

CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS E FÍSICO-QUÍMICAS DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO

José Marcus Godoy¹

Resumo - Cerca de 120 amostras de água subterrânea provenientes de diferentes municípios fluminenses foram analisadas. Além de sua composição química, foi determinada a concentração daqueles elementos traços cuja limitação está prevista na atual legislação brasileira. Com base nos resultados obtidos, foi realizada uma análise de correlação entre os parâmetros analisados, bem como uma análise dos componentes principais. Os resultados mostraram que quatro componentes, relacionados com a presença de rochas calcárias, da água mar, de fluorita, bem como de óxidos de ferro e manganês, explicam cerca de 80% da variabilidade dos dados.

Palavras-chave - Elementos traço, águas subterrâneas, Estado do Rio de Janeiro

INTRODUÇÃO

Desde 1997, o Departamento de Química da PUC-Rio vem realizando a prestação de serviços analíticos visando a caracterização de águas minerais. De um total de 500 amostras já analisadas, cerca de 120 são provenientes do Estado do Rio de Janeiro. Nestas amostras, além da caracterização físico-química, foi realizada a determinação de cátions e ânions principais, bem como daqueles metais para os quais há uma limitação prevista na legislação brasileira^(1,2), como no Codex Alimentarius⁽³⁾.

O presente trabalho apresenta uma avaliação estatística destes resultados, procura, também, relacionar as características observadas com aquelas descritas para águas minerais do Estado do Rio de Janeiro⁽⁴⁾, atualmente comercializadas, existentes em

¹ Instituto de Radioproteção e Dosimetria, Comissão Nacional de Energia Nuclear, Caixa Postal 37750, Barra da Tijuca, Rio de Janeiro, RJ, CEP 22653-970. E-mail: jmgodoy@ird.gov.br
Departamento de Química, PUC-Rio, Rua Marquês de São Vicente 225, Gávea, Rio de Janeiro, RJ, CEP 22453-900.

regiões próximas àquelas das amostras analisadas e propõem áreas onde águas com dadas características químicas podem ser encontradas.

MATERIAIS E MÉTODOS

No que tange a amostragem, duas situações distintas ocorrem. Na primeira, a amostragem é realizada pelo requerente, normalmente, um geólogo especializado em águas minerais, seguindo metodologia própria, sendo, usualmente, utilizadas garrafas plásticas tipo PET, oriundas de alguma água mineral existente. Na segunda, é solicitado um kit de amostragem desenvolvido no departamento. Este kit possui 2 garrafas de polietileno de alta densidade, 100mL e 500 mL, um pequeno frasco contendo cerca de 5 mL de ácido nítrico sub-destilado, 3 frascos de vidros de 20 mL com 10 mL de uma mistura de tolueno e substâncias orgânicas fosforescentes, uma seringa plástica de 10 mL, sacos plásticos e instruções para amostragem. Os três frascos de vidro são utilizados na determinação da chamada “radioatividade na fonte”, empregando-se a metodologia descrita por Prichard e Gesell (1977)⁽⁵⁾. Os frascos de 100 mL e o de 500 mL são utilizados na amostragem da água propriamente dita, sendo a amostra no frasco maior acidificada com os 5 mL de ácido nítrico.

A amostra não acidificada é utilizada na determinação de pH, condutividade, alcalinidade, cor, turbidez e fluoreto, sendo nestas determinações empregados os métodos descritos nas respectivas normas ABNT. Na amostra acidificada são analisados os metais, de um modo geral, bem como sulfato, óxido de silício e fosfato. É utilizado, nestas determinações, um espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) Perkin-Elmer ELAN 5000. A qualidade da determinação de metais em água é aferida, periodicamente, através de exercícios inter-laboratoriais, promovidos pela National Association of Testing Authorities (Austrália), da análise sistemática de amostra de controle e comparação de resultados obtidos com outras técnicas analíticas como ICP-AES.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A origem, por município, das amostras analisadas é apresentada na tabela 1. Na figura 1 é apresentada a divisão político-administrativa do Estado do Rio de Janeiro. Comparando ambas, é possível verificar que todas as regiões do Estado encontram-se representadas, à menos das regiões costeiras mais ao sul e ao norte do Estado. Regiões com tradição hidromineral, como Itaperuna, Carmo e Nova Friburgo, são aquelas que

aparecem com maior frequência na tabela 1. A mesma mostra o interesse crescente em área não exploradas como o Vale do Paraíba (Barra Mansa, Barra do Piraí e Resende).

Na tabela 2 são apresentados as médias aritmética e geométrica, desvio padrão da média e desvio geométrico, bem como os valores máximos e mínimos observados. Nos cálculos das médias e desvios, aqueles valores iguais ao limite de detecção de cada técnica foram considerados iguais à zero. Antimônio, cádmio e prata estiveram sempre abaixo do limite de detecção da técnica ($0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$) e, portanto, não aparecem na referida tabela. Como os dados ambientais seguem, a priori, uma distribuição log-normal, esta foi calculada, graficamente, onde em pelo menos 2/3 dos casos foram obtidos valores superiores ao limite de detecção da técnica empregada.

Seguindo uma preferência ditada pelo consumidor brasileiro de água mineral por águas de baixa mineralização⁽⁶⁾, apenas 7,9% das amostras analisadas apresentavam um resíduo calculado superior à 250 mg.L^{-1} , 16,5% de $100\text{-}250 \text{ mg.L}^{-1}$ e os demais 75,6% abaixo de 100 mg.L^{-1} . Tal fato também reflete a geologia do Estado do Rio de Janeiro, grande parte dominada pela presença de migmatitos, granitos e gnaisses⁽⁴⁾. As amostras de maior mineralização proviam da região costeira do estado, como Cabo Frio e Maricá, cuja composição química, com elevados teores de sódio, magnésio, cloreto e sulfato denotava uma intrusão de água do mar, ou da chamada Faixa Paraíba, situada no norte do estado, onde, tradicionalmente, são encontradas águas alcalino-terrosas de elevada mineralização.

Os resultados mostraram que a presença de fluoreto permite a exploração de águas minerais em quase todos os municípios estudados, a menos daqueles de Mangaratiba e Quissamã. Interessante, neste sentido, parece ser a região do Vale do Paraíba. Uma região populosa, de elevada produção industrial, com ocorrência de água mineral fluoretada em vários municípios como Barra Mansa, Barra do Piraí e Resende, mas sem tradição neste setor. Embora fosse reduzido número de amostras com teores de lítio acima de $0,01 \text{ mg.L}^{-1}$, é interessante notar que naqueles onde isto ocorreu foram aqueles com os teores de fluoreto mais elevados.

Apenas em um pequeno número de amostras foi feita a determinação de radônio na fonte (30). Foram encontrados teores que permitiam uma classificação como radioativa na fonte em amostras provenientes de locais nos quais, tradicionalmente, são encontradas tais águas, como Nova Friburgo, Teresópolis e Carmo, assim como em novas localidades tais como Levi Gasparian, Sapucaia e Duque de Caxias.

A tabela 3 apresenta as concentrações máximas permissíveis encontradas na legislação brasileira. A resolução MS 310/99 é específica para águas minerais, enquanto

a portaria MS 036/90 refere-se à água destinada ao abastecimento público. Do mesmo modo, o Codex Alimentarius destina-se à águas minerais engarrafadas. Entre as amostras analisadas (128), apenas 5 apresentavam teores de níquel, uma teor de manganês e uma outra de chumbo acima do permissíveis previstos na resolução MS 310/99. Dois dos casos relacionados ao níquel, por apresentarem também teores elevados de ferro, denotam características de uma contaminação devido à tubulação de poços. Tomando-se por base a legislação aplicável à água destinada ao abastecimento público, ferro parece ser o elemento mais crítico, com 20 violações, seguido do manganês, com 10 violações, e fluoreto com apenas duas. Dentre estas, duas, por apresentar valores elevados tanto de ferro e manganês, poderiam estar relacionadas com a presença de partículas em suspensão. Cabe também ressaltar que, a restrição quanto a presença de ferro ou manganês é mais devido à características organo-lépticas ou estéticas do que de saúde pública propriamente dita. Foi encontrado uma única amostra com teor de mercúrio, $2,2 \times 10^{-3}$ mg.L⁻¹, acima do permissível, qualquer que seja a regulamentação adotada.

A tabela 4 mostra os coeficientes de correlação de Pearson entre os parâmetros estudados. Os valores em itálico representam um grau de significância estatística de 95%. Metais como cobre, cromo, níquel e zinco não aparecem na tabela por não exibirem nenhuma correlação com os parâmetros estudados. A análise dos componentes principais foi realizada empregando apenas as variáveis independentes, também foram excluídos os metais já mencionados e as demais variáveis com mais de 1/3 dos valores abaixo do limite de detecção. Quatro componentes explicam 81,2% da variabilidade dos dados. O primeiro com 30,2%, que congrega, principalmente, sulfato, cloreto, sódio, bromo, parece refletir a influência da água do mar. Óxido de silício e potássio embora tenham sua principal origem relacionada com este componente, apresentam também certa correlação com outros vetores. O segundo componente, 23,8%, relacionada a presença dos metais alcalino-terrosos, assim como a alcalinidade, reflete, claramente, a fase de carbonatos. O terceiro vetor com 13,7%, no qual aparecem fluoreto, pH e, em alguma extensão, a sílica, não possui uma origem bem clara, mas talvez alguma fase contendo fluor. O quarto e último componente, com 13,5% da variabilidade dos dados, mostra a influência da presença de óxidos de ferro e manganês.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Ministério da Saúde, Agência Nacional de Vigilância Sanitária, Resolução 310/99.
2. Ministério da Saúde, Gabinete do Ministro, Portaria 036/99.

3. Organização Mundial da Saúde, Codex Alimentarius para Águas Minerais Naturais, 1996.
4. Martins, A.M., Maurício, R.C., Pereira Filho, J.C. e Caetano, L.C. – Águas Minerais do Estado do Rio de Janeiro – Departamento de Recursos Minerais, Niterói, RJ, 1987.
5. Prichard, H. and Gesell, T. – Rapid Measurements of Rn-222 Concentrations in Water with a Commercial Liquid Scintillation Counter – Health Physics 33, 577-581, 1977
6. Lancia, C.A., Caetano, L.C. e Aragão, J.M. – Água Mineral do Brasil: Retrato Histórico da Indústria Engarrafadora – Associação Brasileira das Indústrias de Água Mineral (ABINAM), 1996.

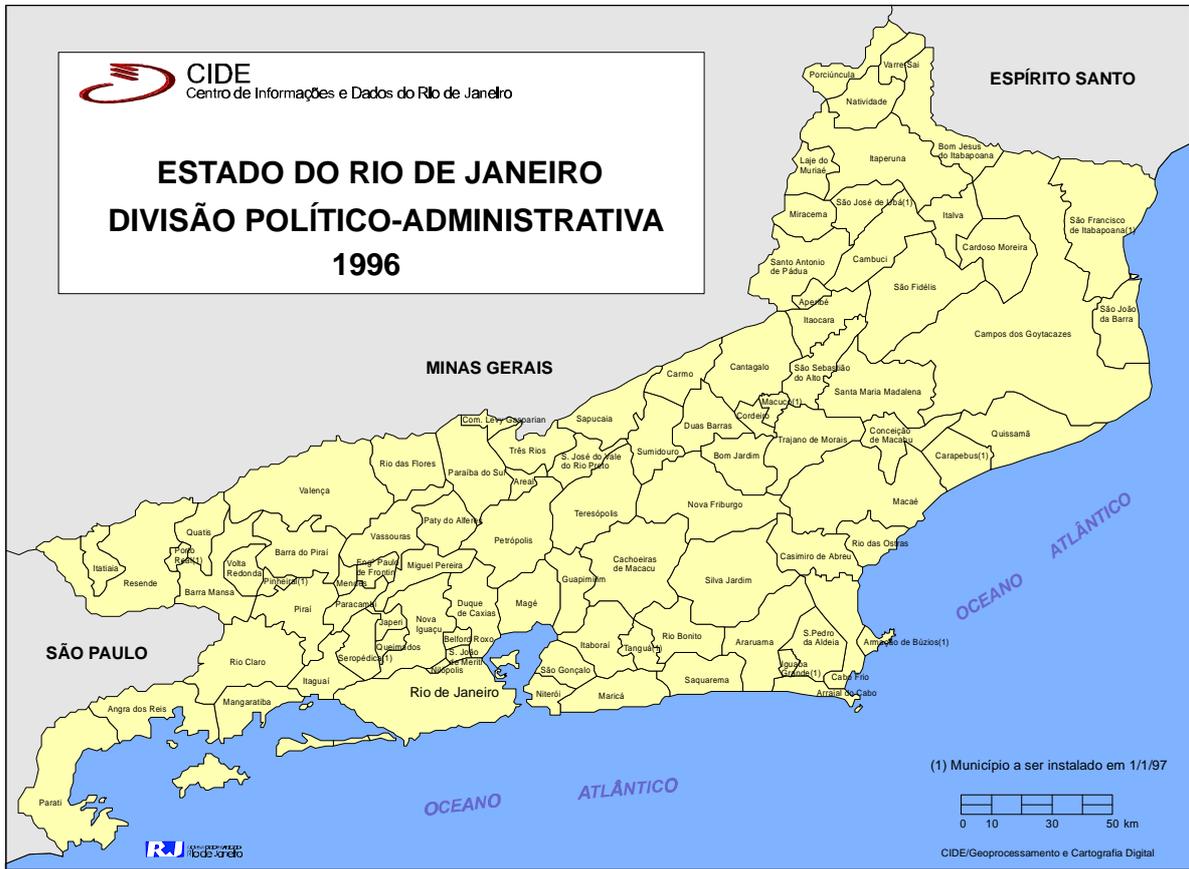


Figura 1 - Divisão político-administrativa do Estado do Rio de Janeiro

Tabela 1 - Relação de municípios e número de amostras analisadas.

Município	Número de Amostras
Areal	2
Barra do Pirai	4
Barra Mansa	4
Cabo Frio	5
Cachoeiras de Macacú	6
Carmo	8
Duque de Caxias	9
Guapimirim	1
Itaboraí	8
Itaguaí	1
Itaperuna	10
Levi Gasparian	2
Macaé	4
Magé	3
Mangaratiba	2
Maricá	2
Miguel Pereira	1
Miracema	2
Niterói	2
Nova Friburgo	9
Nova Iguaçu	2
Paraíba do Sul	2
Patí de Alferes	2
Paulo de Frontim	6
Petrópolis	2
Quissamã	5
Resende	1
Rio de Janeiro	3
Santa Maria Madalena	1
Santo Antônio de Pádua	3
Sapucaia	1
Silva Jardim	7
Teresópolis	2
Trajano de Moraes	2
Três Rios	3

Tabela 2 - Número de resultados acima do limite de detecção, Média aritmética, média geométrica, desvio padrão da média, desvio geométrico, valores máximos e mínimos observados (Valores expressos em mg.L⁻¹).

Parâmetro	N	Média	Média Geom.	Desvio Padrão	Desvio Geom.	Mínimo	Máximo
Condutividade (mhos.cm ⁻¹)	128	140	79	18	2,67	9,0	1079
Resíduo	128	98,7	63,9	11,5	2,28	16,0	693
pH	128	6,42	5,84	0,07	1,14	4,37	8,29
Alcalinidade	128	35,5	19,4	4,1	2,89	2,2	277
Cálcio	128	5,97	2,76	0,86	3,06	0,36	72,8
Magnésio	128	2,12	1,52	0,25	2,00	0,13	18,7
Dureza	128	23,6	12,1	3,1	3,08	1,7	253
Óxido de Silício	128	30,4	23,5	1,9	2,10	1,5	106
Sulfato	113	7,4	2,82	1,5	3,16	<0,1	105
Fosfato	62	0,10		0,01		<0,1	0,80
Cloreto	123	13,9	4,6	2,4	3,70	<0,1	180
Sódio	128	12,0	5,7	1,8	2,84	0,35	100
Potássio	128	2,18	1,6	0,15	1,83	0,18	8,0
Fluoreto	111	0,21	1,0	0,03	1,06	<0,02	2,5
Arsênio	9					<0,1x10 ⁻³	1,2x10 ⁻³
Bário	125	0,045	0,027	0,002	2,74	2,5 x10 ⁻³	0,35
Chumbo	62	0,39 x10 ⁻³		0,16 x10 ⁻³		<0,1x10 ⁻³	0,020
Cobre	110	3,5x10 ⁻³	1,4x10 ⁻³	0,1x10 ⁻³	2,34	<0,1x10 ⁻³	0,14
Cromo	93	0,6x10 ⁻³	2,5x10 ⁻³	0,1x10 ⁻³	1,52	<0,1x10 ⁻³	0,027
Ferro	125	0,211	0,036	0,005	6,74	<0,1x10 ⁻³	4,00
Manganês	115	0,092	6,4x10 ⁻³	0,005	6,44	<0,1x10 ⁻³	5,32
Mercúrio	3					<0,1x10 ⁻³	2,2x10 ⁻³
Níquel	107	6,0x10 ⁻³	1,4x10 ⁻³	0,3x10 ⁻³	2,52	<0,1x10 ⁻³	0,24
Selênio	76	0,17x10 ⁻³		0,05x10 ⁻³		<0,1x10 ⁻³	0,005
Zinco	105	0,070	3,8x10 ⁻³	0,003	6,08	<0,1x10 ⁻³	2,83
Lítio	59	1,9x10 ⁻³		0,4x10 ⁻³		<1x10 ⁻³	0,030
Bromo	120	0,075	0,024	0,001	4,31	<0,1x10 ⁻³	0,964
Iodo	51	2,3x10 ⁻³		0,6x10 ⁻³		<1x10 ⁻³	0,040

Tabela 3 - Limites máximos permissíveis encontrados na legislação brasileira^(1,2), bem como no Codex Alimentarius⁽³⁾. (Valores em mg.L⁻¹)

Elemento	Resolução MS 310/99	Portaria MS 36/90	Codex Alimentarius
Antimônio	0,005	NC	NC
Arsênio	0,05	0,05	0,05
Bário	1	1	1
Cádmio	0,003	0,005	0,01
Chumbo	0,01	0,05	0,05
Cloreto	NC	500	NC
Cobre	1	1	1
Cromo	0,05	0,05	0,05
Ferro	NC	0,3	NC
Fluoreto	NC	1,0	NC
Manganês	2	0,1	2
Mercúrio	0,001	0,001	0,001
Níquel	0,02	NC	NC
Prata	NC	0,05	NC
Selênio	0,05	0,01	0,01
Zinco	NC	5	5

NC = Não consta

Tabela 4 - Coeficientes de correlação de Pearson, valores em *itálico* significam 95% de grau de confiança

	Cond.	pH	Alcalin	Ca	Mg	SiO ₂	SO ₄	Cl	F	Na	K	Ba	Fe	Mn	Li	Br
Cond.	1,000	<i>0,340</i>	<i>0,822</i>	<i>0,510</i>	<i>0,654</i>	<i>0,676</i>	<i>0,872</i>	<i>0,906</i>	<i>0,540</i>	<i>0,924</i>	<i>0,663</i>	<i>0,561</i>	<i>0,315</i>	0,184	<i>0,394</i>	<i>0,922</i>
pH	<i>0,340</i>	1,000	<i>0,473</i>	<i>0,354</i>	<i>0,309</i>	<i>0,329</i>	<i>0,190</i>	<i>0,186</i>	<i>0,455</i>	<i>0,306</i>	<i>0,217</i>	0,166	0,155	0,056	0,159	0,167
Alcalin	<i>0,822</i>	<i>0,473</i>	1,000	<i>0,818</i>	<i>0,871</i>	<i>0,631</i>	<i>0,499</i>	<i>0,605</i>	<i>0,639</i>	<i>0,679</i>	<i>0,458</i>	<i>0,619</i>	<i>0,266</i>	<i>0,219</i>	<i>0,513</i>	<i>0,611</i>
Ca	<i>0,510</i>	<i>0,354</i>	<i>0,818</i>	1,000	<i>0,873</i>	<i>0,392</i>	<i>0,172</i>	<i>0,330</i>	<i>0,395</i>	<i>0,261</i>	<i>0,204</i>	<i>0,733</i>	0,075	<i>0,244</i>	<i>0,450</i>	<i>0,296</i>
Mg	<i>0,654</i>	<i>0,309</i>	<i>0,871</i>	<i>0,873</i>	1,000	<i>0,583</i>	<i>0,335</i>	<i>0,467</i>	<i>0,360</i>	<i>0,441</i>	<i>0,284</i>	<i>0,634</i>	0,163	<i>0,216</i>	<i>0,420</i>	<i>0,476</i>
SiO ₂	<i>0,676</i>	<i>0,329</i>	<i>0,631</i>	<i>0,392</i>	<i>0,583</i>	1,000	<i>0,529</i>	<i>0,522</i>	<i>0,398</i>	<i>0,634</i>	<i>0,468</i>	<i>0,423</i>	<i>0,273</i>	0,002	<i>0,388</i>	<i>0,611</i>
SO ₄	<i>0,872</i>	<i>0,190</i>	<i>0,499</i>	<i>0,172</i>	<i>0,335</i>	<i>0,529</i>	1,000	<i>0,866</i>	<i>0,313</i>	<i>0,873</i>	<i>0,635</i>	<i>0,287</i>	<i>0,320</i>	0,030	0,188	<i>0,889</i>
Cl	<i>0,906</i>	<i>0,186</i>	<i>0,605</i>	<i>0,330</i>	<i>0,467</i>	<i>0,522</i>	<i>0,866</i>	1,000	<i>0,350</i>	<i>0,843</i>	<i>0,599</i>	<i>0,385</i>	<i>0,215</i>	0,140	0,182	<i>0,962</i>
F	<i>0,540</i>	<i>0,455</i>	<i>0,639</i>	<i>0,395</i>	<i>0,360</i>	<i>0,398</i>	<i>0,313</i>	<i>0,350</i>	1,000	<i>0,565</i>	<i>0,227</i>	<i>0,274</i>	0,181	0,034	<i>0,362</i>	<i>0,329</i>
Na	<i>0,924</i>	<i>0,306</i>	<i>0,679</i>	<i>0,261</i>	<i>0,441</i>	<i>0,634</i>	<i>0,873</i>	<i>0,843</i>	<i>0,565</i>	1,000	<i>0,603</i>	<i>0,351</i>	<i>0,340</i>	0,063	<i>0,327</i>	<i>0,872</i>
K	<i>0,663</i>	<i>0,217</i>	<i>0,458</i>	<i>0,204</i>	<i>0,284</i>	<i>0,468</i>	<i>0,635</i>	<i>0,599</i>	<i>0,227</i>	<i>0,603</i>	1,000	0,299	<i>0,355</i>	<i>0,373</i>	0,188	<i>0,630</i>
Ba	<i>0,561</i>	0,166	<i>0,619</i>	<i>0,733</i>	<i>0,634</i>	<i>0,423</i>	<i>0,287</i>	<i>0,385</i>	<i>0,274</i>	<i>0,351</i>	0,299	1,000	0,061	<i>0,284</i>	0,158	<i>0,412</i>
Fe	<i>0,315</i>	0,155	<i>0,266</i>	0,075	<i>0,163</i>	<i>0,273</i>	<i>0,320</i>	<i>0,215</i>	0,181	<i>0,340</i>	<i>0,355</i>	0,049	1,000	<i>0,724</i>	<i>0,354</i>	<i>0,233</i>
Mn	0,184	0,056	<i>0,219</i>	<i>0,244</i>	<i>0,216</i>	0,002	0,140	0,140	0,034	0,063	<i>0,373</i>	0,284	-0,021	1,000	<i>0,338</i>	0,132
Li	<i>0,394</i>	0,159	<i>0,513</i>	<i>0,450</i>	<i>0,420</i>	<i>0,388</i>	0,188	0,182	<i>0,362</i>	<i>0,872</i>	0,188	<i>0,412</i>	<i>0,354</i>	<i>0,338</i>	1,000	0,220
Br	<i>0,922</i>	0,167	<i>0,611</i>	<i>0,296</i>	<i>0,476</i>	<i>0,611</i>	<i>0,889</i>	<i>0,962</i>	<i>0,329</i>	<i>0,872</i>	<i>0,630</i>	<i>0,412</i>	<i>0,233</i>	0,132	0,220	1,000

Tabela 5 - Matriz Rotacionada, Análise de Componentes Principais, fatores de peso.

	Componentes			
	1	2	3	4
pH	$3,5 \times 10^{-3}$	0,163	0,817	0,101
Alcalinidade	0,395	0,748	0,470	$6,9 \times 10^{-2}$
Cálcio	0,121	0,935	0,243	$6,5 \times 10^{-2}$
Magnésio	0,244	0,900	0,171	$3,8 \times 10^{-2}$
Óxido de Si	0,577	0,303	0,323	$-3,5 \times 10^{-2}$
Sulfato	0,929	$9,8 \times 10^{-2}$	$3,4 \times 10^{-2}$	$-1,7 \times 10^{-2}$
Cloreto	0,908	0,276	$3,5 \times 10^{-2}$	$2,9 \times 10^{-2}$
Fluoreto	0,224	0,186	0,806	$-2,8 \times 10^{-2}$
Sódio	0,824	0,186	0,412	$-2,0 \times 10^{-2}$
Potássio	0,575	$7,5 \times 10^{-2}$	$3,5 \times 10^{-2}$	0,454
Bário	0,240	0,833	$5,6 \times 10^{-3}$	0,146
Ferro	$-2,6 \times 10^{-2}$	$-2,3 \times 10^{-2}$	0,119	0,895
Manganês	$2,8 \times 10^{-2}$	0,217	$-5,9 \times 10^{-2}$	0,913
Bromo	0,927	0,259	$1,2 \times 10^{-2}$	$2,5 \times 10^{-2}$