



**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:

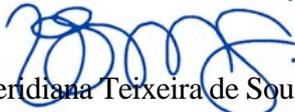
ADRIANA OLIVEIRA BORDALO

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.

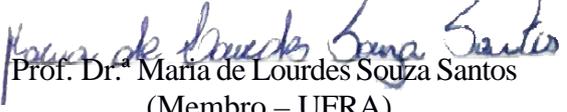
Data de Aprovação: 15 / 12 / 2020

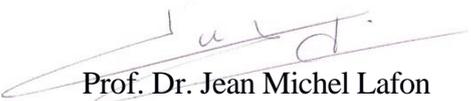
Banca Examinadora:


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 Nélio*.

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 ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 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 Sr²⁺ (2.76 $\mu\text{g L}^{-1}$). 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.



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.

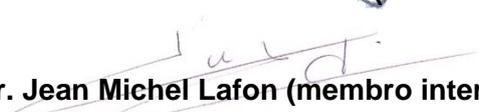
Belém, 15 de dezembro de 2020.


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)**