

Índice de saturação de águas duras do norte de Minas Gerais por PHREEQC e Langelier

Saturation index assess of natural hard waters from North of Minas Gerais by PHREEQC and Langelier

Daiane Aparecida Nascimento¹ , Luana Alves de Lima¹ , Emily Mayer de Andrade Becheleni¹ 

¹Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri – UFVJM, Janaúba, MG, Brasil. E-mails: daiane.nascimento@ufvjm.edu.br, luana.lima@ufvjm.edu.br, emily.becheleni@ufvjm.edu.br

Como citar: Nascimento, D. A., Lima, L. A., & Becheleni, E. M. A. (2024). Índice de saturação de águas duras do norte de Minas Gerais por PHREEQC e Langelier. *Revista de Gestão de Água da América Latina*, 21, e7. <https://doi.org/10.21168/reg.v21e7>

RESUMO: Devido à escassez hídrica superficial, típica do norte de Minas Gerais, o uso das águas subterrâneas disponíveis assegura a disponibilidade de água em padrões de qualidade. Os problemas enfrentados pelo uso de águas subterrâneas de formas diversas (consumo humano, mineração, transportes, indústria alimentícia dentre outros) estão, possivelmente, relacionados com a salinização, alcalinização e precipitação, conforme à composição química dessas águas. Isso, geralmente, potencializa a solidificação dos solos, problemas de saúde relacionados ao consumo de águas inadequadas, além da obstrução ou corrosão de tubulações e equipamentos. A modelagem hidrogeoquímica é uma ferramenta que indica composição química e características físico-químicas de sistemas aquosos, tais como águas subterrâneas e superficiais. O PHREEQC simula reações químicas e prevê condições de supersaturação, o que indica a possibilidade de formação de sais de baixa solubilidade dos sistemas, por meio de cálculos das constantes de equilíbrio químico. Outro método que permite calcular o índice de saturação de um sistema aquoso é pela equação de Langelier (LSI). Neste contexto, este trabalho tem a finalidade de calcular e classificar a dureza das águas subterrâneas e superficiais da região de Janaúba e Jaíba, bem como estimar as respectivas condições de supersaturação para sais carbonatados, usando o PHREEQC, além de calcular os índices de saturação, utilizando a equação de Langelier. O cálculo da dureza das águas dos poços estudados inferiu a classificação destes como muito duras. Já as águas superficiais foram classificadas como moderadamente duras. De acordo com a modelagem, as águas subterrâneas estão supersaturadas com CaCO_3 e CaMgCO_3 . Logo, apresentam tendência de precipitação destes sais. As amostras do rio Gorutuba e do rio Lagoa Grande apresentaram índices de saturação negativos, indicando impossibilidade de cristalização dos sais carbonatados. Tal tendência pode estar relacionada ao menor tempo de contato das águas superficiais com rochas cársticas do que as águas subterrâneas. Os índices de saturação da calcita calculados e modelados apresentaram concordância nos resultados de todas as amostras de poços e rios estudados. Logo, indica a aplicabilidade do uso do software PHREEQC, no contexto deste trabalho.

Palavras-chave: Carbonato de cálcio; Magnésio; Supersaturação; Águas superficiais; Poço.

ABSTRACT: Accessible groundwaters ensures the source of water at appropriate quality standards due to surface water scarcity, especially in north of Minas Gerais-Brazil. The problems faced using groundwater in different ways (human consumption, mining, transport, food industry, irrigation, among others) are possibly related to salinization, alkalization and precipitation, depending on the chemical composition of these waters. Generally, this leads to soil solidification, health problems related to the consumption of unsuitable water, in addition, to obstruction or corrosion of pipes and equipment. Hydrogeochemical modeling is used to identify the chemical composition and physical-chemical characteristics of aqueous systems. The PHREEQC software simulates chemical reactions and predicts supersaturation conditions which indicates the possibility of the formation of low-solubility salts in aqueous systems, through calculations of chemical equilibrium constants. Another method that allows calculating the saturation index of an aqueous system is using the Langelier equation (LSI). Therefore, this study aims to calculate and classify the hardness of groundwater and surface water in the Janaúba and Jaíba regions, as well as estimate the respective supersaturation conditions for carbonate salts using PHREEQC and the Langelier equation. The results obtained indicated the water in the wells studied present high hardness and surface waters were classified as moderated. According to the modeling, the groundwaters are supersaturated with CaCO_3 and CaMgCO_3 . Therefore, there is a tendency for these salts to precipitate. Samples from the Gorutuba River and Lagoa Grande River showed negative saturation indices indicating the impossibility of crystallization of carbonate salts. This trend may be related to the

Recebido: Novembro 22, 2023. Revisado: Maio 16, 2024. Aceito: Maio 17, 2024.



Este é um artigo publicado em acesso aberto (Open Access) sob a licença Creative Commons Attribution, que permite uso, distribuição e reprodução em qualquer meio, sem restrições desde que o trabalho original seja corretamente citado.

shorter contact time of surface water with karst rocks than groundwaters. The calculated and modeled calcite saturation indices showed agreement in the results of all samples from wells and rivers studied. In this way, it indicates consistent applicability of using the PHREEQC software, in the context of this work.

Keywords: Calcium carbonate; Magnesium; Supersaturation; Surface waters; Well.

INTRODUÇÃO

Água dura

A água pode ser classificada como dura quando apresenta concentração de cátions metálicos polivalentes dissolvidos. Ca^{2+} e Mg^{2+} são os íons, frequentemente, associados à dureza das águas. Porém, outros cátions como Ba^{2+} , Sr^{2+} , Fe^{3+} e Zn^{2+} também podem ser considerados. Uma das principais fontes de dureza nas águas é a dissolução de minerais contendo cálcio e magnésio, provenientes das rochas calcáreas e sais carbonatados dos despejos industriais (Fundação Nacional de Saúde e Manual de Saneamento, 2014; Skoog et al., 2012; Macêdo, 2003).

A dureza da água pode ser expressa em termos da concentração de carbonato de cálcio equivalente à concentração total de todos os cátions multivalentes presentes na amostra. A literatura apresenta padrões de classificação do grau de dureza da água, onde as faixas de concentração variam, em função do respectivo uso da água. A Tabela 1 relaciona três faixas de concentração distintas da classificação de dureza de águas.

Tabela 1. Classificações de dureza de águas.

Classificação de dureza	CaCO ₃ (mg/L)		
	Almeida (2010)	Custodio & Llamas (1983)	MS (Brasil, 2021)
Branda	70	0-75	NF
Moderadamente branda	70-140	NF	NF
Levemente dura	140-220	NF	NF
Moderadamente dura	220-320	75-150	NF
Dura	>320	150-200	120-180
Muito dura	>540	>300	>180

Legenda: NF – não informado

As diferenças de valores para a classificação da dureza das águas, indicadas na Tabela 1, podem ser justificadas de acordo com a finalidade de uso. Quando a finalidade de uso da água é o consumo humano, a água é caracterizada como muito dura quando apresenta uma concentração em carbonato de cálcio superior a 180 mg/L e dura quando sua concentração se encontra entre 120 e 180 mg/L, segundo o Ministério da Saúde (Tabela 1). O valor máximo permitido pela Portaria GM/MS nº 888, de 4 de maio de 2021, para a ingestão humana, é de até 180 mg/L de carbonato de cálcio, acima disso não são qualificadas (Brasil, 2021).

Para Almeida (2010), águas com até 320 mg/L de ($CaCO_3$) podem ser usadas em irrigações, porém, valores superiores a este, podem causar problemas no solo e incrustações em tubulações e equipamentos. Conforme Custodio & Llamas (1983), águas contendo mais que 300 mg/L de ($CaCO_3$) não são indicadas para ingestão humana, entretanto, para uso industrial podem ser favoráveis em algumas aplicações.

Influência da geologia na dureza das águas do norte de Minas Gerais

Segundo Iglesias-Martínez & Uhlein (2009) a geologia do Norte de Minas Gerais é composta por rochas sedimentares e carbonáticas que fazem parte do grupo denominado Bambuí. Tais rochas influenciam na composição química das águas subterrâneas, podendo aumentar a dureza devido à dissolução de compostos nessas águas.

A perfuração de poços artesianos é uma das medidas adotadas para prover água à população (Nunes et al., 2023). Entender o uso e componentes da água mostra-se um caminho promissor no intuito de planejar os recursos disponíveis (Marzall, 2023).

Os equilíbrios geoquímicos nas águas subterrâneas e superficiais são complexos e podem variar dependendo das condições geológicas, climáticas e da presença de poluentes ou influências humanas. São exemplos de equilíbrios geoquímicos, em ambas as fontes de água, o ciclo do carbono, sedimentação, precipitação e oxidação-redução (Costa & Ávila, 2010).

Os tipos hidrogeoquímicos das águas subterrâneas do norte de Minas Gerais são carbonatadas-cálcicas ou calco-magnesianas, próprios de águas que percolam em terrenos carbonáticos (Oliveira et al., 1998). Vale ressaltar que os aspectos geológicos configuram intensa carstificação nas regiões entre os rios São Francisco, Verde Grande e Gorutuba. Este último, nasce em Francisco Sá, atravessa o município de Janaúba e sua foz é no Rio Verde Grande. Desta forma, as águas da região referida, tendem a apresentar dureza, devido ao incremento de cálcio e magnésio proveniente dos carbonatos (Nunes et al., 2005).

Segundo Dana (1960), os carbonatos são compostos minerais a base de carbono, formadores de rochas constituídas por Calcita (CaCO_3), Dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), e Aragonita (CaCO_3), além de minerais secundários como Siderita (FeCO_3), e Cerusita (PbCO_3), .

Soluções e eletrólitos

A água em equilíbrio com os minerais formadores de rochas contém sais dissolvidos em sua solução. A teoria de Debye-Hückel, neste contexto, assume que os eletrólitos estão completamente dissociados em íons, onde os íons são considerados como cargas pontuais não polarizáveis. Além disso, as interações entre os íons são tratadas apenas como forças de Coulomb (interações eletrostáticas). Além disso, a constante dielétrica do solvente (no caso, a água) não é afetada pela presença dos solutos (os sais dissolvidos), ou seja, o efeito dos solutos na permissividade do meio é desconsiderado. A lei de Debye-Hückel estabelece que o coeficiente de atividade de um eletrólito binário com íons de carga positiva (Z_M) e carga negativa (Z_X) é dado pela Equação 1:

$$-\log \gamma_{\pm} = A \times Z_M \times Z_X \sqrt{I} \quad (1)$$

na qual A é uma constante que depende da temperatura absoluta; Z_M e Z_X correspondem às cargas positivas e negativas, respectivamente. A constante A pode ser calculada a partir da Equação 2:

$$A = 1,825 \cdot 10^6 \times (\epsilon \times T)^{-3/2} \quad (2)$$

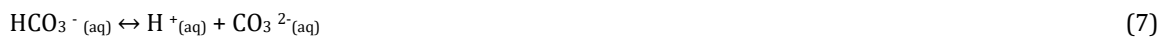
$$(A = 0,51 \text{ a } 25^\circ\text{C em água com } \epsilon = 78,54)$$

onde T corresponde a temperatura e ϵ à constante dielétrica do solvente.

Precipitação de sais carbonatados

O íon carbonato (CO_3^{2-}), pode estar na solução dessas águas quando sua concentração ultrapassa o produto de solubilidade em uma faixa específica de pH e temperatura. Além disso, pode ocorrer dissociação do bicarbonato de cálcio ($\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$), material preponderante formador de rochas carbonáticas e pode ser igualmente encontrado de forma natural dissolvido nas águas. Entretanto, por possuir baixa solubilidade, acaba se dissociando em dióxido de carbono CO_2 e CaCO_3 (Ribeiro et al., 2009).

As reações entre dióxido de carbono e metais alcalinos (Ca e Mg) em sistemas aquosos são amplamente conhecidos e representados pelas equações de 3 a 12 (Sloevink & Jenkins, 1980; Sanjuan & Girard, 1996). Estas equações representam o mecanismo de formação dos carbonatos de cálcio e magnésio em soluções supersaturadas para esses sais.



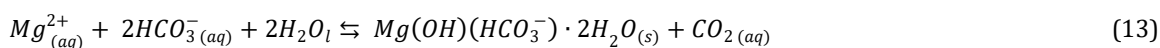


As reações 7, 10 e 11 são utilizadas para calcular o índice de saturação. É importante mencionar que a atividade dos íons carbonatos no equilíbrio descrito nas equações de 3 a 7, 9 e 10 dependem do pH do meio.

Sabe-se que os carbonatos de cálcio são polimorfos e a estabilidade destas fases aumenta da vaterita, para a aragonita e para a calcita. As duas primeiras fases são metaestáveis e podem se transformar na fase mais estável, a calcita (Cheng et al., 2014).

A presença de outros íons, em especial o Mg^{2+} , pode influenciar na formação dos polimorfos do carbonato de cálcio, logo, na morfologia, na cinética de precipitação e na termodinâmica. Ademais, a presença de Mg^{2+} causa inibição do crescimento do CaCO_3 devido a adsorção do Mg na superfície do núcleo da calcita, aumentando a energia livre da superfície ou causa a formação do carbonato de cálcio e magnésio, de solubilidade consideravelmente maior (Bischoff, 1968; Pytkowicz, 1973; Katz 1973; Lippmann 1973; Kitano 1962).

Na natureza existem várias formas de calcários magnesianos, minerais contendo carbonatos de magnésio, como por exemplo, a dolomita, $\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$, e a magnesita, $\text{Mg}(\text{CO}_3)$. O magnésio é mais solúvel em água, logo, mais difícil de precipitar que o cálcio. A possibilidade de mecanismo para a reação de formação do carbonato de magnésio é demonstrada por (Moore, 2001), como na Equação 13.



O entendimento desses equilíbrios é importante para a gestão e proteção dos recursos hídricos, bem como para a prevenção da contaminação da água e o fornecimento de água potável de qualidade (Costa & Ávila, 2010).

Índice de Saturação

Uma solução saturada é aquela que contém o máximo de soluto dissolvido no solvente. Quando uma solução contém menos soluto que a quantidade máxima possível, essa solução é chamada de insaturada, ou subsaturada. A saturação pode corresponder a diferentes concentrações em função da temperatura da solução, pois a solubilidade é variável com a temperatura, de maneira geral (Costa & Giulietti, 2010).

O índice de saturação (IS) para um mineral pode ser definido como a razão do produto de atividade dos íons majoritários de uma solução pela respectiva constante de equilíbrio termodinâmica. O IS é utilizado para indicar as condições de precipitação de um sistema aquoso e pode ser calculado por meio de modelagem hidrogeoquímica. Alguns modelos consideram o estado termodinâmico do mineral em relação à solução (Carneiro, 2013). Os valores de $\text{IS} < 0$ indicam que o sistema está subsaturado para o mineral, logo ele não apresenta tendência de precipitar. O $\text{IS} > 0$ indica que o sistema está supersaturado e o mineral pode precipitar e quando o IS calculado é próximo ou igual a zero o sistema está próximo da concentração de equilíbrio, podendo o mineral precipitar ou permanecer dissolvido.

Diversos modelos podem ser utilizados para calcular o índice de saturação utilizando os coeficientes de atividade e solubilidades dos sistemas aquosos, tais como MInteq, VisualMInteq, Cheaq e PHREEQC (Lewis et al., 2015). O princípio de funcionamento desses softwares pode ser a resolução de sistemas de equações não-lineares baseados nas constantes de equilíbrio químico ou na minimização da energia livre do sistema (Carneiro, 2013). O PHREEQC é um programa hidrogeoquímico, gratuito, escrito na linguagem de programação C, desenvolvido junto a U.S. Geological Survey. Este programa baseia-se nos cálculos de forças iônicas e na equação de Debye Hückel, para prever as condições de saturação das soluções aquosas, utilizando os respectivos coeficientes de atividades das espécies em solução (Parkhurst & Appelo, 1999). A versão atual do PHREEQC, simula equilíbrio de troca iônica; complexação de superfícies; transporte advectivo; modelagem geoquímica inversa; equilíbrio sólido-solução; equilíbrio com fases gasosas; difusão ou dispersão unidimensional; transporte com difusão em zonas estagnantes; e balanço de isótopos em modelagem inversa (Parkhurst & Appelo, 2013).

A popularidade do PHREEQC está atribuída à sua versatilidade e eficácia em resolver problemas relacionados à química de águas subterrâneas, soluções aquosas e interações com minerais. Auxilia pesquisadores e profissionais em diversas áreas, desde estudos ambientais até projetos industriais.

A quantidade de publicações que relatam o uso do PHREEQC, em periódicos nos últimos dez anos aumentou aproximadamente 50%, conforme os dados do sistema *Science Direct*, Figura 1.



Figura 1: Número de artigos que mencionam o código PHREEQC na base de dados *Science Direct*.
Fonte dos dados: Adaptado de Science Direct

Esse crescimento indica boas perspectivas para uso da modelagem hidrogeoquímica em estudos aplicados a diversas áreas.

Bozau et al. (2015) utilizaram o software PHREEQC para modelar processos que levam a precipitação de minerais em poços com água de formação (da Bacia do Norte da Alemanha) altamente mineralizada. Essa característica da água de formação pode levar ao entupimento de poços e danos aos equipamentos de bombeamento de água. Geralmente, as águas de formação são tomadas como exemplo das capacidades e limitações de tais modelos hidrogeoquímico. Neste estudo, várias incrustações, incluindo os sulfatos de bário e estrôncio, sulfetos de ferro e hidróxidos de chumbo são identificadas, bem como aborda-se várias aplicações de modelos elucidando o comportamento hidrogeoquímico de geotérmicas profundas sistemas.

A pesquisa de Luiz et al. (2019) baseou-se na avaliação dos lineamentos das estruturas tectônicas e na modelagem geoquímica de 13 análises físico-químicas de águas subterrâneas de poços tubulares com informação de anomalias de fluoreto. O traçado dos lineamentos e a utilização do código de especiação PHREEQC 3.3.5 sugerem a ocorrência de contribuições mineralógicas distintas. A metodologia aplicada permitiu extrair informações para melhor compreensão da dinâmica hidrogeoquímica das águas salinizadas e suas interações água/rocha em área de afloramento do SAG.

Mosai et al. (2022) utilizaram o PHREEQC acoplado ao PEST (estimação de parâmetro), no estudo da capacidade de um solo argiloso em adsorver e reter cádmio (Cd), cobre (Cu) e cromo (Cr). O software mostrou-se uma ferramenta rápida e confiável para determinar o desempenho de adsorventes naturais e artificiais em diferentes condições de pH.

Neste Contexto, o foco do presente trabalho é calcular o índice de saturação das águas superficiais e subterrâneas de Jaíba e Janaúba, norte de Minas Gerais, disponibilizados na literatura, por meio de modelagem hidrogeoquímica utilizando o software PHREEQC e pelo método de Langelier. Visa-se analisar as respectivas condições de saturação em relação aos sais pouco solúveis destes cordos d'água, além de classificá-los quanto a dureza.

MATERIAS E METODOS

Coleta de dados

Para analisar as condições de saturação e dureza das águas subterrâneas e superficiais da região de Janaúba e Jaíba, utilizou-se os dados físico-químicos de poços e rios disponibilizados na literatura por Nunes et al. (2008) e Ribeiro et al. (2009). Os dados coletados na literatura foram tabulados para facilitar a alimentação do software para modelagem e listados nas Tabelas 2 e 3.

Nunes et al. (2008) estudou o efeito das águas de irrigação de 10 poços tubulares e 14 pontos de coleta do rio Gortuba. Ribeiro et al. (2009) trabalhou com 280 análises de água de poços tubulares distribuídos na região de Janaúba e 170 da região de Jaíba no qual posteriormente foi determinada a média aritmética desses dados. A Tabela 2 contém a identificação dos corpos hídricos analisados.

Tabela 2: Fonte de dados utilizados e identificação

ID	Captação	Localização	Fonte dos dados
P1	Poço	Janaúba/MG	Nunes et al. (2008)
P2	Poço	Jaíba/MG	Ribeiro et al. (2009)
P3	Poço	Janaúba/MG	Ribeiro et al. (2009)
R1	Rio-LG	Janaúba/MG	Nunes et al., (2008)
R2	Rio-GU	Janaúba/MG	Nunes et al. (2008)

Fonte: Modificado de Nunes et al. (2008) e Ribeiro et al. (2009).

O mapa da Figura 2 representa os pontos de coleta das águas estudadas.

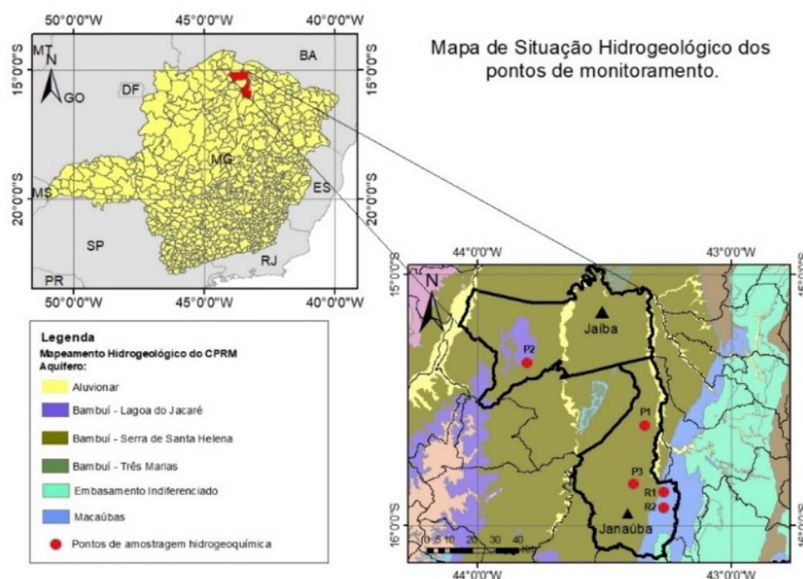


Figura 2: Mapa de situação hidrogeológica dos municípios de Janaúba e Jaíba-MG. Fonte: CPRM (2022).

Vale ressaltar que os pontos na Figura 2 foram feitos de forma estimada de acordo com as informações obtidas nos artigos uma vez que o mesmo não apresentou dado de coordenadas geográficas.

A Tabela 3 apresenta os valores médios dos parâmetros físico-químicos (pH e carga elétrica) e das composições química (mg/L) dos corpos d'água, obtidos por Nunes et al. (2008) e Ribeiro et al. (2009).

Tabela 3: Características das águas de poços tubulares e rios da região de Janaúba e Jaíba

ID	pH	CE	Concentrações em mg/L						
			Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	CO ₃ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻
P1	7,15	1,20	475,64	69,00	80,04	4,60	3,68	352,82	166,52
P2	7,23	0,86	158,72	29,18	42,99	6,65	1,80	761,40	119,14
P3	7,11	1,06	131,26	22,13	31,27	4,69	0,90	560,68	108,50
R1	7,70	0,10	24,38	13,80	15,18	6,90	4,60	69,00	51,06
R2	7,91	0,10	21,16	9,20	9,20	4,14	2,76	50,14	64,40

Fonte: Modificado de Nunes et al. (2008) e de Ribeiro et al. (2009).

Cálculo da dureza

Os cálculos de dureza das águas subterrâneas (P1, P2 e P3) e superficiais (R1 e R2) foram realizados conforme a Equação 14. Esta equação fornece a dureza total, ou seja, soma-se a dureza relacionada ao cálcio com a correspondente ao magnésio (Kato, 1983).

$$D = 2.5 [Ca] + 4.1 [Mg] \tag{14}$$

onde D corresponde à dureza (mg/L), [Ca] à concentração de cálcio (mg/L) e [Mg] à concentração de magnésio (mg/L).

Cálculo de Índice de saturação por Langelier

A capacidade de incrustação da água está diretamente associada ao seu *pH*. Uma das maneiras de verificar a tendência incrustante que a água apresenta em relação ao carbonato de cálcio é através do cálculo do índice de saturação proposto por Langelier (1936).

Segundo Uechi et al. (2013), esse índice compara o *pH* da água de interesse com o *pH* da água de saturação (*pH_s*) para o carbonato de cálcio. A determinação do *pH_s* é feita conhecendo os seguintes parâmetros: temperatura, sólidos totais dissolvidos (*STD*), dureza e alcalinidade total.

O índice de saturação de Langelier (*LSI*) é expresso por:

$$LSI = pH_a - pH_s \quad (15)$$

onde, *pH_a* é o potencial hidrogeniônico da água e *pH_s* é o potencial hidrogeniônico de saturação para carbonato de cálcio. O *pH_s* de saturação pode ser calculado pela equação:

$$pH_s = 9,3 + A + B - C - D \quad (16)$$

Onde:

$$A = \frac{\log(STD-1)}{10} \quad (17)$$

$$B = -13,12 \times \log(T + 273) + 34,55 \quad (18)$$

$$C = \log(Ca^{2+}) - 0,4 \quad (19)$$

$$D = \log(\text{alcalinidade}) \quad (20)$$

A, B, C e D são medidas que se baseiam, respectivamente na quantidade de sólidos totais dissolvidos (*STD*) na amostra (em mg/L), da temperatura em T (°C), na concentração de *Ca²⁺* (mg/L) e alcalinidade, calculada em relação à concentração de *CaCO₃* (mg/L).

No presente trabalho, para determinar *D* foi utilizado o *HCO₃⁻* visto que a faixa de *pH* dos dados bibliográficos encontra-se entre 4,4 e 8,3, tendo o bicarbonato com praticamente 90% da alcalinidade.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Dureza

A Tabela 4 apresenta os resultados da dureza calculada para cada corpo hídrico.

Tabela 4: Valores das durezas calculadas para os corpos hídricos de Janaúba e Jaíba e respectivas classificações da dureza dessas águas

ID	Dureza (mg/L de CaCO ₃)
P1	1.471,75
P2	516,43
P3	418,88
R1	117,53
R2	90,22

Fonte dos dados: Próprio autor

Verifica-se na Tabela 4 que as águas subterrâneas apresentam dureza superior à das águas dos rios, em torno de 4 a 10 vezes maior. Este resultado coincide com o esperado, uma vez que essas águas subterrâneas estão confinadas, em contato direto e prolongado com rochas carbonáticas, o que favorece o acúmulo dos íons de cálcio, por dissolução. Segundo Merkel et al. (2008), as águas subterrâneas do Norte Minas Gerais são aquíferos cársticos, formados pela extensa distribuição de rochas carbonáticas (Merkel et al., 2008). Estas rochas promovem uma rede de drenagem caracterizada pela grande variedade de condutos e cavernas, frequentemente interligados com feições epicársticas, como dolinas, uvalas, sumidouros e surgências, com baixa densidade de escoamento superficial.

Para as águas dos rios, as faixas de dureza identificadas foram entre moderadamente branda e levemente dura R1 (117,6 mg/L) e R2 (90,2 mg/L), respectivamente (Tabela 4). Esses valores menores da dureza das águas dos rios em relação às subterrâneas analisadas (poços 1, 2 e 3), podem estar relacionados a capacidade de autodepuração dos rios e a diluição dos contaminantes pelo recebimento de águas com melhor qualidade de seus afluentes. Nas águas superficiais, a mineralização pode ocorrer devido à dissolução de minerais na água que flui em rios, lagos, córregos e outras fontes de água, na superfície da Terra (Szikszay, 1993). Ainda, conforme Ribeiro e colaboradores (2016), esses rios têm suas nascentes em terrenos carbonáticos e são drenados posteriormente para condutos subterrâneos.

A mineralização da água superficial e a dureza da água subterrânea podem ser influenciadas por diferentes fatores geológicos e hidrogeológicos, tais como as composições mineralógicas, as estruturas e morfologias das rochas, a permeabilidade dos solos, os índices pluviométricos, dentre outros. Geralmente, a dureza da água subterrânea é maior quando comparada à água superficial, porque a água subterrânea tem tempo de interação maior com as rochas e os minerais do subsolo do que as águas dos rios. (Szikszay, 1993).

Índices de saturação por PHREEQC e Langelier

A Figura 4 apresenta os valores dos índices de saturação (IS) resultantes da modelagem utilizando o PHREEQC, para as fases minerais carbonatadas indicadas pelo software.

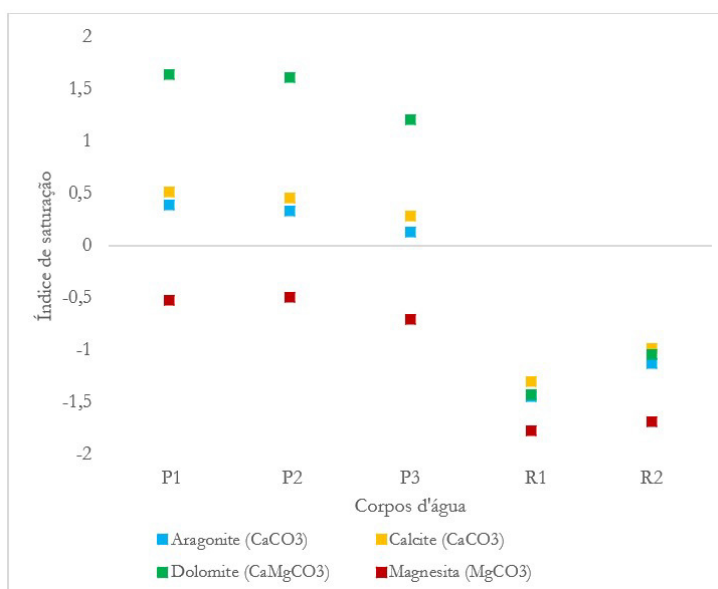


Figura 4: Índice de saturação por modelagem PHREEQC nos rios e poços. Fonte dos dados: Próprio autor

Verifica-se na Figura 4 que para as amostras de água subterrânea (P₁, P₂ e P₃), observa-se maior tendência de saturação de carbonatos de cálcio (dolomita, aragonita e calcita), pois obteve-se valores positivos dos índices de saturação, na modelagem pelo PHREEQC. Sabe-se que a todo carbonato de cálcio será cristalizado na fase calcita, uma vez que esta é mais estável que na aragonita (Cheng et al., 2014). No entanto o carbonato de magnésio apresenta baixa possibilidade de cristalizar, pois, está mais insaturado que os demais, IS menor que -0,5. Os sais de magnésio, com menor possibilidade de cristalização, representam aqueles que têm uma solubilidade mais alta em água e, portanto, não precipitam facilmente em condições normais (Moore, 2001).

A água subterrânea pode ter um tempo de residência muito longo, permanecendo armazenada no subsolo por décadas ou séculos. Isso permite que a água alcance o equilíbrio químico com as rochas e minerais circundantes ao longo do tempo. Segundo Freeze & Cherry (1979), a evolução química das águas subterrâneas é considerada mediante as condicionantes apropriadas que controlam o conteúdo de CO₂ nos sistemas abertos e fechados, sob condições de contorno independentes do tempo. Na natureza, as mudanças nas pressões parciais de CO₂, temperaturas do solo e nos processos que controlam a difusão podem causar desvios significativos nas condições estabelecidas pelos modelos hidroquímicos. Como os equilíbrios geoquímicos nas águas são altamente influenciados pelas condições locais e podem variar significativamente de um lugar para outro. Tal fato pode justificar a diferença identificada para o índice de saturação do MgCO₃, entre os três poços analisados.

O conceito de dissolução incongruente parte da premissa de que a calcita e a dolomita, quando presentes no sistema hidrogeológico, dissolvem-se de forma independente (Freeze & Cherry, 1979). Para o autor em sistemas hidrogeológicos formados por calcário parcialmente dolomítico, calcita e dolomita coexistem na mesma camada, sendo esperada a dissolução simultânea dos dois minerais em presença de água insaturada. Caso a calcita dissolva mais rapidamente que a dolomita, a saturação do primeiro mineral será alcançada muito antes que a do segundo. Uma vez que a saturação da calcita é atingida, a dissolução da dolomita prosseguirá, embora de forma incongruente, até atingir a saturação. Em contrapartida se a dissolução de dolomita for muito mais rápida que a de calcita, a razão molar Ca^{2+} e Mg^{2+} será muito menor do que a descrita anteriormente. Isso pode surgir se a dolomita for muito mais abundante nos materiais geológicos, assim a superfície de contato será muito maior do que a da calcita. Nos três poços estudados neste trabalho a dolomita encontra-se com IS maior que a calcita sugerindo que o meio geológico propicia a maior abundância para esta espécie.

Para as águas dos rios (R₁ e R₂) verificou-se que os índices de saturação indicados pela modelagem foram negativos para todas as fases minerais avaliadas, veja a Figura 4. Conforme esperado, nenhum carbonato apresenta tendência de cristalizar nos rios analisados. Esse resultado retifica às baixas concentrações de *Ca* e *Mg* (de 57% a 95% menores) nos rios, em relação aos poços estudados, conforme apresentado na Tabela 3.

A solubilidade dos carbonatos é maior para um determinado pCO_2 inicial, no sistema aberto (rios), pois haverá um decréscimo nos valores de pH de saturação e um aumento da concentração de Ca^{2+} dissolvido em água. Logo, os índices de saturação para essas espécies minerais são negativos (Freeze & Cherry, 1979)

Os resultados obtidos de índices de saturação para o carbonato de cálcio, pelo PHREEQC, comparados aos calculados pelo método de Langelier estão apresentados na Figura 5.

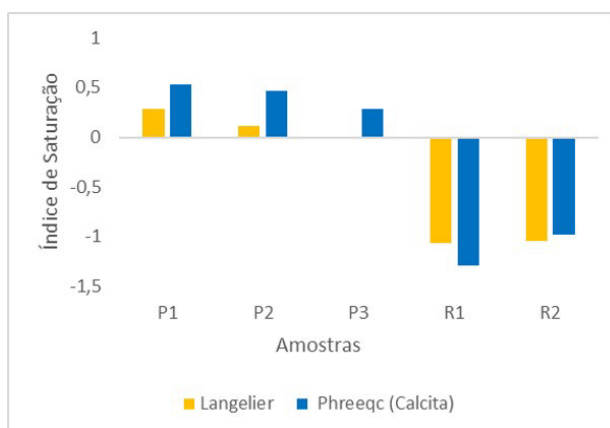


Figura 5: Comparação do cálculo do índice de saturação (IS) por Langelier com modelagem utilizando o PHREEQC, para carbonato de cálcio. Fonte dos dados: Próprio autor

Notoriamente, os índices de saturação, para carbonato de cálcio, indicados pelo PHREEQC e calculados pela equação de Langelier, apresentam a mesma tendência (Figura 5). Sendo assim, entende-se que houve concordância entre eles. Os valores obtidos para os IS, entre os dois métodos, variam entre 6% e 18%, para os rios, e para os poços diferenciam-se entre 47% e 77%, o que pode ser considerado aceitável, uma vez que os respectivos cálculos consideram diferentes parâmetros.

CONCLUSÃO

As águas dos poços do município de Janaúba-MG e Jaíba-MG, predispõem, em geral, como muito duras. Já as águas dos rios são correspondentes à dureza moderada.

As águas superficiais de Janaúba e Jaíba apresentam tendência de insaturação para as fases minerais carbonatadas. Isso não ocorre com as águas subterrâneas, pois estas apresentam $IS > 0$, o que indica tendência de precipitação de carbonato de cálcio e magnésio e de carbonato de cálcio. Este resultado ratifica o que foi encontrado na literatura.

A geologia da região, que apresenta rochas carbonáticas, pode contribuir significativamente para os índices de saturação positivos identificados pela modelagem hidrogeoquímica (PHREEQC), principalmente, para os minerais carbonáticos dos poços.

O cálculo de Índice de Saturação (IS), pela equação de Langelier, apresentou resultados semelhantes com o IS modelado no PHREEQC. Isso corrobora para a utilização da modelagem para tal finalidade. A modelagem PHREEQC aponta que o fator geologia é um fator determinante para a dureza das águas subterrâneas.

REFERÊNCIAS

- Almeida O. A. (2010). *Qualidade da água de irrigação*. Embrapa Mandioca e Fruticultura.
- Bischoff, J. L. (1968). Kinetics of calcite nucleation: Magnesium ion inhibition and ionic strength catalysis. *Journal of Geophysical Research*, 73, 3313-3322. Recuperado em 13 de janeiro de 2023, de <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1029/JB073i010p03315>
- Bozau, E., Haubler, S., & Berk, W. V. (2015). Hydrogeochemical modelling of corrosion effects and barite scaling in deep geothermal wells of the North German Basin using PHREEQC and PHAST. *Geothermics*, 53, 540-547. Recuperado em 12 de junho de 2023, de <https://www.researchgate.net/publication/278392094>.
- Brasil. Ministério da Saúde. (2021). Portaria GM/MS Nº 888, de 4 de Maio de 2021. *Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil*, Brasília.
- Carneiro, F. A. (2013). *Modelagem hidrogeoquímica do sistema aquífero pelito-carbonático existente no CNPMS da Embrapa Sete Lagoas, MG, Brasil* (Dissertação de mestrado). Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte. 1 CD-ROM. Recuperado em 18 de março de 2023, de <https://www.smarh.eng.ufmg.br/defesas/974M.PDF>
- Cheng, H., Zhang, X., & Song, H. (2014). Morphological investigation of calcium carbonate during ammonification-carbonization process of low concentration calcium solution. *Journal of Nanomaterials*, 2014, 503696. Recuperado em 3 de novembro de 2022, de <https://www.hindawi.com/journals/jnm/2014/503696/>.
- Costa, C. B. B., & Giulietti, M. (2010). *Introdução a cristalização, princípios e aplicações* (91 p.). São Carlos: EdUFSCAR, Recuperado em 16 de dezembro de 2022, de <https://www.researchgate.net/publication/317586614>
- Costa, M. R. M., & Ávila, P. F. (2010). *Geoquímica das águas subterrâneas. Parte I - Reações de equilíbrio: conceitos teóricos e exercícios de aplicação* (78 p.). Vila Real: UTAD. Recuperado em 2 de abril de 2022, de <https://www.researchgate.net/publication/317586614>
- CPRM (2022). *Mapa hidrogeológico do estado de Minas Gerais: área Sudeste (SE)*. [S.l.]: Serviço Geológico do Brasil - CPRM.
- Custodio, E., & Llamas, M. R. (1983). *Hidrología Subterránea* (2. ed., Vol. 1, 2350 p.). Barcelona: Omega.
- Dana, J. D. (1960). *Manual of Mineralogy* (17th ed., 168 p.). Editorial Reverte, S.A.
- Freeze, R. A., & Cherry, J. A. (1979). *Groundwater* (604p.). Upper Saddle River (NJ): Prentice Hall.
- Fundação Nacional de Saúde e Manual de Saneamento – FUNASA. (2014). *Manual de Controle da Qualidade da Água para Técnicos que Trabalham em ETAS* (5. ed.). Ministério da Saúde, Fundação Nacional de Saúde e Manual de Saneamento (Funasa).
- Iglesias-Martínez, M., & Uhlein, A. (2009). Estratigrafia do Grupo Bambuí e coberturas fanerozoicas no vale do rio São Francisco, norte de Minas Gerais. *Revista Brasileira de Geociências*, 39, 256-266. Recuperado em 17 de dezembro de 2022, de <https://www.researchgate.net/publication/283434796>
- Kato, M. T. (1983). "Dureza". *Curso Qualidade da Água, do Ar e do Solo*. Escola de Engenharia Mauá. São Caetano do Sul/SP. Recuperado em 16 de março de 2023, de <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0016703773900914>
- Katz, A. (1973). The interaction of magnesium with calcite during crystal growth at 25-90°C and one atmosphere. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 37, 1563-1586. Recuperado em 10 de outubro de 2023, de <https://www.researchgate.net/publication/286715581>
- Kitano, Y. (1962) The behavior of various inorganic ions in the separation of calcium carbonate from a bicarbonate solution. *Bulletin of Chemical Society of Japan*, 35, 1973-1980. Recuperado em 22 de agosto de 2023, de <https://www.journal.csj.jp/doi/10.1246/bcsj.35.1973>
- Langelier, W. F. (1936). The analytical control of anticorrosion water treatment. *Journal of American Water Works Association*, 28(10), 1500-1521. Recuperado em 11 de fevereiro de 2022, de <https://scirp.org/reference/referencespapers.aspx?referenceid=907720>
- Lewis, A. E., Seckler, M. M., Kramer, H., & Rosmalen, G. (2015). *Industrial Crystallization – Fundamentals and Applications* (323 p.). Cambridge University Press.

- Lippmann, F. (1973). *Sedimentary carbonate minerals*. New York: Springer-Verlag.
- Luiz, T. B. P., Silva, J. L. S., & Descovi Filho, L. L. V. (2019). Modelagem hidrogeoquímica de concentrações de fluoreto em águas subterrâneas em área de afloramento do Sistema Aquífero Guarani, sul do Brasil. *Geologia USP. Série Científica*, 19(1), 69-82. <http://dx.doi.org/10.11606/issn.2316-9095.v19-141639>
- Macêdo, J. A. B. (2003). *Métodos laboratoriais de análises Físico-químicas e Microbiológicas* (2. ed., 450 p.). Belo Horizonte-MG.
- Marzall, V. O. A. R. (2023). Determinação do perfil de consumo residencial de água potável apoiado em tecnologia de medição inteligente. *Revista de Gestão de Água da América Latina*, 20, e3. <http://dx.doi.org/10.21168/rega.v20e3>
- Merkel, B., Planer-Friedrich, B., & Nordstrom, D. (2008). *Groundwater Geochemistry: A Practical Guide to Modeling of Natural and Contaminated Aquatic Systems*. *Groundwater Geochemistry*. Berlin: Springer. <https://doi.org/10.1007/b138774>.
- Moore, C. H. (2001). Carbonate Reservoirs, Porosity Evolution and Diagenesis in a Sequence Stratigraphic Framework (Vol. 55, 444 p.). In *Development in Sedimentology*. Amsterdam: Elsevier.
- Mosai, A. K., Bontle, C. T., & Hlanganani, T. (2022). *Computer simulation modelling of the simultaneous adsorption of Cd, Cu and Cr from aqueous solutions by agricultural clay soil: A PHREEQC geochemical modelling code coupled to parameter estimation (PEST) study* (Vol. 465). Elsevier. Recuperado em 10 de maio de 2023, de <https://www.researchgate.net/publication/357660076>
- Nunes, D. R. C., Silva Júnior, O. S., Bandeira, R. A. M., & Vieira, Y. E. M. (2023). Proposta de um modelo de locação de poços tubulares para o atendimento à população afetada por secas. *Revista de Gestão de Água da América Latina*, 20, e10. <http://dx.doi.org/10.21168/rega.v20e10>
- Nunes, W. A. G. A. N., Ker, J. C., Neves, J. C. L., Ruiz, H. A., Beirigo, R. M., & Oncompani, A. L. P. (2005). *Características Químicas de Solos da Região de Janaúba, Mg, Irrigados com Água de Poços Tubulares e do Rio Gorutuba*. Recuperado em 13 de agosto de 2021, de <https://www.scielo.br/j/rbcs/a/65TSSdFtGN9pL4nvhDhtJDq/>.
- Nunes, W. A. G. A., Ker, J. C., Neves, J. C. L., Ruiz, H. A., Beirigo, R. M., & Boncompani, A. L. P. (2008). Características químicas de solos da região de Janaúba, MG, irrigados com água de poços tubulares e do rio Gorutuba. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 32. Recuperado em 22 de setembro de 2021, de <https://www.scielo.br/j/rbcs/a/65TSSdFtGN9pL4nvhDhtJDq/abstract/?lang=pt>
- Oliveira, C. V., Ker, C., Fontes, L. E. F., Curi, N., & Pinheiro, J. C. (1998). Química e mineralogia de solos derivados de rochas do Grupo Bambuí no norte de Minas Gerais. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 22(4). Recuperado em 22 de agosto de 2021, de <https://scielo.br/j/rbcs/a/9whcD5SCSf8jsMPmLTwztSb/>
- Parkhurst, D. L., & Appelo, C. A. J. (2013). *Description of Input and Examples for PHREEQC Version 3 – A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations* (497 p., Book 6, Chap. A43). U.S. Geological Survey Techniques and Methods.
- Parkhurst, D. L., & Appelo, C. A. J. (1999). *A computer program for speciation, batch - reaction, one - dimensional transport and inverse geochemical calculations*. USGS.
- Pytkowicz, R. M. (1973). Calcium carbonate retention in supersaturated seawater. *American Journal of Science*, 273, 515-522. <http://dx.doi.org/10.2475/ajs.273.6.515>
- Ribeiro, M. S., Faria, F. H. S., Lima, L. A., Santos, S. R., & Jesus, M. R. (2009, julho-setembro). Avaliação da qualidade e tratamento das águas subterrâneas para irrigação em Jaíba e Janaúba – precipitação química e corrosão. *Irriga*, 14(3), 336-347. Recuperado em 5 de novembro de 2021, de <https://irriga.fca.unesp.br/index.php/irriga/article/view/3423>
- Sanjuan, B., & Girard, J. P. (1996). *Review of kinetic data on carbonate mineral precipitation*. *BRGM Report R39062* (91 p.). Recuperado em 11 de maio de 2023, de <https://infoterre.brgm.fr/rapports/RR-39062-FR.pdf>
- Skoog, D. A., West, D. M., & Holler, F. J. (2012). *Fundamentos de química analítica*. São Paulo: Pioneira Thomson Learnind.
- Sloevink, V. L., & Jenkins, D. (1980). *Water chemistry*. United States University of Michigan, Wiley. Reproduction or translation of any part of this work beyond that permitted by Sections 107 and 108 of the 1976.
- Szikszay, M. (1993). *Geoquímica das águas* (Boletim IG/ USP Série didática, No. 5, pp. 1-166). São Paulo.
- Uechi, D. A., Gabas, S. G., Lastoria G. (2013). *Importância da determinação dos índices de incrustação e de corrosão de águas subterrâneas em sistemas de abastecimento: um caminho para o uso sustentável*.

Contribuições dos autores:

Daiane Aparecida Nascimento: Coleta e análise dos dados, execução da metodologia, modelagens no PHREEQC e cálculo dos índices de saturação pela equação de Langelier, além da redação do texto.

Luana Alves de Lima: Orientação sobre geologia, cálculos de dureza e discussão dos resultados, além da revisão do artigo.

Emily Mayer de Andrade Becheleni: Ideia da pesquisa, definição dos objetivos e metodologia, estruturação do trabalho, orientação sobre uso do PHREEQC, conceitos de dureza, equilíbrio químico, cristalização dos carbonatos e discussão dos resultados, bem como a revisão do artigo.