



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA E GEOQUÍMICA**

TESE DE DOUTORADO Nº 154

**INVESTIGAÇÃO DA APLICABILIDADE DA COMPOSIÇÃO
ISOTÓPICA DE OXIGÊNIO, HIDROGÊNIO E ESTRÔNCIO
NA AUTENTICAÇÃO DE ÁGUAS NATURAIS
ENGARRAFADAS E/OU COMERCIALIZADAS NO ESTADO
DO PARÁ- BRASIL**

Tese apresentada por:

ADRIANA OLIVEIRA BORDALO

Orientador: Prof. Dr. Candido Augusto Veloso Moura (UFPA)

**BELÉM - PARÁ
2020**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) de acordo com ISBD
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Pará
Gerada automaticamente pelo módulo Ficat, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

B727i Bordalo, Adriana Oliveira

Investigação da aplicabilidade da composição isotópica de oxigênio, hidrogênio e estrôncio na autenticação de águas naturais engarrafadas e/ou comercializadas no Estado do Pará – Brasil / Adriana Oliveira Bordalo. — 2020.

xxii 151 f. : il. color.

Orientador(a): Prof. Dr. Candido Augusto Veloso Moura

Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém, 2020.

1. Isótopos de estrôncio. 2. Isótopos de hidrogênio e oxigênio. 3. Água engarrafada. 4. Hidrogeoquímica. I. Título.

CDD 551.9



Universidade Federal do Pará

Instituto de Geociências

Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica

**INVESTIGAÇÃO DA APLICABILIDADE DA
COMPOSIÇÃO ISOTÓPICA DE OXIGÊNIO,
HIDROGÊNIO E ESTRÔNCIO NA AUTENTICAÇÃO DE
ÁGUAS NATURAIS ENGARRAFADAS E/OU
COMERCIALIZADAS NO ESTADO DO PARÁ- BRASIL**

Tese apresentada por:

ADRIANA OLIVEIRA BORDALO

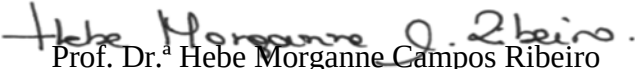
**Como requisito parcial à obtenção do Grau de Doutora em Ciências na Área de
GEOQUÍMICA E PETROLOGIA e Linha de Pesquisa GEOCRONOLOGIA E
GEOQUÍMICA ISOTÓPICA.**

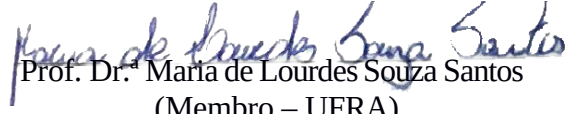
Data de Aprovação: 15 / 12 / 2020

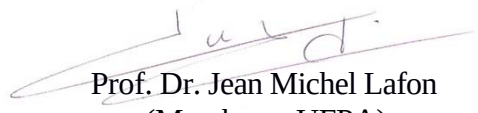
Banca Examinadora:


Prof. Dr. Candido Augusto Veloso Moura
(Orientador – UFPA)


Prof.ª Dr.ª Veridiana Teixeira de Souza Martins
(Membro – USP)


Prof. Dr.ª Hebe Morganne Campos Ribeiro
(Membro – UEPA)


Prof. Dr.ª Maria de Lourdes Souza Santos
(Membro – UFRA)


Prof. Dr. Jean Michel Lafon
(Membro – UFPA)

Dedico a vocês, por terem me transmitido tanto carinho e tanta sabedoria por meio de suas histórias de vida. Quanta falta dos abraços, dos bolinhos de chuva e dos “monteiro lopes” que dividíamos nas tardes sem fim. A saudade faz morada aqui, mas também me faz lembrar da existência do amor e de como ele pode ser puro e sincero. Obrigado por tudo, meus amados avós, *Alice, João, Yolanda e Nélcio*.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço quem sempre esteve comigo em todos esses 1680 dias: **Deus**. Por toda força, bênção e equilíbrio, diante aos desânimos nas dificuldades encontradas.

Ao Instituto de Geociências, ao Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica da Universidade Federal do Pará, e, em especial ao laboratório Pará-Iso, por disponibilizar toda a infraestrutura necessária para a execução desse estudo, e agradeço também aos corpos, docente e técnico, pela colaboração dispensada.

À Universidade do Estado do Pará, pela concessão da bolsa estadual de pós-graduação, contribuindo com o auxílio financeiro para a conclusão desse trabalho.

Ao meu Orientador Prof. Dr. Candido Augusto Veloso Moura pela oportunidade, confiança, ensinamentos e principalmente pela compreensão, amizade e acompanhamento durante o desenvolvimento da tese.

Aos colegas de trabalho do Labohi/UEPA, Hebe Morganne, Marcia Souza, Patrícia Araújo e Eder Souza pelo estímulo, compreensão e companheirismo a mim concedido.

A profa. Dra. Maria do Rosário Zucchi e Tércio Henrique (UFBA) pelo apoio nas análises isotópicas do oxigênio e hidrogênio.

A profa. Dra Veridiana Martins e a Eli Cristina pertencentes ao Departamento de Geologia Sedimentar e Ambiental no Instituto de Geociências - USP pelo treinamento, análises e apoio na determinação de isótopos de oxigênio e hidrogênio

Aos meu pais, Janete e Geraldo, pelo incentivo, amor incondicional, carinho e todo suporte necessário, principalmente com meus filhos durante minhas ausências, e por acreditarem que eu seria capaz. Gratidão em especial a minha mãe, por em vários momentos me auxiliar na renovação da minha fé.

Ao meu marido Claudio e aos meus filhos Taissa e Cauã, que compreenderam minhas ausências, minha alteração de humor, e me forneceram o apoio, carinho e amor que tanto necessitei.

A amiga desde a graduação, Darilena Porfírio, não somente por viabilizar a determinação de íons nas amostras no Laboratório do Centro de Tecnologia da Eletronorte Eletrobrás (OCT), mas também pelo auxílio em questões acadêmicas, além das injeções de ânimo em diversas ocasiões.

A amizade construída e/ou fortalecida ao longo desse período e que com toda certeza não acabará com a finalização dessa pesquisa. Meu obrigada as “geoquimeninas” Andréia,

Beatriz, Bruna, Elma e Natasha pela troca de conhecimento, tours gastronômicos e pelos essenciais momentos de descontração que só me fizeram bem.

Agradeço ainda a Elma, pela grande e valiosa ajuda laboratorial, seu conhecimento, dedicação e prestatividade tornaram o trabalho mais leve. A Profa. Andréia, que além de transmitir o conhecimento, transmite amor, simpatia e força, e tem sempre uma palavra confortante que acalma o coração. A doce Beatriz que com sua habilidade, me auxiliou nos mapas, formatações e outras questões, sempre com determinação e entusiasmo que lhe é característico. Bia, deu certo!

Agradeço a Biblioteca de Geociências da UFPA pela colaboração com as correções dentro das Normas do IG.

Aos amigos da sala 7 por tornarem o ambiente de estudo agradável, aos meus familiares, e aos amigos de uma vida, que sempre estão ao meu lado e sempre têm uma palavra de apoio e incentivo, em especial: Jane, Sandro, Regina, Thiago, Kátia, Flávio, Juliana, Erika, Elke, Thaís e Mariana, enfim, a todos que contribuíram de forma direta ou indireta na elaboração, execução e conclusão deste trabalho

“Leve na sua memória para o resto de sua vida, as coisas boas que surgiram no meio das dificuldades. Elas serão uma prova de sua capacidade em vence-las, e lhe darão confiança na presença divina, que nos auxilia em qualquer situação, em qualquer tempo, diante de qualquer obstáculo”.

(Chico Xavier)

RESUMO

Águas envasadas obtidas diretamente de fontes naturais ou por extração de águas subterrâneas, em tese, são consideradas como águas de boa qualidade, naturalmente puras, captadas em ambientes isentos de poluição ou contaminação, portanto, consideradas um alimento seguro. Porém, além da vulnerabilidade a que os aquíferos podem estar sujeitos, o produto final pode ser manipulado ou até mesmo fraudado, quando consideramos o mercado cada vez mais competitivo e em expansão de águas envasadas. Diante disso, é recomendável que os fabricantes desse segmento procurem estratégias que destaquem, diferenciem ou que adicionem qualidades de águas envasadas. A garantia da procedência de sua fonte, determinada por métodos analíticos, pode assegurar a sua qualidade e agregar informações importantes ao consumidor e ao produtor. Análises isotópicas combinadas com análises químicas têm sido utilizadas em pesquisas de diversos produtos alimentícios como ferramentas para identificar e autenticar a origem geográfica, certificar e ainda controlar a qualidade, visando a segurança desses alimentos. Ademais, as análises isotópicas podem ser empregadas como excelentes traçadores auxiliando na ciência forense. As composições isotópicas de hidrogênio, oxigênio e estrôncio de águas engarrafadas refletem, em média, a composição isotópica da água da nascente indicando que preservam informações sobre a fonte de água da qual foram envasadas. Neste contexto, este trabalho propôs investigar a aplicabilidade da composição isotópica de estrôncio, oxigênio e hidrogênio como ferramenta para caracterizar, autenticar e certificar águas envasadas. Para isso, amostras de diversas marcas de águas engarrafadas comercializadas no estado do Pará foram obtidas entre os anos 2017 e 2019 nos supermercados da cidade de Belém-PA. Essas águas foram selecionadas observando-se as unidades litoestratigráficas da fonte da água, localizações geográficas, as datas de envase e a validade das mesmas. O trabalho foi realizado em duas vertentes. Na primeira, sete amostras foram adquiridas periodicamente considerando a data de envase correspondentes aos períodos, estiagem e chuvoso, completando dois ciclos das estações. A segunda buscou avaliar eventuais modificações químicas e isotópicas ao longo de um ano. Neste caso, amostras de quatro diferentes marcas foram adquiridas em um mesmo momento e analisadas trimestralmente, a partir da data de envase, incluindo uma amostra de água procedente da Itália (amostra IT). As águas amostradas neste estudo, envasadas no Brasil, em geral, têm mineralização considerada baixa (média de 87,2 mg L⁻¹ de STD). Do ponto de vista hidrogeoquímico, a maioria das águas foi classificada como cloretada ou bicarbonatada. Os valores obtidos nas análises dos constituintes menores e traço foram significativamente inferiores aos limites recomendados pela legislação pertinente. A

partir dos valores da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ e da concentração de estrôncio, foi possível caracterizar três grupos distintos de água. O grupo 1 é formado por águas envasadas no estado do Pará com valores de $\delta^{87}\text{Sr}$ mais baixos (amostras PV = 4,74‰, PSI = 10,5‰ e PB = 5,87‰), e concentrações do Sr^{2+} também mais baixas (média de $2,76 \mu\text{g L}^{-1}$). Essas águas são provenientes do aquífero Barreiras, constituído por rochas sedimentares do Mioceno. Trata-se de um aquífero raso com influência direta da água da chuva. O grupo 2 se caracteriza por apresentar valores intermediários de $\delta^{87}\text{Sr}$ e concentrações mais elevadas de íon estrôncio (média de $110,3 \mu\text{g L}^{-1}$). Ele é formado por águas envasadas nos estados do Ceará (amostra CH = 13,5‰), São Paulo (amostra SPL = 11,9‰) e Paraná (amostra PRCL = 18,8‰). A primeira (CH) é oriunda do aquífero Barreiras onde as rochas sedimentares da Formação Barreiras estão assentadas sobre o embasamento Cristalino predominantemente paleoproterozóico. Nas outras duas o aquífero está alojado em ortognaisses (SPL) e rochas metassedimentares (PRCL) do Proterozóico. O terceiro grupo é composto pela água envasada no estado da Bahia (amostra BA) cujo aquífero está alojado na Formação São Sebastião do Cretáceo Inferior. Este poço é o mais profundo entre as águas estudadas. Apresenta valores bem mais elevados de $\delta^{87}\text{Sr}$ (média de 43,12‰) e valores intermediários da concentração Sr^{2+} (média de $12,75 \mu\text{g L}^{-1}$). Os valores médios de δD e $\delta^{18}\text{O}$ para estas águas foram os seguintes: PV (-15,4‰ e -3,26‰), PSI (16,6‰ e -3,42‰), PB (-15,4‰ e -3,23‰), CH (-13,6‰ e -2,95‰) BA (-2,07‰ e -1,79‰), SPL (-41,7‰ e -6,59‰) e PRCL (-32,4‰ e -5,66‰). Os valores de δD e $\delta^{18}\text{O}$ se agruparam ao longo da reta de água meteórica global, e se apresentaram mais enriquecidos nos isótopos pesados nas regiões norte e nordeste do País. A amplitude de variação dos dados isotópicos bem como os parâmetros analíticos analisados dentro da mesma amostra foi pequena, não evidenciando uma dependência ou influência sazonal. Os dados geoquímicos obtidos foram consistentes com as informações contidas nos rótulos. O estudo referente a vida de prateleira das águas envasadas (amostras PB, SPL, SPCJ e IT) indicou que não há variações significativas na composição química e isotópica dos elementos analisados ao longo dos doze meses. Considerando esta informação, a composição isotópica das águas envasadas deve preservar aquela de suas fontes. Sendo assim, foi possível caracterizar algumas das fontes, individualmente, com os dados isotópicos obtidos. CH ($\delta^{87}\text{Sr} = 13,5\text{‰}$, $\delta\text{D} = -13,6\text{‰}$ e $\delta^{18}\text{O} = -2,95\text{‰}$); BA ($\delta^{87}\text{Sr} = 43,1\text{‰}$, $\delta\text{D} = -2,07\text{‰}$ e $\delta^{18}\text{O} = -1,79\text{‰}$); SPL ($\delta^{87}\text{Sr} = 11,9\text{‰}$, $\delta\text{D} = -41,7\text{‰}$ e $\delta^{18}\text{O} = -6,59\text{‰}$) e PRCL ($\delta^{87}\text{Sr} = 18,8\text{‰}$, $\delta\text{D} = -32,4\text{‰}$ e $\delta^{18}\text{O} = -5,66\text{‰}$). Porém, nas águas provenientes de aquíferos mais rasos situados em áreas com alto índice pluviométrico e com intensa recarga (por exemplo as fontes das águas PV, PSI e PB) essa caracterização pode se tornar mais difícil. Os dados isotópicos garantem a impressão digital e asseguram a aplicabilidade como uma ferramenta para autenticar a origem

do produto "água engarrafada", porém são mais indicados para aquíferos onde essas águas têm maior e mais duradoura interação com as rochas.

Palavras chave: Isótopos de estrôncio. Isótopos de hidrogênio e oxigênio. Água engarrafada. Hidrogeoquímica.

ABSTRACT

Bottled water obtained directly from natural sources or by extracting groundwater, in theory, is considered as good quality water, naturally pure, captured in environments free from pollution or contamination, therefore, considered a safe food. However, in addition to the vulnerability to which aquifers may be subject, the final product can be manipulated or even defrauded when considering the increasingly competitive and expanding market in bottled water. Therefore, it is recommended that the manufacturers of this segment look for strategies that highlight, differentiate, or add qualities of bottled water. The guarantee of the origin of its source, determined by analytical methods, can guarantee its quality and add important information to the consumer and their producers. Isotopic analyzes combined with chemical analyzes have been used in research on food products as a tool to identify and authenticate the geographical origin, certify and still control the quality, aiming at the safety of these foods. Also, isotopic analyzes can be used as excellent tracers assisting in forensic science. The isotopic compositions of hydrogen, oxygen, and strontium from bottled waters reflect, on average, the isotopic composition of the spring water, indicating that they preserve information about the water source from which they were bottled. In this context, this work proposed investigating the applicability of the isotopic composition of strontium, oxygen, and hydrogen as a tool to characterize, authenticate, and certify bottled waters. Between 2017 and 2019, several brand bottled waters were sampled in supermarkets of Belém, state of Pará. This sampling was conducted by observing the lithostratigraphic units of the water source, geographical locations, filling dates, and the bottle's validity. The work was carried out in two ways. In the first, seven samples were acquired periodically considering the filling date corresponding to the periods, drought and rainy, completing two seasons cycles. The second sought to assess any chemical and isotopic changes over the course of a year. In this case, samples of four different brands were acquired simultaneously and analyzed quarterly, from the filling date, including a water sample from Italy (sample IT). The waters bottled in Brazil used in this study, in general, have low mineralization (average of 87.2 mg L^{-1} STD). From a hydrogeochemical point of view, most waters were classified as chlorinated or bicarbonated. The minor and trace constituents contents were significantly lower than the limits recommended by the relevant legislation. The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio and strontium concentration permitted to characterize three distinct groups of water. Group 1 is formed by bottled waters in the state of Pará with lower values of $\delta^{87}\text{Sr}$ (water samples PV = 4.74 ‰ , PSI = 10.5 ‰ and PB = 5.87 ‰), and lower concentrations of Sr^{2+} ($2.76 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$). These waters come from the Barreiras Aquifer,

which consists of Miocene sedimentary rocks. It is a shallow aquifer with the direct influence of the rainwater. Group 2 is characterized by presenting intermediate values of $\delta^{87}\text{Sr}$ and higher strontium ion concentrations (average of $110.3 \mu\text{g L}^{-1}$). It is formed by bottled waters in the states of Ceará (sample CH = 13.5 ‰), São Paulo (sample SPL = 11.9 ‰) and Paraná (sample PRCL = 18.8 ‰). The first one (CH) comes from the Barreiras aquifer, where the sedimentary rocks of the Barreiras Formation lie on the Paleoproterozoic crystalline basement. The aquifers of the other two water samples are in Proterozoic orthogneisses (SPL) and metasedimentary rocks (PRCL). The third group consists of bottled water in the state of Bahia (sample BA), whose aquifer is in the Lower Cretaceous São Sebastião Formation. This well is the deepest among the studied waters. It presents much higher values of $\delta^{87}\text{Sr}$ (mean of 43.12 ‰) and intermediate values of Sr^{2+} concentration (mean of $12.75 \mu\text{g L}^{-1}$). The average values of δD and $\delta^{18}\text{O}$ for these waters were as follows: PV (-15.4 ‰ and -3.26 ‰), PSI (16.6 ‰ and -3.42 ‰), PB (-15.4 ‰ and -3.23 ‰), CH (-13.6 ‰ and -2.95 ‰) BA (-2.07 ‰ and -1.79 ‰), SPL (-41.7 ‰ and -6.59 ‰) and PRCL (-32.4 ‰ and -5.66 ‰). The values of δD and $\delta^{18}\text{O}$ were aligned along the global meteoric water line and were more enriched in the heavy isotopes in the north and northeast regions of the country. The range of variation of the isotopic data and the analytical parameters analyzed within the same sample was small, showing no dependence on seasonal influence. The geochemical data obtained were consistent with the information contained on the labels. The study regarding the shelf life of bottled waters (samples PB, SPL, SPCJ, and IT) indicated no significant variations in the chemical and isotopic composition of the elements analyzed over the twelve months period. Considering this information, the isotopic composition of bottled waters must preserve that of their sources. Thus, it was possible to characterize some of the sources individually using the obtained isotopic data. CH ($\delta^{87}\text{Sr} = 13.5\text{‰}$, $\delta\text{D} = -13.6 \text{‰}$ and $\delta^{18}\text{O} = -2.95 \text{‰}$); BA ($\delta^{87}\text{Sr} = 43.1 \text{‰}$, $\delta\text{D} = -2.07 \text{‰}$ and $\delta^{18}\text{O} = -1.79 \text{‰}$); SPL ($\delta^{87}\text{Sr} = 11.9 \text{‰}$, $\delta\text{D} = -41.7 \text{‰}$ and $\delta^{18}\text{O} = -6.59 \text{‰}$) and PRCL ($\delta^{87}\text{Sr} = 18.8\text{‰}$, $\delta\text{D} = -32.4 \text{‰}$ and $\delta^{18}\text{O} = -5.66 \text{‰}$). However, in waters from shallower aquifers located in areas with high rainfall and intense recharge (PV, PSI, and PB water sources), this characterization may become more difficult. Isotopic data guarantee digital printing and ensure its applicability as a tool to authenticate the origin of the product "bottled water" however; they are more suitable for aquifers where these waters have greater and more lasting interaction with the percolating rocks.

Keywords: Strontium isotopes. Hydrogen and oxygen isotopes. Bottled water. Hydrogeochemistry.

LISTA DE ILUSTRAÇÃO

- Figura 1 - Mapa com as localizações geográficas das fontes de água situadas no Brasil e na Itália, selecionadas para este estudo. Fontes: Modificado de Ciotoli & Guerra (2016) e Diniz *et al.* (2014). 7
- Figura 2 - Recorte da área em estudo do mapa geológico do Estado do Pará, com a localização das fontes das amostras PV (Vigia), PB (Benevides) e PSI (Santa Izabel do Pará). Fonte: Modificado de Vasquez *et al.* (2008). 10
- Figura 3 - Mapa hidrogeológico com a localização das fontes de águas envasadas no Brasil selecionadas para este estudo. Fonte: Modificado de Diniz *et al.* (2014). 12
- Figura 4 - Recorte da área em estudo do mapa geológico do Estado do Ceará, com a localização da fonte (amostra CH). Fonte: Modificado de Cavalcante *et al.* (2003). 14
- Figura 5 - Recorte da área em estudo do mapa geológico da Bahia, com a localização da fonte (amostra BA). Fonte: Modificado de Souza *et al.* (2003). 17
- Figura 6 - Recorte da área em estudo do mapa geológico do Estado de São Paulo, com a localização das fontes das amostras SPL (Lindóia) e SPCJ (Campos de Jordão). Fonte: Modificado de Perrotta *et al.* (2005). 20
- Figura 7 - Recorte da área em estudo do mapa geológico do Estado do Paraná com a localização da fonte (amostra PRCL). Fonte: Modificado de Silva *et al.* (1999). 23
- Figura 8 - Mapa geo-litológico simplificado da Itália, com a localização da fonte, na Província de Florença (amostra IT). Modificado do Mapa Litológico da Itália (1:100.000) produzido pelo Serviço Geológico da Itália- Instituto Superior da proteção da pesquisa Ambiental (ISPRA). Embasamento cristalino: metamórfica e rochas intrusivas (Paleozóico-Mesozóico); Plataforma carbonática e formações pelágicas; Depósitos marinhos e continentais: areias, argilas e siltes (Mioceno - Pleistoceno); calcários (Cenozóico); Sequências Flysch, silte e argilas (Mesozóico-Cenozóico); Vulcanitos (Pleistoceno, Neógeno). Fonte: Modificado de Ciotoli & Guerra (2016). 25
- Figura 9 - Mapa geológico da porção central da Itália, com a localização da fonte de estudo IT. (A) Mapa geológico simplificado dos Apeninos centrais, mostrando a distribuição dos principais domínios paleogeográficos (modificado e adaptado de Bigi *et al.* 1990); (B) é uma relação esquemática entre domínios paleográficos, composição litológica e de permeabilidade. As dimensões das camadas que ilustram a permeabilidade são expressas em termos cronoestratigráficos e não refletem a espessura dos complexos litológicos. A estratigrafia dos domínios paleogeográficos

foi obtida e adaptada de Carmignani <i>et al.</i> 1994, Jolivet <i>et al.</i> 1998, Brogi e Fabbrin, 2009, Mastrorillo e Petitta 2010, modificado de Gragnanini <i>et al.</i> 2015. Fonte: Gragnanini <i>et al.</i> 2015, modificado pela autora.	27
Figura 10- Esquema ilustrando o processo de fracionamento cinético, e o aumento do fracionamento de isótopos de ^{18}O e D na precipitação, à medida que ela avança no continente Fonte: Baseado em Hoefs (1997) e modificado de Barbosa <i>et al.</i> (2018).	36
Figura 11 - Reta meteórica global (RMG), correlação de Craig (1961), obtida a partir de dados isotópicos de 400 amostras de rios, lagos e precipitações de várias partes do mundo. Os dados da zona circundada foram obtidos em lagos da África Oriental com evaporação intensiva. Fonte: Modificado de Mazor (2004).	38
Figura 12 - Equipamentos utilizados nos ensaios físico químicos. A- Condutivímetro LT Lutron, modelo CD-4303; B- pHmetro Metter Toledo; C- Medidor de STD, Orion modelo 115. Fonte: Da autora.....	62
Figura 13- Cromatógrafo de íons simultâneos ICS-5000 Fonte: Da autora.....	65
Figura 14- Espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado com analisador de massa do tipo quadrupolar (ICP-MS, ICAP-Q, <i>Thermo Fisher Scientific</i> ®, Massachusetts, EUA) Fonte: Da autora	68
Figura 15 - Espectrômetro com cavidade ressonante PICARRO. Fonte: Da autora.....	71
Figura 16 - Espectrômetro de massa <i>Finnigan</i> MAT 262. Fonte: Da autora	74
Figura 17 - Espectrômetro de massa Triton Plus. Fonte: Da autora.....	74
Figura 18 - Colunas de separação cromatográfica de estrôncio confeccionadas em teflon® utilizadas do laboratório Para-Iso. Fonte: Da autora.....	75
Figura 19 - Relação do pH com o log (STD) e identificação dos diferentes aquíferos das fontes de extração das amostras de águas envasadas.....	82
Figura 20- Diagrama de Piper com as sete águas envasadas selecionadas para este estudo, nos dois ciclos nas estações (seca e chuvosa), entre os anos de 2017 e 2019.	88
Figura 21 - Diagrama de Schöeller para as amostras PV, PSI e PB (Região Norte). S1- Seco de 2017; C2- Chuvoso de 2018; S3- Seco de 2018; C4- Chuvoso de 2019.	89
Figura 22 - Diagrama de Schöeller para as amostras CH e BA (Região Nordeste). S1- Seco de 2017; C2- Chuvoso de 2018; S3- Seco de 2018; C4- Chuvoso de 2019.	90
Figura 23 - Diagrama de Schöeller para as amostras SPL e PRCL. S1- Seco de 2017; C2- Chuvoso de 2018; S3- Seco de 2018; C4- Chuvoso de 2019.	91

Figura 24 - Diagramas de Stiff para as amostras PV, PSI e PB (Região Norte). S1- Seco de 2017; C2- Chuvoso de 2018; S3- Seco de 2018; C4- Chuvoso de 2019. A escala foi alterada para possibilitar a visualização da figura geométrica formada.	92
Figura 25 - Diagramas de Stiff para as amostras CH e BA (Região Nordeste). S1- Seco de 2017; C2- Chuvoso de 2018; S3- Seco de 2018; C4- Chuvoso de 2019	93
Figura 26 - Diagramas de Stiff para as amostras SPL e PRCL S1- Seco de 2017; C2- Chuvoso de 2018; S3- Seco de 2018; C4- Chuvoso de 2019.....	94
Figura 27 - Distribuição em % de mEq L ⁻¹ e em Σ (cátions e ânions) na amostra SPCJ.	103
Figura 28 - Distribuição em % de mEq L ⁻¹ e em Σ (cátions e ânions) na amostra IT	103
Figura 29 - Diagramas de Piper das amostras SPCJ e IT para avaliação da vida-de-prateleira.	104
Figura 30 - Diagrama δD (‰) vs $\delta^{18}O$ (‰) com as amostras de águas engarrafadas selecionadas para avaliação do comportamento ao longo da vida-de-prateleira das análises realizadas no LISE. Esses dados foram relacionados com as retas RMG, RMBR e RMI-reta meteórica italiana ($\delta D = 7,61 \delta^{18}O + 9,21$) definida por Longinelli & Selmo (2003).	110
Figura 31-Diagrama δD (‰) vs $\delta^{18}O$ (‰) com as amostras de águas engarrafadas selecionadas para avaliação do comportamento ao longo da vida-de-prateleira das análises realizadas no LIA. Esses dados foram relacionados com as retas RMG, RMBR e RMI-reta meteórica italiana ($\delta D = 7,61 \delta^{18}O + 9,21$) definida por Longinelli & Selmo (2003).	110
Figura 32 - Diagrama δD (‰) vs $\delta^{18}O$ (‰) para as águas engarrafadas cujas fontes estão localizadas na região norte. RMG- reta meteórica global ($\delta D = 8 \delta^{18}O + 10$) Craig (1961); RMBEL- reta meteórica local da cidade de Belém ($\delta D = 7,64 \delta^{18}O + 11,8$) Martinelli et al. (1996).	116
Figura 33 - Diagrama δD (‰) vs $\delta^{18}O$ (‰) para as águas engarrafadas cujas fontes estão localizadas na região nordeste. RMG- reta meteórica global ($\delta D = 8 \delta^{18}O + 10$) Craig (1961); RMNE- reta meteórica local da região nordeste ($\delta D = 6,4 \delta^{18}O + 5,5$) Salati et al. (1980).	117
Figura 34 - Diagrama δD (‰) vs $\delta^{18}O$ (‰) para as águas engarrafadas cujas fontes estão localizadas nas regiões sul e sudeste. RMG- reta meteórica global ($\delta D = 8 \delta^{18}O + 10$) Craig (1961); RMSP- reta meteórica de Lindóia-SP ($\delta D = 7,6 \delta^{18}O + 12,5$) Yoshinaga (1990); RMPA- reta meteórica da cidade de Porto Alegre ($\delta D = 7,67 \delta^{18}O + 10,6$) IAEA (2009).	118

- Figura 35 - Diagrama δD (‰) vs $\delta^{18}O$ (‰) com as águas engarrafadas estudadas. RMG- reta meteórica global ($\delta D = 8 \delta^{18}O + 10$) Craig (1961); RMBR- reta meteórica brasileira ($\delta D = 7,91 \delta^{18}O + 8,64$) Godoy *et al.* (2012). 120
- Figura 36 - Variação de $\delta^{87}Sr$ vs concentração 1000/Sr das amostras de água engarrafadas estudadas, demonstrando 3 grupos representativos definindo os diferentes tipos de água. 124
- Figura 37 - Variação de $\delta^{87}Sr$ vs δD das amostras de água engarrafadas estudadas. 127
- Figura 38 - Variação de $\delta^{87}Sr$ vs $\delta^{18}O$ das amostras de água engarrafadas estudadas 127

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Notações e padrões de isótopos estáveis	34
Tabela 2 - Equações da reta para os locais de estudo.....	39
Tabela 3- Constituintes inorgânicos que podem estar dissolvidos na água.	45
Tabela 4- Classificação das águas minerais quanto a composição química.....	59
Tabela 5- Classificação das fontes de águas minerais	59
Tabela 6- Classificação das águas minerais de acordo com substâncias dignas de nota.....	60
Tabela 7- Limites para substâncias químicas que representam risco à saúde ($\mu\text{g L}^{-1}$).....	60
Tabela 8- Condições de análises e parâmetros de operações.	66
Tabela 9 - Condições de operação do ICP-MS.....	69
Tabela 10 - Etapas da separação cromatográfica do estrôncio	75
Tabela 11- Identificação, localização e características de todas as marcas de água envasadas selecionadas para este estudo.	78
Tabela 12- Parâmetros físico-químicos e íons maiores exibidos nos rótulos e resultados obtidos nas análises realizadas nas águas envasadas selecionadas para este estudo, nos dois ciclos nas estações (seco e chuvoso), entre os anos de 2017 e 2019.	80
Tabela 13- Valores dos limites de detecção do procedimento empregando cromatografia de íons com detecção condutimétrica.....	83
Tabela 14- Balanço iônico com os somatórios dos ânions (meq L^{-1}) e o respectivo erro prático (%).	86
Tabela 15- Figuras de mérito do procedimento analítico por ICP-MS: coeficientes de correlação (r), limites de detecção (LD) e quantificação (LQ).....	95
Tabela 16- Avaliação da exatidão do método por adição e recuperação.....	95
Tabela 17- Dados em $\mu\text{g L}^{-1}$ dos constituintes inorgânicos menores e traço exibidos nos rótulos e os resultados obtidos nas análises realizadas nas águas envasadas selecionadas para este estudo.	96
Tabela 18- Parâmetros físico-químicos e íons maiores das amostras selecionadas para avaliação do comportamento ao longo da vida-de-prateleira.	99
Tabela 19- Balanço iônico com os somatórios dos ânions (meq L^{-1}) e o respectivo erro prático (%).	102
Tabela 20- Dados em $\mu\text{g L}^{-1}$ dos constituintes inorgânicos menores e traço das amostras selecionadas para avaliação do comportamento ao longo da vida-de-prateleira. .	107

Tabela 21- Resultados dos valores de δD e $\delta^{18}O$ das duas primeiras etapas das amostras de águas engarrafadas selecionadas para avaliação do comportamento ao longo da vida-de-prateleira analisadas no LISE.....	109
Tabela 22- Resultados dos valores de δD e $\delta^{18}O$ das duas primeiras etapas das amostras de águas engarrafadas selecionadas para avaliação do comportamento ao longo da vida-de-prateleira analisadas no LIA.	109
Tabela 23- Resultados das razões $^{87}Sr/^{86}Sr$ e concentrações de Sr das análises das amostras de águas envasadas selecionadas para o comportamento durante a vida-de-prateleira.	112
Tabela 24 - Resultados das análises de δD e $\delta^{18}O$ das análises nas sete amostras de águas envasadas selecionadas para este estudo nos dois ciclos nas estações entre os anos de 2017 e 2019.	114
Tabela 25- Resultados das razões $^{87}Sr/^{86}Sr$ e concentrações de Sr das análises nas sete amostras de águas envasadas selecionadas para este estudo nos dois ciclos nas estações entre os anos de 2017 e 2019.	121
Tabela 26 - Valores de $\delta^{87}Sr$, δD e de $\delta^{18}O$ característicos das amostras de água engarrafadas estudadas.	125

LISTA DE ABREVIATURA, SIGLAS E/OU SÍMBOLOS

Af	Clima tropical húmido ou equatorial
Am	Clima tropical de monção
Anvisa	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
ASTM	Sociedade Americana para testes e medidas American Society for Testing and Materials
Aw	Clima tropical com estação seca de inverno
BMC	Coorporação de marketing de bebidas Beverage Marketing Corporation
CE	Condutividade Elétrica
Cfa	Clima temperado húmido com verão quente
Cfb	Clima temperado húmido com verão temperado
Cwa	Clima temperado húmido com inverno seco e verão quente
Cwb	Clima temperado húmido com inverno seco e verão temperado
FUNCEME	Fundação Cearense de Meteorologia e Recursos Hídricos
GWB	Geochemist's Workbench
IAEA	Agência de Energia Atômica Internacional
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
ICP-MS	Espectrometria de massas por plasma indutivamente acoplado
IG/UFPA	Instituto de Geociências da Universidade Federal do Pará
INMET	Instituto Nacional de Meteorologia
Inmetro	Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
NBS	Escritório Nacional de Padrões National Bureau of Standards
NIST	Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia National Institute of Standards and Technology
NSF	Fundação Nacional da Ciência National Science Foundation
OCT	Centro de Tecnologia da Eletronorte Eletrobrás
Pará-Iso	Laboratório de Geologia Isotópica da Universidade Federal do Pará-UFPA
pH	Potencial hidrogeniônico
RDC	Resolução da Diretoria Colegiada
RMB	Região Metropolitana de Belém
SIAGAS	Sistema de Informações de Águas Subterrâneas
SECIRM	Secretaria da Comissão Interministerial para os Recursos do Mar
SMOW	Padrão de Água Média do Oceano Standard Mean Ocean Water
VSMOW	Padrão Viena de Água Média do Oceano Vienna Standard Mean Ocean Water

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	iv
AGRADECIMENTOS	v
EPÍGRAFE	vii
RESUMO.....	viii
ABSTRACT	xi
LISTA DE ILUSTRAÇÃO.....	xiii
LISTA DE TABELAS.....	xvii
LISTA DE ABREVIATURA, SIGLAS E/OU SÍMBOLOS.....	xix
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVOS	6
2.1 OBJETIVO GERAL.....	6
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	6
3 LOCALIZAÇÃO DAS ÁREAS SELECIONADAS PARA ESTUDO	7
3.1 REGIÃO NORTE- ESTADO DO PARÁ.....	8
3.1.1 Municípios de Benevides e Santa Izabel do Pará.....	8
3.1.2 Município de Vigia	8
3.1.3 Aspectos Geológicos e Hidrogeológicos das regiões estudadas no Estado do Pará...8	
3.2 REGIÃO NORDESTE	13
3.2.1 Município de Horizonte- Estado do Ceará	13
3.2.2 Aspectos Geológicos e Hidrogeológicos da região estuada no Estado do Ceará13	
3.2.3 Município de Alagoinhas- Estado da Bahia.....	16
3.2.4 Aspectos geológicos e hidrogeológicos da região estudada no Estado da Bahia16	
3.3 REGIÃO SUDESTE -ESTADO DE SÃO PAULO.....	18
3.3.1 Município de Lindóia.....	18
3.3.2 Município de Campos do Jordão	19
3.3.3 Aspectos geológicos e hidrogeológicos das regiões de estudo no Estado de São Paulo	19
3.4 REGIÃO SUL- ESTADO DO PARANÁ.....	21
3.4.1 Município de Campo Largo	21
3.4.2 Aspectos geológicos e hidrogeológicos da região estudada no Estado do Paraná...22	
3.5 SCARPERIA-TOSCANA-ITÁLIA	24
3.5.1 Aspectos geológicos e hidrogeológicos da região estudada na Itália	26

4 LEGISLAÇÃO SOBRE ÁGUA NO BRASIL	28
5 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	30
5.1 ISÓTOPOS	30
5.1.1 Isótopos estáveis de O e H	31
5.1.1.1 Notação e padrões	32
5.1.1.2 Fracionamento isotópico	34
5.1.1.3 Aplicações e estudos de isótopos estáveis de ^{18}O e D.....	37
5.1.1.4 Reta meteórica global.....	38
5.1.2 Isótopos radiogênicos – Estrôncio	40
5.1.2.1 Aplicações e estudos de isótopos de Sr	42
5.2 ASPECTOS HIDROGEOQUÍMICOS DA ÁGUA	43
5.2.1 Parâmetros físico-químicos	44
5.2.1.1 pH.....	44
5.2.1.2 Condutividade elétrica.....	44
5.2.1.3 Sólidos totais dissolvidos	44
5.2.2 Constituinte inorgânicos.....	45
5.2.2.1 Cátions principais	46
5.2.2.1.1 <i>Sódio (Na^+) e Potássio (K^+)</i>	<i>46</i>
5.2.2.1.2 <i>Cálcio (Ca^{+2}) e Magnésio (Mg^{+2})</i>	<i>47</i>
5.2.2.2 Ânions principais.....	47
5.2.2.2.1 <i>Fluoreto (F^-).....</i>	<i>47</i>
5.2.2.2.2 <i>Cloreto (Cl^-).....</i>	<i>48</i>
5.2.2.2.3 <i>Nitrato (NO_3^-)</i>	<i>48</i>
5.2.2.2.4 <i>Bicarbonato (HCO_3^-)</i>	<i>49</i>
5.2.2.2.5 <i>Sulfato (SO_4^{2-}).....</i>	<i>49</i>
5.2.3 Constituintes inorgânicos (menores e traço).....	50
5.2.3.1 Cromo (Cr)	51
5.2.3.2 Ferro (Fe).....	52
5.2.3.3 Níquel (Ni)	52
5.2.3.4 Cobre (Cu).....	53
5.2.3.5 Zinco (Zn^{+2}).....	53
5.2.3.6 Arsênio (As)	54
5.2.3.7 Selênio (Se)	55
5.2.3.8 Cádmio (Cd^{+2}).....	55

5.2.3.9 Antimônio (Sb).....	56
5.2.3.10 Bário (Ba^{+2}).....	57
5.2.3.11 Chumbo (Pb)	57
5.2.4 Fundamentação teórica das legislações sobre os constituintes inorgânicos	58
6 MATERIAL E MÉTODOS	61
6.1 AMOSTRAGEM E PRÉ TRATAMENTO	61
6.2 REAGENTES.....	63
6.3 LIMPEZA DO MATERIAL	63
6.4 TÉCNICAS ANALÍTICAS	64
6.4.1 Determinação dos constituintes inorgânicos.....	64
6.4.2 Determinação de δD e $\delta^{18}O$ na água.....	70
6.4.3 Determinação das razões isotópicas de estrôncio.....	72
7 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	77
7.1 HIDROQUÍMICA.....	77
7.1.1 Parâmetros físico-químicos das sete marcas de água selecionadas.	79
7.1.2 Constituintes inorgânicos (cátions e ânions) das sete marcas de água selecionadas.	83
7.1.3 Constituintes inorgânicos (menores e traço) das sete marcas de água selecionadas.	94
7.1.4 Parâmetros físico-químicos e constituintes inorgânicos (cátions e ânions) das quatro amostras selecionadas para avaliação ao longo da vida-de-prateleira.....	98
7.1.5 Constituintes inorgânicos (menores e traços) das quatro amostras para avaliação da vida-de-prateleira	105
7.2 ANÁLISES ISOTÓPICAS.....	108
7.2.1 Isótopos de oxigênio e hidrogênio das amostras para avaliação da vida-de-prateleira	108
7.2.2 Isótopos de estrôncio das amostras para avaliação da vida-de-prateleira.....	111
7.2.3 Isótopos de oxigênio e hidrogênio das sete marcas de água selecionadas	113
7.2.4 Isótopos de estrôncio das sete marcas de água selecionadas.....	120
7.2.5 Caracterização das águas naturais a partir dos dados isotópicos obtidos.....	125
8 CONCLUSÕES.....	128
REFERÊNCIAS.....	132

1 INTRODUÇÃO

A água é essencial para a vida pois todos os organismos vivos dependem dela para sobreviver. No ciclo hidrológico, as mudanças de estado físico da água são indispensáveis e influenciam nos processos que operam na superfície terrestre (Tundisi & Tundisi 2011). De acordo com Clarke & King (2005), o planeta dispõe de aproximadamente 1,386 bilhão de km³ de água, sendo que, 97,5% dessa água é salgada, e dos 2,5% de água doce, mais de dois terços estão contidos em geleiras, neves, gelos e solos congelados, ou seja, indisponíveis ao ser humano.

Da água doce “disponível” para o consumo humano, apenas uma pequena proporção (0,4%) é encontrada na superfície da Terra, em lagos, rios, zonas úmidas, na umidade do ar e do solo e em plantas e animais, todo o restante (30,1%) está armazenado em aquíferos (subsolo de áreas com rochas porosas que guardam imensos reservatórios de água). Essas enormes reservas hídricas subterrâneas, contém mais de cem vezes a soma de todas as reservas mundiais de águas superficiais. Porém, os aquíferos se renovam lentamente, com as águas da chuva que infiltram pelo solo e pelas rochas. A água subterrânea é considerada a única fonte de água potável para quase um quarto da população mundial, porém, em muitos lugares o ritmo de consumo é muito maior do que o de reposição (Clarke & King 2005).

O Brasil é um país privilegiado quanto ao volume de recursos hídricos (Lima *et al.* 1999), pois concentra 13,7% da água doce do mundo (Clarke & King 2005). Porém, a disponibilidade desses recursos não é uniforme, considerando que a Bacia Amazônica concentra mais de 73% de toda a água doce disponível no País (Setti *et al.* 2000). O fato de o Brasil possuir a maior reserva de água doce da Terra, lhe confere um importante posicionamento mundial no mercado de água natural engarrafada.

A história da água engarrafada se originou na França, mais especificamente na cidade de Évian-les-Bains, onde uma empresa, ao engarrafar e vender água natural, conseguiu transformar essa água em um bem privado (Silveira *et al.* 2013). A expansão do setor de água natural engarrafada é uma tendência mundial. A consultoria internacional BMC estimou que o consumo global de água engarrafada em 2017 tenha sido de 377 bilhões de litros (Rodwan Jr 2017), sendo 8,1% maior que em 2016 (Rodwan Jr 2016).

Segundo a mesma consultoria, o Brasil permaneceu como o 5º maior mercado de água engarrafada do mundo em 2017, tendo consumido 21.935 milhões de litros, um crescimento de 4,7% no período de 5 anos. Por sua vez, o consumo per capita no país em 2017 foi de 105,6 litros por ano, ocupando a 15ª colocação global (Rodwan Jr 2017), em torno de 4 litros a mais

que no ano anterior. Estes valores foram calculados considerando a população brasileira estimada pelo IBGE em julho de 2016 e 2017.

Conforme a RDC 274 de 2005 da Anvisa (Brasil, 2005), a água natural é definida como aquela “obtida diretamente de fontes naturais ou por extração de águas subterrâneas, sendo caracterizada pelo conteúdo definido e constante de sais minerais, oligoelementos e outros constituintes”, considerando as flutuações naturais, em níveis inferiores aos mínimos estabelecidos pelo Código de Águas Minerais, Decreto-Lei no. 7841 de 1945 (Brasil, 1945) para água mineral natural. É importante enfatizar que no Brasil as águas envasadas e comercializadas classificadas como “mineral natural” e “natural”, não recebem qualquer tratamento que possa alterar as suas características originais, sendo, portanto, captadas, envasadas e comercializadas em sua forma natural.

Essas águas envasadas, em tese, são ditas como águas de boa qualidade, naturalmente puras, captadas de nascentes localizadas em ambientes isentos de poluição ou contaminação, portanto, consideradas como um alimento seguro. Porém, dependendo da vulnerabilidade do aquífero, estão sujeitas à poluição e/ou contaminação.

Adicionalmente, devido seu valor comercial, podem ser objetos de adulteração, envasadas de nascentes clandestinas e até mesmo da rede de abastecimento de água. Essas fraudes possibilitam alterações químicas que podem comprometer a saúde dos consumidores. Diante desse cenário, fica a dúvida da procedência dessa água ou se ela passou por algum processo químico que possa alterá-la.

Neste sentido, o presente trabalho, levanta em questionamento: Como saber se a água que estamos consumindo é segura? Atualmente no Brasil as águas envasadas possuem dois programas voluntários de certificação de produto: Programa de Qualidade de Águas e Bebidas Envasadas da NSF Internacional e Avaliação de Conformidade de Produto pela Portaria Inmetro nº 307/2014. Nestes programas são realizadas auditorias e ensaios anuais baseados em regulamentações nacionais/internacionais, que atendam diversos requisitos exigidos pelas principais normas de Segurança de Alimentos e de Sistemas de Gestão da Qualidade. O objetivo desses programas é focar na segurança alimentar, para garantir ao consumidor mais importantes informações na hora da compra.

Considerando o mercado globalizado, competitivo e em expansão, muitos produtores procuram estratégias que destaquem particularidades ou que adicionem qualidades nesses produtos. No caso da água envasada, a autenticidade da localização da fonte determinada por métodos analíticos, pode garantir a qualidade dessa água, agregando uma informação importante ao consumidor e ao produtor, quanto a possibilidade de falsificação do produto.

Análises isotópicas de oxigênio, hidrogênio e estrôncio combinadas com análises químicas estão sendo utilizadas em pesquisas de diversos produtos alimentícios como uma ferramenta para identificar e autenticar a origem geográfica, certificar e controlar a qualidade, visando a segurança desses produtos, inclusive podendo detectar ou evitar fraudes, considerando que as análises isotópicas podem ser empregadas como excelentes traçadores auxiliando na ciência forense (Crittenden *et al.* 2007, Gonzalvez *et al.* 2009, Raco *et al.* 2015, Voerkelius *et al.* 2010).

A composição dos isótopos estáveis de oxigênio e hidrogênio, também são amplamente empregadas em estudo hidrogeológico, pois, sua distribuição natural reflete de forma integrada, a história dos processos físicos e metabólicos do ambiente, devido ao fato de estarem presentes nos ecossistemas (Pereira & Benedito 2007). Deste modo, a precipitação tem uma impressão digital isotópica geograficamente específica, herdada pelas águas subterrâneas locais.

Mediante o exposto, os valores de δD e $\delta^{18}O$ permitem inferências de variações sazonais e/ou climáticas, detectando o caminho e processos de misturas com diferentes aquíferos, fornecendo informações de processos de recarga e evoluções geoquímicas dessas águas (Clark & Fritz 1997, Kendall & McDonnell 1998). No caso de águas engarrafadas podem definir, rastrear e autenticar geograficamente a fonte de envase (Al-Basheer *et al.* 2018, Bowen *et al.* 2005, Dotsika *et al.* 2010, Godoy *et al.* 2012).

Geralmente, o conteúdo químico e isotópico da água subterrânea, depende do meio ambiente de origem, seja ele natural ou antropogênico (Dotsika *et al.* 2010), sendo assim, essas informações são consideradas importantes para estudos da qualidade, origem da salinidade e processos de contaminação dessas águas (Clark & Fritz 1997). A composição química da água sofre influências principalmente de: interações rocha-água, tempo de trânsito da água no aquífero, processo de evaporação e recarga do poço ou fonte em que foi captada (Clark & Fritz 1997, Craig 1961, Mook 2000).

A utilização cada vez maior desses isótopos estáveis, se deve à popularização da técnica analítica de espectroscopia de cavidade ressonante do tipo ring-down (CRDS), que é baseada em absorção ótica linear a laser. Algumas das principais vantagens da CRDS sobre as demais técnicas tradicionais de espectroscopia, é a pouca ou nenhuma exigência de tratamento da amostra, o que diminui o tempo de análise, e o extenso caminho ótico percorrido, tornando esta técnica muito eficaz com sensibilidade extremamente alta e excelente acuracidade analítica (Berden *et al.* 2000, Crosson 2008, Spence *et al.* 2000). No trabalho de Godoy *et al.* (2012) foi demonstrado ainda, que a exatidão alcançada é equivalente à obtida pela Espectrometria de Massa de Razão Isotópica (IRMS).

Os estudos dos isótopos de estrôncio são relevantes para investigações hidrogeológicas, uma vez que, a razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ se apresenta bastante variável e, se nenhum fracionamento isotópico significativo ocorrer, esta água obtém a assinatura isotópica da mistura das composições isotópicas do Sr da água de recarga e da rocha que a água percola, através da capacidade de solubilização do mineral e através de trocas químicas com a água (Bullen *et al.* 1996, Voerkelius *et al.* 2010). Diante disso, a razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ é utilizada como traçador geoquímico pois pode indicar os tipos litológicos como por exemplo rochas silicáticas e carbonáticas (Faure 1986, Nisi *et al.* 2008).

Alguns trabalhos que utilizaram o valor da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ para a determinação de fonte de contaminação e misturas de águas naturais, podem ser destacados: Bordalo *et al.* 2007, Lyons *et al.* 1995, Naftz *et al.* 1997, Négrel *et al.* 2004, Palmer & Edmond 1992. Atualmente a aplicação desta razão isotópica vem se estendendo para alimentos e ciência forense, podendo detectar e verificar a autenticidade de produtos alimentícios (Barbaste *et al.* 2002, Crittenden *et al.* 2007, Fortunato *et al.* 2004) e na identificação da origem geográfica de águas envasadas (Kim *et al.* 2013, Voerkelius *et al.* 2010).

Portanto, o presente estudo, propôs empregar a composição isotópica de estrôncio, oxigênio e hidrogênio, em algumas marcas de águas naturais envasadas disponíveis no mercado paraense, envasadas em oito diferentes municípios brasileiros, buscando discutir sua aplicabilidade como mais uma alternativa na certificação, autenticação e caracterização dessas águas potáveis. Acrescentou-se a este estudo, uma marca italiana, também comercializada no estado do Pará, devido as informações isotópicas já existentes na literatura com intuito de servir de referência na qualidade analítica do presente estudo.

Como já se tem conhecimento, a constituição geológica de onde é feita a captação da água envasada determina sua composição química, diante disso, se avaliou também o comportamento de 27 parâmetros, dentre eles, físico-químicos, químicos e isotópicos das águas subterrâneas nas diferentes unidades aquíferas à partir das análises das águas envasadas selecionadas, onde alguns desses parâmetros foram comparados com as informações disponíveis nos rótulos dessas garrafas e com as legislações nacionais existentes.

Este trabalho, levou em consideração ainda, as diferentes localizações geográficas das fontes de envase e suas variações sazonais em quatro campanhas distintas no período de dois anos, visando a discriminação da origem através das assinaturas isotópicas desses produtos. Paralelamente, foi avaliado em algumas amostras de águas engarrafadas, eventuais modificações nesses parâmetros, ao longo da vida útil, ou seja, do tempo de validade pré-

determinado no rótulo dessas águas e a possível influência de embalagens com diferentes materiais sobre a composição da água engarrafada.

As principais questões que norteiam essa pesquisa são:

- É possível através da análise dos isótopos de O, H e Sr detectar o local de origem (fonte) da água para todas as amostras selecionadas, considerando as diferentes regiões geográficas, os distintos períodos sazonais e os variados tipos de aquíferos?
- Os isótopos de O, H e Sr podem ser aplicados como mais uma ferramenta para a certificação das águas potáveis de mesa selecionadas para este estudo, assegurando assim, ao produtor e ao consumidor uma menor probabilidade de falsificação?

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O principal propósito deste trabalho foi investigar a aplicabilidade da composição isotópica de estrôncio, oxigênio e hidrogênio como ferramenta para caracterizar, autenticar e certificar águas envasadas comercializadas no estado do Pará.

2.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS

- ✓ Caracterizar as amostras de águas através das análises dos cátions Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} e Na^+ e dos ânions Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- além dos parâmetros de pH, STD, condutividade e dos elementos Sr, Sb, As, Ba, Pb, Cu, Cd, Cr, Ni, Fe e Zn;
- ✓ Avaliar o comportamento dos cátions, ânions, constituintes menores e traço e da composição isotópica de O, H e Sr ao longo da vida-de-prateleira do produto e a possível influência de embalagens com diferentes materiais;
- ✓ Avaliar o comportamento de todos os parâmetros acima citados, nas diferentes unidades aquíferas, nas diversas localizações geográficas, considerando as variações sazonais de cada região;
- ✓ Comparar as informações obtidas através das análises neste trabalho, com as informações disponíveis nos rótulos dessas garrafas e com as legislações nacionais existentes;
- ✓ Avaliar se a composição isotópica do Sr, H e O pode ser adotada como ferramenta de controle das águas envasadas no que se refere a procedência;
- ✓ Avaliar se as assinaturas isotópicas do Sr, H e O podem ser aplicadas como mais uma alternativa para as empresas certificadoras no sentido de evitar fraudes, ou seja, a falsificação ou adulteração do produto.

3 LOCALIZAÇÃO DAS ÁREAS SELECIONADAS PARA ESTUDO

Para este estudo foram selecionadas oito diferentes marcas de água natural envasadas no Brasil, e uma envasada na Itália (Figura 1), todas comercializadas no mercado paraense. As fontes de águas envasadas no Brasil estão assim distribuídas: três na Região Norte (PV, PSI e PB), duas na Região Nordeste (CH e BA), duas na Região Sudeste (SPL e SPCJ) e uma na Região Sul (PRCL).

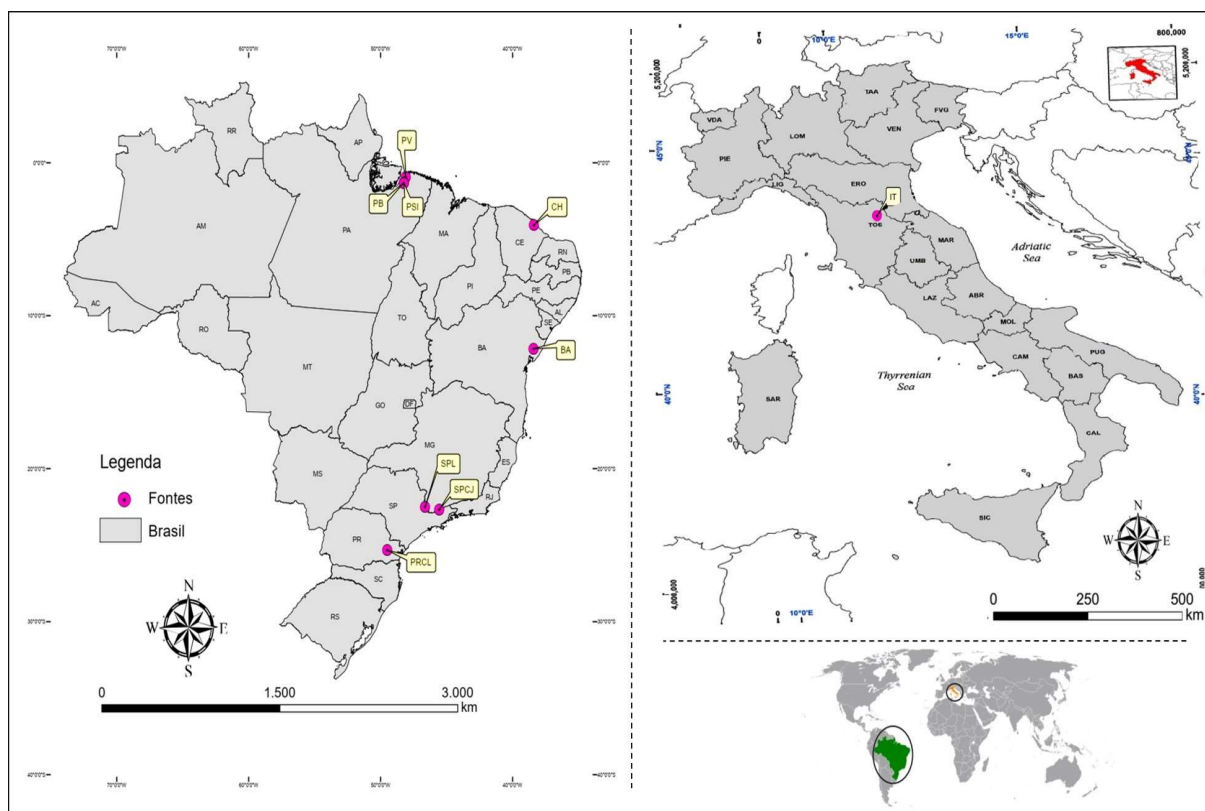


Figura 1 - Mapa com as localizações geográficas das fontes de água situadas no Brasil e na Itália, selecionadas para este estudo. Fontes: Modificado de Ciotoli & Guerra (2016) e Diniz *et al.* (2014).

3.1 REGIÃO NORTE- ESTADO DO PARÁ

3.1.1 Municípios de Benevides e Santa Izabel do Pará

Os dois municípios do estado do Pará estão situados na RMB. Benevides à 34 km e Santa Izabel à 36 km da capital, Belém (Figura 2), com 28 e 24 metros de altitude média respectivamente. Esta região é caracterizada por um clima tropical quente e úmido, topografia plana, baixa altitude e vegetação densa. De acordo com a classificação Koppen-Geiger, o tipo climático dessa região é definido como Af (Dubreuil *et al.* 2018). O regime térmico se caracteriza pela temperatura elevada em todos os períodos, resultando na média anual de 27 °C (Inmet 1990).

A região é chuvosa, com precipitação média anual em torno de 2.657 mm, apresentando período de maior pluviosidade, de dezembro a abril. Novembro se caracteriza como o mês mais seco, e março registra as temperaturas mais baixas e os maiores índices pluviométricos (média de 378 mm).

3.1.2 Município de Vigia

Este município está localizado na mesorregião do nordeste paraense e na microrregião do salgado (Figura 2), à 101 km de Belém (IBGE 1990). A cidade de Vigia está em uma altitude de 6m acima do nível do mar. A região apresenta clima tropical tipo Am, segundo a classificação de Koppen-Geiger, com temperaturas relativamente elevadas, entretanto, sua localização às margens do rio Guajará-Miri é responsável pela suavização do clima.

Quanto ao regime pluviométrico (média anual de 2.632 mm), há uma nítida separação entre o período “chuvoso”, com elevada precipitação nos seis primeiros meses, e “seco” (ou menos chuvoso), correspondente aos seis últimos meses do ano, outubro é o mês mais quente do ano, com temperatura média de 27,8 °C, e da mesma forma que os municípios citados acima, o mês de março registra as temperaturas médias mais baixas do ano (IDESP 1989).

3.1.3 Aspectos Geológicos e Hidrogeológicos das regiões estudadas no Estado do Pará

A região do Estado do Pará onde estão situadas as fontes das águas selecionadas apresenta depósitos sedimentares do Mioceno, preservando abundantes estruturas primárias. Esses depósitos são representados pelas formações litoestratigráficas Pirabas e Barreiras (Figura 2), e ocorrem em diferentes contextos estruturais (Oliveira 2002, Rossetti 2006).

Segundo Rossetti *et al.* (1989), ao longo da evolução miocênica, as Formações Pirabas e Barreiras formaram uma sucessão geneticamente relacionada, ligada ao desenvolvimento de

uma mesma sequência deposicional, resultando na gradação de estratos carbonáticos-siliciclásticos para totalmente siliciclásticos.

A Formação Pirabas, aflora principalmente na região litorânea do nordeste do estado do Pará e, em geral, é constituída por rochas carbonáticas, contendo intercalações secundárias de folhelhos negros a esverdeados e arenitos amarelados (Fernandes 1984, Ferreira 1966, Ferreira 1982, Petri 1957). As fácies carbonáticas mostram ainda, proporções variáveis de grãos siliciclásticos (Rossetti 2006).

De acordo com Rossetti (2006), superposta a formação anteriormente citada, se apresenta o conjunto sedimentar denominado Formação Barreiras, caracterizado genericamente por depósitos siliciclásticos, consistindo em arenitos quartzosos, depósitos heterolíticos, argilitos e, menos comumente, conglomerados de colorações negra, verde oliva, cinza ou, ainda, variegada (i.e., violácea, amarelada a avermelhada).

Observa-se ainda a influência marinha na deposição dos litotipos da Formação Barreiras (Rossetti *et al.* 1989, Rossetti *et al.* 1990), o que reforça a interdigitação desta com a Formação Pirabas (Arai *et al.* 1988, Góes *et al.* 1990).

No trabalho de Rossetti (2001) foram caracterizados ainda depósitos pliocênicos e mais jovens referenciados como Sedimentos Pós-Barreiras. Esta unidade é variável faciologicamente, inclui depósitos eólicos (dunas costeiras), depósitos de cordão litorâneo, planície de maré, canal e mangue. Esta sucessão sedimentar recobre discordantemente o embasamento miocênico, representado pelas formações Pirabas/Barreiras.

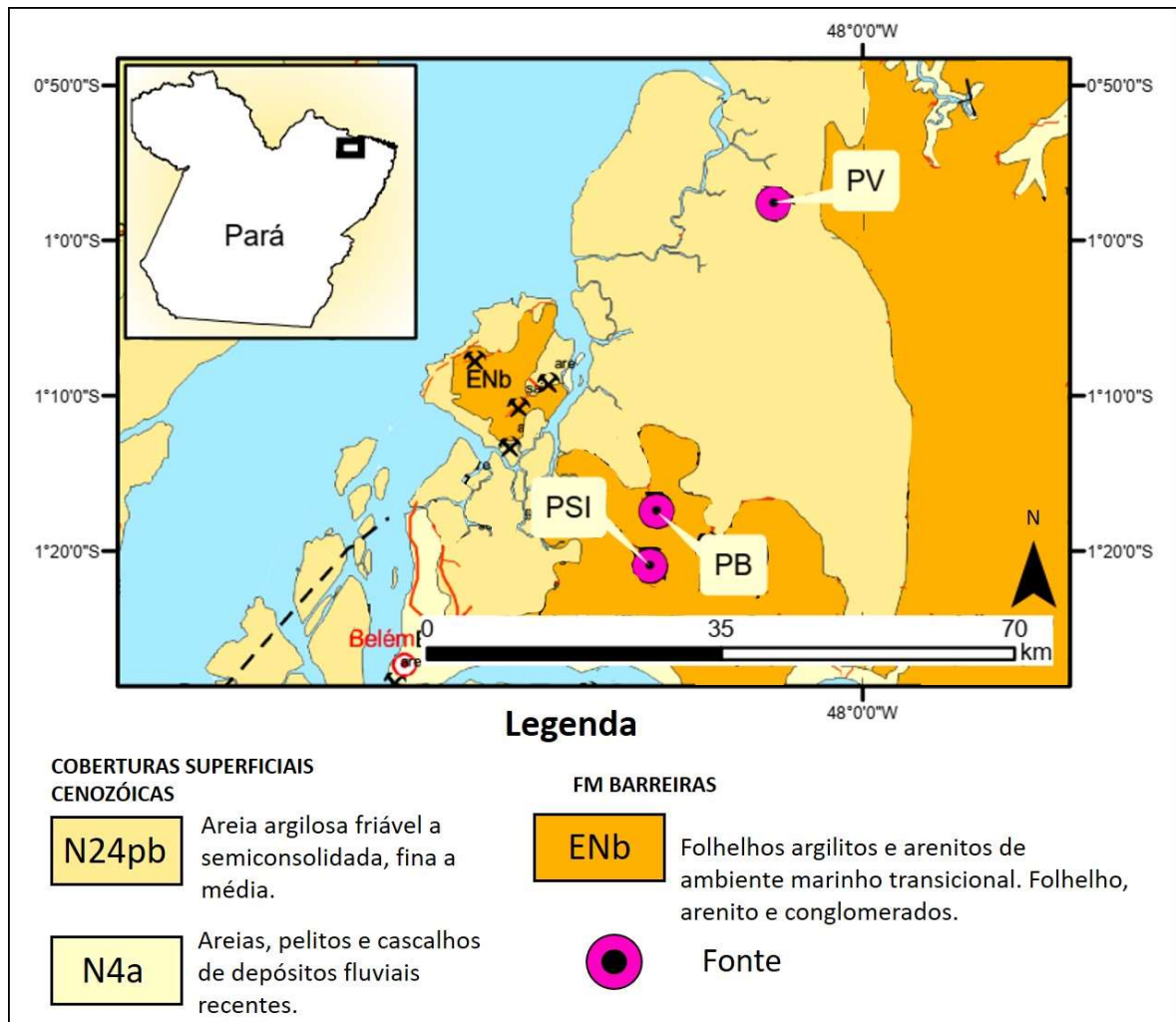


Figura 2 - Recorte da área em estudo do mapa geológico do Estado do Pará, com a localização das fontes das amostras PV (Vigia), PB (Benevides) e PSI (Santa Izabel do Pará). Fonte: Modificado de Vasquez *et al.* (2008).

Na região paraense onde se situam as fontes estudadas as principais unidades aquíferas são conhecidas como sistemas hidrogeológicos Pós-Barreiras, Barreiras e Pirabas (Matta 2002, Oliveira 2002, Paranhos 2010; Sauma Filho 1996). Segundo Oliveira (2002), esses sistemas hidrogeológicos, com espessura em torno de 400 m, se estende por toda a área do nordeste paraense.

As condições hidrogeológicas são fortemente influenciadas pelo contexto litoestrutural, onde ocorre a inter-relação das camadas permeáveis e impermeáveis de várias espessuras, gerando os mais diversos tipos de aquíferos: livres, semi-livres e confinados, formados por porosidade primária e granular. Os aquíferos livres, estão relacionados aos Aluviões e Cobertura Detrítico-Laterítica, enquanto que os semi-livres e confinados estão nos sedimentos das formações Barreiras e Pirabas, respectivamente (Matta 2002, Oliveira 2002). A Figura 3 indica a área de ocorrência dos aquíferos Barreiras e Pirabas (coberturas superficiais cenozóicas).

O sistema Pirabas, com profundidade que varia de 70 a mais que 260 m é composto pelos sedimentos marinhos, fossilíferos da formação homônima, apresentando uma sequência clástica heterogênea e com intercalações cíclicas de espessuras variáveis de argila, arenitos calcíferos ou não, calcários, margas e folhelhos. Esta unidade reúne as melhores condições para o acúmulo de água subterrânea, oferecendo água de boa qualidade na faixa de 180 a 270m de profundidade, com vazão que pode atingir mais de 400 m³/h (Oliveira 2002, Paranhos 2010).

O trabalho de Oliveira (2002), menciona que a camada da Formação Pirabas, entre 100 e 180 m, apresenta menor importância para a captação, pois essa sessão é composta de argila calcífera de cor cinza esverdeada e com interaleitamentos de arenitos médios a finos com arenitos calcíferos ou mesmo calcarenitos e lentes de calcários e folhelhos subordinados.

A unidade aquífera Barreiras, de natureza livre a confinada, com profundidades variando entre 25 a 90 metros e vazões entre 10 e 70 m³/h, é composta por argilas variegadas, arenitos médios e siltes arenosos de composição heterogênea. Este sistema, possui uma certa potencialidade, porém, com grau de vulnerabilidade e com teores de ferro, na maioria das vezes, excessivo, limitando assim a sua utilização para fins nobres (Cabral 2004, Matta 2002, Oliveira 2002).

O Sistema Pós-Barreiras é formado por camadas de rochas argilo-arenosas, inconsolidadas, por vezes recobertas por alúvios e colúvios, existentes desde a superfície até os primeiros 25 metros de profundidade, ele apresenta um fraco potencial hidrogeológico, com recarga direta através da precipitação pluviométrica e grande vulnerabilidade atestada por altos teores de ferro, nitrato e amônia (Cabral 2004, Matta 2002, Oliveira 2002).

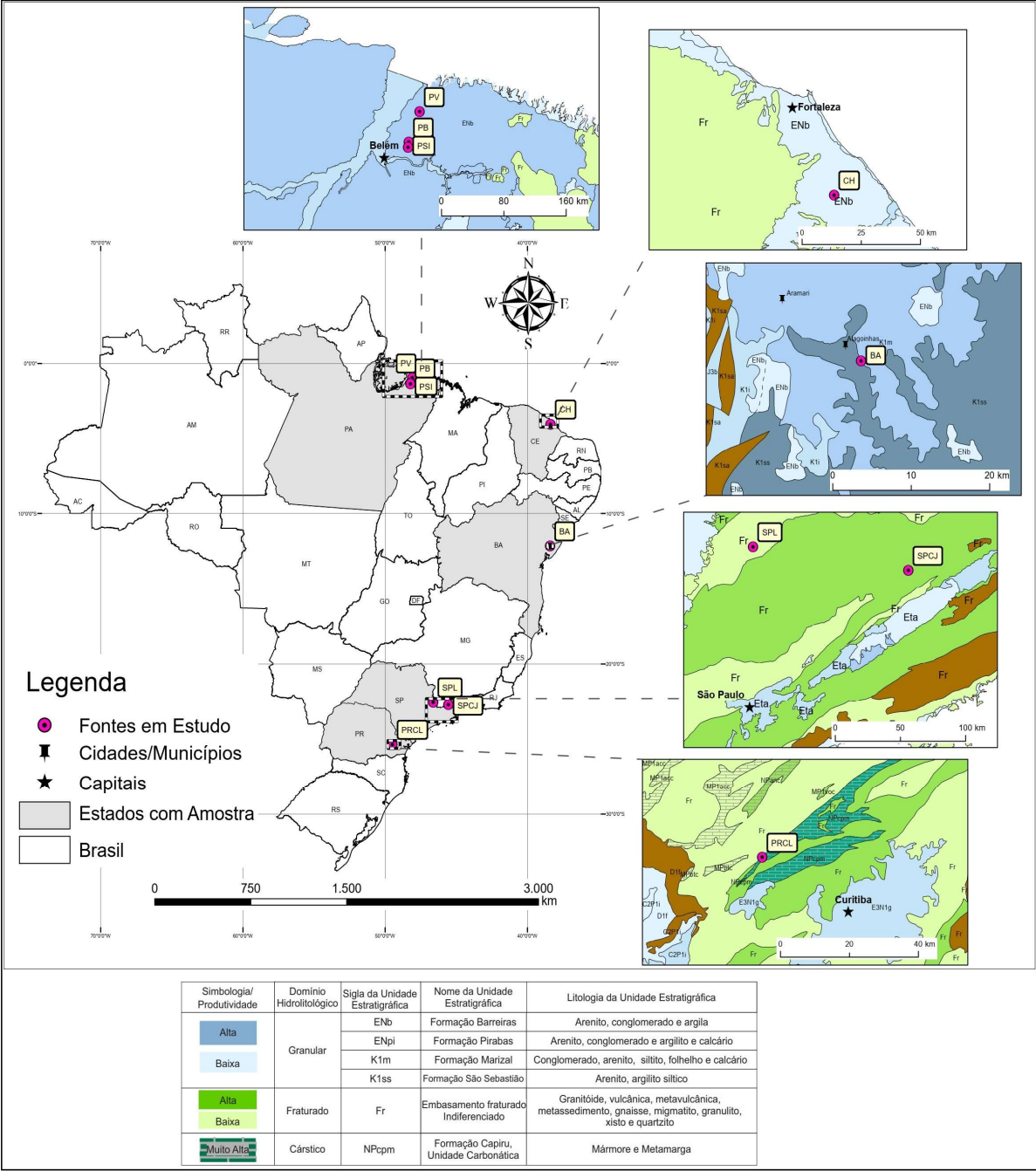


Figura 3 - Mapa hidrogeológico com a localização das fontes de águas envasadas no Brasil selecionadas para este estudo. Fonte: Modificado de Diniz *et al.* (2014).

3.2 REGIÃO NORDESTE

3.2.1 Município de Horizonte- Estado do Ceará

Horizonte é um município do estado do Ceará localizado na microrregião de Pacajus, na Região Metropolitana de Fortaleza. Está à 40,1 km da capital cearense e situado a 71m de altitude. De acordo com Koppen-Geiger o clima é classificado como tropical Aw, com temperatura média anual de 26,6 °C e a pluviometria média de 1600 mm, com chuvas concentradas de janeiro a junho (Climate-data.org 2017, Inmet 1990,).

3.2.2 Aspectos Geológicos e Hidrogeológicos da região estuada no Estado do Ceará

O território cearense foi compartimentado em onze domínios geomorfológicos: Planície Costeira do Ceará; Planícies Aluviais dos rios Jaguaribe e Acaraú; Tabuleiros Costeiros; Chapada do Apodi; Chapada do Araripe; Chapada da Ibiapaba; Depressão Sertaneja I; Depressão Sertaneja II; Depressões em meio à Superfície Sertaneja; Maciços Residuais Cristalinos, sendo este último, subdividido em “serras úmidas” e “serras secas” (Brandão 2014, Ross 1997).

De acordo com Ross (1985 e 1997), o município de Horizonte está situado na unidade geomorfológica denominada de Tabuleiros Costeiros. Esta unidade é formada de relevo tabulares, com extensos topos planos, sobrepostas em rochas sedimentares, geralmente pouco litificadas, predominando processos de pedogênese e formação de solos bem drenados e espessos (Brandão 2014). As unidades geológicas que sustentam os Tabuleiros Costeiros são representadas por rochas da Formação Barreiras (Figura 4) e por arenitos e conglomerados, de idade paleógena, das formações Camocim e Faceira. Portanto, os Tabuleiros Costeiros representam, superfícies deposicionais antigas, exibindo gradientes extremamente suaves em direção à linha de costa (Peulvast et al. 2008).

Segundo Souza *et al.* (2000), este município está localizado em área predominantemente no domínio dos depósitos sedimentares cenozóicos, formados pelas exposições Terciário-Quaternários da Formação Barreiras, e terrenos do embasamento cristalino na porção ocidental.

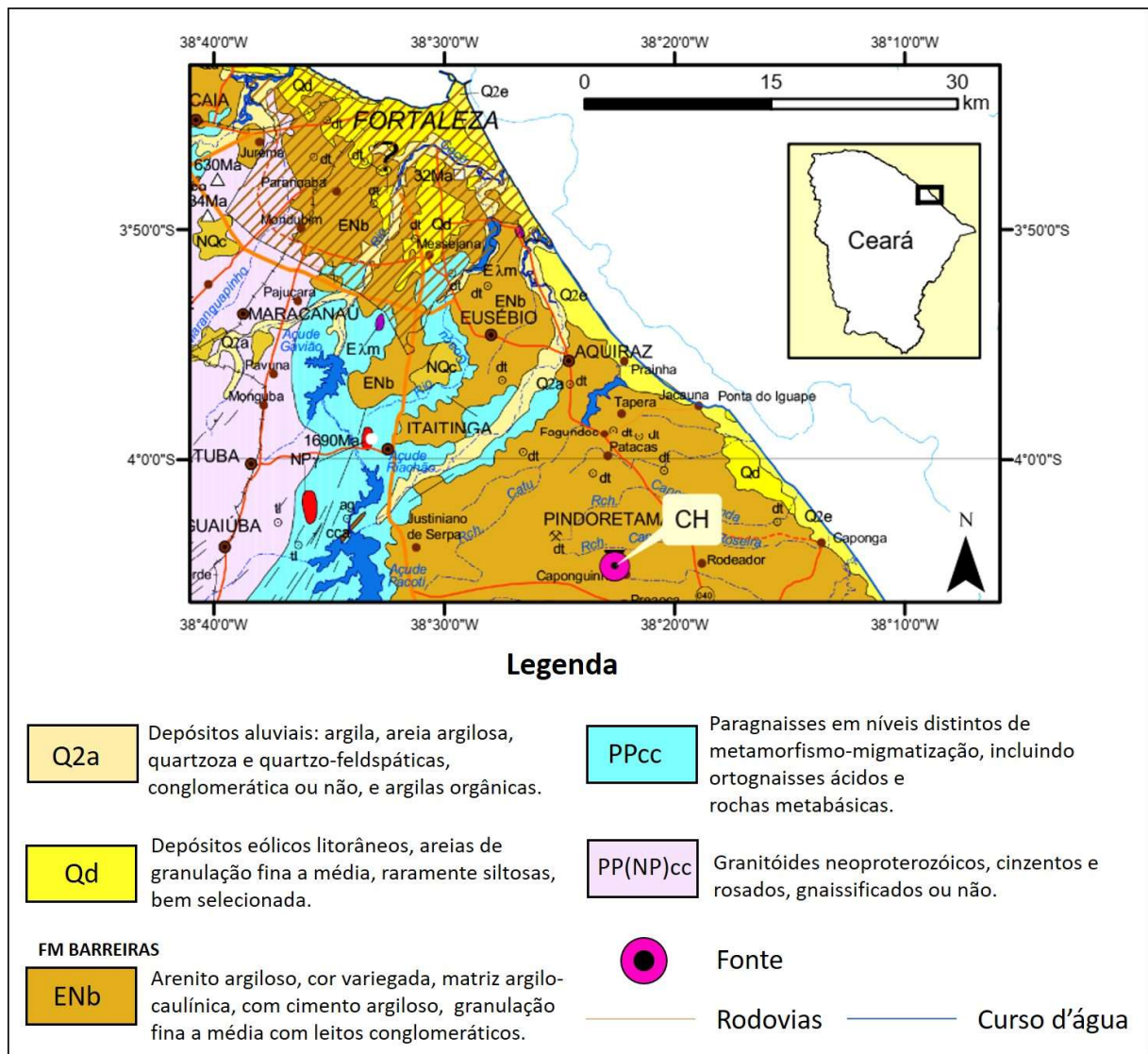


Figura 4 - Recorte da área em estudo do mapa geológico do Estado do Ceará, com a localização da fonte (amostra CH). Fonte: Modificado de Cavalcante *et al.* (2003).

No contexto da Região Metropolitana de Fortaleza predominam as unidades morfoestruturais dos terrenos do embasamento cristalino (domínio dos escudos e dos maciços antigos) e coberturas sedimentares cenozoicas (Brandão 1995). Segundo Souza *et al.* (2009), litologicamente, os terrenos cristalinos, se constituem por rochas dos complexos gnáissico-migmatítico e granítico-migmatítico do Paleoproterozóico. Ressalta-se que uma parte deste compartimento é evidenciada na porção oeste de Horizonte, logo após os tabuleiros pré-litorâneos.

Destaca-se ainda, que as planícies fluviais e os *glacis* de deposição pré-litorâneos da Formação Barreiras, constituem as coberturas sedimentares cenozóicas que ocorrem em Horizonte. A unidade *glacis* pré-litorâneos representa a mais típica superfície de agradação do território cearense, abrangendo *glacis* de deposição que se inicia gradativamente do interior para o litoral, geralmente com altitudes inferiores a 100 metros (Iplance 1989, Souza *et al.* 2000).

Topograficamente, no município em questão, predominam as baixas altitudes, com destaque aos interflúvios tabulares em alguns pontos, considerando que a estrutura geológica influencia diretamente nas características geomorfológicas (Albuquerque 2012).

No município de Horizonte pode-se distinguir três domínios hidrogeológicos distintos: rochas cristalinas, formações sedimentares e depósitos aluvionares (CPRM 1998).

As rochas cristalinas, representam o denominado “aquífero fissural”, de baixo potencial hidrogeológico, onde, quase inexiste uma porosidade primária nesse tipo de rocha, o que condiciona a ocorrência da água subterrânea a uma porosidade secundária representada por fraturas e fendas, traduzindo reservatórios aleatórios, descontínuos e de pequena extensão. Dentro deste contexto, em geral, as vazões produzidas por poços são pequenas e a água, em função da falta de circulação e dos efeitos do clima semi-árido é, na maior parte das vezes, salinizada (CPRM 1998).

O trabalho de Albuquerque *et al.* (2008), assegura que, os recursos hídricos superficiais e subterrâneos são abundantes no município, devido sua constituição litológica ser formada principalmente por sedimentos arenosos e areno-argilosos com boa permoporosidade. Essa característica possibilita a recarga do aquífero mais importante em potencialidade e uso para o estado do Ceará, e, principalmente, para o município de Horizonte, o Aquífero Barreiras (Figura 4).

As rochas sedimentares da Formação Barreiras e coberturas recentes, integram um sistema aquífero livre com águas pouco profundas e reduzida espessura, tornando a exploração mais econômica (CPRM 1998, Souza *et al.* 2000).

3.2.3 Município de Alagoinhas- Estado da Bahia

O município é situado a cerca de 118 km da capital Salvador, possui clima tropical do tipo Af (classificação de Koppen-Geiger), localizado á 151m de altitude, com índices anuais de chuvas em torno de 1.300 mm e temperatura média em torno de 24 °C (Superintendência de Estudos Econômicos e Sociais da Bahia, 1999). O mês de outubro é considerado o mais seco do ano e o mês de maio, o de maior índice pluviométrico.

3.2.4 Aspectos geológicos e hidrogeológicos da região estudada no Estado da Bahia

O município de Alagoinhas pertence ao sistema de bacias cretáceas do leste brasileiro e está inserido na bacia sedimentar do Recôncavo Norte (Ghignone 1979). Sua cobertura sedimentar superficial é composta pelas formações Quaternária, São Sebastião, Marizal e Barreiras.

A Formação Marizal (Cretáceo Inferior), com espessura máxima de 30m e relevo topográfico em forma de tabuleiro, inclui localmente topos de material da Formação Barreiras, ambas sobrepostas à Formação São Sebastião. A Formação Marizal (K1m), recobre em discordância erosiva os arenitos da Formação São Sebastião (K1ss) e é composta por conglomerados, arenitos, siltitos, folhelhos e calcáreos, como representado na Figura 5 (CPRM 2005, Ghignone 1979, Nascimento *et al.* 2006a).

Os sedimentos da Formação Barreiras, com espessura média de 50 m, recobrem as unidades mais antigas e ocorrem sob a forma de extensos tabuleiros ligeiramente inclinados em direção a costa, repousando discordantemente sobre rochas das bacias sedimentares mesozóicas e do embasamento cristalino. Esta formação é composta por areias finas a grossas, argilas cinzas-avermelhadas, roxas e amareladas. Os arenitos de grossa granulação até conglomeráticos, com matriz caulínica, pouco consolidados, pobremente selecionado, cinza-esbranquiçados, amarelados e avermelhados (CPRM 2005 e Ghignone 1979).

O Quaternário é representado por sedimentos inconsolidados de origem eólica e fluvial, abrange os sistemas deposicionais mais recentes (Ghignone 1979). Segundo o mesmo autor, a Formação São Sebastião, com espessura de até 3000 m e idade Cretáceo Inferior, está no topo de preenchimento da sequência da bacia Recôncavo-Tucano, sendo composta de arenitos grossos a finos, amarelo-avermelhados, friáveis, feldspáticos, intercalados com argilas sílticas alternadas.

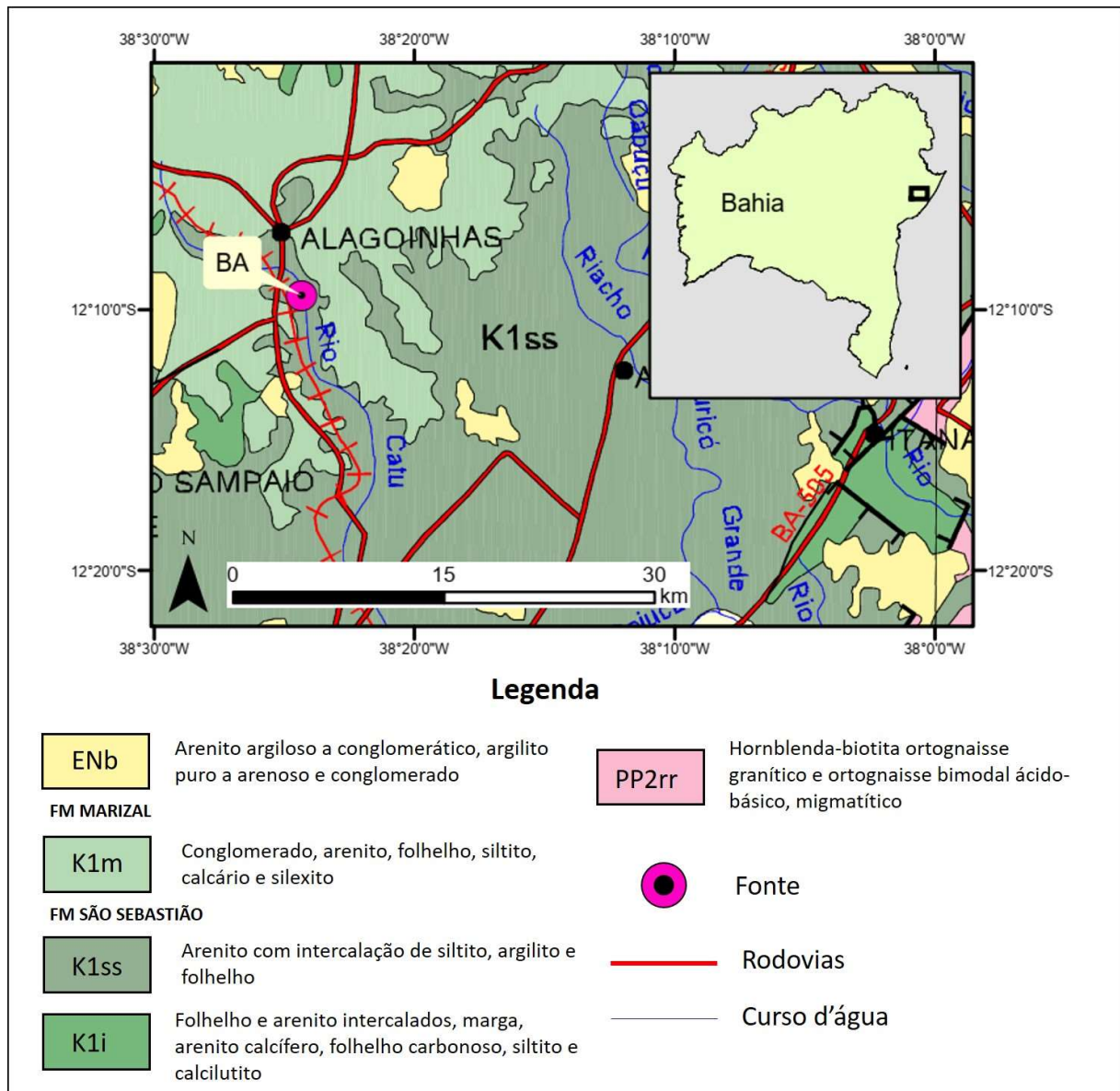


Figura 5 - Recorte da área em estudo do mapa geológico da Bahia, com a localização da fonte (amostra BA). Fonte: Modificado de Souza *et al.* (2003).

De acordo com Nascimento *et al.* (2006a), o ambiente geológico neste município, apresenta um potencial hidrogeológico, tanto em quantidade como em qualidade, caracterizado como um dos melhores do Estado da Bahia, principalmente quando se trata do sistema aquífero constituído pelas Formações Marizal e São Sebastião como demonstra a Figura 3. Alagoinhas possui ainda, um desenvolvido sistema de drenagem superficial, de caráter intermitente em alguns meses do ano, o que proporciona condições privilegiadas para a ocorrência de águas subterrâneas.

O sistema aquífero Marizal-São Sebastião, se apresenta como dois componentes acoplados exibindo um componente livre ou freático, representado pelas coberturas das Formações Marizal e pela parte superior da Formação São Sebastião. Apresenta também, um componente semi-confinado ou artesianos, constituído pelos pacotes de arenitos contidos totalmente na Formação São Sebastião (Lima 1999).

Sem aproveitamento direto na região, a Formação Barreiras exibe um potencial aquífero reduzido quando comparado ao reservatório da Formação São Sebastião, porém, apesar do armazenamento limitado o componente freático apresenta possibilidades aquíferas muito significativas e tem a Formação Marizal controlando a maior parte de sua recarga (Nascimento *et al.* 2006a).

3.3 REGIÃO SUDESTE -ESTADO DE SÃO PAULO

3.3.1 Município de Lindóia

O município de Lindóia está situado no Circuito das Águas Paulista, à 677m de altitude, que está a 164 km distante da capital, São Paulo. O município faz fronteira com os municípios de Águas de Lindóia, Itapira, Socorro e Serra Negra. São extraídos no seu subsolo um volume significativo de água natural de excelente qualidade, representando produção de 40% do volume total consumido no Brasil (SOBRE... 2019).

O clima e a pluviosidade da região, estão relacionados com a altitude e o sistema de relevo controlando a distribuição das chuvas locais e as oscilações da temperatura (IPT 1981).

Apresenta um clima do tipo Cwa, segundo a classificação de Koppen-Geiger, mesotérmico (clima temperado/subtropical) com inverno seco e verão quente, com temperatura média anual variando em torno de 20 °C. A pluviosidade é significativa com média de 1700 mm ao longo do ano (Climate-data.org, 2017).

Janeiro é considerado o mês mais quente do ano com temperatura média de 22.2 °C, porém, é o mês de maior precipitação (média de 266 mm), enquanto que o mês de julho é o

mais seco, registrando médias de 16.0 °C de temperatura, e 27 mm de precipitação (Climate-data.org, 2017).

3.3.2 Município de Campos do Jordão

Campos do Jordão está localizado no interior do estado de São Paulo, à 181 km da capital, mais precisamente na Serra da Mantiqueira, faz parte da recém-criada Região Metropolitana do Vale do Paraíba e Litoral Norte. A cidade está localizada a uma altitude de 1.639 metros, e, considerando a altitude da sede, é o mais alto município brasileiro.

Segundo dados de Miranda *et al.* (2009), o clima de Campos do Jordão se apresenta como do tipo Cwb na classificação climática de Koppen-Geiger, com invernos secos e verões temperados. A temperatura média anual, segundo dados do INMET (1990), se situa em torno de 14 °C, e a precipitação média anual é de aproximadamente 1850 mm, concentrados no período chuvoso de outubro a março. Assim como em Lindóia, janeiro é o mês mais quente e julho o mais seco do ano.

3.3.3 Aspectos geológicos e hidrogeológicos das regiões de estudo no Estado de São Paulo

De acordo com Madrucci *et al.* (2005), Perrotta *et al.* (2005) e Yoshinaga (1990), os municípios citados acima fazem parte de uma região constituída por rochas do embasamento cristalino cuja idade varia do Arqueano ao Proterozóico (Figura 6). As rochas dessa região foram submetidas a uma evolução geológica policíclica, envolvendo metamorfismo, cisalhamento, migmatização e magmatismo. Essa área está inserida regionalmente num domínio de zonas de cisalhamento dúctil a dúctil-rúptil (pré-cambrianas), de direção regional NE-SW. Segundo os mesmos autores, a noroeste desta zona de cisalhamento, no município de Lindóia predominam exposições de rochas pertencentes ao Complexo Andrelândia (Grupo Itapira) com idades que variam do Paleoproterozóico ao Neoproterozóico), representado por gnaisses e migmatitos, às vezes intercalados com xistos, quartzitos e rochas miloníticas e rochas pertencentes ao Complexo Amparo (Arqueano-Paleoproterozóico) predominam na região sudeste desta zona de cisalhamento, representada por gnaiss, migmatitos, quartzito e intercalações de gnaiss e migmatito e de gnaiss e anfibolito.

As rochas dessa região estão intensamente deformadas, apresentando foliação metamórfica, e acentuado bandamento deformacional e composicional. Além disso, é caracterizada por intenso fraturamento resultado das reativações das linhas de fraqueza crustal pré-cambrianas e esforços tectônicos posteriores. Consequentemente, essas rochas possuem alta densidade de superfícies planares que as tornam propícias a infiltração, circulação e armazenamento de água, com potencial para a existência de bons aquíferos subterrâneos, devido a sua constituição em planos de fraqueza e descontinuidades estruturais (CPRM 2002).

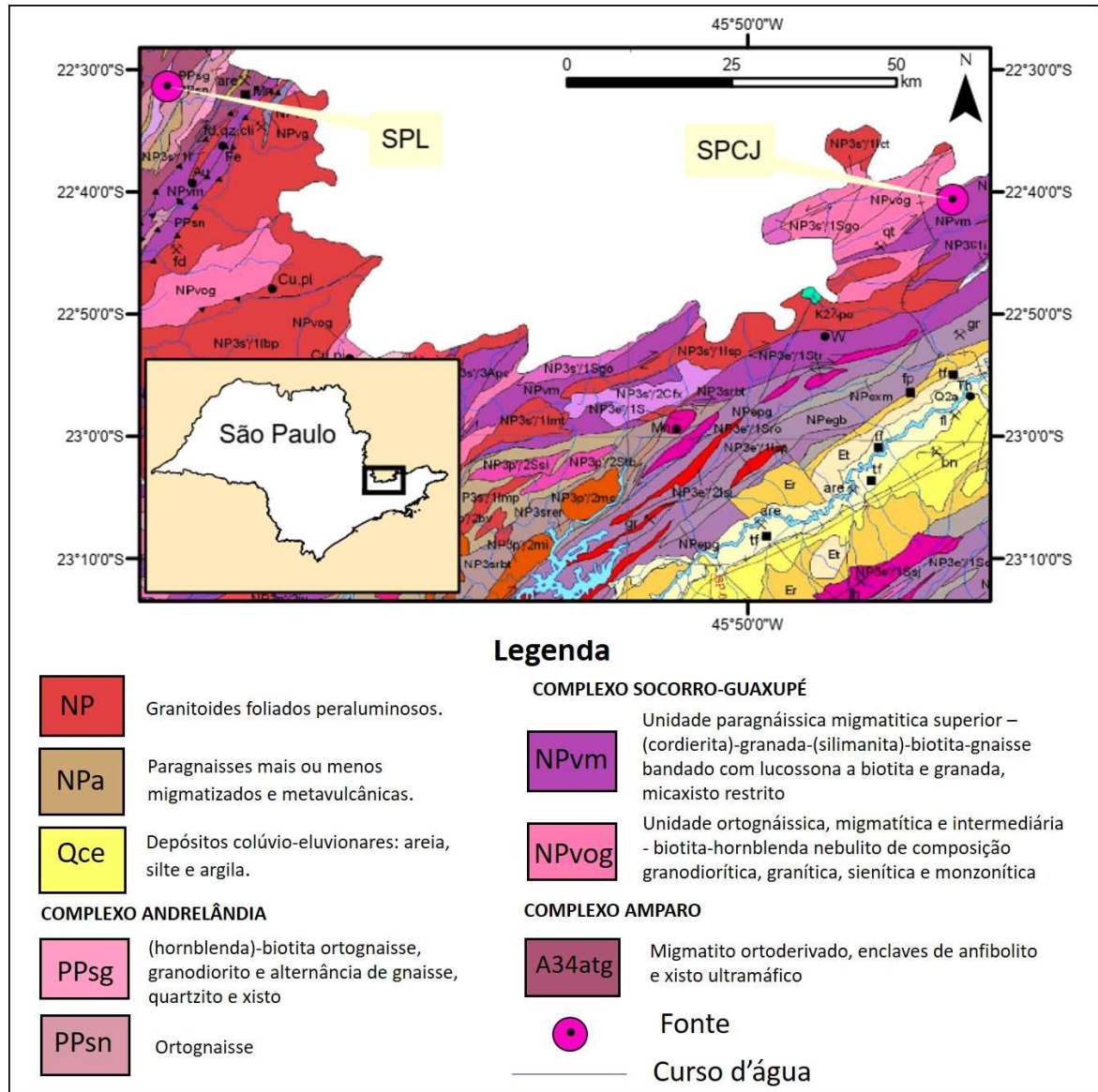


Figura 6 - Recorte da área em estudo do mapa geológico do Estado de São Paulo, com a localização das fontes das amostras SPL (Lindóia) e SPCJ (Campos de Jordão). Fonte: Modificado de Perrotta *et al.* (2005).

Planalto de Campos do Jordão está inserido na Região de Dobramentos Sudeste (Almeida 1976) incluindo rochas geradas no Ciclo Brasileiro (~550 Ma de idade) e, em parte, resultantes do retrabalhamento de rochas mais antigas. No contexto geral essa área se insere no sistema Socorro-Guaxupé (Perrotta *et al.* 2005), os principais litotipos são representados por: gnaisses, granitos, biotita xistos, quartzitos, migmatitos e metassedimentos (Hiruma 1999, Moraes 1998, Perrotta *et al.* 2005). O Planalto acima citado, com mais de 2.000 m de altitude, pertence à Província Geomorfológica do Planalto Atlântico, e se situa na porção sudoeste do bloco principal da Serra da Mantiqueira e, juntamente com o Planalto da Bocaina, compõe os altos blocos de planaltos cristalinos (Ab'Sáber 1956 e Almeida 1964).

No Estado de São Paulo, as unidades aquíferas estão reunidas em dois grandes grupos: os Aquíferos Sedimentares e os Fraturados. O grupo dos Aquíferos Sedimentares são aqueles constituídos por sedimentos depositados pela ação dos rios, vento e mar, onde a água circula pelos poros existentes entre os grãos minerais, enquanto que os aquíferos fraturados são formados por rochas de origem ígnea e metamórfica, destacando-se no estado os Aquíferos Serra Geral e Cristalino (Iritani & Ezaki 2009).

Segundo Iritani & Ezaki (2009), o Aquífero Cristalino é composto por rochas formadas há mais de 550 milhões de anos e aflora na porção leste do território paulista, se estendendo até o litoral, abrangendo a Região Metropolitana de São Paulo e várias cidades, dentre essas, as cidades onde estão localizadas as fontes estudadas, Campos do Jordão e Lindóia. As rochas que compõem o embasamento cristalino, constituem o Aquífero Cristalino, aquífero fraturado e de extensão regional, composto principalmente por rochas como os granitos, gnaisses, quartzitos, etc. (Figura 3).

De acordo com os mesmos autores, a exploração deste aquífero, com comportamento de aquífero livre, estão concentrados nesta parte aflorante, estes poços, em geral, atingem 100 a 150 metros de profundidade, uma vez que a ocorrência de fraturas abertas ao fluxo da água tende, a diminuir em níveis mais profundos, na maioria dos casos.

3.4 REGIÃO SUL- ESTADO DO PARANÁ

3.4.1 Município de Campo Largo

Situado a 32 Km de Curitiba, na região Sudeste do Paraná, Campo Largo possui uma área de 1.249,42 km². O município está localizado na Mesorregião Metropolitana de Curitiba, tendo uma altitude média de 956 m acima do nível do mar.

O clima predominante em Campo Largo é temperado úmido do tipo Cfb (Köppen-Geiger), os verões são frescos com uma temperatura média inferior a 24 °C, esta região está sujeita a precipitações regulares todos os meses do ano, podendo ocorrer geadas (Maack 1981).

A temperatura média se mantém em torno de 16 °C, e a precipitação média anual do município se situa em torno de 1480 mm, com o mês de janeiro assinalando os maiores índices pluviométricos, porém as maiores temperaturas (média de 20,5 °C). Por outro lado, o mês de junho registra as menores temperaturas do ano, com média de 12,6 °C (Características climáticas do mundo, 2017).

3.4.2 Aspectos geológicos e hidrogeológicos da região estudada no Estado do Paraná

Uma grande parte da Mesorregião Metropolitana em estudo, é constituída por rochas que ocorrem nas regiões do Litoral e Primeiro Planalto, no Escudo Paranaense. Essas rochas compõem as serras com as maiores altitudes do Estado e são as mais antigas e resistentes. As rochas ígneas e metamórficas que afloram possuem idades que variam do Arqueano (2,6 bilhões de anos) ao Ordoviciano (450 milhões de anos). Na porção sudeste, próximo ao litoral situam-se as rochas mais antigas, de alto grau metamórfico, os granulitos (Mineropar 2006).

As ocorrências de Campo Largo estão inseridas nos Grupos Setuva e Açungui, caracterizados pela presença de espessos pacotes de rochas metassedimentares (Figura 7), com baixo a médio grau metamórfico, contendo numerosas ocorrências de rochas metabásicas e anfibolitos (Almeida *et al.* 1973, Maniesi & Oliveira 2000, Soares 1987).

O Grupo Açungui (1,0 bilhão de anos), rochas de baixo grau metamórfico ocorrem na porção noroeste do Escudo Paranaense, representados por várias associações contendo metarenitos, metapelitos, metarritmitos, metacalcários e metadolomitos (Mineropar 2006, Paraná 2004, Soares 1987). O Grupo Setuva (1,4 bilhão de anos) é constituído por associações metassedimentares e metavulcano-sedimentares com metarenitos, metapelitos, entre outras (Mineropar 2006, Soares 1987).

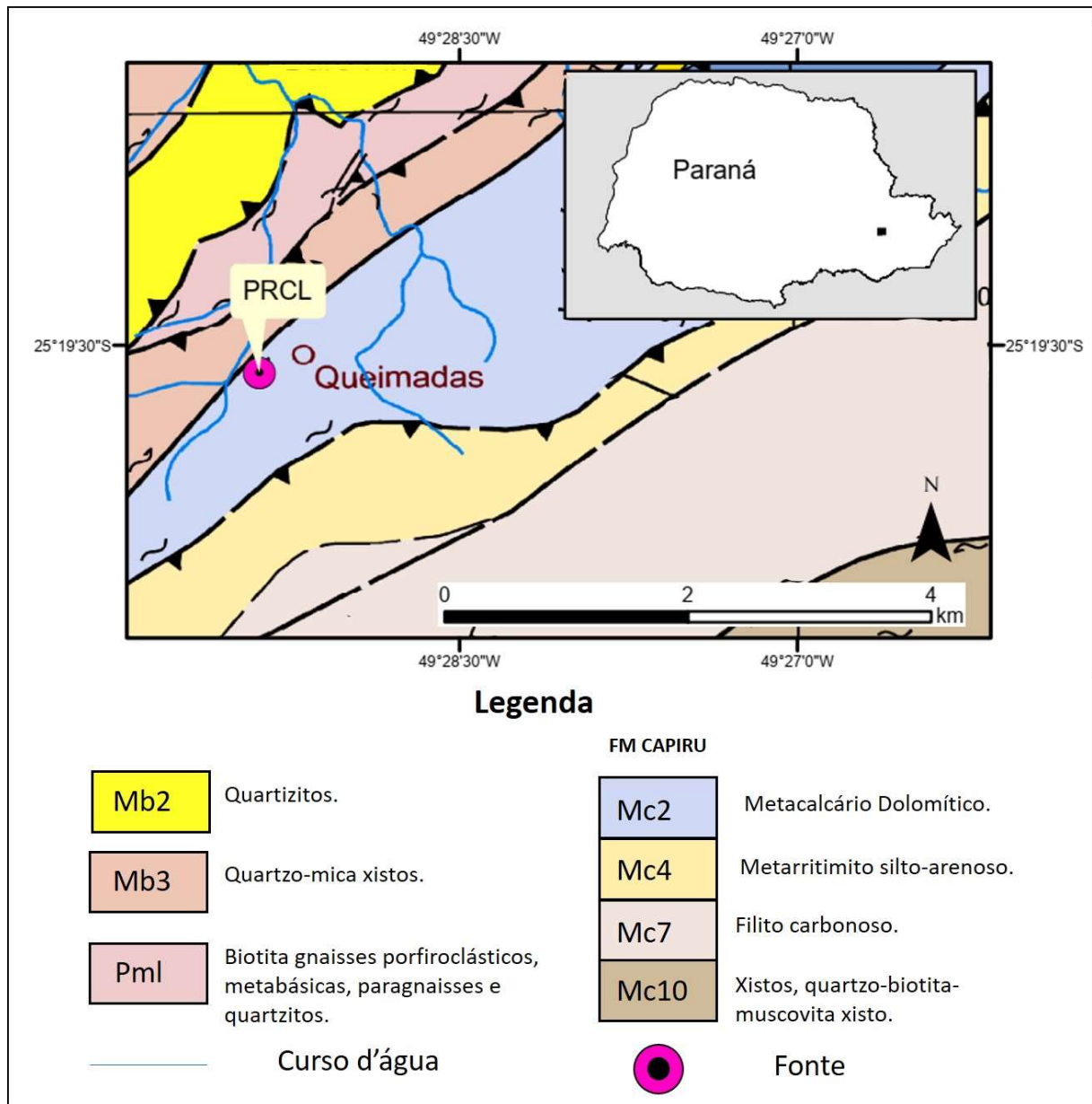


Figura 7 - Recorte da área em estudo do mapa geológico do Estado do Paraná com a localização da fonte (amostra PRCL). Fonte: Modificado de Silva *et al.* (1999).

Os substratos rochosos do município de Campo Largo, rochas metacarbonáticas da Formação Capiru do Grupo Açungui (Figura 3), caracterizam o arcabouço de um aquífero de grande importância tanto em relação ao potencial hídrico subterrâneo quanto à qualidade da água denominado de Aquífero Karst. Possui características de aquífero semi-confinado ou confinado devido à presença de coberturas coluviais e/ou espesso manto de alteração (Instituto das Águas do Paraná 2020, Mendes *et al.* 2002, Mineropar 2006)

Nessas formações, os pacotes carbonáticos permeáveis contrastam com as rochas impermeáveis do embasamento cristalino e diabásios que os envolvem e interceptam respectivamente, o que leva diferenciação no comportamento hídrico deste aquífero (Instituto das Águas do Paraná, 2020).

Esse aquífero desenvolveu-se em metadolomitos com porosidade primária desprezível e processos de carstificação ao longo dos fraturamentos (Bonacin 1996). Nesses fraturamentos, ocorrem a dissolução da massa carbonática, acarretando uma característica peculiar desse aquífero, que é o armazenamento com variação de volume ao longo do tempo e fluxo de água (Instituto das Águas do Paraná, 2020).

O aquífero Karst possui uma produtividade de até dezenas de vezes maior que o aquífero cristalino. Porém, é mais vulnerável ao risco de contaminação através de atividades antrópicas devido a profundidade de entrada de água nos poços ser normalmente muito menor que no aquífero cristalino (Paraná, 2004).

3.5 SCARPERIA-TOSCANA-ITÁLIA

A fonte da amostra IT de água natural, está localizada na Itália, a 3700 metros de altura nas montanhas da Região da Toscana, ao norte da capital Florença, na cidade de Scarperia (Figura 8). O clima é classificado como temperado Cfa de acordo com a Koppen-Geiger.

Em Scarperia existe uma pluviosidade significativa ao longo do ano, com alta pluviosidade mesmo no mês mais seco (julho). Novembro, é o mês com maior precipitação, média de 110 mm. A temperatura média anual é 12,9 °C, e o mês de julho, com temperatura média de 22.8 °C, é considerado o mês mais quente, enquanto o mês de janeiro registra as temperaturas mais baixas do ano (Climate-data.org, 2017).

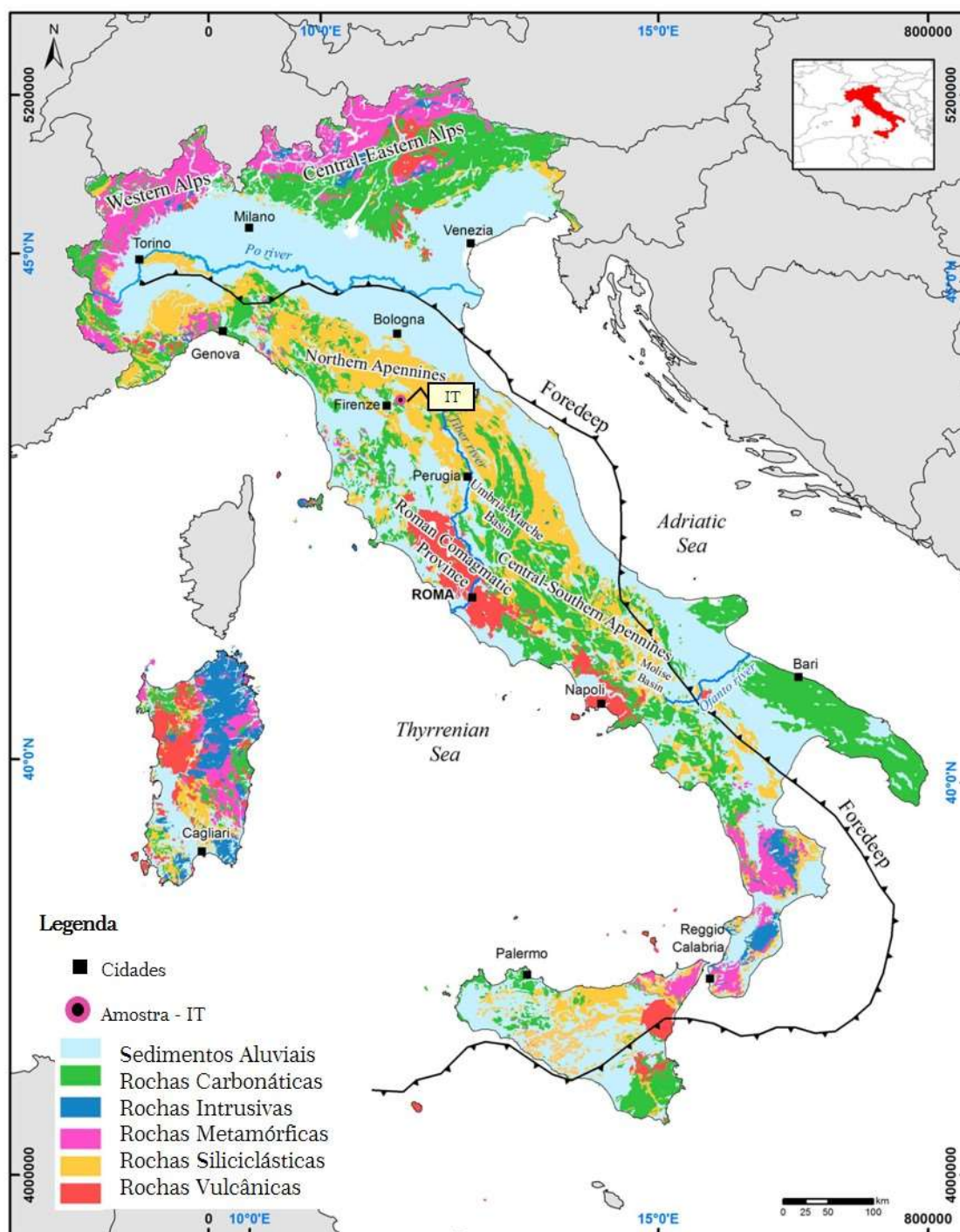


Figura 8 - Mapa geo-litológico simplificado da Itália, com a localização da fonte, na Província de Florença (amostra IT). Modificado do Mapa Litológico da Itália (1:100.000) produzido pelo Serviço Geológico da Itália-Instituto Superior da proteção da pesquisa Ambiental (ISPRA). Embasamento cristalino: metamórfica e rochas intrusivas (Paleozóico-Mesozóico); Plataforma carbonática e formações pelágicas; Depósitos marinhos e continentais: areias, argilas e siltes (Mioceno - Pleistoceno); calcários (Cenozóico); Sequências Flysch, silte e argilas (Mesozóico-Cenozóico); Vulcanitos (Pleistoceno, Neógeno). Fonte: Modificado de Ciotoli & Guerra (2016).

3.5.1 Aspectos geológicos e hidrogeológicos da região estudada na Itália

A porção central da Itália apresenta diferentes unidades/domínios sendo os três principais denominados Liguria, Toscana e Umbria-Marche (Figura 9A). O contexto paleogeográfico desses domínios pode ser interpretado em termos de litologias com diferentes comportamentos hidrogeológicos e hidrodinâmicos, onde os principais aquíferos distintos (sequências de carbonatos e depósitos vulcânicos) são particionados em compartimentos hidrodinâmicos separados por bacias sedimentares. A fonte IT se situa na unidade Liguria constituído por depósitos siliciclásticos que recobrem um embasamento ofiolítico de idade Jurássica. A sucessão siliciclástica é formada por lamitos, depositados entre o Jurássico Médio e o final o Cretáceo Inferior que são sucedidos por uma sequência flysch (lamitos, margas e calcários margosos intercalados por margas, folhelhos, além de calcários e calcarenitos) cuja deposição seguiu até o Oligoceno. Esta sequência flysch é a que apresenta a melhor permeabilidade (Figura 9B). Uma unidade sin-rift constituída por argilas, margas, siltes, areias e cascalhos, incluindo também camadas de arenitos, calcarenitos, calcários e conglomerados, recobre discordantemente a sequência flysch (Carmignani *et al.* 2013, Marroni *et al.* 2001, Gragnanini *et al.* 2015).

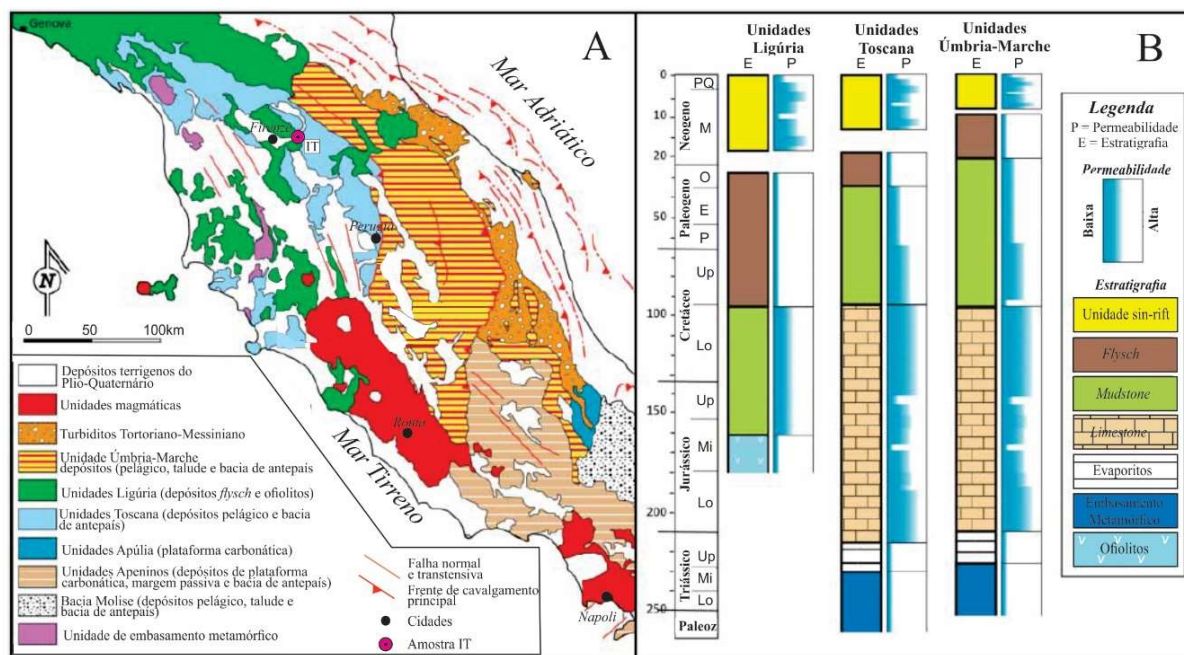


Figura 9 - Mapa geológico da porção central da Itália, com a localização da fonte de estudo IT. (A) Mapa geológico simplificado dos Apeninos centrais, mostrando a distribuição dos principais domínios paleogeográficos (modificado e adaptado de Bigi *et al.* 1990); (B) é uma relação esquemática entre domínios paleogeográficos, composição litológica e de permeabilidade. As dimensões das camadas que ilustram a permeabilidade são expressas em termos cronoestratigráficos e não refletem a espessura dos complexos litológicos. A estratigrafia dos domínios paleogeográficos foi obtida e adaptada de Carmignani *et al.* 1994, Jolivet *et al.* 1998, Brogi e Fabbrin, 2009, Mastrorillo e Petitta 2010, modificado de Gragnanini *et al.* 2015. Fonte: Gragnanini *et al.* 2015, modificado pela autora.

4 LEGISLAÇÃO SOBRE ÁGUA NO BRASIL

Com a denominação de “Código das Águas”, o Decreto nº 24.643, de julho de 1934 (Brasil, 1934), marcou o início da legislação brasileira voltada aos recursos hídricos, autorizando o poder público a controlar e incentivar a exploração industrial das águas, dividindo e definindo-as em: públicas, comuns e particulares.

Por meio do Código de Mineração se regulamentou a extração e o aproveitamento da água mineral. As atividades de pesquisa, captação até o envase são subordinadas à essas legislações. A ANM-DNPM¹ é o órgão fiscalizador, aliado às autoridades sanitárias e administrativas federais, estaduais e municipais como: Ministério da Saúde e as Secretarias de Saúde.

Em 1945, o art. 1º do Decreto-Lei no. 7.841- Código de Águas Minerais (Brasil, 1945), define e abrange o termo “águas minerais” como “aquelas provenientes de fontes naturais ou de fontes artificialmente captadas que possuam composição química ou propriedades físicas ou físico-químicas distintas das águas comuns, com características que lhe confirmam uma ação medicamentosa...”. Este código estabelece características quanto à composição química da água e às condições físico-químicas na fonte o que resulta em diversos tipos de água (Silveira *et al.* 2013). No seu artigo 3º são definidas as “águas potáveis de mesa” como “as águas de composição normal provenientes de fontes naturais ou de fontes artificialmente captadas, que preencham tão somente as condições de potabilidade para a região”.

O Código dispõe também, sobre o processo de solicitação para o aproveitamento dessas águas, definindo as condições para o requerimento e a documentação necessária para qualificá-las, estabelecendo ainda critérios para sua classificação e padrões de qualidade.

A água, devido sua ingestão, é qualificada como um alimento, inobstante a sua menção, legal, administrativa ou política. Com isso, surge a obrigatoriedade de fiscalização sanitária das águas engarrafadas destinadas ao consumo público, para garantir a sua qualidade e também a competência para interdição à exploração dessas águas caso necessário (Silveira *et al.* 2013).

No nosso país, o Ministério da Saúde, é o órgão responsável pelo controle sanitário da qualidade das águas destinadas ao consumo humano, e pela fiscalização, tanto dos equipamentos, quanto da infraestrutura das indústrias de água envasadas. Em setembro de 2005 a RDC nº. 274 (Brasil, 2005), da Anvisa aprovou o “Regulamento Técnico para águas

¹ ANM-DNPM- O Departamento Nacional de Produção Mineral- DNPM foi extinto em 2017, quando foi criada a Agência Nacional de Mineração- ANM, porém, nesse texto ainda se adaptará o termo DNPM.

Envasadas e Gelo”, visando o consumo humano, com o intuito de fixar a identidade e as características mínimas de qualidade que devem obedecer às águas envasadas: mineral natural, natural, adicionada de sais e o gelo.

Esta resolução define “água mineral natural”, como “água obtida diretamente de fontes naturais ou por extração de águas subterrâneas. Ela é caracterizada pelo conteúdo definido e constante de determinados sais minerais, oligoelementos e outros constituintes considerando as flutuações naturais”. Por sua vez, a “água natural” como sendo aquela “obtida diretamente de fontes naturais ou por extração de águas subterrâneas. É caracterizada pelo conteúdo definido e constante de determinados sais minerais, oligoelementos e outros constituintes, em níveis inferiores aos mínimos estabelecidos para água mineral natural. O conteúdo dos constituintes pode ter flutuações naturais”.

Em 2014, através da portaria nº 540 (Brasil, 2014), o Ministério de Minas e Energia, estabeleceu limites mínimos dos elementos dignos de nota, ou seja, aqueles elementos químicos raros presentes na água, para a classificação das águas minerais.

Sendo a água envasada considerada um alimento, Vitali & Quast (2004), definiram o tempo em que o produto pode ser conservado em determinadas condições de temperatura, umidade relativa, luz, etc, sofrendo pequenas, porém, bem estabelecidas alterações que são, até certo ponto, consideradas aceitáveis pelo fabricante, pelo consumidor e pela legislação alimentar vigente como: vida-de-prateleira. Com base nesta informação considerada estratégica, a empresa é capaz de gerenciar melhor a distribuição do produto e informar adequadamente aos consumidores as condições de sua conservação.

Outra definição de vida-de-prateleira, segundo Giménes *et al.* (2012), é o tempo no qual um produto alimentício se mantém seguro, ou seja, quando estocado em condições recomendadas, segue as informações nutricionais, conservando as características sensoriais, químicas e físicas desejadas, fornecidas no rótulo. Vários aspectos como: presença de microrganismos patogênicos e deteriorantes, alterações organolépticas, alterações físico-químicas, perda de valor nutricional e contaminantes da embalagem, podem ser fatores para a não aceitação do alimento (Martins 2009).

5 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

5.1 ISÓTOPOS

Mazor (2004) e Hoefs (2015), definem os isótopos como a variação de um determinado elemento, que difere um do outro pelo número de nêutrons, porém, com o mesmo número de prótons. O termo "isótopos" é derivado do grego (significando lugares iguais) e indica que os isótopos ocupam a mesma posição na tabela periódica. Os isótopos do mesmo elemento químico, tem quase as mesmas propriedades químicas e físicas, porém, devido a pequenas diferenças de massas, a troca isotópica em duas fases ou dois compostos químicos apresenta diferentes taxas de reações e abundâncias (Allègre 2008, Hoefs 2015, Mook 2000).

Os isótopos podem ser divididos em dois tipos fundamentais, estáveis e instáveis (radioativos). Hoefs (2015) afirmou que, cerca de 300 isótopos estáveis e mais de 1200 instáveis foram descobertos até agora. O decaimento de átomos instáveis e a emissão de partículas nucleares e radioativas, constituem o fenômeno da radioatividade. Essa descoberta, próximo ao final do século XIX foi um marco na história da física, aumentando a compreensão dos processos geológicos no planeta Terra (Faure & Mensing 2005).

A composição isotópica de um determinado elemento químico é expressa em porcentagem ou mais frequentemente em forma de razão. As razões isotópicas são expressas em termos de números de átomos, por exemplo, para o estudo de variações na composição isotópica do elemento estrôncio, cujo isótopo ^{87}Sr é gerado pelo decaimento radioativo do isótopo ^{87}Rb , é utilizada a relação isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (Allègre 2008).

Segundo Martinelli *et al.* (2009), na década de 1930, com o aprimoramento do espectrômetro de massas, os isótopos estáveis começaram a ser utilizados como traçadores ambientais. Apesar de todos os elementos presentes nos sistemas hidrogeológicos terem uma série de isótopos, apenas alguns tem importância relevante. Os isótopos ambientais são os principais elementos dos sistemas hidrológicos, geológicos e biológicos, tem ocorrência natural e são encontrados em abundância em nosso ambiente (H, C, N, O e S). Os isótopos estáveis são constituintes naturais dos organismos e, ao contrário dos isótopos radioativos não se desintegram e nem são ameaças a saúde humana (Fry 2006). Esses isótopos são abundantes e têm distribuições diferenciadas no planeta Terra, por exemplo, para cada elemento tais como hidrogênio (H), carbono (C), nitrogênio (N), oxigênio (O) e enxofre (S), os isótopos estáveis mais "leves" representam mais de 95% em abundância. Assim, os isótopos estáveis desses elementos podem funcionar como rastreadores de água e nutrientes. Por serem considerados

elementos leves, são grandes as diferenças de massa relativas entre seus isótopos, resultando em fracionamentos mensuráveis durante as reações físicas e químicas (Clark & Fritz 1997).

As interpretações das alterações dos valores das razões isotópicas de determinados elementos químicos, se tornou uma fonte de informação poderosa em todos os ramos das ciências da terra (Faure & Mensing 2005). De acordo com as informações de Clark & Fritz (1997), ultimamente, os isótopos ambientais estão sendo empregados não apenas para rastrear a origem das fontes das águas subterrâneas, mas também processos de recarga, processos subsuperficiais, reações geoquímicas e taxas de reação. Devido ao reconhecimento cada vez maior da importância nos estudos de ciclos biogeoquímicos e na relação água-atmosfera, estão surgindo novas aplicações de estudos isotópicos em hidrogeologia. A base do emprego de isótopos estáveis em estudos ambientais, se fundamenta no fato de que, conforme a movimentação do elemento químico através dos diversos compartimentos de um ecossistema, a composição isotópica varia de uma forma previsível (Martinelli *et al.* 2009).

De acordo com Mook (2000), o estudo das águas subterrâneas, através dos isótopos ambientais, disponibiliza recursos únicos e informações complementares acerca da origem e do movimento dessas águas e dos elementos dissolvidos nela contido. Ademais, possibilita a avaliação quantitativa da mistura e de processos físicos como a evaporação a alteração isotópica em sistemas geotérmicos. Pode-se avaliar ainda, as interações água-rocha, onde a ocorrência é determinante para entender quais isótopos atuam, ou não como traçadores conservativos.

5.1.1 Isótopos estáveis de O e H

O hidrogênio e o Oxigênio participam de praticamente todos os processos geoquímicos e biogeoquímicos que ocorrem na Terra (Faure & Mensing 2005, Gat 2010). O hidrogênio ($Z=1$) tem dois isótopos estáveis ^1H e ^2H (deutério ou D), enquanto que o oxigênio ($Z=8$) tem três isótopos estáveis ^{16}O , ^{17}O e ^{18}O (Faure & Mensing 2005, Mazor 2004). Os isótopos ^1H e o ^{16}O são mais abundantes (99,985% e 99,762% respectivamente) e a massa do isótopo mais pesado difere bastante da massa do isótopo mais leve. Por exemplo, o ^2H é mais pesado 99,8% do que o ^1H , por sua vez, o ^{18}O é mais pesado 12,5% que o ^{16}O (Faure & Mensing 2005).

De acordo com Hoefs (2015), a geoquímica isotópica do hidrogênio é particularmente destacada, por duas razões: (1) O hidrogênio está presente em diferentes estados de oxidação, em todos os ambientes terrestres, até mesmo nas grandes profundezas da Terra, conseqüentemente, é de se esperar que o hidrogênio, direta ou indiretamente, desempenhe um papel importante em uma grande variedade de processos geológicos naturais; (2) O hidrogênio e o deutério apresentam a maior diferença de massa comparativamente aos demais isótopos

estáveis, devido esse fato, o hidrogênio exibe as maiores variações nas razões de isótopos estáveis dentre todos os elementos.

Hoefs (2015) se refere ao oxigênio como o elemento mais abundante na Terra, que se apresenta em compostos gasosos, líquidos e sólidos, permanecendo, na maioria das vezes, estáveis em grandes intervalos de temperatura, tornando o oxigênio um dos elementos mais interessantes da geoquímica isotópica.

A razão dos isótopos estáveis é universalmente expressa pela abundância do isótopo mais pesado dividido pela abundância do isótopo mais leve (Clark & Fritz 1997, Faure & Mensing 2005). Para o oxigênio, por exemplo, a razão do $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ de aproximadamente 0,00204% é obtida dividindo a abundância do ^{18}O (0,204%) pela abundância do ^{16}O (99,796%) na crosta terrestre (Clark & Fritz 1997).

Os isótopos radioativos de oxigênio ^{14}O , ^{15}O , ^{19}O e ^{20}O têm meia-vidas de apenas segundos e, portanto, são de curta duração para ter qualquer significado no estudo do ciclo hidrológico. Com o aprimoramento das técnicas analíticas, o isótopo de oxigênio ^{17}O (abundância média são 0,0379%) começou a ser aplicado em pesquisas hidrológicas por meio da razão $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ (Hoef 2015 e Gat 2010).

A existência de dois isótopos estáveis de hidrogênio e três de oxigênio, torna plausível as nove diferentes variedades isotópicas da molécula da água (Faure & Mensing 2005, Gat 2010, Mazor 2004), variando os valores das massas entre 18, na molécula mais leve ($^1\text{H}_2^{16}\text{O}$), para 22 na mais pesada ($^2\text{H}_2^{18}\text{O}$) (Gat 2010 e Mazor 2004). As combinações mais comuns e de maior interesse para os hidroquímicos são: $^1\text{H}_2^{16}\text{O}$ (comum), $^1\text{HD}^{16}\text{O}$ (rara) e $^1\text{H}_2^{18}\text{O}$ (rara) (Mazor 2004).

5.1.1.1 Notação e padrões

De acordo com os estudos de Clark & Fritz (1997), a padronização de medidas interlaboratoriais, através das comparações de um determinado conjunto de dados, é o princípio básico para o estudo da geoquímica de isótopos ambientais. Materiais de referências ou padrões adequados de isótopos com reconhecimento internacional, vem sendo estabelecidos ao longo das últimas décadas. Craig (1961) difundiu o SMOW como padrão para medições de ^{18}O e ^2H em águas (Clark & Fritz 1997, Faure & Mensing 2005, Mazor 2004).

O padrão SMOW de Craig, nunca existiu de fato, foi uma água hipoteticamente calibrada para o conteúdo isotópico de NBS-1 utilizando uma amostra de água do rio Potomac e catalogada pelo NBS. Considerando que os oceanos são a base do ciclo meteorológico, SMOW forneceu uma referência apropriada para as águas meteóricas. Em seguida, a IAEA

estabeleceu o material de referência identificado como VSMOW, que foi desenvolvido através de uma água padrão originada da destilação da água do mar modificada para se aproximar da composição isotópica do SMOW (Clark & Fritz 1997).

Segundo Clark & Fritz (1997), o material de referência VSMOW, para análises de ^{18}O e ^2H em águas, vem sendo internacionalmente aceito por quase três décadas. Através das medidas da abundância absoluta, registrou-se em médias 5‰ de enriquecimento de ^{18}O e, 14‰ de empobrecimento de ^2H em relação ao SMOW. No entanto, a comparação dos conjuntos de dados referenciados pelo SMOW com os conjuntos de dados VSMOW, revela que isso não corresponde à realidade, pelo contrário, essa diferença reflete a incerteza das medidas de abundância absoluta. Atualmente, o padrão de referência utilizado e aceitável é o VSMOW.

O conhecimento da notação δ (delta) é de fundamental importância para as análises de isótopos estáveis, no entanto, para se chegar ao valor de δ é necessário conhecer o valor de R (razão isotópica) e F (fração dos isótopos), sendo o R determinado através da equação 1.

$$R = {}^P\text{F} / {}^L\text{F} \quad (1)$$

Onde, R representa a razão entre os isótopos pesado e leve, por exemplo, $^{18}\text{O} / ^{16}\text{O}$; e F representa a fração do isótopo pesado (${}^P\text{F}$) ou leve (${}^L\text{F}$).

Tendo o conhecimento das razões isotópicas (R), pode-se então determinar o valor de delta (δ) com base nas seguintes equações:

$$\delta \text{‰} = [(R_{\text{amostra}} - R_{\text{padrão}}) / R_{\text{padrão}}] * 1000 \quad (2)$$

ou

$$\delta \text{‰} = [(R_{\text{amostra}} / R_{\text{padrão}}) - 1] * 1000 \quad (3)$$

Onde, $\delta \text{‰}$ mede a diferença entre a razão isotópica de um elemento em uma amostra qualquer e a razão isotópica do mesmo elemento em um padrão de referência internacional, sendo o resultado multiplicado por 1000.

A Tabela 1 apresenta notações e padrões aplicados aos isótopos estáveis de hidrogênio e oxigênio.

Tabela 1- Notações e padrões de isótopos estáveis

Elemento	Notação	Razão	Padrão	Tipo de padrão
Hidrogênio	δD	D/H	VSMOW	Água do mar
Oxigênio	$\delta^{18}O$	$^{18}O/^{16}O$	VSMOW	Água do mar
			VPDB	Calcita

Notas: VSMOW - Vienna Standard Mean Ocean Water; VPDB – Vienna Pee Dee Belemite

Fonte: Adaptado de Clark & Fritz (1997) e Hoefs (2009).

Faure & Mensing (2005) observaram que, o uso de padrões reduz erros sistemáticos nas medidas feitas em diferentes espectrômetros de massa. A composição isotópica da água, é expressa em partes por mil (‰) do padrão VSMOW. Estes desvios são descritos como δD para a razão D/H e $\delta^{18}O$ para a razão $^{18}O/^{16}O$ (Mazor 2004). O parâmetro δ pode ser positivo, negativo ou zero. A razão isotópica do oxigênio na amostra é sempre expressa em termos de enriquecimento ou empobrecimento do isótopo pesado ^{18}O em relação ao padrão VSMOW (Faure & Mensing 2005). Água com menos deutério que o padrão VSMOW tem δD negativo, água com mais deutério que o VSMOW tem δD positivo, o mesmo ocorre com o $\delta^{18}O$ (Mazor 2004).

5.1.1.2 Fracionamento isotópico

O fracionamento de isótopos estáveis corresponde ao processo de separação entre duas substâncias ou entre duas fases da mesma substância com diferentes razões isotópicas, ao passar por processos naturais ou artificiais (Clark & Fritz 1997, Hoefs 2015, Martinelli *et al.* 2009, Rodrigues & Fauth 2013). Esse fracionamento pode se associar ao efeito termodinâmico (equilíbrio) ou cinético (não equilíbrio) (Martinelli *et al.* 2009 e Hoefs 2015) ou ainda por difusão molecular. (Clark & Fritz 1997).

Um exemplo, em termos ambientais, de efeito termodinâmico, é a troca de CO_2 atmosférico e HCO_3^- dos oceanos, este equilíbrio varia de acordo com a temperatura (Martinelli *et al.* 2009, Gat 2010 e Hoefs 2015). Por sua vez, os efeitos cinéticos estão associados, geralmente, a processos incompletos e unidirecionais (Martinelli *et al.* 2009). Vários processos diferentes podem dar origem a estes efeitos, como: difusão, evaporação e reações biológicas (Criss 1999 e Hoefs 2015).

De acordo com Faure & Mensing (2005), quando uma substância como a água, no estado líquido sob condições de equilíbrio e temperatura constante, se submete a mudança através da evaporação, para o estado de vapor, as razões D/H e $^{18}O/^{16}O$ do vapor diferem das razões da água líquida remanescente. Esse fenômeno, descrito por Mazor (2004), como um

processo físico no qual moléculas de água carregadas de energia se movem da fase aquosa para a fase de vapor, evidência que o fracionamento dos isótopos ocorre durante a evaporação de água líquida para formar vapor d'água.

Devido a variação na pressão de vapor moléculas de água isotopicamente leves evaporam-se mais eficientemente do que as pesadas, como resultado, um fracionamento isotópico ocorre na evaporação parcial da água, o vapor é relativamente enriquecido em moléculas de água leve, refletidas em valores negativos de δD e de $\delta^{18}O$. Em contraste, a fase de água residual torna-se relativamente enriquecida nos isótopos pesados, refletidos em valores positivos de δD e de $\delta^{18}O$ (Faure & Mensing 2005 e Mazor 2004).

Por outro lado, Faure & Mensing, (2005) e Mazor (2004) descrevem que, as moléculas pesadas do vapor d'água condensam preferencialmente em relação as moléculas leves. Sendo assim, durante a formação das nuvens, o vapor d'água é empobrecido em D e ^{18}O com relação a água do mar e a condensação líquida (precipitação) que forma desse vapor é enriquecida em D e ^{18}O em relação ao vapor residual da nuvem, que fica empobrecido em D e ^{18}O .

A diferença de massas da molécula de água que ocorre durante a evaporação e durante a condensação do vapor para formação de água líquida, é a base do fracionamento dos isótopos de H e O nessa molécula (Faure & Mensing 2005). A água residual da evaporação, marcada por valores positivos de δD e $\delta^{18}O$, permite traçar a mistura de salmoura de evaporação com água natural local (Mazor 2004). A Figura 10 demonstra o fracionamento isotópico durante um processo de evaporação, bem como no ciclo hidrológico de forma geral.

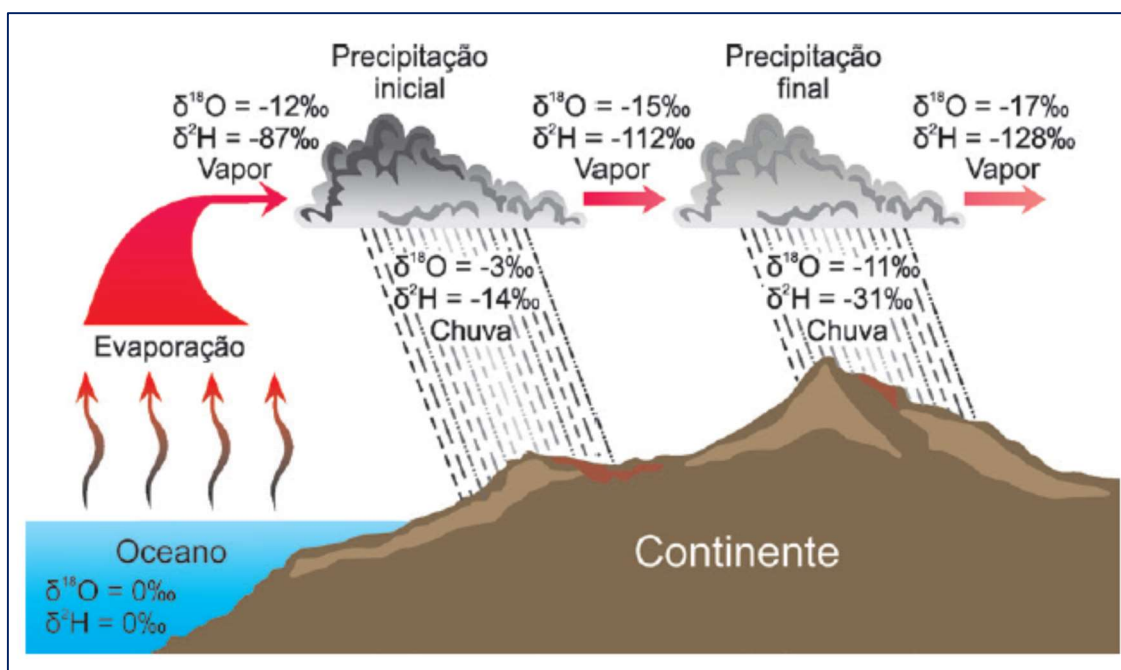


Figura 10 - Esquema ilustrando o processo de fracionamento cinético, e o aumento do fracionamento de isótopos de ^{18}O e D na precipitação, à medida que ela avança no continente. Fonte: Baseado em Hoefs (1997) e modificado de Barbosa *et al.* (2018).

5.1.1.3 Aplicações e estudos de isótopos estáveis de ^{18}O e D

Os isótopos estáveis de oxigênio e hidrogênio possuem um amplo campo de aplicação em estudos de águas subterrâneas, como por exemplo, traçar a origem e designar o tipo de recarga das águas subterrâneas, determinar e diferenciar, águas antigas das jovens, e águas de precipitação de subterrâneas (Alemayehu *et al.* 2011, Hosono *et al.* 2011, Millot *et al.* 2011).

Hoefs (2015) destaca que a aplicação de isótopos estáveis para estudos de águas subterrâneas tem como base o fato de que, em ambientes de baixas temperatura onde existe uma baixa interação rocha-água em relação a cinética das reações de troca isotópicas entre os minerais e a água, a composição isotópica da água praticamente não se altera.

Considerando os estudos envolvendo o ciclo hidrológico, os isótopos de oxigênio e hidrogênio se tornaram de fundamental importância pois, tem a capacidade de identificar atividades antrópicas e processos geogênicos que modificam a composição isotópica da água (Négrel *et al.* 2017). Nessa vertente, se constata a aplicação desses isótopos em investigações hidrológica (Boschetti 2013 e Liu *et al.* 2014), e hidrogeológicas (Martins 2008 e Pacheco 2012) entre outras.

Esta ferramenta vem sendo utilizada para determinar e investigar a origem de alimentos como, vinho, leite, manteiga, queijo, suco de frutas e arroz (Rossmann *et al.* 2000, Barbaste *et al.* 2002, Kelly *et al.* 2002, Pillonel *et al.* 2004, Crittenden *et al.* 2007). Nessa mesma tendência, considerando que a água mineral engarrafada também é um alimento, diversos estudos utilizaram essas águas para analisar o comportamento do isótopos estáveis com o intuito de traçar o caminho da água subterrânea e processos de misturas, possibilitando assim, a identificação da fonte de envase (Ingraham *et al.* 2004, Bowen *et al.* 2005, Bong *et al.* 2009, Brencic & Vreca 2010, Dotsika *et al.* 2010).

Estes isótopos também são capazes de refletir a variação climática e temporal, que governa o volume de precipitação na área onde se localiza a nascente (Raco *et al.* 2013) possibilitando assim a investigação da assinatura isotópica fiel da água envasada comparando os valores isotópicos (δD e $\delta^{18}\text{O}$) com a estimativa anual da precipitação no local das nascentes (Bowen *et al.* 2005, Dotsika *et al.* 2010, Raco *et al.* 2013).

Os valores de $\delta^{18}\text{O}$ na precipitação natural variam aproximadamente entre +4 a -62‰ enquanto que os valores δD variam entre +40 a -500‰ (Criss 1999). Os valores de δD (‰) e δO (‰), são obtidos pelas equações 4 e 5.

$$\delta D \text{ ‰} = \frac{(D/H) \text{ amostra} - (D/H) \text{ VSMOW} \times 1000}{(D/H) \text{ VSMOW}} \quad (4)$$

$$\delta^{18}O \text{ ‰} = \frac{(^{18}O/^{16}O) \text{ amostra} - (^{18}O/^{16}O) \text{ VSMOW} \times 1000}{(^{18}O/^{16}O) \text{ VSMOW}} \quad (5)$$

5.1.1.4 Reta meteórica global

Craig publicou em 1961 um diagrama δD e $\delta^{18}O$, com base em cerca de 400 amostras de água de rios, lagos e precipitações, de vários países (Figura 11). Esse autor observou excelente correlação para a água da chuva entre as razões D/H e $^{18}O/^{16}O$, o que mostra que existe "coerência" em relacionar o fracionamento isotópico e o ciclo da água (Allègre 2008).

Esta correlação, demonstrada na Figura 11, é descrita na literatura como a "Reta meteórica global (RMG)". O termo "Meteórico" aplica-se a água que faz parte do ciclo meteorológico, e participou de processos como evaporação, condensação e precipitação (Hoefs 2015). Inclui-se nessa definição águas de rios, lagos, escoamento superficial e água subterrânea, entre outras (Gat 2010).

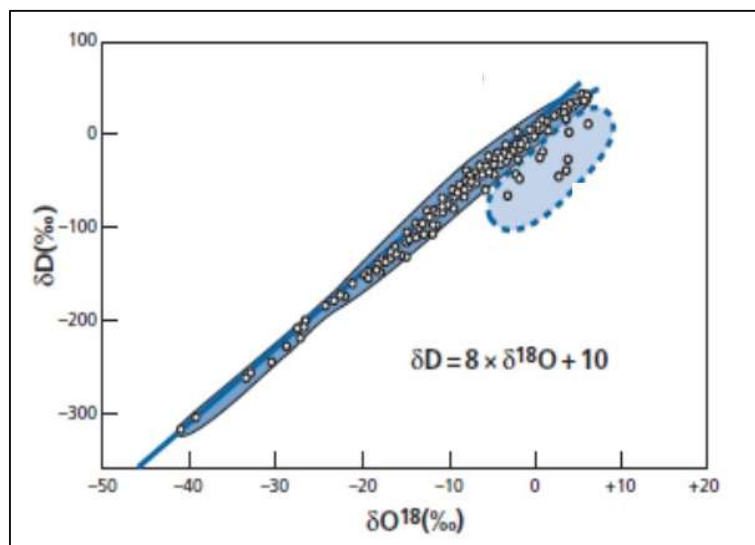


Figura 11 - Reta meteórica global (RMG), correlação de Craig (1961), obtida a partir de dados isotópicos de 400 amostras de rios, lagos e precipitações de várias partes do mundo. Os dados da zona circundada foram obtidos em lagos da África Oriental com evaporação intensiva. Fonte: Modificado de Mazor (2004).

A RMG estabelecida por Craig (1961) foi definida pela equação 6:

$$\delta D = 8 \delta^{18}O + 10 \quad (6)$$

Esta equação descreve a interdependência das razões de isótopos de H e O em águas meteóricas em escala global. Nem o coeficiente numérico 8 nem a constante 10, também chamado de excesso de deutério “d”, são constantes na natureza, ambos podem variar de acordo com as condições de evaporação, transporte de vapor e precipitação e, como resultado, oferecer uma visão dos processos climáticos (Hoefs 2015).

Os dados da Figura 11 situam-se em linha reta, apesar da grande variedade de valores: δD de -300‰ até +50‰, e $\delta^{18}O$ de -42‰ até +6‰. Embora existam algumas variações locais, esta reta pode ser aplicada em quase todo o planeta (Mazor 2004).

De acordo com Mazor (2004), a RMG é adequada como referência, e recomendada para investigação do movimento e rastreamento das origens das águas subterrâneas locais. Portanto, para pesquisas e estudos hidroquímicos, devem ser estabelecidas Retas Meteóricas Locais (RML) a partir de amostras individuais ou médias mensais de precipitação.

A composição isotópica da água subterrânea reflete diretamente ou com algumas modificações a composição isotópica da água da chuva, portanto, é comum traçar dados de água subterrânea em diagramas δD vs $\delta^{18}O$, juntamente com a reta meteórica local da precipitação (Mazor 2004).

Neste estudo, foram aplicadas as equações descritas na Tabela 2 para a confecção das diferentes retas meteóricas locais. A escolha da equação se deu em função da proximidade da localização das fontes das águas envasadas escolhidas para esse estudo.

Tabela 2 - Equações da reta para os locais de estudo.

Local	Equação da reta	Referência
Belém-PA	$\delta D = 7,64 \delta^{18}O + 11,8$	Martinelli <i>et al.</i> 1996
Região Nordeste do Brasil	$\delta D = 6,4 \delta^{18}O + 5,5$	Salati <i>et al.</i> 1980
Lindóia-SP	$\delta D = 7,6 \delta^{18}O + 12,5$	Yoshinaga 1990
Porto Alegre-RS	$\delta D = 7,67 \delta^{18}O + 10,6$	IAEA 2009
Itália	$\delta D = 7,61 \delta^{18}O + 9,21$	Longinelli & Selmo 2003

Alternativamente, foi utilizada como referência a reta de água meteórica Brasileira (equação 7), construída a partir de análises de águas minerais engarrafadas no Brasil (Godoy *et al.* 2012).

$$\delta D = 7,91 \delta^{18}O + 8,64 \quad (7)$$

5.1.2 Isótopos radiogênicos – Estrôncio

Os isótopos radiogênicos são formados a partir do decaimento natural de um elemento radioativo, como exemplo, temos os isótopos radiogênicos: ^{87}Sr , ^{206}Pb , ^{207}Pb e ^{208}Pb . O ^{87}Sr é originado a partir do decaimento radioativo do ^{87}Rb , enquanto que ^{206}Pb e o ^{207}Pb são formados do decaimento do urânio (^{238}U e ^{235}U , respectivamente) e o ^{208}Pb é a partir do decaimento do ^{232}Th (Faure & Mensing, 2005).

Quando o elemento químico (PAI) através da emissão de partículas α (alfa), β (beta) e raios γ (gama) se transformam em um outro elemento químico (FILHO) ocorre a formação dos isótopos radiogênicos (Allègre 2008, Faure & Mensing 2005). A composição isotópica dos elementos é referenciada com base nas razões isotópicas de determinados isótopos, por exemplo, para o estrôncio, a razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ é utilizada internacionalmente.

O estrôncio é um elemento químico pertencente ao grupo dos metais alcalinos terrosos, com peso atômico 87,62 e valência +2 (Capo *et al.* 1998 e Faure & Mensing 2005). Segundo Faure (1986), seu raio iônico (1,13Å) é ligeiramente maior que o do cálcio (0,99Å). Devido suas características, o estrôncio vem sendo amplamente aplicado em estudos geoquímicos e tem sido considerado um elemento de grande interesse ambiental (Reimann & Caritat 1998).

O estrôncio tem quatro isótopos estáveis que ocorrem naturalmente, ^{84}Sr , ^{86}Sr , ^{87}Sr , ^{88}Sr e suas abundâncias isotópicas são respectivamente 0,56%, 9,87%, 7,04% e 82,53% (Faure 1986). A abundância relativa desses isótopos é variável, devido a formação de ^{87}Sr radiogênico proveniente do decaimento natural do ^{87}Rb , sendo assim, a composição isotópica de estrôncio em rocha ou mineral depende da idade e da quantidade de rubídio presente no ambiente (Faure 1986, Faure & Mensing 2005, Hoefs 2015;).

Nas águas naturais o estrôncio apresenta concentrações bem variáveis. Nos oceanos sua concentração média é de $7.700 \mu\text{g L}^{-1}$ (Faure 1986), nos rios da Amazônia a concentração deste elemento em solução situa-se entre 4,3 e $39 \mu\text{g L}^{-1}$ (Allègre *et al.* 1996). Em amostras de água do Rio Mampituba, localizado na região sul do Brasil, as concentrações variaram de 30 até $20.000 \mu\text{g L}^{-1}$ (Soares 2007). A concentração de estrôncio em águas pluviais de Israel situa-se na faixa de 4 a $40 \mu\text{g L}^{-1}$ (Herut *et al.* 1993), enquanto que na China, os estudos de Han *et al.* (2010) mostraram valores menores situados entre 0,88 e $26 \mu\text{g L}^{-1}$. No que diz respeito as águas subterrâneas, a concentração desse elemento variou de 200 a $12.000 \mu\text{g L}^{-1}$ em Barbados (Banner *et al.* 1994), enquanto que as análises realizadas por Oliveira Filho & Galarza Toro (2013) na RMB as médias das concentrações foram de 147 e $854 \mu\text{g L}^{-1}$ respectivamente para os aquíferos Barreiras e Pirabas. Por sua vez, Voerkelius *et al.* (2010) analisando em torno de

650 marcas de águas engarrafadas e comercializadas no continente europeu registrou valores entre $<0,2$ e $22.800 \mu\text{g L}^{-1}$ de Sr.

Devido ao longo tempo de residência de estrôncio na água do mar, da ordem de 5×10^6 anos, quando comparado com o tempo de mistura das águas oceânicas, de cerca de 10^3 anos (Banner 2004), a razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ da água do mar é homogênea, variando entre 0,7091 e 0,7092 (Faure 1986, Hodel *et al.* 1990, Jørgensen & Holm 1994, Woods *et al.* 2000, Négrel & Petelet-Giraud 2005). No entanto, o valor dessa razão é controlado pela entrada relativa de estrôncio dos continentes e atividades hidrotermais. O valor da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ variará com a taxa média de espalhamento do assoalho oceânico, as taxas de erosão e a geometria de placas tectônicas (White 2013).

A razão isotópica de estrôncio nas águas naturais também é variável, pois depende do ambiente geológico onde elas estão interagindo, ou seja, da idade e do valor da razão Rb/Sr das rochas que a água está percolando. Adicionalmente, ela depende também da solubilidade relativa dos diferentes minerais que podem estar em contato com a água (Clark & Fritz 1997, Faure 1986, Faure & Mensing 2005). O material dissolvido dos rios da Amazônia apresenta valores entre de 0,7088 a 0,7332 para a razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (Allègre *et al.* 1996). Na água de chuva esses valores são menores e com pequenas variações (0,707 a 0,709) como mostrado por estudos realizados em Israel e na China (Herut *et al.* 1993, Han & Liu 2006) e no trabalho de Oliveira Filho & Galarza Toro (2013) na RMB (0,705). Por sua vez, investigações realizadas em águas subterrâneas mostraram valores bem mais variáveis da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. No estado de Wisconsin (EUA), por exemplo, situam-se entre 0,7074 e 0,7121 (Bullen *et al.* 1996). No Estado do Pará (Brasil) Bordalo *et al.* (2007) reportaram valores entre 0,7091 a 0,7136, na zona costeira, enquanto que Silva & Galarza Toro (2017) apresentaram valores entre 0,7061 até 0,7239 para os aquíferos de municípios com localização mais continentais. Nas amostras das águas engarrafadas na Europa, Voerkelius *et al.* (2010) identificou resultados entre 0,7035 a 0,7777 desta razão.

Segundo Gosselin *et al.* (2004) os distintos valores da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ das águas subterrâneas são função de uma variedade de fatores que incluem, entre outros, a valor dessa antes da água interagir com a rocha e as diferenças na distribuição e reatividade de minerais longo do caminho do fluxo dessas águas. Assim, o valor da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ representa a mistura da composição isotópica do Sr da água de recarga com a composição isotópica da rocha que a água percola. Banner (2004) acrescentam ainda que a variação na razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ é similar àquela das águas superficiais. O Sr pode ser derivado ainda de fontes antropogênicas,

provenientes de emissões industriais, agricultura, combustíveis fósseis e fertilizantes (Négrel & Roy, 1998).

5.1.2.1 Aplicações e estudos de isótopos de Sr

Durantes os processos bioquímicos e geológicos que ocorrem na natureza, a razão isotópica de estrôncio não é afetada por fracionamento isotópico, em vez disso, conforme o elemento vai sendo removido, seja por precipitação ou troca catiônica no meio aquoso, essa razão permanece inalterada (Frost & Toner 2004). Esta propriedade torna a razão isotópica de estrôncio uma ferramenta segura para a sua utilização de diferentes formas, rastrear as diferentes origens desse elemento, avaliar a mistura de águas subterrâneas e ainda para investigar o estado de equilíbrio isotópico entre as águas subterrâneas e os minerais de rochas que contêm estrôncio (Mook 2000).

Nas últimas décadas, estudos empregando isótopos de estrôncio em água evidenciaram a aplicação desse elemento como indicador ou traçador das interações rocha-água e misturas de águas (Bullen *et al.* 1996, Capo *et al.* 1998, Frost & Toner 2004, Gosselin *et al.* 2004, Bordalo *et al.* 2007, Maldaner 2010).

Com o objetivo de investigar os mecanismos que resultam no aumento da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ nas águas de diferentes rios, Palmer & Edmond (1992) analisaram a composição isotópica do Sr em diversas bacias de drenagem. Investigando a intrusão marinha na costa da Dinamarca, Jørgensen *et al.* (2008) destacaram valores da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ em aquíferos não confinados que representam mistura de água doce com a água do mar. A composição isotópica do estrôncio nas águas subterrâneas da Guiana Francesa foi determinada por Négrel & Petelet-Giraud (2010) como um indicador de sua origem e inter-relações com as rochas.

Atualmente o uso deste isótopo vem sendo aplicado também na identificação da origem geográfica de águas envasadas (Montgomery *et al.* 2006, Voerkelius *et al.* 2010, Kim *et al.* 2013). O valor da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ dessas águas mostra uma ampla correlação com as rochas dos aquíferos, onde as rochas mais antigas apresentaram assinatura isotópica mais radiogênica do que as mais jovens (Montgomery *et al.* 2006).

Estes trabalhos demonstram que a composição isotópica do estrôncio nas águas superficiais e subterrâneas pode indicar a procedência da água, bem como, torna possível a identificação de contribuições não geogênicas de estrôncio.

O emprego desses isótopos no Brasil ainda é escasso, porém, alguns trabalhos podem ser citados. Martins (2008) e Maldaner (2010) realizaram estudos, utilizando isótopo de

estrôncio como traçador da recarga e contaminação de aquíferos na região metropolitana de São Paulo e na cidade de Urânia, respectivamente.

Com o objetivo de estudar o comportamento geoquímico das águas dos rios Solimões e do Madeira e seus tributários, Queiroz *et al.* (2009) e Horbe *et al.* (2013) respectivamente, utilizaram os isótopos de estrôncio para demonstrar que as águas do rio Madeira são mais radiogênicas que as dos rios Solimões e Amazonas, reforçando o fato de que, apesar da influência dos Andes em ambos, se trata de ambientes geoquímicos distintos.

Para avaliar o potencial dessa ferramenta isotópica, Bordalo *et al.* (2007) escolheram poços rasos localizados em três ambientes da zona bragantina no Estado do Pará, onde foi evidenciado valores mais altos da razão $^{87}\text{S}/^{86}\text{Sr}$ no ambiente continental, indicando maior contribuição de estrôncio radiogênico, contrastando com valores menores dessa razão em ambiente de mangue intermaré com influência marinha nas águas sub-superficiais. Oliveira Filho & Galarza Toro (2013) na RMB, e Silva & Galarza Toro (2017) nas regiões de Castanhal e Santa Maria do Pará, ambos também no Estado do Pará, utilizaram a razão isotópica de estrôncio para investigar possíveis mistura de águas entre os aquíferos Barreiras e Pirabas.

5.2 ASPECTOS HIDROGEOQUÍMICOS DA ÁGUA

A água é geralmente constituída de diversos componentes, provenientes do próprio ambiente natural ou introduzidos por atividades antrópicas. Para caracterizá-la é necessário a determinação de diversos parâmetros, os quais representam as suas características físicas, químicas e biológicas. Esses parâmetros indicam também a qualidade da água, e quando atingem valores superiores aos pré-estabelecidos para determinado uso, podem significar presença de contaminação.

As águas naturais têm sua composição controlada por variadas formas, incluindo, por exemplo, processos: geológicos (espécies minerais); químicos (solubilidade dos minerais); geomorfológicos (variações de relevo) e climáticos (temperatura, precipitação, evaporação). Adicionalmente, as características naturais das águas podem ser alteradas em função do uso e ocupação do meio físico.

As concentrações dos solutos existentes na água subterrânea são provenientes dos litotipos dos aquíferos, do tipo de alteração mineral, do fluxo e da taxa de recarga do aquífero. Portanto, as reações químicas que alteram o mineral dependem do tempo de contato rocha-água, temperatura, do CO_2 disponível e da presença de ácidos inorgânicos e orgânicos. A mobilidade e solubilidade dos elementos envolvidos nos processos de intemperismo são refletidas na composição física e química das águas subterrâneas (Drever 1997).

5.2.1 Parâmetros físico-químicos

5.2.1.1 pH

O potencial hidrogeniônico (pH) da água é o logaritmo da concentração de íons hidrogênio em solução [$-\log(\text{H}^+)$], e é controlado por reações químicas e por equilíbrio entre os íons presentes. O valor desse parâmetro varia em uma escala de 0 a 14, valores de pH abaixo de 7, a água é considerada ácida, acima de 7, alcalina, e com valor igual a 7, neutra (Cetesb 2011, Brasil 2006). O pH determina a capacidade da água em reagir com minerais e rochas. (Levinson 1974).

A dissociação do ácido carbônico (H_2CO_3), produto da dissolução do CO_2 na água tem um papel fundamental no controle do pH da água (Hem 1970, Levinson 1974). Nas águas naturais, os valores de pH normalmente situam-se entre 4 a 9. Na água marinha, esse parâmetro em geral varia entre 8 e 8,3, enquanto que nas águas dos rios da Amazônia os valores comumente variam de 4 até 8 (Mason 1971).

5.2.1.2 Condutividade elétrica

A condutividade elétrica expressa numericamente a capacidade da água em conduzir a corrente elétrica. Esta habilidade, depende basicamente da presença de íons dissolvidos, que podem alterar também outras propriedades físicas da água, incluindo a temperatura (Cetesb 2011, Hem 1985, Parron *et al.* 2011).

Além de medir a quantidade de sais presentes na água, a condutividade, fornece uma medida indireta da concentração de poluentes e uma indicação das modificações na composição do corpo hídrico.

Os valores da condutividade elétrica nas águas superficiais situam-se mais comumente entre 50 e 1.500 μScm^{-1} , e na água do mar entre 45.000 e 55.000 μScm^{-1} (Bittencourt 1994).

5.2.1.3 Sólidos totais dissolvidos

O conteúdo de sólidos totais dissolvidos (STD) é a soma de todos os constituintes químicos dissolvidos na água. Essas substâncias dissolvidas podem conter íons orgânicos e inorgânicos (como o carbonato, bicarbonato, cloreto, sulfato, fosfato, nitrato, cálcio, magnésio e sódio) e os valores são expressos em ppm (mg L^{-1}) (Parron *et al.* 2011).

O conteúdo de STD está diretamente relacionado com a condutividade elétrica. Em águas doces esses valores variam entre 50 e 1500 mg L⁻¹, em água do mar esse conteúdo varia em torno de 35.000 mg L⁻¹ (Custodio & Llamas 1976).

As legislações vigentes para águas naturais envasadas não fazem referência aos valores de pH, CE e STD, nem como classificatório nem como limitante. O Decreto-Lei nº 7841 (Brasil, 1945) porém, menciona a obrigatoriedade desses parâmetros físico-químicos serem analisados para a liberação da lavra da fonte de água mineral ou potável de mesa. Conforme este decreto e a Portaria nº 470 do MME (Brasil, 1999), esses parâmetros devem ser analisados periodicamente e seus valores devem ser indicados nos rótulos das garrafas.

5.2.2 Constituinte inorgânicos

Devido aos compostos inorgânicos dissolvidos, principalmente na forma de íons, a água subterrânea é considerada como uma solução eletrolítica, e os valores dessa condutância se estendem de alguns microsiemens (µS), até centenas ou milhares de microsiemens (mS). De acordo com Berkowitz *et al.* (2000) e Rebouças *et al.* (2015), os compostos inorgânicos podem ser agrupados em três classes: constituintes maiores, com concentrações superiores a 5 mg L⁻¹; constituintes menores com concentrações entre 0,01 mg L⁻¹ e 10 mg L⁻¹, e por fim, os constituintes traço com concentrações abaixo de 0,1 mg L⁻¹ (Tabela 3).

Tabela 3- Constituintes inorgânicos que podem estar dissolvidos na água.

Categoria	Componentes
Constituintes maiores	Bicarbonato, cálcio, cloreto, magnésio, silício, sódio, sulfato.
Constituintes menores	Carbonato, flúoreto, ferro, nitrato, potássio, estrôncio.
Constituintes traço	Alumínio, antimônio, arsênio, bário, brometo, cádmio, cromo, cobalto, cobre, iodeto, chumbo, lítio, manganês, molibdênio, níquel, rubídio, fosfato, selênio, uranio, zinco e outros.

Fonte: Adaptada de Freeze & Cherry (1979) e Hounslow (1995)

5.2.2.1 Cátions principais

5.2.2.1.1 Sódio (Na^+) e Potássio (K^+)

O sódio é um dos metais alcalinos mais importantes e abundantes nas águas subterrâneas. Sua ocorrência está associada com as seguintes características: ampla distribuição nos minerais fontes; baixa estabilidade química dos minerais que o contém; alta solubilidade e da dificuldade de precipitação dos seus compostos químicos em solução (Faure 1991 e Feitosa 2008).

É um elemento que reage fortemente com a água, produzindo o hidróxido de sódio, e com a amônia, produzindo o amideto de sódio. Os elevados teores de Na^+ nas águas naturais, geralmente sugerem elevadas concentrações de F^- . Nas águas subterrâneas o sódio ocorre, principalmente, sob a forma de cloretos, tendo como minerais fontes os feldspatos (plagioclásios), feldspatóides (nefelina e sodalita), anfibólios e piroxênios. É considerado o elemento principal responsável pelo aumento constante da salinidade das águas naturais do ponto de vista catiônico. Há, em geral, um aumento gradativo dos teores de sódio nas águas subterrâneas, a partir da zona de recarga, em direção às suas porções mais confinadas ou dos seus exutórios (Feitosa 2008).

Nas águas naturais, o sódio tem concentrações bem variadas, dependendo das condições geológicas do local e das descargas de efluentes. Em geral, essa concentração varia entre 0,1 e 100 mg L^{-1} nas águas subterrâneas, e entre 1 e 150 mg L^{-1} em águas naturais doces, atingindo, em média, 11.100 mg L^{-1} nas águas dos oceanos, e podendo chegar a 100.000 mg L^{-1} nas salmouras naturais (Feitosa 2008 e Parron *et al*, 2011).

Apesar do potássio e do sódio pertencerem ao mesmo grupo dos metais alcalinos, eles se comportam de maneiras diferentes nos processos de solubilização. O potássio não permanece em solução, pois é rapidamente assimilado pelas plantas, e facilmente incorporado em argilas. Na escala de abundância dos metais nas rochas ígneas, o potássio é o sexto colocado. Entretanto, nas águas subterrâneas, ele ocorre em pequenas quantidades, ou está ausente, devido à sua intensa participação em processos de troca iônica, além da facilidade de ser adsorvido pelos minerais de argila e, ainda, de seus sais serem bastante utilizados pelos vegetais (Apha 1998 e Feitosa 2008).

O potássio ocorre em águas subterrâneas como resultado da dissolução incongruente de aluminossilicatos como o feldspato potássico e a biotita, de material vegetal em decomposição e escoamento superficial provenientes de áreas agrícolas. (Apha 1998). Normalmente possui concentrações mais baixas nas águas naturais quando comparadas ao cálcio e magnésio. Nas águas meteóricas, os teores de potássio estão, geralmente no intervalo

de 0,1 a 4 mg L⁻¹, enquanto as águas dos oceanos apresentam em média 400 mg L⁻¹. Os teores de potássio nas águas subterrâneas são inferiores a 10 mg L⁻¹, sendo mais frequentes valores entre 0,5 e 5 mg L⁻¹ (Feitosa 2008 e Parron *et al.* 2011).

5.2.2.1.2 Cálcio (Ca⁺²) e Magnésio (Mg⁺²)

O contato do corpo hídrico com rochas calcárias e evaporíticas (calcita, aragonita, dolomita e gipsita) e rochas ígneas (plagioclásio e apatita), resulta na presença de cálcio na água. O cálcio apresenta-se em geral sob a forma de bicarbonato e raramente como carbonato. Os sais de cálcio possuem de moderada a elevada solubilidade. Nos carbonatos, a solubilidade é controlada pelo pH e CO₂ dissolvido enquanto a solubilidade do bicarbonato de cálcio aumenta em presença de sais de Na⁺ e K⁺ (Feitosa 2008 e Parron *et al.* 2011).

Nas águas meteóricas, os teores de cálcio variam no intervalo 0,1 a 10 mg L⁻¹ e nas águas dos oceanos os valores oscilam em torno de 480 mg L⁻¹. Nas águas subterrâneas, essa concentração pode variar de 10 a valores maiores que 100 mg L⁻¹ (Feitosa 2008 e Parron *et al.* 2011).

O magnésio apresenta propriedades similares ao cálcio, porém mais solúvel e mais difícil de precipitar, ocorrendo, em geral, sob a forma de bicarbonato. Quando em solução, tem a tendência de nela permanecer, daí o enriquecimento dos seus sais nas águas dos oceanos. O magnésio ocorre, principalmente, em rochas carbonáticas e tem como minerais fontes mais frequentes a magnesita, a biotita, a granada, a hornblenda, a clorita, a alanita e a olivina. Juntamente com o cálcio, são os cátions que mais contribuem para a dureza total da água, seguidos de bário e estrôncio (Apha 1998 e Feitosa 2008).

As águas meteóricas apresentam teores de magnésio entre 0,4 e 1,6 mg L⁻¹ enquanto que as águas subterrâneas apresentam teores mais frequentes no intervalo de 1 a 40 mg L⁻¹ (Feitosa 2008).

5.2.2.2 Ânions principais

5.2.2.2.1 Fluoreto (F⁻)

Este íon possui solubilidade limitada e frequentemente são encontrados em pequenas concentrações nas águas subterrâneas. Sendo a fluorita a principal fonte nas rochas ígneas. A presença do cálcio limita a concentração do flúor.

Normalmente nas águas naturais se apresentam com concentrações entre 0,1 e 1,5 mg L⁻¹, podendo chegar, até 10 mg L⁻¹ e, raramente, a 50 mg L⁻¹ em águas muito sódicas com pouco

cálcio. Nas águas dos oceanos, seus valores estão situados entre 0,6 a 0,7 mg L⁻¹. Os fluoretos podem ocorrer em teores elevados em regiões áridas. Baixas concentrações de flúor, até 1,5 mgL⁻¹ traz benefícios à saúde dentária, acima deste teor já é prejudicial, causando mancha nos dentes (fluorose dental) e deformação nos ossos. (Feitosa 2008).

5.2.2.2.2 Cloreto (Cl⁻)

Os íons cloretos, em geral, são solúveis e estáveis em solução e dificilmente formam precipitados, normalmente se encontram associados ao sódio. É um dos principais ânions inorgânicos presentes na água e tem sua origem a partir da precipitação de águas meteóricas, pela interação da água com depósitos evaporíticos, e com inclusões fluidas de minerais (Faure 1991). Em águas naturais não oxida e nem se reduz. A alta solubilidade e o lento movimento das águas subterrâneas provocam um aumento gradativo do teor dos cloretos das áreas de recarga em direção as áreas de descarga. Apesar das rochas ígneas serem pobres em cloretos, esses íons são provenientes da lixiviação de minerais ferromagnesianos, bem como nas rochas evaporíticas (Apha 1998, Feitosa 2008, Parron *et al.* 2011).

Os cloretos estão presentes em todas as águas naturais, nas águas doces apresenta concentrações entre 10 e 250 mg L⁻¹. As águas subterrâneas, geralmente, contêm teores de cloretos inferiores à 100 mg L⁻¹. Os cloretos são abundantes nos oceanos, com valores entre 18.000 e 21.000 mg L⁻¹, podendo chegar até 220.000 mg L⁻¹ nas salmouras naturais (Apha 1998, Feitosa 2008, Parron *et al.* 2011).

5.2.2.2.3 Nitrato (NO₃⁻)

O nitrato é muito solúvel e dificilmente precipita. Geralmente fica estável em meios redutores, podendo passar a N₂ ou NH₄⁺ e muito raramente, em meio oxidante, para NO₃⁻. É muito móvel e altamente deliquescente, podendo ser removido das camadas superiores do solo para a água (Bower 1978 e Feitosa 2008). Este íon ocorre, em geral, em pequenas concentrações, representando o estágio final da oxidação da matéria orgânica (Feitosa 2008). O nitrato é encontrado em águas como resultado da oxidação de compostos nitrogenados.

Teores acima de 5 mg L⁻¹ podem indicar contaminação da água subterrânea por atividades antrópicas, tais como esgotos, fossas sépticas, depósitos de lixo, cemitérios, adubos nitrogenados, resíduos de animais etc. Os resíduos derivados de esgotos, fezes etc., são ricos em nitrogênio e se decompõem em nitratos na presença de oxigênio, conforme o ciclo do nitrogênio (nitrogênio orgânico, amônia, nitrito e nitrato). A presença de nitrito (NO₂⁻) na água

é indicativo de poluição recente. As águas subterrâneas geralmente apresentam teores de nitrato no intervalo de 0,1 a 10 mg L⁻¹, porém, em águas poluídas os teores podem chegar a 1000 mg L⁻¹. A água do mar possui em torno de 1 mg L⁻¹ (Feitosa 2008).

5.2.2.2.4 Bicarbonato (HCO₃⁻)

O íon bicarbonato pode se precipitar com muita facilidade como bicarbonato de cálcio (CaCO₃), porém, estes íons não oxidam e nem reduzem nas águas naturais (Custodio & Llamas 1976).

A medida desta espécie dissolvida na água se dá a partir da alcalinidade total, que, por sua vez, é dada pelo somatório das diferentes formas de alcalinidade existentes, ou seja, é a concentração de carbonatos e bicarbonatos, expressa em termos de carbonato de cálcio. Pode-se dizer ainda, que a alcalinidade mede a capacidade da água em neutralizar os ácidos (Brasil 2006).

Nas águas doces, a concentração desse íon varia entre 50 a 350 mg L⁻¹ podendo chegar a 800 mg L⁻¹. A água do mar possui teores da ordem de 100 mg L⁻¹ (Feitosa 2008).

5.2.2.2.5 Sulfato (SO₄²⁻)

Os sais que contém o íon sulfato, costumam ser muito solúveis em água, exceto os sulfatos de estrôncio (SrSO₄), bário (BaSO₄), cálcio (CaSO₄), e chumbo (PbSO₄). Em água doce, o sulfato de cálcio (CaSO₄) satura a 1.500 mg L⁻¹ e pode chegar até 7.200 mg L⁻¹ em águas salinas (Feitosa 2008). Em condições aeróbicas, o enxofre se oxida, passando da forma de enxofre elementar à sulfato, tanto no solo como na água. No meio anaeróbico, com a presença de ferro, forma sulfetos de ferro, com a presença de matéria orgânica em abundância pode sofrer uma redução bacteriana a S ou S⁻² porém, em geral é estável. Origina-se da oxidação do enxofre presente nas rochas e da lixiviação de compostos sulfatados (gipsita e anidrita) (Feitosa 2008 e Parron *et al.* 2011).

No ambiente aquático, o enxofre pode se apresentar de diversas formas, dentre essas, as mais frequentes são como sulfato (SO₄²⁻) e como sulfeto de hidrogênio. A decomposição de rochas, as chuvas e a agricultura, através da aplicação de adubos contendo enxofre, são as principais fontes de enxofre para esses corpos hídricos. Concentrações elevadas de sulfato em águas naturais, são mais comumente associadas a presença dos minerais como gipsita (CaSO₄ 2H₂O), anidrita (CaSO₄), barita (BaSO₄), pois esse ânion pode ser dissolvido desses minerais (Parron *et al.* 2011). Ademais, a dissolução incongruente da pirita

(FeS₂) libera o íon sulfato e diminui o pH do corpo hídrico ao liberar também o H⁺ (Faure 1991).

As águas subterrâneas apresentam geralmente teores de sulfatos inferiores a 100 mg L⁻¹, principalmente na forma de SO₄²⁻ e HSO₄⁻. Segundo Hem (1985), este último predomina nas águas muito ácidas (pH < 2), devido à dissociação incompleta do ácido sulfúrico. A água do Oceano Atlântico apresenta, em média 2.810 mg L⁻¹ de sulfatos (Feitosa 2008).

5.2.3 Constituintes inorgânicos (menores e traço)

Os elementos-traço são conhecidos como metais pesados, metais traços e micronutrientes, porém elemento-traço é a denominação mais aceita, devido a não distinção entre metal e não metal e a sua ocorrência em baixas concentrações. Os elementos-traço são inúmeros, e ocorrem na natureza, de um modo geral, da ordem de partes por bilhão (ppb ou mg L⁻¹) a partes por milhão (ppm ou µg L⁻¹) exibindo concentrações inferiores a 1% em relação aos constituintes maiores (principais) e menores (secundários), porém, alguns são encontrados com frequência nas águas subterrâneas, como por exemplo os brometos (Esteves 1998 e Feitosa 2008).

Apesar de serem raros e estarem presentes em quantidades mais difíceis de medir por meios químicos usuais não deixam de ser importantes para a potabilidade da água. Os constituintes menores e traço podem atingir concentrações semelhantes àsquelas dos constituintes maiores em águas contaminadas. A determinação desses elementos encarece bastante o custo das análises químicas, pois, por serem de difícil detecção, exigem técnicas mais específicas e equipamentos caros (Esteves 1998 e Feitosa 2008).

Segundo Niencheski *et al.* (2008) esses elementos estão constantemente sujeitos a diferentes processos, como oxidação/redução, associação/dissociação em solução, adsorção/desorção, precipitação/dissolução e agregação/desagregação, não estando dissociados de outros processos como advecção, sedimentação e ressuspensão.

Em águas naturais esses elementos participam de vários processos que alteram sua forma físico-química ou sua distribuição espaço-temporal nos quatro principais compartimentos abióticos: material em suspensão, sedimentos, águas superficiais e subterrâneas. Esses constituintes podem deslocar-se de um compartimento para o outro, e interagirem entre si de forma contínua e intensa. Suas concentrações nos sedimentos podem ser nocivas para a qualidade da água e, dependendo do grau de oxidação de um determinado íon metálico sua toxicidade pode aumentar. De um modo geral a forma iônica dos metais é a mais tóxica (Niencheski *et al.* 2008).

De acordo com Esteves (1998), alguns constituintes menores e traço como: Fe, Zn, Mn, Cu, Co, Mo e B são essenciais, ainda que em pequenas concentrações, aos seres vivos. Outros, entretanto como Hg, Pb, Cd, Ag, Cr, Ni e Sn, não têm função biológica conhecida e são geralmente tóxicos a uma variedade de organismos. O mesmo autor afirma que esses constituintes são adicionados aos corpos hídricos por processos geoquímicos naturais, tais como o intemperismo de rochas e a erosão de solos. No entanto, têm sido verificadas inúmeras alterações ambientais nas últimas décadas, derivadas principalmente dos processos antrópicos, como a urbanização, industrialização e a agricultura.

5.2.3.1 Cromo (Cr)

O cromo é relativamente raro na crosta terrestre, em torno de 0,03%. Não é encontrado no estado livre, ocorrendo geralmente associado ao ferro e ao chumbo. Também substitui frequentemente o alumínio em alguns minerais como o berilo ($\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$) e o coríndon (Al_2O_3), geralmente em mínimas quantidades.

Dentre as fontes naturais desse elemento, destaca-se a cromita (FeCr_2O_4), contendo de 40 a 50% de cromo, mineral encontrado em rochas vulcânicas, mas também pode estar presente no solo, poeiras, névoas vulcânicas, água, animais e plantas (Cetesb 2018f, Deer *et al.* 2008, Feitosa 2008).

No corpo hídrico pode se apresentar de várias formas, sendo as duas principais e mais estáveis o Cr^{+3} e o Cr^{+6} , tri e hexavalente respectivamente, que estão presentes na composição de óxidos, sulfatos, cromatos, dicromatos e sais básicos. A forma metálica não é encontrada livre na natureza, é obtida após o processamento industrial do minério de cromo. A forma trivalente, tem pouca mobilidade na água e apresenta baixa toxicidade para o ser humano, chegando a ser cerca de 100 vezes menos tóxica que a forma hexavalente que mesmo em baixas concentrações é considerada extremamente tóxica, além de altamente móvel. A maior parte das emissões desse elemento para o ambiente é de origem antropogênica, principalmente emissões industriais (Cetesb 2018f, Moore & Ramamoorthy 1984).

Quando atinge as águas dos rios, seja pelo ciclo natural ou por intervenção humana, pode alcançar os oceanos e depositar nos sedimentos. Na água subterrânea a solubilidade do cromo aumenta de forma mais intensa quando há uma reação redox, por exemplo em contato com a matéria orgânica, transformando as espécies de Cr^{+3} em Cr^{+6} (Cetesb 2018f, Moore & Ramamoorthy 1984). Em geral, a concentração de cromo em ambientes hídricos não contaminados por atividades humanas é de cerca de $1 \mu\text{gL}^{-1}$ (Cetesb 2018f).

5.2.3.2 Ferro (Fe)

O ferro é um dos elementos mais abundantes na crosta terrestre, sendo encontrado na maioria das rochas, principalmente na forma de silicatos e óxidos, formando minerais essenciais e acessórios. É considerado um nutriente, pois faz parte da manutenção da homeostase celular, porém tanto sua deficiência quanto seu excesso são prejudiciais aos organismos (Azevedo & Chasin 2003). Os minerais ferromagnesianos, componentes dos diversos litotipos ou de solos lateríticos, tais como piroxênios, olivinas e biotita, são os principais minerais portadores de ferro (Feitosa 2008).

Ocorre geralmente associado ao manganês e confere a água um sabor amargo adstringente e coloração amarelada e turva, decorrente de sua precipitação quando oxidado (Feitosa 2008). Este elemento se apresenta em baixos teores ($<0,3 \text{ mg L}^{-1}$) em quase todos os tipos de corpos hídricos, ocorrendo sob diversas formas químicas. Entretanto, a sua forma principal é Fe^{+3} (íon férrico), podendo também ocorrer como Fe^{+2} (íon ferroso). O ferro no estado ferroso é instável, e na presença do oxigênio do ar, sofre oxidação para o estado férrico. Portanto, nas águas subterrâneas é mais encontrado na forma reduzida Fe^{+2} e nas águas superficiais, esse íon é oxidado formando óxidos e hidróxidos insolúveis (Feitosa 2008 e Forstner & Wittmann 1983).

5.2.3.3 Níquel (Ni)

É encontrado na crosta terrestre, associado a sulfetos de ferro e cobre e Forma compostos inorgânicos solúveis, como os hidróxidos, sulfatos, cloretos e nitratos, e insolúveis, como os óxidos e sulfetos. Pode atingir níveis de oxidação de (-1) a (+4), sendo o estado (+2) o mais comum, onde adquire a capacidade de formar vários complexos (Cetesb 2018h, Dee *et al.* 2008, Souza 2003).

O níquel, além de ser biologicamente transportado por organismos vivos, é emitido no ambiente por fontes naturais ou antropogênicas e circula por todos os compartimentos ambientais, em concentrações traço. Por meio de processos químicos e físicos, esse transporte e distribuição do níquel entre os diferentes compartimentos é bastante influenciado pelo tamanho da partícula e condições meteorológicas (Cetesb 2018h).

Pode atingir a hidrosfera por remoção a partir da atmosfera (deposição seca e úmida), erosão de solos e rochas, lixo e efluentes industriais. Nos rios, o níquel é transportado como partículas precipitadas com material orgânico. Pode ainda ser depositado nos sedimentos por processo de precipitação, complexação, adsorção em argila e agregado à biota (Cetesb 2018h).

Nos ecossistemas aquáticos o níquel se apresenta na forma iônica Ni^{+2} , e os níveis naturais desse elemento encontrados na água doce variam de 2 a $10 \mu\text{gL}^{-1}$ e de 0,2 a $0,7 \mu\text{gL}^{-1}$ na água do mar (Cetesb 2018h).

5.2.3.4 Cobre (Cu)

O cobre é um elemento amplamente distribuído na natureza. Podendo ser encontrado associado a vários minerais, dentre eles a calcopirita que é um sulfeto de cobre e ferro (CuFeS_2), a malaquita ($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$), cobre na forma nativa, cloretos, carbonatos, entre outros (Feitosa 2008 e Moore & Ramamoorthy 1984).

Na atmosfera está naturalmente presente por dispersão pelo vento e erupções vulcânicas, e geralmente é encontrado na forma de óxidos, sulfatos e carbonatos. Esse transporte é realizado principalmente na forma adsorvida, ocorrendo com facilidade quando entra em contato com sedimentos, o que resulta em níveis residuais muito altos. As partículas, dependendo do tamanho, podem se depositar ou serem arrastadas pela água da chuva (Cetesb 2018e, Gusmão 2004).

Segundo Feitosa (2008), na água, o cobre tem baixa solubilidade e elevada persistência (não se degradam), e está presente nas formas: solúvel, particulada e associado aos colóides, sendo as duas últimas mais frequentes. Na fração solúvel, se apresenta, tanto na forma iônica como complexado às matérias orgânicas e ligantes inorgânicos (Gusmão 2004 e Moore & Ramamoorthy 1984). As principais formas solúveis de cobre encontradas na água são Cu^{2+} , $\text{Cu}(\text{HCO}_3)$ e $\text{Cu}(\text{OH})_2$, porém a maior parte do Cu^{2+} dissolvido, não se apresenta como íon livre e sim na forma complexada (Cetesb 2018e).

Apesar de ser um elemento que geralmente ocorre em baixas concentrações em águas naturais, é essencial para plantas e animais. Nas águas subterrâneas as concentrações são inferiores a 1 mg L^{-1} . As maiores concentrações ocorrem em águas que percorrem jazidas de cobre (Cetesb 2018e, Feitosa 2008).

5.2.3.5 Zinco (Zn^{+2})

A esfalerita (ZnS), sulfeto de zinco, é o principal mineral fonte de zinco na natureza, (Deer *et al* 2008). O zinco é o mais solúvel dentre os elementos-traço, além disso os seus sais são altamente persistentes na água (Feitosa 2008). Este elemento ocorre nos sedimentos associado a óxidos e hidróxidos de ferro e manganês, argilominerais e a matéria orgânica (Guy & Chakrabarti 1976).

No meio hídrico seu transporte é controlado por espécies aniônicas. Nas águas naturais, ácidos orgânicos podem ligar-se ao zinco, e a dissolução destes complexos controla a quantidade total do elemento em solução. Este processo de dissolução dos complexos orgânicos está relacionado com o pH da água. Dessa forma, à medida que o pH aumenta, ocorre a dissolução dos compostos orgânicos presentes no sedimento, liberando o zinco para a coluna d'água (Guy & Chakrabarti 1976).

Nas águas superficiais o zinco ocorre na forma iônica livre, com complexo dissolvido, na forma de hidretos iônicos, entre outros. (Guy & Chakrabarti 1976). A concentração de zinco em água superficial geralmente é menor que $10 \mu\text{g L}^{-1}$, na água do mar está entre 0,002 e $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ e na água subterrânea de 10 a $40 \mu\text{g L}^{-1}$. (Cetesb 2018j e Feitosa 2008).

5.2.3.6 Arsênio (As)

O arsênio ocorre naturalmente na crosta terrestre em quantidades reduzidas ($\approx 0,00005\%$), e apesar de suas características de metaloide (propriedades tanto de metais como de não metais), é mais representado como metal. É encontrado nos estados de oxidação -3, +3 e +5 e está presente em mais de 200 minerais (Cetesb 2018b, Feitosa 2008, Figueiredo 2010).

As principais fontes naturais do arsênio são jazidas de metais e as atividades vulcânicas por outro lado, as principais fontes antropogênicas são a mineração de Au, Cu e Pb, a metalurgia do cobre, agrotóxicos e a combustão de carvão e madeira (ATSDR 2007, Cetesb 2018b, Feitosa 2008) Este elemento está presente também, na matéria orgânica, em quase todos os sulfetos metálicos e encontra-se, ainda, dissolvido nas águas naturais (Feitosa 2008).

A ocorrência do arsênio no ambiente hídrico se dá por dissolução de rochas e minérios, efluentes industriais, incluindo resíduos de mineração, e via deposição atmosférica. No meio aquático, o transporte e distribuição do arsênio depende da sua forma química e de interações com outros materiais presentes no ambiente. Apesar de ser insolúvel na água, muitos compostos de arsênio são solúveis e podem causar a contaminação no meio (Cetesb 2018b).

A espécie mais comum em águas superficiais bem oxigenadas é o Ar^{+5} , no entanto em ambiente redutor, como os encontrados em sedimentos de lagos profundos ou água subterrânea, a forma predominante é Ar^{+3} (Cetesb 2018b). Segundo, Feitosa (2008), na água subterrânea as concentrações de arsênio são geralmente abaixo de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$, porém, em águas de poços petrolíferos e em águas minerais, ocorrem concentrações de até 4 mg L^{-1} . Baird (2002) enfatiza que a ingestão de água, especialmente a subterrânea, constitui a principal fonte de arsênio para a maioria das pessoas.

5.2.3.7 Selênio (Se)

O selênio é um elemento largamente distribuído na natureza, encontrado nas formas de Se^{6+} , Se^{4+} e Se^{2+} e raramente é encontrado em estado nativo. Podendo também ser encontrado em quantidades traço na maioria das plantas e tecidos animais, na sua forma orgânica (Cetesb 2018i).

Geralmente a acidez do local e da sua interação com o oxigênio, definirão as formas e o destino do selênio no solo. Quando alcança o ambiente hídrico, proveniente de rochas e solo, da agricultura e de resíduos industriais, parte se dissolverá e parte se depositará como partículas (Cetesb 2018i).

Níveis elevados de selênio no ambiente podem ocorrer naturalmente devido ao intemperismo de rochas. O selênio também pode ser liberado para o ambiente através de atividades antropogênicas como mineração ou processos metalúrgicos, queima de carvão e petróleo, e processos de combustão em grande escala (Cetesb 2018i, Feitosa 2008).

As concentrações de Selênio dissolvido na água subterrânea podem ser controladas por adsorção, por exemplo em partículas coloidais de óxido de ferro hidratado. Nas águas naturais o teor desse elemento geralmente se encontra na faixa de $<0,5 \mu\text{L}^{-1}$ (Inhat 1989).

5.2.3.8 Cádmio (Cd^{+2})

O cádmio é encontrado em associação com o zinco, cobre e chumbo na crosta terrestre (Cetesb 2018d, Deer *et al.* 2008, Feitosa 2008, Spiro & Stigliani 2009). Apresenta concentração média em torno de $0,1 \text{ mg kg}^{-1}$. Altas concentrações podem ser encontradas em rochas sedimentares e fosfatos marinhos (WHO 1992).

As principais fontes naturais de cádmio na atmosfera são as atividades vulcânicas, a erosão de rochas sedimentares e fosfáticas e os incêndios florestais, as fontes antropogênicas estão relacionadas a atividade de mineração, metalurgia do Cu, Zn e Pb, combustíveis fósseis, cimento e fertilizantes fosfatados (Cetesb 2018d e Nascimento *et al.* 2006b). Na atmosfera, o cádmio e seus compostos são encontrados na forma de material particulado suspenso, sob a forma de óxido de cádmio, todavia o cloreto de cádmio também pode ser encontrado em ambientes com ocorrência de processos de incineração (Cetesb 2018d).

No sistema hídrico esse elemento pode estar presente através do intemperismo das rochas e erosão do solo, descargas atmosféricas diretas devido a operações industriais, vazamento de aterros e locais contaminados pelo uso de lodos de esgoto e, fertilizantes da agricultura. Quando proveniente de efluentes industriais, podem contaminar a água doce e ser

adsorvido ao material particulado, o que representa um significativo meio de emissão de cádmio para o ecossistema (WHO 1992).

Determinados sais e complexos de cádmio são solúveis e apresentam significativa mobilidade na água, enquanto que, as formas não solúveis ou adsorvidas ao sedimento apresentam pouca mobilidade (Cetesb 2018d). Quando submetido a faixas de pH ácido, mostra baixa disponibilidade no meio aquático (Nascimento *et al.* 2006b). Nas águas subterrâneas exibe teores inferiores a 20 mg L^{-1} , é considerado tóxico para a saúde do homem, tendo ação cumulativa sobre o organismo humano (Feitosa 2008).

5.2.3.9 Antimônio (Sb)

O antimônio é um metalóide encontrado na crosta terrestre, ocorrendo em diversos minerais e associados a outros elementos, sendo praticamente constante a presença de enxofre, podendo se ressaltar a importância do mineral antimonita (Sb_2S_3). Esse elemento-traço pode ocorrer nos estados de oxidação +5, +3 e -3, sendo este último o menos estável (Cetesb 2018a, Feitosa 2008).

A sua ocorrência natural se dá por emissão através de erupções vulcânica e incêndios florestais, e a fonte antropogênica durante a queima de carvão em usinas de energia elétrica, incineração de resíduos, refino e fundição de minérios contendo o antimônio. Estando presente frequentemente, em baixas concentrações no ambiente (Cetesb 2018a).

Na atmosfera, apresenta-se ligado a pequenas partículas, onde permanecem por muitos dias, grande parte acumula-se no solo, onde se liga fortemente a partículas contendo Fe, Mn ou Al. Esse metal pode ser transportado por rios e córregos através de fontes antropogênicas e erosão do solo, considerando que é um constituinte natural do solo (Cetesb 2018a).

O antimônio tem baixa ocorrência em ambientes aquáticos pois as formas solúveis apresentam pouca mobilidade na água (Cetesb 2018a). Concentrações típicas para antimônio dissolvido em águas não poluídas são inferiores a $1 \mu\text{g L}^{-1}$. No entanto, nas proximidades de fontes antropogênicas, as concentrações podem atingir até 100 vezes os níveis naturais (Filella *et al.* 2002). A toxicidade desse elemento depende do estado de oxidação em que se encontra.

5.2.3.10 Bário (Ba^{+2})

O bário se apresenta naturalmente somente sobre a forma combinada, sendo os principais minerais desse elemento a barita (BaSO_4) e a witherita (BaCO_3), podendo também ser encontrado em quantidades-traço em rochas (Cetesb 2018c).

O bário não é um elemento essencial ao ser humano. A sua toxicidade é produzida pelo cátion livre e compostos muito solúveis são mais tóxicos que os insolúveis. As fontes antropogênicas de bário estão relacionadas com a atividade de mineração, refino e tratamento de minérios de bário, fabricação de produtos de bário, e a queima de combustíveis fósseis. A emissão industrial, particularmente combustão de carvão e óleo diesel e incineração de resíduos, é a principal fonte de bário para a atmosfera (Cetesb 2018c).

O bário ocorre naturalmente na maioria das águas superficiais e sua concentração depende do teor de bário lixiviado das rochas. A água potável contém concentrações $<100 \mu\text{g L}^{-1}$ de bário. De acordo com Feitosa (2008), os minerais de bário se dissolvem na água gerando o hidróxido de bário, substância de forte ação alcalina. Emissões no meio hídrico podem ocorrer durante a purificação do minério barita e o subsequente descarte dos efluentes (Cetesb 2018c).

5.2.3.11 Chumbo (Pb)

O chumbo encontra-se naturalmente na crosta terrestre na concentração média de $12,5 \text{ mg kg}^{-1}$ (Lenzi *et al.* 2012), geralmente associado a minérios, principalmente aos que contêm zinco. A galena (PbS), geralmente encontrada associada a esfalerita (ZnS), é o mais importante mineral de chumbo (Cetesb 2018g, Deer *et al.* 2008). Geralmente, o chumbo não constitui um problema ambiental até que se dissolva e se apresente na forma iônica (Pb^{2+}) espécie mais estável (Baird 2002).

Na atmosfera, se apresenta na forma particulada que pode ser eliminada com relativa rapidez por deposição seca e úmida, e as partículas pequenas podem ser transportadas a longas distâncias (Cetesb 2018g).

As principais fontes antrópicas deste elemento-traço são industriais, principalmente a produção de baterias e fabricação de ferro e aço (Cetesb 2018g). As fontes indiretas, mas não menos importantes, são o escoamento superficial urbano e a deposição de material particulado atmosférico (ATSDR 2020).

Diversos estudos nos continentes Americano e Europeu evidenciam o declínio dos teores de chumbo no meio ambiente, desde a proibição do uso do chumbo tetraetila e chumbo tetrametila como aditivo na gasolina (Baird 2002, Cetesb 2018g, Lenzi *et al.* 2012).

Os teores desse elemento no solo são geralmente baixos, porém aumentam nas camadas superficiais devido a precipitação atmosférica (Cetesb 2018g). Segundo Hem (1985), os teores médios desse elemento variam de 14 mg L^{-1} a 80 mg L^{-1} nas rochas.

A presença de concentrações significativas de chumbo em águas naturais é aparentemente paradoxal, pois tanto o sulfeto (PbS) quanto o carbonato (PbCO_3) são altamente insolúveis em água (Baird 2002). Os efluentes industriais, sobretudo de siderúrgicas, são a principal fonte de contaminação na água (Cetesb 2018g). Segundo Mathess (1982) as águas subterrâneas têm quantidades médias em torno de 20 mg L^{-1} .

5.2.4 Fundamentação teórica das legislações sobre os constituintes inorgânicos

As legislações vigentes para águas naturais envasadas não fazem referência aos valores dos íons como limitante para a comercialização. O Decreto-Lei nº 7841/1945 menciona somente que devem ser realizadas análises químicas periodicamente para a liberação da lavra da fonte de água mineral ou potável de mesa, e que os teores dos constituintes presentes devem ser indicados nos rótulos das garrafas (Brasil 1945). Por sua vez, a Portaria nº 470/1999 (Brasil 1999), cita que deve constar no rótulo, a composição química expressa em miligramas por litro, e no mínimo de oito elementos predominantes, sob a forma iônica.

A classificação das águas minerais quanto a composição química e a classificação das fontes de águas minerais quanto aos gases e quanto à temperatura estão descritas nas Tabelas 4 e 5.

Tabela 4- Classificação das águas minerais quanto a composição química

Classificação	Caracterização
Oligomineral	apresenta uma ação medicamentosa
Radíferas	quando tiverem radioatividade permanente
Alcalino-bicarbonatadas	$\geq 0,200$ g de bicarbonato de sódio
Alcalino-terrosas	$\geq 0,120$ g de carbonato de sódio
Alcalino-terrosas cálcicas	$\geq 0,048$ g de Ca sob a forma de bicarbonato de cálcio
Alcalino-terrosas magnesianas	$\geq 0,030$ g de Mg sob a forma de bicarbonato de magnésio
Sulfatadas	$\geq 0,100$ g de SO_4
Sulfurosas	$\geq 0,001$ g de S
Nitratadas	$\geq 0,100$ g de NO_3
Cloretadas	$\geq 0,500$ g de NaCl
Ferruginosas	$\geq 0,005$ g de Fe

Fonte: Decreto-Lei nº 7841/1945 (Brasil 1945)

Tabela 5- Classificação das fontes de águas minerais

Classificação	Caracterização
Quanto aos gases:	
Fontes Radioativas	
fracamente radioativas	mínimo vazão gasosa de 1Lmin^{-1} com teor de radônio entre 5 a 10 unidades por Mache L^{-1} a $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ e 760 mmHg de pressão
Radioativas	mínimo vazão gasosa de 1Lmin^{-1} com teor de radônio entre 10 a 50 unidades por Mache L^{-1} a $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ e 760 mmHg de pressão
fortemente radioativas	mínimo vazão gasosa de 1Lmin^{-1} com teor de radônio superior a 50 unidades por Mache/L a $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ e 760 mmHg de pressão
Quanto a temperatura:	
fontes frias	temperatura inferior a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$
fontes hipotermais	temperatura entre 25 e $33\text{ }^{\circ}\text{C}$
fontes mesotermais	temperatura entre 33 e $36\text{ }^{\circ}\text{C}$
fontes isotermais	temperatura entre 36 e $38\text{ }^{\circ}\text{C}$
fontes hipertermais	temperatura superior a $38\text{ }^{\circ}\text{C}$

Fonte: Decreto-Lei nº 7841/1945 (Brasil 1945).

A RDC nº 274/2005 (Brasil 2005) menciona ainda que devem constar advertências nos rótulos caso o produto contenha mais que 1 mg L⁻¹ de fluoreto (contém fluoreto) e mais que 200 mg L⁻¹ de sódio (contém sódio). A Portaria nº 540/2014, por sua vez, classifica as águas minerais provenientes de fontes naturais ou artificialmente captadas que contiverem elementos ou substâncias dignos de nota, de acordo com os limites descritos na Tabela 6.

Tabela 6- Classificação das águas minerais de acordo com substâncias dignas de nota

Classificação	Quando contiver no mínimo
Fluoretada	0,02 mg L ⁻¹ de fluoreto
Vanádica	0,03 mg L ⁻¹ de vanádio
Litinada	0,01 mg L ⁻¹ de lítio
Seleniada	0,006 mg L ⁻¹ de selênio

Fonte: Portaria nº 540/2014 (Brasil 2014)

Vale ressaltar que nem todos os parâmetros e elementos que constam nas tabelas 4, 5 e 6 irão ser analisados neste trabalho.

Conforme a RDC nº 274/2005 da Anvisa, que regulamenta águas envasadas, Água Mineral Natural e a Água Natural não devem conter concentrações acima dos limites máximos permitidos das substâncias químicas que apresentam risco à saúde. Os elementos menores e traço que serão estudados nesse trabalho e seus respectivos limites estão descritos na Tabela 7.

Tabela 7- Limites para substâncias químicas que representam risco à saúde (µg L⁻¹).

Cr	Ni	Cu	As	Se	Cd	Sb	Ba	Pb
50	20	1000	10	10	3	5	700	10

Fonte: RDC nº 274/2005 da Anvisa (Brasil 2005).

6 MATERIAL E MÉTODOS

6.1 AMOSTRAGEM E PRÉ TRATAMENTO

As amostras de diversas marcas de água engarrafada foram obtidas entre 2017 e 2019 nos supermercados da cidade de Belém-PA. Garrafas de 1,5L de água foram adquiridas observando-se as localizações geográficas pré-definidas, as datas de envase e a validade das mesmas.

Os nomes comerciais ou das marcas não foram mencionados e as amostras foram identificadas por siglas, identificando o local de envase, a partir da união do nome do estado e do município.

Para uma das vertentes desse estudo, sete amostras de diferentes marcas foram analisadas (PV, PSI, PB, CH, GA, SPL e PRCL), as aquisições foram ocorrendo considerando a data de envase da água, para no final se obter duas amostras em cada período, estiagem e chuvoso, entre os anos de 2017 e 2019, até atingir dois ciclos das estações. Entretanto a amostra BA, não obtivemos dados para o período seco de 2017 devido a problemas analíticos.

Para a avaliação da vida-de-prateleira, amostras de quatro diferentes marcas (siglas PB, SPL, SPCJ e IT) foram adquiridas para serem analisadas trimestralmente, a partir da data de envase, ao longo de um ano, prazo estabelecido na embalagem para validade das mesmas. Dentre essas quatro amostras, duas se repetem nas duas vertentes desse estudo (PB e SPL). Para esse segmento de estudo, foram adquiridas de uma só vez, várias amostras do mesmo lote e com a mesma data de envase e validade. Essas amostras foram mantidas e armazenadas nas embalagens originais e os lacres retirados somente no momento da análise.

Acrescentou-se a este estudo, uma marca de água italiana (IT), devido as informações isotópicas pré-existentes na literatura com intuito de servir de referência na qualidade analítica do presente estudo.

Uma observação a ser destacada é que as amostras de água SPCJ e IT são engarrafadas em embalagens de vidro, enquanto as demais em embalagem de plástico PET (poli-tereftalato de estileno).

Todas as amostras foram preservadas naturalmente, armazenadas à temperatura ambiente e mantidas fechadas até o momento da análise. No momento da abertura da garrafa, eram analisados imediatamente os parâmetros pH, Condutividade Elétrica (CE), Sólidos Totais Dissolvidos (STD) e o íon HCO_3^- . Em seguida, quantidades pré-determinadas foram transferidas para os frascos destinados para cada tipo de análise química, para posterior envio aos laboratórios analíticos correspondentes.

As análises de CE, pH e STD foram realizadas no Laboratório de Hidroquímica do IG/UFGA. As medidas de CE foram realizadas em condutivímetro LT Lutron, modelo CD-4303 (Figura 12A) e solução de calibração $1413 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (Hanna Instruments HI-7031) seguindo o método ASTM D 1125-14 (Determinação de condutividade em água).

Para as determinações do pH, utilizou-se o pHmetro Mettler Toledo (Figura 12B) e soluções tampão de pH 4,0; pH 7,0 e pH 10, segundo o método ASTM D 1293-99 (Determinação de pH em água). As medidas de STD foram realizadas no equipamento Orion modelo 115 (Figura 12C).



Figura 12 - Equipamentos utilizados nos ensaios físico químicos. A- Condutivímetro LT Lutron, modelo CD-4303; B- pHmetro Mettler Toledo; C- Medidor de STD, Orion modelo 115. Fonte: Da autora

O íon HCO_3^- foi determinado por cálculo a partir da análise de alcalinidade total no mesmo laboratório acima citado, e para isso, foram reservados 100 mL de amostra. Para os demais ânions (F^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}) e cátions (Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , Na^+) cerca de 50 mL de amostra foram reservados até a análise.

As amostras destinadas a determinação dos valores δD e $\delta^{18}\text{O}$ na água foram transferidas para frascos de vidro âmbar com batoque, com capacidade para 60 mL, sendo esses completamente preenchidos com as amostras, evitando a formação de bolhas de ar no interior e conservadas sob refrigeração. Todo o cuidado foi observado para evitar o fracionamento pós amostragem.

No momento da abertura das garrafas foram também transferidos em torno de 150 mL de cada amostra para recipientes de teflon® e levados a chapa até a evaporação completa para prosseguir com o protocolo de análise de determinação da composição isotópica de estrôncio.

Paralelamente, para a verificação dos teores dos constituintes inorgânicos Sr, Sb, As, Ba, Cd, Cu, Cr, Pb, Ni, Se, Fe e Zn, 10 mL de amostra foram transferidas para tubos “falcon” de prolipropileno e acidificadas com HNO_3 concentrado tridestilado para que a concentração da solução ficasse em 2%.

6.2 REAGENTES

Neste trabalho foram utilizados ácidos (HNO_3 e HCl bi e tridestilados) de grau analítico. Os ácidos acima citados foram purificados por destilação abaixo do ponto de ebulição em destiladores de Teflon® (Savilex®). Todas as soluções utilizadas foram preparadas com água ultrapura, purificada à $18.2 \text{ M}\Omega\text{cm}$ em sistema de destilação Milli-Q® (Millipore®).

6.3 LIMPEZA DO MATERIAL

A limpeza de todo o material utilizado nas análises hidroquímicas e isotópicas seguiram basicamente os procedimentos e métodos já aplicados rotineiramente no laboratório Pará-Iso.

Os frascos de vidro âmbar utilizados para transferência das amostras coletadas destinadas às análises isotópicas de O e H, foram enxaguados com água ultrapura e posteriormente, se introduziu ácido clorídrico 10% bidestilado em cada frasco e mantidos por 12 horas em repouso, para posteriormente serem enxaguados ao menos, três vezes com água ultrapura. Todos os recipientes foram mantidos em dessecador “dry box” até sua completa secagem, antes da utilização.

Todo o material utilizado nos procedimentos químicos no laboratório, como os tubos plásticos de ensaio e “falcon”, utilizados para leitura no ICAP-Q e as ponteiras, foram purificados com ácido clorídrico 10% bidestilado (12 h na chapa a 50°C) e depois enxaguados com água ultrapura.

A limpeza de todo material de teflon®, cadinhos de evaporação e separação, foi realizada inicialmente com repetidos enxagues com água ultrapura, seguida de submersão em HCl 6 N bidestilado por 12 horas em chapa à 70°C , prosseguindo com duas lavagens internas dos cadinhos, a primeira com HNO_3 50% monodestilado por 48 horas em chapa a 100°C e a segunda com adição de HNO_3 50% bidestilado por 24 horas em chapa a 100°C , entre as limpezas com os ácidos e no término do procedimento em questão se enxaguou ao menos três vezes com água ultrapura, e manteve-se em dessecador “dry box” até sua completa secagem, antes da utilização.

6.4 TÉCNICAS ANALÍTICAS

As amostras de água engarrafadas selecionadas, foram submetidas a diferentes tipos de análises, como: determinação das concentrações de diversos elementos químicos e determinação das composições isotópicas de hidrogênio, oxigênio, e estrôncio, que serão comentadas abaixo.

6.4.1 Determinação dos constituintes inorgânicos

As concentrações dos ânions (F^- , NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-}) e cátions (Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , Na^+) foram determinadas por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência empregando um equipamento *Dionex* modelo ICS 5000 (Figura 13), no laboratório do Centro de Tecnologia da Eletronorte Eletrobrás (OCT). Este cromatógrafo de íons de análise simultânea para cátions e ânions é equipado a um auto-amostrador automático (AD-SV), um divisor de fluxo de amostras, duas bombas (uma gradiente GP-50 e outra isocrática DP-5000), dois geradores de eluentes eletroquímicos, dois módulo de colunas cromatográficas analíticas e de guarda, um injetor automático, dois detectores de condutividade (DC-5000), detector de UV (deutério-tungstênio-VWD) e detector de absorbância AD25 com coluna cromatográfica e coluna-guarda.

Os parâmetros de operação e as condições de análise do procedimento cromatográfico estão apresentados na Tabela 8.



Figura 13- Cromatógrafo de íons simultâneos ICS-5000 Fonte: Da autora

Tabela 8- Condições de análises e parâmetros de operações.

Características da cromatografia	Sistema 1- cátions		Sistema 2- ânions	
Norma	ASTM D 6919 – 17		ASTM D 4327 –17	
Coluna analítica	CS-12		AS-19	
Alça de amostragem (µL)	25		25	
Coluna de guarda	GC-12		GA-19	
Gerador de Eluente Eletroquímico	EGC-MSA		EGA-KOH	
Eluente	MSA – Ácido metanosulfônico		KOH – Hidróxido de potássio	
Concentração de Eluente (mM)	15		3	
Vazão da bomba (mL min ⁻¹)	0,30		0,35	
Temperatura recomendada (°C)	30		30	
Detector	Condutométrico		Condutométrico/ Fotométrico	
Tipo da Supressora	CSRS 300-2mm		ASRS 300-2mm	
Corrente da Supressora (mA)	16		35	
Tempo mínimo de análise recomendado (min)	18		29	
Pressão de base do sistema (psi)	2000		2000	
Padrões	Seis cátions Lote 046070		Sete ânions Lote 057590	
Analitos x Tempos de Retenção	Cátions	Tempo de retenção (min)	Ânions	Tempo de retenção (min)
	Sódio	4,064	Fluoreto	8,171
	Potássio	5,617	Cloreto	12,454
	Magnésio	11,564	Nitrato	15,914
	Cálcio	14,374	Sulfato	18,847

Fonte: Modificado de Porfírio (2018).

As curvas analíticas, as equações de calibração e seus coeficientes de correlação, assim como os cromatogramas típicos dos padrões de cátions e ânions foram obtidos por diluição (400, 200, 100, 40 e 20) a partir de soluções padrões comerciais multi-elementares da DIONEX–*Thermo Fisher Scientific*® seis cátions 046070 e DIONEX sete ânions 057590 rastreáveis ao NIST.

Os limites de detecção foram estimados pelas sensibilidades das curvas analíticas obtidas pela regressão linear empregando o método do mínimo quadrados, e considerando o desvio padrão das leituras do branco analítico (equação 8):

$$LD = 3 \times DP \text{ (branco)} \quad (8)$$

A concentração do íon HCO_3^- realizada no Laboratório de Hidroquímica do IG/UFPA, para concluir o balanço iônico, foi estimada através da análise da alcalinidade por titulação potenciométrica e empregando a expressão simplificada abaixo (equação 9):

$$\text{HCO}_3^- \text{ (mg L}^{-1}\text{)} = \text{Alcalinidade (mg L}^{-1}\text{)} * 1,22 \quad (9)$$

onde, o valor 1,22 corresponde à razão entre o peso equivalente de HCO_3^- e o peso equivalente de CaCO_3 (Custodio e Llamas 1976).

Os constituintes inorgânicos Sr, Sb, As, Ba, Cd, Cu, Cr, Pb, Ni, Se, Fe e Zn, foram determinados no Laboratório de Geologia Isotópica do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Pará -UFPA (Pará-Iso), seguindo o método ASTM D 1971-16-Determinação de metais por ICP-MS. Foi utilizado um espectrômetro de massas tipo quadrupolo com fonte de plasma induzido de argônio, ICP-MS *Thermo-Fischer Cientific*®, série ICAP-Q, acoplado a um automático ASX 520- *Agilent* (Figura 14). Este espectrômetro detecta massas entre 4 e 290 u.m.a. Possui um detector de fotodiodos e um sistema de introdução de amostra líquida com uma câmara de nebulização concêntrica resfriada por sistema Peltier a 3°C. Utilizou-se o modo padrão (sem uso câmara de colisão e reação) e o gás argônio com 99,999% de pureza para geração e alimentação do plasma.

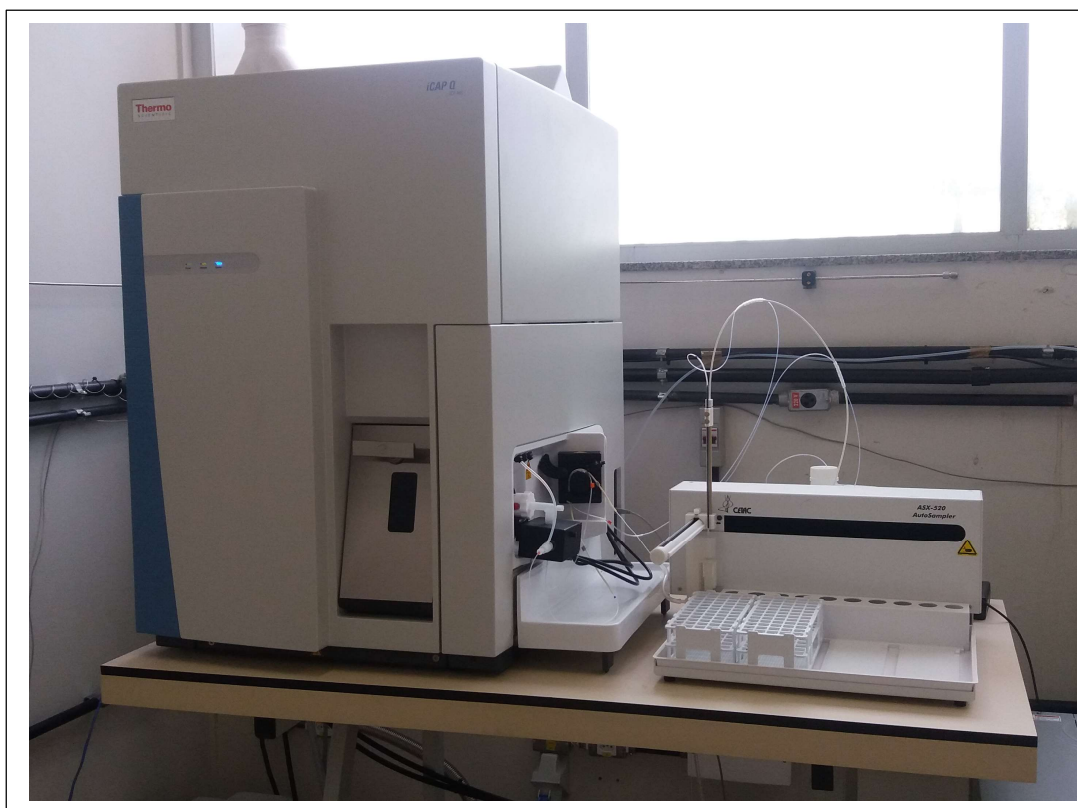


Figura 14- Espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado com analisador de massa do tipo quadrupolar (ICP-MS, ICAP-Q, *Thermo Fisher Scientific*®, Massachusetts, EUA) Fonte: Da autora

As condições instrumentais foram ajustadas em cada rotina de análises, com a calibração das massas nas diferentes regiões do espectro com uma solução padrão contendo $1 \mu\text{g L}^{-1}$ de Ba, Bi, Ce, Co, In Li e U em 2% HNO_3 e 0,5 % HCl (Solução *Tune B*), fornecida pelo fabricante. Para a quantificação das espécies químicas foram construídas curvas analíticas por calibração externa, empregando padrões analíticos de 1 a $50 \mu\text{g L}^{-1}$ obtidos pelas respectivas diluições em HNO_3 2% tridestilado da solução multielementar comercial contendo $20 \mu\text{g mL}^{-1}$ de todos os elementos citados em 50% de HNO_3 , da *Inorganic Ventures*. Todas as amostras foram acidificadas a 2% com HNO_3 tridestilado e as determinações das concentrações realizadas no modo padrão (*standard*).

As condições de operação do equipamento são descritos na Tabela 9 em conformidade com as condições operacionais descritas no “*Application Note 43132*” para monitoramento de água potável utilizando o iCAP Q ICP-MS da *Thermo Scientific*® (Henry & Wills 2012).

Tabela 9 - Condições de operação do ICP-MS.

Parâmetro	Condição de operação
Potência de radio frequência (W)	1550
Fonte de rádio frequência-RF (MHz)	27
Nebulizador <i>miramist</i> PFA ($\mu\text{L min}^{-1}$)	400
Vazões de argônio	
refrigeração (L min^{-1})	14,0
auxiliar (L min^{-1})	0,8
nebulização (L min^{-1})	1,0
Rotação da bomba peristáltica (rpm)	40
Replicatas por amostra	3
Tempo de estabilização de sinal (s)	15

Fonte: Da autora

Para a caracterização analítica do procedimento empregando ICP-MS foram estimadas as figuras de mérito: coeficientes de correlação (r), limites de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ). Sendo o LQ a menor quantidade do analito em uma amostra que pode ser determinada precisão e exatidão aceitáveis sob condições experimentais estabelecidas. Os valores de LD e LQ foram calculados a partir das equações 10 e 11 respectivamente.

$$\text{LD} = (3 \times \text{DP})/a \quad (10)$$

$$\text{LQ} = 3,3 \times \text{LD} \quad (11)$$

O desvio-padrão para as estimativas do LD foi obtido da média das intensidades de sinal das 10 leituras do branco (água ultrapura acidificada com HNO_3 2%) e a letra “a” na equação 10 corresponde ao coeficiente angular da equação da reta fornecida pela curva analítica obtida.

A exatidão do procedimento analítico foi avaliada através dos dados obtidos empregando o método de adição e recuperação de analito através da diluição da solução multielementar já citada acima na amostra PB, até que a mesma atingisse a concentração de $5 \mu\text{g L}^{-1}$ dos analitos.

6.4.2 Determinação de δD e $\delta^{18}\text{O}$ na água

As análises para a determinação dos valores de δD e $\delta^{18}\text{O}$ foram inicialmente realizadas no Laboratório de Isótopos Estáveis (LISE) do Instituto de Física da Universidade Federal da Bahia (UFBA) empregando um espectrômetro da PICARRO (Cavity Ringdown Spectrometer) modelo “L 2120-i isotopic H_2O ”. Neste laboratório, obtivemos os dados das águas envasadas no período seco de 2017 e das duas primeiras fases de avaliação da vida-de-prateleira. Não foi possível dar continuidade aos ensaios devido a problemas técnicos no equipamento do LISE. Assim, as demais amostras foram analisadas no Laboratório de Isótopos de Água (LIA) no Centro de Pesquisas de Águas Subterrâneas (CEPAS) Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo (USP) utilizando um espectrômetro da PICARRO (Cavity Ringdown Spectrometer) modelo “L 2130-i isotopic H_2O ” (Figura 15).

As alíquotas das amostras de água foram transferidas para *vials* de 2 mL, contendo uma cavidade ressonante tipo *ring-down* -CRRD de 25 cm formada por três espelhos altamente reflexivos com comprimento óptico efetivo em torno de 25 km e uma fonte de laser operando próximo de $1,39 \mu\text{m}$. Depois das sequências de limpeza da cavidade, evacuação e preenchimento com o gás N_2 99,999% de pureza, alíquotas de água de aproximadamente $2 \mu\text{L}$ foram injetadas em um vaporizador mantido a 110°C . No vaporizador, o vapor de água se mistura com o N_2 formando uma mistura homogênea por um tempo de 90s que são enviadas ao analisador a um fluxo constante de 30 mL min^{-1} (Santos *et al.* 2019). Os resultados das análises são expressos em parte por mil (‰) em relação ao VSMOW.

O efeito de memória entre amostras de uma mesma matriz é um fator limitante de precisão dos sistemas baseados em laser, porém esse efeito pode ser descartado. As medidas foram normalizadas usando o método de normalização proposto por Coplen *et al.* (1988) no LISE e por Wassenaar *et al.* (2014) no LIA.

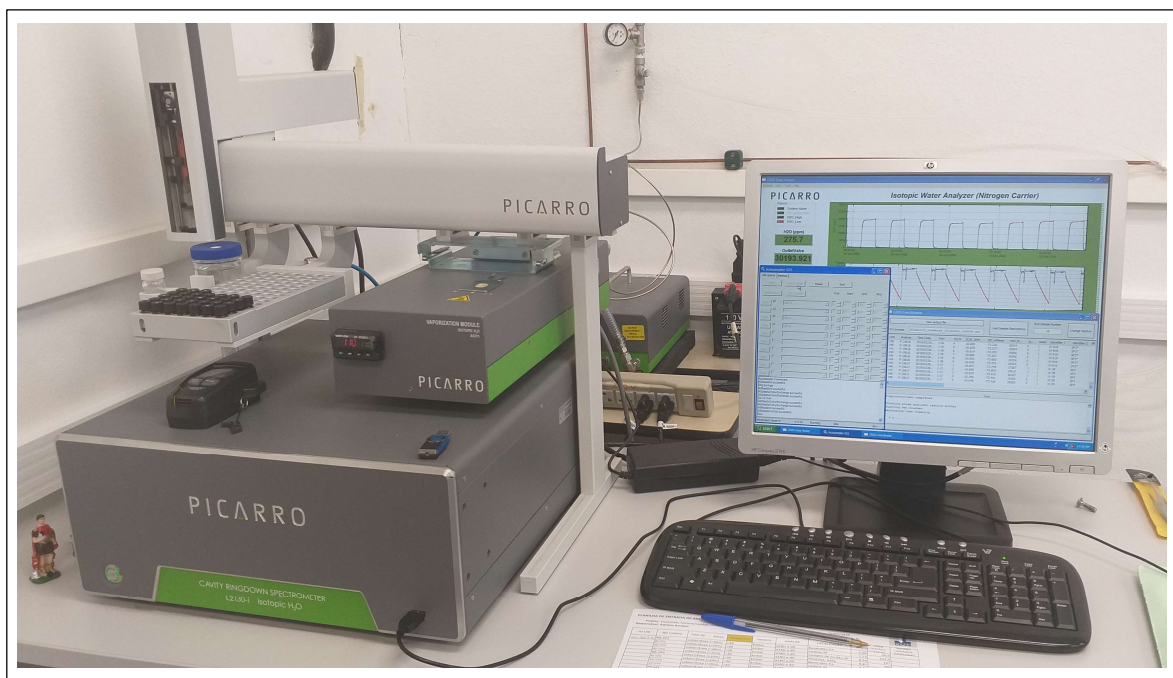


Figura 15 - Espectrômetro com cavidade ressonante PICARRO. Fonte: Da autora

No procedimento adotado no LISE da UFBA cada amostra foi injetada 8 vezes, descartando-se as primeiras injeções, incluindo também duplicatas intercaladas das amostras. No laboratório LIA-USP cada amostra foi injetada 9 vezes, sendo que as primeiras 4 injeções são ignoradas e a média de injeções 5-9 foram utilizadas para os cálculos das razões isotópicas. Esses procedimentos foram assim executados para a eliminação dos efeitos da memória.

Todos os resultados foram normalizados através dos padrões laboratoriais internos, padrões esses que foram previamente calibrados com os padrões primários internacionais VSMOW e SLAP (Standard Light Antarctic Precipitation), cujos valores de δD e $\delta^{18}O$, 0 ‰ são 0 ‰ para VSMOW e -428 ‰ e -55,5 ‰ para SLAP, respectivamente.

No LISE, como padrões secundários internos, foram utilizados água engarrafadas comercializadas no estado da Bahia. PB4, água de procedência internacional, proveniente da região dos alpes ($\delta D = -71,4\text{‰}$ SD 0,4 e $\delta^{18}O = -10,08\text{‰}$ SD 0,19) e PB5, água envasada no estado da Bahia ($\delta D = -2,7\text{‰}$ SD 0,4 e $\delta^{18}O = -1,4\text{‰}$ SD 0,19). Utilizou-se também um material certificado, GISP-Greenland Ice Sheet Precipitation, usado como verificador da qualidade destas medidas, com valores de $\delta D = -189,3\text{‰}$ SD 0,5 e $\delta^{18}O = -24,69\text{‰}$ SD 0,20.

No LIA, esses padrões internos foram: SP1, água com valores mais positivos (poço de Recife-PE, $\delta D = 2,2\text{‰}$ SD 0,6 e $\delta^{18}O = -1,43\text{‰}$ SD 0,04), SP3, água com valores mais negativos (água mineral Evian, $\delta D = -70,4\text{‰}$ SD 0,6 e $\delta^{18}O = -9,88\text{‰}$ SD 0,04) e SP2 (água ultrapura), $\delta D = -26,7\text{‰}$ SD 0,7 e $\delta^{18}O = -4,39\text{‰}$ SD 0,05), este último foi empregado para o controle de qualidade interno e controle de desvios. Os padrões são armazenados em barris de inox, com controle de pressão e os padrões secundários em frascos âmbar na geladeira.

A precisão foi estimada a partir da média obtida das leituras dos três padrões acima descritos a cada 7 amostras. Posteriormente as amostras foram lidas novamente, porém em posições diferentes das iniciais, afim de evitar o efeito de memória, sendo que as amostras podem ser reanalisadas até que a precisão analítica seja atingida.

6.4.3 Determinação das razões isotópicas de estrôncio

As análises para determinação das razões isotópicas de estrôncio foram realizadas também no Laboratório Pará-Iso. Os dados das águas envasadas no período seco de 2017 e das duas primeiras fases de avaliação da vida-de-prateleira, foram realizadas no espectrômetro de massa de ionização térmica (TIMS) *Finnigan* modelo MAT 262. Contudo, devido a problemas técnicos neste equipamento, o restante das amostras foi analisado no TIMS Triton Plus fabricado pela *Thermo Fisher Scientific*®.

O TIMS MAT 262, é dotado de sete coletores tipo copo Faraday móveis e uma multiplicadora de elétrons central (Figura 16). Na determinação da composição isotópica do estrôncio foram realizados 12 blocos de leitura (cada bloco com 10 ciclos) por amostra e a cada 3 blocos executou-se “baseline” para verificação do sinal ruído do equipamento. A faixa de temperatura para a análise da composição isotópica do Sr neste espectrômetro de massa situou-se entre 1300 e 1400 °C.

O TIMS Triton Plus, Figura 17, é dotado de sete coletores tipo copos Faraday móveis, foram realizadas leituras de 10 blocos (cada bloco com 10 ciclos) por amostra, sendo que a cada 3 blocos é executada a “baseline” para verificação do sinal ruído do equipamento. A faixa de temperatura para a análise da composição isotópica do Sr nesse espectrômetro de massa situou-se entre 1400 e 1500 °C e corrente para evaporação (EVA) entre ~3300-3600 mA.



Figura 16 - Espectrômetro de massa *Finnigan MAT 262*. Fonte: Da autora

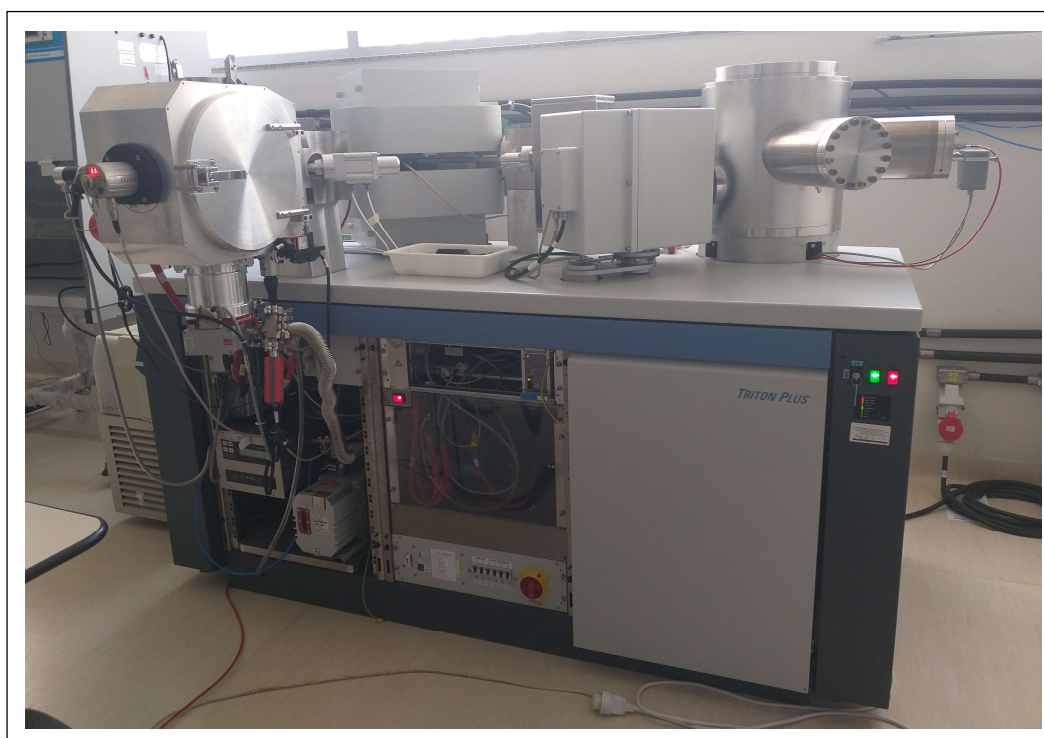


Figura 17 - Espectrômetro de massa Triton Plus. Fonte: Da autora.

Para a eliminação das possíveis interferências isobáricas e efeitos de matriz sobre as leituras dos valores das razões isotópica do estrôncio, a separação cromatográfica deste elemento se fez necessária. Para tal, foi utilizado cerca de 400 μL de resina específica “Sr. Spec” que foi depositada em coluna de teflon® (Figura 18).

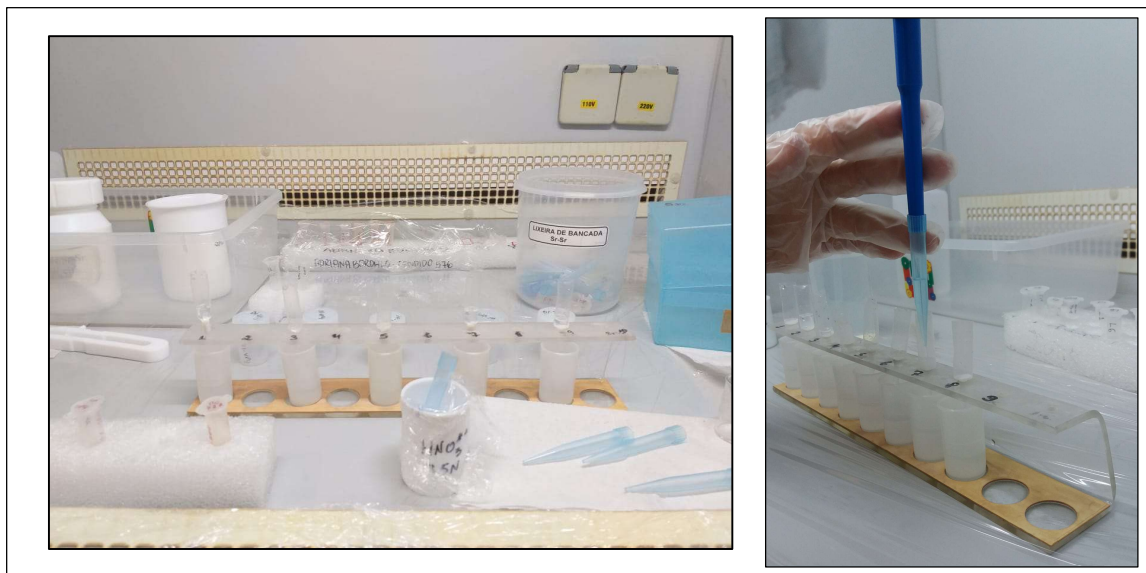


Figura 18 - Colunas de separação cromatográfica de estrôncio confeccionadas em teflon® utilizadas do laboratório Para-Iso. Fonte: Da autora

Para esse procedimento foi realizada a evaporação em recipientes de teflon® de 200 mL de cada amostra à 100°C até sua secura. Em seguida, a amostra foi solubilizada com 1mL de HNO_3^{**} 3,5N e centrifugada por 20 minutos. Então, a separação cromatográfica foi iniciada conforme descrito na Tabela 10 segundo o protocolo implementado por Bordalo *et al.* (2007) que já faz parte da rotina deste laboratório.

Tabela 10 - Etapas da separação cromatográfica do estrôncio

Eluentes	mL	Etapas do Procedimento
H_2O ultrapura	1	Limpeza da resina
HNO_3^{**} 3,5 N	0,5	Equilibrar a resina
HNO_3^{**} 3,5 N	1	Introdução da amostra
HNO_3^{**} 3,5 N	1	Eluição de outros elementos presentes na resina
H_2O ultrapura	1	Eluição do Estrôncio para coleta

Fonte: Modificado de Bordalo *et al.* (2007)

Após a separação do elemento estrôncio, foram adicionados 10 μL de H_3PO_4 0,125M nas amostras que, em seguida foram evaporadas a 70 °C. Para a análise isotópica de Sr, o resíduo seco da amostra foi dissolvido com adição de 2 μL de HNO_3 6N bidestilado. O depósito da amostra foi realizado em um filamento de tungstênio (W) previamente desgaseificado a 4,1A de corrente. Antes da transferência da amostra foi depositado no filamento 1 μL de solução do ativador tântalo (Ta) que foi aquecido a 1,5A. A amostra foi transferida para o filamento que foi então aquecido com uma corrente de aproximadamente 2,0A. Em seguida o filamento foi levado para a leitura da composição isotópica de Sr no espectrômetro de massa.

No Pará-Iso foi utilizado o Eimer and Amend SrCO_3 Standard (E+A) como padrão de referência, cujo valor médio da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ é $0,708153 \pm 0,0009$, valor este aceitável quando comparado ao valor verdadeiro convencional deste padrão de 0,7080 (Faure 1986). Foram realizadas 2 leituras do padrão, uma no início das análises e outra no término. A correção do fracionamento isotópico foi realizada utilizando o modelo exponencial e a razão $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$ das amostras foi normalizada para o valor de 0,1194.

Durante a execução das separações de estrôncio para análises das amostras, foram realizados, entre abril de 2018 e fevereiro de 2020, ensaios para a verificação do valor da concentração do branco total de Sr no Laboratório Para-Iso. Os teores ficaram entre 1,43 e 1,98 ng de Sr, valores esses, considerados aceitáveis.

A limpeza rigorosa do laboratório e dos materiais utilizados e as múltiplas destilações dos ácidos utilizados, são fatores essenciais para a redução do branco total, e possibilitam a análise de matrizes com baixos teores de Sr.

7 RESULTADOS E DISCUSSÃO

7.1 HIDROQUÍMICA

A Tabela 11 descreve as informações das amostras, incluindo alguns dados exigidos no Código de Águas Minerais (Decreto-Lei nº 7841) que devem ser declaradas nos rótulos das águas envasadas, como o local de envase das mesmas e a denominação de suas fontes. Nesses rótulos das marcas que foram escolhidas para esse estudo constava ainda a classificação química da água, e a classificação das fontes quanto à temperatura e quanto aos gases.

De acordo com a localização das fontes foi possível identificar o período de maior e menor precipitação, bem como a média anual de cada área. Essa informação foi usada para relacionar a variação sazonal com os resultados obtidos ao longo deste trabalho. Ademais permitiu identificar ainda as unidades estratigráficas e aquíferas, juntamente com as profundidades das fontes de captação dessas águas. Muitos desses dados foram extraídos da base de dados do SIAGAS (CPRM 2011).

O Decreto-Lei citado acima exige ainda a realização de análises químicas periódicas, parciais ou completas, e no mínimo uma análise completa de 3 em 3 anos para a verificação da composição da água comercializada.

A apresentação e discussão dos resultados foram divididos em duas vertentes, seguindo os objetivos desse estudo. Uma delas envolveu a avaliação dos ensaios obtidos considerando sete amostras de diferentes marcas em dois ciclos das estações (estiagem e chuvoso), entre os anos de 2017 e 2019. A outra compreendeu a avaliação de amostras das quatro diferentes marcas, analisadas trimestralmente ao longo de um ano, a partir da data de envase, tempo este, conhecido pelo termo “vida-de-prateleira”, como já anteriormente explanado.

Tabela 11- Identificação, localização e características de todas as marcas de água envasadas selecionadas para este estudo.

Amostra	Fonte	Localização	Altitude da fonte (m)	Latitude S	Longitude O	Pluviosidade média anual (mm)	Período Chuvoso	Período Seco	Unidade Estratigráfica	Unidade aquífera	Profundidade (m)	Classificação química da água na fonte
PV	Santa Rosa	Vigia-PA	36	00° 57'32,93"	48°05'46,74"	2376	jan-mai	jun-dez	Fm Barreiras	Barreiras	36	hipotermal
PSI	Nova Vida	Santa Izabel-PA	37	01°20'57,43"	48°13'43,47"	2632	dez-mai	jun-nov	Fm. Barreiras	Barreiras	35	hipotermal
PB	Iara	Benevides-PA	30	01°17'28,99"	48°13'15,91"	2376	dez-mai	jun-nov	Fm. Barreiras	Barreiras	31	hipotermal
CH	Esmeralda	Horizonte-CE	54	04°04'30,15"	38°22'37,86"	1070	jan-jun	jul-dez	Fm. Barreiras	Barreiras	ni	fluoretada litinada, fracamente radioativa e hipotermal
BA	Senhor do Bonfim	Alagoinha-BA	163	12°08'58,86"	38°24'34,79"	1478	abr-jul	ago-mar	Fm. São Sebastião	Recôncavo	342	fluoretada e hipotermal
SPL	Jatobá I	Lindóia-SP	857	22°31' 13,89"	46°37'35,92"	1439	out-mar	abr-set	C. Andrelândia	Cristalino	28	fluoretada
SPCJ	Água Santa	Campos de Jordão-SP	1628	22°40' 20,79"	45°33'06,07"	1797	out-mar	abr-set	C. Socorro - Guaxupé	Cristalino	400 (jorrante)	fluoretada, fracamente radioativa
PRCL	Ouro Fino	Campos Largo-PR	926	25°18'41,76"	49°29'26,67"	1481	set-mar	abr-ago	Fm. Capiu	Karst	100	alcalina- terrosa e fluoretada
IT	Scarperia e San Piero	Florença -Itália	1128	44° 03'49" N	11° 17' 19" L	869	out-dez	maio-set	Liguriano	Kasrt	ni	ne

ni- não identificado

ne- não especificado no rótulo

7.1.1 Parâmetros físico-químicos das sete marcas de água selecionadas.

A Tabela 12 exibe os resultados para os parâmetros físico-químicos e íons maiores determinados para as sete amostras selecionadas neste estudo, e os dados exibidos nos rótulos. As águas envasadas selecionadas apresentaram valores médios de pH variando de 4,40 a 7,78. Observou-se valores bem diferenciados neste parâmetro entre as águas envasadas provenientes de fontes localizadas na região norte (estado do Pará) e aquelas das regiões nordeste, sudeste e sul do País. As primeiras apresentaram valores médios de pH variando entre 4,40 e 5,06 enquanto as demais o valor médio deste parâmetro variou entre 7,22 e 7,78. Os valores mais baixos de pH são similares à média desse parâmetro reportado por Oliveira (2019) e Oliveira Filho & Galarza Toro (2013) de 4,7 e 5,0 para águas subterrâneas do Aquífero Barreiras na microrregião bragantina e RMB, respectivamente.

Segundo Matta (2002), o pH das águas do Aquífero Barreiras é geralmente ácido, refletindo a liberação do íon H^+ proveniente da dissolução de ácidos orgânicos produzidos pela decomposição da matéria orgânica nos solos da região amazônica. O pH mais baixos dessas águas reflete ainda a contribuição de águas meteóricas na região cujo pH médio é de 5,9 como reportado por Porfírio *et al.* (2020).

Outra consideração relevante é que a fonte localizada no estado do Ceará (CH), embora esteja igualmente situada no Aquífero Barreiras, apresentou valor médio de pH de 7,5. Este valor é similar aos publicados por Bezerra *et al.* (2018) que identificou uma média de 7,4 para o pH de águas subterrâneas da região de Horizonte-CE. Assim, é possível que a associação litológica do Aquífero Barreiras nesta região não seja exatamente a mesma deste aquífero na região bragantina e RMB no estado do Pará. Neste estudo não foi possível acessar as descrições do poço referente à fonte da água CH.

O valor médio de pH de 7,2 para a amostra da água BA é próximo do valor de 6,7 obtido por Oliveira *et al.* (2007) para as águas do Aquífero Recôncavo na Bahia, onde está situada a esta fonte. Por sua vez, o valor médio de pH de 7,3 da amostra da água SPL é similar ao valor de 7,0 reportado por Silva *et al.* (2002) para o Aquífero Cristalino em São Paulo. Segundo Bulia & Enzweiler (2016) valores de pH próximo da neutralidade são característicos de rochas gnáissicas dessa região. A amostra PRCL proveniente de água envasada de fonte situada no Aquífero Karst, no estado do Paraná, exibiu os valores mais altos de pH, com média de 7,78. Valores de pH levemente alcalino (7,8) foram igualmente obtidos por Bertolo *et al.* (2007) em águas deste aquífero.

Tabela 12- Parâmetros físico-químicos e íons maiores exibidos nos rótulos e resultados obtidos nas análises realizadas nas águas envasadas selecionadas para este estudo, nos dois ciclos nas estações (seco e chuvoso), entre os anos de 2017 e 2019.

Amostras	Ano/ Período	pH	CE uScm ⁻¹	STD mgL ⁻¹	Na ⁺ mgL ⁻¹	K ⁺ mgL ⁻¹	Mg ²⁺ mgL ⁻¹	Ca ²⁺ mgL ⁻¹	F ⁻ mgL ⁻¹	Cl ⁻ mgL ⁻¹	NO ₃ ⁻ mgL ⁻¹	HCO ₃ ⁻ mgL ⁻¹	SO ₄ ²⁻ mgL ⁻¹
PV	Rótulo	4,49	22,7	10,5	1,20	0,14	0,16	ne	ne	1,86	0,28	0,30	0,42
	2017 S	4,77	17,8	11,6	1,12	0,05	0,18	0,06	nd	6,76	0,08	nd	0,28
	2018 C	4,78	17,2	11,2	1,15	0,08	0,19	0,05	nd	1,99	0,10	1,27	nd
	2018 S	4,90	21,2	13,8	1,19	0,06	0,29	0,19	nd	2,01	0,10	nd	0,39
	2019 C	5,78	26,0	16,9	0,88	1,19	0,46	0,23	0,02	1,76	0,11	nd	0,39
	Média	5,06	20,5	13,36	1,08	0,35	0,28	0,13	0,02	3,13	0,10	1,27	0,35
PSI	Rótulo	4,17	39,7	20,3	1,41	0,18	0,27	ne	ne	2,52	1,32	ne	3,31
	2017 S	4,33	37,0	24,1	1,39	0,12	0,28	0,10	0,01	8,45	0,12	nd	2,30
	2018 C	4,50	31,2	20,3	1,45	0,16	0,29	0,17	0,01	2,61	0,13	nd	3,63
	2018 S	4,39	35,0	22,8	1,46	0,13	0,32	0,15	0,01	2,53	0,12	nd	3,43
	2019 C	4,39	32,0	20,8	1,12	0,73	0,45	0,26	0,02	2,27	0,15	nd	3,22
	Média	4,40	33,8	22,0	1,36	0,28	0,33	0,17	0,01	3,97	0,13	nd	3,15
PB	Rótulo	4,20	28,2	18,3	1,42	0,17	0,24	ne	ne	2,02	3,22	ne	0,86
	2017 S	4,52	29,7	19,3	1,74	0,17	0,31	0,13	0,01	7,11	0,86	nd	0,43
	2018 C	4,78	25,1	16,3	1,78	0,21	0,31	0,14	0,01	2,14	0,91	nd	0,68
	2018 S	4,89	28,5	18,5	1,99	0,21	0,40	0,17	0,01	2,18	1,07	nd	0,56
	2019 C	4,35	28,1	18,3	1,61	0,45	0,54	nd	0,02	1,72	1,01	nd	0,62
	Média	4,64	27,9	18,1	1,78	0,26	0,39	0,14	0,01	3,29	0,96	nd	0,57
CH	Rótulo	7,24	334	260	42,1	8,93	9,75	10,8	0,22	30,0	0,39	144	8,26
	2017 S	7,56	416	270	31,5	7,40	18,6	28,7	0,20	167	0,26	157	4,26
	2018 C	7,54	414	269	40,3	9,71	16,3	18,3	0,20	51,5	0,20	139	9,07
	2018 S	7,51	466	303	41,9	10,2	21,7	22,2	0,18	69,1	0,28	161	8,01
	2019 C	7,40	500	325	31,9	6,80	15,6	26,7	0,25	60,4	0,44	181	6,72
	Média	7,50	449	292	36,4	8,53	18,0	24,0	0,21	87,0	0,29	160	7,01
BA	Rótulo	6,72	66,8	58,7	6,45	6,95	0,95	ne	0,04	9,22	0,41	16,82	0,26
	2017 S	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na
	2018 C	7,17	65,4	42,5	7,09	6,85	1,73	0,68	0,05	8,98	0,09	13,9	0,31
	2018 S	6,71	71,4	46,4	7,39	7,48	1,84	0,35	0,05	10,3	0,10	15,3	0,15
	2019 C	7,79	60,3	39,2	6,30	7,10	3,46	nd	0,06	8,89	0,12	12,9	1,12
	Média	7,22	65,7	42,7	6,93	7,14	2,34	0,51	0,05	9,40	0,10	14,0	0,53
SPL	Rótulo	7,41	132	113	2,42	1,67	8,18	15,0	0,02	0,88	3,02	93,8	0,14
	2017 S	7,33	140	90,6	3,93	1,76	7,61	14,2	0,03	2,89	0,71	80,3	nd
	2018 C	7,22	141	91,8	4,08	1,85	7,56	14,0	0,03	0,82	0,70	81,3	nd
	2018 S	7,25	136	88,1	4,14	1,74	7,79	14,2	0,02	0,93	0,72	75,0	0,02
	2019 C	7,31	118	76,5	3,52	1,88	5,80	11,2	0,04	0,54	0,59	79,8	nd
	Média	7,28	133	86,8	3,92	1,81	7,19	13,4	0,03	1,30	0,68	79,1	0,02
PRCL	Rótulo	7,60	254	132	1,08	0,54	14,3	24,9	0,02	0,64	ne	147	ne
	2017 S	7,75	246	160	1,07	0,52	16,2	26,6	0,04	2,50	0,58	154	0,41±
	2018 C	7,81	243	158	1,08	0,54	15,5	23,9	0,04	0,74	0,59	145	0,58
	2018 S	7,87	241	157	1,14	0,51	16,4	24,3	0,04	0,72	0,59	149	0,42
	2019 C	7,69	240	156	0,89	0,69	13,3	19,8	0,05	0,66	0,60	167	0,24
	Média	7,78	243	158	1,05	0,56	15,4	23,4	0,04	1,16	0,59	154	0,41

na- não analisado; ne- não especificado no rótulo; nd- não detectável; S- período seco; C- período chuvoso

Os teores de condutividade elétrica (CE) e sólidos totais dissolvidos (STD) considerando todas as amostras, apresentaram valores médios de $141,7 \mu\text{Scm}^{-1}$ e $92,1 \text{ mg L}^{-1}$ respectivamente, com valores mínimos e máximos de $17,2 \mu\text{Scm}^{-1}$ e $500 \mu\text{Scm}^{-1}$ para CE, e $11,2 \text{ mg L}^{-1}$ e 325 mg L^{-1} para STD, respectivamente.

Similarmente ao pH, os valores médios mais baixos para estes parâmetros ($27,41 \mu\text{S cm}^{-1}$ e $17,82 \text{ mg L}^{-1}$) foram obtidos nas amostras das três águas cujas fontes estão localizadas no estado do Pará. A água subterrânea de sistemas de fluxos rasos e de baixo tempo de residência no aquífero, além de mais ácida, apresenta valores mais baixos de STD e, consequentemente, de CE, considerando suas relações diretas. As amostras analisadas refletem bem essas características, que também foram reportadas por Oliveira Filho & Galarza Toro (2013) para águas do Aquífero Barreiras, com CE na faixa entre $11,1$ a $92,2 \mu\text{Scm}^{-1}$ e STD variando de 10 a 87 mg L^{-1} .

A amostra BA apresentou valores médios de CE e STD igualmente baixos ($65,70 \mu\text{S cm}^{-1}$ e $42,70 \text{ mg L}^{-1}$). Um fato que deve ser ressaltado é que a amostra BA, apresentou valores baixos nos dois parâmetros mesmo sendo explorada em aquífero com profundidade elevada (342m).

As demais amostras CH, SPL e PRCL exibiram valores médios bem mais elevados de CE e STD (Tabela 12). Elas apresentaram médias de CE de $449 \mu\text{Scm}^{-1}$, $133 \mu\text{Scm}^{-1}$ e $243 \mu\text{Scm}^{-1}$ respectivamente. Os valores de STD para essas amostras foram de 292 mg L^{-1} , $86,8 \text{ mg L}^{-1}$ e 158 mg L^{-1} .

Observa-se que a correlação positiva entre pH e STD é coerente com o modelo citado por Bertolo *et al.* (2007), e possibilita identificar populações de águas que são representativas de fluxos rasos e de fluxos mais profundos, com exceção da amostra CH (Figura 19). Para esta fonte situada no Aquífero Barreiras no estado do Ceará não foi possível obter informações da profundidade nem da geologia do poço que permitam entender este comportamento. Consequentemente, esta particularidade precisa ser melhor investigada. Os valores elevados de CE e STD ($449 \mu\text{S cm}^{-1}$ e $291,85 \text{ mg L}^{-1}$) da amostra CH estão em concordância com o valor médio de $344 \mu\text{S cm}^{-1}$ obtido por Silva & Araújo (2007), para CE e de $302,6 \text{ mg L}^{-1}$ de STD em águas subterrâneas nessa mesma região (Bezerra *et al.* 2018).

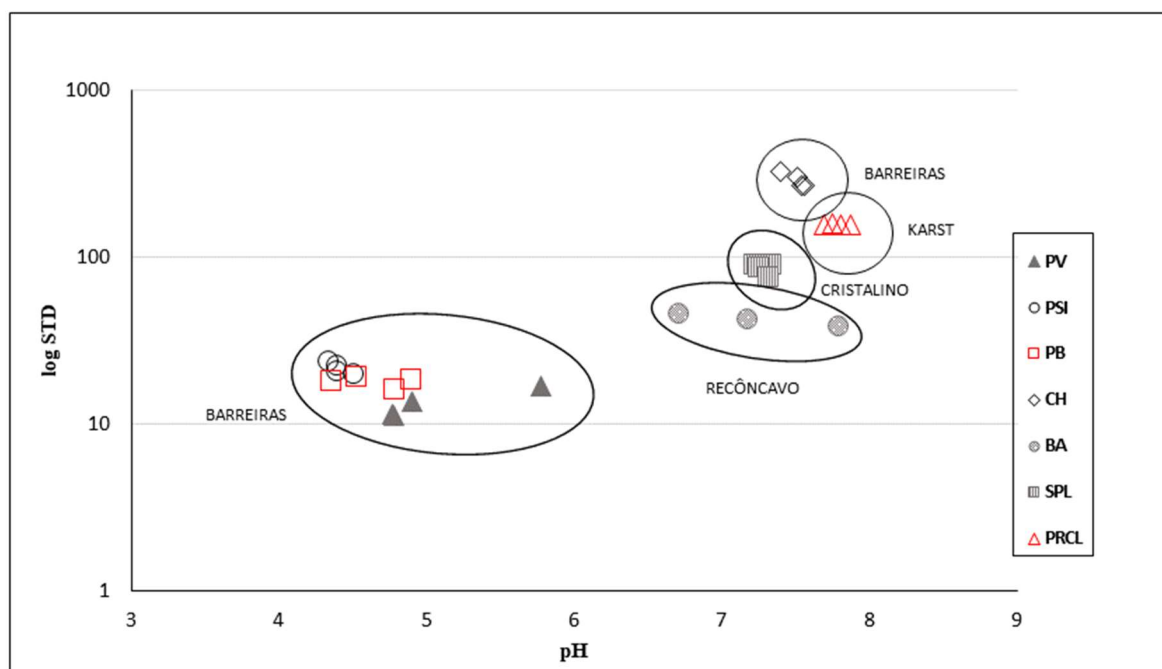


Figura 19 - Relação do pH com o log (STD) e identificação dos diferentes aquíferos das fontes de extração das amostras de águas envasadas.

A medida em que a água subterrânea se move ao longo de sua linha de fluxo no aquífero, espera-se que haja um aumento na quantidade de sólidos dissolvidos na solução de lixiviação (Freeze & Cherry 1979). Os resultados médios das análises de CE ($133,48 \mu\text{S cm}^{-1}$ e $242,50 \mu\text{S cm}^{-1}$) e STD ($86,76 \text{ mg L}^{-1}$ e $157,63 \text{ mg L}^{-1}$) para as amostras SPL e PRCL respectivamente, são indicativos de águas com um certo grau de mineralização. Esses valores de CE e STD estão em concordância com os valores encontrados por Bulia & Enzweiler (2016) para águas engarrafadas em Lindóia ($96 \mu\text{S cm}^{-1}$ e 62 mg L^{-1}), e por Bertolo *et al.* (2007) em água de poço de Campo Largo onde registrou $133,41 \text{ mg L}^{-1}$ de teor de STD.

As mudanças do período sazonal (seco e chuvoso) entre os anos de 2017 e 2018 não refletiram em alterações significativas nos valores dos parâmetros físico-químicos medidos (pH, CE e STD) em nenhuma das amostras selecionadas para estudo.

Como já referido anteriormente, as legislações vigentes para águas naturais envasadas não fazem referência aos valores de pH, STD e CE, nem como classificatório ou limitante. Menciona apenas a obrigatoriedade de os valores das constantes físico-químicas sejam informadas nos rótulos das garrafas. De um modo geral, os valores analisados nesse trabalho, corresponderam com os valores declarados nos rótulos de todas as amostras, como pode ser observado na Tabela 12.

7.1.2 Constituintes inorgânicos (cátions e ânions) das sete marcas de água selecionadas.

A água subterrânea, proveniente da água da chuva, tem sua composição química alterada durante o trajeto de retorno ao oceano, pelo intemperismo das rochas, evaporação e aeração. O intemperismo das rochas adiciona cátions e ânions para a água, e a quantidade de cada espécie, dependente da composição da rocha. Muitas vezes, os minerais que constituem a rocha podem ser presumidos com base na composição química da água (Hounslow 1995).

O método analítico utilizado na determinação de cátions e ânions, apresentou os coeficientes de correlação (r) com boa linearidade, e valores maiores que 0,9980. Os limites de detecção dos íons analisados estão apresentados na Tabela 13.

Tabela 13- Valores dos limites de detecção do procedimento empregando cromatografia de íons com detecção condutimétrica.

Determinação de Cátions		Determinação de Ânions	
Íon	mgL ⁻¹	Íon	mgL ⁻¹
Na ⁺	1,009	F ⁻	0,101
K ⁺	2,522	Cl ⁻	0,500
Mg ⁺²	1,276	SO ₄ ⁻²	0,490
Ca ⁺²	2,509	NO ₃ ⁻	0,502

Fonte: Da autora

As três amostras de água da Região Norte (PV, PSI e PB), apresentaram baixas concentrações de íons, com média em mg L⁻¹ de 1,41 para o Na⁺, de 0,30 para o K⁺, de 0,33 para o Mg²⁺ e 0,15 para o Ca²⁺ (Tabela 12). Os ânions apresentaram concentrações médias em mg L⁻¹ de 0,01 para o F⁻, de 3,46 para o Cl⁻, de 0,40 para o NO₃⁻, de 1,27 para o SO₄⁻² e 1,45 para o HCO₃⁻. Independentemente do período de amostragem foi observada a seguinte ordem decrescente de concentração para os cátions Na+K>Mg>Ca. Para os ânions, as amostras PV e PB seguiram a ordem Cl>SO₄>HCO₃. A amostra PSI seguiu o padrão das amostras PV e PB apenas no período seco de 2017, nos três períodos seguintes ela apresentou a ordem de SO₄>Cl>HCO₃.

As duas amostras de água da Região Nordeste (CH e BA), apresentaram concentrações de íons mais elevadas em relação a Região Norte. Para os cátions Na⁺, K⁺, Mg²⁺ e Ca²⁺ a amostra CH forneceu valores médios de 36,4 mg L⁻¹, 8,53 mg L⁻¹, 18 mg L⁻¹ e 24 mg L⁻¹; para a amostra BA esses valores foram de 6,93 mg L⁻¹, 7,14 mg L⁻¹, 2,34 mg L⁻¹ e 0,51 mg L⁻¹. A amostra CH forneceu os seguintes valores médios para o ânions F⁻, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄⁻² e HCO₃⁻: 0,21 mg L⁻¹, 87 mg L⁻¹, 0,29 mg L⁻¹, 160 mg L⁻¹ e 7,01 mg L⁻¹. Por sua vez, para a amostra BA

esses valores foram de 0,05 mg L⁻¹, 9,40 mg L⁻¹, 0,10 mg L⁻¹, 14 mg L⁻¹ e 0,53 mg L⁻¹ (Tabela 12).

A amostra CH, localizada na cidade de Horizonte, estado do Ceará, seguiu a ordem decrescente em abundância Na+K>Ca>Mg, enquanto na amostra BA de Alagoinhas, estado da Bahia, prevaleceu o íon magnésio a frente do íon cálcio (Na+K>Mg>Ca). Esses comportamentos foram observados em todos os períodos analisados. Os ânions, no geral tiveram um desempenho semelhante para as duas amostras em todos os períodos (HCO₃>Cl>SO₄). Todavia, no período seco de 2017, a amostra CH exibiu a ordem Cl>HCO₃>SO₄. As concentrações do íon cloreto tendem a ser mais elevadas em localidades situadas próximas ao mar, devido a concentrações elevadas deste ânion no ambiente marinho que é transportado para as áreas continentais juntamente com a umidade marinha (Bertolo, *et al.* 2007).

As concentrações na amostra SPL atingiram médias de: 3,92 mg L⁻¹, 1,81 mg L⁻¹, 7,19 mg L⁻¹ e 13,4 mg L⁻¹ para os cátions Na⁺, K⁺, Mg²⁺ e Ca²⁺ e de 0,03 mg L⁻¹, 1,30 mg L⁻¹, 0,68 mg L⁻¹, 79,1 mg L⁻¹ e 0,02 mg L⁻¹ para os ânions F⁻, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻ e HCO₃⁻. Para a amostra PRCL os valores médios dos cátions Na⁺, K⁺, Mg²⁺ e Ca²⁺ foram de 1,05 mg L⁻¹, 0,56 mg L⁻¹, 15,4 mg L⁻¹ e 23,4 mg L⁻¹ e para os ânions F⁻, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻ e HCO₃⁻ essas médias foram de 0,04 mg L⁻¹, 1,16 mg L⁻¹, 0,59 mg L⁻¹, 153,8 mg L⁻¹ e 0,41 mg L⁻¹. As amostras SPL e PRCL, independente do período, apresentaram os teores de cátions na ordem decrescente de Ca>Mg>Na+K e os ânions HCO₃>Cl>SO₄.

Comparando os valores obtidos através das análises com aqueles informados nos rótulos das águas envasadas, no geral, os teores dos íons se apresentaram bem próximos aos declarados, porém ressaltou algumas variações mais relevantes com concentrações de até o dobro de diferença, como pode ser observado na Tabela 12. O íon magnésio que apresentava no rótulo teores de 9,7 e 1,0 mg L⁻¹ respectivamente para as amostras CH e BA, nos ensaios realizados esses valores foram maiores, variando entre 15,58 e 21,67 mg L⁻¹ para a amostra CH, e 1,73 mg L⁻¹ e 3,46 mg L⁻¹ para a amostra BA. No rótulo da amostra SPL estava declarado 2,42 mg L⁻¹ de teor do íon sódio, porém as análises demonstraram valores maiores entre 3,52 e 4,14 mg L⁻¹. A amostra CH declara no rótulo uma concentração do íon cálcio de 10,77 mg L⁻¹, porém os valores obtidos variaram de 18,31 à 28,69 mg L⁻¹. Por fim o íon cloreto nesta mesma amostra através das análises variou entre 51,52 e 167,11 mg L⁻¹, o que diferiu do teor mais baixo de 29,98 mg L⁻¹ que constava no rótulo.

Essas flutuações nos valores das concentrações dos íons podem ser atribuídas a fatores como, época do ano, condições climáticas e a variações das precipitações (intensidade, frequência e duração) visto que, as concentrações declaradas nos rótulos das amostras foram

realizadas em períodos distintos das datas de envase das mesmas. Por exemplo, os rótulos das amostras CH, BA e SPL reportam análises realizadas em abril de 2015, julho de 2013 e dezembro de 2015 respectivamente. Ademais, apesar da exigência da realização das análises químicas completas de 3 em 3 anos (Art. 26 do Cap. VI do Decreto-lei no. 7.841 de 1945) inexistia a obrigação de atualização da publicação destas análises na rotulagem das águas envasadas.

As legislações vigentes não mencionam os íons como limitantes, porém eles são utilizados para classificar as águas envasadas como já explanado anteriormente. As amostras CH, BA, SPL e PRCL foram classificadas no rótulo, por meio do teor do íon fluoreto, como fluoretadas (Tabela 6). Essa qualificação foi confirmada pelas análises realizadas neste trabalho onde obteve-se valores acima do limite mínimo de $0,02 \text{ mg L}^{-1}$, valor esse indicado para que o flúor seja considerado um elemento digno de nota, como recomendado pela portaria nº 540/2014 que classifica as águas provenientes de fontes naturais ou artificialmente captadas.

A análise hidroquímica da água, consiste na disponibilidade das espécies químicas dissolvidas nessa água, resultando especialmente das relações iônicas que se estabelecem entre a fase sólida (mineral) e a fase líquida (água). De forma geral, essa análise reflete os ânions e cátions mais abundantes na constituição das águas subterrâneas, nomeando-se a água pelo íon cuja concentração ultrapassa 50 % em relação à concentração total, expressa em meq L^{-1} . Nesse caso a somatória da concentração de cátions, deve ser aproximadamente igual a somatória da concentração de ânions, e o desvio em percentual desta igualdade é determinado pelo coeficiente de erro da análise, denominada de erro prático ($E_p\%$).

Para a avaliação hidroquímica foi realizado o balanço iônico (BI) considerando os valores dos somatórios de cátions e ânions em todas as amostras analisadas, para isso, foi utilizado o *software* QualiGraf_2018® desenvolvido pela Funceme. O cálculo do erro prático ($E_p\%$) é realizado pela equação 12 e não pode ser superior a 15%. A letra “r” nesta equação indica que os valores foram representados em meq L^{-1} .

$$E_p (\%) = [(r\sum\text{ânions} - r\sum\text{cátions}) / [(r\sum\text{ânions} + r\sum\text{cátions})]] * 100 \quad (12)$$

Onde, $r\sum\text{ânions}$: concentração total de ânions em meq L^{-1} e $r\sum\text{cátions}$: concentração total de cátions em meq L^{-1} ;

A Tabela 14 apresenta o resultado do balanço iônico com os respectivos erros das águas envasadas estudadas. Conforme a avaliação realizada, foi observado que, genericamente as amostras da região norte não atenderam ao BI, ou seja, sofreram algum desequilíbrio de íons, exceto a amostra PV no ano de 2018 e a amostra PSI no período de chuvoso de 2019. Além dessas, as amostras CH e BA, no período seco de 2017 e no período de chuvoso de 2019, respectivamente, também não estavam em equilíbrio iônico. As demais amostras, nos diferentes períodos analisados, apresentaram valores do erro dentro do aceitável. Altos valores de Ep%, ou seja, desequilíbrio iônico, podem indicar: erro analítico; erro nos cálculos; presença de íons não analisados em concentrações apreciáveis; águas pouco mineralizadas, tais como água de chuva (Feitosa 2008).

Tabela 14- Balanço iônico com os somatórios dos ânions (meq L⁻¹) e o respectivo erro prático (%).

AMOSTRAS	Período	Σ cations (meqL ⁻¹)	Σ anions (meqL ⁻¹)	EP %
PV	2017 S	0,068	0,198	49,05
	2018 C	0,070	0,079	4,53
	2018 S	0,087	0,066	14,41
	2019 C	0,118	0,060	34,28
PSI	2017 S	0,092	0,289	51,63
	2018 C	0,100	0,152	20,67
	2018 S	0,101	0,145	17,36
	2019 C	0,117	0,135	5,45
PB	2017 S	0,112	0,224	30,51
	2018 C	0,115	0,076	21,50
	2018 S	0,133	0,076	29,14
	2019 C	0,126	0,061	34,37
CH	2017 S	4,521	7,389	24,08
	2018 C	4,261	3,926	4,09
	2018 S	4,982	4,775	2,12
	2019 C	4,177	4,838	7,10
BA	2018 C	0,660	0,493	14,43
	2018 S	0,682	0,549	11,18
	2019 C	0,740	0,490	20,80
SPL	2017 S	1,552	1,411	5,18
	2018 C	1,548	1,369	6,54
	2018 S	1,578	1,268	11,29
	2019 C	1,235	1,335	3,41
PRCL	2017 S	2,726	2,621	2,14
	2018 C	2,535	2,419	2,53
	2018 S	2,631	2,478	3,00
	2019 C	2,143	2,778	12,64

A partir das concentrações dos cátions (Ca^{+2} , Mg^{2+} , Na^+ e K^+) e dos ânions (Cl^- , SO_4^{-2} e HCO_3^-), pode ser feita uma representação gráfica para melhor compreender a evolução geoquímica. Com o emprego do *software* *GWB® Student Edition 14.0* foi elaborado o diagrama de Piper, muito utilizado para classificação e comparação de distintos grupos de águas quanto aos íons dominantes. Atribuiu-se o valor zero para íons com teores abaixo do limite de detecção do método de análise empregado. O padrão ou tendência da dispersão dos pontos nos triângulos individuais dos cátions e dos ânions no diagrama de Piper pode indicar reações de precipitação ou dissolução, troca de íons e misturas de águas, além das características das águas associadas a diferentes tipos litológicos (Houslow, 1995).

Ressalta-se que, de acordo com as informações contidas nos rótulos das águas envasadas, as amostras dos aquíferos sedimentares foram classificadas como sódicas, sendo as amostras, PV, PSI e PBR (Região Norte) sódicas cloretadas, e as amostras da Região Nordeste, (CH e BA) sódicas bicarbonatadas. As amostras SPL e PRCL, foram classificadas como mistas e cálcicas respectivamente, ambas bicarbonatadas. O cálculo do balanço iônico, também considerando os valores das concentrações representadas nos rótulos, genericamente foram atendidos em todas as amostras, com exceção da amostra PSI com Ep de 22,73%.

Neste estudo, foi possível observar as seguintes classificações das águas envasadas, de acordo com o período de envase:

- Água cloretada sódica: **PV, PSI** (período seco 2017), **PB, BA**;
- Água sulfatada sódica: **PSI** (período chuvoso 2018 e 2019 e seco de 2018);
- Água cloretada mista: **CH** (período seco 2017);
- Água bicarbonatada mista: **CH** (período chuvoso 2018 e 2019 e seco de 2018), **SPL, PRCL** (período seco 2017);
- Água bicarbonatada magnesiânica: **PRCL** (período chuvoso 2018 e 2019 e seco de 2018).

Através do diagrama de Piper (Figura 20) foi possível observar basicamente dois grupos de água, com predomínio das águas cloretadas/sulfatadas sódicas, incluindo nesse grupo as amostras provenientes de aquíferos sedimentares, PV, PSI, PB e BA, seguida das bicarbonatadas mistas/magnesianas, PRCL e SPL, derivadas de aquíferos de rochas metamórficas. A amostra CH, se dividiu entre duas classificações, cloretada mista, envasada no período seco de 2017, e bicarbonatada mista nos outros três períodos analisados.

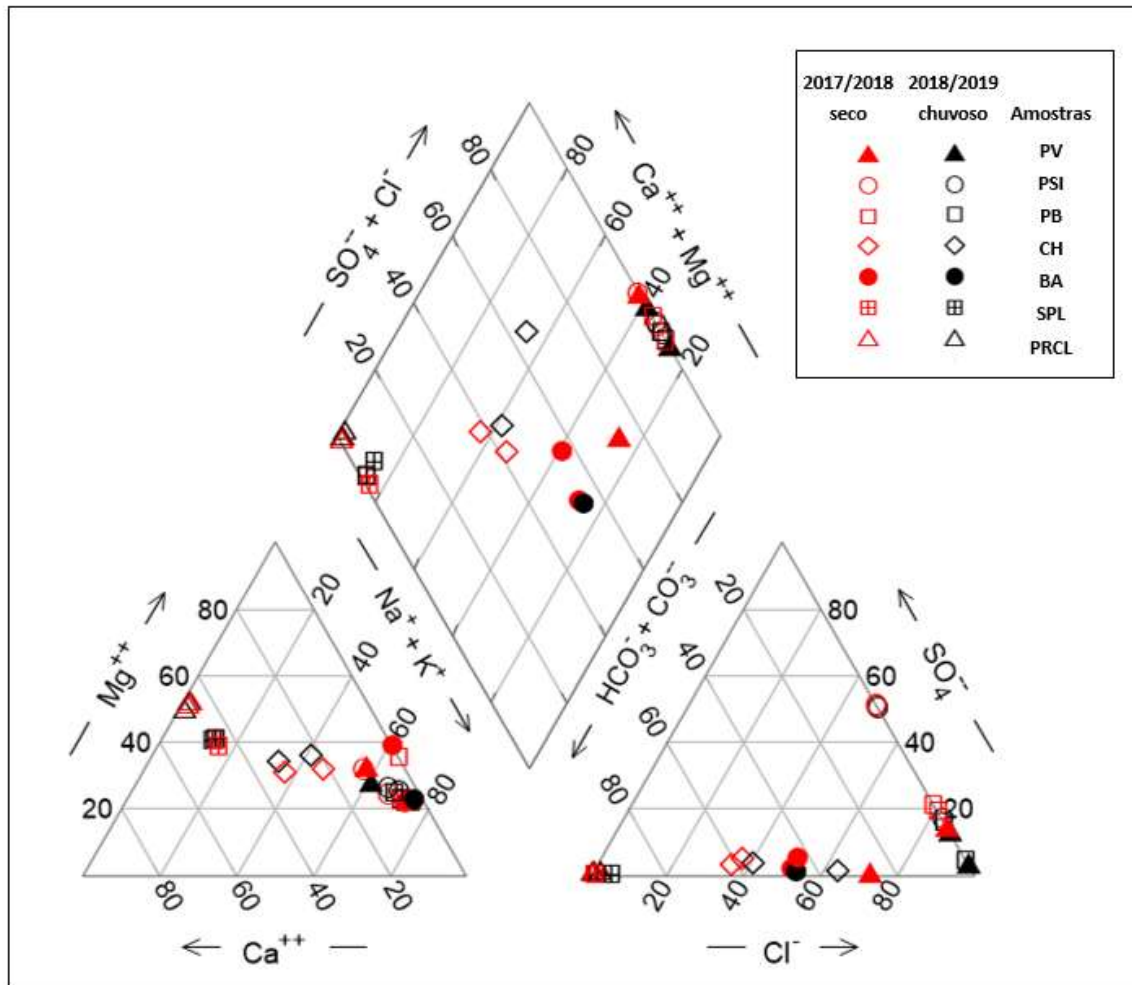


Figura 20- Diagrama de Piper com as sete águas envasadas selecionadas para este estudo, nos dois ciclos nas estações (seca e chuvosa), entre os anos de 2017 e 2019.

Com o emprego do *software* *GWB® Student Edition* 14.0 também foi elaborado o diagrama de Schöeller, onde são traçadas sequência de linhas unindo os pontos que representam os valores dos cátions e ânions (em meq L⁻¹) usando uma escala logarítmica. A Figura 21 apresenta o diagrama de Schöeller para as amostras da região norte. Observou-se uma predominância dos íons Cl⁻ e Na⁺ + K⁺ independentemente do período de envase, com exceção da amostra PSI que além do domínio dos íons Na⁺ + K⁺, apresentou um teor elevado do íon SO₄²⁻. No entanto, observa-se que as três amostras PV, PSI e PB seguem a mesma tendência quanto a relação dos cátions e ânions analisados nos dois ciclos climáticos estudados.

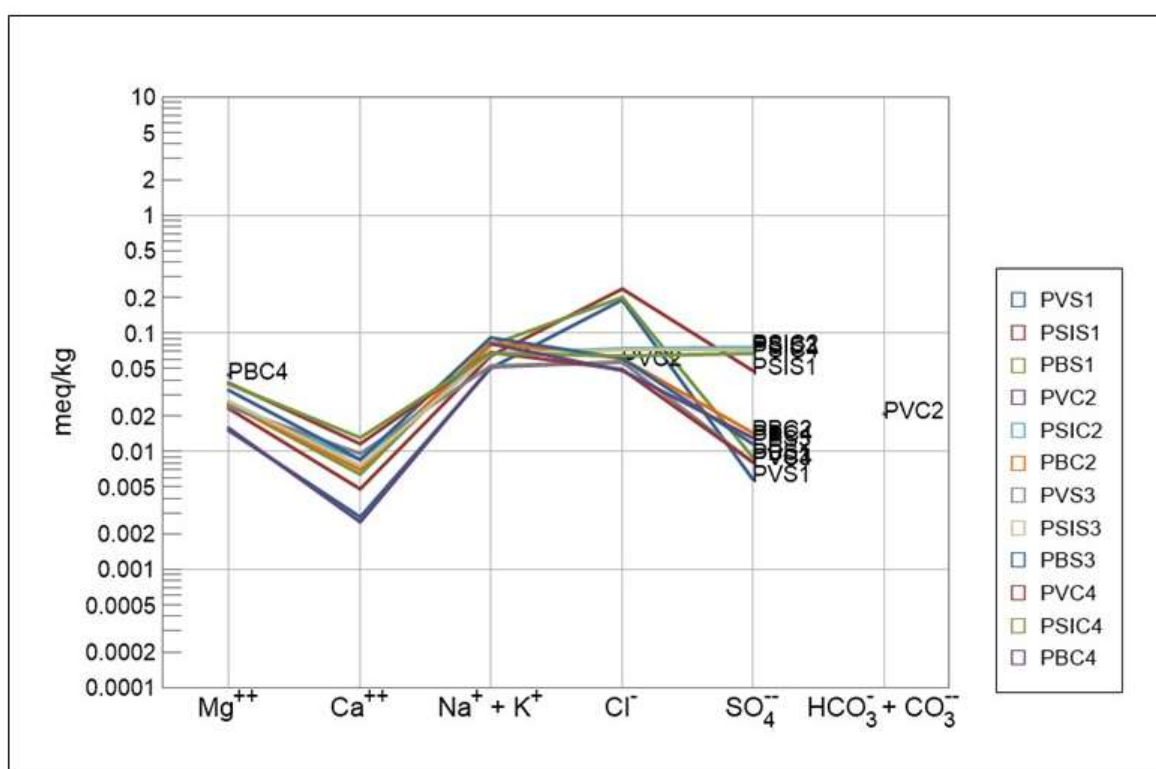


Figura 21 - Diagrama de Schöeller para as amostras PV, PSI e PB (Região Norte). S1- Seco de 2017; C2- Chuvoso de 2018; S3- Seco de 2018; C4- Chuvoso de 2019.

Através do diagrama de Schöeller (Figura 22) diferenciou-se bem os dois tipos de água da região nordeste. A amostra CH teve um predomínio misto dos íons Mg^{+2} , Ca^{+2} , $Na^{+} + K^{+}$ e $HCO_3^{-} + CO_3^{-2}$, ademais o íon Cl^{-} se apresentou com uma concentração elevada somente no período seco de 2017. Por outro lado, a amostra BA se manteve com os íons $Na^{+} + K^{+}$ e Cl^{-} como dominantes nos quatros períodos analisados.

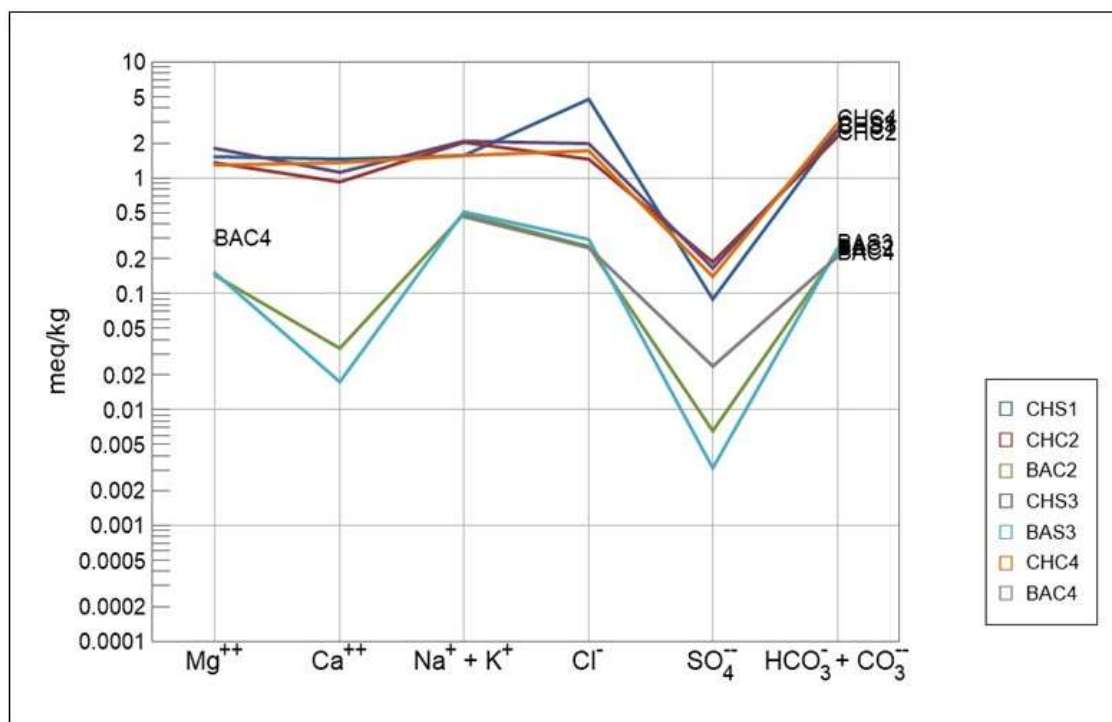


Figura 22 - Diagrama de Schöeller para as amostras CH e BA (Região Nordeste). S1- Seco de 2017; C2- Chuvoso de 2018; S3- Seco de 2018; C4- Chuvoso de 2019.

Os íons Mg^{+2} , Ca^{+2} e $HCO_3^{-} + CO_3^{-2}$ aparecem com os maiores teores nas amostras SPL e PRCL, como apresenta o diagrama da Figura 23. Observou-se que as duas amostras acompanham a mesma tendência em relação aos cátions e ânions analisados nos dois ciclos climáticos estudados.

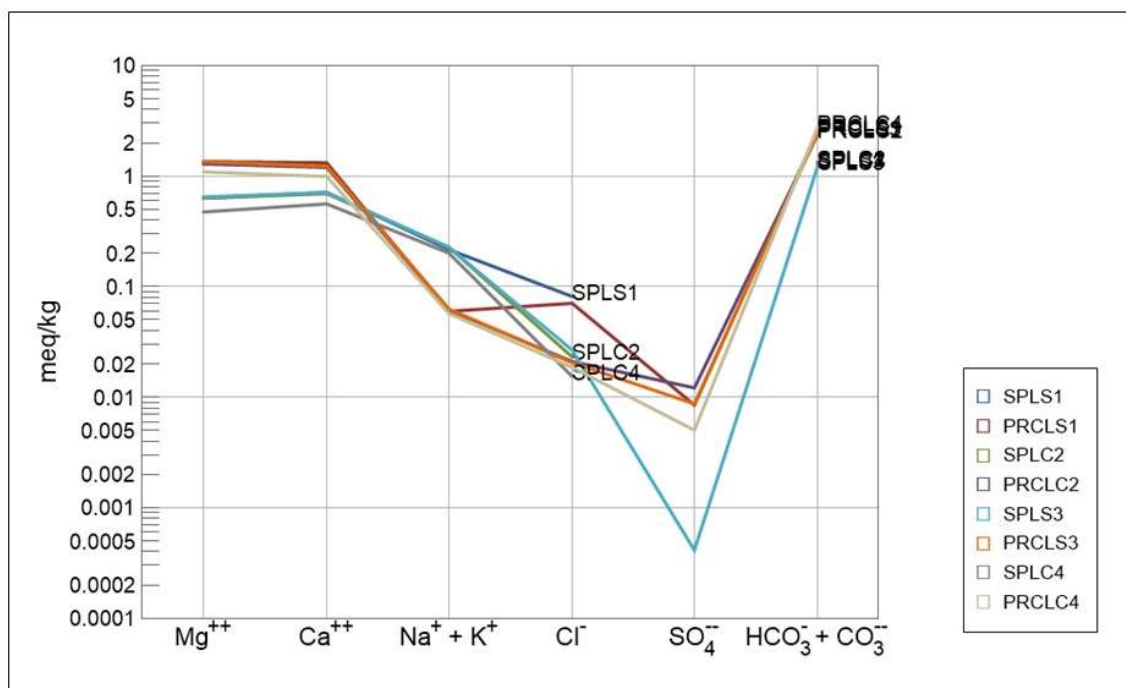


Figura 23 - Diagrama de Schöeller para as amostras SPL e PRCL. S1- Seco de 2017; C2- Chuvoso de 2018; S3- Seco de 2018; C4- Chuvoso de 2019.

Os diagramas de Stiff, são utilizados para representar a distribuição espacial das fácies hidrogeoquímicas, bem como, o grau de mineralização das águas através das análises das figuras geométricas formadas. Águas de mesma família são facilmente detectadas através desse diagrama. O *software* *GWB® Student Edition 14.0* também foi utilizado na confecção dos diagramas de Stiff (Figura 24).

Os diagramas de Stiff evidenciaram a similaridade nas características químicas das águas subterrâneas do Aquífero Barreiras amostradas na região Norte. A presença de fácies cloretadas sódicas, indica águas menos mineralizadas, ou seja, baixas concentrações de espécies químicas, sugerindo águas de rápida circulação e baixo tempo de residência, corroborando com os diagramas de Piper e Schöeller.

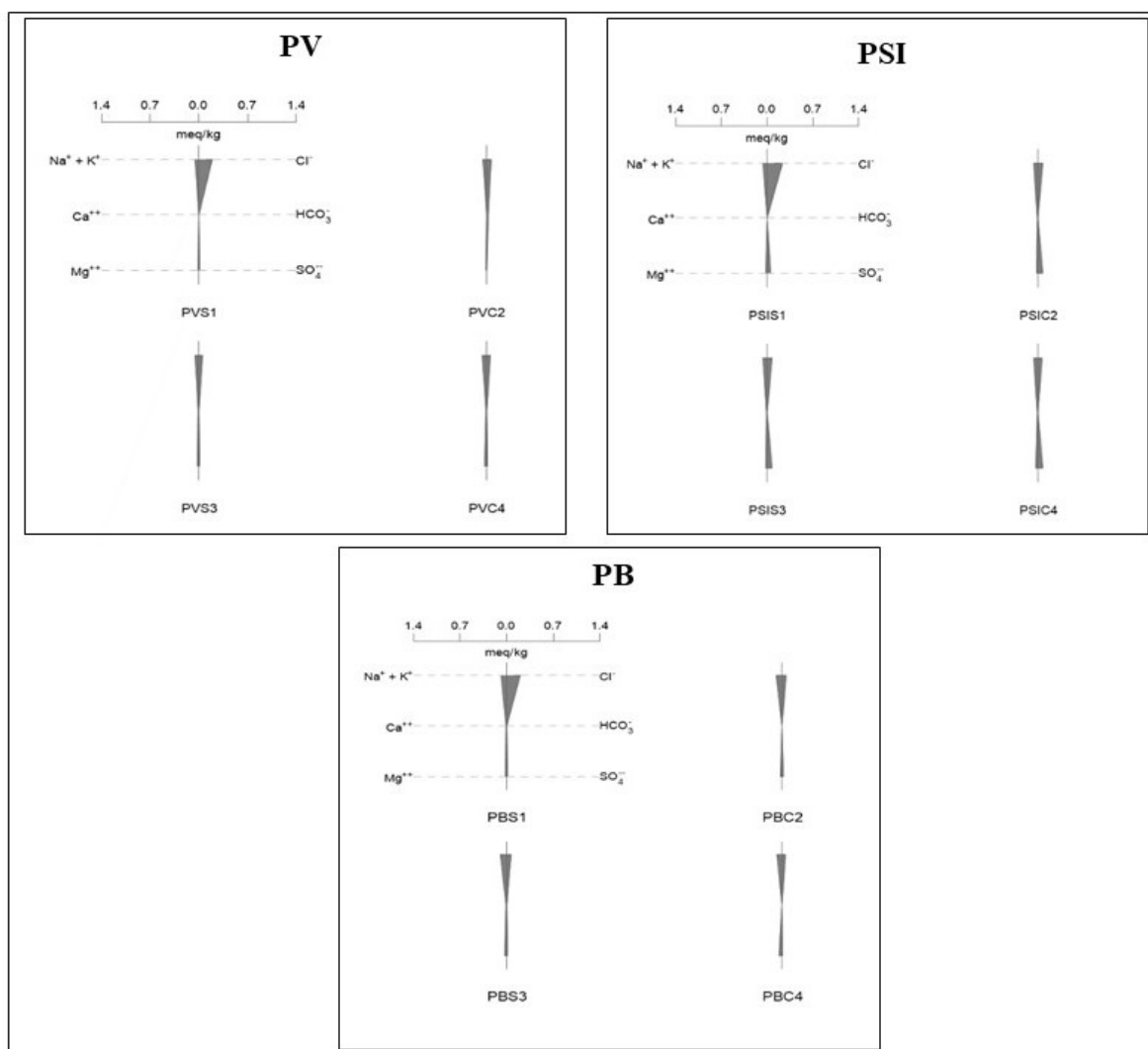


Figura 24 - Diagramas de Stiff para as amostras PV, PSI e PB (Região Norte). S1- Seco de 2017; C2- Chuvoso de 2018; S3- Seco de 2018; C4- Chuvoso de 2019. A escala foi alterada para possibilitar a visualização da figura geométrica formada.

Os diagramas de Stiff para as amostras CH (Formação Barreiras) e BA (Formação São Sebastião) evidenciaram diferenças expressivas nas concentrações iônicas dessas águas (Figura 25). A amostra CH, apresentou valores das concentrações bem mais elevadas tanto dos cátions, quanto dos ânions, ou seja, bem mais mineralizada, comparando com a amostra BA. Verificou-se ainda, na amostra CH, uma variação nas figuras geométricas entre os períodos amostrados, principalmente quanto aos ânions, onde no período seco de 2017, apresenta fácies cloretadas e nos períodos seguintes fácies bicarbonatadas. Porém quanto aos cátions observou-se um certo equilíbrio nas concentrações, característico de águas tipos mistas, concordando com a classificação sugerida no Diagrama de Piper.

Analizando as figuras geométricas representativas para as águas do aquífero Recôncavo (amostra BA), foi possível observar que os diagramas, se assemelharam aos diagramas da região norte, inclusive com os mesmos íons predominantes, cloro e sódio, porém com valores maiores das concentrações.

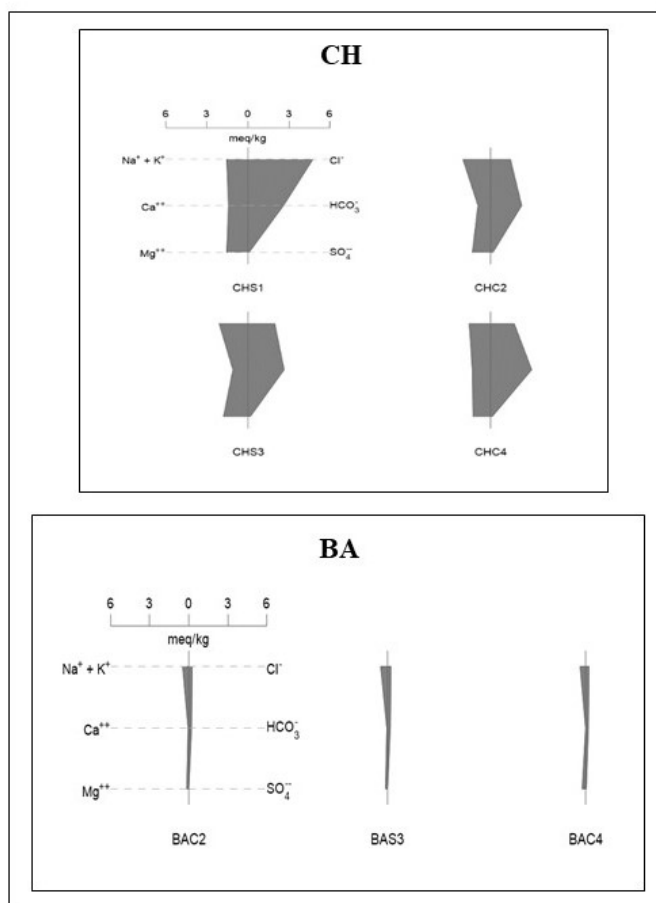


Figura 25 - Diagramas de Stiff para as amostras CH e BA (Região Nordeste). S1- Seco de 2017; C2- Chuvoso de 2018; S3- Seco de 2018; C4- Chuvoso de 2019

A predominância dos íons bicarbonato, cálcio e magnésio foi visualmente comprovada no diagrama de Stiff (Figura 26) tanto na amostra SPL (Aquífero Cristalino) quanto na amostra PRCL, (Aquífero Karst).

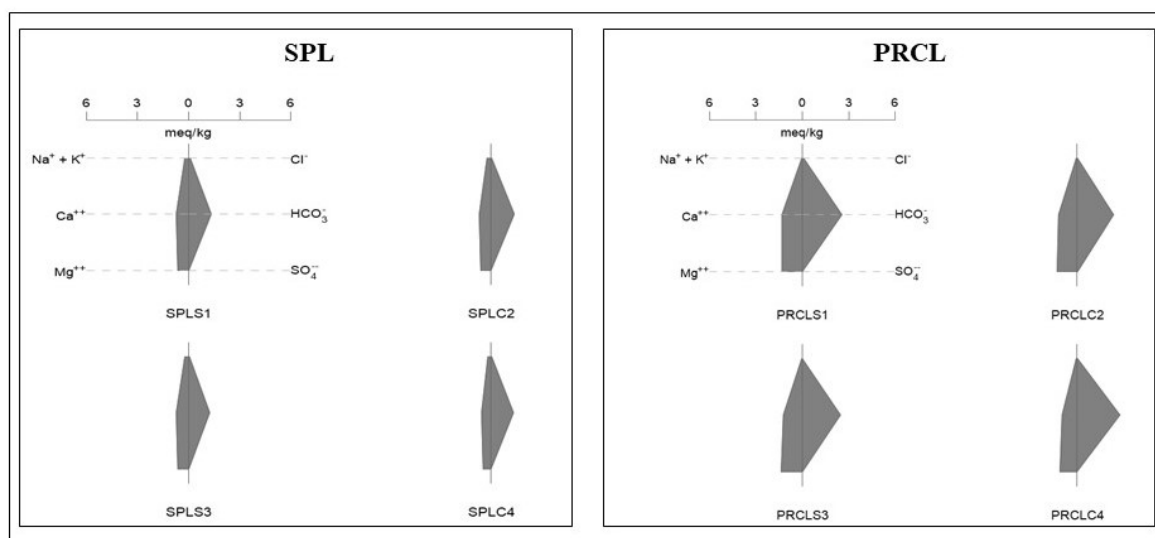


Figura 26 - Diagramas de Stiff para as amostras SPL e PRCL S1- Seco de 2017; C2- Chuvoso de 2018; S3- Seco de 2018; C4- Chuvoso de 2019

7.1.3 Constituintes inorgânicos (menores e traço) das sete marcas de água selecionadas.

Para a validação do método empregado foram utilizadas as figuras de mérito: coeficientes de correlação (r), limites de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) que estão apresentados na Tabela 15. O desvio-padrão para as estimativas do LD foi obtido das intensidades de sinal das 10 leituras do branco (água ultrapura acidificada com HNO_3 2%). Foram encontrados limites de detecção ente $0,001\mu\text{g L}^{-1}$ (Sr) e $0,463\mu\text{g L}^{-1}$ (Fe).

O procedimento apresentou as características analíticas com faixa linear de 1 a $50\mu\text{gL}^{-1}$ e coeficientes de correlação (r) com boa linearidade, acima de 0,9960. A exatidão do método foi avaliada por adição e recuperação de analito. De acordo com os ensaios de adição e recuperação realizados, os teores variaram entre 90 a 116% (Tabela 16).

Tabela 15- Figuras de mérito do procedimento analítico por ICP-MS: coeficientes de correlação (r), limites de detecção (LD) e quantificação (LQ).

Elemento	r	LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Cr	0,9944	0,022	0,073
Fe	0,9973	0,463	1,528
Ni	0,9918	0,007	0,022
Cu	0,9939	0,017	0,056
Zn	0,9962	0,033	0,110
As	0,9997	0,039	0,128
Se	0,9994	0,246	0,812
Sr	0,9986	0,001	0,004
Cd	0,9966	0,004	0,014
Sb	0,9830	0,010	0,032
Ba	0,9895	0,010	0,032
Pb	0,9965	0,004	0,013

Tabela 16- Avaliação da exatidão do método por adição e recuperação

Elemento	Recuperação (%)
Cr	95
Fe	92
Ni	90
Cu	116
Zn	116
As	98
Se	91
Sr	91
Cd	109
Sb	98
Ba	102
Pb	104

Recuperação (%) = [(concentração da amostra + concentração do padrão) - concentração da amostra] / concentração do padrão * 100

Na Tabela 17 constam os resultados das análises dos constituintes inorgânicos menores e traço, realizados nas sete amostras nos dois ciclos das estações (seco e chuvoso) entre os anos de 2017 e 2019, e os dados exibidos nos rótulos. Foi observado que, dentre esses constituintes menores e traço, somente o elemento bário, constava nos rótulos de algumas águas envasadas, ou seja, o bário foi considerado entre os oito elementos predominantes em algumas dessas amostras selecionadas para estudo

Tabela 17- Dados em $\mu\text{g L}^{-1}$ dos constituintes inorgânicos menores e traço exibidos nos rótulos e os resultados obtidos nas análises realizadas nas águas envasadas selecionadas para este estudo.

Amostras	Ano/ Período	Cr	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Se	Cd	Sb	Ba	Pb
PV	Rótulo	ne	ne	ne	ne	ne	ne	ne	ne	ne	ne	ne
	2017 S	0,38	2,73	nd	nd	nd	0,11	1,85	nd	0,52	0,41	nd
	2018 C	nd	2,42	nd	nd	nd	0,07	0,45	nd	0,35	0,75	nd
	2018 S	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	2019 C	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,65	nd
	média	0,38	2,58	nd	nd	nd	0,09	1,15	nd	0,44	0,60	nd
PSI	Rótulo	ne	ne	ne	ne	ne	ne	ne	ne	ne	ne	ne
	2017 S	0,30	16,3	2,56	0,60	4,89	0,12	2,13	nd	0,41	4,38	nd
	2018 C	nd	20,5	2,39	0,20	5,36	0,08	nd	nd	0,20	4,60	nd
	2018 S	nd	14,8	1,37	nd	4,73	nd	nd	nd	nd	4,69	nd
	2019 C	nd	8,82	2,30	0,12	4,21	nd	nd	nd	nd	4,97	nd
	média	0,30	15,1	2,16	0,31	4,80	0,10	2,13	nd	0,31	4,66	nd
PB	Rótulo	ne	ne	ne	ne	ne	ne	ne	ne	ne	ne	ne
	2017 S	0,35	1,20	0,40	0,17	1,21	0,10	2,39	nd	nd	4,38	nd
	2018 C	nd	nd	0,49	nd	1,58	0,07	nd	nd	nd	5,10	nd
	2018 S	nd	nd	nd	nd	0,33	nd	nd	nd	nd	5,49	nd
	2019 C	nd	nd	0,18	nd	0,34	nd	nd	nd	nd	6,17	nd
	média	0,35	1,20	0,36	0,17	0,87	0,09	2,39	nd	nd	5,29	nd
CH	Rótulo	ne	ne	ne	ne	ne	ne	ne	ne	ne	202	ne
	2017 S	2,20	99,1	0,48	0,52	nd	0,98	3,43	nd	nd	335	nd
	2018 C	1,09	68,1	1,03	0,51	0,19	0,92	1,89	nd	nd	222	nd
	2018 S	0,48	142	0,91	nd	nd	0,83	0,99	nd	nd	400	nd
	2019 C	nd	242	2,08	nd	nd	0,86	1,92	nd	nd	279	nd
	média	1,26	138	1,13	0,51	0,19	0,90	2,06	nd	nd	309	nd
BA	Rótulo	ne	ne	ne	ne	ne	ne	ne	ne	ne	82,0	ne
	2017 S	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na
	2018 C	1,73	nd	0,43	nd	1,97	0,10	0,46	nd	nd	79,6	nd
	2018 S	0,95	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	95,5	nd
	2019 C	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	60,2	nd
	média	1,34	nd	0,43	nd	1,97	0,10	0,46	nd	nd	78,3	nd
SPL	Rótulo	ne	ne	ne	ne	ne	ne	ne	ne	ne	24,1	ne
	2017 S	8,30	41,9	0,10	0,75	0,42	0,10	2,41	nd	nd	41,1	nd
	2018 C	7,38	50,1	0,28	0,42	0,85	0,09	0,38	nd	nd	37,2	nd
	2018 S	8,11	79,6	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	31,8	nd
	2019 C	14,0	97,7	0,11	0,28	nd	nd	nd	nd	nd	41,3	nd
	média	9,5	67,3	0,2	0,5	0,6	0,1	1,4	nd	nd	37,8	nd
PRCL	Rótulo	ne	ne	ne	ne	ne	ne	ne	ne	ne	ne	ne
	2017 S	1,24	95,2	0,25	nd	1,09	0,29	2,21	nd	nd	16,2	nd
	2018 C	0,14	117	0,53	nd	1,69	0,25	1,34	nd	nd	16,9	nd
	2018 S	nd	173	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	20,2	nd
	2019 C	nd	222	0,63	nd	nd	nd	nd	nd	nd	18,6	nd
	média	0,69	152	0,47	nd	1,39	0,27	1,78	nd	nd	18,0	nd

na- não analisado; ne- não especificado no rótulo; nd- não detectável; S- período seco; C- período chuvoso

Na amostra PV os elementos Fe, As, Se, e Sb foram detectados apenas no primeiro ciclo climático estudado e apresentaram teores geralmente baixos. As concentrações médias desses elementos em $\mu\text{g L}^{-1}$ foram 2,58 (Fe), 0,09 (As), 1,15 (Se), e 0,44 (Sb). Os elementos Ni, Cu, Zn, Cd e Pb ficaram abaixo do limite de detecção do método. A amostra PSI apresentou valores médios de 15,1 $\mu\text{g L}^{-1}$, 2,16 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 4,80 $\mu\text{g L}^{-1}$ respectivamente para Fe, Ni, e Zn, que foram detectados em todos os períodos amostrados. O cobre apresentou uma média de 0,31 $\mu\text{g L}^{-1}$ e somente não foi detectado no período seco de 2018. Os elementos As e Sb, foram detectados somente no primeiro ciclo e apresentaram valores médios de 0,10 $\mu\text{g L}^{-1}$, e 0,31 $\mu\text{g L}^{-1}$ respectivamente. O selênio foi identificado apenas no período seco de 2017 comparecendo com valores de 2,13 $\mu\text{g L}^{-1}$. Os elementos Cd e Pb ficaram abaixo do LD. Na amostra PB os elementos Fe (1,20 $\mu\text{g L}^{-1}$), Cu (0,17 $\mu\text{g L}^{-1}$) e Se (2,39 $\mu\text{g L}^{-1}$) tiveram valores detectados apenas no período seco de 2017. O níquel (média de 0,36 $\mu\text{g L}^{-1}$) não foi detectado no período seco de 2018, enquanto o Zn, elemento presente em todas as análises dessa amostra a concentração variou de 0,33 $\mu\text{g L}^{-1}$ a 1,58 $\mu\text{g L}^{-1}$. O arsênio apresentou valor médio de 0,09 $\mu\text{g L}^{-1}$ sendo detectado apenas no primeiro ciclo climático deste estudo. Os elementos Cd, Sb e Pb não foram detectados nessa amostra.

O cromo só foi identificado nas análises realizadas no período seco de 2017 para as amostras da região norte (PV, PSI e PB), com valores variando de 0,30 $\mu\text{g L}^{-1}$ a 0,38 $\mu\text{g L}^{-1}$. O bário, elemento presente nos dois ciclos estudados em todas as três amostras da região norte, apresentou valores entre 0,41 $\mu\text{g L}^{-1}$ a 6,17 $\mu\text{g L}^{-1}$. Os valores médios em $\mu\text{g L}^{-1}$ desse elemento são 0,60 (PV), 4,66 (PSI) e 5,29 (PB).

A amostra CH, localizada em Horizonte (estado do Ceará) apresentou valores médios 1,26 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 0,31 $\mu\text{g L}^{-1}$ para os elementos Cr e Cu, respectivamente, mas esses elementos não foram detectados em todas as análises. Níquel (0,48 – 2,08 $\mu\text{g L}^{-1}$), As (0,83 – 0,98 $\mu\text{g L}^{-1}$) e o Se (0,99 – 3,43 $\mu\text{g L}^{-1}$) apresentaram valores bem baixos nessa amostra, e o zinco só foi detectado no período chuvoso de 2018 (0,19 $\mu\text{g L}^{-1}$). O ferro apresentou concentração variando de 68,1 $\mu\text{g L}^{-1}$ a 242 $\mu\text{g L}^{-1}$ e o bário entre 222 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 400 $\mu\text{g L}^{-1}$. A amostra CH foi a que apresentou os maiores teores entre as águas investigadas. Os elementos Cd, Sb e Pb apresentaram valores abaixo do LD para essa amostra.

Na amostra BA (Alagoinhas-BA) os elementos Ni (0,43 $\mu\text{g L}^{-1}$), Zn (1,97 $\mu\text{g L}^{-1}$), As (0,10 $\mu\text{g L}^{-1}$) e Se (0,46 $\mu\text{g L}^{-1}$) foram detectados somente nos períodos chuvoso (1,73 $\mu\text{g L}^{-1}$) e seco (0,95 $\mu\text{g L}^{-1}$) de 2018. O bário presente em todos os dois ciclos de análise com concentrações variando de 60 $\mu\text{g L}^{-1}$ a 95,5 $\mu\text{g L}^{-1}$. Os elementos Fe, Cu, Cd, Sb e Pb apresentaram valores abaixo do LD.

Na amostra SPL, fonte localizada em Lindóia-SP, os elementos cromo, ferro e bário, presentes nos dois ciclos de análise, apresentaram médias de $9,45 \mu\text{g L}^{-1}$, $67,3 \mu\text{g L}^{-1}$ e $37,8 \mu\text{g L}^{-1}$ respectivamente. Os elementos Ni e o Cu não foram detectados apenas no período seco de 2018 e apresentam valores médios de $0,2$ e $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. Zinco, As e Se só foram detectados nos períodos seco de 2017 e chuvoso de 2018. Os valores médios em $\mu\text{g L}^{-1}$ são de $0,6$ (Zn), $0,1$ (As) e $1,4$ (Se). Os elementos Cd, Sb e Pb apresentaram valores abaixo do LD.

Na amostra PRCL, engarrafada em Campo Largo-PR, os elementos Cr, Zn, As e Se foram detectados apenas nos períodos seco de 2017 e chuvoso (2018). As concentrações médias em $\mu\text{g L}^{-1}$ são $0,69$ (Cr), $1,39$ (Zn), $0,27$ (As) e o Se ($1,78$). O níquel não foi detectado no período seco de 2018 e apresentou uma concentração média de $0,47 \mu\text{g L}^{-1}$. Essa amostra apresentou concentrações variando entre $95,2 \mu\text{g L}^{-1}$ e $222 \mu\text{g L}^{-1}$ para o ferro e de $16,2 \mu\text{g L}^{-1}$ a $20,2 \mu\text{g L}^{-1}$ para o bário. Os elementos Cu, Cd, Sb e Pb apresentaram valores abaixo do LD.

Todos os valores obtidos nas análises dos constituintes menores e traço foram significativamente inferiores aos limites para substâncias químicas que representam risco à saúde recomendados pela legislação (RDC nº 274 da Anvisa), apresentados na tabela 7.

7.1.4 Parâmetros físico-químicos e constituintes inorgânicos (cátions e ânions) das quatro amostras selecionadas para avaliação ao longo da vida-de-prateleira.

A Tabela 18 apresenta os resultados obtidos nas quatro etapas das análises realizadas nas amostras selecionadas para avaliação ao longo da vida-de-prateleira. Nesta tabela constam os dados físico-químicos e as concentrações dos constituintes maiores (cátions e ânions). As análises foram realizadas com três, seis, nove e doze meses a partir da data de envase da água.

Tabela 18- Parâmetros físico-químicos e íons maiores das amostras selecionadas para avaliação do comportamento ao longo da vida-de-prateleira.

Amostras		pH	CE uScm ⁻¹	STD mgL ⁻¹	Na ⁺ mgL ⁻¹	K ⁺ mgL ⁻¹	Mg ²⁺ mgL ⁻¹	Ca ²⁺ mgL ⁻¹	F ⁻ mgL ⁻¹	Cl ⁻ mgL ⁻¹	NO ₃ ⁻ mgL ⁻¹	HCO ₃ ⁻ mgL ⁻¹	SO ₄ ²⁻ mgL ⁻¹
PB PET	Rótulo	4,20	28,2	18,3	1,42	0,17	0,24	ne	ne	2,02	3,22	ne	0,86
	Meses após envase												
	3	4,52	29,7	19,3	1,74	0,17	0,31	0,13	0,01	7,11	0,86	nd	0,43
	6	4,66	48,0	31,2	1,74	0,17	0,30	0,11	0,01	6,97	0,85	nd	0,48
	9	4,90	26,9	17,5	1,78	0,20	0,34	0,24	0,01	2,16	0,89	nd	0,77
	12	4,50	33,1	21,5	1,77	0,13	0,40	0,21	0,01	2,13	0,85	nd	0,83
	Média	4,65	34,4	22,4	1,76	0,17	0,34	0,17	0,01	4,59	0,86	nd	0,63
	DP	0,18	9,40	6,11	0,02	0,03	0,05	0,06	0,00	2,83	0,02	nd	0,20
SPL PET	Rótulo	7,41	132	113	2,42	1,67	8,18	15,0	0,02	0,88	3,02	93,8	0,14
	Meses após envase												
	3	7,33	139	90,6	3,93	1,76	7,61	14,2	0,03	2,89	0,71	80,3	nd
	6	7,53	131	84,8	3,91	1,73	7,26	13,6	0,03	2,79	0,71	82,8	0,47
	9	7,73	143	92,9	4,08	1,90	7,36	13,5	0,03	0,88	0,74	77,5	nd
	12	7,47	140	90,7	4,01	1,73	7,72	13,8	0,03	0,84	0,69	75,0	nd
	Média	7,50	139	90,6	3,97	1,75	7,48	13,7	0,03	1,83	0,71	78,9	0,47
	DP	0,17	5,31	3,45	0,08	0,08	0,22	0,31	0,00	1,15	0,02	3,41	nd
SPCJ VIDRO	Rótulo	8,10	136	107	1,16	1,44	9,78	17,3	0,04	0,18	0,74	106	0,12
	Meses após envase												
	3	8,67	174	113	4,34	1,28	9,96	19,3	0,04	0,39	0,15	103	nd
	6	8,83	188	122	4,77	1,28	9,55	19,1	0,04	0,39	0,16	110	0,42
	9	8,94	197	128	6,70	1,34	9,34	17,3	0,04	0,12	0,14	121	nd
	12	8,71	157	102	7,79	1,25	9,99	11,6	0,05	0,12	0,15	104	0,25
	Média	8,77	181	118	5,73	1,28	9,76	18,2	0,04	0,25	0,15	107	0,33
	DP	0,12	17,4	11,3	1,62	0,04	0,31	3,58	0,00	0,16	0,01	8,13	0,12
IT VIDRO	Rótulo	8,00	216	139	6,40	0,80	6,20	32,0	ne	8,50	2,90	103	22,0
	Meses após envase												
	3	8,37	205	133	12,3	1,12	7,17	24,2	0,04	22,6	0,76	82,8	15,0
	6	8,17	232	151	13	1,14	6,96	22,4	0,04	22,3	0,75	86,6	14,9
	9	8,87	209	136	14,7	1,26	7,07	19,4	0,04	6,79	0,76	82,6	22,8
	12	8,82	207	135	15,4	1,20	7,39	18,7	0,04	6,65	0,73	75,0	21,9
	Média	8,60	208	135	13,8	1,17	7,12	20,9	0,04	14,6	0,75	82,7	18,4
	DP	0,34	12,6	8,19	1,42	0,07	0,18	2,56	0,00	9,10	0,01	4,88	4,28

nd- não detectado; ne- não especificado no rótulo

O pH se manteve relativamente estável em todas as quatro amostras selecionadas para o estudo da vida-de-prateleira. A amostra PB se apresentou com pH ácido variando entre 4,50 e 4,90 e a amostra SPL com valores de pH relativamente neutros entre 7,33 e 7,73. Entretanto, as amostras SPCJ e IT mostraram valores de pH alcalinos, entre 8,67 e 8,94, para a primeira, e variando de 8,17 a 8,87 para a amostra IT.

Os parâmetros físico-químicos CE e STD se comportaram com uma pequena variação ao longo do período de um ano monitoramento (Tabela 18). A amostra PB foi a que apresentou maior variação na condutividade elétrica com valores entre 26,9 uS cm⁻¹ e 48 uS cm⁻¹. Nas amostras cuja fontes são localizadas no estado de São Paulo, SPL e SPCJ, o valor mínimo de CE foi de 131 uS cm⁻¹ e o máximo de 197 uS cm⁻¹. Por sua vez, a amostra da água italiana apresentou os valores mais elevados de CE, variando entre 205 uS cm⁻¹ e 232 uS cm⁻¹. A amostra PB apresentou os valores mais baixos de STD situados entre 17,5 mg L⁻¹ e 31,2 mg L⁻¹. Para as amostras SPL e SPCJ o valor mínimo de STD foi de 84,8 mg L⁻¹ e o máximo de 128 mg L⁻¹. A amostra IT mostrou os maiores valores de STD, variando de 133 mg L⁻¹ a 151 mg L⁻¹.

Em geral, o comportamento dos cátions durante a vida-de-prateleira na amostra PB apresentou com valores quase constantes. Os valores do íon sódio variou entre 1,74 mg L⁻¹ e 1,78 mg L⁻¹ e o íon potássio variou entre 0,13 mg L⁻¹ e 0,20 mg L⁻¹. O íon magnésio variou de 0,30 mg L⁻¹ a 0,40 mg L⁻¹ e o íon cálcio de 0,11 mg L⁻¹ a 0,24 mg L⁻¹. Na amostra SPL os cátions também se apresentaram sem variações significativas, a concentração do íon sódio exibiu valor mínimo de 3,91 mg L⁻¹ e máximo de 4,08 mg L⁻¹. O íon potássio teve seu teor variando de 1,73 mg L⁻¹ a 1,90 mg L⁻¹, o íon magnésio com concentrações entre 7,26 mg L⁻¹ e 7,72 mg L⁻¹ e o íon cálcio apresentou valor mínimo de 13,5 mg L⁻¹ e máximo de 14,2 mg L⁻¹.

Nas amostras SPCJ e IT, por sua vez, os íons sódio e cálcio apresentaram pequenas variações a partir das análises com 9 meses da data de envase. O sódio teve leve aumento com teores variando entre 4,34 mg L⁻¹ e 7,79 mg L⁻¹ na amostra de água SPCJ e entre 12,35 mg L⁻¹ e 15,41 mg L⁻¹ na IT. Foi observado, porém, que a concentração do íon cálcio nessas duas amostras se comportou de maneira inversa ao íon sódio, apresentando valores decrescentes ao longo das análises. Na amostra SPCJ esses valores de Ca⁺² variaram de 11,64 mg L⁻¹ a 19,29mgL⁻¹, e na amostra IT entre 18,73 mg L⁻¹ e 24,17 mg L⁻¹.

O comportamento dos íons potássio e magnésio seguiram também uma constância nos valores das análises das amostras SPCJ e IT. Na amostra SPCJ, o íon potássio apresentou valores mínimo e máximo de 1,25 mg L⁻¹ e 1,34 mg L⁻¹ e o íon magnésio de 9,34 mg L⁻¹ e 9,99mg L⁻¹, respectivamente. Na amostra da água italiana (IT), a concentração de potássio se manteve entre 1,12 mg L⁻¹ e 1,26 mg L⁻¹ e do magnésio entre 6,96 mg L⁻¹ e 7,39 mg L⁻¹.

A concentração do ânion fluoreto teve comportamento uniforme com valores baixos e bem aproximados entre as amostras ao longo do estudo da vida-de-prateleira. As concentrações foram constantes de 0,01 mg L⁻¹ e 0,03 mg L⁻¹ para as amostras PB e SPL, respectivamente, e de 0,04 mg L⁻¹ para as amostras SPCJ e IT.

Com relação ao íon cloreto, as amostras tiveram um comportamento similar, apresentando as maiores concentrações nas duas primeiras etapas, e após nove meses da data de envase exibiram teores mais baixos para deste ânion. A amostra PB apresentou concentrações variando de 2,13 mg L⁻¹ a 7,11 mg L⁻¹, SPL entre 0,84 mg L⁻¹ e 2,89 mg L⁻¹, SPCJ de 0,12 mg L⁻¹ a 0,39 mg L⁻¹ e a amostra IT entre 6,65 mg L⁻¹ e 22,6 mg L⁻¹.

O íon nitrato se apresentou com pequenas variações nas amostras em questão, com valores médios de 0,86 mg L⁻¹; 0,71 mg L⁻¹; 0,15 mg L⁻¹ e 0,75 mg L⁻¹, respectivamente, para as amostras PB, SPL, SPCJ e IT. A concentração do íon bicarbonato ficou abaixo do limite detecção do método na amostra PB. Na amostra SPL a média da concentração deste íon foi de 78,9 mg L⁻¹ seguido de 110 mg L⁻¹ para SPCJ e 81,8 mg L⁻¹ para a amostra IT.

O íon sulfato, na amostra PB teve pequenas variações com valor médio de 0,63 mg L⁻¹. Este ânion foi detectado somente na amostra da água SPL analisada após seis meses da data de envase, e o valor foi de 0,47 mg L⁻¹, enquanto na amostra SPCJ ele foi detectado após 6 (0,42mgL⁻¹) e 12 (0,25 mg L⁻¹) meses da data de envase. A amostra IT, por sua vez, apresentou valores que aumentaram a partir de 9 meses da data de envase, com variação entre 14,9 mg L⁻¹ e 22,78 mg L⁻¹.

Para confirmar a estabilidade química das amostras, foi realizado o cálculo do balanço iônico (BI), segundo o *software* QualiGraf_2018® (Tabela 19). Foi observado que somente a amostra PB não atendeu ao BI desde a análise inicial e ao longo de toda a vida-de-prateleira a semelhança da avaliação realizada (tópico 1.1.2). Isso denota que a fonte dessa água apresenta algum desequilíbrio de íons, antes mesmo de seu envase, provavelmente devido à baixa mineralização.

Tabela 19- Balanço iônico com os somatórios dos ânions (meq L⁻¹) e o respectivo erro prático (%).

AMOSTRAS	Período	Σ anions (meq L ⁻¹)	Σ cations (meq L ⁻¹)	EP %
PB	3	0,210	0,112	30,47
	6	0,207	0,110	30,40
	9	0,078	0,123	22,60
	12	0,078	0,124	22,85
SPL	3	1,400	1,560	5,40
	6	1,448	1,500	1,77
	9	1,297	1,513	7,67
	12	1,254	1,554	10,66
SPCJ	3	1,700	2,016	8,50
	6	1,832	1,992	4,18
	9	1,985	1,968	0,43
	12	1,719	1,785	1,87
IT	3	2,310	2,372	1,32
	6	2,361	2,296	1,41
	9	2,022	2,228	4,86
	12	1,875	2,253	9,16

Apesar das variações iônicas detectadas ao longo da vida-de-prateleira das amostras, principalmente SPCJ e IT, independente da etapa analisada, essas amostras apresentaram valores do erro dentro do aceitável, ou seja, são estáveis quimicamente (Figura 27 e Figura 28). Pode ter havido com o passar do tempo, uma recombinação química e formação de outros compostos ou espécies químicas mesmo dentro da embalagem.

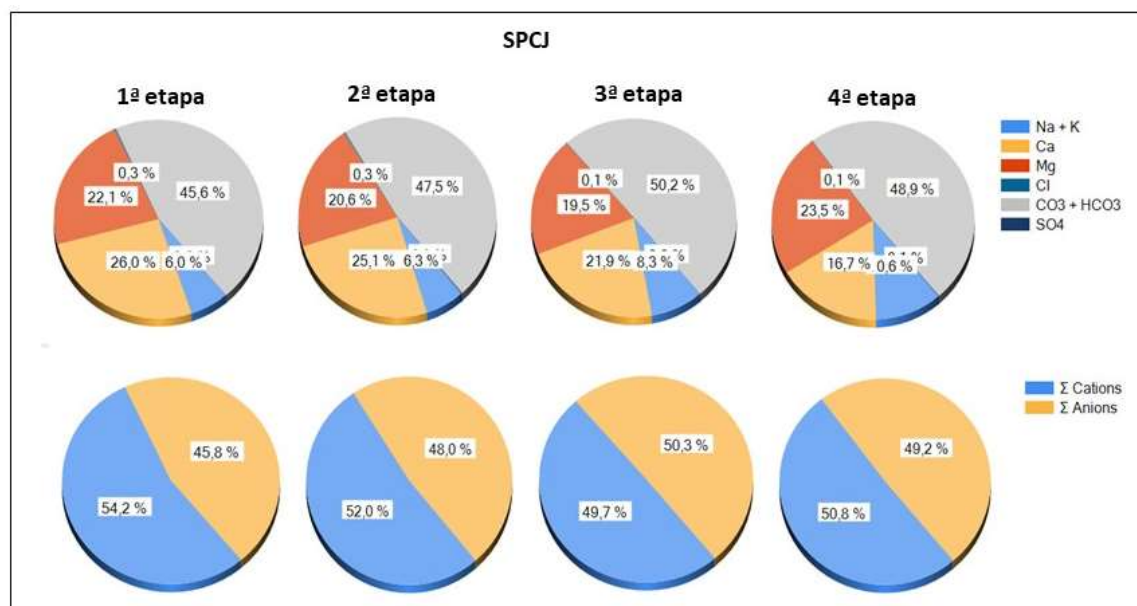


Figura 27 - Distribuição em % de mEq L⁻¹ e em Σ (cátions e ânions) na amostra SPCJ.

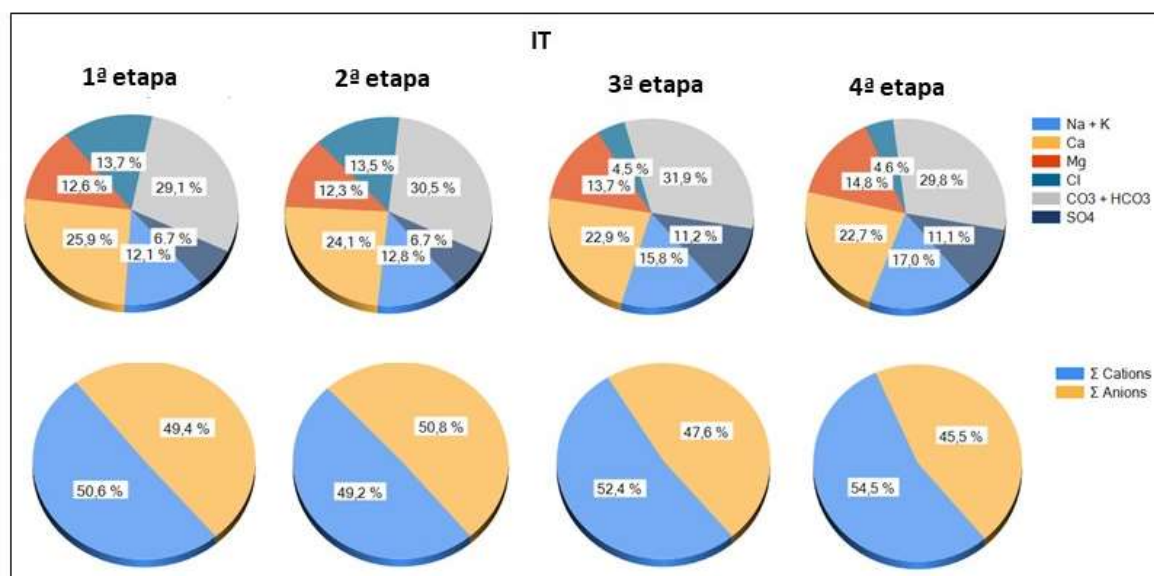


Figura 28 - Distribuição em % de mEq L⁻¹ e em Σ (cátions e ânions) na amostra IT.

Com o emprego do *software* *GWB® Student Edition 14.0* foi elaborado o diagrama de Piper (Figura 29). As amostras SPCJ e IT foram classificadas quanto aos ânions como bicarbonatadas, e quanto aos cátions, a amostra SPCJ se manteve mista ao longo do estudo e a amostra IT variou entre cálcica nas duas primeiras etapas e mista nas duas últimas etapas. As amostras PB e SPL se mantiveram como anteriormente classificadas, cloretada sódica e bicarbonatada mista respectivamente.

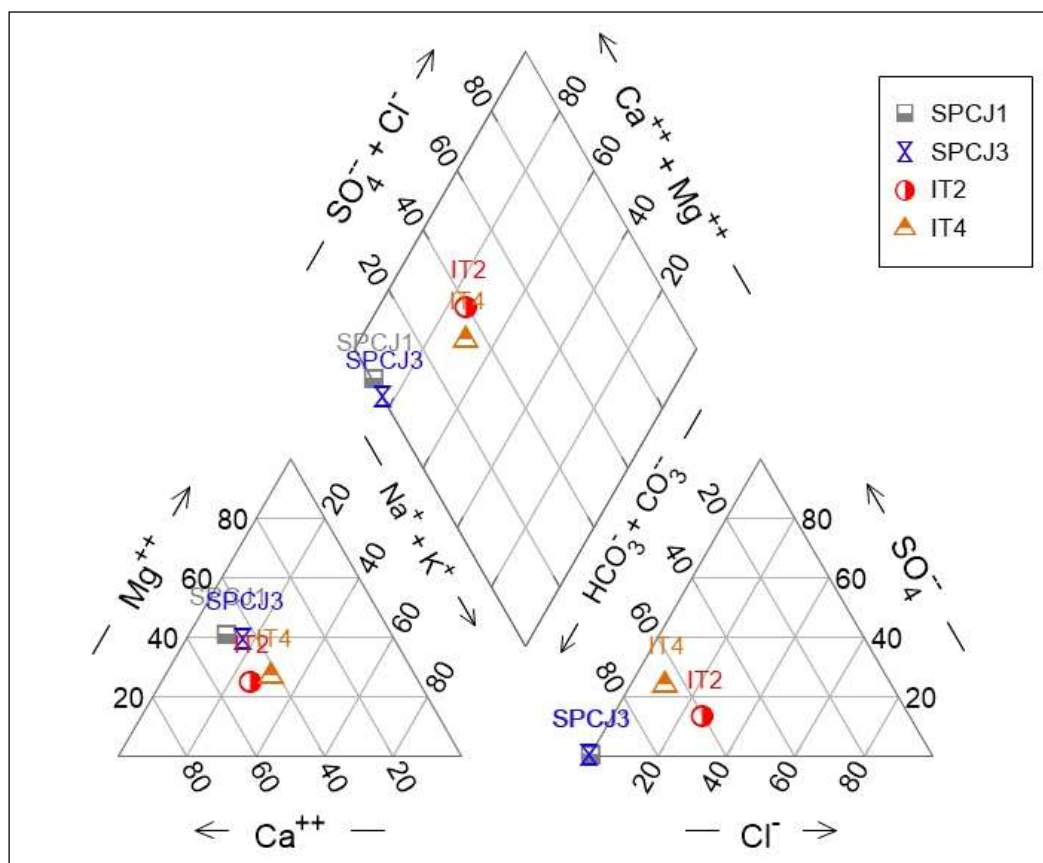


Figura 29 - Diagramas de Piper das amostras SPCJ e IT para avaliação da vida-de-prateleira.

7.1.5 Constituintes inorgânicos (menores e traços) das quatro amostras para avaliação da vida-de-prateleira

A Tabela 20 apresenta os dados dos constituintes inorgânicos menores e traço das amostras selecionadas para avaliação do comportamento ao longo da vida-de-prateleira.

Na amostra PB os elementos Cr, Fe, e Cu só foram detectados na análise realizada após 3 meses da data de envase, com valores de $0,35 \mu\text{g L}^{-1}$, $1,20 \mu\text{g L}^{-1}$ e $0,17 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. O níquel só foi detectado nas análises realizadas aos três e nove meses após a data de envase ($0,40 \mu\text{g L}^{-1}$, $0,51 \mu\text{g L}^{-1}$). Os elementos Zn e Ba foram detectados em todas as etapas das análises apresentando valores entre $1,21 \mu\text{g L}^{-1}$ e $1,55 \mu\text{g L}^{-1}$ e de $4,39 \mu\text{g L}^{-1}$ a $4,89 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. O teor de As apresentou valores situados entre $0,07 \mu\text{g L}^{-1}$ e $0,18 \mu\text{g L}^{-1}$ não sendo detectado apenas na análise realizada após 12 meses da data de envase. O selênio foi detectado após 3 e 6 meses da data de envase, com valores de $2,38 \mu\text{g L}^{-1}$ e $0,41 \mu\text{g L}^{-1}$, enquanto o Sb foi detectado após 6 e 9 meses da data de envase com teores de $0,54 \mu\text{g L}^{-1}$ e $0,15 \mu\text{g L}^{-1}$ respectivamente. A concentração de Pb ficou abaixo do LD.

Na amostra SPL os elementos Cr, Fe, Zn, e Ba foram detectados em todas as etapas das análises. Os valores de Cr variaram entre $7,14 \mu\text{g L}^{-1}$ e $8,98 \mu\text{g L}^{-1}$; para o elemento Fe a variação foi de $41,90 \mu\text{g L}^{-1}$ a $75,22 \mu\text{g L}^{-1}$. O Zn exibiu valores entre $0,08 \mu\text{g L}^{-1}$ e $0,62 \mu\text{g L}^{-1}$ e a concentração de Ba variou de $36,74 \mu\text{g L}^{-1}$ a $45,66 \mu\text{g L}^{-1}$. O níquel só foi detectado após três e nove meses da data de envase, com valores de $0,10 \mu\text{g L}^{-1}$ e $0,27 \mu\text{g L}^{-1}$ respectivamente. O teor de Cu variou entre, $0,21 \mu\text{g L}^{-1}$ e $0,75 \mu\text{g L}^{-1}$ e de As entre $0,06 \mu\text{g L}^{-1}$ e $1,03 \mu\text{g L}^{-1}$ sendo que esses dois elementos não foram detectados na análise realizada após doze meses da data de envase. O teor de Se somente foi detectado após 3 e 6 meses com valores de $2,41 \mu\text{g L}^{-1}$ e $2,29 \mu\text{g L}^{-1}$, e o Sb só foi detectado após 6 meses com valor de $3,71 \mu\text{g L}^{-1}$. As concentrações de Pb ficaram abaixo do LD.

Na amostra SPCJ os valores detectados de Cr ficaram entre $0,23 \mu\text{g L}^{-1}$ e $1,13 \mu\text{g L}^{-1}$, Fe entre $60,3 \mu\text{g L}^{-1}$ e $80,5 \mu\text{g L}^{-1}$, As de $0,05 \mu\text{g L}^{-1}$ a $0,25 \mu\text{g L}^{-1}$ e Ba apresentou a concentração variando de $21,6 \mu\text{g L}^{-1}$ a $27,4 \mu\text{g L}^{-1}$, sendo esses elementos detectados em todas as etapas de análises. Os elementos Ni e Cu só foram detectados com três e nove meses da data de envase, com valores de $0,14 \mu\text{g L}^{-1}$ e $0,45 \mu\text{g L}^{-1}$ (Ni) e $0,37 \mu\text{g L}^{-1}$ e $0,11 \mu\text{g L}^{-1}$ (Cu). As concentrações de Zn ficaram abaixo do LD. O teor de Se apresentou concentração de $2,24 \mu\text{g L}^{-1}$ e foi detectado apenas após 3 meses da data de envase. As concentrações de Sb ($0,10 \mu\text{g L}^{-1}$ e $0,03 \mu\text{g L}^{-1}$) foram obtidos nas análises de 3 e 6 meses após a data de envase. A concentração de Pb só foi detectado com seis meses da data de envase no valor de $0,34 \mu\text{g L}^{-1}$.

Na amostra IT os elementos Cr, Fe, As, Ba, e Pb foram detectadas em todas as etapas das análises. A concentração de Cr na amostra IT atingiu o valor mínimo de $0,93 \mu\text{g L}^{-1}$ e máximo de $1,48 \mu\text{g L}^{-1}$. O elemento Fe foi detectado com concentrações entre $74,6 \mu\text{g L}^{-1}$ e $109 \mu\text{g L}^{-1}$. Arsênio apresentou valores entre $0,96 \mu\text{g L}^{-1}$ e $1,38 \mu\text{g L}^{-1}$; Ba entre $60,8 \mu\text{g L}^{-1}$ e $74 \mu\text{g L}^{-1}$, e para o Pb os valores variaram de $0,06 \mu\text{g L}^{-1}$ a $0,42 \mu\text{g L}^{-1}$. O níquel ($0,20 \mu\text{g L}^{-1}$ e $0,53 \mu\text{g L}^{-1}$), o cobre ($0,39 \mu\text{g L}^{-1}$ e $0,39 \mu\text{g L}^{-1}$) e o zinco ($0,10 \mu\text{g L}^{-1}$ e $0,10 \mu\text{g L}^{-1}$) só foram detectados após três e nove meses da data de envase. O teor de Se e de Sb não foram detectados com doze meses da data de envase, mas nas demais análises as concentrações variaram de $1,17 \mu\text{g L}^{-1}$ a $3,50 \mu\text{g L}^{-1}$ (Se) e $0,48 \mu\text{g L}^{-1}$ a $0,30 \mu\text{g L}^{-1}$ (Sb).

Os teores de cádmio tiveram os valores de suas concentrações abaixo do limite de detecção do método em todas as etapas das quatro amostras analisadas.

Os valores detectados tiveram uma leve diminuição após seis meses da data de envase nas amostras SPL, SPCJ e IT. Os teores de ferro foram aumentando ao longo da vida-de-prateleira nas amostras SPL, SPCJ e IT

Todos os valores obtidos nas análises dos constituintes menores e traço foram significativamente inferiores aos limites para substâncias químicas que representam risco à saúde recomendados pela legislação (RDC nº 274 da Anvisa) apresentados na tabela 7.

Tabela 20- Dados em $\mu\text{g L}^{-1}$ dos constituintes inorgânicos menores e traço das amostras seleccionadas para avaliação do comportamento ao longo da vida-de-prateleira.

Amostras		Cr	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Se	Cd	Sb	Ba	Pb
PB PET	Rótulo	ne	ne	ne	ne	ne	ne	ne	ne	ne	ne	ne
	Meses após envase											
	3	0,35	1,20	0,40	0,17	1,21	0,10	2,38	nd	nd	4,39	nd
	6	nd	nd	nd	nd	1,45	0,18	0,41	nd	0,54	4,89	nd
	9	nd	nd	0,51	nd	1,55	0,07	nd	nd	0,15	4,54	nd
	12	nd	nd	nd	nd	1,26	nd	nd	nd	nd	4,83	nd
	média	0,35	1,20	0,46	0,17	1,37	0,12	1,40	nd	0,35	4,66	nd
	DP	nd	nd	0,08	nd	0,16	0,06	1,39	nd	0,28	0,24	nd
SPL PET	Rótulo	ne	ne	ne	ne	ne	ne	ne	ne	ne	24	ne
	Meses após envase											
	3	8,30	41,9	0,10	0,75	0,42	0,10	2,41	nd	nd	41,0	nd
	6	8,98	50,8	nd	0,21	0,62	1,03	2,29	nd	3,71	44,8	nd
	9	7,14	50,0	0,27	0,44	0,59	0,06	nd	nd	nd	36,7	nd
	12	7,53	75,2	nd	nd	0,08	nd	nd	nd	nd	45,7	nd
	média	7,99	54,5	0,19	0,47	0,43	0,40	2,35	nd	3,71	42,1	nd
	DP	0,82	14,4	0,12	0,27	0,25	0,55	0,08	nd	nd	nd	nd
SPCJ VIDRO	Rótulo	ne	ne	ne	ne	ne	ne	ne	ne	ne	30	ne
	Meses após envase											
	3	1,13	60,3	0,14	0,37	nd	0,18	2,24	nd	nd	23,1	nd
	6	0,77	63,1	nd	nd	nd	0,23	nd	nd	0,10	27,4	0,34
	9	0,31	80,1	0,45	0,11	nd	0,25	nd	nd	0,03	21,6	nd
	12	0,23	80,5	nd	nd	nd	0,05	nd	nd	nd	25,2	nd
	média	0,61	71,0	0,30	0,24	nd	0,18	2,24	nd	0,07	24,3	0,34
	DP	0,42	10,8	0,22	0,18	nd	0,09	nd	nd	0,05	2,49	nd
IT VIDRO	Rótulo	ne	ne	ne	ne	ne	ne	ne	ne	ne	ne	ne
	Meses após envase											
	3	1,48	74,5	0,20	0,38	0,10	1,08	3,50	nd	0,30	64,2	0,06
	6	1,43	88,4	nd	nd	nd	1,33	1,73	nd	1,70	74,0	0,36
	9	1,17	86,9	0,53	0,39	0,10	1,38	1,17	nd	0,48	60,8	0,42
	12	0,93	109	nd	nd	nd	0,96	nd	nd	nd	72,8	0,24
	média	1,25	89,7	0,37	0,39	0,10	1,19	2,13	nd	0,83	68,0	0,27
	DP	0,25	14,2	0,23	0,01	0,00	0,20	1,22	nd	0,76	6,46	0,16

nd- não detectado; ne- não especificado no rótulo

7.2 ANÁLISES ISOTÓPICAS

7.2.1 Isótopos de oxigênio e hidrogênio das amostras para avaliação da vida-de-prateleira

Para as análises isotópicas de oxigênio e hidrogênio utilizando o método empregado a precisão analítica no LISE foi de $\pm 0,7 \text{ ‰}$ (1σ) para δD , $\pm 0,4 \text{ ‰}$ (1σ) para $\delta^{18}O$. Os padrões são intercalados durante a leitura de aproximadamente 5 amostras. No LIA, a precisão analítica foi de $\pm 1,0 \text{ ‰}$ (1σ) para δD , $\pm 0,1 \text{ ‰}$ (1σ) para $\delta^{18}O$.

Embora os resultados de δD não tenham sido tão discrepantes, os dados de $\delta^{18}O$ apresentaram maior variação entre as análises realizadas nos dois laboratórios. Por esse motivo, tratamos os resultados da variação isotópica das análises ao longo da vida-de-prateleira separadamente. Primeiramente discutimos as análises realizadas no LISE, dados obtidos com 3 e 6 meses a partir da data de envase (Tabela 21) e posteriormente as realizadas no LIA, dados com 9 e 12 a partir da data de envase (Tabela 22).

Os valores de δD obtidos para amostra IT foram de $-42,6 \text{ ‰}$ (após 3 meses) e $-50,2 \text{ ‰}$ (após 6 meses) indicando uma variação de cerca de -8 ‰ . No entanto, nas análises realizadas após 9 e 12 meses mostraram valores similares de $-45,5 \text{ ‰}$ e $-45,6 \text{ ‰}$. Por sua vez, os valores de $\delta^{18}O$ encontrados foram de: $-6,50 \text{ ‰}$ (após 3 meses) e $-7,40 \text{ ‰}$ (após 6 meses) e de $-7,78 \text{ ‰}$ (após 9 meses e 12 meses) são relativamente próximos. Os valores de δD e $\delta^{18}O$ obtidos no LIA são similares aos encontrados por Godoy *et al.* (2012) para essa mesma marca de água ($-45,7 \text{ ‰}$ para δD e de $-7,74 \text{ ‰}$ para $\delta^{18}O$).

Na amostra PB, os valores de δD encontrados para as análises após 3 e 6 meses foram de $-21,0 \text{ ‰}$ e $-18,2 \text{ ‰}$ e para $\delta^{18}O$ de $-3,20 \text{ ‰}$ e $-2,90 \text{ ‰}$, respectivamente. Nas análises após 9 e 12 meses os valores obtidos de δD foram de $-15,3 \text{ ‰}$ e $-15,2 \text{ ‰}$ e de $\delta^{18}O$ $-3,08 \text{ ‰}$ e $-2,98 \text{ ‰}$, respectivamente.

Os valores obtidos para a amostra SPL nas análises de δD foram de: $-40,7 \text{ ‰}$ e $-44,4 \text{ ‰}$ (após 3 e 6 meses) e de $-41,6 \text{ ‰}$ e $-41,3 \text{ ‰}$ (após 9 e 12 meses), todavia nas análises de $\delta^{18}O$ foram encontrados os resultados de $-6,60 \text{ ‰}$ e $-6,40 \text{ ‰}$ (após 3 e 6 meses) e de $-6,51 \text{ ‰}$ e $-6,44 \text{ ‰}$ (após 9 e 12 meses).

A amostra SPCJ apresentou valores nas análises após 3 e 6 meses de $-44,6 \text{ ‰}$ e $-50,5 \text{ ‰}$ para δD e $-7,10 \text{ ‰}$ e $-7,90 \text{ ‰}$ para $\delta^{18}O$. Nas análises após 9 e 12 meses, os valores encontrados foram de $-49,1 \text{ ‰}$ (δD) e $-7,82 \text{ ‰}$ e $-7,84 \text{ ‰}$ ($\delta^{18}O$). Esses valores são aproximados aos encontrados de Godoy *et al.* (2012) que encontrou valores médios de δD e $\delta^{18}O$ de $-48,5 \text{ ‰}$ e $-7,06 \text{ ‰}$, respectivamente, em amostras de água envasadas localizadas também em Campos de Jordão.

Tabela 21- Resultados dos valores de δD e $\delta^{18}O$ das duas primeiras etapas das amostras de águas engarrafadas selecionadas para avaliação do comportamento ao longo da vida-de-prateleira analisadas no LISE.

Amostra	Tempo de análise após o envase	$\delta D \pm 0,7(\text{‰})$	$\delta^{18}O \pm 0,4 (\text{‰})$
IT	3 meses	-42,6	-6,50
	6 meses	-50,2	-7,40
PB	3 meses	-21,0	-3,20
	6 meses	-18,2	-2,90
SPL	3 meses	-40,7	-6,60
	6 meses	-44,4	-6,40
SPCJ	3 meses	-44,6	-7,10
	6 meses	-50,5	-7,90

Tabela 22- Resultados dos valores de δD e $\delta^{18}O$ das duas primeiras etapas das amostras de águas engarrafadas selecionadas para avaliação do comportamento ao longo da vida-de-prateleira analisadas no LIA.

Amostra	Tempo de análise após o envase	$\delta D \pm 1,0(\text{‰})$	$\delta^{18}O \pm 0,1 (\text{‰})$
IT	9 meses	-45,5	-7,78
	12 meses	-45,6	-7,78
PB	9 meses	-15,3	-3,08
	12 meses	-15,2	-2,98
SPL	9 meses	-41,6	-6,51
	12 meses	-41,3	-6,44
SPCJ	9 meses	-49,1	-7,82
	12 meses	-49,1	-7,84

As Figuras 30 e 31 apresentam os valores encontrados de δD e $\delta^{18}O$ das águas engarrafadas selecionadas para a avaliação ao longo da vida-de-prateleira, relacionadas com as retas meteóricas global (RMG) definida por Craig (1961), brasileira (RMBR) a partir de dados de águas engarrafadas de várias regiões do Brasil (Godoy *et al.* 2012). Incluem também a reta italiana (RMI) construída com dados de amostras de águas de chuva da Itália (Longinelli & Selmo 2003). Esses diagramas mostram que a maioria das amostras se localizou ao longo das retas (RMG, RMI e da RMBR). A figura 30 apresenta os dados obtidos através das análises realizadas no LISE e a figura 31 os dados obtidos no LIA.

Em geral observou-se uma diferença nas análises realizadas no LISE e no LIA. Essas diferenças podem estar associadas à metodologia analítica empregadas nesses laboratórios. Os resultados obtidos no LIA parecem ser mais precisos e exatos, e sugerem que não houve variações significativas da composição isotópica de hidrogênio e oxigênio ao longo da vida-de-prateleira dessas águas.

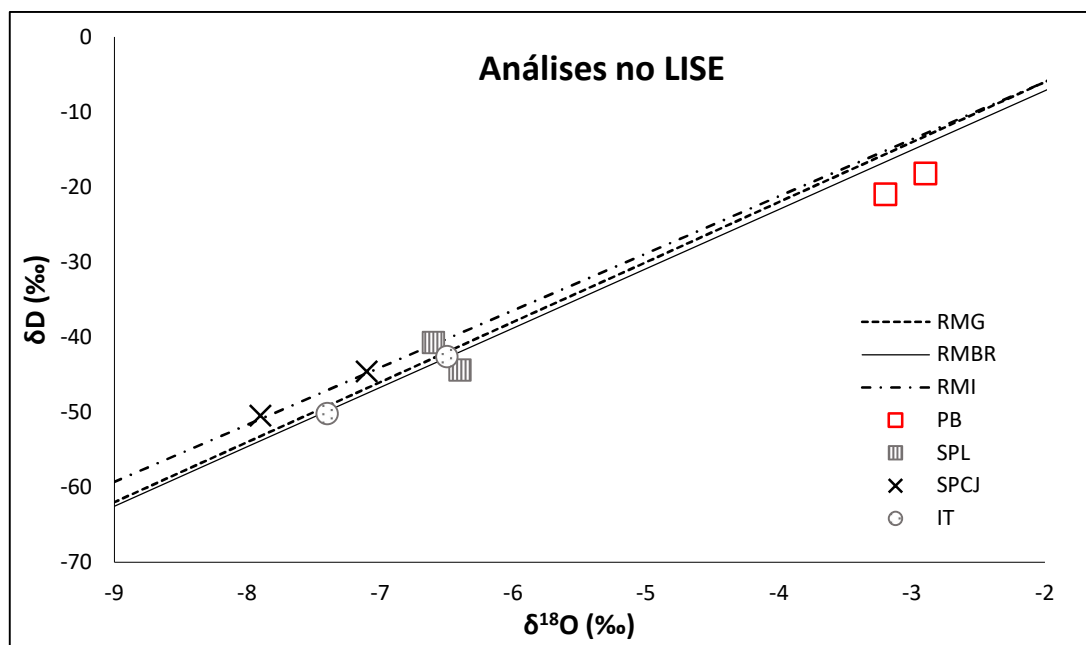


Figura 30 - Diagrama δD (‰) vs $\delta^{18}O$ (‰) com as amostras de águas engarrafadas selecionadas para avaliação do comportamento ao longo da vida-de-prateleira das análises realizadas no LISE. Esses dados foram relacionados com as retas RMG, RMBR e RMI-reta meteórica italiana ($\delta D = 7,61 \delta^{18}O + 9,21$) definida por Longinelli & Selmo (2003).

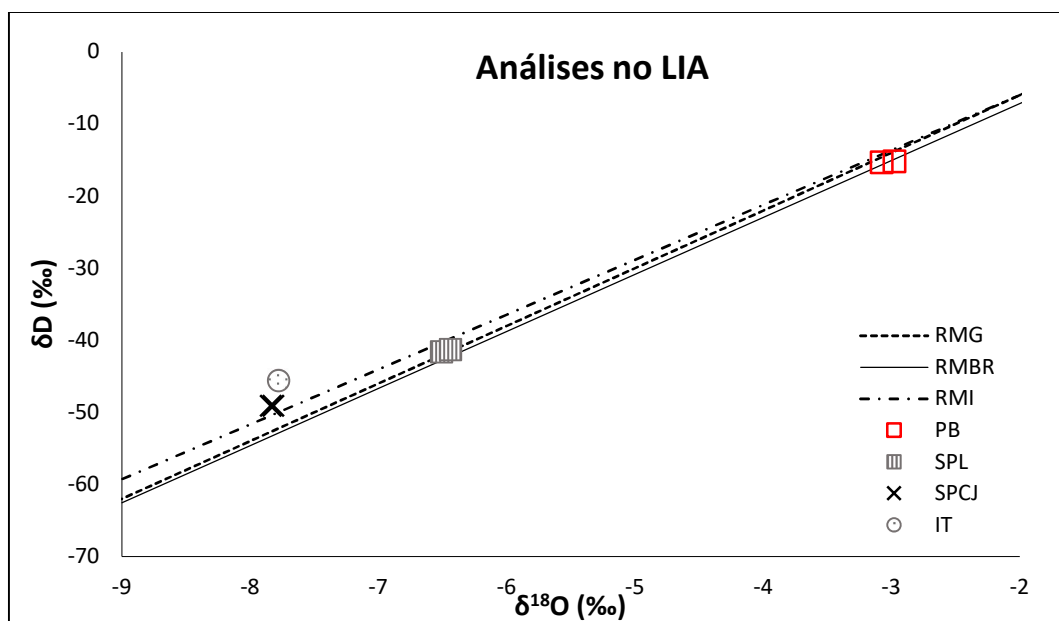


Figura 31 - Diagrama δD (‰) vs $\delta^{18}O$ (‰) com as amostras de águas engarrafadas selecionadas para avaliação do comportamento ao longo da vida-de-prateleira das análises realizadas no LIA. Esses dados foram relacionados com as retas RMG, RMBR e RMI-reta meteórica italiana ($\delta D = 7,61 \delta^{18}O + 9,21$) definida por Longinelli & Selmo (2003).

7.2.2 Isótopos de estrôncio das amostras para avaliação da vida-de-prateleira.

A Tabela 23 apresenta os valores encontrados para a razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ e as concentrações de estrôncio nas análises das amostras de águas envasadas selecionadas para avaliação da vida-de-prateleira. Os valores expressos em $\delta^{87}\text{Sr}$ ‰ foram calculados em relação à razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ da água do mar de 0,70920 como proposto por Naftz *et al.* (1997).

Para a amostra IT os valores da concentração de Sr ficaram entre $279 \mu\text{g L}^{-1}$ e $312 \mu\text{g L}^{-1}$ com média de $295 \mu\text{g L}^{-1}$. A composição isotópica de Sr apresentou valores entre 0,7094 (0,29 ‰), e 0,7097 (0,73 ‰) e média de 0,7096 (0,55 ‰). O valor da razão isotópica encontrada para essa fonte guarda certa similaridade com o valor encontrado de 0,7089 por Pennisi *et al.* (2006) em pesquisa realizada em água de poços classificados como bicarbonatada na Toscana.

A concentração de estrôncio para a amostra PB variou entre $2,99 \mu\text{g L}^{-1}$ e $3,54 \mu\text{g L}^{-1}$ com média de $3,27 \mu\text{g L}^{-1}$. Os valores da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ para essa amostra variaram entre 0,7120 (3,89 ‰) e 0,7139 (6,66 ‰), com média de 0,7134 (5,86 ‰). Na amostra SPL o teor desse elemento variou de $68,3 \mu\text{g L}^{-1}$ a $78,5 \mu\text{g L}^{-1}$ e média de $74,3 \mu\text{g L}^{-1}$. A razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ se apresentou entre 0,71682 e 0,7187 (12,7 -13,4 ‰) com média 0,7186 (13,2 ‰).

A amostra SPCJ o teor de Sr variou entre $35,7 \mu\text{g L}^{-1}$ e $53,5 \mu\text{g L}^{-1}$ com média de $42,7 \mu\text{g L}^{-1}$. A razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ variou de 0,7442 (49,3 ‰) a 0,7541 (63,3 ‰) com média de 0,7503 (57,9 ‰). A alta variação no valor de delta (acima de 10 ‰) nessa amostra, possivelmente foi consequência de um erro analítico nas duas primeiras leituras, pois essas amostras ficaram muito tempo depositadas nos filamentos devido a problemas técnicos no TIMS MAT 262. Posteriormente, as análises tiveram que ser realizadas em outro TIMS (Triton Plus) do Laboratório Pará-Iso. Esse procedimento pode ter acarretado essa leitura instável, ocasionando uma maior variação nos valores.

Tabela 23- Resultados das razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ e concentrações de Sr das análises das amostras de águas envasadas selecionadas para o comportamento durante a vida-de-prateleira.

Amostra/ envase/ pptação	Tempo de análise após o envase	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	2s	Sr^{2+} ($\mu\text{g L}^{-1}$)	$\delta^{87}\text{Sr}$ ‰
IT jun/2017 16mm	3 meses	0,70972	0,00002	290	0,73
	6 meses	0,70959	0,00001	312	0,55
	9 meses	0,70965	0,00004	279	0,64
	12 meses	0,70940	0,00003	301	0,29
	Média	0,70959		295	0,55
PB set/2017 50mm	3 meses	0,71196	0,00002	3,39	3,89
	6 meses	0,71385	0,00002	3,54	6,56
	9 meses	0,71369	0,00005	2,99	6,33
	12 meses	0,71392	0,00005	3,18	6,66
	Média	0,71336		3,27	5,86
SPL set/2017 15mm	3 meses	0,71822	0,00001	73,6	12,7
	6 meses	0,71869	0,00002	78,5	13,4
	9 meses	0,71872	0,00004	68,3	13,4
	12 meses	0,71873	0,00002	77,0	13,4
	Média	0,71859		74,3	13,2
SPCJ jun/2017 30mm	3 meses	0,74417	0,00006	35,7	49,3
	6 meses	0,75153	0,00020	36,9	59,7
	9 meses	0,75135	0,00003	44,6	59,4
	12 meses	0,75412	0,00004	53,5	63,3
	Média	0,75029		42,7	57,9

*Os valores expressos em $\delta^{87}\text{Sr}$ ‰ foram calculados em relação à razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ da água do mar de 0,70920 como proposto por Naftz *et al.* (1997).

A variação nos valores de $\delta^{87}\text{Sr}$ ao longo de um ano em três amostras foram de 0,44‰, 0,1‰ e 0,72‰, respectivamente para IT, PB e SPL. Esses dados sugerem que, de maneira geral, a vida-de-prateleira não mostra uma tendência de alteração na composição isotópica do Sr, uma vez que a maioria das amostras testadas manteve valores bem similares da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. A variação encontrada apenas na amostra SPCJ pode estar associada a problemas analíticos que, possivelmente, foram realçados pelo fato dessa amostra possuir valores mais elevados da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$.

7.2.3 Isótopos de oxigênio e hidrogênio das sete marcas de água selecionadas

Os valores isotópicos encontrados de δD e $\delta^{18}\text{O}$ em todas as amostras foram negativos, evidenciando que são águas empobrecidas em relação ao padrão VSMOW.

A Tabela 24 apresenta os resultados de δD e $\delta^{18}\text{O}$ das amostras de água envasada nos dois ciclos climáticos estudados. As análises no período seco de 2017 foram realizadas no LISE e as demais no LIA. Em algumas amostras os valores de δD e $\delta^{18}\text{O}$ obtidos no LISE mostram uma certa discrepância, com isso na discussão realizada neste estudo visando a caracterização isotópica dessas águas utilizou-se apenas as amostras analisadas no LIA. Esse procedimento foi adotado para garantir maior confiabilidade para os dados analíticos.

Tabela 24 - Resultados das análises de δD e $\delta^{18}O$ das análises nas sete amostras de águas envasadas selecionadas para este estudo nos dois ciclos nas estações entre os anos de 2017 e 2019.

Amostra	Período	Pptação mm	$\delta D \pm 1,0 (‰)$	$\delta^{18}O \pm 0,1 (‰)$
PV	Seco 2017*	127	-21,8	-5,30
	Chuvoso 2018	422	-16,4	-3,44
	Seco 2018	160	-15,3	-3,29
	Chuvoso 2019	493	-14,5	-3,04
	Média**	-	-15,4	-3,26
PSI	Seco 2017*	62	-17,5	-2,80
	Chuvoso 2018	233	-16,7	-3,46
	Seco 2018	170	-16,7	-3,48
	Chuvoso 2019	493	-16,4	-3,31
	Média**	-	-16,6	-3,42
PB	Seco 2017*	62	-21,0	-3,20
	Chuvoso 2018	422	-15,7	-3,26
	Seco 2018	168	-15,5	-3,28
	Chuvoso 2019	493	-15,1	-3,14
	Média**	-	-15,4	-3,23
CH	Seco 2017*	40	-21,3	-5,00
	Chuvoso 2018	60	-14,0	-3,03
	Seco 2018	55	-13,5	-2,96
	Chuvoso 2019	310	-13,3	-2,87
	Média**	-	-13,6	-2,95
BA	na	na	na	na
	Chuvoso 2018	60	-2,10	-1,77
	Seco 2018	162	-1,90	-1,75
	Chuvoso	167	-2,20	-1,84
	Média	-	-2,07	-1,79
SPL	seco 2017*	23	-40,7	-6,60
	Chuvoso 2018	130	-42,3	-6,70
	seco 2018	15	-41,7	-6,63
	chuvoso 2019	103	-41,0	-6,44
	Média	-	-41,7	-6,59
PRCL	Seco 2017*	45	-32,0	-6,40
	Chuvoso 2018	212	-32,7	-5,73
	Seco 2018	15	-32,6	-5,71
	Chuvoso 2019	110	-32,0	-5,55
	Média**	-	-32,4	-5,66

na- não analisado

* Período seco de 2017 analisado no LISE com erros $\delta D \pm 0,7 ‰$ e $\delta^{18}O \pm 0,4 ‰$

** Médias apresentadas calculadas apenas com os valores das análises realizadas no LIA

Os valores de δD para a amostra PV variaram entre -16,4 ‰ e -14,5 ‰ e de $\delta^{18}O$ entre -3,44 ‰ e -3,04 ‰. A amostra PSI apresentou valores entre -16,7 ‰ e -16,4 ‰ para δD e entre -3,48 ‰ e -3,31 ‰ para $\delta^{18}O$. Os valores mínimos e máximos de δD (-15,7 ‰ a -15,1 ‰) e de $\delta^{18}O$ (-3,28 ‰ a -3,14 ‰) foram encontrados para a amostra PB.

Em relação a região nordeste, os valores isotópicos de δD e $\delta^{18}O$ na amostra CH, variaram entre -14,0 ‰ e -13,3 ‰ e de -3,03 ‰ e -2,87 ‰ respectivamente. Esses resultados foram bem próximos aos da região Norte, tendo em vista a proximidade geográfica e da linha do equador. Os resultados dessa região são compatíveis com o que foi apresentado por Godoy *et al.* (2012) que obtiveram valores médios de -14,60 ‰ para δD e de -2,73 ‰ para $\delta^{18}O$ analisando amostras de água engarrafada em Fortaleza, estado do Ceará.

Na amostra BA os valores encontrados de δD situaram-se entre -2,20 ‰ e -1,90 ‰ e entre -1,84 ‰ e -1,75 ‰ para $\delta^{18}O$. Os resultados são relativamente próximos dos obtidos em amostras de água engarrafada no município de Dias D'Ávila também na Bahia de -3,21 ‰ e -2,02 ‰ de δD e $\delta^{18}O$, respectivamente (Godoy *et al.* 2012).

Os valores mínimos e máximos de -42,3 ‰ e -41,0 ‰ (δD) e de -6,70 ‰ e -6,44 ‰ ($\delta^{18}O$) foram encontrados para a amostra de Lindóia-SP (SPL). Análises também realizadas em águas engarrafadas com fontes no mesmo município, por Bowen, *et al.* (2005) e por Godoy *et al.* (2012) forneceram valores médios semelhantes de -43,0 ‰ e -45,0 ‰ (δD) e de -6,7 ‰ e -7,11 ‰ ($\delta^{18}O$) respectivamente.

Para a amostra PRCL foram obtidos valores entre -32,7 ‰ e -32,0 ‰ para o δD e entre -5,73 ‰ e -5,55 ‰ para $\delta^{18}O$. Esses valores também são compatíveis com o obtido por Godoy *et al.* (2012) que analisaram a mesma marca de água com fonte localizada no mesmo município no Paraná encontrando valores de -32,85 ‰ para δD e -5,56 ‰ para $\delta^{18}O$.

As amostras de água engarrafada selecionadas para esse estudo não demonstraram uma variação isotópica significativa de δD e $\delta^{18}O$ com relação as mudanças sazonais.

De acordo com Clark & Fritz (1997) e Mook (2000) a composição isotópica do hidrogênio e do oxigênio na água varia com a temperatura, altitude, latitude e com a precipitação. Os gráficos δD versus $\delta^{18}O$ nas Figuras 32, 33 e 34 demonstram que as amostras de água foram sendo agrupadas ao longo da RMG e das retas meteóricas dos locais correspondentes as suas fontes, sugerindo que os valores isotópicos das águas engarrafadas refletiram as fontes correspondentes, ou seja, as assinaturas dessas amostras. Foi observado ainda que os valores de δD e $\delta^{18}O$ acompanham uma mesma tendência, o que indica que os efeitos que influenciaram na variação de seus valores afetaram simultaneamente os isótopos de hidrogênio e oxigênio.

A Figura 32, apresenta as amostras PSI, PV e PB que ficaram localizadas entre as retas meteóricas global (RMG) de Craig (1961) e local (RMBEL), elaborada por Martinelli *et al.* (1996) a partir de dados isotópicos de precipitação da cidade de Belém. Observou-se que os valores isotópicos de δD e $\delta^{18}O$ médios obtidos são similares aos da precipitação, e conhecendo os dados de profundidade desses poços, entre 31 e 36m, pode-se afirmar que os aquíferos dessa região são alimentados fundamentalmente pela água da chuva. Os valores de δD e $\delta^{18}O$ encontrados são característicos de regiões costeiras, localizadas em baixas altitudes e latitudes e clima quente condizentes com a afirmação de Clark & Fritz (1997) que mencionaram que, nas regiões equatoriais as precipitações são relativamente enriquecidas de isótopos pesados.

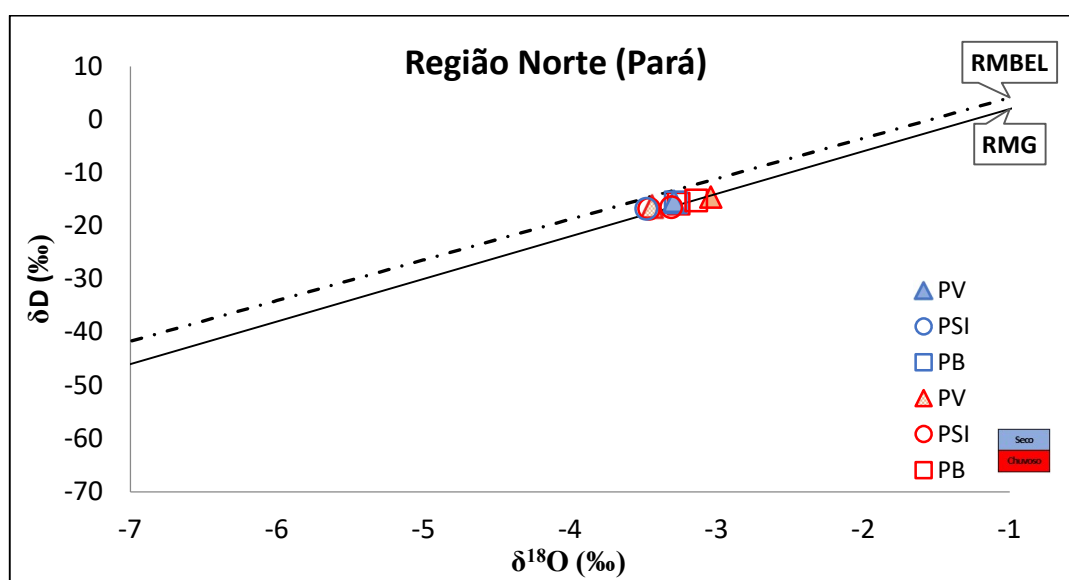


Figura 32 - Diagrama δD (‰) vs $\delta^{18}O$ (‰) para as águas engarrafadas cujas fontes estão localizadas na região norte. RMG- reta meteórica global ($\delta D = 8 \delta^{18}O + 10$) Craig (1961); RMBEL- reta meteórica local da cidade de Belém ($\delta D = 7,64 \delta^{18}O + 11,8$) Martinelli *et al.* (1996).

As amostras CH e BA, foram plotadas e avaliadas segundo as retas meteóricas global (RMG) e local (RMNE), esta última foi elaborada por Salati *et al.* (1980) para a região nordeste a partir de análises de amostras de água de chuva (Figura 33). Ambas as amostras se situam bem próximas da RMG, porém, com valores de δD e $\delta^{18}O$ distintos. Enquanto os valores de δD e $\delta^{18}O$ da amostra CH indicam maior similaridade com aqueles de regiões equatoriais, a amostra BA apresentou valores δD e $\delta^{18}O$ indicando maior enriquecimento em deutério e oxigênio-18. Essa diferença na composição isotópica de hidrogênio e oxigênio nas águas da região nordeste foi registrada por Godoy *et al.* (2012) que notou que a água mineral de cada estado tem uma assinatura isotópica bastante original.

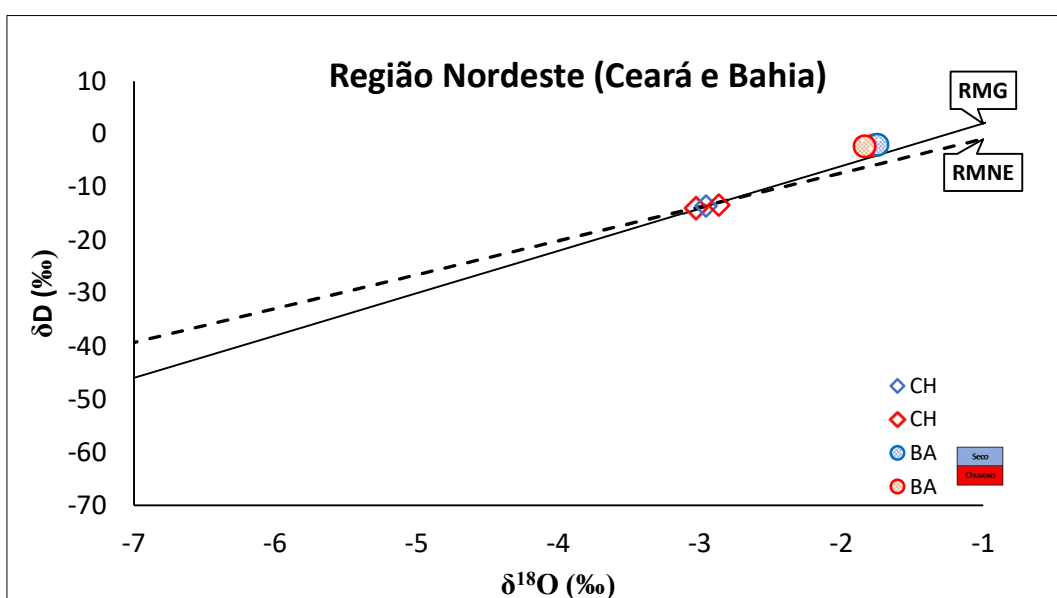


Figura 33 - Diagrama δD (‰) vs $\delta^{18}O$ (‰) para as águas engarrafadas cujas fontes estão localizadas na região nordeste. RMG- reta meteórica global ($\delta D = 8 \delta^{18}O + 10$) Craig (1961); RMNE- reta meteórica local da região nordeste ($\delta D = 6,4 \delta^{18}O + 5,5$) Salati *et al.* (1980).

As amostras SPL e PRCL foram relacionadas com as retas meteóricas locais (RMSP e RMPA) representativas de análises de água chuva de Lindóia-SP e Porto Alegre-RS respectivamente, além da RMG (Figura 34). Valores mais negativos δD e $\delta^{18}O$ são característicos de regiões mais frias, de altitudes e latitudes mais elevadas e localizadas em região mais continental. A amostra SPL se posicionou entre as retas RMSP e RMG, mas abaixo da primeira. Pontos situados abaixo de uma reta meteórica local podem indicar um processo de evaporação da água da chuva antes da infiltração para o aquífero (Clark e Fritz 1997). A amostra PRCL se posicionou em cima da reta RMPA independente do período amostrado sugerindo influência da água de chuva nesse aquífero.

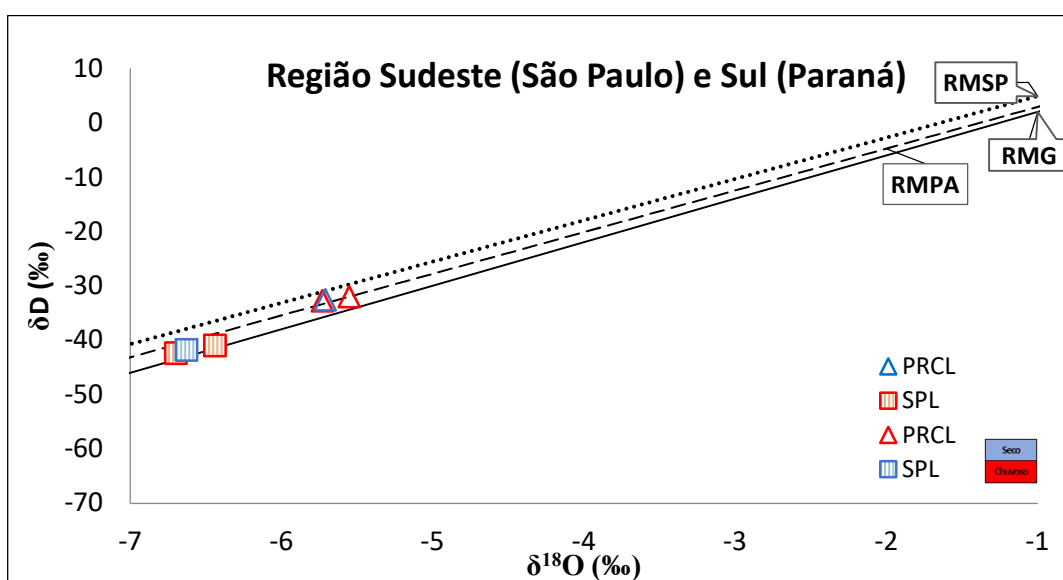


Figura 34 - Diagrama δD (‰) vs $\delta^{18}O$ (‰) para as águas engarrafadas cujas fontes estão localizadas nas regiões sul e sudeste. RMG- reta meteórica global ($\delta D = 8 \delta^{18}O + 10$) Craig (1961); RMSP- reta meteórica de Lindóia-SP ($\delta D = 7,6 \delta^{18}O + 12,5$) Yoshinaga (1990); RMPA- reta meteórica da cidade de Porto Alegre ($\delta D = 7,67 \delta^{18}O + 10,6$) IAEA (2009).

De forma geral, os valores isotópicos de δD e $\delta^{18}O$ das águas envasadas analisadas ficaram posicionados entre as retas meteóricas brasileira (RMBR), desenvolvida a partir de dados de águas engarrafadas de várias regiões do Brasil (Godoy *et al.* 2012), e a RMG (Figura 35). Quando em um gráfico δD vs $\delta^{18}O$ os valores encontrados se posicionam próximos à reta meteórica local, há indicação de que as mesmas não sofreram processos secundários, tais como evaporação antes da infiltração, ou troca isotópica com as rochas do aquífero (Mazor 1991). Em relação a sazonalidade, se observou uma certa estabilidade nos valores, não sendo registrados tendências de empobrecimento ou enriquecimento isotópico significativo com as mudanças de períodos seco ou chuvoso.

A razão isotópica de água natural varia amplamente e sistematicamente como resultado de variáveis e padrões climáticos espaciais e temporais que governam a distribuição da água da chuva nas regiões geográficas (Dansgaard 1964). Tendências mais significativas nos valores δD e $\delta^{18}O$ ocorrem com o aumento da latitude, altitude e continentalidade. A composição isotópica de oxigênio e hidrogênio das águas engarrafadas preservam informações importantes sobre a fonte da água, a localização e o processo natural do ciclo hidrológico.

Na Figura 35 pode-se observar que a fonte da água CH, embora situada na Região Nordeste, guarda similaridade com as fontes das águas PV, PSI e PB localizadas na Região Norte. Os valores de δD e $\delta^{18}O$ posicionam a fonte da água BA acima das duas retas meteóricas referenciadas, em todos os períodos amostrados sugerindo que, além da água da chuva, pode haver contribuição de uma outra fonte de água com distinta composição isotópica, ou ainda que as águas dessa fonte foram afetadas por algum processo de condensação antes de atingir o aquífero. A água BA é extraída de um poço com 342m de profundidade. Os valores δD e $\delta^{18}O$ indicam maior empobrecimento nos isótopos pesados nas amostras SPL e PRCL, em comparação com as demais amostras estudadas.

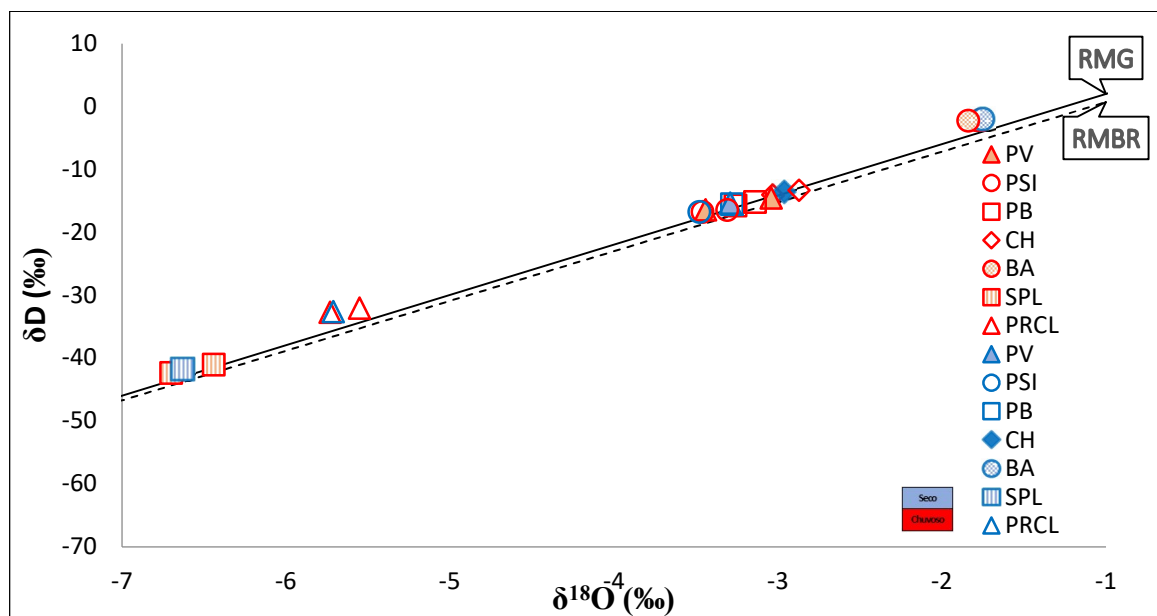


Figura 35 - Diagrama δD (‰) vs $\delta^{18}O$ (‰) com as águas engarrafadas estudadas. RMG- reta meteórica global ($\delta D = 8 \delta^{18}O + 10$) Craig (1961); RMBR- reta meteórica brasileira ($\delta D = 7,91 \delta^{18}O + 8,64$) Godoy *et al.* (2012).

7.2.4 Isótopos de estrôncio das sete marcas de água selecionadas.

A Tabela 25 apresenta os valores encontrados para a razão $^{87}Sr/^{86}Sr$ e concentração de estrôncio nas sete amostras de águas envasadas selecionadas para este estudo.

A concentração do íon Sr se apresentou com valores baixos nas amostras paraenses variando de 0,49 até 5,33 $\mu g L^{-1}$. Os menores valores são encontrados na amostra PV (0,49 a 1,09 $\mu g L^{-1}$) e os mais elevados na amostra PB 3,30 a 5,33 $\mu g L^{-1}$). Os valores da razão $^{87}Sr/^{86}Sr$ na amostra da água PV variaram de 0,71246 a 0,71270 (4,59 - 4,93 ‰). A amostra PSI esses valores ficaram entre 0,71652 e 0,71701 (10,32 - 11,02 ‰). Para a amostra PB o valor razão $^{87}Sr/^{86}Sr$ variou na faixa de 0,71196 e 0,71391 (3,89 - 6,64‰). Os valores encontrados corroboram com o obtido na RMB por Oliveira Filho & Galarza Toro (2013) com o valor médio de 0,71286 (5,16 ‰), e com o encontrado por Bordalo *et al* (2007) na região Bragantina no valor médio de 0,71153 (3,29 ‰), ambos na água do Sistema Aquífero Barreiras, que abriga rochas sedimentares do Mioceno. Observou-se uma contribuição um pouco maior de isótopos radiogênicos na amostra PSI em relação as outras duas, podendo indicar a exploração em uma camada aquífera diferente das demais.

Tabela 25- Resultados das razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ e concentrações de Sr das análises nas sete amostras de águas envasadas selecionadas para este estudo nos dois ciclos nas estações entre os anos de 2017 e 2019.

AMOSTRA	Período	Pptação mm	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	2s	Sr^{2+} ($\mu\text{g L}^{-1}$)	$\delta^{87}\text{Sr}$ ‰
PV	Seco 2017	127	0,71257	0,00003	1,09	4,75
	Chuvoso 2018	422	0,71270	0,00003	0,82	4,93
	Seco 2018	160	0,71253	0,00003	0,49	4,70
	Chuvoso 2019	493	0,71246	0,00003	nd	4,59
	Média		0,71256		0,80	4,74
PSI	Seco 2017	62	0,71654	0,00001	3,00	10,4
	Chuvoso 2018	233	0,71701	0,00002	2,81	11,0
	Seco 2018	170	0,71656	0,00002	2,93	10,4
	Chuvoso 2019	493	0,71652	0,00002	3,21	10,3
	Média		0,71666		2,99	10,5
PB	Seco 2017	62	0,71196	0,00002	3,30	3,89
	Chuvoso 2018	422	0,71391	0,00003	3,39	6,64
	Seco 2018	168	0,71381	0,00002	3,95	6,50
	Chuvoso 2019	493	0,71379	0,00002	5,33	6,47
	Média		0,71337		4,00	5,87
CH	Seco 2017	40	0,71938	0,00008	177	14,4
	Chuvoso 2018	60	0,71804	0,00001	212	12,5
	Seco 2018	55	0,71823	0,00002	244	12,7
	Chuvoso 2019	310	0,71942	0,00001	292	14,4
	Média		0,71876		231	13,5
BA	na	na	na	na	na	na
	Chuvoso 2018	60	0,73934	0,00004	13,0	42,5
	Seco 2018	162	0,74017	0,00002	12,5	43,7
	Chuvoso	167	0,73982	0,00002	12,7	43,2
	Média		0,73978		12,7	43,1
SPL	seco 2017	23	0,71822	0,00001	73,6	12,7
	Chuvoso 2018	130	0,71826	0,00003	73,0	12,8
	seco 2018	15	0,71633	0,00001	71,7	10,0
	chuvoso 2019	103	0,71762	0,00001	82,8	11,9
	Média		0,71761		75,3	11,9
PRCL	Seco 2017	45	0,72191	0,00003	23,3	17,9
	Chuvoso 2018	212	0,72264	0,00003	24,1	18,9
	Seco 2018	15	0,72273	0,00001	23,7	19,1
	Chuvoso 2019	110	0,72291	0,00003	26,9	19,3
	Média		0,72255		24,5	18,8

ne- não especificado no rótulo; nd- não detectado

*Os valores expressos em $\delta^{87}\text{Sr}$ ‰ foram calculados em relação à razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ da água do mar de 0,70920 como proposto por Naftz *et al.* (1997).

A princípio, embora os valores da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ sejam relativamente similares para estas fontes da Região Norte, no estado do Pará, os valores de $\delta^{87}\text{Sr} \text{ ‰}$ mostram certa diferença entre $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ elas que permitem distinguir essas fontes entre si. Na fonte da água PV o valor médio de $\delta^{87}\text{Sr} \text{ ‰}$ é 4,74 e na água PSI esse valor fica em 10,51 ‰. A fonte PB mostrou a maior variação no valor de $\delta^{87}\text{Sr} \text{ ‰}$ com um valor bem abaixo (3,89 ‰) no período seco de 2017. Todavia os demais valores ficaram consistentes na faixa de 6,47 a 6,64 ‰ sugerindo que estes últimos sejam os valores mais adequados para esta fonte. Dessa forma, a composição isotópica do Sr, embora não apresente variações significativas pode ser usada na identificação desses aquíferos.

A amostra CH localizada no estado do Ceará, apresentou valores dos teores de Sr^{2+} mais elevados entre as amostras selecionadas (177 a 291 $\mu\text{g L}^{-1}$). Apresentou também valores da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ mais elevados que as amostras do estado do Pará, ou seja, maior contribuição de isótopos radiogênicos, com variação entre 0,71804 e 0,71942 (12,5-14,4 ‰). Apesar de também estarem localizadas em rochas sedimentares este aquífero na região de Horizonte-CE deve ter certas particularidades que o diferem daquele situado no estado do Pará. Alternativamente, esses dados isotópicos podem refletir um maior tempo de residência da água subterrânea no aquífero, o que é também sugerido pelos valores mais elevados de CE e STD. Infelizmente, não tivemos acesso a descrição litológica desse poço para tentar investigar essas possíveis diferenças. O valor médio de $\delta^{87}\text{Sr} \text{ ‰}$ de 13,49 permite diferenciar essa fonte daquelas no estado Pará, situadas na mesma unidade aquífera.

Na amostra BA a concentração de Sr^{2+} se situou entre 12,5 e 13,0 $\mu\text{g L}^{-1}$. A maior contribuição de estrôncio radiogênico foi encontrada nessa amostra de água do estado da Bahia, com valores da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ variando entre 0,73934 a 0,74017 (42,5-43,7 ‰). A fonte dessa água está localizada na Formação São Sebastião (Cretáceo Inferior), formada por arenitos com intercalações de siltito, argilito e folhelho. Essa formação constitui o aquífero Reconcavo e a água de marca BA é proveniente de poços mais profundos que os demais (342m). Conforme Voerkelius *et al.* (2010), sedimentos mais clásticos com baixo teor de carbonato, provenientes de unidades geológicas mesozóicas, parecem produzir águas com razões de isótopos mais altas. O alto valor médio de $\delta^{87}\text{Sr} \text{ ‰}$ (43,1) permite caracterizar claramente essa fonte.

Na amostra SPL o teor de estrôncio variou entre 71,7 a 82,8 $\mu\text{g L}^{-1}$. A razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ se situou entre 0,71633 a 0,71826 (10,1-12,8 ‰). Essa fonte foi classificada com bicarbonatadas e encontra-se em rochas gnáissicas, e apresenta um valor médio de $\delta^{87}\text{Sr}$ de 11,85 ‰, que se situa entre água envasada no Ceará (13,49 ‰) e a água PSI (10,51‰) envasada no Pará.

As concentrações de Sr^{2+} na amostra PRCL variou de 23,4 a 26,9 $\mu\text{g L}^{-1}$. A razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ registrou valores entre 0,72191 e 0,72291 (17,9-19,3 ‰). Esta fonte está situada no aquífero karst, constituído de rochas metassedimentares. O valor médio de $\delta^{87}\text{Sr}$ de 18,82 ‰ permite distinguir essa fonte, localizada no estado do Paraná, das demais águas selecionadas neste estudo.

No gráfico que representa os valores de $\delta^{87}\text{Sr}$ vs concentração 1000/Sr foi possível distinguir três grupos distintos de águas subterrâneas para as amostras estudadas (Figura 36). Estes grupos são semelhantes aos grupos definidos anteriormente com base nos dados hidrogeológicas (tópico 7.1.1).

O grupo 1 é formado pelas amostras PV, PSI e PB que apresentam os valores de mais baixos de $\delta^{87}\text{Sr}$, e concentrações do íon Sr igualmente mais baixas. Essas fontes estão situadas no aquífero Barreiras, formado por rochas sedimentares cenozoicas, constituindo aquíferos rasos, por vezes livres, e com influência direta da água da chuva.

O grupo 2 representado por valores intermediários médios de $\delta^{87}\text{Sr}$ e concentrações médias altas de Sr^{2+} , é formado pelas amostras CH, SPL e PRCL, a primeira, oriunda do aquífero Barreiras, e as duas últimas com rochas mais antigas do Proterozóico.

O grupo 3 é formado pela amostra BA, proveniente da Formação São Sebastião do Cretáceo Inferior, apresentando valor mais elevado para $\delta^{87}\text{Sr}$ entre as amostras estudadas, e é o poço de maior profundidade. Os valores da concentração do íon Sr são intermediários entre os outros dois grupos.

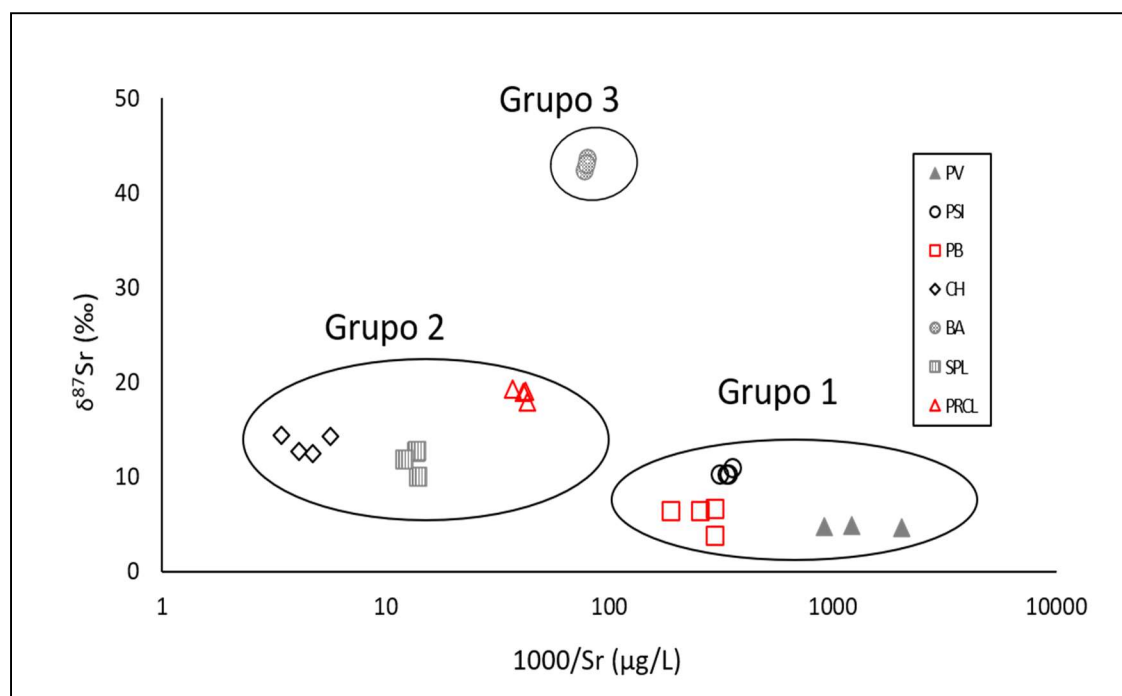


Figura 36 - Variação de $\delta^{87}\text{Sr}$ vs concentração $1000/\text{Sr}$ das amostras de água engarrafadas estudadas, demonstrando 3 grupos representativos definindo os diferentes tipos de água.

7.2.5 Caracterização das águas naturais a partir dos dados isotópicos obtidos.

A Tabela 26 apresenta os dados de $\delta^{87}\text{Sr}$, δD e de $\delta^{18}\text{O}$ característicos das amostras de água engarrafadas estudadas. A água da fonte PV se caracteriza por apresentar valores médios de: -15,4 ‰ para δD , -3,26 ‰ para $\delta^{18}\text{O}$ e de 4,74 ‰ para $\delta^{87}\text{Sr}$. Por sua vez, valores médios de -16,6 ‰, de -3,42 ‰ e de 10,51 ‰ foram determinados, respectivamente, para δD , $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{87}\text{Sr}$ na fonte da amostra PSI. Para a água da fonte PB os valores médios de δD e de $\delta^{18}\text{O}$ foram de -15,4 ‰ e -3,23 ‰ respectivamente, e de 5,87‰ foi obtido para o $\delta^{87}\text{Sr}$. No entanto, como ressaltado anteriormente é provável que o valor de $\delta^{87}\text{Sr}$ dessas águas se situe entre 6,47 ‰ e 6,64 ‰ uma vez que o valor médio calculado foi influenciado pelo baixo valor de $\delta^{87}\text{Sr}$ (3,89 ‰) obtido no período seco de 2017. Essas águas, cujas fontes se localizam na Região Norte, apresentaram valores bem aproximados de δD e de $\delta^{18}\text{O}$. Entretanto, o parâmetro $\delta^{87}\text{Sr}$, embora mostre os valores mais baixos dentre as amostras estudadas, permite distinguir muito bem a fonte da água PSI da PB, situadas aproximadamente 11 Km entre si, além de possibilitar a identificação da fonte localizada no município da Vigia (PV). Assim, a composição isotópica de Sr foi decisiva para caracterizar as fontes das águas desse estudo localizadas no estado do Pará.

Tabela 26 - Valores de $\delta^{87}\text{Sr}$, δD e de $\delta^{18}\text{O}$ característicos das amostras de água engarrafadas estudadas.

Amostra	δD (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	$\delta^{87}\text{Sr}$ (‰)
PV	-15,4	-3,26	4,74
PSI	-16,6	-3,42	10,5
PB	-15,4	-3,23	5,87
CH	-13,6	-2,95	13,5
BA	-2,07	-1,79	43,1
SPL	-41,7	-6,59	11,9
PRCL	-32,4	-5,66	18,8

A água da fonte CH, aquífero localizado no município de Horizonte, estado do Ceará, se caracteriza por apresentar valores médios de δD de -13,6 ‰ e de -2,95 ‰ para $\delta^{18}\text{O}$. O valor médio de $\delta^{87}\text{Sr}$ é 13,5 ‰. Os valores de δD , $\delta^{18}\text{O}$ e de $\delta^{87}\text{Sr}$ permitiram diferenciar essa fonte daquelas no estado Pará, embora situadas na mesma unidade aquífera.

Na água da fonte BA os valores médios encontrados de δD (-2,07 ‰), $\delta^{18}\text{O}$ (-1,79 ‰) apontam o maior enriquecimento nos isótopos pesados de hidrogênio e oxigênio. Por outro lado,

o valor médio de $\delta^{87}\text{Sr}$ (43,1 ‰) apresenta a maior contribuição de estrôncio radiogênico. Os valores mais positivos de δD e de $\delta^{18}\text{O}$ e o elevado valor de $\delta^{87}\text{Sr}$ permitem caracterizar claramente essa fonte da Região Nordeste, situada no aquífero Recôncavo constituído por rochas do Cretáceo Inferior.

Os valores médios de -41,7 ‰ (δD) e de -6,59 ‰ ($\delta^{18}\text{O}$) foram encontrados para a fonte localizada em Lindóia-SP (SPL) e mostra que essas águas são mais empobrecidas nos isótopos pesados de hidrogênio e oxigênio. O valor médio de 11,9 ‰ foi determinado para o $\delta^{87}\text{Sr}$. Assim, o uso destes três parâmetros conjuntamente torna possível a caracterização da fonte da água SPL.

Para a água PRCL, fonte localizada em Campo Largo, foram obtidos valores médios de -32,4‰ para δD , de -5,66 ‰ para $\delta^{18}\text{O}$ e de 18,8 ‰ para $\delta^{87}\text{Sr}$. Os valores médios desses três parâmetros também possibilitam distinguir essa fonte, localizada no estado do Paraná, das demais águas selecionadas neste estudo.

Os gráficos da Figura 37 e da Figura 38 apresentam as variações obtidas entre $\delta^{87}\text{Sr}$ e δD e entre $\delta^{87}\text{Sr}$ e $\delta^{18}\text{O}$ respectivamente, e representam bem as distintas características das águas naturais engarrafadas estudadas a partir dos dados isotópicos obtidos.

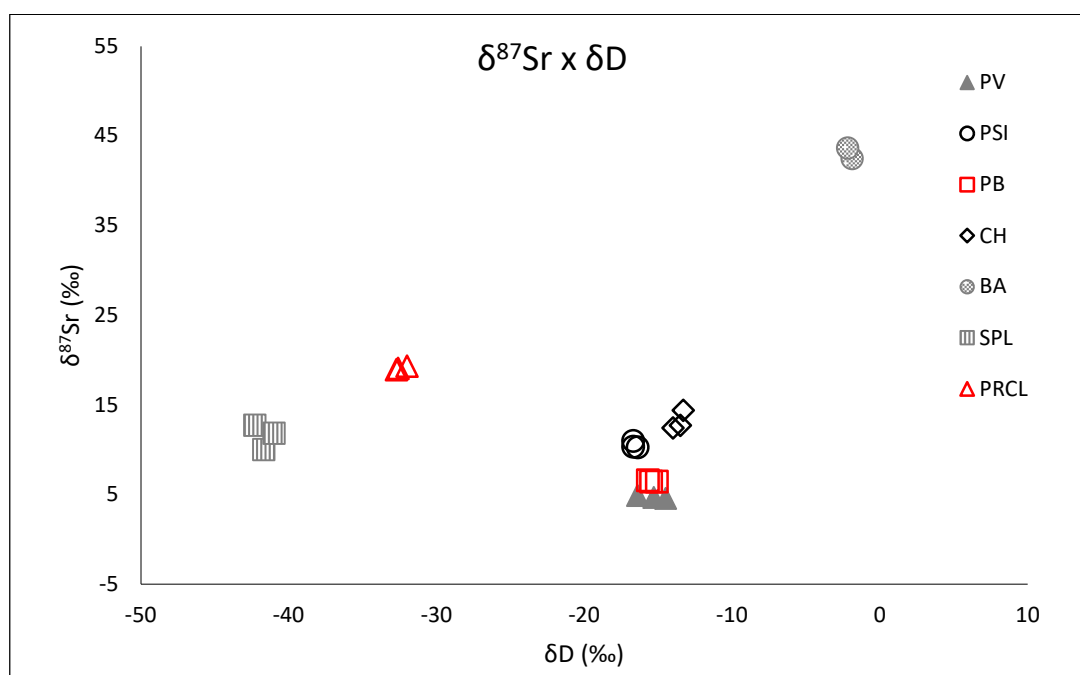


Figura 37 - Variação de $\delta^{87}\text{Sr}$ vs δD das amostras de água engarrafadas estudadas.

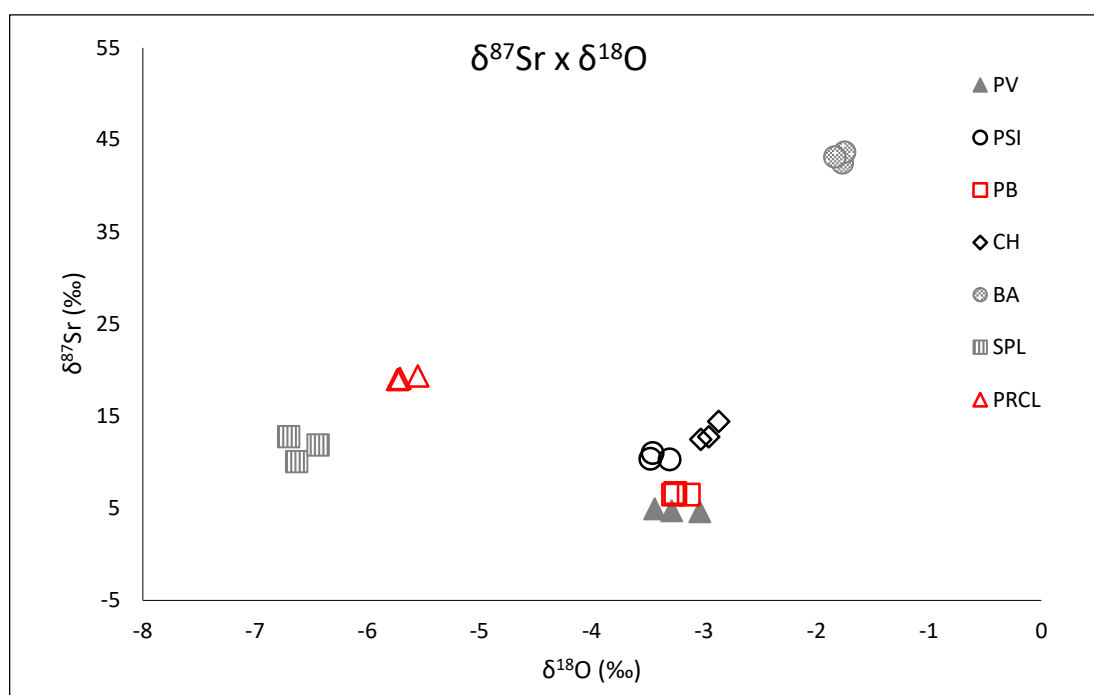


Figura 38 - Variação de $\delta^{87}\text{Sr}$ vs $\delta^{18}\text{O}$ das amostras de água engarrafadas estudadas

8 CONCLUSÕES

Para classificar os tipos de água analisamos alguns parâmetros físico-químicos e os constituintes maiores em 7 marcas de água engarrafada comercialmente disponível em Belém-PA. Os resultados indicaram que os valores desses parâmetros e os íons dissolvidos principais por si só, não são eficazes para caracterizar as diferentes marcas de água engarrafada. A correlação positiva entre as amostras das águas naturais engarrafadas selecionadas, no diagrama pH vs. STD, todavia, permitiu identificar grupos distintos de acordo com os aquíferos correspondentes explorados. As amostras da região norte (PV, PSI e PB) apresentaram valores de pH ácidos e valores de STD mais baixos, característicos de águas do Aquífero Barreiras na região de estudo. Valores com pH alcalino e valores médios igualmente baixos de STD foram identificados para a amostra BA, águas do Aquífero Recôncavo, cuja fonte é por meio de poços profundos (342m). As demais amostras SPL (Aquífero Cristalino), e PRCL (Aquífero Karst) exibiram valores médios elevados do pH alcalino e valores nem mais altos de STD elevados. Por outro lado, a amostra CH, fonte localizada na Região Nordeste, embora esteja situada no mesmo aquífero Barreiras da Região Norte, apresentou valor médio de pH alcalino e os valores mais elevados de STD. Possivelmente, a baixa pluviosidade da região nordeste pode permitir a maior interação da água subterrânea com as rochas do aquífero, e o consequente aumento do teor de íons nessas águas.

Em geral, as águas selecionadas apresentaram valores que correspondem a níveis de baixa a média mineralização (pH 6,23 e 92,1 mg L⁻¹ de STD) ressaltando que as características das águas da Região Norte foram indicativas de que os aquíferos explorados fornecem águas mais ácidas, com valores mais baixos de STD, provenientes de sistemas de fluxos rasos e de baixo tempo de residência. Por outro lado, as características das águas da Região Sudeste (SPL) Sul (PRCL) e até mesmo da Região Nordeste (CH) foram indicativas de águas com um certo grau de mineralização.

De acordo com a avaliação da análise hidroquímica realizada nas águas, através do Balanço Iônico (BI) foi verificado que, em geral, as amostras da Região Norte apresentam algum desequilíbrio iônico, o que pode indicar: erro analítico; erro nos cálculos; presença de íons não analisados em concentrações apreciáveis ou águas pouco mineralizadas, tais como água de chuva. As demais amostras, atenderam ao BI, apresentando valores do erro dentro do aceitável.

Dados hidrogeoquímicos possibilitaram distinguir dois grupos de água, com predomínio das águas cloretadas/sulfatadas sódicas, incluindo nesse grupo as amostras provenientes de

aquíferos sedimentares (PV, PSI, PB e BA), seguida das bicarbonatadas mistas/magnesianas (SPL e PRCL), derivadas de aquíferos de gnaisses e rochas metassedimentares, respectivamente. A amostra CH foi classificada também como bicarbonatada mista, embora no período seco de 2017 tenha mostrado uma assinatura de água cloretada mista.

Através das comparações dos valores geoquímicos obtidos por meio das análises com aqueles informados nos rótulos das águas envasadas, no geral, os teores dos íons se apresentaram bem próximos aos declarados, algumas variações mais relevantes podem ser atribuídas a fatores como, época do ano, condições climáticas e a variações das precipitações (intensidade, frequência e duração), visto que, as concentrações declaradas nos rótulos das amostras foram realizadas em períodos distintos das datas de envase das mesmas.

As concentrações obtidas através das análises dos constituintes menores e traços não foram relevantes para caracterização dessas águas, os teores dos elementos analisados foram bem baixos, muitos deles até inferiores ao limite de detecção do método. As exceções ficaram por conta do bário e estrôncio e, em alguns poucos casos do ferro.

As concentrações dos constituintes maiores, menores e traço analisados foram significativamente inferiores aos níveis recomendados pelas regulamentações brasileiras.

As mudanças do período sazonal (seco e chuvoso) entre os anos de 2017 e 2018 não refletiram em alterações significativas nos valores dos parâmetros hidroquímicos em nenhuma das amostras selecionadas para estudo, seriam necessárias análises mensais durante os ciclos hidrológicos para melhor avaliação da amplitude de variação sazonal.

As amostras de águas envasadas (PB, SPL, SPCJ e IT) selecionadas para o estudo referente a vida-de-prateleira indicaram não haver variações significativas na composição química, considerando os parâmetros e elementos analisados, bem como, da composição isotópica ao longo dos doze meses. Considerando esta afirmativa, a composição isotópica de hidrogênio, oxigênio e estrôncio das águas envasadas devem manter as informações químicas de suas fontes. Ademais, não foi observado também variações ou influências consideráveis nos parâmetros e elementos químicos estudados com os diferentes tipos de embalagens (PET e vidro).

Os valores de δD e $\delta^{18}O$ se agruparam ao longo da linha de água meteórica, e se apresentaram mais enriquecidos nos isótopos pesados nas regiões norte e nordeste do País. A amplitude de variação dos dados isotópicos bem como os parâmetros analíticos analisados dentro da mesma amostra foi pequena, não evidenciando uma dependência ou influência sazonal.

A partir dos valores da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ e da concentração de estrôncio, foi possível caracterizar três grupos distintos de água. O grupo 1 é formado por águas envasadas no estado do Pará (amostras PV, PSI e PB) com valores de $\delta^{87}\text{Sr}$ mais baixos (média de 7,04 ‰), e concentrações do Sr^{2+} também mais baixas (média de $2,76 \mu\text{g L}^{-1}$). Essas águas são provenientes do aquífero Barreiras, constituído por rochas sedimentares do Mioceno. O grupo 2, formado por águas envasadas nos estados do Ceará (amostra CH), São Paulo (amostra SPL) e Paraná (amostra PRCL), se caracteriza por apresentar valores intermediários de $\delta^{87}\text{Sr}$ (média de 14,72‰) e concentrações mais elevadas de íon estrôncio (média de $110,34 \mu\text{g L}^{-1}$). A primeira é oriunda do aquífero Barreiras, e as outras duas o aquífero está alojado em ortognaisses (SPL) e rochas metassedimentares (PRCL) do Proterozóico. O terceiro grupo é composto pela água envasada no estado da Bahia (amostra BA) cujo aquífero são as rochas da Formação São Sebastião do Cretáceo Inferior. Essas águas apresentam valores bem mais elevados de $\delta^{87}\text{Sr}$ (média de 43,12‰) e valores intermediários da concentração Sr^{2+} (média de $12,75 \mu\text{g L}^{-1}$). Essa ampla variação nos valores da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ nas amostras de água engarrafadas selecionadas resulta da interação da água com as rochas dos diferentes aquíferos.

Os isótopos de estrôncio, oxigênio e hidrogênio permitiram a diferenciação das fontes de águas naturais selecionadas neste estudo, identificando os padrões de variabilidade isotópica nessas águas comercializadas. Assim, foi possível caracterizar algumas das fontes das 7 marcas de água engarrafada escolhidas individualmente, com base nos dados isotópicos obtidos: CH ($\delta^{87}\text{Sr} = 13,5\text{‰}$, $\delta\text{D} = -13,6\text{‰}$ e $\delta^{18}\text{O} = -2,95\text{‰}$); BA ($\delta^{87}\text{Sr} = 43,1\text{‰}$, $\delta\text{D} = -2,06\text{‰}$ e $\delta^{18}\text{O} = -1,79\text{‰}$); SPL ($\delta^{87}\text{Sr} = 11,9\text{‰}$, $\delta\text{D} = -41,7\text{‰}$ e $\delta^{18}\text{O} = -6,59\text{‰}$) e PRCL ($\delta^{87}\text{Sr} = 18,8\text{‰}$, $\delta\text{D} = -32,4\text{‰}$ e $\delta^{18}\text{O} = -5,66\text{‰}$).

Para as águas provenientes de aquíferos mais rasos situados em áreas com alto índice pluviométrico e com intensa recarga (por exemplo as fontes das águas PV, PSI e PB) essa caracterização pode ser mais difícil, mesmo assim, a composição isotópica de Sr tornou possível a distinção entre as águas selecionadas e que apresentavam essa particularidade. Os valores isotópicos foram os seguintes: PV ($\delta^{87}\text{Sr} = 4,74 \text{‰}$, $\delta\text{D} = -15,4\text{‰}$ e $\delta^{18}\text{O} = -3,26\text{‰}$), PSI ($\delta^{87}\text{Sr} = 10,51\text{‰}$, $\delta\text{D} = -16,6\text{‰}$ e $\delta^{18}\text{O} = -3,42\text{‰}$) e PB ($\delta^{87}\text{Sr} = 5,87\text{‰}$, $\delta\text{D} = -15,4 \text{‰}$ e $\delta^{18}\text{O} = -3,23\text{‰}$).

Os isótopos de hidrogênio, oxigênio e estrôncio fornecem uma impressão digital para essas águas naturais engarrafadas e asseguram a aplicabilidade da composição isotópica desses elementos como uma ferramenta para autenticar a origem do produto "água engarrafada". Porém são mais indicados para aquíferos onde essas águas têm maior e mais duradoura interação com as rochas por elas percoladas. Concluiu-se que os isótopos aqui empregados

podem ser considerados como mais uma ferramenta para certificar a procedência água engarrafada.

A falta de informação consistente através de órgãos oficiais ou até mesmo das indústrias desse segmento, principalmente descrições litológicas e hidrogeológicas disponíveis para cada sistema aquífero foi a principal limitação do uso de água engarrafada como ferramenta de amostragem de água subterrânea.

REFERÊNCIAS

- Ab'Sáber A.N. 1956. A terra paulista. *Boletim Paulista de Geografia*, São Paulo, **23**: 5-38.
- Al-Basheer W, Al-Jalal A, Gasmi K. 2018. Isotopic composition of bottled water in Saudi Arabia. *Isotopes in Environmental and Health Studies*, **54**:1,106-112.
- Albuquerque E.L.S, Cruz M.L.B, Mendes L.M.S. 2008. Avaliação geoambiental e caracterização do uso e ocupação do alto curso do rio Catúno município de Horizonte – CE. *Geografia: Ensino & Pesquisa*, Santa Maria, **12** (2): 2165-2178.
- Albuquerque E.L.S. 2012. *Análise geoambiental como subsídio ao ordenamento territorial do município de Horizonte-Ceará*. MS Dissertation, Universidade Estadual do Ceará. 131 p.
- Alemayehu T., Leis A., Eisenhauer A.M., 2011. Multi-proxy approach ($^2\text{H}/\text{H}$, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) for the evolution of carbonate-rich groundwater in basalt dominated aquifer of Axum area, northern Ethiopia. *Chemie der Erde – Geochemistry*. **71** (2): 177-18.
- Allègre C.J., Dupré B., Négrel P., Gaillardet J. 1996. Sr-Nd-Pb isotopes systematics in Amazon and Congo river systems: Constrains about erosion processes. *Chemical Geology*, **131**: 93-112.
- Allègre C. J. 2008. *Isotope Geology*. New York, Cambridge University Press. 534 p.
- Almeida F.F.M. 1964. Fundamentos geológicos do relevo paulista. *Boletim do Instituto Geográfico e Geológico*, **41**:169-263.
- Almeida F.F.M. de, Amaral G., Cordani U.G., Kawashita, K. 1973. The precambrian Evolution of the South American cratonic margin south of Amazon River. In: NAIRN, E, M.; STEHLI, F. G. (eds.) *The ocean basins and margins*. New York, Plenum. **1**: 411-446.
- Almeida F.F.M. 1976. The system of continental rifts bordering the Santos Basin, Brazil. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, **48**: 15-26.
- American Public Health Association- APHA. 1998. *Standard Methods for the examination of water and wastewater*. American Public Health Association, 20th ed. Washington, DC.
- Arai M., Uesugui N., Rossetti D.F., Góes, A.M. 1988. Considerações sobre a idade do Grupo Barreiras no nordeste do Estado do Pará. In: SBG, 35º Congresso Brasileiro de Geologia. Belém. *Anais*, v 2, p. 738-752.
- American Society for Testing and Materials- ASTM. D 1293-99. 1999. *Standard Test Methods for pH of Water*. West Conshohocken, PA, USA, ASTM International. v. 11.01, p. 1- 9.

American Society for Testing and Materials- ASTM. D 1125-14. 2014. *Standard Test Methods for Electrical Conductivity and Resistivity of Water*. West Conshohocken, PA, USA, ASTM International. v. 11.01, p. 1- 8.

American Society for Testing and Materials- ASTM. D 6919-17. 2017. *Standard Test Method for Determination of Dissolved Alkali and Alkaline Earth Cations and Ammonium in Water and Wastewater by Ion Chromatography*. West Conshohocken, PA, USA, ASTM International. v. 11.02, p 1-10.

American Society for Testing and Materials- ASTM. D 4327-17. 2017. *Standard Test Method for Anions in Water by Chemically Suppressed Ion*. West Conshohocken, PA. p 1-13.

American Society for Testing and Materials- ASTM. D 1971-16. 2016. *Standard Practices for Digestion of Water Samples for Determination of Metals by Flame Atomic Absorption, Graphite Furnace Atomic Absorption, Plasma Emission Spectroscopy or Plasma Mass Spectrometry*. West Conshohocken, PA, USA, ASTM International. V. 11.02, p 6.

Agency for Toxic Substances and Disease Registry- ATSDR. 2007. *Toxicological profile for Arsenic*. Atlanta, GA, U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service. <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp2.pdf>. Acesso em 30 de agosto de 2020.

Agency for Toxic Substances and Disease Registry- ATSDR. 2020. *Toxicological profile for Lead*. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service. <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp13.pdf>. Acesso em 30 de agosto de 2020.

Azevedo F. A.; Chasin A. A. M. 2003. *Metais: gerenciamento e toxicidade*. São Paulo, Atheneu, 554 p.

Baird C. 2002. *Química ambiental*. Tradução Maria Angela Lobo Recio; Luis Carlos Marques Correa. 2. ed. Porto Alegre, Bookman, 622 p.

Banner J.L., Musgrove M., Capo R.C. 1994. Tracing groundwater evolution in a limestone aquifer using Sr isotopes: Effect of multiple sources of dissolved ions and mineral-solution reactions. *Geology*, **22**: 687-690.

Banner J.L. 2004. Radiogenic isotopes: systematics and applications to earth surface processes and chemical stratigraphy. *Earth Science Reviews*, **65**: 141-194.

Barbaste M., Robinson K., Guilfoyle S., Medina B., Lobinski R., 2002. Precise determination of the strontium isotope ratios in wine by inductively coupled plasma sectorfield multicollector mass spectrometry (ICP-SF-MC-MS). *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **17**: 135–137.

Barbosa N. da S.; Barbosa N. da S.; Salles L. de Q. 2018. Métodos de avaliação de isótopos estáveis ($\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$) na Hidrologia: uma revisão. *Terræ Didática*, **14**(2):157-172.

Berden G., Peeters R., Meijer G. 2000. Cavity ring-down spectroscopy: experimental schemes and applications. *International Reviews in Physical Chemistry*, **19** (4): 565-607.

Berkowitz B., Ishai Dror I., Yaron B. 2000. *Contaminant Geochemistry: Interactions and Transport in the Subsurface Environment*. Springer. 412p.

Bernstein R. E.; Byrne R. H.; Schijf J. 1998. Acantharians: a missing link in the oceanic biogeochemistry of barium. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, v. 45, p. 491–505, 1998.

Bertolo R. A.; Hirata R. C. A.; Fernandes, A. J. 2007. Hidrogeoquímica das águas minerais envasadas do Brasil. *Revista Brasileira de Geociências*, v. 37, n. 3, p. 515-529.

Bezerra A.D.A.; Rocha J.C. da; Nogueira E. R.; Sousa D. M. L. de; Araújo, F. G. D. M.; Brandão, M. G. A.; Pantoja, L. D. M. 2018. Análise situacional da qualidade de água subterrânea oriunda de poços da região Metropolitana de Fortaleza, Ceará, Brasil. *Acta Biomédica Brasiliensia*. 9(1):94.

Bittencourt AV.L. 1994. Hidroquímica, Módulo II. In: 1º Curso Sul-Americano sobre avaliação e vulnerabilidade de aquíferos. UFPR, ABAS, Universidad de la Republica Oriental del Uruguay. Curitiba. p. 23-53

Bonacin E.A. 1996. *Dinâmica do sistema hidrogeológico cárstico na área de Tranqueira – Região Metropolitana de Curitiba*. MS Dissertation, Departamento de Geologia, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 162p.

Bong Y.S., Ryu J.S., Lee K.S., 2009. Characterizing the origins of bottled water on the South Korean market using chemical and isotopic compositions. *Analytica Chimica Acta* **631**: 189-195.

Bordalo A.O., Moura C.A.V., Scheller T. 2007. Determinação da Composição Isotópica de Estrôncio em Águas Naturais: Exemplos de sua aplicação em águas subsuperficiais da zona costeira na região Bragantina-PA. *Química Nova*, **30**: 821-827.

Boschetti T. 2013. Oxygen isotope equilibrium in sulfate–water systems: A revision of geothermometric applications in low-enthalpy systems, *Journal of Geochemical Exploration* **124**:92–100.

Bowen G.J., Winter D.A., Spero H.J., Zierenberg R.A., Reeder M.D., Cerling T.E., Ehleringer J.R., 2005. Stable hydrogen and oxygen isotope ratios of bottled waters of the world. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, **19**: 3442–3450.

Bower H. 1978. Groundwater Hidrology. New York: McGraw-Hill Book Company. 480p.

Braga E. S.; Freitas C. B.; Mendes L. S. A. dos S.; Aquino M. D. de. 2018. Avaliação da qualidade de águas subterrâneas localizadas no litoral, serra e sertão do Estado do Ceará destinadas ao consumo humano. *Águas Subterrâneas*, v. 32, n. 1, p. 17-24

Brandão R. de L. 1995. Sistema de Informações para Gestão e Administração Territorial da Região Metropolitana de Fortaleza - Projeto SINFOR: Diagnóstico Geoambiental e os Principais Problemas de Ocupação do Meio Físico da Região Metropolitana de Fortaleza: CPRM, 105p.

Brandão R. de L. 2014. Geodiversidade do estado do Ceará/ Organização Brandão R. de L [e] Freitas L.C.B. Programa Geologia do Brasil. Levantamento da Geodiversidade, Fortaleza: CPRM, 214 p.

Brasil. Decreto nº 24.643, de 10 de julho de 1934. Institui o Código das Águas. Rio de Janeiro, 1934. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/decreto/d24643.htm. Acesso em: 28 de junho de 2018.

Brasil. Decreto-Lei nº 7.841, de 08 de agosto de 1945. Código de Águas Minerais. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 20 ago de 1945. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/decreto-lei/1937-1946/De17841.htm Acesso em: 05 de dezembro de 2017.

Brasil. Portaria 470, de 24 de novembro de 1999 do Ministro 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. FUNASA-Fundação Nacional de Saúde. 2006. Manual prático de análise de água. 2ª ed. rev. - Brasília: Fundação Nacional de Saúde, 408 p.

Brasil. Ministério da Saúde. ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC nº 274, de 22 de setembro de 2005. Regulamento técnico para águas envasadas e gelo. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/documents/33916/394219/RDC_274_2005.pdf/19d98e61-fa3b-41df-9342-67e0167bf550> Acesso em: 05 de dezembro de 2017.

Brasil. Ministério de Minas e Energia. Departamento Nacional de Produção Mineral. Portaria nº 540, de 18 de dezembro de 2014. Publicada no DOU de 19/12/2014. Estabelece limites mínimos dos elementos dignos de nota, para a classificação das Águas Minerais. Disponível em: <http://www.dnpm.gov.br/acesso-a-informacao/legislacao/portarias-do-diretor-geral-do-dnpm/portarias-do-diretor-geral/portaria-no-540-em-18-12-2014-do-diretor-geral-do-dnpm>. Acesso em: 05 de dezembro de 2017.

Brencic M., Vreca P. 2010. The use of a finite mixture distribution model in bottled water characterization and authentication with stable hydrogen, oxygen and carbon isotopes - Case study from Slovenia. *Journal of Geochemical Exploration*, **107**: 391–399.

Bulia I.L. & Enzweiler J. 2016. Hidrogeoquímica de águas minerais envasadas para o Estado de São Paulo. *Águas Subterrâneas* In: Anais XIX Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, 19.

Bullen T.D., Krabbenhoft D.P., Kendall C. 1996. Kinetic and mineralogic controls of the evolution of groundwater chemistry and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ in a sandy silicate aquifer, northern Wisconsin. *Geoch. Et Cosm. Acta*, **60**: 1807-1821.

Cabral N.M.T. 2004. *Impacto da urbanização na qualidade das águas subterrâneas nos bairros do Reduto, Nazaré e Umarizal-Belém/PA*. PhD Thesis. Universidade Federal do Pará, Centro de Geociências, Belém. 278p.

Capo R.C., Stewart B.W., Chadwick A. O. 1998. *Strontium isotopes as tracers of ecosystem processes: theory and methods* *Geoderma*. Elsevier **82** (1-3) 197-225.

Carmignani L., Conti P., Cornamusini G., Pirro A. 2013. Geological map of Tuscany (Italy), *Journal of Maps*, **9**:4, 487-497

Cavalcante J.C, Vasconcelos A.M, Medeiros M.F, Paiva I.P, Gomes F.E, Cavalcante S.N, Cavalcante J.E, Melo A.C, Duarte Neto V.C, Bevenides H.C. 2003. Mapa Geológico do Estado do Ceará–Escala 1: 500.000. Fortaleza, Ministério das Minas e Energia/Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais. CD-ROM.

Companhia de Tecnologia Ambiental do Estado de São Paulo- CETESB. 2011. *Guia nacional de coleta e preservação de amostras: água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidos*. São Paulo, CETESB; Brasília-DF, ANA. 326p.

Companhia de Tecnologia Ambiental do Estado de São Paulo- CETESB. 2018a. Ficha de Informação Toxicológica (FIT). *Antimônio e seus compostos*. Disponível em: <https://www.cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wp-content/uploads/sites/24/2013/11/Antimonio.pdf>. Acesso em: 28 de agosto de 2020.

Companhia de Tecnologia Ambiental do Estado de São Paulo- CETESB. 2018b. Ficha de Informação Toxicológica (FIT). *Arsênio e seus compostos*. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wp-content/uploads/sites/24/2013/11/Arsenio.pdf>. Acesso em: 28 de agosto de 2020.

Companhia de Tecnologia Ambiental do Estado de São Paulo- CETESB. 2018c. Ficha de Informação Toxicológica (FIT). *Bário e seus compostos*. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wp-content/uploads/sites/24/2013/11/Bario.pdf>. Acesso em: 28 de agosto de 2020.

Companhia de Tecnologia Ambiental do Estado de São Paulo- CETESB. 2018d. Ficha de Informação Toxicológica (FIT). *Cádmio e seus compostos*. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wp-content/uploads/sites/24/2018/05/C%C3%C3%A1dmio.pdf>. Acesso em: 28 de agosto de 2020.

Companhia de Tecnologia Ambiental do Estado de São Paulo- CETESB. 2018e. Ficha de Informação Toxicológica (FIT). *Cobre e seus compostos*. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wp-content/uploads/sites/24/2013/11/Cobre.pdf>. Acesso em: 28 de agosto de 2020.

Companhia de Tecnologia Ambiental do Estado de São Paulo- CETESB. 2018f. Ficha de Informação Toxicológica (FIT). *Cromio e seus compostos*. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wp-content/uploads/sites/24/2013/11/Cromio.pdf>. Acesso em: 28 de agosto de 2020.

Companhia de Tecnologia Ambiental do Estado de São Paulo- CETESB. 2018g. Ficha de Informação Toxicológica (FIT). *Chumbo e seus compostos*. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wp-content/uploads/sites/24/2013/11/Chumbo.pdf>. Acesso em: 28 de agosto de 2020.

Companhia de Tecnologia Ambiental do Estado de São Paulo- CETESB. 2018h. Ficha de Informação Toxicológica (FIT). *Níquel e seus compostos*. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wp-content/uploads/sites/24/2019/01/N%C3%Níquel.pdf>. Acesso em: 28 de agosto de 2020.

Companhia de Tecnologia Ambiental do Estado de São Paulo- CETESB. 2018i. Ficha de Informação Toxicológica (FIT). *Selenio e seus compostos*. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wp-content/uploads/sites/24/2018/07/Sel%C3%Selenio.pdf>. Acesso em: 28 de agosto de 2020.

Companhia de Tecnologia Ambiental do Estado de São Paulo- CETESB. 2018j. Ficha de Informação Toxicológica (FIT). *Zinco e seus compostos*. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wp-content/uploads/sites/24/2013/11/Zinco.pdf>. Acesso em: 28 de agosto de 2020.

Ciotoli G & Guerra M. 2016. Distribution and physico-chemical data of Italian bottled natural mineral Waters. *Journal of Maps*, **12** (5): 917-935.

Clark I.D. & Fritz P. 1997. *Environmental Isotopes in Hydrogeology*, Lewis Publishers, New York, 328 p.

Clarke R. & King J. 2005. *O atlas da Água: o mapeamento completo do recurso mais precioso do Planeta*. São Paulo, Publifolha, 128 p.

Coplen, T.B. 1988 Normalization of oxygen and hydrogen isotope data. *Chemical Geology: Isotope Geoscience Section* 72:293.

Climate-Data.Org. 2017. **Dados climáticos para cidades mundiais**: base de dados. Disponível em: <https://pt.climate-data.org>. Acesso em: 20 de set. 2017.

Companhia de Pesquisa e Recursos Minerais- CPRM. 1998. Programa de recenseamento de fontes de abastecimento por água subterrânea no Estado de Ceará. Diagnóstico do município de Horizonte. 14 p.

Companhia de Pesquisa e Recursos Minerais- CPRM. 2002. Atlas Geoambiental das Bacias dos Rios Mogi-Guaçu e Pardo, SP :subsídios para o planejamento territorial e gestão ambiental. Secretaria de Estado do Meio Ambiente do Estado de São Paulo. Coordenadoria de Planejamento Ambiental. Coordenação técnica [de] Theodorovicz A., Theodorovicz A.M de G, Cantarino S da C.-- São Paulo: CPRM - Serviço Geológico do Brasil, Coordenadoria de Planejamento Ambiental. 77p

Companhia de Pesquisa e Recursos Minerais- CPRM. 2005. Programa de recenseamento de fontes de abastecimento por água subterrânea no Estado da Bahia. Diagnóstico do município de Inhambupe. 21 p.

Companhia de Pesquisa e Recursos Minerais- CPRM. 2011. Serviço Geológico do Brasil. Sistema de Informações de Águas Subterrâneas - SIAGAS. Rio de Janeiro. Disponível em: <http://siagasweb.cprm.gov.br/layout/>. Acesso em: 05 de setembro de 2020.

Craig H. 1961. Standard for Reporting Concentrations of Deuterium and Oxygen-18 in Natural Waters. *Science*, **133** (3467): 1833-1834.

Criss E.R. 1999. *Principles of Stable Isotope Distribution*. Oxford University. New York, Oxford. 265 p.

Crittenden R.G., Andrew A.S., LeFournour M., Young M.D., Middleton H., Stockmann R. 2007. Determining the geographic origin of milk in Australia using multi-element stable isotope ratio analysis. *International Dairy Journal* **17**: 421–428.

Crosson E.R. 2008. WS-CRDS: Precision Trace Gas Analysis and Simplified Stable Isotope Measurements. *American Laboratory*, **40** (20): 37.

Custodio E. & Llamas M.R. 1976. Hidrología subterránea. Barcelona, Primeira Edição. **2** :1157.

Dansgaard W. 1964. *Tellus*; 16: 436.

Deer W. A., Howie R. A., Zussman J. 2008. *Minerais constituintes das rochas: uma introdução*. 3. ed. Lisboa, Fundação Calouste Gulbenkian, 2008. 727 p.

Diniz J.A.O., Bonfim L.F.C.; Freitas M.A. de. 2014. *Mapa hidrogeológico do Brasil ao milionésimo*: Sistema de Informações Geográficas - SIG. Recife, CPRM. 2014a. Escala 1:1.000.000. (Programa de Cartografia Hidrogeológica).

Dotsika E., Poutoukis D., Raco B., Psomiadis D. 2010. Stable isotope composition of Hellenic bottled waters. *Journal of Geochemical Exploration*, **107**: 299–304.

Drever J.I. 1997. *The geochemistry of natural waters: Surface and Groundwater Environments*. Englewood Cliffs, Prentice-Hall, 436p.

Dubreuil V., Fante K.P., Planchon O., Sant'anna Neto J.L. 2018. Os tipos de climas anuais no Brasil: uma aplicação da classificação de Köppen de 1961 a 2015. 37 p.

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

Faure G. 1986. *Isotopes principles and applications*. 2 ed. Hoboken, New York, N. J. Wiley. 608 p.

Faure G. 1991. *Principles and applications of inorganic geochemistry: a comprehensive textbook for geology students*. New York, Macmillan Pub. Co. 626 p.

Faure G. & Mensing T.M. 2005. *Isotopes principles and applications*. Hoboken, N. J. Wiley. New York. 897 p.

Feitosa F.A.C. *et al.* (org.). 2008. *Hidrogeologia: conceitos e aplicações*. 3ª. ed. rev. e ampl. Rio de Janeiro, CPRM, LABHID. 812 p.

Fernandes J.M.G. 1984. Paleoeecologia da Formação Pirabas, estado do Pará. In: SBG, 33º Congresso Brasileiro de Geologia, Rio de Janeiro, *Anais[...]*, v. 1, p 330-340.

Ferreira C.S. 1966. Características litopaleontológicas da Formação Pirabas, Estado do Pará. *Avulso. DNPM/DGM*, 41:101-111.

Ferreira C.S. 1982. Notas estratigráficas sobre o Cenozóico marinho do Estado do Pará. In: SBG, Simpósio de Geologia da Amazônia. Belém, *Anais*, v. 1, p 84-88.

Figueiredo B. R. 2010. *Minérios e ambiente*. Campinas: Unicamp. 399 p.

Filella M., Belzile N., Chen Y.; 2002. Antimony in the environment: a review focused on natural waters II. Relevant solution chemistry. *Earth-Sci. Rev.* **59**: 265-285,

Forstner U. & Wittmann G. T. W. 1983. *Metal Pollution in the Aquatic Environment*. Berlin: Springer-Verlag. 486 p.

Fortunato G., Mumic K., Wunderli S., Pillonel L., Bosset J.O., Gremaud G., 2004. Application of strontium isotope abundance ratios measured by MC-ICP-MS for food authentication. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. **19**: 227–234.

Freeze R.A. & Cherry J.A. 1979. *Groundwater*. Prentice Hall Inc. US. 604 p.

Frost C.D. & Toner R.N. 2004. Strontium Isotopic Identification of Water-Rock Interaction and Ground Water Mixing. *Ground Water* **42** (3): 418-432.

Fry B. 2006. *Stable Isotope Ecology*. Springer Science, New York. 316 p.

Gat J.R. 2010. *Isotope Hydrology: A Study of the Water Cycle*. Imperial College Press. U.K. London. 197 p.

Ghignone J.I. 1979. Geologia dos sedimentos fanerozóicos do Estado da Bahia – Textos Básicos, v.1. Salvador, Bahia: Secretaria de Minas e Energia/CPM. p. 24-117.

Giménez A.; Ares, F.; Ares, G. 2012. Sensory shelf-life estimation: A review of current methodological approaches. **Food Research International**, Montevideo, v. 1, n. 49, p.311-325, jul.

Godoy J.M.; Godoy M.L.D.P, Neto A. 2012. Direct determination of $\delta(D)$ and $\delta(^{18}O)$ in water samples using cavity ring down spectrometry. *Journal of Geochemical Exploration*. 119-120, p 1-5.

Góes A.M., Rossetti D.F., Nogueira A.C.R., Toledo P.M. 1990. Modelo deposicional preliminar da Formação Pirabas no nordeste do Pará. *Boletim do Museu Paraense Emílio Goeldi. Série Ciências da Terra*. **2**: 3-15.

Gonzalvez A., Armenta S., de la Guardia, M. 2009. Trace-element composition and stable-isotope ratio for discrimination of foods with Protected Designation of Origin. *TrAC Trends Anal. Chem.*, **28**: 1295–1311.

Gosselin D.C., Harvey F.E., Frost C., Stotler R., Macfarlane P.A. 2004. Strontium isotope geochemistry of groundwater in the central part of the Dakota (Great Plains) aquifer, USA. *Applied Geochemistry*. **19**: 359-377.

Gragnanini V., Mastrorillo L., Vignaroli G, Mazza R., Rossetti F. 2015. Hydrolithology of the area between Tuscany, Latium and Umbria regions (Italy), *Journal of Maps*, **11**:3, 464-479

Gusmão L. F. M. 2004. *Efeitos do cobre e cromo na comunidade zooplancônica: um estudo experimental em mesocosmos*. MS Dissertation, Universidade de São Carlos (USP), São Carlos. 288 p.

- Guy R. D & Chakrabarti, C. L. 1976. Studies of metal-organic interactions in model systems pertaining to natural waters. *Canadian Journal of Chemistry*, **54**: 2600-2611.
- Han G & Liu C-Q. 2006. Strontium isotope and major ion chemistry of the rainwaters from Guiyang, Guizhou Province, China. *Science of the Total Environment*. **364**: 155-174.
- Han G., Tang Y., Wu Q, Tan Q. 2010. Chemical and strontium isotope characterization of rainwater in karst virgin forest, Southwest China. *Atmospheric Environment*, **44**: 174-181.
- Hem J.D. 1970. Study and interpretation of the chemical characteristics of natural waters. *U. S. Geological Survey Water-Supply Paper* n° 1473. 363 p.
- Hem J.D. 1985. Study and interpretation of the chemical characteristics of natural waters., *US Geological Survey Water-Supply Paper* n° 2254, 3rd Edition, 263 p.
- Henry R. & Wills J. 2012. *Drinking water compliance monitoring using US EPA method 200.8 with the Thermo Scientific iCAP Q ICP-MS*. Application Note 43132. Thermo Fisher Scientific, Germany. 8 p.
- Herut B., Starinsky A., Katz A. 1993. Strontium in rainwater from Israel: Sources, Isotopes and chemistry. *Earth and Planet*. **120**:77-84.
- Hiruma S.T. 1999. *Neotectônica no Planalto de Campos do Jordão-SP*. MS Dissertation, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 106 p.
- Hodell D.A., Mead G.A., Mueller P.A. 1990. Variation in the strontium isotopic composition of seawater (8 Ma to present): Implications for chemical weathering rates and dissolved fluxes to the oceans. *Chemical Geology (Isotope Geoscience Section)*, **80** (4): 291-307.
- Hoefs J. 2009. *Stable Isotope Geochemistry*. 6 ed. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg. 293 p.
- Hoefs J. 2015. *Stable Isotope Geochemistry*. 7 ed. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg. 389 p.
- Horbe A.M.C., Queiroz M.M.A., Moura C.A.V., Galarza Toro M.A. 2013. Geoquímica das águas do médio e baixo rio Madeira e seus principais tributários-Amazonas-Brasil. *Acta Amazônica*, **43**(4): 489- 504.
- Hosono T., Wang C-H, Umezawa Y., Nakano,T., Onodera S., Nagata T., Yoshimizu C, Tayasu I., Taniguchi M. 2011. Multiple isotope (H, O, N, S and Sr) approach elucidates complex pollution causes in the shallow groundwaters of the Taipei urban área. *Journal of Hydrology* **397**: 23-36.
- Hounsflow A.W. 1995. *Water Quality Data: analysis and interpretation*. Lewis Publishers. New York. 397 p.

IAEA. 2009. Atlas of isotope hydrology- The Americas. - Vienna: International Atomic Energy Agency, BRA-3648. 174p.

IBGE- Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. 1990. Divisão regional do Brasil em mesorregiões e microrregiões geográficas.

IDESP- Instituto do Desenvolvimento Econômico Social do Pará. 1989. A pesca no Pará: a socio-economia da fauna acompanhante do camarão na Costa Norte do Brasil e a comercialização da pesca artesanal em Belém, Vigia e Bragança. Belém, PA. 115 p. il. (IDESP/SECIRM, Relatórios de pesquisa n. 16).

Ingraham N.L., Matthews R.A., McFadyen R., Franks A.L. 2004. The use of stable isotopes to identify the hydrologic source of bottled water: Baxter, California. *Environmental and Engineering Geoscience*. **10**: 361–365.

Inhat M. 1989. *Occurrence and distribution of selenium*. CRC Press, Boca Raton, FL.

INMET- Instituto Nacional de Meteorologia. 1990. Normas Climatológicas (1961- 1990). Brasília, Disponível em: <http://www.inmet.gov.br/portal/index.php?r=clima/normaisclimatologicas>. Acesso em 05 de março de 2018.

INSTITUTO DAS ÁGUAS DO PARANÁ (Estado). 2020 **Karst**. <http://www.aguasparana.pr.gov.br/pagina-52.html>. Acesso em: 04 jul. 2020

IPLANCE-Fundação Instituto de Planejamento do Ceará. 1989. Atlas do Ceará. Fortaleza-CE.

IPT- Instituto de Pesquisas Tecnológicas. 1981. Mapa geomorfológico do estado de São Paulo. São Paulo. v 1 e 2.

Iritani M. A. & Ezaki S. 2009. *As águas subterrâneas do Estado de São Paulo*. 2a. ed. São Paulo, Secretaria de Estado do Meio Ambiente – SMA. 104p.

Jørgensen N.O. & Holm P.M. 1994. Isotope studies (^{18}O , D/H and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) of saline groundwater in Denmark. *Future Groundwater Resources at Risk*. **222**: 231–238.

Jørgensen N.O., Andersen M.S., Engesgaard P. 2008. Investigation of a dynamic seawater intrusion event using strontium isotopes ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$). *Journal of Hydrology*. **348**: 257-269.

Kelly S., Baxter M., Chapman S., Rhodes C., Dennis J., Brereton P. 2002. The application of isotopic and elemental analysis to determine the geographical origin of premium long grain rice. *European Food Research and Technology*. **214**: 72–78.

Kendall C. & Mc Donnell J. J. 1998. *Isotope tracers in catchment hydrology*. The Netherlands, Elsevier. 839 p.

Kim G.E., Shin W.J., Ryu J.S., Choi M.S., Lee K.S. 2013. Identification of the origin and water type of various Korean bottled waters using strontium isotopes. *Journal of Geochemical Exploration*. **132**: 1–5.

Lenzi E.; Favero L. O. B; Luchese, E. B. 2012. *Introdução à Química da água: ciência, vida e sobrevivência*. Rio de Janeiro: LTC.

Levinson A. A. 1974. *Introduction to exploration geochemistry*. Illinois, Applied. Publ. 614 p.

Lima O. A. L. de. 1999. *Caracterização hidráulica e padrões de poluição no aquífero recôncavo na região de Camaçari – Dias D'Ávila*. PhD Thesis, Universidade Federal da Bahia, Salvador 123p.

Lima J.E.F.W., Ferreira R.S.A., Christofidis D. 1999. O Uso da Irrigação no Brasil. In: Estado das Águas no Brasil – 1999: Perspectivas de Gestão e Informação de Recursos Hídricos, SIH/ANEEL/MME; SRH/MMA. p. 73-82.

Liu J., Xiao C., Ding M., Ren J. 2014. Variations in stable hydrogen and oxygen isotopes in atmospheric water vapor in the marine boundary layer across a wide latitude range. *Journal of Environmental Sciences*. Elsevier B.V. **26**(11): 2266–2276.

Longinelli A. & Selmo E., 2003. Isotopic composition of precipitation in Italy: a first overall map. *Journal of Hydrology* 270, 75–88.

Lyons W.B., Tyler S.W., Gaudet H.E., Long, D T. 1995. The use of strontium isotopes in determining groundwater mixing and brine fingering in a playa spring zone, Lake Tyrrel, Australia. *Journal of Hydrology*, **187**: 225-239.

Maack R. 1981. *Geografia Física do Estado do Paraná*. José Olympio Editora, Rio de Janeiro, 450 p.

Madrucci V, Taioli F., Araújo C. C. 2005. Análise Integrada de Dados de Sensoriamento remoto, Geologia e Geofísica no Estudo de Aquífero Fraturado, Lindóia–SP. *Revista Brasileira de Geofísica*, **23**(4): 437-451.

Maldaner C.H. 2010. *Recarga de Aquífero em área urbana: Estudo de caso de Urânia (SP)*. MS Dissertation, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 95p.

Maniesi V. & Oliveira M. A. F. 2000. Petrogênese dos metabasitos com afinidades dos toleitos de fundo oceânico das regiões de Adrianópolis e Campo Largo, Pr. *Revista Brasileira de Geociências*, **30** (4): 607-614.

Marroni M., Molli G., Ottria G., Pandolfi P. 2001. Tectono-sedimentary evolution of the External Liguride units (Northern Apennines, Italy): Insights in the pre-collisional history of a fossil ocean-continent transition zone. *Geodinamica Acta*, **14**:307–320.

Martinelli L. A. Victoria R. L. Sternberg L. S. L. Ribeiro A. Moreira M. Z. 1996. Using stable isotopes to determine sources of evaporated water to the atmosphere in the Amazon basin. *Journal of Hydrology*, **183**(19):191-204.

Martinelli L. A., Ometto J.P.H.B, Ferraz E.S, Victoria R.L, Camargo P.B, Moreira M.Z. 2009. *Desvendando questões ambientais com isótopos estáveis*. Ed. Oficina de Textos: São Paulo. 143 p.

Martins V.T.S. 2008. *Aplicação de isótopos de Pb, Sr, H e O como traçadores de recarga e da contaminação de aquíferos metropolitanos: Um exemplo da Bacia do Tietê*. PhD Thesis, Instituto de Geociência, Universidade de São Paulo, São Paulo, 196 p.

Martins G. A. de S. 2009. *Determinação da vida-de-prateleira por testes acelerados de doce em massa de banana cv. prata*. MS Dissertation, Curso de Ciência dos Alimentos, Universidade Federal de Lavras, Lavras, 103 p.

Mason B.H. 1971. *Princípios de Geoquímica*, São Paulo, Editora USP, 381p.

Mathess G. 1982. *The Properties of Groundwater*. New York: John Willey & Sons. 406p.

Matta M.A. da S. 2002. *Fundamentos hidrogeológicos para a gestão integrada dos recursos hídricos da Região de Belém/Ananindeua-Pará, Brasil*. PhD Thesis, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, 292 p.

Mazor E. 1991. *Applied chemical and isotopic groundwater hydrology*. Open University Press, Suffolk, Great Britain, 274 p.

Mazor E. 2004. *Chemical and Isotopic Groundwater Hydrology*. Marcel Dekker. New York. 470 p.

Mendes E.A.A., Nakandakare K.C.; Souza A.M.; Fernandes A.M.P; Silveira E.L., Feltrin J., Marcos J. Guarda M.J. 2002. Mananciais Subterrâneos No Estado Do Paraná. In: XII Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas. Florianópolis, 2002.

Millot R., Guerrot C., Innocent C., Négrel P., Sanjuan B., 2011. Chemical, multi-isotopic (Li–B–Sr–U–H–O) and thermal characterization of Triassic formation waters from the Paris Basin. *Chemical Geology*. **283** (3): 226-241.

Mineropar- Minerais do Paraná S/A - 2006. Atlas Geológico do Estado do Paraná. Curitiba-PR.

Miranda M.J. de, Pinto H.S., Zullo Júnior J., Fagundes R.M., Fonsechi D.B, Calve L., Pellegrino G.Q. 2009. *A classificação climática de Koppen para o Estado de São Paulo*. Centro de Pesquisas Meteorológicas e Aplicadas à Agricultura (CEPAGRI). Disponível em: <https://orion.cpa.unicamp.br/outras-informacoes/clima-dos-municipios-paulistas.html>. Acesso em 06 de março de 2018.

Montgomery J., Evans J.A., Wildman G. 2006. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotope composition of bottled British mineral waters for environmental and forensic purposes. *Applied Geochemistry*, **21**(10): 1626–1634.

Mook W.G. 2000. *Groundwater In: Environmental isotopes in hydrological cycle. Principles and applications*. Technical Documents in Hydrology. IHP-V UNESCO/IAEA, Paris, 200 p.

Moore J. W.& Ramamoorthy S. 1984. *Heavy metal in natural waters*. New York: Springer-Verlag. 268 p.

Moraes S.M. 1998. Carta geológica - Folha Guaratinguetá (SF.23-Y-B), escala 1:250.000. São Paulo, CPRM - Superintendência Regional de São Paulo, Programa Levantamentos Geológicos Básicos do Brasil.

Naftz D.L., Peterman Z.E., Spangler L.E. 1997. Using $\delta^{87}\text{Sr}$ values to identify sources of salinity to a freshwater aquifer, Greater Aneth oil Field, Utah, USA. *Chemical. Geology*, **141**: 195-209.

Nascimento S. A. de M. 2008. Diagnóstico hidrogeológico, hidroquímico e da qualidade da água do aquífero freático do Alto Cristalino de Salvador – Bahia. PhD Thesis, Instituto de Geociência, Universidade Federal da Bahia. 195p.

Nascimento S.A.M., Moraes L.R.S., Reis M.G. de C., Santana A.V.A. 2006a. Estudo qualitativo das águas subterrâneas no município de Alagoinhas-Bahia: como componente do plano municipal de saneamento ambiental. In: 14º Congresso Brasileiro de Água Subterrânea. Curitiba. *Anais...*, p. 1-15.

Nascimento F. S.; Kurzweil W. W.; Fenzl N. 2006b. Cadmium in the Amazonian Guajará Estuary: distribution and remobilization. *Environmental Pollution*. Inglaterra, **140**: 29-42.

Négrel P. & Roy S. 1998. Chemistry of rainwater in the Massif Central (France): a strontium isotope and major element study. *Applied Geochemistry*, **8**: 941- 952.

Négrel P., Petelet-Giraud E., Widory D. 2004. Sr isotope geochemistry of alluvial groundwater: a tracer for ground- water resources characterization. *Hydrology and Earth System Sciences*, **8**: 959–972.

Négrel P. & Petelet-Giraud E. 2005. Strontium isotopes as tracers of groundwater-induced floods: the Somme case study (France). *Journal of Hydrology*, **305**: 99–119.

Négrel P. & Petelet-Giraud E. 2010. Strontium isotope geochemistry of aluvial groundwater: a tracer for groundwater resources characterisation. *Hydrology and Earth System Sciences* **8**(5): 959–972.

Négrel P., Ollivier P., Flehoc C., Hube D. 2017. An innovative application of stable isotopes ($\delta^2\text{H}$ and $\delta^{18}\text{O}$) for tracing pollutant plumes in groundwater. *Science of the Total Environment*, **578**: 495–501.

Niencheski L.F., Milani M.R., Milani I. 2008. Metais traço na água. In: Baptista Neto J.A.; Wallner-Kersanach M.; Patchineelam S.M. *Poluição Marinha*. Rio de Janeiro, Interciência. p.179-196.

Nisi B., Buccianti A., Vaselli O., Perini G., Tassi F., 2008. Hydrogeochemistry and strontium isotopes in the Arno River Basin (Tuscany, Italy): constraints on natural controls by statistical modeling. *Journal of Hydrology*, **360**, 166–183.

Oliveira J.R. 2002. *Projeto estudo hidrogeológico da região metropolitana de Belém e adjacências*. Belém, CPRM. 95p (Relatório Inédito).

Oliveira, I. B. de; Negrão, F. I.; Silva, A. G. L. S. 2007. Mapeamento dos Aquíferos do Estado da Bahia utilizando o índice de qualidade natural das águas subterrâneas – IQNAS. *Águas Subterrâneas*, v.21, n.124 1, p.123-137.

Oliveira Filho O.B.Q & Galarza Toro M.A. 2013. Investigação de Mistura de Águas entre o Sistema Barreiras e Pirabas com base na assinatura Isotópica de Estrôncio (Sr) e Hidrogeoquímica em Ananindeua, Belém e Backgrounds comparativos nos Municípios de Benevides e Capanema (PA). *Contribuições à Geologia da Amazônia*, **8**:177- 198.

Oliveira B. P. P. de. 2019. *Hidroquímica e Caracterização Isotópica ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) dos Sistemas Aquíferos Barreiras e Pirabas nos Municípios de São Francisco do Pará e Igarapé Açu, Nordeste do Pará*. MS Dissertation, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém, 83p.

Pacheco W.L. 2012. *Águas subterrâneas do Distrito Federal-Efeito de sazonalidade e características associadas aos isótopos de deutério, oxigênio e carbono*. MS Dissertation, Instituto de Geociências, Universidade de Brasília. 145p.

Palmer M.R. & Edmond J.M. 1992. Controls over the strontium composition of river water. *Geochimica et Cosmochimica Acta.*, **56**: 2099-2111.

Paraná. Prefeitura Municipal de Campo Largo Plano Diretor de Desenvolvimento Integrado de Campo Largo/FUNPAR. 2004. Disponível em: planodiretor.campolargo.pr.gov.br/uploads/diagnostico/Capitulo%201%20e%202.pdf. Acesso em 14 de abril de 2018.

- Paranhos P.F. 2010. *Caracterização Hidroquímica do Sistema Aquífero Pirabas em Icoaraci, Região Metropolitana de Belém – Estado do Pará*. MS Dissertation, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, 106 p.
- Pennisi M., Bianchini G., Muti, A., Kloppmann W., Gonfiantini R. 2006. Behaviour of boron and strontium isotopes in groundwater–aquifer interactions in the Cornia Plain (Tuscany, Italy). *Appl. Geochem.*, **21** (7): 1169-1183.
- Parron L.M., Muniz D.H.F., Pereira C.M. 2011. *Manual de procedimentos de amostragem e análise físico-química de água*. Colombo-PR Brasil, Embrapa Florestas. 69p.
- Pereira A. L. & Benedito E. 2007. Isótopos estáveis em estudos ecológicos: métodos, aplicações e perspectivas. *Revista Biociências*, Taubaté, v.13, n.1-2, p.16-27.
- Perrotta M.M., Salvador E.D., Lopes R.D.C., D’Agostino L.Z., Peruffo N., Gomes S.D., Lacerda Filho J.V. 2005. *Mapa geológico do Estado de São Paulo*. escala 1: 750.000. São Paulo, CPRM. (Programa levantamentos geológicos básicos do Brasil).
- Petri S. 1957. Foraminíferos miocênicos da Formação Pirabas. *Bol. Fac. Ciênc. Let.*, Univ. São Paulo, **216**: 1-78.
- Peulvast J.P., Sales V. Claudino. 2008. Low post-Cenomanian denudation depths across the Brazilian northeast: implications for long-term landscape evolution at a transform continental margin. *Global and Planetary Change*, Amsterdam, **62**, n. 1-2, 39–60.
- Pillonel L., Buetikofer U., Rossmann A., Tabacchi R., Bosset J. O. 2004. Analytical methods for the detection of adulteration and mislabelling of Raclette Suisse and Fontina PDO cheese. *Mitteilung Lebensmittel Hygiene*, **95**: 489–502.
- Porfírio D.M. 2018. O intemperismo tropical com agente de degradação de cadeias de isoladores de alta tensão em subestação na Amazônia Oriental: Estudo de caso em Barcarena-PA e São Luís-MA. PhD Thesis, Instituto de Geociência, Universidade Federal do Pará. 242p.
- Porfírio D. M.; Monteiro L. R.; & Costa M. L. da. 2020. Rainwater geochemistry inside the Barcarena power station at the mouth of the Tocantins River. *Environmental Technology*. 41:8, 981-996.
- Queiroz M.M.A., Horbe A.M.C., Seyler P., Moura C.A.V. 2009. Hidroquímica do Rio Solimões na região entre Manacapuru e Alvarães. Amazonas- Brasil. *Acta Amazônica*, **39**: 943-952.
- Raco B., Dotsika E., Feroni A. C., Battaglini R., Poutoukis D. 2013. Stable isotope composition of Italian bottled waters. *Journal of Geochemical Exploration*, **124**: 203-211.

- Raco B, Dotsika E, Poutoukis D., Battaglini R., Chantzi P. 2015. O-H-C isotope ratio determination in wine in order to be used as a fingerprint of its regional origin. *Food Chemistry*, **168**:588–594.
- Rebouças A. da C., Braga, B., Tundisi J. G. 2015. *Águas Doces No Brasil - Capital Ecológico, Uso e Conservação*, 4ª Ed. 732p.
- Reimann C.& Caritat P. 1998. *Chemical elements in the environment-factsheets for the geochemist and environmental scientist*. Berlin, Germany, Springer-Verlag. 403p.
- Reitz A.; Pfeifer K.; De Lange G.J.; Klump J. 2004. Biogenic barium and the detrital Ba/Al ratio: a comparison of their direct and indirect determination. *Marine Geology*, v. 204, p. 289–300, 2004.
- Rodrigues G. B.& Fauth G., 2013. Isótopos estáveis de carbono e oxigênio em ostracodes do Cretáceo: metodologias, aplicações e desafios. *Terræ Didática*, **9**(1):34-49.
- Rodwan Jr. J.G., 2016. Bottled Water 2016: N°1 & Growing, U.S and international developments and statistics, in Bottled Water Reporter, Jul/Aug 2017. IBWA, International Bottled Water Association (p. 12-22). https://issuu.com/ibwa/docs/bwr_2017_julyaug_final (acessado em 14/06/2020).
- Rodwan Jr. J.G., 2017 Bottled Water 2017 staying strong: U.S and international developments and statistics, in Bottled Water Reporter, Jul/Aug 2018. IBWA, International Bottled Water Association (p. 12-20). https://issuu.com/ibwa/docs/bwr_july_aug_2018_final (acessado em 14/06/2020).
- Ross J.L.S. 1985. Relevo brasileiro: uma nova proposta de classificação. *Revista do Departamento de Geografia*, São Paulo, **4**:25-39.
- Ross J.L.S. 1997. *Os fundamentos da geografia da natureza*. Geografia do Brasil. São Paulo: EdUSP, p. 13-65.
- Rossetti D. F., Truckenbrodt W., Góes A. M. 1989. Estudo Paleoambiental e estratigráfico dos Sedimentos Barreiras e Pós-Barreiras na Região Bragantina, nordeste do Pará. *Boletim do Museu Paraense Emílio Goeldi*, **1** (1): 74p.
- Rossetti D. F., Góes A. M., Truckenbrodt, W. 1990. A influência marinha nos Sedimentos Barreiras. *Boletim do Museu Paraense Emílio Goeldi (Série Ciências da Terra)*, **2** (1):17-29.
- Rossetti D. F. 2001. Late Cenozoic sedimentary evolution in northeastern Pará, Brazil, within the context of sea level changes.2001. *Journal of South American Earth Sciences*, **14** (1):77-89.

Rossetti D.F. 2006. Evolução Sedimentar Miocênica nos Estados do Pará e Maranhão. *Revista do Instituto de Geociências-USP*, São Paulo, **6** (2): 7-18.

Rossmann A., Haberhauer G., Hoelzl S., Horn P., Pichlmayer F., Voerkelius S. 2000. The potential of multielement stable isotope analysis for regional origin assignment of butter. *European Food Research and Technology*, **211**(1): 32–40.

Salati E.; Matsui E.; Leal J.M.; Fritz P. 1980. Utilization of natural isotopes in the study of salinization of the waters in the Pajeú River Valley, Northeast Brazil. *In: Arid-zone hydrology: investigations with isotope techniques*, proceedings of an Advisory Group Meeting, Vienna 6-9 Nov 1978, IEAE, Vienna, 133-151.

Santos T.H.R.; Zucchi M.do R.; Lemaire T. J.; Azevedo, A. E. G. de 2 · Viola, D. N. 2019. A statistical analysis of IRMS and CRDS methods in isotopic ratios of $^2\text{H}/^1\text{H}$ and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ in water. *SN Applied Sciences*. 1:664.

Sauma Filho M. 1996. *As águas subterrâneas de Belém e adjacências: Influência da Formação Pirabas e parâmetros físico-químicos para medidas de qualidade*. MS Dissertation, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém. 128p.

Setti A.A., Lima J.E.F.W., Chaves A.G de M, Pereira, I de C. 2000. Introdução ao gerenciamento de recursos hídricos. 2ª ed. – Brasília: Agência Nacional de Energia Elétrica, Superintendência de Estudos e Informações Hidrológicas, 207 p.

Silva P. C. S. D., Yamato A. A., Vasconcelos C. S. D., Lopes Jr I. 1999. Serviço Geológico do Brasil - folha SG. 22-XDI Programa Levantamento Geológico do Brasil Escala 1:100 000 Curitiba.

Silva F. V.; Kamogawa M. Y.; Ferreira M. M. C.; Nóbrega, J. A.; Nogueira, A.R.A. 2002. Discriminação geográfica de águas minerais do Estado de São Paulo através da análise exploratória. *Eclética Química*, 27(spe), 91-102.

Silva I. R. F. da. & Galarza Toro M.A. 2017. Caracterização hidrogeoquímica e isotópica ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) dos sistemas aquíferos Barreiras e Pirabas Superior nos municípios de Castanhal e Santa Maria do Pará, estado do Pará. *In: Lima A.M.M de & Gorayeb P.S. de S. (org). Contribuições à Geologia da Amazônia*. Belém, SBG. Núcleo Norte, v.10, p. 83-98.

Silveira S. C. L., Roquette R. P. L., Oliveira L. H. de. 2013. Desenho e análise da cadeia de valor da água mineral no Brasil. In: XV Congresso de Gestão de Tecnologia Latino-Iberoamericanos - ALTEC 2013: Políticas e gestão de ciência e tecnologia nos espaços Latino-Iberoamericanos, Porto, Portugal. Proceedings. Lisboa, Portugal: Centro de Estudos em Inovação, Tecnologia e Políticas de Desenvolvimento, IN+, do Instituto Superior Técnico, 2013. Disponível em: http://www.altec2013.org/docs/PROCEEDINGS_ALTEC2013_v3.pdf Acesso em: 10 de dezembro de 2017.

Soares P.C. 1987. Sequências tectono-sedimentares e tectônica deformacional no centro oeste do escudo paranaense. In: 3º Simpósio Sul Brasileiro de Geologia. Curitiba. *Anais. Sociedade Brasileira de Geologia*. v. 2, p. 743-772.

Soares M.C.C. 2007. *Aplicação de Geoindicadores e Isótopos de Sr e Pb no estudo geoquímico de sistemas fluviais: o exemplo do Rio Mampituba (RS/SC)*. PhD Thesis, Instituto de Geociência, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 211p.

SOBRE a cidade de Lindoia. 2019. Disponível em: <https://www.circuitodasaguaspaulista.com.br/sobre/lindoia>. Acesso em 04 jul. 2020.

Souza M.J.N., Lima L.C, Moraes J.O. 2000. Bases Naturais e Esboço do Zoneamento Geoambiental do Estado do Ceará - Compartimentação territorial e gestão regional do Ceará. Fortaleza: FUNECE. p. 13-98.

Souza E. S. 2003. *Métodos de escoamento superficial no solo: quantificação e biodisponibilidade de metais no efluente, percolado, solo e planta*. MS Dissertation, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo. 219 p.

Souza J.D. de, Kosin M., Melo R.C., Santos R.A., Teixeira L.R., Sampaio A.R., Guimarães J.T., Vieira Bento R., Borges V.P.; Martins A.A.M., Arcanjo J.B., Loureiro H.S.C., Angelim L.A.A. 2003. *Mapa Geológico do Estado da Bahia – Escala 1:1 000 000*. Salvador, CPRM. Versão 1.1. (Programas Carta Geológica do Brasil ao Milionésimo e Levantamentos Geológicos Básicos do Brasil - PLGB). Convênio de Cooperação e Apoio Técnico-Científico CBPM-CPRM.

Souza M.J.N, Neto J.M, Santos J.O, Gondim M.S. 2009. Diagnóstico Geoambiental do Município de Fortaleza: subsídios ao macrozoneamento ambiental e à revisão do Plano Diretor Participativo – PDPFor. Fortaleza: Prefeitura de Fortaleza.

Spence T.G., Harb C.C., Paldus B.A., Zare R.N. 2000. A laser-locked cavity ring-down spectrometer employing an analog detection scheme. *Review of Scientific Instruments*, **71** (2):347-353.

Spiro T. G. & Stigliani, W. M. 2009. *Química ambiental*. 2. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall.

Superintendência de Estudos Econômicos e Sociais da Bahia. Balanço hídrico do Estado da Bahia. Salvador, 1999. 249 p. (SEI. Estudos e pesquisas, 45).

Tundisi J.G., & Matsumura-Tundisi T. 2011. *Recursos hídricos no século 21*. São Paulo: Oficina de textos, 328p.

Vasquez L. V., Rosa-Costa L. R., Silva C. G., Ricci, P. F.; Barbosa, J. O., Klein, E. L., Oliveira, J. G. 2008. Geologia e recursos minerais do estado do Pará: Sistema de Informações Geográficas–SIG: Texto explicativo dos mapas Geológico e Tectônico e de Recursos Minerais do Estado do Pará. Organizadores, Vasquez ML, Rosa-Costa LT Escala, 1:1.000.000.

Vitali, A. A. & Quast, D. G. 2004. Vida-de-prateleira de alimentos. In: MOURA, S. C. S. R, GERMER, S. P. M. Reações de Transformação e Vida-de-Prateleira de Alimentos Processados 3ª edição. Campinas: ITAL, 2004. Cap. 3, p. 49-57. 25.

Voerkelius S., Lorenz G.D., Rummel S., Quetel C.R., Heiss G., Baxter M., Brach-Papa C., Deters-Itzelsberger P., Hoelzl S., Hoogewerff J., Ponzevera E., Van B.M., Ueckermann H., 2010. Strontium isotopic signatures of natural mineral waters, the reference to a simple geological map and its potential for authentication of food. *Food Chemistry*, **118**: 933–940.

Wassenaar L. I., Coplen T. B., Aggarwal P. K. 2014. Approaches for Achieving Long-Term Accuracy and Precision of $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^2\text{H}$ for Waters Analyzed using Laser Absorption Spectrometers. *Environmental Science & Technology*. **48**: 1123-1131.

White W. M. 2013. *Geochemistry*. [S.I.] Wiley-Blackwell, 660 p.

World Health Organization- WHO. 1992. *Cadmium*. Geneva: [s.n.]. 134p. (Environmental Health Criteria).

Woods T.L., Fullagar P.D., Spruill R.K., Sutton L.C. 2000. Strontium isotopes and major elements as tracers of groundwater evolution: examples from the Upper Castle Hayne Aquifer of North Carolina. *Ground Water*, **38**: 762–771.

Yoshinaga S. 1990. *Estudos hidrogeológicos, hidrogeoquímicos e isotópicos das águas minerais e termais de Águas de Lindóia, SP*. MS Dissertation, Universidade de São Paulo, São Paulo, 270p.



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA E GEOQUÍMICA

PARECER

Sobre a Defesa Pública da Tese de Doutorado de ADRIANA OLIVEIRA BORDALO

A banca examinadora da Tese de Doutorado de **ADRIANA OLIVEIRA BORDALO** orientanda do Prof. Dr. **Candido Augusto Veloso Moura (UFPA)**, composta pelos professores doutores **Veridiana Teixeira de Souza Martins (Membro externo-USP)**, **Hebe Morganne Campos Ribeiro (Membro externo-UEPA)**, **Maria de Lourdes Souza Santos (Membro externo-UFRA)**, **Jean Michel Lafon (Membro interno-UFPA)**, após apresentação da sua tese intitulada **“INVESTIGAÇÃO DA APLICABILIDADE DA COMPOSIÇÃO ISOTÓPICA DE OXIGÊNIO, HIDROGÊNIO E ESTRÔNCIO NA AUTENTICAÇÃO DE ÁGUAS NATURAIS ENGARRAFADAS E/OU COMERCIALIZADAS NO ESTADO DO PARÁ-BRASIL”**, emite o seguinte parecer:

A candidata realizou sua apresentação de forma clara, bem organizada e segura no tempo estipulado. Na arguição mostrou domínio da temática abordada e respondeu adequadamente às perguntas formuladas pela banca. O trabalho escrito tem forma e conteúdo compatíveis com uma tese de doutorado. O documento, elaborado no modo tradicional, contém dados analíticos relevantes com alto potencial para gerar artigos científicos. Sendo assim a banca examinadora decidiu por unanimidade aprovar a tese de doutorado.

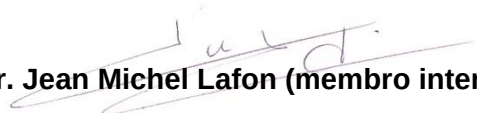
Belém, 15 de dezembro de 2020.


Prof. Dr. Candido Augusto Veloso (Orientador – UFPA)


Prof.ª Dr.ª Veridiana Teixeira de Souza Martins (membro externo-USP)


Prof.ª Dr.ª Hebe Morganne Campos Ribeiro (membro externo-UEPA)


Prof.ª Dr.ª Maria de Lourdes Souza Santos (membro externo-UFRA)


Prof. Dr. Jean Michel Lafon (membro interno-UFPA)