

## Avaliação da presença de elementos traçadores isotópicos para monitoramento de fontes hidrominerais

Ana P.M.G. BARANDAS<sup>1</sup>, Cabrini F. SOUZA<sup>1</sup>, Maria Alice I. DUARTE<sup>1</sup>

1 - CPRM – Serviço Geológico do Brasil – [ana.barandas@cprm.gov.br](mailto:ana.barandas@cprm.gov.br); [cabrini.souza@cprm.gov.br](mailto:cabrini.souza@cprm.gov.br); [maria.alice@cprm.gov.br](mailto:maria.alice@cprm.gov.br).

### Resumo

O uso de isótopos tem recentemente se intensificado como mais uma ferramenta para o monitoramento de águas subterrâneas com aplicações na determinação de fontes de contaminação, tempo de residência em aquíferos, misturas de águas naturais e denominação de origem de águas minerais através de assinatura isotópica. O Laboratório de Análises Minerais (LAMIN)/Serviço Geológico do Brasil (CPRM/SGB), na sua atribuição de analisar águas minerais para efeitos de sua classificação pelo Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM), determinou a composição de 26 metais em águas provenientes de fontes hidrominerais. Dentre os metais analisados estão vários elementos utilizados como traçadores isotópicos, por exemplo, o Sr. Este trabalho apresenta as composições máximas e mínimas de 26 elementos analisados em 127 amostras de águas minerais do estado do Rio de Janeiro, com o objetivo de avaliar a possibilidade de seu uso como traçadores isotópicos. Os metais foram analisados e quantificados por um espectrômetro de emissão atômica com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-OES).

**Palavras-chave:** ICP-OES, água mineral, isótopos, estrôncio, traçadores

### Abstract

Isotopes are nowadays widely used as new tools for monitoring groundwater to identify sources of contamination, residence time in aquifers, mixing of natural waters and the designation of origin of mineral waters through isotopic signature. LAMIN/CPRM/SGB, by designation of DNPM, analyzed and reported, for classification purposes, the composition of 26 metals in mineral waters. Among the metals whose were analyzed, there are elements that may eventually be used as isotope tracers like, for instance, Sr. This work presents the maximum and minimum concentration levels, for 26 elements analyzed in 127 samples of mineral waters, of the province of Rio de Janeiro with the purpose of evaluating their use as isotopic tracers. The metals were analyzed and quantified by ICP-OES.

**Keywords:** ICP-OES, mineral water, isotopes, strontium

### 1. Introdução

A água é essencial para a vida e a água mineral, em especial, além de ser naturalmente pura, pronta para consumo humano, sem tratamentos adicionais, é uma importante fonte de sais minerais e de elementos traços. Nos últimos 20 anos houve um aumento significativo no consumo de água mineral em todo o mundo. O consumo de garrafas de água mineral pela população mundial é muito maior do que o consumo de qualquer outro tipo de bebida. Em 2006, o mercado europeu (que corresponde somente a 52,9% do mercado mundial) consumiu 115 bilhões de litros de água mineral e estima-se que esse valor cresça para 174 bilhões de litros em 2011, sendo um aumento de 51%<sup>(1)</sup>.

Em função do alto valor comercial das águas minerais e de sua importância estratégica como recurso hídrico, tem havido considerável esforço da parte da comunidade



científica em desenvolver metodologias para monitorar a qualidade e a origem das mesmas. Vários fatores podem influenciar a qualidade dessas águas, tais como a vulnerabilidade do aquífero à poluição externa do ambiente, a taxa de infiltração de poluentes e as taxas de fluxo das águas subterrâneas<sup>(2)</sup>.

Águas minerais são naturalmente ricas em sais minerais, apresentando sempre conteúdos variáveis de Ca, Mg, Na, K e Sr em sua composição. Apresentam também elementos traços que podem ou não estar presentes. Usuda e colaboradores<sup>(3)</sup> sugerem que o grau de correlação entre os elementos Ca, Mg e Sr pode ser utilizado para avaliar a possibilidade de contaminação acidental em aquíferos.

Algumas dessas espécies químicas têm características tais que permitem que sejam usadas como traçadores para acompanhar os processos pelos quais a água subterrânea é submetida. Dentre estas, os traçadores isotópicos, que podem ser divididos em estáveis (D/H,  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ,  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ,  $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$  e  $^{34}\text{S}/^{36}\text{S}$ ) ou radiogênicos  $^{14}\text{C}$ ,  $^3\text{H}$ ,  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ,  $^3\text{H}-^3\text{H}$ ,  $^{32}\text{Si}$ ,  $^{36}\text{Cl}$ ,  $^{37}\text{Ar}$ ,  $^{81}\text{Kr}$  e  $^{85}\text{Kr}$ ,  $^{129}\text{I}$ ,  $^{238}\text{U}/^{234}\text{U}$ ,  $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$  e  $^{226}\text{Ra}/^{222}\text{Rn}$ .

Os isótopos estáveis da água são largamente utilizados para estimar a idade, verificar a estabilidade dos reservatórios de água mineral, verificar se há variações sazonais, definir o caminho da água subterrânea, verificar os processos de mistura entre aquíferos ou outros mecanismos que possam prejudicar a qualidade do reservatório, entre outros estudos<sup>(4-7)</sup>.

O Sr é um traçador isotópico que vem sendo amplamente utilizado por estar sempre presente em águas naturais em quantidades variáveis. Nos oceanos apresenta uma concentração média de  $7,7 \text{ mgL}^{-1}$ , Nos rios da Amazônia a concentração de Sr em solução situa-se entre  $4,3$  e  $39 \text{ } \mu\text{gL}^{-1}$ , A concentração de Sr em águas subterrâneas varia de  $6$  a  $980 \text{ } \mu\text{gL}^{-1}$  e a concentração relatada em águas pluviais varia de  $96$  a  $874 \text{ } \mu\text{gL}^{-1}$ . A variação da razão isotópica de Sr em águas subterrâneas é similar àquela de águas superficiais. Nas águas subterrâneas da Austrália foram encontradas valores da razão  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  variando entre  $0,70446$  e  $0,71176$ . Os valores da razão  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  das águas pluviais situam-se, aproximadamente, entre  $0,707$  e  $0,709$ , como exemplo, foram obtidos para a razão  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  de águas pluviais em Israel valores entre  $0,70792$  e  $0,70917$ <sup>(8,9)</sup>. Os métodos isotópicos, particularmente utilizando Sr, encontram recentemente aplicações no controle de origem geográfica de águas minerais. Uma investigação em larga escala determinou a assinatura isotópica de Sr em 650 diferentes águas minerais da Comunidade Européia<sup>(10)</sup>.

O objetivo deste trabalho é avaliar a composição das águas minerais do estado do Rio de Janeiro, analisadas no LAMIN/CPRM, e quantificar elementos traçadores isotópicos que possam ser eventualmente utilizados para o monitoramento de fontes hidrominerais e possivelmente atestar a sua origem.



## 2. Materiais e Métodos

As análises foram realizadas em um ICP-OES, modelo Optima 2100 DV acoplado a um amostrador automático modelo AS93Plus, ambos da PerkinElmer.

### 2.1. Reagentes, Materiais e Soluções

As soluções aquosas foram preparadas com água ultra pura. Os padrões de todos os 26 elementos analisados (As, Be, Cd, Pb, Co, Cu, Cr, Mo, Ni, Se, Ti, V, Zn ( $100 \text{ mgL}^{-1}$ ); Al, B, Ba, Ca, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Sn, Si e Sr ( $1000 \text{ mgL}^{-1}$ )) e o ácido nítrico (65%) foram adquiridos da Merck.

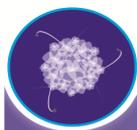
### 2.2. Metodologia de amostragem:

As amostragens foram efetuadas no período de dezembro/2008 a abril/2011 em 127 fontes hidrominerais situadas em todas as regiões do estado do Rio de Janeiro (metropolitana, médio Paraíba, noroeste Fluminense, norte Fluminense, baixada litorânea, serrana, Ilha Grande e centro-sul Fluminense). As amostras foram filtradas, acidificadas (1% v/v de ácido nítrico) e armazenadas em frascos de polipropileno de 50 mL. O transporte das amostras até o laboratório foi realizado em caixas de isopor devidamente refrigeradas e fechadas. As amostras foram armazenadas no laboratório em baixa temperatura ( $4^{\circ}\text{C}$ ) até o momento da análise no equipamento ICP-OES.

## 3. Resultados e Discussão dos Resultados

A seguir são apresentados resultados das análises de águas minerais do estado do Rio de Janeiro. A Tabela 1 apresenta os valores de concentração máximos e mínimos dos 26 elementos analisados.

Sr, Ba, Ca, Mg, Na e K estão presentes em 100% das águas minerais analisadas (num total de 127 amostras). As concentrações encontradas para todos os metais considerados tóxicos ao consumo humano ficaram abaixo do limite máximo permitido segundo a RDC 274<sup>(11)</sup> e a portaria 518<sup>(12)</sup>. A concentração de Sr em solução apresenta valores entre 5 e  $442 \text{ } \mu\text{gL}^{-1}$ , essas concentrações encontram-se dentro da faixa de valores utilizada por Bordalo e colaboradores ( $6 \text{ a } 980 \text{ } \mu\text{gL}^{-1}$ ) para estudos de razões isotópicas de águas subterrâneas.



**Tabela 1.** Concentração máxima e mínima dos elementos presentes nas 127 águas minerais analisadas no LAMIN.

| Metais | Concentração mínima (mgL <sup>-1</sup> ) | Concentração máxima (mgL <sup>-1</sup> ) | Frequência em 127 amostras (%) | Metais | Concentração mínima (mgL <sup>-1</sup> ) | Concentração máxima (mgL <sup>-1</sup> ) | Frequência em 127 amostras (%) |
|--------|--|--|--------------------------------|--------|--|--|--------------------------------|
| Al     | <0,003                                   | 0,110                                    | 71                             | Fe     | <0,002                                   | 10,320                                   | 72                             |
| As     | <0,002                                   | 0,006                                    | 21                             | Li     | <0,001                                   | 0,021                                    | 76                             |
| Ba     | 0,002                                    | 0,219                                    | 71                             | Mg     | 0,078                                    | 12,345                                   | 100                            |
| Be     | <0,001                                   | 0,002                                    | 1                              | Mn     | <0,007                                   | 0,417                                    | 56                             |
| B      | <0,007                                   | 0,125                                    | 25                             | Mo     | <0,007                                   | 0,010                                    | 25                             |
| Cd     | <0,002                                   | 0,001                                    | 11                             | Ni     | <0,007                                   | 0,009                                    | 66                             |
| Ca     | 0,336                                    | 53,000                                   | 100                            | Se     | <0,002                                   | 0,009                                    | 71                             |
| Pb     | <0,002                                   | 0,009                                    | 65                             | Si     | 3,084                                    | 59,090                                   | 76                             |
| Co     | <0,003                                   | 0,015                                    | 23                             | Ti     | <0,005                                   | 0,006                                    | 4                              |
| Cu     | <0,002                                   | 0,012                                    | 25                             | Va     | <0,030                                   | <0,030                                   | 46                             |
| Cr     | <0,003                                   | 0,009                                    | 29                             | Zn     | <0,020                                   | 0,201                                    | 87                             |
| Sn     | <0,010                                   | 0,049                                    | 64                             | Na     | 0,951                                    | 71,530                                   | 100                            |
| Sr     | 0,005                                    | 0,442                                    | 100                            | K      | 0,346                                    | 7,632                                    | 100                            |

#### 4. Conclusões

Os resultados confirmam que o elemento Sr está presente em 100% das amostras analisadas em concentrações tais que permitem seu uso para obtenção de razões isotópicas para fins de monitoramento, determinação de origem e controle de possíveis fontes de contaminação das águas minerais.

#### Bibliografia

1. Birke, M. e colaboradores. *Journal of Geochemical Exploration*, v.107, p.217, 2010.
2. Li, X.; Liu, C.; Harue, M.; Li, S.; Liu X. *Applied Geochemistry*, v.25, p.1924, 2010.
3. Usuda K. e colaboradores. *Biological Trace Element Research*, v.112, p.77, 2006.
4. Santos, R.V. *Identidade Digital das Águas Minerais Através de Análises de Isótopos – Anais do 17º Congresso Bras. Ind. de Águas Minerais*, Foz do Iguaçu – 8 a 10/10, 2008
5. Gastmans, D. *Hidrogeologia e Hidroquímica do Sistema Aquífero Guarani na Porção Ocidental da Bacia Sedimentar do Paraná*. 2007. (Doutorado). Instituto de Geociências e Ciências Exatas - Campus de Rio Claro, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro.
6. Teles, D.R.S.; Azevedo, A.E.G.; Santos, C.P.L. *Rev. Bras. de Geofísica*, v.28(2), p.291, 2010.
7. Pereira, L. e colaboradores. *Revista de Águas Subterrâneas*, v.18, p.103, janeiro/2004.
8. Aberg, G.; Jacks, G.; Hamilton, J. *Journal of Hydrology*, v.109, p.65, 1989.
9. Bordalo, A.O.; Moura, C.A.V.; Scheller, T. *Química Nova*, v.30, p. 821, 2007.
10. Susanne, V. e colaboradores. *Food Chemistry*, v.118, p.933, 2010.
11. BRASIL. Ministério da Saúde. RDC N.º. 274, de 22 de Setembro de 2005. Regulamento Técnico para Águas Envasadas e Gelo. Diário Oficial da República Federativa do Brasil. Brasília, 23 de set. de 2004.
12. BRASIL. Ministério da Saúde. PORTARIA N.º 518/GM de 25 de março de 2004. Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências. Diário Oficial da República Federativa do Brasil. Brasília, 26 de mar. de 2004.