

REFLEXÕES SOBRE A CLASSIFICAÇÃO E AS CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DA ÁGUA MINERAL ENVASADA DO BRASIL

Reginaldo Bertolo¹

Resumo - Pode ser considerada mineral uma água subterrânea potável apresentando sinais de contaminação de origem antrópica? Com base num cadastro de perto de 300 análises de águas minerais envasadas, observou-se que 25% do total apresenta o nitrato detectado em concentrações maiores que 3 mg/L, o que representa alteração na qualidade original da água por atividade antrópica, embora o limite de potabilidade seja de 50 mg/L. Além disso, verificou-se que a grande maioria das águas minerais envasadas é classificada pelos critérios da temperatura e radioatividade temporária (que tem importância junto à fonte, não no momento do consumo como alimento) e pela ocorrência de traços de fluoreto, cujas quantidades não são significativas dos pontos de vista nutricional e de prevenção de doenças. Os argumentos apresentados neste trabalho levam à proposição de que sejam consideradas águas minerais naturais somente aquelas potáveis, puras e comprovadamente livres de qualquer sinal de influência humana na sua composição química. Uma água mineral de classe especial seria aquela que, além de ser absolutamente pura, também teria constituintes químicos em quantidades nutricionalmente ativas, ou que prevenissem doenças ou que também apresentassem propriedades curativas.

Abstract - May be considered as “mineral water” a potable groundwater presenting the detection of some pollutant of anthropic origin? Based on a database of 300 analyses of bottled mineral waters, it was observed that nitrate, the most common contaminant of human origin, was detected in concentrations higher than 3 mg/L in approximately 25% of them. Beside of this, it was observed that the majority of the mineral waters is classified according to the criteria of temperature and temporary radioactivity (that are important factors near the fountain itself, but not in the moment of the consumption of the water as a beverage) and also due to the detection of traces of fluoride, which quantities are not significant to prevent diseases. Based on these observations, it was proposed that natural mineral waters should only be those potable and pure waters, with the absence of any sign of human influence in the chemical composition. A special class of mineral water would be the one that, in addition of being free of contaminants, presents chemical constituents in quantities that are nutritionally active, or that may prevent diseases or that may present healing properties.

Palavras-chaves - Água mineral, hidrogeoquímica, poluição

1 - Professor do Instituto de Geociências – Universidade de São Paulo. Rua do Lago 562 CEP 05508-080, São Paulo, SP, Brasil. Fone (55.11) 30914243 Email: bertolo@igc.usp.br

1. APRESENTAÇÃO

Este trabalho apresenta uma avaliação dos critérios de classificação da água subterrânea como “mineral” e uma avaliação da qualidade química das águas minerais envasadas, visando buscar uma coerência entre esses critérios de classificação e a qualidade química. Esta avaliação foi realizada com base em um banco de dados de análises químicas provenientes de pouco mais de 300 rótulos de marcas de água mineral obtidas no mercado brasileiro.

Com relação à classificação das águas minerais, realizou-se uma avaliação dos critérios utilizados atualmente e descritos no Código de Águas Minerais (1945) e uma avaliação dos critérios sugeridos pelo DNPM na proposta de Lei para o novo Código de Águas Minerais (GTCAM 2002).

Com relação às características geoquímicas das águas minerais envasadas, foi possível inferir sobre a vulnerabilidade natural à contaminação dos mananciais de água mineral, e apontar sinais de alteração das propriedades químicas naturais de algumas dessas águas originadas por ações humanas.

Das reflexões originadas sobre a classificação e qualidade das águas minerais envasadas, surge uma contribuição para aperfeiçoar a proposta de classificação de água mineral, tendo como base a garantia de pureza química da água e, portanto, a ausência de sinais de contaminação originados por ações humanas.

O assunto abordado neste trabalho encontra acordo com o atual momento por que passa a Comissão de Crenologia do Ministério das Minas e Energia, instalada em março de 2005. Esta Comissão tem, como uma de suas metas, a discussão e a atualização do Código de Águas Minerais, com ênfase na caracterização e classificação das águas.

Este trabalho também complementa aquele descrito em Bertolo *et al* (inédito), onde se aborda a origem hidroquímica das águas minerais envasadas do Brasil. Neste trabalho observou-se que a composição química das águas minerais é influenciada pelo clima, distância do mar, pelos diferentes tipos de rocha pela qual ela interage e também pela profundidade de circulação destas águas nos aquíferos.

2. MÉTODO

O método consistiu inicialmente na obtenção de rótulos de água mineral provenientes de todas as partes do Brasil. Dados de análises químicas foram também obtidos de Martins et al. (2002), no site SIGHIDRO (DNPM, 2005) e a partir de relatórios técnicos, totalizando 375 análises químicas de águas minerais comercializadas no país.

Estes dados foram informatizados e selecionados segundo os critérios de: (1) escolha da análise mais recente, caso houvesse mais que uma análise da mesma fonte; (2) erro inferior a 5% de balanço iônico; e (3) coerência entre os valores de pH e as concentrações das espécies HCO_3^- e

CO₃⁻². O processo de seleção resultou na obtenção de uma população de 303 análises químicas, que representa um número bastante representativo em relação ao total de 672 concessões de lavra distribuídas no Brasil (Queiroz, 2004).

Em várias das análises utilizadas, as concentrações dos solutos encontravam-se expressas em massa de sais por litro. Estas foram transformadas em concentrações de espécies iônicas dissolvidas, através de cálculos de proporcionalidade simples, considerando as massas iônicas e moleculares.

Com base na população de análises resultante, avaliações estatísticas foram realizadas para cada parâmetro físico-químico e químico de interesse.

3. AVALIAÇÃO DA CLASSIFICAÇÃO DAS ÁGUAS MINERAIS ENVASADAS

Segundo o atual Código de Águas Minerais (1945), uma água subterrânea pode ser classificada como mineral se ela possuir determinadas propriedades físico-químicas na fonte e/ou determinados limites de concentrações de espécies químicas na sua composição, de forma que tais propriedades confirmem uma ação medicamentosa à água.

Já a minuta do projeto de lei elaborada pelo DNPM para alterar este Código de Águas Minerais (GTCAM, 2002) redefine a água mineral, em outras palavras, como uma água subterrânea potável e com propriedades físico-químicas constantes no tempo. Talvez a principal diferença existente entre a proposta de alteração e o Código vigente seja (1) que a nova proposta apresenta a água mineral principalmente como alimento, e não como medicamento, embora a nova proposta ainda regulamente as águas minerais dotadas de propriedades terapêuticas; e (2) que qualquer água subterrânea pode ser classificada como mineral, ao contrário do atual Código, que distingue a água mineral das “águas subterrâneas comuns”.

Entretanto, as águas minerais, tanto na proposta de alteração como no Código vigente, são classificadas em função de sua temperatura, pela ocorrência de radioatividade temporária, de gás carbônico natural (carbogasosas), pela quantidade relativa de sais dissolvidos, e também pela ocorrência de algum elemento específico. Os itens abaixo apresentam uma avaliação da classificação das águas envasadas para cada uma dessas variáveis, com base na população de dados disponível.

3.1 – Classificação por temperatura

Atualmente, a água subterrânea é classificada como mineral caso sua temperatura seja maior que 25°C na fonte. A proposta de alteração do Código de Águas Minerais (GTCAM, 2002) adiciona uma nova faixa de temperaturas, classificando também como mineral as águas com temperaturas

menores que 25°C (fontes frias). Deduz-se, portanto, que qualquer água subterrânea poderá ser classificada como mineral pela nova proposta.

A temperatura da água subterrânea pode ser influenciada por dois fatores: o climático (aporte de calor externo) e pelo gradiente geotérmico (aporte de calor interno). No fator climático, a temperatura da água é função da intensidade do calor solar, sendo que quanto mais próximo da superfície do terreno ocorrer a água subterrânea, maior a influência da insolação (Custódio & Llamas 1996).

O Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE 2002) classifica o clima do Brasil de acordo com a temperatura média anual do ar e em função do número de meses de estiagem (umidade). A Tabela 1 apresenta a temperatura média das águas minerais em função de seu contexto climático. Observa-se existir uma forte relação entre as temperaturas do ar e da água, já que há um acréscimo da temperatura da água dos climas mais frios (20,5°C - sul) para os mais quentes (26-27°C - norte/nordeste).

Tabela 1 – Temperatura média das águas minerais envasadas em função do clima

Região	Clima	Número de Dados	Temp. (°C)
CE	Quente semi-árido <i>T_{ar}>18°C; estiagem > 6 meses</i>	5	27,14
		<i>Desvio padrão</i>	2,79
CE, RN, CO	Quente semi-úmido <i>T_{ar}>18°C; 4 a 5 meses secos</i>	38	26,36
		<i>Desvio padrão</i>	2,94
N, NE, RJ	Quente úmido <i>T_{ar}>18°C; 1 a 3 meses secos</i>	63	25,74
		<i>Desvio padrão</i>	1,87
SP/RJ	Subquente úmido <i>15<T_{ar}<18°C; 1 a 3 meses secos</i>	36	22,54
		<i>Desvio padrão</i>	2,63
MG	Subquente semi-úmido <i>15<T_{ar}<18°C; 4 a 5 meses secos</i>	14	22,22
		<i>Desvio padrão</i>	2,11
SP/MG	Mesotérmico úmido <i>10<T_{ar}<15°C; 1 a 3 meses secos</i>	83	20,82
		<i>Desvio padrão</i>	1,54
Sul	Mesotérmico super-úmido <i>10<T_{ar}<15°C; sem seca</i>	25	20,55
		<i>Desvio padrão</i>	1,85

Ocorre, portanto, uma expressiva influência do clima sobre a temperatura da quase totalidade das águas minerais envasadas na maior parte do Brasil. Notou-se que cerca de 80% das marcas das regiões Norte e Nordeste são classificadas como “Hipotermiais na fonte” por apresentarem temperaturas superiores a 25°C. Não fosse por este critério, estas águas não seriam classificadas como mineral pelo critério de classificação vigente. Depreende-se destes números que, pelo Código atual, qualquer água subterrânea das regiões norte, nordeste e centro-oeste do país seria classificada como mineral pelo critério da temperatura, mesmo aquelas provenientes de aquíferos freáticos.

No que se refere ao gradiente geotérmico, algumas áreas com anomalias geotérmicas produzem as chamadas águas termais, cujas temperaturas são nitidamente superiores à temperatura média do ar na zona de surgência. Da população de dados, notou-se algumas marcas com clara influência de anomalias geotérmicas, sendo que grande parte delas encontra-se no Estado de Santa Catarina, região de clima mais ameno.

Independente da maior ou menor influência de um ou outro fator sobre a temperatura da água, avalia-se que não há sentido em classificar como “mineral” pelo critério da temperatura uma água envasada a ser utilizada posteriormente como alimento. A temperatura da água parece ser uma variável mais importante quando o seu uso se dá próximo à fonte, o que acontece no uso terapêutico em balneários. Assim, seriam minerais pelo critério de temperatura, somente aquelas águas termais, que, segundo Szikszay (1993), possuem temperaturas de 5 a 6°C superiores à temperatura média da zona de surgência.

3.2 – Radioatividade

A radioatividade das águas minerais pode ser permanente ou temporária. Ela é permanente devido à ocorrência principalmente dos radionuclídeos ^{226}Ra e ^{228}Ra , que são solúveis e possuem meia vida longa. A radioatividade temporária é devido ao ^{222}Rn , que é um gás que possui meia-vida de apenas 3,8 dias, desprendendo-se muito facilmente da água (Hem, 1985). Os isótopos de rádio e de radônio são produzidos a partir da desintegração do Urânio e/ou do Tório, que se encontram em rochas cristalinas ácidas (principalmente granitos).

Os rótulos de água mineral no Brasil expressam a intensidade da radioatividade temporária, devido ao gás radônio. A Tabela 2 apresenta alguns dos maiores valores de radioatividade temporária dentre as águas envasadas. Todas as águas que possuem radioatividade maior que 5 Mache (66,7 Becquerel/L) são classificadas como mineral por este critério. A nova proposta indica o limite de 70 Bq/L como critério de classificação da água mineral. Verificou-se que aproximadamente 75% de todas as águas dos estados de São Paulo, Rio de Janeiro e Minas Gerais são classificadas por este critério. A quase totalidade das águas provenientes dos aquíferos de terrenos granito-gnáissicos e de rochas alcalinas do contexto do Escudo Sudeste são “minerais” pelo critério da radioatividade temporária, o que era de se esperar, pois são nestes contextos geológicos que ocorrem os elementos radioativos em maior quantidade.

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

EUA. Encontra-se atualmente em andamento, nos EUA, uma proposta de Lei que define em 4000 pCi/L (~11 Mache ou 148 Bq/L) o limite máximo admissível de radônio dissolvido na água de abastecimento público, pois estudos indicam que 10% do índice total de câncer de pulmão é atribuído ao radônio dissolvido na água de abastecimento.

Tabela 2 – Águas minerais com os maiores valores de radioatividade temporária

CIDADE	UF	Radioat. (Mache)	Radioat. (Bq/L)
Araxá	MG	162,00	2159,46
Tubarão	SC	50,52	673,43
Águas Lindóia	SP	50,47	672,77
Caxambu	MG	49,65	661,83
Serra Negra	SP	46,56	620,64
Araçariçuama	SP	45,18	602,25

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

Com relação à radioatividade permanente, Godoy et al (2001) realizou amostragem das 28 marcas de água mineral que conjuntamente contribuíam com mais de 50% da produção do ano de 1998 de cada região do país. Os autores determinaram a radioatividade permanente das amostras devido aos isótopos ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{210}Pb e verificaram que a dose efetiva de radiação por consumidor era baixa para o conjunto das marcas. Entretanto, comparando-se os valores obtidos da soma das atividades de ^{226}Ra e ^{228}Ra neste trabalho com os limites de potabilidade estabelecidos pela Portaria 518/2004 do Ministério da Saúde, verifica-se que 3 marcas de água mineral de Minas Gerais e 1 do Amazonas apresentavam radioatividade permanente acima do padrão (1 Bq/L para emissão alfa). Neste caso, verifica-se ser necessário discutir padrões brasileiros para fixar a potabilidade devida a radioatividade permanente, não prevista na Resolução RDC 54 da ANVISA.

3.3 – Sólidos Dissolvidos

De acordo com o critério vigente e com base nos dados considerados, as águas minerais envasadas são classificadas pelo seu conteúdo de sólidos dissolvidos caso o bicarbonato de sódio ou o bicarbonato de cálcio e magnésio atinjam concentrações aproximadas e combinadas na ordem de 2,4 meq/L (+/-200 mg/L). Ao atingir este limite, as águas poderão ser classificadas como alcalino-

bicarbonatadas ou alcalino terrosas.

A região Sul do Brasil é a única em que há um número mais expressivo de marcas de água mineral classificadas por este critério, com 33% da população de dados considerada. Este índice é inexpressivo para as demais regiões do Brasil. O valor médio de resíduo seco das águas minerais envasadas brasileiras é da ordem de 85 mg/L, o que indica serem, em geral, muito pouco mineralizadas para serem classificadas por este critério. Na Europa, o conteúdo médio de sólidos dissolvidos das águas minerais situa-se em torno de 500 mg/L, havendo uma ampla variedade de águas de paladar diferenciado em função do tipo e quantidade de sais dissolvidos.

A nova proposta de classificação de águas minerais (GTCAM, 2002) indica que as águas poderão ser classificadas pelo critério de conteúdo de resíduo mineral como de alto, médio e baixo conteúdo de sais minerais, tendo como limites entre alto/médio e médio/baixo as concentrações de resíduo mineral de 250 e 100 mg/L, respectivamente. Entende-se, por este critério assim como pelo critério da temperatura, que qualquer água subterrânea poderá ser classificada como mineral.

3.4 – Gás Carbônico Natural

A ocorrência de água subterrânea contendo gás carbônico natural dissolvido em elevadas concentrações naturais é rara e realmente parece caracterizar um grupo especial dentre as águas subterrâneas. O limite de 200 mg/L de CO₂ dissolvido é utilizado hoje em dia para classificar uma água como mineral carbogásosa. Cerca de 25% das águas minerais de Minas Gerais são classificadas por este critério.

3.5 – Fluoreto

O fluoreto de águas naturais pode ser originado pela dissolução de minerais como a fluorita, apatita, micas e anfibólios, e também pela desadsorção em argilominerais, principalmente em águas de natureza mais alcalina (Hounslow, 1995). Desta forma, o fluoreto pode ser originado da dissolução de minerais que ocorrem em ampla variedade de rochas sedimentares, ígneas e metamórficas.

Quantidades pequenas de fluoreto ajudam na prevenção de cáries, mas níveis mais elevados tornam frágeis os ossos e dentes. Segundo a USEPA (2006), estudos toxicológicos indicam que Menor Nível de Efeito Adverso Observado e o Maior Nível de Efeito Adverso Não Observado correspondem às concentrações de 2 e 1 ppm, respectivamente. O padrão de potabilidade da Portaria 518/04 do Ministério da Saúde para fluoreto é de 1,5 mg/L, enquanto que a Resolução RDC 54/2000 da ANVISA indica para a necessidade de se chamar a atenção do consumidor quando a água mineral contiver mais que 1 mg/L de fluoreto, não fixando, porém limite superior de concentração. A concentração ótima de fluoreto para água de abastecimento público no Estado de

São Paulo é de 0,7 mg/L (Resolução SS-250/1995), considerando os benefícios que esta concentração representa para a prevenção de cárie dentária da população, não havendo tolerância para concentrações menores que 0,6 mg/L e maiores que 0,8 mg/L, a menos que a temperatura do ar média do local seja inferior a 14,7°C.

Da população de dados considerada, pode-se dizer que mais da metade das marcas de águas minerais brasileiras são classificadas como “mineral fluoretada” (174 de 303 rótulos). Destas, 91% apresentam concentrações menores que 0,6 mg/L, sendo que várias dessas marcas apresentam a detecção de fluoreto em poucas partes por milhão. Tais concentrações, embora não causem danos, também não geram nenhum benefício à saúde humana.

O fluoreto não é mencionado no atual Código de Águas Minerais como critério de classificação de águas minerais. Entretanto, o DNPM passou a considerar o fluoreto como “elemento raro e digno de nota” a partir do final da década de 1980, o que possibilitou a classificação de várias águas como “mineral fluoretada”. Desde então, as águas antes classificadas como “potáveis de mesa” ganharam o status de mineral por conta da detecção de concentrações maiores que 0,01 mg/L de fluoreto (Caetano, 2005).

A nova proposta de classificação de água mineral pelo GTCAM (2002) indica como mineral uma água com concentrações de fluoreto acima de 0,1 mg/L, o que não faria mudar substancialmente a atual situação de classificação da água mineral por este critério, pois é comum a detecção destas concentrações em aquíferos de qualquer origem.

Avalia-se, com base no explorado nos parágrafos acima, que se a classificação de uma água como mineral passasse pelos critérios de proteção e benefício à saúde humana, a concentração de fluoreto na água deveria ocorrer acima de 0,7 mg/L, adicionando os alertas ao consumo para aquelas águas que contiverem mais que 1,0 mg/L.

3.6 – Outros Critérios de Classificação

Da população de dados avaliada, observou-se que algumas marcas de água mineral são classificadas pela ocorrência de algumas espécies químicas mais raras, como o iodeto, vanádio, brometo e lítio.

Uma única marca de água mineral é classificada como iodetada (Santo Antonio de Pádua – RJ), reportando a concentração de 11 mg/L. Este número não deve ser verdadeiro, pois (1) não há indicações na literatura de concentrações de iodeto na água subterrânea desta ordem (a não ser em salmouras); (2) o iodeto ocorre com maior frequência na água do mar, onde a concentração média é de 0,06 mg/L; e (3) a ATSDR (2004) indica que a dose de risco mínimo para exposição aguda de iodo no organismo é de 0,7 mg/dia para um indivíduo adulto, o que é incompatível com as concentrações reportadas e a ausência de consumidores apresentando problemas de saúde. A nova

proposta de classificação não prevê a existência de água mineral iodetada.

O vanádio é um metal que tem presença reportada em três marcas de água mineral, em uma concentração máxima de 0,07 mg/L. Atribui-se ao vanádio a propriedade de favorecer as funções cardíacas. As concentrações reportadas encontram-se, entretanto, acima dos padrões ambientais holandeses (0,07 mg/L – VROM, 2000) e americanos (0,036 mg/L USEPA Região IX, 2004) para água subterrânea, padrões estes baseados em estudos toxicológicos. A nova proposta de classificação prevê, inclusive, a classificação da água mineral como vanádica caso o vanádio seja detectado em concentrações ainda maiores (0,1 mg/L). Novos estudos são necessários para esclarecer esta aparente contradição.

Duas marcas de água localizadas em região litorânea (Itajaí SC e Macaé RJ) são classificadas como mineral devido à ocorrência de brometo, sendo de 0,66 mg/L a maior concentração. A concentração de brometo na água do mar é elevada (65 mg/L). Possui comportamento químico similar ao do cloreto e não possui significância ecológica expressiva (Hem, 1985). O brometo não aparece como parâmetro em nenhum padrão de potabilidade nacional ou estrangeiro, assim como não existem estudos conhecidos de efeitos toxicológicos sobre o organismo humano. Questiona-se, portanto, a existência deste critério de classificação de água mineral. A nova proposta de classificação não prevê a existência de águas brometadas.

O lítio é detectado em uma dezena de marcas de água mineral classificadas como litinadas em concentrações na ordem de 0,01 a 0,02 mg/L. O lítio é um micronutriente essencial a humanos e sua deficiência no organismo está ligada a distúrbios psiquiátricos (Schrauzer, 2002). A fonte principal de lítio associa-se a alimentos e a água é uma fonte inexpressiva. A dose diária recomendada de lítio é de 1 mg/dia, sendo que a dose mínima é de 0,1 mg/dia para evitar problemas de saúde. Observa-se, portanto, que estas águas não são fontes expressivas de lítio para o organismo. A nova proposta de classificação corretamente prevê a existência de águas litinadas para concentrações de lítio maiores que 0,1 mg/L.

4. A ÁGUA MINERAL ENVASADA DO PONTO DE VISTA QUÍMICO

4.1 – 50% das Águas Envasadas provém de Aquíferos de Elevada Vulnerabilidade à Contaminação

A água de recarga dos aquíferos é naturalmente ácida e esta acidez se relaciona com a dissociação do ácido carbônico (H_2CO_3), produzido pela dissolução do gás carbônico (CO_2), originado principalmente pela degradação da matéria orgânica e pela respiração de raízes do solo.

Na medida em que a água subterrânea se move ao longo de sua linha de fluxo no aquífero, esta acidez é consumida na reação de intemperismo químico, gerando um aumento na quantidade de sólidos dissolvidos na solução de lixiviação. De uma forma geral, portanto, espera-se que a água

subterrânea típica de sistemas de fluxos rasos e de rápido tempo de trânsito no aquífero possui uma maior oferta de reagentes, ou seja, maior acidez e menor quantidade de sólidos dissolvidos. Espera-se, também, que a água subterrânea típica de sistemas de circulação mais profundos (e de maior tempo de trânsito no aquífero) possua maior quantidade de produtos das reações de intemperismo, ou seja, pH mais elevado e maior quantidade de sólidos dissolvidos.

A Figura 1 apresenta a correlação entre os valores de pH e de resíduo seco (RS) das marcas de água mineral envasadas. Da população total de dados disponível, não foram considerados neste gráfico aqueles de águas de clima semi-árido e de regiões litorâneas (por conta das mais elevadas concentrações de cloreto) e as águas carbogasosas, pois mesmos as águas de circulação rasa nestes contextos tendem a apresentar quantidades mais elevadas de resíduo de evaporação.

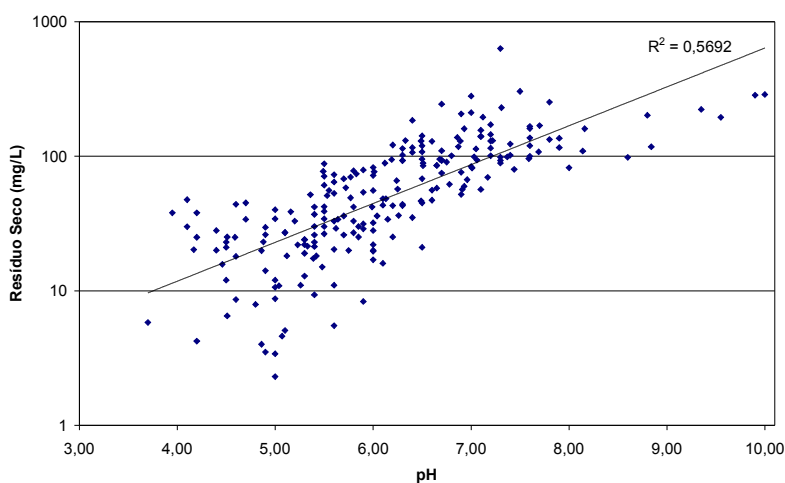


Figura 2 – Correlação entre pH e resíduo seco das águas minerais do Brasil

A correlação positiva obtida entre pH e resíduo seco (RS) é coerente com o modelo citado e possibilita identificar a população de águas que são representativas de fluxos rasos e de fluxos mais profundos. Cerca de 50% das águas minerais brasileiras pode ser classificada como de baixíssima mineralização, apresentando características de $\text{pH} < 6,0$ e resíduo de evaporação (RS) < 100 mg/L. Estas características são indicativas de que os aquíferos explorados fornecem água de circulação local, rasa e de curto tempo de trânsito, sendo, portanto, vulneráveis à poluição. Águas com essas características ocorrem principalmente nas regiões norte, nordeste e centro-oeste do país, mas também são comuns no sudeste e sul do país. Algumas dessas águas possuem composição química semelhante à da chuva, com RS ao redor de 5 mg/L e pH variando entre 4 e 5. Apenas 4,5% da população representa águas com $\text{pH} > 7,0$ e $\text{RS} > 200$ mg/L, típicas de sistemas de circulação mais profunda.

4.2 – 25% das Marcas tem a Composição Química Original Alterada por Ação Antrópica

A partir das informações dos rótulos de água mineral, foi possível identificar a influência humana como fator de mudança na composição química original da água subterrânea. A principal espécie que denuncia alteração de origem antrópica na qualidade da água é o nitrato, que pode ser originado nos aquíferos pela infiltração de águas servidas (esgotos), principalmente em ambiente urbano, e por utilização de fertilizantes inorgânicos e orgânicos em ambiente rural.

O nitrato ocorre naturalmente apenas em pequenas concentrações em águas naturais não impactadas, principalmente em áreas densamente florestadas. Mueller & Helsel (1996) definiram um valor de fundo (*background*) máximo de 9 mg/L de nitrato em águas de regiões de florestas nos Estados Unidos, valor este elevado, mas indicando que valores acima deste fundo certamente significam existência de impacto de origem antrópica. Cagnon (2003), estudando o impacto do nitrato nas águas subterrâneas do Aquífero Adamantina no município de Urânia (SP), definiu que concentrações de nitrato acima de 3 mg/L naquele contexto certamente significavam contaminação de origem antrópica e que valores entre 1 e 3 mg/L poderiam ainda significar impacto de origem antrópica, mediante confirmação através de um estudo de uso do solo na área de contribuição dos poços.

No presente estudo, verificou-se que 8% da população de marcas de água mineral (25 dentre 303 do total) apresenta concentrações de nitrato acima de 9 mg/L, certamente significando contaminação de origem antrópica (Tabela 3). Quando a concentração de fundo de 3 mg/L é considerada, tem-se que 25% das marcas de água mineral apresentam concentrações de nitrato acima deste limite, sinalizando algum impacto. Algumas marcas apresentam concentrações muito próximas ou acima do limite de potabilidade (50 mg/L – Resolução RDC 54/2000).

Observa-se existir situações em que o cloreto e o nitrato apresentam concentrações elevadas, o que indica a ocorrência de contaminação originada por infiltração de esgotos. Exemplos desta situação são águas que se situam em contexto fortemente urbanizado, como no município de São Paulo. A concentração de fundo de cloreto na água subterrânea da Bacia de São Paulo não é maior que 1,0 mg/L (Bertolo *et al*, inédito).

Ainda na Tabela 6, observa-se que o pH das águas impactadas por nitrato é geralmente ácido. Disso resulta que provavelmente a maior parte dos aquíferos impactados por nitrato são de circulação rasa e que, portanto, já eram anteriormente vulneráveis à contaminação.

Tabela 3 – Águas Minerais brasileiras com conteúdo de nitrato maior que 9 mg/L

Localização	UF	pH	R.S. (mg/l)	Cl ⁻ (mg/l)	NO ₃ ⁻ (mg/l)
Porto Alegre	RS	5,66	144,00	11,93	57,05
Boituva	SP	4,31	91,11	7,78	49,34
Alm. Tamandaré	PR	6,30	263,09	17,58	39,70
Serra Negra	SP	6,30	144,00	3,24	38,97
Cafelândia	SP	6,20	111,00	15,53	36,00
Piracicaba	SP	4,00	56,76	4,71	33,46
Itaquaquecetuba	SP	5,20	87,77	13,73	31,19
São Paulo	SP	5,05	126,10	33,40	30,30
Itaperuna	RJ	5,60	230,00	9,04	25,02
Teófilo Otoni	MG	6,20	238,00	57,50	20,25
São Paulo	SP	5,02	65,00	14,34	18,40
Armazém	SC	6,45	72,00	5,70	14,88
Mococa	SP	6,32	104,18	0,86	14,10
Parnamirim	RN	5,30	49,00	11,45	12,45
Campo Grande	MS	6,70	102,00	3,55	12,15
Águas Lindóia	SP	5,03	97,20	4,54	12,03
Serra Negra	SP	5,50	52,00	0,58	11,81
Elias Fausto	SP	5,19	39,69	2,07	10,65
Lambari	MG	4,70	45,00	2,60	10,22
Itu	SP	7,25	239,38	28,19	9,64
Três Lagoas	MS	5,76	48,36	3,04	9,4
Jaguariúna	SP	6,02	79,95	1,02	9,40
Palmares Pta	SP	5,83	53,71	0,43	9,20
Manaus	AM	5,40	49,00	3,49	9,00

5. COERÊNCIA ENTRE CLASSIFICAÇÃO E QUALIDADE QUÍMICA

Do exposto até o momento, destacam-se as seguintes observações:

- O atual Código de Águas Minerais identifica como mineral as águas que possuem determinadas propriedades químicas visando o uso terapêutico. Para contornar a rigidez desta definição, as águas consumidas como alimento (envasadas) são geralmente classificadas como mineral por conta da temperatura (>25°C – regiões Norte, Nordeste e Centro-Oeste, onde há clara influência climática), radioatividade temporária e ocorrência de detecção de fluoreto (regiões Sudeste e Sul). O resultado prático é que praticamente qualquer água subterrânea pode ser classificada como água mineral atualmente, embora se deduza que as referidas propriedades deveriam ter valor terapêutico mesmo para as águas envasadas.
- A nova proposta de classificação (GTCAM, 2002) separa, na prática, o que é água mineral para fins alimentícios daquelas para fins terapêuticos. Toda água subterrânea pode ser classificada como “mineral natural” (por conta da temperatura e sais dissolvidos), mas ainda propõe existir classes de águas minerais especiais, como as fluoretadas, litinadas e

vanádicas, cujos critérios de definição aparentemente não tem relação com o uso da água para fins alimentícios.

- Há controvérsias sobre os benefícios ou malefícios à saúde humana de algumas propriedades/constituintes da água mineral, como a radioatividade.
- Várias águas são classificadas como mineral sem que o constituinte utilizado como critério de classificação se encontre em concentrações expressivas e que possam ser consideradas como fonte nutricional ativa ou que possam prevenir doenças (o que ocorre com a quase totalidade das águas fluoretadas e litinadas, além das águas brometadas).
- As características de baixo pH (<6,0) e de baixo conteúdo de sólidos dissolvidos (<100 mg/L) são indicativos de que aproximadamente 50% das águas minerais envasadas no Brasil provém de aquíferos rasos e de curto tempo de trânsito, o que os caracteriza como de elevada vulnerabilidade natural à contaminação.
- Em geral, concentrações de nitrato acima de 3 mg/L são indicativas de ocorrência de contaminação de origem antrópica (esgotos domésticos e fertilizantes inorgânicos e orgânicos). Da população de dados analisada, verificou-se que 25% das marcas de água mineral apresentam concentrações de nitrato acima deste limite.

Levando-se em consideração as observações acima e lembrando que a água mineral pode ser utilizada como alimento, como agente de prevenção de doenças e como agente de cura, as reflexões a seguir podem ser consideradas como contribuição para o aperfeiçoamento da proposta de classificação da água mineral.

5.1 – O que não é Água Mineral

Não podem ser minerais as águas subterrâneas não potáveis, seja por causas naturais ou antrópicas, pois elas certamente trariam malefícios à saúde humana. Indo mais além, também não pode ser considerada mineral uma água que apresentar qualquer sinal de um constituinte poluente originado por atividades humanas, mesmo que em concentrações abaixo do limite de potabilidade.

Para reforçar esta idéia, basta imaginar uma água subterrânea contaminada por um composto orgânico sintético (tricloroetano, por exemplo), mas em concentrações no aquífero abaixo do limite de potabilidade. A água é potável, mas não há garantias de que as concentrações permanecerão abaixo do limite de potabilidade no tempo, já que o contaminante originado em superfície atingiu a obra de captação. Além disso, não há garantias de que tais concentrações previstas na potabilidade não farão mal à saúde a longo prazo, pois a toxicologia é uma ciência em contínuo desenvolvimento e novas descobertas podem revelar que tal constituinte químico pode ser tóxico ou carcinogênico em concentrações ainda menores que o limite de potabilidade. Não pode ser considerada “mineral”, portanto, uma água nestas condições.

Aplicando-se o mesmo raciocínio ao nitrato, que é o poluente de origem antrópica mais comum e que não possui nenhum valor nutricional, pode-se considerar a água como potável se este constituinte ocorrer abaixo de 50 mg/L, mas certamente não como mineral caso o nitrato ocorrer acima de 3 mg/L, concentração esta que, na prática, indica a ocorrência de poluição de origem antrópica.

Águas com poluentes detectados abaixo do limite de potabilidade até poderiam ser comercializadas como águas potáveis, mas não poderiam ter o status de uma água mineral, cuja imagem estaria sempre associada com o conceito de absoluta pureza. Analisa-se, inclusive, que águas com estas características dificilmente poderiam conter propriedades nutricionais, curativas ou de prevenção de doenças, pois o poluente poderia potencialmente interagir antagonicamente com o possível constituinte benéfico à saúde presente na água.

5.2 – O que é Água Mineral Natural

Considera-se água mineral natural aquela água subterrânea potável, absolutamente pura e comprovadamente livre de qualquer influência humana na sua composição química. Os constituintes químicos da água seriam resultantes exclusivamente das reações geoquímicas naturais. Águas minerais com estas características teriam uso predominante como alimento, mas teriam ainda a imagem associada com os benefícios que a pureza da água traz à saúde.

Dada estas características, a água mineral natural não necessitaria ser classificada por critérios de temperatura e radioatividade temporária (que não tem a menor influência na água envasada no momento do consumo) ou por detecção de alguns constituintes abaixo do que é razoável do ponto de vista nutricional ou de proteção à saúde.

Entretanto, dado que grande parte das águas minerais envasadas brasileiras são provenientes de aquíferos vulneráveis à contaminação, providências rigorosas são necessárias com relação ao uso do solo em torno do perímetro de proteção da obra de captação, além de contínuo monitoramento, para garantir a sua qualidade química natural e microbiológica a longo prazo. Neste caso, não importa que o aquífero fornecedor da água mineral seja extremamente vulnerável à contaminação; o que importa é o que se faz em termos de atividades humanas potencialmente contaminantes no interior da zona de contribuição da obra de captação.

Esta idéia é coerente com o conceito de água mineral elaborado pelo *Codex Alimentarius*, que enfatiza a necessidade de se adotar todas as precauções necessárias para evitar que a água mineral sofra algum tipo de contaminação ou influência externa dentro dos perímetros de proteção.

5.3 – O que é Água Mineral de Classe Especial

Uma água mineral de classe especial seria aquela que, além de apresentar as propriedades da água mineral natural como descrito acima, também teria constituintes químicos em quantidades nutricionalmente ativas, ou que prevenissem doenças ou que apresentassem propriedades curativas.

Águas minerais incluídas neste grupo seriam as águas bicarbonatadas, alcalino-bicarbonatadas ou alcalino-carbonatadas, carbogasosas naturais, ferruginosas, sulfatadas, sulfurosas, aquelas verdadeiramente fluoretadas e litinadas, e potencialmente aquelas vanádicas e iodetadas, além de outras contendo metais importantes nutricionalmente, mas que não são citados no atual Código e na proposta de alteração, como o manganês, boro, cromo e zinco.

As águas verdadeiramente termiais (temperatura da água 5°C acima da temperatura ambiente) e (talvez) as águas radioativas na fonte seriam também classificadas de forma especial, mas com utilização exclusiva em balneários. As águas que apresentam propriedades curativas, inclusive, somente poderiam ser utilizadas em balneários sob supervisão médica, e não envasadas e consumidas como alimento. Já as águas envasadas de classe especial passíveis de utilização como alimento seriam aquelas que possuem constituintes nutricionalmente ativos e constituintes que podem prevenir doenças, tal como o fluoreto em concentrações ótimas.

6. CONCLUSÕES

A partir da verificação de que metade das marcas de água mineral envasadas é proveniente de aquíferos naturalmente vulneráveis à contaminação e de que ¼ destas marcas apresentam nitrato em concentrações que indicam alteração da qualidade natural da água por conta de atividades humanas, uma nova definição de água mineral é proposta, tendo como base a ausência de qualquer sinal de algum constituinte contaminante. Este trabalho propõe o limite de 3 mg/L de nitrato como limite abaixo do qual uma água pode ser classificada como mineral.

A água mineral seria, então, aquela água subterrânea absolutamente pura que, independentemente de sua composição química natural, já tem a sua imagem associada com um produto puro e que faz bem à saúde. Como, porém, grande parte das captações explora aquíferos vulneráveis à contaminação, várias ações práticas são necessárias de se implementar a fim de se preservar estas reservas de água mineral.

A rigorosa aplicação dos estudos de perímetro de proteção das obras de captação seria um importante instrumento de decisão para a classificação da água como mineral. Tais estudos deveriam ser elaborados por hidrogeólogos e analisados por hidrogeólogos seniores do DNPM, baseados em um levantamento detalhado do uso do solo e das atividades potencialmente contaminantes na área da zona de contribuição da obra de captação.

Para os novos empreendimentos, a estratégia seria que a Licença de Funcionamento seria fornecida somente para aquelas captações que não apresentam sinais de contaminação e que não possuem fontes de contaminação relevantes na zona de contribuição.

Para os atuais empreendimentos, julga-se razoável reclassificar as águas que apresentam concentrações de nitrato acima do limite proposto de 3 mg/L, retirando-lhe a qualidade de ser “mineral” e qualificando-as como potável, quando assim forem. Para aqueles empreendimentos cuja água ainda não apresente sinais de contaminação, mas que estão situados em áreas fortemente urbanas ou que apresentam várias fontes potenciais de contaminação na zona de contribuição da obra de captação, um monitoramento mais agressivo e compatível com os contaminantes potenciais existentes deveria ser conduzido, visando detectar imediatamente qualquer alteração na composição química.

Tais medidas contribuiriam para uma mudança positiva no mercado de águas minerais, pois significaria aproximar ainda mais a água mineral de sua função de proporcionar saúde ao consumidor e também premiar as indústrias que realmente possuem o compromisso de fornecer uma água de boa qualidade para os seus consumidores.

7. AGRADECIMENTOS

Agradeço a vários “co-autores” deste trabalho que gentilmente contribuíram para este trabalho, fornecendo as informações em rótulos de água mineral. Tiveram especial participação: Sibebe Ezaki, Cláudia Ohnuma, Cássio Guimarães e Rhauna Damous.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ATSDR Agency for Toxic Substances and Disease Registry. 2004. Toxicological Profile for Iodine. U.S. Department of Health and Human Services. Public Health Service. 580 p. <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp158.pdf>
- [2] BERTOLO, R.; HIRATA, R.; FERNANDES A.J. Inédito. Geoquímica das Águas Minerais Envasadas do Brasil. Submetido à Revista Brasileira de Geociências.
- [3] BRASIL. Decreto-lei nº 7.841 de 8/8/1945. Código de Águas Minerais.
- [4] BRASIL. Ministério de Minas e Energia – MME. Minuta de texto técnico básico para elaboração de projeto de lei para alterar o Decreto-lei nº 7.841 - de 08/08/1945 – Código de Águas Minerais. Grupo de Trabalho – GTCAM – Caracterização e Classificação das Águas Minerais Naturais Brasileiras. Instituído pela Portaria Nº 337 de 19.07.2002, com seu prazo prorrogado pela Portaria nº 750, de 13.12.2002).
- [5] BRASIL. Departamento Nacional de Produção Mineral – DNPM. SIGHIDRO – Sistema de Recursos Hidrogeológicos do Brasil. <https://sistemas.dnpm.gov.br/sighidro/> . Acesso realizado em

novembro/2005.

[6] BRASIL - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística – IBGE. 2002. Mapa de Climas do Brasil. Escala 1:5.000.000.

[7] BRASIL. Resolução RDC 54, de 15/07/2000 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Dispõe sobre o Regulamento Técnico para Fixação de Identidade e Qualidade de Água Mineral Natural e Água Natural.

[8] BRASIL. Portaria 518, de 25/03/2004 do Ministério da Saúde. Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade.

[9] CAETANO, L.C. 2005. A Política da Água Mineral: Uma Proposta de Integração para o Estado do Rio de Janeiro. Tese de Doutorado - Instituto de Geociências – UNICAMP. 331 p.

[10] CAGNON, F. 2003. Origem e hidrogeoquímica do nitrato nas águas subterrâneas do Aquífero Adamantina em Urânia, SP. Dissertação de Mestrado. Instituto de Geociências USP. 148 p.

[11] CUSTÓDIO, E. & LLAMAS, M.S. 1996. Hidrología Subterránea. Barcelona, Omega. 2V.

[12] HOUNSLOW, A.W. 1995. Water Quality Data. Analysis and Interpretation. Lewis Publishers 397 p.

[13] GODOY, J.A.; GODOY, M.; AMARAL, E.C.S. 2001. Natural radionuclides in Brazilian mineral water and consequent doses to the population. Journal of Environmental Radioactivity 53, p.175-182

[14] HEM, J.D. 1985. Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water. U.S. Geological Survey Water-Supply Paper 2254. 263 p.

[15] MARTINS, A. M.; MANSUR, K. L.; ERTHAL, F.L.C.; MAURÍCIO, R.C.; PEREIRA FILHO, J.C.; CAETANO, L.C. 2002. Águas Minerais do Estado do Rio de Janeiro. Departamento de Recursos Minerais DRM-RJ.

[16] MUELLER, D. K. & HELSEL, D.R.. 1996. Nutrients in the Nation's Waters – Too much of a good thing? – U.S. Geological Survey Circular 1136. Documento disponível em <http://water.usgs.gov/nawqa/circ-1136/circ-1136main.htm>.

[17] QUEIROZ, E. T. 2004. Diagnóstico das Águas Minerais e Potáveis de Mesa do Brasil. XIII Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas. Cuiabá, MT.

[18] SÃO PAULO (Estado) - Resolução SS-250, de 15-08-95, da Secretaria da Saúde. Define teores de concentração do íon fluoreto nas águas para consumo humano, fornecidas por sistemas públicos de abastecimento.

[19] SCHRAUZER, G.N. 2002. Lithium: Occurrence, Dietary Intakes, Nutritional Essentiality. Journal of the American College of Nutrition, Vol. 21, No. 1, 14-21 (2002). <http://www.jacn.org/cgi/content/full/21/1/14>

- [20] SZIKSAY, M. 1993. Geoquímica das Águas. Boletim IG-USP. Série Didática n. 5. 165 p.
- [21] US ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – USEPA. 2006. Radon in drinking water. www.epa.gov/iaq/radon/rnwater.html. Acesso realizado em maio/2006.
- [22] US ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – USEPA. 2006. Fluorine (soluble fluoride). <http://www.epa.gov/iris/subst/0053.htm>. Acesso realizado em maio/2006.
- [23] US ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – USEPA. 2004. Preliminary Remediation Goals (PRGs) - Superfund - Region 9 – EPA. <http://www.epa.gov/region09/waste/sfund/prg/>
- [24] VROM 2000. Annexes Circular on target values and intervention values for soil remediation. http://www2.vrom.nl/Docs/internationaal/annexS_I2000.pdf