

DETERMINAÇÃO EM $\delta(D)$ E $\delta(^{18}O)$ EM ÁGUAS MINERAIS BRASILEIRAS

Jose Marcus Godoy^{1,2}, Maria Luiz D. P. Godoy¹

RESUMO

Foi realizada, pela técnica de “*Cavity Ring Down Spectrometry*” (CDRS) a determinação dos valores de $\delta(D)$ e $\delta(^{18}O)$ em setenta e cinco águas minerais brasileiras engarrafadas. Esta aplicação mostrou ser possível detectar a origem da água para, pelo menos, por estado dentro de uma mesma região geográfica. Linhas meteóricas nacional e regionais foram construídas, tendo sido observadas diferenças substanciais entre as regiões geográficas, em particular para a região central do país, com um coeficiente de inclinação de aproximadamente sete e sem excesso de deutério.

ABSTRACT

By the application of the Cavity Ring-Down Spectrometry (CRDS), it was carried out the determination of the $\delta(D)$ and $\delta(^{18}O)$ values in seventy five Brazilian bottled mineral water samples. This application has shown that it is possible to trace the origin of the water to at least the state level within Brazilian geographical regions. National and regional meteoric water trends were constructed with substantial differences between geographical regions, in particular for the central region of the country, with a slope coefficient of approximately seven and no deuterium excess.

Palavras-chave: Água mineral, isótopos estáveis, Brasil

¹ Instituto de Radioproteção e Dosimetria, Comissão Nacional de Energia Nuclear, Caixa Postal 37750, Barra da Tijuca, CEP 22643-970, Rio de Janeiro, RJ, Brazil, jmgodoy@ird.gov.br e malu@ird.gov.br

² Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rua Marquês de São Vicente 225, Gávea, CEP 22453-900, Rio de Janeiro, RJ, Brazil, jmgodoy@puc-rio.br

1-INTRODUÇÃO

A produção de água mineral brasileira atingiu 7,2 bilhões de litros por ano, de acordo com a Associação Brasileira da Indústria de Água Mineral (ABINAM). No entanto, por causa do tamanho do país (8,5 milhões de km²), a água mineral é localizada, com poucas marcas disponíveis a nível nacional. Grandes áreas metropolitanas, como Rio de Janeiro e São Paulo representam mercados importantes, onde várias marcas podem ser encontradas, muitas das quais são vendidos apenas sazonalmente. Durante o verão, as marcas relativamente desconhecidas muitas vezes aparecem no mercado, em particular, as que são vendidos em 20 litros garrafas retornáveis, causando preocupações sobre a sua origem. Além disso, algumas marcas internacionais também são encontradas no mercado brasileiro, no entanto, essas marcas costumam ter um preço significativamente mais elevado, o que poderia ser uma tentação para a produção de falsificações. Por outro lado, como os valores de $\delta(D)$ e $\delta(^{18}O)$ devem refletir a fonte de água (localização geográfica e altitude), estes isótopos representam uma ferramenta potencial para a detecção de fraudes relacionadas com a água mineral engarrafada (Bong et al, 2009; Bowen et al, 2005; Brencic e Vreca, 2006, Brencic e Vreca, 2010, Dotsika et al, 2010; Ingraham et al, 2004).

Godoy et al (2012) demonstraram que a incerteza combinada associada a determinação de $\delta(D)$ e $\delta(^{18}O)$ pela técnica de “*Cavity Ring Down Spectrometry*” (CRDS) é dominada pela reprodutibilidade do método, 0,1‰ e 0,5‰ para $\delta(^{18}O)$ e $\delta(D)$, respectivamente, sendo independente do valor de delta. No mesmo trabalho, é demonstrado que a exatidão alcançada é equivalente à alcançada pela Espectrometria de Massa de Razão Isotópica (IRMS).

O presente trabalho apresenta os valores obtidos $\delta(D)$ e $\delta(^{18}O)$ em águas minerais engarrafadas encontradas no mercado brasileiro e discute sua aplicabilidade como ferramenta na certificação de origem.

2-MATERIAIS E MÉTODOS

As abundâncias de isótopos estáveis são expressas em δ , como partes por mil (‰), onde:

$$\delta = \left(\frac{R_A}{R_S} - 1 \right) \times 1000 \quad (1)$$

R_A é a razão molar, na amostra, do isótopo raro em relação ao isótopo mais abundante, por exemplo, $D/{}^1H$ ou ${}^{18}O/{}^{16}O$, e R_S é a mesma razão numa amostra considerada padrão internacional. O padrão internacional para ambos, hidrogênio e oxigênio, é a “*Vienna Standard Mean Ocean Water*” (VSMOW).

A abundância de isótopos estáveis em amostras de água foi determinada em um analisador isotópico de água PICARRO modelo L1102-i (Picarro, Sunnyvale, CA, EUA), conforme descrito por Godoy et al (2012). As amostras de minerais de água engarrafadas foram adquiridas no mercado.

3-RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os valores de $\delta(D)$ e $\delta(^{18}O)$ para águas minerais brasileiras seguem uma relação linear, com uma inclinação similar aos valores reportados pela IAEA para quatro cidades brasileiras (IAEA, 2009) mas com um coeficiente linear inferior. Foi, também, possível construir a linha meteórica para as regiões com um maior número de amostras representadas (CO, NE e SE). Para as regiões SE e NE, as quais possuem um grande número de locais de amostragem perto da costa, as linhas meteóricas obtidas (Figs. 1a 1b) são similares à linha meteórica global ($\delta(D) = 8 \delta(^{18}O) + 10$). Entretanto, a linha meteórica para a região CO (Fig. 1c) difere bastante da linha global, talvez devido ao efeito continental.

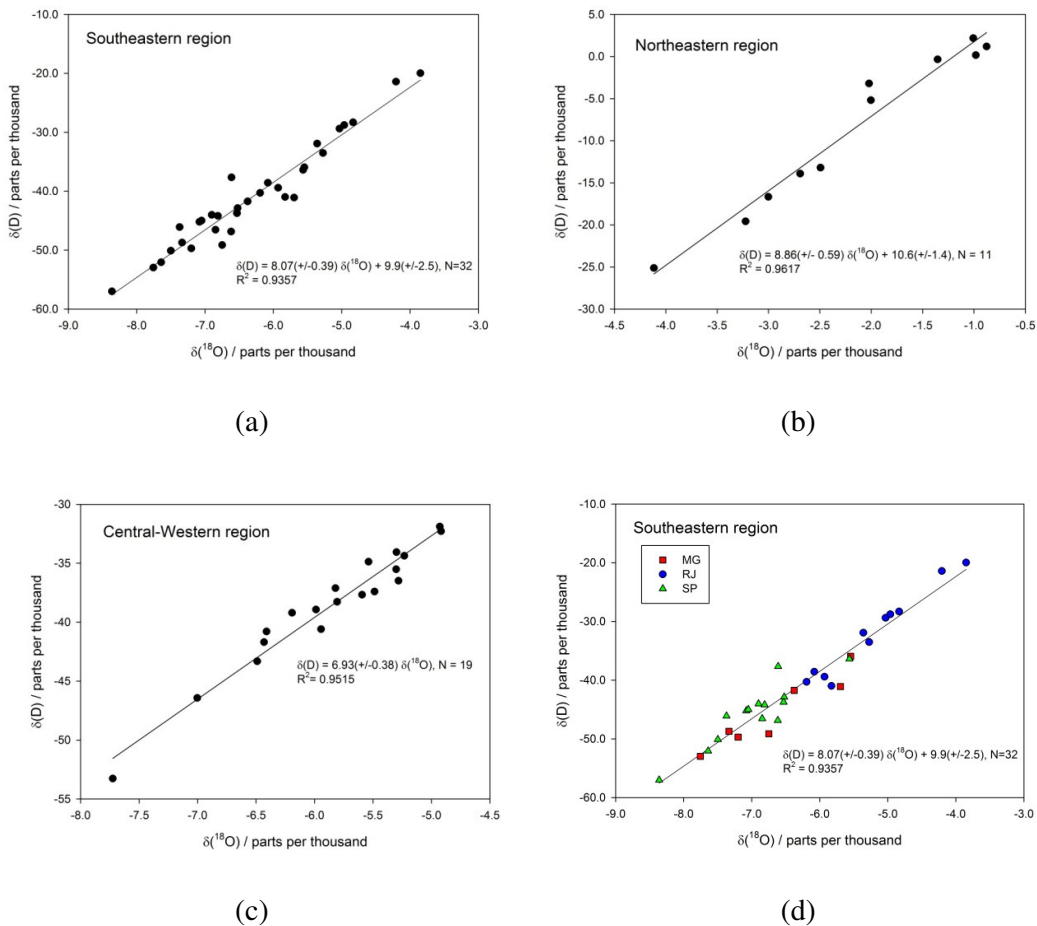


Figura 1: Linhas meteóricas regionais: (a) Sudoeste, (b) Nordeste, (c) Centro-Oeste e (d) Sudeste, dividida em nível de estados.

Para a região SE, a região com o maior consumo nacional de água mineral, a maioria das amostras oriundas do estado do Rio de Janeiro possuem uma assinatura isotópica que é distinta daquelas de seus estados vizinhos (MG e SP) (Fig. 1d). Em particular, as marcas mais caras, como São Lourenço e Minalba, possuem uma assinatura isotópica bem distinta, o que possibilita o uso dos valores de $\delta(D)$ e $\delta(^{18}O)$ em testes de autenticidade. Este tipo de aplicação também parece ser viável para as marcas produzidas na região NE, onde as águas minerais de cada estado possuem assinaturas isotópicas bem distintas entre si.

4-REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BONG, Y.-S.; Ryu, J.S.; Lee, K.S. (2009) Characterizing the origins of bottled water on South Korean market using chemical and isotopic composition. *Analytica Chimica Acta* 631, 189-195

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 Commun. Mass Spectrom.* 19, 3442-3450

BRENCIC, M.; Vreca, P. (2006) Identification of sources and production processes of bottled water by stable hydrogen and oxygen isotope ratios. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 20, 3205-3212

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. *J. Geochem. Exploration* 107, 391-399

DOTSIKA, E.; Poutoukis, D.; Raco, B.; Psomiadis, D. (2010) Stable isotope composition of Hellenic bottled waters. *J. Geochem. Exploration* 107, 299-304

INGRAHAM, N.L.; Matthews, R.A.; McFadyen, Franks, A.L. (2004) The use of stable isotopes to identify the hydrologic source of bottled water: Baxter, California. *Environmental & Engineering Geoscience* X(4), 361-365.

INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY (2009) *The Atlas of Isotope Hydrology – The Americas*, Vienna, Austria, Available at <http://www-naweb.iaea.org/napc/ih/index.html>

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, *J. Geochem. Explor.*, [10.1016/j.gexplo.2012.05.007](https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2012.05.007)