figura 6 pHmetro	51
Figura 7 Determinação da AP a Usando a Fenolftaleína.....	51
Figura 8 Determinação da AT Usando o Alaranjado de Metila	52
Figura 9 Determinação da DT	54
Figura 10 Determinação de Cloretos.....	57
Figura 11 Espectrofotômetro UV-VIS.....	59
Figura 12 Reação Química Indicativa da Presença de Ferro na Amostra.....	60
Figura 13 Condutivímetro marca Digimed	61

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 - Consumo Mundial.....	28
Gráfico 2 - Comparação dos resultados entre as 10 amostras analisadas.....	64
Gráfico 3 - Resultados para condutividade.....	66
Gráfico 4 - Resultados obtidos para Dureza de Ca^{2+} e Mg^{2+}	68
Gráfico 5 - Resultados para Alcalinidade Total.....	70
Gráfico 6 - Resultados obtidos referente a concentração de Cloretos.....	71

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação das águas de acordo com a composição Química	21
Tabela 2 - Consumo Mundial	29
Tabela 3 - Escala Americana de Grau de Dureza da Água	46
Tabela 4 - Padrão de Aceitação para o Consumo Humano de Acordo com a Portaria nº 2.914/11 MS.....	63
Tabela 5 - Resultados Obtidos para as Águas Adicionadas de Sais	63
Tabela 6 - Resultados Obtidos Para as Águas Minerais	64
Tabela 7 - Resultados Obtidos para as Águas Adicionadas de Sais	67
Tabela 8 - Resultados Obtidos Para as Águas Minerais	67

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Tipos de águas envasadas nos EUA.....	23
Quadro 2 - Classificação das águas minerais na comunidade Europeia.....	23
Quadro 3 - Licenças Expedidas pelas Entidades Fiscalizadoras da Indústria de Água Mineral ou Potável de Mesa no Brasil.....	24
Quadro 4 - Produção Nacional declarada e dados sobre Importação e Exportação..	31
Quadro 5 - Simulação da Evolução da Produção de Água Mineral ou Potável de mesa.....	31
Quadro 6 - Produção Beneficiada no Ceará.....	33

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AOAC	Association of Official Analytical Chemists International
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
AP	Alcalinidade Parcial
AT	Alcalinidade Total
ATM	Atmosfera
BMC	Beverage Marketing Corporation
DNPM	Departamento Nacional de Produção Mineral
DOU	Diário Oficial da União
DT	Dureza Total
EDTA	Etilenodiaminotetracético
EUA	Estados Unidos da América
FDA	Food and Drug Administrations
HZ	Hertz
ISSO	International Organization for Standartization
LAMIM	Laboratório de Análises Minerais
M.A.A	Ministério da Agricultura e Abastecimento
NUTEC	Núcleo de Tecnologia Industrial do Ceará
MME	Ministério de Minas e Energia
MS	Ministério da Saúde
ND	Não Definido
Nm	Nanômetros
OMS	Organização Mundial da Saúde
OR	Osmose Reversa
PAE	Plano de Aproveitamento Econômico
PEBD	Polietileno de Baixa Desidade
PET	Polietileno Tereftalato
PP	Polipropileno
PPM	Partes por Milhão
PVC	Polietileno de Baixa Densidade
RDC	Resolução da Diretoria Colegiada
STD	Sólidos Totais Dissolvidos

UV/VIS	Ultra violeta-Visível
VMP	Valor máximo Permitido
LQA	Laboratório de Química Ambiental

LISTA DE SÍMBOLOS

>	Maior que
=	Igualdade
%	Porcentagem
M	Molar
Mg/L	Miligramma por litro
μm	Micrômetro
$^{\circ}\text{C}$	Graus Celsius
US\$	Cifrão Dólares
ΔP	Variação de Pressão
$\Delta\pi$	Variação de pressão osmótica
Ω	Ohm

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
2 OBJETIVOS.....	18
2.1 Objetivo Geral	18
2.2 Objetivos específicos.....	18
3 REVISÃO DA LITERATURA.....	19
3.1 Origem das Águas Minerais.....	19
3.2 Classificações das águas envasadas	20
3.3 Legislação Brasileira.....	23
3.4 Política DNPM.....	26
3.5 Mercado	27
3.5.1 Mundial.....	27
3.5.2 Nacional	29
3.5.3 Regional	32
3.6 Métodos de Tratamento.....	33
3.6.1. <i>Desinfecção</i>	33
3.6.1.1. <i>Por cloro</i>	33
3.6.1.2 <i>Por ozônio</i>	35
3.7 <i>Filtração</i>	36
3.7.1 <i>Filtro de Areia</i>	36
3.7.2 <i>Carvão ativado</i>	38
3.7.3 <i>Osmose Reversa</i>	39
3.8 Controle de Qualidade.....	42
3.8.1 <i>Parâmetros de qualidade da água</i>	42
3.8.1.1 pH.....	42
3.8.1.2 <i>Alcalinidade</i>	42
3.8.1.3 <i>Dureza</i>	44
3.8.1.4 <i>Cloretos</i>	46
3.8.1.5 <i>Ferro Total</i>	46
3.8.1.6 <i>Condutividade</i>	47
3.9 Boas práticas de fabricação	48
4 MATERIAIS E MÉTODOS	50
4.1 Realização das análises físico-químicas	50

4.2 Determinação do pH (4500 H ⁺ B – APHA, 2012)	50
4.3 Determinação da alcalinidade Parcial e Total (4500 H ⁺ B – APHA, 2012).....	51
4.3.1 Solução Padrão de Carbonato de Sódio 0,01 M	53
4.3.2 Solução alcoólica de fenolftaleína 0,5%.....	53
4.3.3 Solução de alaranjado de Metila 0,05%.....	53
4.3.4 Preparo da solução de ácido sulfúrico 0,01 M.....	53
4.3.4.1 Padronização da solução de ácido sulfúrico 0,01 M.....	53
4.4 Determinação da Dureza Total (2340C – APHA, 2012).....	54
4.4.1 Preparo de solução pH 10	55
4.4.2 Preparo de solução padrão EDTA 0,01M.....	55
4.4.3 Padronização da solução padrão EDTA 0,01 M.....	55
4.4.3 1. Preparação da solução de cálcio 0,01M.....	55
4.4.3 2. Preparação da solução de ácido clorídrico (HCl) 1:1.....	55
4.4.3 3. Trietanolamina	56
4.5 Determinação de Cloretos (450 Cl ⁻ B APHA, 2012)	56
4.5.1 Solução de cromato de potássio 5%	57
4.5.2 Solução de cloreto de sódio – 0,0141M.....	57
4.5.3 Solução de nitrato de Prata 0,01M.....	58
4.5.3.1 Padronização da solução de nitrato de prata – 0,0141M.....	58
4.6 Determinação de Ferro Total (3500 Fe – APHA, 2012)	58
4.6.1 Solução de cloridrato de hidroxilamina (10%).....	60
4.6.2 Solução de acetato de amônio.....	60
4.6.3. Solução de ortofenantrolina.....	60
4.6.4. Solução de padrão de ferro 200 mg.L ⁻¹	61
4.6.5. Solução de padrão de ferro 10 mg.L ⁻¹	61
4.6.6. Solução de permanganato de potássio (KMnO ₄) 0,5 M.....	61
4.7 Determinação da condutividade.....	61
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	63
6 CONCLUSÕES	72
REFERÊNCIAS.....	73

1 INTRODUÇÃO

Na natureza estima-se que existam 45×10^{45} moléculas de água, das quais 95% constituem água salgada, 5% água doce, na maior parte sob a forma de gelo, e apenas 0,3% diretamente aproveitável, com predominância da água subterrânea.” (RICHTER; CARLOS A, 1991, p. 1).

A água é naturalmente a bebida mais consumida do mundo. Seu consumo aumenta gradativamente, de acordo com o crescimento da população. É indispensável à vida devido a sua atuação no bom funcionamento do organismo, sendo responsável por quase todos os processos que ocorrem no metabolismo dos seres vivos, integrando aproximadamente dois terços do corpo humano e atingindo até 98% em certos animais aquáticos, (LIBÂNIO; MARCELO, 1960) constituindo-se o solvente universal da maioria das substâncias devido a sua capacidade de dissolução, que impõe características particulares de interação física, química e bioquímica com o meio onde circula.

Correia (2004) afirma que nas últimas décadas, a preocupação de toda a sociedade com a disponibilidade e qualidade de água doce decorre do fato de que por mais abundante que pareça este recurso, não é rara sua escassez, ora pela ocorrência de períodos prolongados de seca ora pela alta carga poluidora a que é submetido os corpos hídricos, sendo as águas envasadas uma alternativa que está se tornando tendência mundial, pois possui a prerrogativa de possuir maior pureza e, portanto mais segurança a saúde remetendo a um estilo de vida saudável. De acordo com Dias, (2008) a crescente procura por águas envasadas deve-se ao fato de que a água tratada oferecida pelas redes públicas, em muitos casos, não tem a confiança necessária da população para o seu consumo.

O tratamento da água tornou-se uma das principais preocupações da sociedade moderna e possibilitou a evolução de sistemas de tratamento, análises e controles que atendam condições padrões de qualidade para garantir as necessidades de uma boa saúde (GOBATO; LANÇAS, 2001), pois de acordo com a origem e tratamento recebido, as características das águas potáveis variam, sendo de grande importância o conjunto de determinações físico-químicas que avaliam essas propriedades.

A água contaminada, segundo Riedel (1992), é capaz de veicular agentes infecciosos (bactérias, vírus, ovos ou larvas de helmintos) ou substâncias capazes

de agredir a saúde humana. Por isso, para o controle de qualidade da água, o Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM) exige que todas as indústrias envasadoras de água submetam amostras do produto final para análise química completa como requisito para a liberação da outorga de funcionamento. O Laboratório de Análises Minerais (LAMIM) é o laboratório credenciado que faz esse acompanhamento e emite o laudo baseado na portaria nº 2914 que comprova a potabilidade da água quando livre de contaminantes orgânicos e inorgânicos. O DNPM também exige que o controle de qualidade seja feito diariamente em laboratórios próprios contemplando análises de pH, condutividade, e temperatura da água na saída da fonte, e registrados em planilhas de controle que devem ser acompanhadas por profissionais habilitados. Essa exigência é válida para águas minerais e potáveis de mesa.

A portaria nº 2914 define as competências de todas as partes envolvidas na regulamentação, exploração e fiscalização do bem mineral, atribuindo responsabilidades a união, estados, municípios, concessionários do sistema de abastecimento, e laboratórios de controle e vigilância, aplicando as sanções administrativas previstas na lei nº 6.437, de 20 de agosto de 1977. A RDC nº 274 fixa as características mínimas de qualidade a que devem obedecer a Água mineral a Água natural, a Água adicionada de sais envasadas e o gelo para consumo humano, bem como a definição dos tipos de águas envasadas comercializadas no Brasil, e os limites de concentração das substâncias que representam risco a saúde. Determina também requisitos de rotulagem, e a natureza dos sais minerais que podem ser adicionados.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O presente trabalho teve por objetivo avaliar a qualidade da água envasada e comercializada na cidade de Fortaleza verificando sua conformidade com as legislações, a Resolução RDC nº 274, de 22 de setembro de 2005 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) e da Portaria nº 2914, de 12 de dezembro de 2011, do Ministério da Saúde.

2.2 Objetivos específicos

- a) Realização de análises físico-químicas;
- b) Comparação dos resultados com as regulamentações citadas;
- c) Verificação da potabilidade das amostras.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Origem das Águas Minerais

Segundo o Departamento de Recursos Minerais do Governo do Estado do Rio de Janeiro (2002), existem duas teorias clássicas sobre a origem das águas minerais. A teoria magmática explica que essas águas surgem a partir de fenômenos magmáticos como o vulcanismo. A teoria da origem meteórica considera a água mineral um tipo particular de água subterrânea cuja formação resulta da ressurgência das águas das chuvas infiltradas a grandes profundidades, através de fraturas e falhas tectônicas, em velocidade muito lenta. Ao defrontar-se com descontinuidades de estruturas geológicas (falhas, diques, dentre outras), é impulsionada pelo peso da coluna de água superposta e, em certos casos, por gases e vapores nela presentes, essas águas emergem a superfície na forma de fonte.

No Brasil, Andrade Junior (1937) foi um dos primeiros pesquisadores sobre a origem das águas minerais brasileiras. Ele partiu da distribuição geográfica das principais fontes, e verificou que elas se encontram ao longo de faixas de direção geral NE/SW cobrindo de norte a sul o país, a coincidir essas faixas com grandes cadeias de montanhas.

As águas minerais e as águas subterrâneas possuem a mesma origem. São águas de superfície que infiltram no subsolo e cujo conteúdo em sais apresenta uma relação direta com o calor, pois a capacidade de dissolver minerais e incorporar solutos aumentam com a temperatura. (RAMIRES, *et al.*, 2004)

A água mineral é aquela que conseguiu atingir profundidades maiores e dessa forma, se enriqueceu em sais, adquirindo novas características (RAMIRES *et al.*, 2004). É utilizada desde a Roma Antiga para os banhos medicinais, e em outras diferentes épocas como forma de tratamento para enfermidades.

Seu desenvolvimento enquanto indústria se deu entre as duas guerras mundiais, com a produção de água engarrafada para suprir as necessidades dos combatentes de guerra (DUHOT e FONTAN citado por MARTINS *et al.*, 2002).

Do uso ao comércio, a água mineral foi regulamentada na França, quando o rei Henrique IV em 1604 promulgou a primeira legislação de águas minerais.

No Brasil, os primeiros estudos sobre águas minerais se deram a partir de 1930 com a criação do Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM) e em 1945, o Presidente da República Getúlio Vargas, assina o Decreto-Lei nº 7.841, publicado no DOU de 20 de agosto de 1945, conhecido como o “código de Águas Minerais”, regulamentando sua pesquisa, exploração industrialização e comercialização no país.

3.2 Classificações das águas envasadas

Segundo Caetano (2009), a crescente demanda por água envasada, tanto no comércio local quanto no internacional, vem permitindo o engarrafamento de diversos tipos de águas que, juntamente com a água mineral, participam das estatísticas mundiais de águas envasadas.

São diversas as definições para águas minerais e potáveis de mesa. O código das Águas Minerais brasileiro define no artigo 1º as águas minerais como sendo “aquelas provenientes de fontes naturais ou de fontes artificialmente captadas que possuem composição química ou propriedades físicas ou físico-químicas distintas das águas comuns, com características que lhe confirmem uma ação medicamentosa”, assim como no artigo 3º define as águas potáveis de mesa como “as águas de composição normal proveniente de fontes naturais ou de fontes artificialmente captadas que preencham tão somente as condições de potabilidade para a região”.

A Organização Mundial da Saúde (OMS) reconhece duas categorias de águas engarrafadas, são elas:

- a) Águas próprias para beber – são águas naturalmente potáveis pela boa qualidade inicial da fonte e sua proteção, assim como boas condições sanitárias do enchimento da garrafa. Podem também sofrer tratamento para se transformar em potável;
- b) Águas minerais Naturais – São aquelas que se caracterizam pela concentração de certos sais minerais, pela presença de oligo-elementos ou outros constituintes.

Em relação às águas minerais, o Código de Águas define os padrões físicos e físico-químicos e caracteriza o tipo de a água mineral de acordo com sua composição química (Tabela 1), fonte de extração e quando comprovada ação medicamentosa.

Tabela 1 - Classificação das águas de acordo com a composição química

CLASSIFICAÇÃO	CARACTERÍSTICAS
OLIGOMINERAL	Quando apresentarem apenas uma ação medicamentosa;
ALCALINA BICARBONATADA	Bicarbonato de sódio = ou > 200 mg/L
ALCALINO TERROSAS	Carbonato de Cálcio = ou > 120 mg/L
ALCALINO TERROSAS	Cálcio = ou > 30 mg/L sob a forma de bicarbonato de
CÁLCICAS	cálcio;
ALCALINO TERROSAS	Magnésio = ou 30 mg/L sob a forma de bicarbonato de
MAGNESIANAS	magnésio
SULFUROSA	Sulfeto = ou > 1 mg/L
CLORETADAS	Cloreto de sódio = ou > 500 mg/L
FERRUGINOSAS	Ferro = ou > 5 mg/L
CARBOGASOSAS	Gás carbônico livre dissolvido = ou > 200 mg/L
ELEMENTO PREDOMINANTE (> 0.01 mg/l)	Iodetada; Litinada; fluoretada; Brometada;

Fonte: Decreto-lei nº 7841, de 08 de agosto de 1945

As águas minerais têm propriedades para curar ou aliviar diversos males: a ferruginosa é indicada, por exemplo, para diferentes tipos de anemia, parasitoses e alergias; a bicarbonatada tem poderes sobre o aparelho digestivo, estimulando as funções gástrica, hepática e pancreática; a sulfurosa é indicada para casos de reumatismo, doenças de pele e inflamações em geral; as que são ricas em cálcio ajudam a fortalecer os ossos; as de grande concentração em magnésio favorecem a contração muscular; as que contêm potássio tonificam o sistema nervoso; as que contêm sódio facilitam o equilíbrio da água no organismo; e as carbogasosas são diuréticas e digestivas (DRM/RJ, 1937)

Além do critério químico, as fontes de água mineral podem ser classificadas como minerais quanto aos gases, temperatura da fonte, e radioatividade temporária que são características que deixam de existir imediatamente após a captação, adução, armazenamento e envase.

A água mineral natural não está sujeita a qualquer tratamento, além daqueles permitidos em norma específica. Essa definição que consta no *Codex Alimentarius* e também é adotada por todos os países que fazem parte do comitê Internacional da Comunidade Européia, Canadá, Estados Unidos, América Latina, Brasil, Ásia, Austrália, entre outros. De forma geral a caracterização mineral das águas só pode ocorrer, quando a composição natural não tenha sido modificada

como resultado do processo de tratamento.

A água purificada adicionada de sais minerais, de acordo com o conceito legal determinado pela Resolução 309, de 16 de julho de 1999, da Agência nacional de Vigilância Nacional (ANVISA), é o produto elaborado artificialmente com água potável a partir de qualquer captação, como abastecimento público, poço artesiano, entre outros podendo ser gaseificada com dióxido de carbono de padrão alimentício à pressão não inferior a 0,5 atm a 20 °C não sendo permitido conter açúcares adoçantes, aromas ou outros ingredientes (RDC nº 274). Os sais de uso permitido são:

- Bicarbonatos de cálcio, magnésio, potássio, sódio;
- Carbonatos de cálcio, magnésio, potássio, sódio;
- Cloretos de cálcio, magnésio, potássio, sódio;
- Citratos de cálcio, magnésio, potássio, sódio.

As águas adicionadas de sais são protegidas por um sistema de múltiplas barreiras que podem incluir opcionalmente, etapas como tratamento por coagulação/floculação, desinfecção, filtração (através de filtros de areia ou celulósicos), osmose reversa, passarem por carvão ativado (para eliminação de produtos que dão gosto a água, como o cloro) e deionização (para águas sem gás).

A crescente demanda por água envasada, tanto no comércio nacional quanto no internacional, vem permitindo o engarrafamento de diversos tipos de águas que juntamente com a água mineral participam das estatísticas mundiais de águas envasadas. Nos quadros 1 e 2, são informadas as classificações atuais das águas envasadas nos Estados Unidos e nos países da Comunidade Europeia, duas regiões do mundo que tem mantido destaque nesse setor.

Quadro 1 - Tipos de águas envasadas nos EUA

Tipo de denominação da água	Características
<i>Artesian Water ou Artesian Well Water</i>	Água proveniente de um aquífero confinado.
Ground Water	Água proveniente da zona saturada sob uma pressão maior ou igual a atmosférica
Mineral Water	Águas provenientes de fontes captadas em nascentes ou poços cujo valor total dos sólidos dissolvidos (TDS) não seja inferior a 250 ppm
Low Mineral Content	Água mineral envasada que contém menos de 500 ppm de TDS
High Mineral Content	Água mineral envasada que contém mais de 1.500 ppm de TDS
Purified Water, Demineralized Water, Deionized Water, Distilled Water, Reverse Osmosis Water ou Drinking Water	Água que sofreu algum tipo de tratamento.
Sparkling Bottled Water	Água proveniente de fonte com concentração de dióxido de carbono
Spring Water	Água subterrânea que chega naturalmente a superfície sem a utilização de bomba
Sterile Water	Água que obedece os padrões de esterilidade do United States Pharmacopeial Convention
Well Water	Água proveniente de qualquer tipo de captação subterrânea
From a Community Water	Água proveniente de sistemas de abastecimentos (águas de torneira)
Not Sterile	Água indicada para o uso infantil, mas que não seja comercializada como Sterile

Fonte: Caetano (2009)

Quadro 2- Classificação das águas minerais na comunidade Europeia

Classificação	Crítérios
De mineralização muito baixa	As que apresentam menos de 50 mg/L de resíduo seco
Oligometálicas ou mineralização baixa	As que apresentam menos de 500 mg/L de resíduo seco
De mineralização média	As que apresentam entre 500 e 1.500 mg/l de resíduo seco
De mineralização elevada	As que apresentam mais de 1.500mg/l de resíduo seco
Bicarbonatada	As que contêm mais de 600 mg/l de bicarbonato
Sulfurosa	As que contêm mais de 200 mg/L de sulfatos
Cloretada	As que contêm mais de 200 mg/L de cloretos
Cálcica	As que contêm mais de 150 mg/L de cálcio
Magnesiânica	As que contêm mais de 50 mg/l de magnésio
Fluoretada	As que contêm mais de 1 mg/L de fluoreto
Ferruginosa	As que contêm mais de 1 mg/L de ferro
Acidulada	As que contêm mais de 250 mg/L de CO ₂ livre
Sódica	As que contêm mais de 200 mg/l de sódio
Indicadas para dietas pobres em sódio	As que contêm menos de 20 mg/L de sódio

Fonte: Caetano (2009)

3.3 Legislação Brasileira

Os recursos minerais são constitucionalmente bens da União e para serem pesquisados e lavrados faz-se necessária autorização ou concessão da

União. A mineração de água mineral ou potável de mesa difere-se das demais, principalmente, no que se refere ao tipo de prospecção e metodologia de lavra, a pontualidade, a ampla disponibilidade e a possibilidade de ser uma reserva infinita. (CAETANO, 2009). A característica especial desse bem mineral obriga o setor empresarial a uma verdadeira maratona por órgãos públicos municipais, estaduais e federais, em busca de sua lucrativa exploração.

O processo de concessão pode ser atribuída a brasileiros ou empresas as quais estão sob as leis brasileiras, tendo o concessionário a garantia da propriedade do produto da lavra e da obrigatoriedade perante a recuperação do meio ambiente degradado

Para o funcionamento de uma indústria de água Mineral no Brasil, são necessários dependendo da Unidade Federativa onde a mesma será instalada, 17 documentos fornecidos por diferentes entidades (quadro 3):

Quadro 3 - Licenças Expedidas pelas Entidades Fiscalizadoras da Indústria de Água Mineral ou Potável de Mesa no Brasil

Entidade	Documento Fornecido
Ministério de Minas e Energia (MME)	Portaria de Lavra
Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM)	Autorização de Pesquisa, Aprovação de Relatório Final de Pesquisa e Aprovação dos Rótulos.
Instituto Brasileiro de Meio Ambiente (IBAMA)	Registro de Área
Órgão de Recursos Hídricos Estadual	Outorga ou Cadastro do Uso da Água e Delimitação da Faixa Marginal, quando próximo a córrego.
Órgão de Meio Ambiente Estadual	Licença Prévia, Licença de Instalação e Licença de Operação.
Corpo de Bombeiros Estadual	Aprovação do Projeto de Funcionamento – Habite-se
Prefeitura Municipal	Boletim de Ocupação e Funcionamento e Alvará de Localização
Conselho Regional de Engenharia e Arquitetura (CREA)	Registro da Empresa e do Profissional Responsável pela Empresa
Conselho Regional de Química (CRQ)	Registro da Empresa e do Profissional Responsável pela Empresa

Fonte: Caetano 2009

A elevada carga tributária da cadeia produtiva de água mineral, que pode representar de 43,91% a 57,43% depois da incidência do IPI sobre insumos (tampas, rótulos, embalagens e lacres) e da CFEM que é calculado sobre o produto embalado, pode vir a comprometer a capacidade empreendedora da indústria e inibe novos investimentos.

A regulamentação para o aproveitamento das águas minerais e potáveis

de mesa no Brasil está contida em vários procedimentos legais elaborados segundo algumas instituições internacionais.

Em 1945, com a necessidade de padronizar o aproveitamento das águas minerais Brasileiras, o então presidente da República, Getúlio Vargas, assinou o Decreto-Lei nº 7841, que ficou conhecido como o Código de Águas Minerais.

O código das Águas Minerais brasileiro foi elaborado inspirado na legislação francesa da época, 1945, mas não vem acompanhando as alterações da legislação que atualmente permite o tratamento da água mineral por ozônio para a redução de ferro, manganês, enxofre e arsênio, com a finalidade de tornar a água mineral atrativa para o próprio comércio.

Existe uma proposta de alteração do Código de Águas Minerais que propunha que qualquer água subterrânea, desde que potável e captada de forma a não permitir contaminação, seja considerada como água mineral de baixa, média ou alta mineralização, se afastando ainda mais das bases europeia e americana de definição de água mineral.

A Resolução RDC 275/2003 da ANVISA é baseada nos programas *CODEX ALIMENTARIUS* e do *US Food and Drug Administrations* (FDA) e de outras normas voltadas para Epidemiologia e Saúde. Essa Resolução determina que sejam realizados testes macroscópicos e microscópicos nas embalagens de alimentos, inclusive de água envasada exigindo os métodos e análises adotados pela FDA, pela *Association of Official Analytical Chemists International* (AOAC), pela *International Organization for Standardization* (ISSO), pelo Instituto Adolfo Lutz e pela Comissão do *Codex Alimentarius*.

A Resolução RDC nº 274/05, de 22 de setembro de 2005, da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), tem o objetivo de fixar a identidade e as características mínimas de qualidade a que devem obedecer a Água Mineral Natural, a Água Natural, a Água Adicionada de Sais envasadas e o Gelo para consumo humano.

A portaria nº 2914 de 12 de dezembro de 2011, dispõe sobre os procedimentos de controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Também define as competências de todas as partes envolvidas na regulamentação, do bem mineral, atribuindo responsabilidades e sanções administrativas previstas na lei nº 6.437, de 20 de agosto de 1977.

Para que a água mineral não seja um veículo de transmissão de doenças a ANVISA, estabeleceu condições higiênico-sanitárias de boas práticas de fabricação em estabelecimentos que industrializam águas envasadas, prescritos na RDC nº 173 e3 setembro de 2006 (BRASIL, 2005a)

A regulamentação das águas purificadas adicionadas de sais no Brasil está contida na Resolução 309, de 16 de julho de 1999, da ANVISA, aplicável a águas preparadas artificialmente a partir de qualquer captação, tratadas e adicionadas de sais, cumprindo os mesmos requisitos microbiológicos para águas minerais

A Portaria nº 222 trata de um conjunto de especificações técnicas detalhadas para o aproveitamento das águas minerais e potáveis de mesa, considerando a necessidade de disciplinar e uniformizar os procedimentos a serem observados na exploração e fiscalização das concessões (REFERENCIA)

O rótulo a ser utilizado no envasamento de água mineral e potável de mesa deverá ser aprovado pelo DNPM, segundo as exigências descritas na portaria nº 470.

3.4 Política do Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM)

O processo de exploração de águas minerais inicia-se pela pesquisa de lavra que se dará pelos regimes de autorização de pesquisa e de concessão de lavra, conforme previsto no código de mineração, bem como no código de Águas Minerais.

Para o requerimento da autorização de pesquisa, é exigido o preenchimento do formulário padronizado que se encontra disponível no site do DNPM, o plano de pesquisa que deve ser elaborado por geólogo ou engenheiro de minas de acordo com o Manual do DNPM/1994 deve conter a planta de localização da área onde será construído o estabelecimento.

Após a análise técnica do requerimento de pesquisa na superintendência do DNPM, será então aprovada a liberação do Alvará de Pesquisa, cuja validade é de dois anos que permitirá o requerente iniciar os trabalhos de pesquisa compreendendo os estudos técnicos (geológico, hidrogeológico, hidroquímico, etc) visando a elaboração do relatório final de pesquisa que deve seguir o roteiro do Manual do DNPM/1994 contemplando os ensaios de bombeamento, estudos 'In

Loco', estudo da área de proteção da fonte, e classificação da Água devendo atender ao disposto na portaria nº 374/09 e 231/98– DNPM que dispõe das especificações técnicas para o aproveitamento das águas minerais e potáveis de mesa e dos estudos de áreas de proteção de fontes.

De acordo com o DNPM

, todas as indústrias envasadoras de águas minerais e potáveis de mesa devem submeter amostras do produto final a análises físico-químicas e microbiológicas completas nos laboratórios credenciados pelo DNPM, para liberação da Outorga de funcionamento. As análises são realizadas no LAMIM, e após aprovação do laudo técnico, as empresas devem efetuar o controle de qualidade diário contemplando análises de pH, condutividade, temperatura e microbiológicas diariamente em laboratórios próprios.

Concluídos os estudos e cumpridas todas as exigências, é realizada uma vistoria por técnico da Superintendência do DNPM para aprovação do projeto e publicação no Diário Oficial da União, consignando a vazão e a classificação da água.

Publicada a aprovação do relatório final de Pesquisa o titular terá o prazo de 1 (hum) ano para requerer a concessão de Lavra. A requisição deve estar acompanhada pelo Plano de aproveitamento Econômico (PAE), que deverá especificar o sistema de drenagem das águas pluviais, as instalações industriais e as especificações técnicas dos equipamentos e maquinários, bem como o estudo de viabilidade econômica do empreendimento, além de mapas e plantas das edificações e das instalações de captação e envase.

Após a publicação da Portaria de Lavra, o titular submeterá o modelo do rótulo a superintendência do DNPM, que deve seguir as exigências descritas na portaria nº 470/99 – MME, seguido do registro no Ministério da Saúde.

Nova análise bacteriológica completa será solicitada antes de se iniciar o processo de envase. Quando em acordo com a portaria nº 274/05 – ANVISA, o funcionamento do estabelecimento estará autorizado.

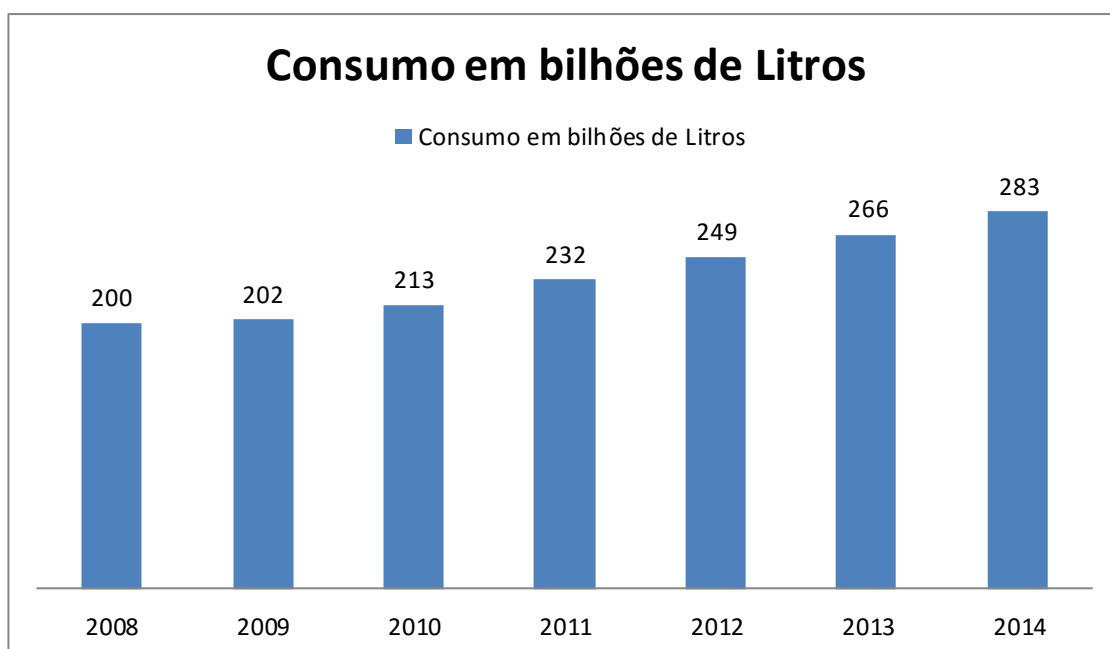
3.5 Mercado

3.5.1 Mundial

A água envasada encontra-se entre as três bebidas mais consumidas do mundo, tendo sido a categoria que mais cresceu na década de 90. O aumento per capita acumulado no período de 1992 a 1997 foi superior a 100%. (FONTENELLE não possui data), Em países desenvolvidos o crescimento do mercado deve-se a busca por hábitos saudáveis, enquanto em países em desenvolvimento é influenciado pela falta de água superficial de boa qualidade.

As águas minerais representam cerca de 65% do volume mundial da água envasada, tendo alcançado 283 bilhões de litros em 2014 como mostra o gráfico 1

Gráfico 1 - Consumo Mundial



Fonte: Anuario mineral DNPM

De acordo com a consultoria internacional *Beverage Marketing Corporation – BMC* estimou que a taxa anual média de crescimento do mercado mundial de água engarrafada no período de 2008 a 2014 foi de 6,9%, tendo a China crescido a uma taxa média anual de 15%, os Estados Unidos de 5,2% e o Brasil de 3,9%

Em 2014, os maiores aumentos percentuais de consumo de água mineral em relação a 2013 ocorreram na china e na Indonésia, ambas com 10%, na Tailândia com 9,8% e no Brasil, com 7,4% como se depreende da análise da tabela 2:

Tabela 2 - consumo mundial

Discriminação	Consumo per capita (litros/ano)			Consumo (milhões de Litros)		
	2013	2014	Classificação	2013	2014	%
Países						
Brasil	90,3	96,2	18°	18.158	19.500	6.90
China	118,1	123,8	10°	39.438	43.377	15.34
EUA	121,1	128,7	8°	38.347	41.165	14.56
México	254,8	264,2	1°	31.171	32.726	11.57
Indonésia	Nd	Nd	Nd	18.263	20.087	7.10
Tailândia	225,2	246,4	2°	15.086	16.563	5.86
Itália	196,5	201,0	3°	12.018	12.269	4.34
Alemanha	143,8	148,4	5°	11.769	12.215	4.32
França	138,2	141,6	7°	9.118	9.125	3.23
Índia	Nd	Nd	Nd	7.517	7.831	2,77
Outros Países	-	-	-	65.499	67.940	24,02
Total	-	-	-	266.385	281.799	100,0

Fonte: Beverage Marketing Corporation apud Rodwan Jr. (2014)

A média do consumo per capita mundial foi de 39,0 litros em 2014, contra 37,5 litros em 2013, tendo o México apresentado o maior consumo com 254,4 Litros/ano em 2014.

O mercado da água engarrafada cresce em todo o planeta, rende bilhões de dólares para a indústria e desperta o interesse de multinacionais. Segundo a consultoria *Znith International*, 30% do total mundial foram produzidos pelas quatro maiores empresas do setor: Nestlé (10,5%), Danone (8,2%), Coca-Cola (6,8%) e Pepsico (4%) 2009.

3.5.2 Nacional

A produção brasileira de água engarrafada começou a ganhar mercado a partir de 1968, com o lançamento dos garrafões de vidro de 20 litros lançado pela Indaiá no Distrito Federal. O garrafão possibilitou a ampliação do mercado, pois deixou de ser consumida apenas em restaurantes, bares e lanchonetes, para estarem também presentes nas casas, indústrias lojas e escritórios.

Em 1970, a criação das garrafinhas plásticas de polietileno de baixa densidade (PEBD), foi uma inovação que agregou muito no mercado, pois o transporte e o manuseio do produto final foram facilitados. Outro fator que contribuiu para o desenvolvimento da indústria foi a criação dos garrafões de policarbonato em 1979 pela Van Leer que introduziu embalagens de PVC, PP, PS e PET com diferentes capacidades, abrindo novas possibilidades ao setor de água mineral e potável de mesa.

Os garrafões de 20 Litros atualmente correspondem a 55% do volume total comercializado no país, que devido a sua praticidade ganhou espaço em residências, empresas e escolas.

O Brasil ainda apresenta um baixo consumo per capita se comparado a países desenvolvidos, porém o consumo deste produto praticamente dobrou ao longo de 11 anos, passando de 11,54 litros/habitante/ano em 1996 para 20,68 em 2007. (REF SITE). Vislumbrando um cenário de crescimento tímido de 4% ao ano, o brasileiro chegará a 2028 consumindo 66 Litros por habitante, estando a frente de todas economias emergentes e onde todas as grandes empresas do mercado mundial estarão presentes. A perspectiva é que o país se torne um dos maiores consumidores de água per capita do mundo, ultrapassando o consumo de países tradicionais da Europa Ocidental e disputando com o México a liderança de consumo (CAETANO, 2009). Essa perspectiva se pauta na elevada disponibilidade hídrica, aliado ao crescimento elevado da população, e a infraestrutura dos grandes líderes na produção que estão se instalando.

O mercado brasileiro de águas engarrafadas vem atraindo a atenção de multinacionais em todo o mundo, que se dá pelo fato de o Brasil ser o sétimo maior consumidor do mundo e com grandes reservas de água subterrânea. O país tem a mais elevada taxa de crescimento do setor, ampliando suas vendas em 108% entre 1994 e 1998. (ISTO É, 2000). Tamanho crescimento se deve a insatisfação do consumidor frente a água fornecida pelos sistemas de abastecimento público. Possui também uma das maiores reservas de água doce do mundo, especialmente subterrânea, que mantém o país em situação privilegiada para atender a demanda futura de água mineral e potável de mesa que por ventura venham a se tornar água envasada. O quadro n apresenta o volume de produção declarado de 2008 a 2014, bem como os valores circulados no comercio exterior com exportação e importação.

Quadro 4 - Produção Nacional declarada e dados sobre Importação e Exportação

Ano	Produção engarrafada	Importação	US\$	Exportação	US\$	
2008	4,3	881.404	850.685	309.484	850.685	
2009	8,7 bi	762.391	708.504	1.136.555	962.798	
2010	9,8 bi	1.215.000	963.000	219.000	78.000	
2011	6,2	1.994.146	2.472.818	289.368	109.754	
2012	17,4	1.447.000	1.42.000	297.000	102.000	
2013	7,17	2.300.000	1.760.000	205.000	52.000	
2014	7,59	2.850.000	2.220.000	485.000	136.000	5°

Fonte: Beverage Marketing Corporation apud Rodwan Jr. (2014)

A produção anual total declarada corresponde a apenas 40% do consumo estimado do país pela consultoria BMC, o que indica que a produção de água mineral está subdeclarada. Levando-se em conta o crescimento brasileiro dos últimos 7 anos (2008 a 2014) e, com base nas perspectivas apontadas pelas empresas de consultoria internacional, pode-se indicar valores próximos a 11,3 bilhões de litros de água mineral ou potável de mesa (CAETANO, 2009) até 2030. O quadro n apresenta o volume da produção engarrafada desde 2007, e simula a produção brasileira de águas minerais e potáveis de mesa até 2030,

O volume importado de água mineral (2,85 milhões de litros) superou as exportações (485 mil litros em 2014). O país arrecadou cerca de US\$ 136 mil referentes a exportação de água mineral pra países como Guiana (77%), Paraguai (7%), Bolívia (5%), França (3%), e Argentina (3%).

Quadro 5 - Simulação da Evolução da Produção de Água Mineral ou Potável de Mesa Envasada

Ano	Mil de Litros	Ano	Mil de litros	Ano	Mil de Litros
2007	3.840.000	2015	6.613.000	2023	8.640.000
2008	4.408.000	2016	6.566.000	2024	8.985.000
2009	4.989.000	2017	6.828.000	2025	9.345.000
2010	5.189.000	2018	7.102.000	2026	9.719.000
2011	5.397.000	2019	7.386.000	2027	10.108.000
2012	5.612.000	2020	7.681.000	2028	10.512.000
2013	5.837.000	2021	7.988.000	2029	10.932.000
2014	6.070.000	2022	8.308.000	2030	11.369.000

Fonte: Caetano (2009)

Os dados oficiais do DNPM apontaram que no Brasil em 2014, 71% do volume de água mineral envasado foi comercializado em garrações retornáveis de 20 litros, e 27% em garrafas plásticas, registrando-se um aumento da participação das embalagens descartáveis, em relação a 2013, quando as proporções apuradas foram de 75% e 23%, respectivamente. O restante do volume declarado foi

distribuído em copos com pouco mais de 1% da produção e as embalagens de vidro correspondente a aproximadamente 0,2%.

Em relação aos estados produtores de água envasada, o DNPM aponta São Paulo como líder do ranking com 21% da produção nacional, seguido por Pernambuco (10%), Bahia (9%), Ceará (6%), e Minas Gerais, Rio Grande do Sul e Rio Grande do Norte com 5% da produção cada um. Em relação as concessões de lavra de exploração da água mineral e potável de mesa ativas no país, cujos usos englobam envase, fabricação de bebidas e balneários, foram contabilizados 2008 em 2014, um aumento de 47% em relação a 2013 que registrou 1 066 concessões segundo o DNPM.

3.5.3 Regional

A escassez de água no Nordeste fez de Pernambuco o segundo maior consumidor do país, perdendo apenas para São Paulo. Em Recife, o consumo per capita supera o dos EUA, de acordo com o DNPM.

O Ceará possui 136 empresas de águas envasadas regularizadas na vigilância sanitária, sendo 19 delas águas minerais e 117 águas adicionadas de sais. Das marcas minerais apenas uma está localizada na capital, enquanto as demais se encontram distribuídas pela região metropolitana e interior. Em relação às marcas adicionadas de sais, 51 estão localizadas na capital enquanto as 66 estão distribuídas pelo interior segundo a secretária da Saúde do Estado do Ceará. Em 2015 a produção beneficiada declarada de água mineral foi 471,285 milhões de litros. O quadro n apresenta os registros de 2010 à 2015 e mostra que a arrecadação é crescente:

Quadro 6 - Produção Beneficiada no Ceará

Ano	Produção beneficiada	Valor R\$
2010	248.984	83.735.596
2011	313.146	86.685.175
2012	456.324	104.229.825
2013	405.102	115.932.091
2014	373.435 10 ³ L	80.572.906
2015	471.285 10 ³ L	116.813.610

Fonte: anuário estadual

3.6 Métodos de Tratamento

3.6.1. Desinfecção

3.6.1.1. Por cloro

A desinfecção da água tem sido praticada por milênios, embora os princípios envolvidos no processo não fossem conhecidos. Até que a teoria dos microorganismos fosse estabelecida (Louis Pasteur, 1880), havia a crença de que as doenças eram transmitidas através de odores. A desinfecção da água e dos esgotos surgiu como uma tentativa de se controlar a propagação das doenças através dos odores (MEYER, 1994).

O processo de desinfecção tem como objetivo a destruição ou inativação de organismos patogênicos, capazes de produzir doenças, ou outros organismos indesejáveis. Esses organismos podem sobreviver na água por várias semanas em temperaturas próximas a 21°C e, em alguns casos por vários meses, em baixas temperaturas (CUBILLOS, 1981).

Uma consequência indesejável do emprego do cloro na desinfecção da água é a formação de subprodutos com efeitos potencialmente prejudiciais para a saúde a longo prazo, que tem sido avaliado quanto a sua toxicidade (LESSA, L. R., 2014). Os níveis de subprodutos da cloração potencialmente tóxicos podem ser reduzidos através de tratamento adequado.

Segundo Laubush (1971), os fatores que influem na desinfecção, e portanto no tipo de tratamento a ser empregado, podem ser resumidos em:

- Espécie e concentração do organismo a ser destruído;
- Espécie e concentração do desinfetante;
- Tempo de contato;
- Características químicas e físicas da água;
- Grau de dispersão do desinfetante na água.

O cloro e seus compostos são fortes agentes oxidantes. Em geral sua reatividade diminui com o aumento do pH, e sua velocidade de reação aumenta com a elevação da temperatura (MEYER, 1994).

Quando o cloro é adicionado a uma água quimicamente pura ocorre a seguinte reação (DEGREMONT, 1979):



Na temperatura ambiente, o tempo de reação é de décimos de segundo (Van Bremem, 1984). Em solução diluída e pH acima de 4, o equilíbrio da reação é deslocado para a direita, ficando pouco Cl_2 em solução. Em valores de pH mais baixos, a reação predomina no sentido da formação do cloro.

O ácido hipocloroso (HOCl), formado pela adição de cloro à água, se dissocia rapidamente (DEGREMONT, 1979):



As águas de abastecimento, em geral, apresentam valores de pH entre 5 e 10, quando as formas presentes são o ácido hipocloroso (HOCl) e o íon hipoclorito (OCl^-). O cloro existente na água sob as formas de ácido hipocloroso e de íon hipoclorito é definido como cloro residual livre (OPAS, 1987; ROSSIN, 1987).

A superioridade da eficiência de desinfecção do ácido hipocloroso em relação a outras formas de cloro é atualmente creditada não somente a sua forte capacidade de oxidação, mas também ao pequeno tamanho de sua molécula e sua neutralidade elétrica, que permitem uma rápida penetração nas células. A reduzida ação bactericida dos íons hipoclorito é relacionada à sua carga negativa, que

provavelmente impede sua penetração na célula (FAIR *et al.*, *Apud* LAUBUSCH, 1971).

3.6.1.2 Por ozônio

O ozônio (O_3) é formado por três átomos de oxigênio. É um gás incolor e instável em solução aquosa que possui um átomo de oxigênio que pode se desligar facilmente e se ligar a moléculas de substâncias orgânicas, alterando sua composição química (AMORIM, 2004).

O ozônio é o segundo oxidante mais poderoso utilizável sendo 1,5 vezes mais reativo que o cloro, excedido em seu potencial de oxidação somente pelo flúor. É nocivo ao ser humano a partir de concentrações de 0,1 ppm, sendo poderoso contra germes e vírus (HASSEMER, 2000 p 33). A produção comercial do ozônio é realizada pelo processo corona o qual consiste na aplicação de uma descarga elétrica em um fluxo de ar ou oxigênio. A figura 1 mostra esquematicamente o funcionamento da célula geradora de ozônio:

Figura 1 - Esquema da célula geradora de ozônio



Fonte: Di Bernardo 1993

No gerador de ozônio, geralmente a voltagem varia de 9 a 15 Kv e a frequência é menor que 1000 Hz. Como é produzido calor na geração de ozônio, é necessário o uso de água de refrigeração. A geração do ozônio a partir do ar necessita de um pré-tratamento do ar. As instalações necessitam de equipamentos tais como termômetro, medidores de vazão de ar, filtros compressor, resfriador, dispositivos de refrigeração de água e unidades de eliminação do excesso de ozônio (Di BERNARDO, 1993).

Os fatores a serem levados em consideração na produção de O_3 por

descarga elétrica são: a diferença de potencial, a frequência da corrente elétrica, a constante dielétrica, a espessura dos dielétricos, e o espaço de separação entre os dielétricos (BASSANI, 2003). O rendimento do gerador é proporcional ao quadrado da diferença de potencial, entretanto, quanto maior a diferença de potencial aplicada, maior é o risco da quebra dos eletrodos. Considera-se que somente 5% da energia elétrica aplicada é efetivamente usada na conversão $O_2 \rightarrow O_3$, sendo a maior parte convertida em calor, o que implica na necessidade de sistemas de refrigeração para aplicações em escala real. (BASSANI, 2003).

Quanto a eficiência na absorção do ozônio na água a ser ozonizada, Di Bernardo (1993, p. 473) afirma que o processo depende de vários fatores, destacando-se sua solubilidade na água que segue a lei de Henry, significando que a concentração de saturação é proporcional à pressão parcial do ozônio a uma determinada temperatura. A Transferência de ozônio para água inicia-se com a dispersão do gás na fase líquida através da interface gás-líquido. A resistência na transferência de massa durante a fase gasosa pode ser considerada desprezível. A única resistência que pode ser considerada durante a absorção do gás-líquido, é na membrana líquida, perto da interface gás-líquido. (HASSEMER, 2000 p. 36)

O ozônio é considerado eficiente na remoção de cor por oxidar a matéria orgânica dissolvida e formas coloidais presentes nos corantes, reestabelecendo a coloração natural do efluente. Seu largo uso em tratamentos de efluentes decorre do baixo custo de implantação, configura uma tecnologia de fácil manejo e excelentes resultados.

3.7 Filtração

3.7.1 Filtro de Areia

Filtros de areia consistem, basicamente, em tanques ou reservatórios cilíndricos metálicos ou de poliéster, em cujo interior se coloca espessa camada de areia através da qual se filtra a água. São efetivos para a retenção de materiais sólidos em suspensão, como algas, outros materiais orgânicos, areias finas e partículas de silte (DASBERG & BRESSLER, 1985).

Os filtros de areia podem remover quantidades significativas de sólidos

suspensos com diâmetros equivalentes de até 20 μm , sendo o seu uso recomendado para o tratamento de águas residuais que contém materiais em suspensão (VERMEREIN & JOBLING, 1984).

O desempenho superior desses filtros em reter materiais orgânicos, comparado com outros tipos de filtros, se deve a sua capacidade de coletar esses contaminantes ao longo da trajetória percorrida na camada de areia e da possibilidade de acumular grandes quantidades de sólidos suspensos antes de ser necessária a sua limpeza (KELER & BLIESNER, 1990). Isso se deve pelo fato de o fato do processo de retenção dos sólidos suspensos ocorrerem por meio de três ações distintas:

- a) Peneiramento ou coamento: Fenômeno superficial que retém partículas de tamanho superior aos poros.
- b) Sedimentação: A passagem da água pelos poros permite que cada espaço poroso funcione como um pequeno decantador, favorecido pela redução da velocidade da água.
- c) Adesão ou coesão: O contato entre uma partícula em suspensão com o grão do material filtrante ou sedimentos cria forças de atração elétrica, o que explica como os filtros retém partículas muito menores que o tamanho dos poros.

Essas formas de ação do meio poroso na retenção de partículas sólidas são confirmadas por VERMEREIN & JOBLING (1984), que esclarecem que, durante a passagem da água pela areia, as partículas podem ser absorvidas pelos grãos, aglomerar-se em partículas maiores e depositar-se por processo idêntico a decantação.

3.7.2 Carvão ativado

O carvão ativado em seu sentido mais amplo é um termo que inclui uma vasta gama de materiais carbonosos amorfos que apresentam um elevado grau de porosidade e uma extensa área superficial interparticular. (SCHIMIDT, C. G, 2011). É obtido geralmente de substâncias com alto teor de carbono, como osso, casca de coco, sementes, casca de frutas, carvão mineral e polímeros sintéticos (carvão

ativado coco).

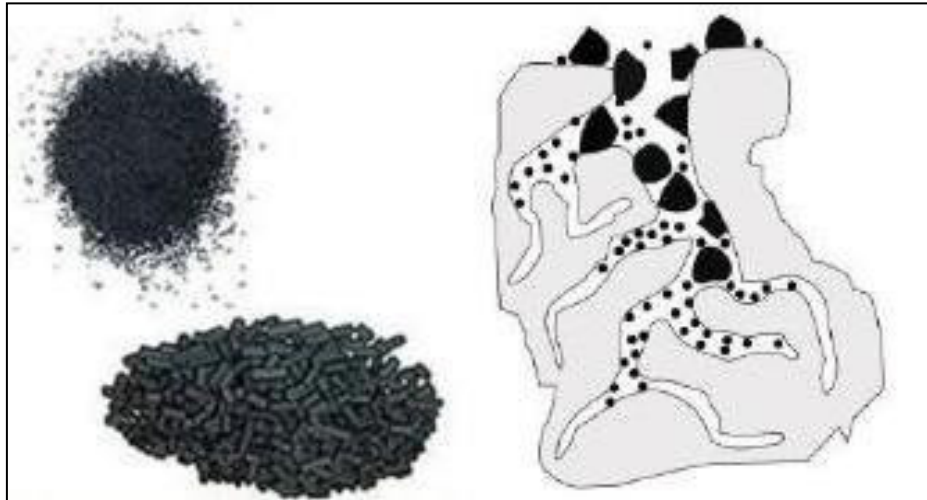
Essas matérias carbonáceas possuem certo grau de porosidade e uma área superficial que varia de 10 a 15m²/g. Durante a ativação a área superficial aumenta com a oxidação dos átomos de carbono, podendo o carvão apresentar área superficial superior a 800m²/g. (CLAUDINO, 2003).

De acordo com Coutinho *et al.*, (2000), o carvão ativado é um excelente adsorvente, muito utilizado para purificar, desintoxicar, desodorizar, filtrar, descolorir, decolorificar e remover uma gama de materiais líquidos e gasosos. Por suas propriedades de adsorção, ele tem sido utilizado amplamente em sistemas de tratamento de água e na indústria química há séculos, sendo descrito por diversos povos da antiguidade, como egípcios e gregos sobre seus efeitos no combate à intoxicação sendo também conhecidos pelos índios americanos (FREITAS E BUENO, 2013).

Fisicamente, o carvão ativado se liga a outros materiais por forças de van der Waals, especificamente forças de dispersão de London. As características mais importantes dos carvões ativados segundo Amaral (1984), são: área superficial, estrutura dos poros, propriedades eletroforéticas e acidez superficial, sendo essas características dependentes da origem do carvão e dos métodos de ativação.

O carvão ativado é produzido de duas formas físicas: os pulverizados e os granulados. Na forma pulverizada, possuem tamanho predominantemente menor que 80 mesh. Na forma granulada as partículas são predominantemente maiores (MUCCIACITO, 2006). O carvão ativado granular é normalmente mais utilizado no tratamento de água como meio filtrante (GRAD, 2000), por apresentar, em geral maior eficiência em relação ao carvão ativado em pó, além das facilidades de manuseio, e possibilidade de regeneração. A figura 2 apresenta amostras de carvão ativo em pó, carvão ativo granular e sua estrutura microporosa.

Figura 2 - Carvão ativo em pó, carvão ativo granular



Fonte: CAMPOS (2011, p.3)

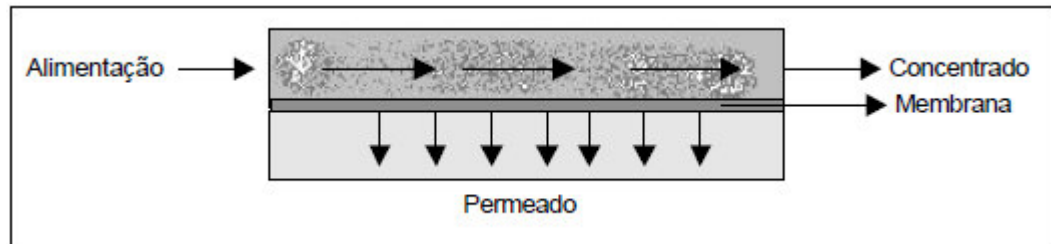
Dentre suas inúmeras aplicações, os usos mais comuns são a elaboração de filtros para adsorção de gases e no tratamento de águas devido a sua capacidade de reduzir cloro para cloreto.

3.7.3 Osmose Reversa

Osmose reversa é um processo para remover solutos de baixa massa molar de um solvente, tipicamente água, através de uma membrana semipermeável, onde a água passa preferencialmente em relação aos solutos (BETTIOL, 2004). O nome reversa deriva da inversão do fenômeno natural da osmose, pela aplicação de uma diferença de pressão, maior que a pressão osmótica, sobre a solução mais concentrada.

A figura 3 apresenta o desenho esquemático do processo de separação com membranas. A água de alimentação é separada em uma corrente purificada (permeado) e uma corrente com solutos concentrados.

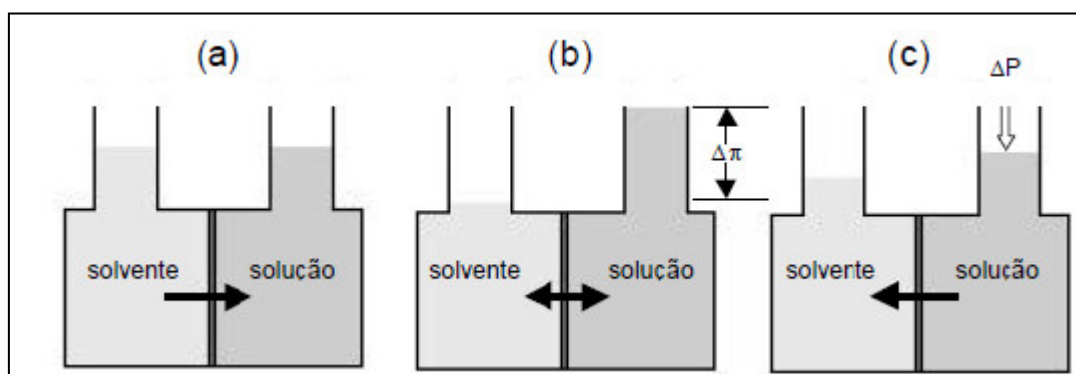
Figura 3 - Representação esquemática do processo de separação por osmose reversa.



Fonte: Bettiol (2004, p 6)

O fenômeno de osmose ocorre espontaneamente quando duas soluções de concentrações diferentes estão separadas por uma membrana semi-permeável, e um fluxo de solvente permeia através da membrana de solução mais diluída para a solução mais concentrada devido a diferença de potencial químico dos solventes nas duas soluções. Este fluxo está representado na figura 4a . O fluxo continua até que o equilíbrio osmótico seja atingido. A diferença de pressão entre as duas soluções é definida como a diferença de pressão osmótica ($\Delta\pi$), figura 4b.

Figura 4 - Representação dos fenômenos da osmose, equilíbrio osmótico e osmose reversa.



Fonte: Bettiol (2004, p 6)

A osmose reversa é o processo onde o fluxo de solvente é invertido pela aplicação de uma diferença de pressão ($\Delta P > \Delta\pi$), no lado da solução mais concentrada, figura 4c.

O modelo que descreve o mecanismo de transporte do soluto e do solvente através de uma membrana de OR mais comumente aceito está baseado na solução-difusão, onde o soluto e o solvente se difundem através da matriz polimérica de modo independente (BETTIOL, 2004).

Este processo de sorção/difusão/dessorção das diferentes espécies,

depende do tamanho, da forma e da carga das mesmas e de suas interações com a membrana. Este modelo proposto por Lonsdale, Merten e Riely (1965) *apud* Sourirajan, 1970), descreve o transporte de água e de sais através de diferentes equações, devido às diferentes mobilidades entre as espécies.

A passagem de água através da membrana depende das propriedades da membrana, da temperatura da solução, da diferença de pressão aplicada através da membrana e da diferença de pressão osmótica entre a solução concentrada e a solução diluída. O transporte da água através da membrana pode ser descrito pela equação 1:

$$Q_w = K_w(\Delta P - \Delta \pi) A_r / L \quad (1)$$

Onde:

Q_w = taxa volumétrica de água através da membrana;

K_w = coeficiente de permeabilidade da membrana para água;

ΔP = diferença de pressão através da membrana;

$\Delta \pi$ = diferença de pressão osmótica através da membrana;

A_r = área superficial da membrana;

L = espessura da membrana;

Segundo os autores, o transporte de sal através da membrana é proporcional à concentração ou diferença de potencial químico através da membrana e é descrito pela equação 2:

$$Q_s = K_s(\Delta C) A_r / L \quad (2)$$

Onde:

Q_s = taxa mássica de sal através da membrana;

K_s = coeficiente de permeabilidade da membrana para o sal;

ΔC = diferença de concentração de sal através da membrana;

A equação 4 considera que o transporte de sal através da membrana é dependente da diferença de concentração e independente da pressão aplicada.

3.8 Controle de Qualidade

3.8.1 *Parâmetros de qualidade da água*

3.8.1.1 *pH*

A uma dada temperatura, a acidez ou alcalinidade de uma solução é indicada pelo valor do pH, que é definido como o co-logaritmo da atividade do íon hidrogênio ($-\log a_{H^+}$); para soluções diluídas, a atividade do íon H^+ é praticamente igual a concentração molar e expressa a acidez do meio conforme a equação 1. O valor do pH para água pura, a 25°C, é igual a 7. Como resultado da presença de ácidos ou bases e também a hidrólise de sais dissolvidos, a faixa de pH varia entre 0 e 14, onde valores abaixo de 7 representam um meio ácido e acima de 7, meio básico. A equação 3 mostra a expressão matemática para potencial hidrogenionico,

$$pH: pH = -\log[H^+] \quad (3)$$

O instrumento de medida do pH é o pHmetro e baseia-se na determinação da atividade de íons hidrogênio por meio da medição potenciométrica utilizando um eletrodo de vidro e um de referência ou um eletrodo de vidro combinado. A força eletromotriz medida com o sistema do eletrodo de vidro combinado varia linearmente com o pH. O equipamento deve sempre ser ajustado com soluções tampão de pH conhecido.

É um parâmetro importante a ser avaliado no controle de qualidade das águas, pois interfere em equilíbrios químicos e operações unitárias no tratamento das águas. A portaria 2914/ 2011 estabelece que as águas para abastecimento público devem apresentar valores entre 6,0 e 9,5.

3.8.1.2 *Alcalinidade*

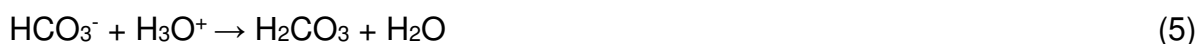
É a quantidade de íons na água que reagirão para neutralizar os íons de hidrogênio. É uma medição da capacidade da água de neutralizar os ácidos. Os principais constituintes da alcalinidade são os bicarbonatos (HCO_3^-), Carbonatos (CO_3^{2-}) e os hidróxidos (OH^-) dos elementos cálcio, magnésio, potássio e sódio e é expressa em mg/L de carbonato de cálcio. Esta análise tem grande importância para

instalações de tratamento de água, pois está relacionada com o processo de coagulação com floculantes, etapa do processo de tratamento de água convencional, permitindo a prevenção de incrustações e a corrosão de tubulações.

A alcalinidade é determinada a partir da volumetria de neutralização com ácido sulfúrico (H_2SO_4). A utilização da fenolftaleína como indicador dá uma coloração à água em pH 8,3 ou maior. Titulando com ácido até o desaparecimento da cor rosa, a quantidade de ácido consumida na neutralização do íons hidróxido e carbonatos existentes é chamada de alcalinidade fenolftaleína ou alcalinidade parcial. Na mesma amostra adiciona-se algumas gotas de alaranjado de metila resultando em uma cor amarela. Continuando a titulação até viragem em pH 4,3-4,2, os ml de ácido consumidos neste intervalo correspondem a alcalinidade devida a carbonatos e bicarbonatos, também chamada de alcalinidade total (RICHTER, CARLOS A., 2009). Existem cinco hipóteses possíveis de alcalinidade:

- a) Alcalinidade devido apenas a ocorrência de hidróxido;
- b) Alcalinidade devido ao hidróxido e ao carbonato;
- c) Alcalinidade devido apenas ao carbonato;
- d) Alcalinidade devido ao carbonato e a ao bicarbonato;
- e) Alcalinidade devido apenas ao bicarbonato.

As fontes de alcalinidade nas águas naturais originam-se do dióxido de carbono (CO_2) dissolvido proveniente da atmosfera ou de processos de decomposição de material orgânico, e da interação deste com calcário (CaCO_3) e dolomita ($\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3$). As medidas podem ser realizadas por volumetria, com o emprego de indicadores ácido-base. As reações que se processam são dadas pelas reações 3, 4 e 5

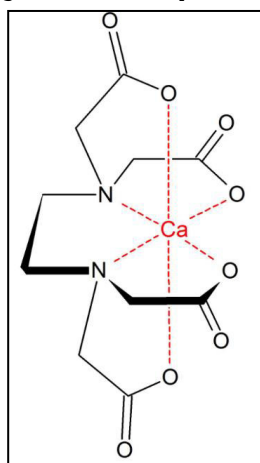


3.8.1.3 Dureza

Segundo Richter (2009), Dureza é uma característica conferida a água pela presença de alguns íons metálicos bivalentes, principalmente os de Ca^{2+} e de magnésio Mg^{2+} , em menor grau, os de ferro Fe^{2+} e estrôncio Sr^{2+} , expressos como carbonato de cálcio (CaCO_3), em miligramas por litro.

O ácido etililenodiaminotetracético e seus sais sódicos (EDTA) formam complexos quelatos solúveis com certos cátions metálicos como apresentado na figura 5.

Figura 5 - Formação do complexo Ca-EDTA solúvel



Fonte: Shaddack (2005)

Uma solução contendo íons de cálcio e magnésio, com uma pequena quantidade do indicador negro de eriocromo T, em pH $(10,0 \pm 0,1)$ torna-se púrpura. Titulando-se essa solução com EDTA, cálcio e magnésio serão quelados e uma viragem de cor púrpura a azul indicará o ponto final expressada em mg de CaCO_3/L .

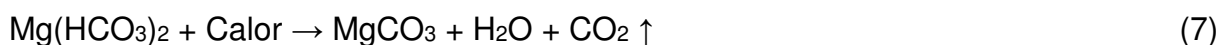
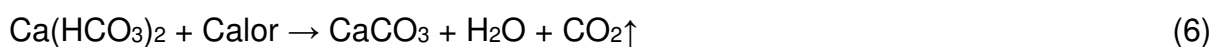
As fontes mais comuns de ocorrência de íons de cálcio, magnésio e bicarbonatos são os minerais calcário (CaCO_3) e dolomita $[\text{Ca}, \text{Mg} (\text{CO}_3)_2]$. Sob o ponto de vista sanitário, as águas duras são benéficas para a saúde humana em 100 a 500mg CaCO_3/L .

Existe uma classificação para a dureza associada aos constituintes envolvidos:

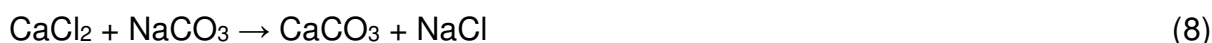
- a) Dureza Total: é a dureza provocada pela presença de íons cálcio e magnésio;
- b) Dureza de Cálcio: ocasionada somente por sais de cálcio;

- c) Dureza de Magnésio gerada apenas por sais de magnésio;
- d) Dureza de Carbonato: provocada por bicarbonato.

Há ainda designação de dureza temporária e permanente. A dureza é denominada temporária, quando desaparece com o calor. Ou melhor, através de aquecimento da água que apresenta bicarbonato de cálcio e/ou magnésio, ocorre liberação de CO₂ e precipitação de carbonato de cálcio e/ou magnésio como apresentado nas reações 6 e 7. (POHLING, 2009).



Já a dureza permanente é aquela que não pode ser removida por aquecimento, nela os íons cálcio e magnésio são apresentados na forma dos ânions cloretos, nitrato, sulfatos, sendo removidos apenas por ação de substâncias como hidróxido de sódio e cálcio entre outros que promovem o abrandamento. As reações 8, 9 e 10 para a dureza permanente estão representadas a seguir:



As águas também podem ser classificadas de acordo com o grau de dureza que apresentam segundo a escala americana. Essa classificação é utilizada em tratamento de água e está representada na tabela 3:

Tabela 3 - Escala americana de grau de dureza da água

mg de CaCO₃ L⁻¹	Grau de dureza
0-75	Branda ou mole
75-150	Moderada
150-300	Dura
Acima de 300	Muito dura

Fonte: Becker (2010)

3.8.1.4 Cloretos

Carlos e Azevedo (2002) afirmam que o teor de cloretos é um indicador de poluição por esgotos domésticos nas águas naturais e pode conferir a água sabor salino, tendo como limite máximo para consumo humano 250 mg/L. A restrição em sua concentração está ligada ao gosto que o sal confere a água perceptível a partir de 300 mg/L.

Em solução com pH entre 6,0 e 7,5, íons cromato são usados para indicar o ponto final da titulação de íons cloreto com íons prata. O cloreto de prata é precipitado quantitativamente antes do cromato de prata, de cor vermelha.

Concentrações elevadas de cloretos na água a tornam corrosiva, podendo causar danos a tubulações metálicas e estruturas de concreto. Nos processos de tratamento o teor de cloreto não é afetado, pode ser apenas reduzido por diluição ou eliminado por trocadores iônicos, osmose reversa ou evaporação. (POHLING, 2009). Devido a boa solubilidade dos cloretos em água, elas não causam incrustações.

3.8.1.5 Ferro Total

Carlos (2002) afirma que o ferro, confere um sabor amargo adstringente e coloração amarelada e turva, decorrente da precipitação do mesmo quando oxidado. É adotado o limite de 0,3 mg/L para a concentração de ferro. Essa limitação, entretanto é feita devido a razões estéticas, pois águas contendo sais de ferro causam nódoas em roupas e objetos de porcelana. Em concentrações superiores a 0,5 mg/L causa gosto nas águas.

Os compostos de ferro, muito abundantes na natureza, são integrantes da composição química de solo, das rochas e da matéria vegetal. Em condições redutoras, o ferro existe no estado ferroso (Fe^{2+}). Em águas expostas ao ar ou em condições oxidantes, os íons ferrosos são oxidados ao estado férrico, o qual se hidrolisa formando hidróxido de ferro III insolúvel. (DI BERNARDO, LUIZ, 2005).

O ferro é determinado em água, comumente, por meio de espectrometria. Através de reação de complexação com a ortofenantrolina. Na determinação de ferro total é necessária a redução de Fe^{3+} a Fe^{2+} , antes da determinação espectrofotométrica. Para isso são adicionados hidroxilamina em meio ácido sob aquecimento. Para a remoção pode ser realizada por filtros, osmose reversa ou precipitação do Fe^{3+} (POHLING, 2009).

3.8.1.6 Condutividade

A condutividade eletrolítica também chamada de condutância específica é a capacidade que a água apresenta de conduzir a corrente elétrica, e está diretamente relacionada com a presença de espécies iônicas nela dissolvidas indicando carga iônica (LIMA, 2208). A condutividade de soluções eletrolíticas difere das dos metais, pois, enquanto a corrente elétrica é composta unicamente de elétrons livres nos metais, a condução é feita por íons nos líquidos.

A concentração de íons presentes na água conduz a corrente elétrica, porém seu valor é dependente da temperatura que difere para cada íon (ESTEVES, 1998). O mecanismo da condução de corrente elétrica em soluções eletrolíticas resulta da soma das contribuições de todos os íons presentes que são solvatados e atraídos por um campo elétrico, contudo a fração da corrente transportada depende da concentração relativa e da facilidade com que se movimentam no meio.

Por estar diretamente relacionada com a quantidade total de íons, a condutividade elétrica dentre os parâmetros físicos, é um método muito eficiente para detectar a variação nas características qualitativas da água (ARCOVA, 1996). No Brasil, ainda não há um limite de tolerância tido como aceitável, porém oscilações na condutividade, ainda que não causem dano direto ao ser humano, indicam uma possível contaminação do meio aquático.

A medida da condutividade é realizada através de método instrumental que utiliza uma célula de condutividade constituída de dois eletrodos quimicamente

inertes (platina) situados a uma distância “L” fixa, acoplada a um instrumento provido de ponte de Wheaststone, o que nem sempre está disponível em grande parte dos laboratórios de análises de águas

Soluções de eletrólitos obedecem a lei de Ohm da mesma forma que os condutores metálicos. Assim, a corrente (I) que passa pelo corpo de uma solução é proporcional a diferença de potencial aplicada (V). A resistência de corpo da solução é dada (em Ohm, Ω) segundo a equação 3:

$$R=V/I \quad (3)$$

A condutividade k aumenta com o aumento da temperatura. Para equipamentos que não possuam o sistema de compensação automático de temperatura, a condutividade deve ser determinada a 25°C, que é a temperatura de referência determinado pela *American Society for Testing and Materials* (DANIELS, 1962)

A medida da condutância requer o uso da corrente alternada a fim de minimizar os efeitos da eletrolise, que ocasionam modificações na composição da solução.

A determinação da condutividade elétrica k de uma solução é inversamente proporcional à medida de resistência R, a condutância G, e a constante da célula c, que depende da geometria do arranjo experimental. Também varia com a concentração e espécie do eletrólito sendo comumente expressa em termos de condutividade molar. (BRAGA, 2008). Essa variação em termos da espécie está associado a mobilidade dos íons presentes. O primeiro caso acontece em eletrólitos fracos, onde a dissociação dos íons em solução não é completa. O segundo caso ocorre com eletrólitos fortes, cuja dissociação da molécula em seus íons em solução é total, ocasionando uma interação muito forte entre os íons de carga oposta, que pode reduzir sua mobilidade em solução (BRAGA, 2008).

3.9 Boas práticas de fabricação

Segundo a portaria 1.428 de 26 de Novembro de 1993 do Ministério da Saúde (MS), Boas práticas de fabricação “são normas que visam atender um determinado padrão de identidade e qualidade e/ou de um serviço na área de alimentos, cuja eficácia e efetividade devem ser avaliadas através da inspeção e/ou

investigação”. São procedimentos necessários para garantir a qualidade dos alimentos, visando uma certificação de qualidade e segurança dos alimentos (BRASIL, 1993; TOMICH, 2005)

Segundo a RDC nº 216 as Boas Práticas de Fabricação “ foi desenvolvida considerando as necessidades de harmonização da ação de inspeção sanitárias e elaboração de requisitos higiênico-sanitários gerais em indústrias de alimentos aplicável em todo o território nacional”.

Segundo Filho citado por Ribeiro (2011) a implementação das Boas Práticas de Fabricação na indústria de alimentos é tida como ferramenta da qualidade, que surgiu para garantir um produto inócuo, longe de fontes de contaminação direta e cruzada, fazendo com que o produto que chega a mesa do consumidor atenda as especificações de identidade de qualidade estabelecida pela legislação. Abrangendo assim desde a escolha do projeto, metodologia de limpeza, higiene pessoal, treinamento de pessoal, e controle de pragas.

No Brasil as BPF são legalmente regidas pelas Portarias nº 1428/93 – MS, nº 326/97 – MS e nº 368/97 do Ministério da Agricultura e do abastecimento (M.A.A). Sendo obrigatória pela legislação Brasileira, a implantação em todas as indústrias e estabelecimentos de alimentos e bebidas.

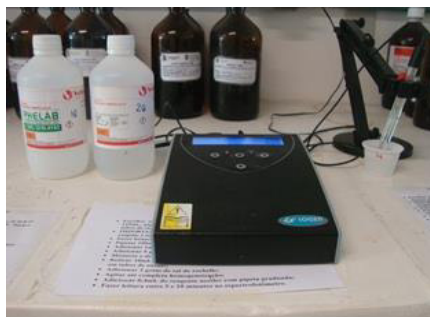
4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Realização das análises físico-químicas

Foram selecionadas dez (10) marcas de águas envasadas produzidas na cidade de Fortaleza e região metropolitana para realização dos ensaios, sendo cinco amostras de águas adicionadas de sais e cinco amostras de águas minerais identificadas numericamente de 1 a 5 e de 6 a 10 respectivamente, preservando a identidade das fontes. As amostras foram adquiridas em diferentes estabelecimentos comerciais de março a outubro de 2016. As metodologias aplicadas para estas determinações foram a espectrofotometria UV/VIS para a determinação de ferro total, potenciometria para a determinação do pH, titulometria para as determinações da alcalinidade, dureza total e cloretos e medida da condutividade (condutivímetro). Os ensaios físico-químicos foram realizados, no laboratório de química ambiental (LQA) da Fundação Núcleo de Tecnologia Industrial do Ceará (NUTEC), seguindo as metodologias descritas em (APHA, 2012) e (MACEDO, 2003). As análises dos parâmetros avaliados foram realizadas em dois diferentes lotes de embalagens de 500 ml. Os resultados obtidos foram comparados com os limites estabelecidos pela Resolução RDC nº 274, de 22 de setembro de 2005 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) e da Portaria nº 2914, de 12 de dezembro de 2011, do Ministério da Saúde.

4.2 Determinação do pH (4500 H⁺ B – APHA, 2012)

O pH foi analisado pelo método potenciométrico utilizando um pHmetro da marca Logen (figura 6). Na realização do procedimento o equipamento foi ajustado com soluções tampões de pH 4.00 e 7.00, conforme manual do fabricante. Antes de cada imersão o eletrodo de vidro foi lavado com água mili-Q e seco a fim de evitar qualquer contaminação ou interferência que pudesse causar erro na leitura dos resultados. Posteriormente tomou-se um volume de aproximadamente 50 ml de cada uma das amostras que foram previamente homogeneizadas por agitação seguido da imersão do eletrodo por tempo suficiente necessário para estabilização da leitura.

Figura 6 - pHmetro

Fonte: o autor

4.3 Determinação da alcalinidade Parcial e Total (MACEDO, 2003)

A determinação da alcalinidade foi realizada através da titulação de neutralização da amostra de água com uma solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4) 0,01 M, padronizada com uma solução de carbonato de sódio (Na_2CO_3) 0,01M, utilizando-se os indicadores, fenolftaleína (figura 7) e alaranjado de metila (figura 8). Utilizou-se o indicador fenolftaleína para determinação da alcalinidade parcial que indica a presença de íons hidróxidos (OH^-) e íons carbonatos (CO_3^{2-}), e alaranjado de metila para a determinação de alcalinidade total, que indica a presença de íons bicarbonatos (HCO_3^-).

Figura 7- determinação da AP a usando fenolftaleína

Fonte: o autor

Figura 8 - determinação da AT usando o alaranjado de metila



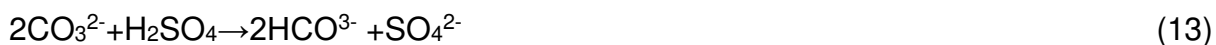
Fonte: o autor

As reações 11, 12, 13, 14 e 15 abaixo ilustram as reações ocorridas durante a análise:

a) Alcalinidade de hidróxidos:

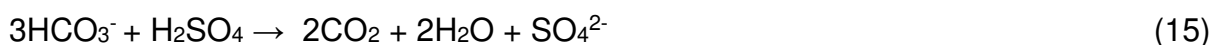
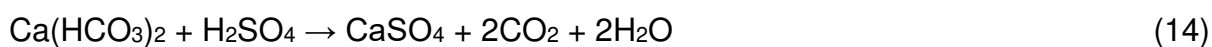


b) Alcalinidade de carbonatos:



Na sequência, adicionou-se o indicador alaranjado de metila e então foi continuada a titulação.

c) Alcalinidade devido a presença de bicarbonatos



d) a alcalinidade total será expressa em mg $\text{CaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$, segundo a equação 5:

$$AT \text{ (mg CaCO}_3\text{.L}^{-1}\text{)} = V \times M \times 1000 / V_{\text{amostra}} \quad (5)$$

Onde:

V = volume médio gasto da solução de H₂SO₄ 0,01 M gasto na titulação

M = concentração molar da solução de H₂SO₄ 0,01 M

4.3.1 Solução Padrão de Carbonato de Sódio 0,01 M

Em um becker, pesou-se 1,06 g de carbonato de sódio anidro (Na₂CO₃) previamente seco em estufa à 250°C. Com o auxílio de um bastão, dissolveu-se o carbonato de sódio em 500 ml água deionizada. A solução foi transferida para um balão de um litro e aferida.

4.3.2 Solução alcoólica de fenolftaleína 0,5%

Em um bécker, pesou-se 0,5 g de fenolftaleína que foi dissolvida em em 50 ml de álcool etílico a 95%, transferiu-se para um balão de 100 ml e completou-se o volume com 50,0 ml de água destilada.

4.3.3 Solução de alaranjado de Metila 0,05%

Dissolveu-se 0,5 g de alaranjado de metila em 1 litro de água destilada, em seguida, a solução foi filtrada e guardada em frasco âmbar.

4.3.4 Preparo da solução de ácido sulfúrico 0,01 M

Pipetou-se 0,6 ml de ácido sulfúrico concentrado em um balão volumétrico contendo aproximadamente 50 ml de água deionizada evitando assim o superaquecimento da vidraria. Avolumou-se a solução para um litro depois de resfriada, e armazenou-se em recipiente apropriado.

4.3.4.1 Padronização da solução de ácido sulfúrico 0,01 M

Transferiu-se 20 ml da solução padrão de carbonato de sódio 0,01 M para um erlenmeyer de 250 ml, seguido de 0,5 ml de alaranjado de metila 0,05 %. Titulou-se com a solução de ácido sulfúrico até a mudança de coloração amarela para rosa alaranjado.

4.4 Determinação da Dureza Total (2340C – APHA, 2012)

Uma alíquota da amostra foi inicialmente tamponada para pH 10 com solução tampão de hidróxido de amônio e cloreto de amônio, para fornecer as melhores condições do teste. Em seguida, o indicador metalocrômico negro de eriocromo T foi adicionado, pois este reage com íons de cálcio e magnésio formando complexos de cor vermelha e 10 gotas de trietanolamina para eliminar interferentes.

A solução foi titulada com etileno diamino tetraácetico dissódico (EDTA) 0,01M que reagiu com íons de cálcio e magnésio livres formando quelatos. No ponto final da titulação, o EDTA remove os íons metálicos complexados com o indicador, causando a mudança de coloração do vermelho para o azul (figuras 9).

Figuras 9 – determinação da DT



Fonte: o autor

4.4.1 Preparo de solução pH 10

Pesou-se 16,0 g de cloreto de amônio (NH_4Cl), dissolvendo-o em 143 ml de hidróxido de amônio (NH_4OH). Dissolveu-se 1,179 g de Na_2EDTA , 0,78 g de sulfato de magnésio ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) ou 0,644 de cloreto de magnésio ($\text{NH}_4\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) em 50 ml de água destilada e adicionar a solução anterior. Transferiu-se a solução para um balão volumétrico de 250 ml e aferiu-se com água destilada.

4.4.2 Preparo de solução padrão EDTA 0,01M

Pesou-se 3,723 g de EDTA P.A. que foi dissolvido em água destilada. Transferiu-se para um balão volumétrico de 1 L e aferiu-se.

4.4.3 Padronização da solução de EDTA 0,01M

4.4.3 1. Preparação da solução de cálcio 0,01M

Pesou-se 1g de carbonato de cálcio anidro (CaCO_3) transferindo-se com 500 ml de água destilada para um erlenmeyer, Colocou-se gota a gota ácido clorídrico (HCl) 1:1.. Depois da eliminação do CO_2 por ebulição por alguns minutos da solução preparada, ajustou-se a cor para um laranja intermediário com solução de NH_3OH 3 M ou HCL 1:1. Transferiu-se para um balão de 1 L e aferiu-se.

4.4.3 2. Preparação da solução de ácido clorídrico (HCl) 1:1

Diluiu-se 50 ml de ácido clorídrico concentrado com 50 ml de água destilada.

Pipetou-se, em duplicata, 25 mL da solução de cálcio 0,01 M para um erlenmeyer de 125 ml, adicionou-se 3 ml da solução tampão e alguns grãos do indicador murexida e titulou-se com a solução de EDTA 0,01 M até mudança de coloração de rosa para lilás

4.4.3 3. Trietanolamina

Ocasionalmente, águas contendo íons interferentes, requerem adição de um agente complexante para produzir um ponto de equivalência mais nítido. Nesse estudo foi usado a trietanolamina.

As reações 16 e 17 abaixo ilustram as reações de complexação ocorridas durante a análise:



a) a dureza total será expressa em (mg $\text{CaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$), segundo a equação 7:

$$\text{DT (mgCaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}) = V \times M \times 100000 / V_{\text{amostra}} \quad (7)$$

Onde:

V = volume médio gasto da solução EDTA 0,01 M gasto na titulação

M = concentração da solução de EDTA 0,01 M

4.5 Determinação de Cloretos (4500 Cl^- B APHA, 2012)

Por meio de volumetria de precipitação, utilizando-se o método de Mohr, determinou-se a concentração de cloretos. Foi adicionado 1 ml da solução de cromato de potássio (K_2CrO_4) - 5 % em 50 ml ou um volume diluído da amostra, com pH ajustado na faixa entre 7 e 10, e em seguida titulou-se com nitrato de prata (AgNO_3) – 0,0141 M, padronizado com uma solução de cloreto de sódio - 0,0141M, até a mudança de coloração amarela para a cor marrom telha (figura 10). Também foi realizada a titulação de um branco, ou seja, da água destilada.

Figuras 10 – determinação de cloretos

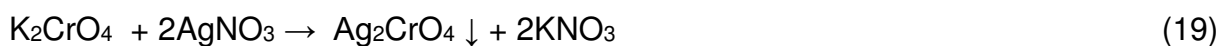


Fonte: o autor

Para o cloreto, reação da titulação direta formando precipitado branco cloreto de prata (AgCl), reação 18:



Reação do nitrato de prata com o indicador cromato de potássio, reação que indica o ponto final formando o precipitado marrom avermelhado cromato de potássio (Ag₂CrO₄) reação 19:



4.5.1 Solução de cromato de potássio 5%

Pesou-se 5 g de cromato de potássio, dissolvendo-se com um pequeno volume de água milliQ. Foi adicionada solução de nitrato de prata gota a gota até a formação de um precipitado vermelho e nítido, depois de 12 horas de repouso a solução foi filtrada e transferida para um balão volumétrico de 100 ml e aferiu-se.

4.5.2 Solução padrão de cloreto de sódio – 0,0141 M

Secou-se o reagente cloreto de sódio (NaCl) por 1 hora em estufa à temperatura de 140 °C, esfriou-se em dessecador por 30 minutos, pesou-se 0,8241

g, dissolvendo-se com água milliQ. Depois a solução foi transferida para um balão volumétrico de 1 L e aferiu-se..

4.5.3 Solução de Nitrato de Prata – 0,0141 M

Pesou-se 2,395 g de nitrato de prata (AgNO_3), dissolveu-se com água miliQ , em seguida a solução foi transferida para um balão volumétrico de 1L e aferiu-se.

4.5.3.1 Padronização da solução de nitrato de prata – 0,0141M

Pipetou-se 20 ml da solução padrão de cloreto de sódio - 0,0141M, transferiu-se para um erlenmeyer de 250 ml em duplicata, quando necessário, o pH foi ajustado para a faixa de 7 a 10. Adicionou-se 1 ml de cromato de potássio 5% e foi realizada titulação com a solução de nitrato de prata até mudança de coloração de amarelo para marrom avermelhado.

a) o cloreto será expresso em ($\text{mg Cl}^- \cdot \text{L}^{-1}$), segundo a equação 8:

$$\text{Cl}^- (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}) = (V - V_b) \times M \times 35450 / V_a \quad (8)$$

Onde:

V = volume médio gasto da solução AgNO_3 0,0141 M de gasto na titulação

V_b = volume gasto da solução AgNO_3 0,0141 M na titulação da água destilada

M = concentração molar da solução de AgNO_3 0,0141 M

4.6 Determinação de Ferro Total (3500 Fe – APHA, 2012)

Para a realização desta determinação foi necessário a presença do íon Fe^{2+} , e para que ocorresse a redução ao estado ferroso (Fe^{2+}), foram adicionados 2 ml de ácido clorídrico (H_2SO_4) concentrado e 1 ml de cloridrato de hidroxilamina ($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCL}$) 10% em 50 ml da amostra que posteriormente foi levada para aquecimento. Esperou-se esfriar, e então acrescentou-se 10 ml da solução de acetato de amônio ($\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$) e 4 ml da solução de ortofenantrolina ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2\text{H}_2\text{O}$).

Foi construída uma curva de calibração, por meio da preparação de cinco solução padrões de concentrações conhecidas pela diluição da solução padrão de ferro de 10 mg. L⁻¹. A leitura dessas soluções e das amostras foi feita no espectrofotômetro em comprimento de onda = 510 nm (figura 11).

Figura 11 – espectrofotômetro UV-VIS



Fonte: o autor.

A concentração de ferro na amostra foi obtida segundo a equação da reta abaixo, equação 8:

$$C \text{ (mgFe.L}^{-1}\text{)} = ((\text{Abs} - A) / B) \times F \quad (9)$$

Onde:

Abs = absorvância da amostra

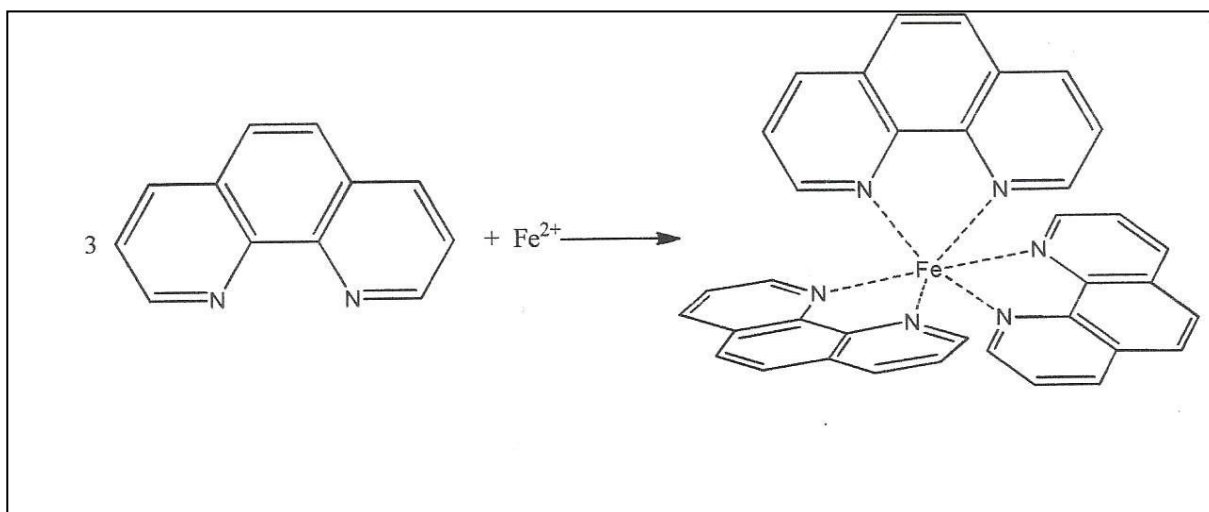
A = coeficiente linear da reta

B = coeficiente angular da reta

F = fator de diluição da amostra, se existir

A figura 12 mostra a reação de complexação do ferro ocorrido durante a análise.

Figura 12 - reação química indicativa da presença de ferro na amostra



Fonte: POHLING (2009)

4.6.1 Solução de cloridrato de hidroxilamina (10%)

Dissolveu-se 10 g de cloridrato de hidroxilamina em água destilada. Transferiu-se para um balão volumétrico de 100 ml e aferiu-se

4.6.2 Solução de acetato de amônio

Dissolveu-se 250 g de acetato de amônio em 150 ml de água destilada e adicionou-se 700 ml de ácido acético glacial concentrado.

4.6.3. Solução de ortofenantrolina

Foram dissolvidas 100mg de ortofenantrolina com água destilada e quente, depois de esfriada, adicionaram-se 2 gotas de ácido clorídrico (HCl) concentrado. Transferiu-se para um balão de 100ml e aferiu-se.

4.6.4. Solução de padrão de ferro 200 mg.L⁻¹

Adicionou-se 20 ml de ácido sulfúrico concentrado (H₂SO₄) em 50 ml de água destilada e dissolveu-se 1,4040g de sulfato ferroso amoniacal (Fe(NH₄)₂(SO₄)₂.H₂O nessa mistura. Adicionou-se gotas de permanganato de potássio (KMnO₄) 0,5 M até que uma fraca cor rosa persistisse. Transferiu-se para um balão volumétrico de 1 L, aferindo-se.

4.6.5. Solução de padrão de ferro 10 mg.L⁻¹

Retirou uma alíquota de 25 ml da solução padrão de ferro 200 mg.L⁻¹ e diluiu-se em 500 ml de água destilada.

4.6.6. Solução de permanganato de potássio (KMnO₄) 0,5 M

Pesou-se 39,5g de KMnO₄ e dissolveu-se com água destilada, transferiu-se para um balão volumétrico de 500ml e aferiu-se. Essa solução foi padronizada com solução de oxalato de potássio 0,5M.

4.7 Determinação da condutividade

Utilizou-se um condutivímetro da marca Digimed para a leitura da condutividade das amostras, figura 13:

Figura 13 – condutivímetro marca Digimed



Fonte: o autor

O equipamento foi ajustado de acordo com as instruções do fabricante com a solução de referência padrão de $1.413 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. A leitura das amostras foi obtida por imersão do eletrodo nas amostras.

Sua unidade no Sistema Internacional (SI) é o siemens (S) e comumente é expressa como microsiemens por centímetro ($\mu\text{S}/\text{cm}$) o que significa a condutividade medida entre eletrodos de área 1 cm^2 separados por 1 cm de distância.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO:

A tabela 4 mostra os valores máximos permitidos (VMP) estabelecidos pela Portaria nº 2.914/11 do Ministério da Saúde, para os parâmetros físico-químicos que foram avaliados nessa pesquisa.

Tabela 4- Padrão de aceitação para o consumo humano de acordo com a portaria nº 2.914/11 MS.

PARÂMETROS ANALISADOS	VMP	UNIDADE
Cloretos	250,0	mgCl.L ⁻¹
Dureza total	500,0	mgCaCO ₃ .L ⁻¹
pH à 25º C	6,0-9,5	-
Ferro total	≤ 0,3	mgFe.L ⁻¹

Fonte: o autor

Com base nos resultados obtidos, por meio da realização de análises físico-químicas para determinação das concentrações dos parâmetros de qualidade para potabilidade, as tabelas 5 e 6 apresentam os valores médios com os respectivos desvios padrões dos resultados obtidos para os parâmetros pH, condutividade e dureza total (DT.) das marcas de águas adicionadas de sais e águas minerais respectivamente.

Tabela 5 - Resultados obtidos para as águas adicionadas de sais

AMOSTRAS ÁGUAS ADICIONADA DE SAIS	PARÂMETROS		
	pH à 25ºC	Condutividade (Ωohms.com ⁻¹)	Dureza Total mgCaCO ₃ .L ⁻¹
1	7.13 ± 0,01	64,0 ± 0,01	0,0
2	6.81 ± 0,01	10,0 ± 0,01	0,0
3	6.42 ± 0,01	10,0 ± 0,01	0,0
4	6.73 ± 0,01	24,0 ± 0,01	0,0
5	5.68 ± 0,01	52,0 ± 0,01	11,4± 0,01

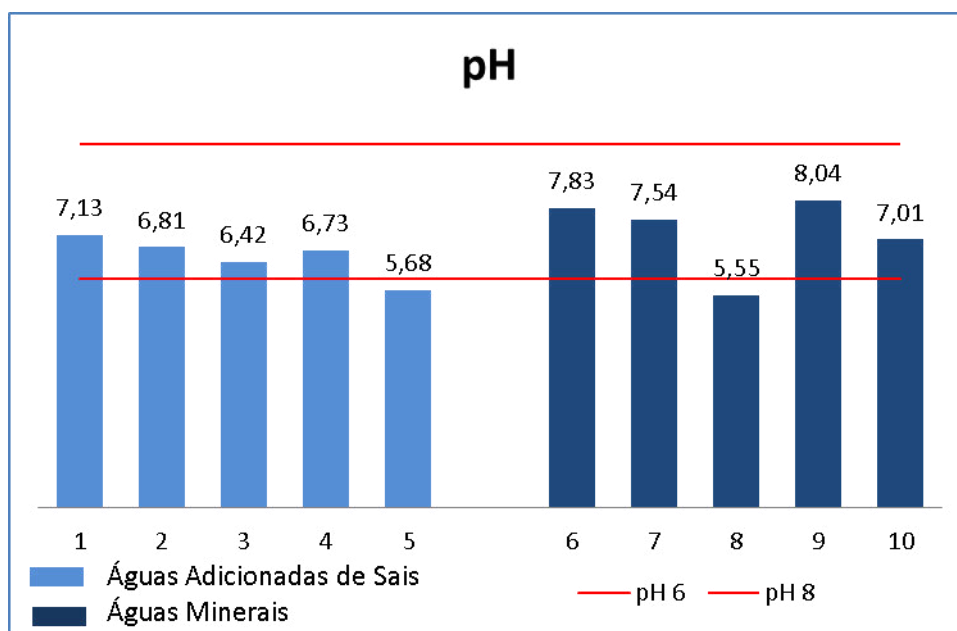
Fonte: o autor

Tabela 6 - Resultados obtidos para as 5 amostras de águas minerais.

AMOSTRAS ÁGUAS MINERAIS	PARÂMETROS		
	pH	Condutividade $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$	Dureza Total $\text{mgCaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$)
6	$7.83 \pm 0,01$	$128,0 \pm 0,01$	$91,5 \pm 0,0$
7	$7.54 \pm 0,01$	$328,0 \pm 0,01$	$153,2 \pm 0,03$
8	$5.55 \pm 0,01$	$224,0 \pm 0,01$	$30,8 \pm 0,01$
9	$8.04 \pm 0,01$	$556,0 \pm 0,01$	$57,7 \pm 0,0$
10	$7.01 \pm 0,01$	$76,0 \pm 0,01$	$23,9 \pm 0,0$

Fonte: o autor.

O gráfico 2 compara os resultados das análises de pH para as 10 marcas analisadas, apresentando os limites máximos e mínimos estabelecidos pela portaria nº 2914.

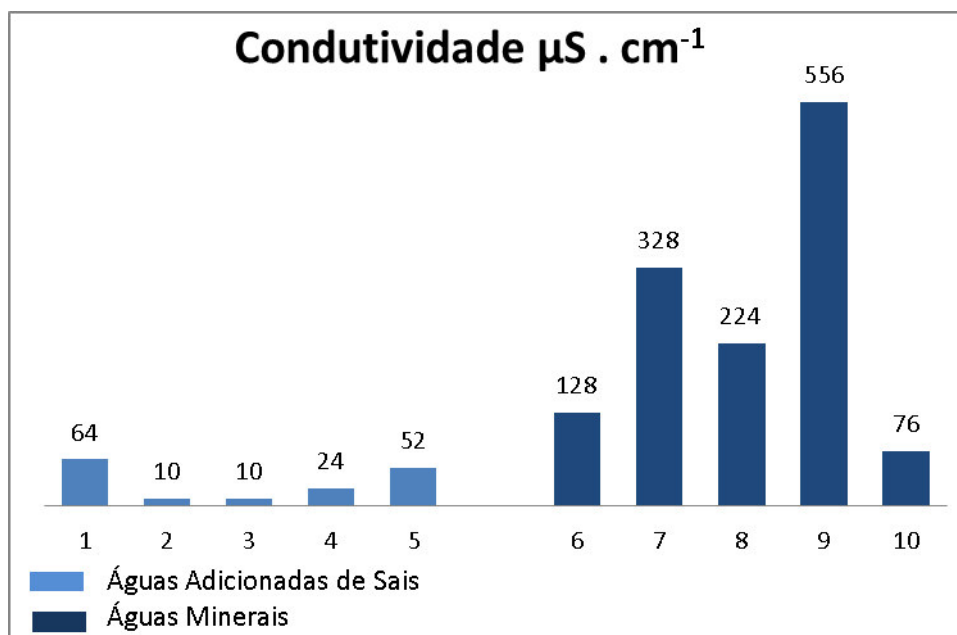
Gráfico 2- Comparação dos resultados entre as 10 amostras de águas analisadas

Fonte: o autor

Observando o gráfico 2 e as tabelas 5 e 6, para os valores médios de pH observou-se variações entre as 10 amostras. Estas variações no pH estão relacionadas com as características geológicas da lavra de exploração da água

subterrânea, que podem variar na dependência da passagem da mesma por rochas de diferentes composições (cálcicas, magnesianas, ou bicarbonatadas), além de ser afetada também pelo nível do lençol freático no decorrer do ano. A Resolução nº 274 da ANVISA não estabelece valor de pH para águas envasadas, sendo este valor definido na Portaria nº 2914, com o intervalo de 6 a 9,5 representado pelas linhas vermelhas no gráfico 2. Duas marcas apresentaram valores inferiores ao estabelecido por esta portaria. A marca 5 (adicionada de sais) e 8 (mineral). No caso da marca 5 de água adicionada de sais o pH pode variar em função das condições operacionais do sistema de tratamento por osmose reversa, que ao longo do tempo tendem a sofrer alterações inversamente proporcionais de pressão e vazão do permeado, bem como diminuição da taxa de retenção salina devido a deposição de residuais orgânicos e inorgânicos na superfície das membranas sendo necessário o constante monitoramento dos sais minerais adicionados e a realização periódica de retrolavagem ou limpeza química quando um dos parâmetros sofrerem alterações de até 10%. Neste caso faz-se necessário a correção do pH com a adição de sais alcalinos como bicarbonatos. No caso da marca 8 (mineral), o sistema de tratamento empregado não pode resultar em variações na composição química da água, devendo estas flutuações naturais estarem dentro dos limites estabelecidos pela legislação, ou interdição do estabelecimento.

Quanto aos resultados de condutividade, o gráfico 3 apresenta os resultados para as 10 marcas analisadas. A legislação não estabelece VMP para este parâmetro, entretanto o DNPM exige que estas análises sejam realizadas diariamente por laboratórios próprios, pois ela é capaz de identificar alterações qualitativas na matriz subterrânea sendo utilizada como um indicador do teor de sal e impurezas da água.

Gráfico 3 – Comparação dos resultados entre as 10 amostras analisadas

Fonte: o autor

Da análise do gráfico, pode-se observar variações significativas entre as 10 amostras, destacando-se a tendência das águas minerais para valores mais altos. A concentração de sais dissolvidos na água determina, parcialmente, a condutividade quando o sal ioniza a solução. Ela está relacionada a dissolução de rochas calcárias, e é obtida pela soma dos teores de todos os constituintes minerais presentes na água.

Dentre as marcas analisadas foi constatado que a amostra 9 apresentou o maior valor de condutividade com $556 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$. Em termos técnicos, a água salobra contém cerca de 500 a 30.000 ppm de sal, sendo geralmente expresso em percentagem - 0,05 - 3,0% de acordo com a Resolução CONAMA, nº 357.

A água mineral por ser captada em fontes fora da zona urbana e obrigatoriamente livre de contaminação microbiológica, não apresenta diferença entre o produto final e a matriz subterrânea estando condicionada as variações naturais do aquífero no decorrer do ano com os períodos de secas e cheias.

Existe uma classificação para águas subterrâneas, caracterizada pelo conteúdo definido e constante de sais minerais, porém em níveis inferiores aos mínimos estabelecidos para a água mineral natural. A RDC nº 274 classifica esse

tipo de água como águas naturais, e é o caso da marca 10 que apresenta condutividade de $76 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$.

A mesma resolução determina o teor mínimo de sais adicionados não deve ser menor que 30 mg/L.

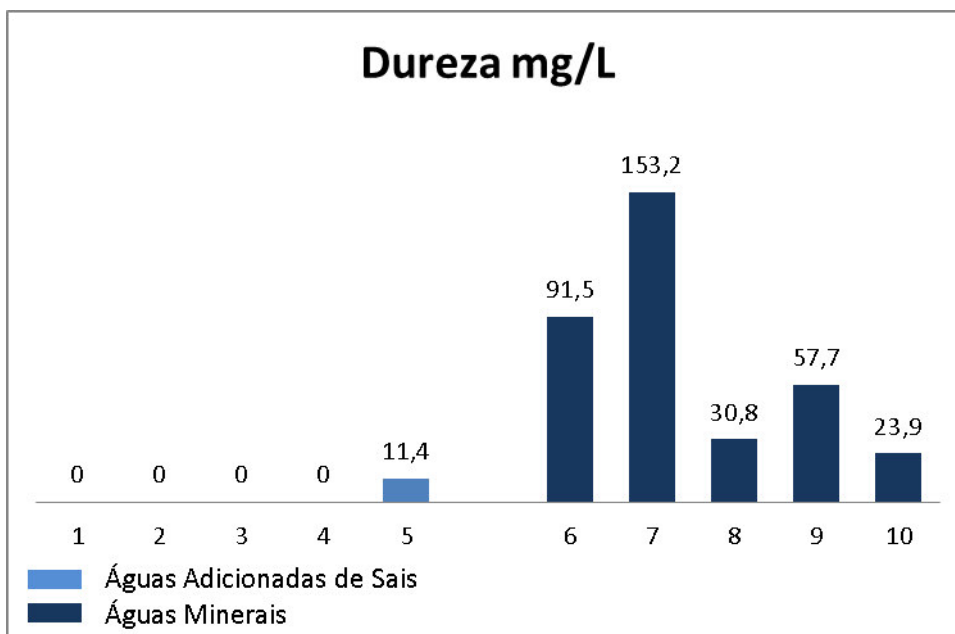
A relação entre condutividade e STD segundo DE OLIVEIRA, (1999) segue a equação 10:

$$STD = 0,640C \quad (10)$$

Ou seja, valores abaixo de $20 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ correspondem a menos de 30 ppm de sais dissolvidos na água. As marcas 2 e 3 de águas adicionadas de sais, se encontram com um teor de mineralização abaixo do que recomenda a RDC nº 274.

Nas membranas de osmose reversa, a taxa de rejeição de íons pode chegar a 99%, se o sistema de pré-tratamento for eficiente, a concentração de sais dissolvidos do lençol freático estiver baixa, e as membranas forem novas e operadas a baixas pressões. A dosagem dos sais é feita posteriormente a passagem da água pela osmose reversa. Considerando os baixos valores de condutividade é possível que esta dosagem não esteja sendo realizada devidamente, ou mesmo, seja inexistente.

A dureza total, segundo Battalha & Parlato (1977), é definida como a soma dos cátions polivalentes expressos numa quantidade equivalente de CaCO_3 , sendo a maioria de cálcio e magnésio. Em geral esses íons metálicos não causam prejuízos a saúdes quando estão presentes nos mananciais. Em relação aos resultados de dureza total (íons Ca^{++} e Mg^{++}), a Resolução RDC nº 274 ANVISA, cita que para águas adicionadas de sais, o teor de sais adicionados deverá conter no mínimo $30,0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. O gráfico 4 apresenta os resultados obtidos:

Gráfico 4 – Resultados obtidos para Dureza de Ca^{2+} e Mg^{2+} 

Fonte: O autor.

4 amostras das águas analisadas do tipo adicionada de sais não atingiram o limite de quantificação do método utilizado, apontando que mesmo que exista a concentração de sais de Cálcio e Magnésio deve ser muito baixa. A RDC nº 274 exige que pelo menos um dos sais citados seja adicionado conforme o item 5.3.2, tendo como principais cátions Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , e K^+ . Comparando com o perfil encontrado no gráfico 3, as marcas 1 e 4, não estão irregulares neste quesito, pois podem ter sido adicionadas de sais de sódio ou potássio. No entanto para as marcas 2 e 3, é confirmado a baixa mineralização. Para as marcas minerais, a amostra 10 também apresentou concentrações de Cálcio e Magnésio abaixo dos valores encontrados nas concorrentes, reforçando sua classificação enquanto água tipo “natural”.

No sistema de tratamento de águas subterrâneas, a combinação de filtros de areia, carvão ativado, polipropileno, removem partículas de até 5 Micras e preparam a água para a osmose reversa, que é a responsável pela remoção dos íons dissolvidos na água, por atração eletrostática exercida pelas membranas de poliamidas aromáticas são as responsáveis pela remoção dessas partículas. Devido a retenção dos íons nas membranas de osmose reversa, e a dosagem dos sais que está sendo insuficiente, o método não conseguiu detectar a concentração destas espécies.

As tabelas 7 e 8 mostram os resultados obtidos para os parâmetros

alcalinidade parcial e total, cloretos e ferro total.

Tabela 7 – resultados obtidos para as águas adicionadas de sais.

AMOSTRAS ADICIONADA DE SAIS	PARÂMETROS			
	Alcalinidade Parcial (mg CaCO ₃ L ⁻¹)	Alcalinidade Total (mg CaCO ₃ L ⁻¹)	Cloretos (mg Cl. L ⁻¹)	Ferro total (mg Fe, L ⁻¹)
1	0,0	43,1 ± 0,01	15,1 ± 0,0	≤ 0,05
2	0,0	14,8 ± 0,0	4,5 ± 0,01	≤ 0,05
3	0,0	13,6 ± 0,01	3,5 ± 0,01	≤ 0,05
4	0,0	33,3 ± 0,01	4,0 ± 0,0	≤ 0,05
5	0,0	30,8 ± 0,01	14,6 ± 0,01	≤ 0,05

Fonte: o autor.

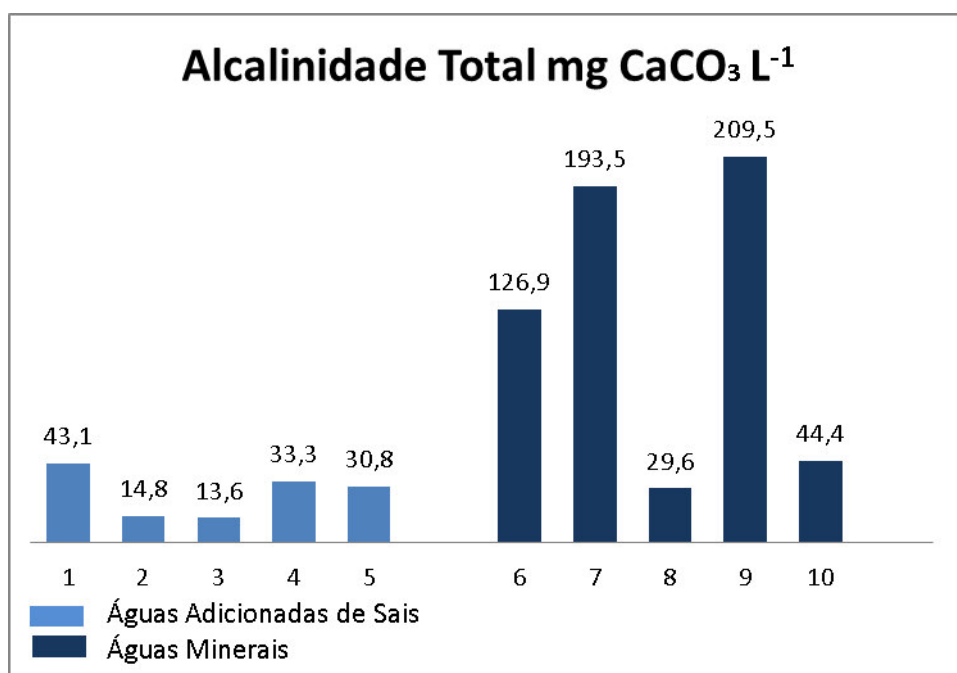
Tabela 8 – resultados obtidos para as águas minerais.

AMOSTRAS ÁGUAS MINERAIS	PARÂMETROS			
	Alcalinidade Parcial (mg CaCO ₃ L ⁻¹)	Alcalinidade Total (mg CaCO ₃ L ⁻¹)	Cloretos (mg Cl. L ⁻¹)	Ferro total (mg Fe, L ⁻¹)
6	0,0	126,9 ± 0,01	3,5 ± 0,01	≤ 0,05
7	0,0	193,5 ± 0,01	49,9 ± 0,01	≤ 0,05
8	0,0	29,6 ± 0,0	58,9 ± 0,01	≤ 0,05
9	0,0	209,5 ± 0,0	71,5 ± 0,03	≤ 0,05
10	0,0	44,4 ± 0,03	17,1 ± 0,03	≤ 0,05

Fonte: o autor.

A Portaria nº 2.914/11 MS estabelece VMP para cloretos de 250,0 mg. Cl.L⁻¹ e de 0,3 mg Fe.L⁻¹, mas não determina VMP para alcalinidade.

O gráfico 5 apresenta os resultados obtidos para alcalinidade total das 10 amostras:

Gráfico 5 – Resultados para Alcalinidade Total

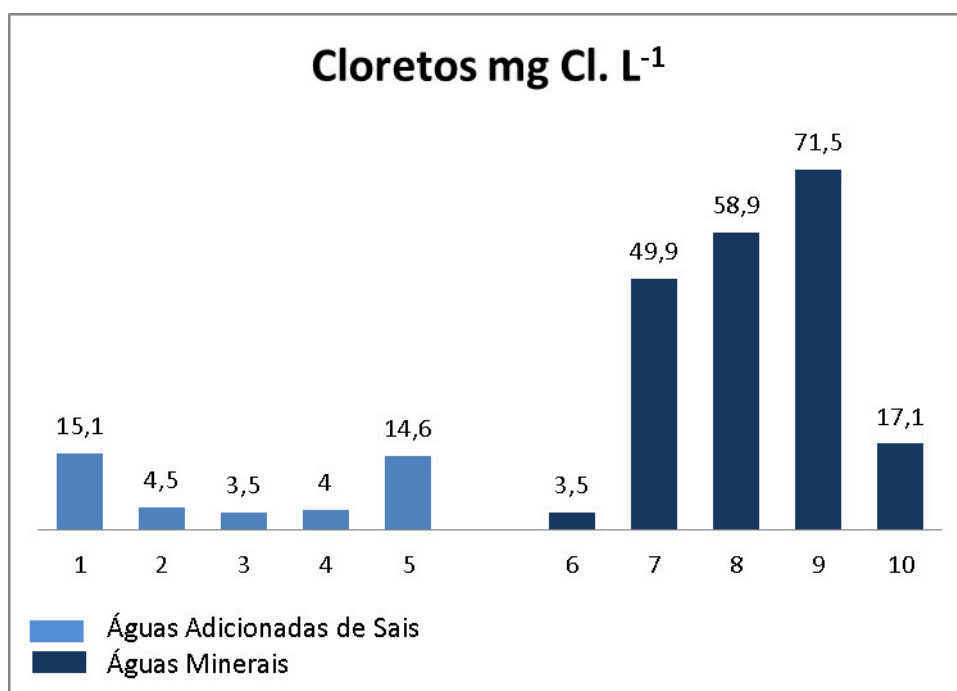
Fonte: O Autor

Todas as marcas apresentaram alcalinidade total devido a ocorrência de íons carbonatos e bicarbonatos. A alcalinidade possui uma relação direta com o aumento do pH, devido a ocorrência de ânions alcalinos. A marca 9 apresentou a maior alcalinidade dentre as marcas, correspondendo ao pH mais básico registrado no gráfico 2.

As águas minerais naturais tendem a apresentar uma alcalinidade mais elevada em relação as águas adicionadas de sais devido a dissolução de rochas carbonatadas como calcário e dolomita. Para as marcas de um a 5 a alcalinidade natural fica retida nas etapas de tratamento da água, sendo posteriormente reposta pela adição de sais minerais carbonatados.

Nenhuma das marcas analisadas apresentou alcalinidade de hidróxidos. Este tipo de alcalinidade não corresponde ao perfil da água subterrânea, pois este parâmetro está mais associado a efluentes que recebem despejos industriais.

A principal fonte de cloreto das águas subterrânea são as próprias precipitações pluviométricas. Ele contribui no equilíbrio das reações químicas no organismo e no controle da pressão osmótica. Todas as marcas estão dentro do intervalo estabelecido pela Portaria nº 2914 como está apresentado no gráfico 6:

Gráfico 6 - Resultados Obtidos referente a concentração de Cloretos

Fonte: O Autor

A ocorrência de ferro em estado reduzido é mais frequente nas águas subterrâneas que nas superfícies, devido a presença de oxigênio nas águas superficiais resultando na sua oxidação para ferro hidratado, que é menos solúvel. Todas as amostras apresentaram baixos valores para concentração de ferro, próximos ao limite de quantificação do método.

6 CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos, pode-se concluir que as águas minerais apresentaram maiores concentrações de espécie dissolvidas em relação as águas adicionadas de sais.

As amostras 5 e 8 não atingiram o valor mínimo de pH exigidos pela portaria 2914, se encontrando impróprias para o consumo.

4 marcas de águas adicionadas de sais estão fora do limite de quantificação de dureza para o método utilizado.

A marca 10 apresentou baixos valores de mineralização em relação as demais amostras de água mineral, sendo considerada pela RDC nº 274 Água do tipo Natural.

REFERÊNCIAS

AMARAL, S. T. **Remoção de metais pesados de efluentes industriais por adsorção em coque poroso**. 1984. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Ecologia. UFRGS, Porto Alegre 1984.

AMBIENTEBRASIL. **Mercado consumidor de água mineral**. [S./], 2017. Disponível em:

<http://ambientes.ambientebrasil.com.br/agua/artigos_agua_mineral/mercado_consumidor_de_agua_mineral.html>. Acesso em: 28 jun 2017

Ambientebrasil. **Mercado consumidor de água mineral**. Disponível em:

AMORIM, A.; LARA, M. S. **O que é Ozônio?** Disponível em: <<http://bohr.quimica.ufpr.br/~dallara/camada.html>>. Acesso em 16 abr. 2017

APHA. **Standard methods for the examinations of water and wastewater**. 22th ed. Washington DC.: American PublicAssociations,2012.
Aprova o Regulamento

ARCOVA, F. C. S. **Balanço hídrico, características do deflúvio e calibragem de duas microbacias hidrográficas na Serra do Mar, SP**. 1996. 155 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais)–Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiróz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1996

BASSANI, L. **Desinfecção de efluente sanitário por ozônio**: parâmetros operacionais e avaliação econômica. 95 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

BATTALHA, B. L.; PARATORE, A. C. **Controle da Qualidade da água para Consumo Humano**. 2 ed. São Paulo: CETESB, 1977.

BECKER, H. S. **Apostila de controle analítico de águas**. 5. versão. Fortaleza, 2010

BETTIOL, R, V. **Estudo da influência do ClO₂ sobre membranas de poliamida para osmose inversa**. 2002. 154f Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande de Sul, Porto Alegre, 2004.

BRAGA, E. C. A. **Físico-Química**. Apostila de aulas práticas da USP – Ribeirão Preto. 2008. Disponível em:

<http://www.ebah.com.br/content/ABAAAAIOAAG/praticasfisico-quimica> ou <www.fcfrp.usp.br/dfq/FQ/Apostila%20praticas%202009.doc> Acesso em abr. 2017.

BRASIL, Portaria 222, de 28 de julho de 1997 do Diretor Geral do DNPM. Especificações Técnicas para o Aproveitamento de Água Mineal ou Potável de Mesa. .Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 8 ago. 1997. P. 171-180. Disponível em <http://www.dnmp.gov.br>. Acesso em: 15 fev.2017.

BRASIL, Portaria nº 368 de 04 de setembro de 1997 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Aprova o Regulamento Técnico sobre as condições Higienico-Sanitárias e de Boas Práticas de Fabricação para Estabelecimentos

Elaboradores/ Industrializadores de Alimentos. **Diário Oficial de República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, nº 368. 08 set. 1997. Disponível em: <<https://www.diariodasleis.com.br/busca/exibelink.php?numlink=1-77-29-1997-09-04-368>>. Acesso em: 20 fev 2017.

BRASIL, Resolução RDC 309, de 16 de Julho de 1999. Aprova o Regulamento Técnico referente a Padrões e Qualidade par “Água Purificada Adicionada de Sais”. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 19 Jul. 1999. Disponível em <http://www.dnmp.gov.br>. Acesso em: 15 fev.2017.

BRASIL. DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL (DNPM). **Anuário mineral brasileiro – 2014**. Disponível em:< <http://encurtador.com.br/amIX9>> Acesso em: abr. 2017.

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria n. 1428, de 26 de novembro de 1993. Dispõe sobre o controle de qualidade na área de alimentos. **Diário Oficial da União, Brasília, DF**, p. 18415-9,2 dez, Seção I.

BRASIL. Portaria 2.914, de 12 de dezembro de 2011 do Ministério da Saúde. 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, Brasília, DF, 03 fev. 2005. Disponível em <http://www.dnmp.gov.br>. Acesso em: 15 fev.2017.

BRASIL. Portaria 470 de novembro de 1999 do Ministério de Estado de Minas e Energia. Estabelece Instruções sobre a aprovação de rótulos de Água Mineral e potável de Mesa. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 25 nov. 1999. Seção 1. p 160-162.

BRASIL. Portaria 470 de novembro de 1999 do Ministério de Estado de Minas e Energia. Estabelece Instruções sobre a aprovação de rótulos de Água Mineral e potável de Mesa. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 25 Nov. 1999.

BRASIL. Portaria 518, de 25 de março de 2004 do Ministério da Saúde. Estabelece os procedimentos e responsabilidade relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 26 mar 2004. Disponível em <<http://www.dnmp.gov.br>>. Acesso em: 15 fev.2017.

BRASIL. **Portaria MS nº 216 de 15 de setembro de 2004**. Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA. Regulamento Técnico para Restaurantes Comerciais. BRASIL. Presidência da República. Casa Civil. Decreto-Lei n. 7841 de 8 de agosto de 1945 do Departamento Nacional de Produção Mineral. **Código de águas Minerais**. Disponível em : < <http://encurtador.com.br/elrxM> > Acesso em : abr. 2017.

BRASIL. Resolução RDC 173, de 13 de setembro de 2006 da Agência Nacional de

Vigilância Sanitária. Dispõe sobre o Regulamento técnico de Boas Práticas para Industrialização e Comercialização de Água Mineral Natural e de Água Natural e a lista de Verificação das boas Práticas para Industrialização e Comercialização de Água Mineral Natural e de Água Natural. Diário Oficial de República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 15 set. 2006 Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br>. Acesso em: 20 Fev 2017.

BRASIL. Resolução RDC 274, de 22 de setembro de 2004 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Aprova o Regulamento Técnico para Águas Envasadas e Gelo. **Anvisa (Agência Nacional de Vigilância Sanitária)**, nº 184, p. 376, 23 set. 2005. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/legislacao#r>>. Acesso em: 26 fev. 2017.

BRASIL. Resolução RDC 275, de 22 de setembro de 2005 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Aprova o Regulamento Técnico Natural e Água. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 06 nov. 202. Seção 1. Disponível em: <<http://www.anvisa.gov.br>>. Acesso em: 26 fev. 2017.

CAETANO, C. L. **Perfil da água mineral**. Relatório técnico 57. Ministério de Minas e Energia: [s.n.], agosto de 2009.

CLAUDINO, A. **Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes**. 90f Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003, Disponível em: <<http://encurtador.com.br/bfpFN>> Acesso em: abr. 2017.

CODEX ALIMENTARIUS INTERNATIONAL FOOD STANDARDS. **Home**, [s.l.], 2016. Disponível em :<<http://www.codexalimentarius.net>> .Acesso em: 03 jun. 2017.

CORREIA, L. A. S.; COSTA, C. B. S. C.; MILITO, C. M.; DANTAS, A.B. Processo de extração de água Mineral: uma comparação de três empresas alagoanas. *In*: SIMPÓSIO DE EXCELÊNCIA EM GESTÃO E TECNOLOGIA, 14., 2004, Resende, RJ. **Anais...** Resende, RJ: Associação Educacional Dom Bosco - EADB, 2004. Disponível em: < <http://encurtador.com.br/jpGKQ> > Acesso em: abr.2017.

COUTINHO, A. R. COUTINHO, A. R.; BARBIERI, F.C.; PAVANI, P.A. Preparação de carvão ativado a partir de fibras de celulose. *In*: ENCONTRO BRASILEIRO SOBRE ADSORÇÃO, 2, 2000, Florianópolis. **Anais...** Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2000. p. 139-161.

CUBILLOS, A. **Calidad y control de la poluciondel agua**. Mérida: Centro Interamericano de Desarrollo Integral de Aguas y Tierras, 1981. (Mimeo.) (Série Ambiente y Recursos Naturales Renovables, AR 14).

DANIELS, F. *et al.*; **Experimental physical chemistry**. 6. th ed. New York: McGraw-Hill, 1962.

DASBERG, S. ; BRESSLER, E. **Dripirrigation manual**. BetDagan: InternationallrrigationInformation Center, 1985. 95 p

DEGRÉMONT. **Water treatment handbook**. New York: John Wiley& Sons, 1979.

DEPARTAMENTO DE RECURSOS MINERAIS. (Rio de Janeiro). **Águas minerais do Estado do Rio de Janeiro**. Rio de Janeiro, 1937.

DI BERNARDO, Luiz **Métodos e técnicas de tratamento de água**. Rio de Janeiro : ABES, 1993. v.2

DM/RJ (Departamento de Recursos Minerais. **Águas minerais do Estado do Rio de Janeiro**, 1937.

DUHOT, E, FONTAN, M. **Le Thermalisme**. Paris: PressesUniversitaires de France, 1963. *In*: MARTINS, A. M.; MANSUR, K. L.; PIMENTA, T. S.; CAETANO, L. C;

ESTEVES, F. A. **Fundamentos de limnologia**. 2. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 1998. 602 p.

FARACHE FILHO, A.; DIAS, M. F. F. Qualidade Microbiológica de águas minerais em galões de 20 litros. **Revista Alimentos e Nutrição**, Araraquara, v. 19, n. 3, p. 243-248, jul./set. 2008.

FERNANDES, K. A. N. **Uso de carvão ativado de endocarpo de coco no tratamento de água**. *In*: SALÃO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA PONTÍFICA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL, Porto Alegre, 2010. Disponível em : < <http://encurtador.com.br/aDRTZ> > Acesso em : abr. 2017.

FONTENELLE, A. P. G. **Mercado de Água (envasada) no Brasil e no Mundo**. Rio de Janeiro: [s.n.] 2000.

FREITAS. L. C. S; BUENO, S. M. **Carvão Ativo: breve Histórico e Estudo de sua Eficiência na Retenção de Fármacos**. [S.I.]: UNILAGO, 2014.

GOBATO, E. A. A. F.; LANÇAS, F. M. Comparação entre injeção na coluna ("On-Columin) e heap space dinâmico na determinação de benzene, toluene e ilenos (BTX) em amostras de água. **Rev. Quim Nova**. 2001; 24 (2): 176-179.

HASSEMER, M. E. N. **Tratamento de efluente têxtil**: processo físico-químico com ozônio e floculação em meio granular. 2000.151f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – UniversidadeFederal de Santa Catarina, Florianópolis, 2000.

ISTO É. **A força das águas**. São Paulo, 2000. Disponível em: <http://istoe.com.br/36795_A+FORCA+DAS+AGUAS/>. Acesso em: 28 jun 2017

KELLER, J.; BLIESNER, R.D. **Sprinkrandtrickleirrigation**. New York: Van

Nostrand Reinhold, 1990. p.652

LAUBUSCH, E. J. Chlorination and the disinfection processes. *In: WATER Quality and Treatment: a handbook of Public Water Supplies*. New York: McGraw-Hill Book Company, 1971. p. 158-224.

LIBÂNIO, M. “*Fundamentos de qualidade e tratamento de água*”. 1ª edição. Campinas, SP: Editora Átomo, 2005. 444p.

LIBÂNIO, M. **Fundamentos de qualidade e tratamento de água**. Campinas, SP: Átomo, 2005.

LIMA, W. P. **Hidrologia Florestal aplicada ao Manejo de Bacias Hidrográficas**. 2. ed. Piracicaba: USP/ESALQ, 2008.

MACÊDO, J. A. B. **Águas & Águas**. São Paulo: Valea Editora, 2001.

MARTINS, A. M. *et al.* Crenoterapia das Águas Minerais do Estado do Rio de Janeiro. *In: COMPANHIA DE PESQUISAS DE RECURSOS MINERAIS* (Rio de Janeiro). **Geologia Médica no Brasil**: efeitos dos materiais geológicos na saúde humana. Rio de Janeiro, 2006, v. 1. p. 161-168

MEYER, S. T. O Uso de cloro na desinfecção de águas, a formação de trihalometanos e os riscos potenciais à saúde pública. **Cadernos. Saúde Pública**, Rio de Janeiro, v. 10, n.1, p. 99-110, jan./mar., 1994.

MUCCIACITO, J. C. Conceitos e aplicações do carvão ativado. **Revista e Portal Meio Filtrante**, Santo André, ano 5, n 3, set./out. 2006. Disponível em: <<http://www.meiofiltrante.com.br/materiais.asp?action=detalhe&id=254>>. Acesso em 30 mar. 2016

POHLING, R. **Reações químicas na análise de água**. Fortaleza: Arte visual Gráfica e editora LTDAN – ME, 2009

RIBEIRO, F. L. L.; ABREU, L. R. Utilização de APPCC na indústria de alimentos. *Ciências Agrotecnologia*, Lavras, v. 30, mar./abril, 2006 Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/cargo/v30n2/v30n2a25.pdf>>. Acesso em 13 abr. 2017.
RIEDEL, G. **Noções de saúde ambiental**: controle sanitário dos alimentos. São Paulo: Atheneu, 1992.

ROSSIN, A. C. Desinfecção. *In: AZEVEDO NETTO, J. M. Técnica de abastecimento e tratamento de água*. 2. ed. rev. São Paulo: CETESB; 1987. P. 275- 302.

SOURIRAJAN, S., **Reverse Osmosis**. New York: Academic Press, Inc., 1970
VAN BREMEL, J. 1984. Water Quality. International Course in Sanitary Engineering. Delft: IHE/International Institute for Infrastructural, Hydraulic and Environmental Engineering.

VAN BREMEM, J. Water Quality: International Course *In*: SANITARY ENGINEERING. **Delft**: IHE/International Institute for Infrastructural, Hydraulic and Environmental Engineering. [S.l.: s.n.], 1984.

VENTURINI FILHO, W. G. **Tecnologia de Bebidas**. São Paulo: Ed. Edgars Blucher, 2005. 564p.

VERMEREIN, L.; JOBLING, G.A. **Localized irrigation**. Rome: FAO, 1984. 203p. (Irrigation and Drainage, Paper 36)

DE OLIVEIRA, Rui et al. Relação entre condutividade e sólidos totais dissolvidos em amostras de esgoto bruto e de lagoas de estabilização. *In*: **Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 20 Feira Internacional de Tecnologias de Saneamento Ambiental, 3**. ABES, 1999. p. 1-6

