UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JULIO DE MESQUITA FILHO"
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS E CIÊNCIAS EXATAS

Trabalho de Conclusão de Curso

Curso de Graduação em Geologia

IDENTIFICAÇÃO DE ORIGEM E ADULTERAÇÃO DE ÁGUAS MINERAIS ENGARRAFADAS UTILIZANDO ISÓTOPOS ESTÁVEIS DE H E O

Plínio Francisco Domingues de Oliveira

Prof. Dr. Didier Gastmans

Rio Claro (SP)
2023

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
Instituto De Geociências e Ciências Exatas
Câmpus de Rio Claro

PLÍNIO FRANCISCO DOMINGUES DE OLIVEIRA

IDENTIFICAÇÃO DE ORIGEM E ADULTERAÇÃO DE ÁGUAS MINERAIS ENGARRAFADAS UTILIZANDO ISÓTOPOS ESTÁVEIS DE H E O

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto de Geociência s e Ciências Exatas - Câmpus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, para obtenção do grau de Geólogo.

Rio Claro – SP
2023

O48i

Oliveira,, Plinio Francisco Domingues de
Identificação de origem e adulteração de águas minerais engarrafadas utilizando isótopos estáveis de H e O / Plinio Francisco Domingues de Oliveira,. -- Rio Claro, 2023
59 p. : il., tabs., mapas

Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado - Geologia) - Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro
Orientador: Didier Gastmans

1. Água engarrafada. 2. Isótopos. 3. Hidrogênio. 4. Oxigênio. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Dados fornecidos pelo autor(a).

PLÍNIO FRANCISCO DOMINGUES DE OLIVEIRA

IDENTIFICAÇÃO DE ORIGEM E ADULTERAÇÃO DE ÁGUAS MINERAIS ENGARRAFADAS UTILIZANDO ISÓTOPOS ESTÁVEIS DE H E O

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas -Campus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, para obtenção do grau de Geólogo.

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Didier Gastmans (Orientador)

Ma. Marcela Aragão de Carvalho Ramos

Ma. Natália de Souza Arruda

Rio Claro, 26 de junho de 2023.

Assinatura do (a) aluno (a)

assinatura do (a) orientador (a)

AGRADECIMENTOS

Gostaria de expressar meus sinceros agradecimentos por todo apoio e suporte recebidos durante a minha jornada nessa etapa vivida na faculdade. Primeiramente, sou imensamente grato a Deus por me guiar e iluminar meu caminho ao longo dessa trajetória.

À minha família, meus pais e avós (um beijo, vó Ivellim, a senhora estará sempre comigo no meu coração), são minha base sólida e fonte inesgotável de amor e incent ivo. Seu apoio incondicional foi fundamental para eu enfrentar os desafios e alcançar essa conquista. Sempre acreditaram em mim e me deram todo o apoio necessário em todos esses anos, nunca vou conseguir expressão a gratidão e sorte que eu tenho por ter a melhor família do mundo comigo na minha vida.

Aos amigos de sala (Toblijosh), que compartilharam comigo momentos de aprendizado e crescimento, agradeço por essa troca enriquecedora de experiências. Ao time de futebol de campo que me acolheu e me fez ter grandes momentos de felicidade, inclusive ganhar o Interunesp.

À República Mansão, onde vivi durante quatro anos, quero expressar minha gratidão por toda a vivência e amizades incríveis que construí ao longo desse tempo. Cada memória e momento compartilhado serão para sempre especiais em minha vida. À República Refúgio, que me acolheu nos últimos anos, sou grato pela convivê ncia divertida e excelente, além das amizades verdadeiras que levarei comigo para sempre. Cada um de vocês tem um lugar especial no meu coração.

Quero expressar minha gratidão ao meu amigo Rafael e ao Renato pelo apoio, parceria e convivência incríveis que temos e à empresa Suporte por nos acolher e acreditar em nosso trabalho. Por último, mas, definitivamente, não menos importante, gostaria de agradecer ao meu orientador Didier Gastmans. Sua orientação, paciência (!!!) e dedicação foram essenciais para o sucesso deste trabalho. Sua crença na minha ideia e o suporte constante que me ofereceu foram fundamentais para eu superar desafios e alcançar meus objetivos.

A todos mencionados acima e àqueles que de alguma forma contribuíram para minha jornada acadêmica, meu mais sincero obrigado. Vocês são parte fundamental do meu percurso e sou imensamente grato por ter cada um de vocês em minha vida.

Vai Corinthians.

RESUMO

Águas minerais engarrafadas que são adquiridas por extração de águas subterrâneas ou fontes naturais, geralmente, são consideradas livres de contaminação, ou seja, com uma qualidade boa para consumo. Entretanto, devido ao fato dos aquíferos poderem ser vulneráveis a fatores internos e externos, além da expansão do mercado de águas engarrafadas, existe a possibilidade de fraude ou manipulação do produto, muitas marcas desconhecidas entram no mercado e as preocupações surgem em relação à origem das águas engarrafadas. A garantia da procedência da fonte, por meio de métodos de análise, pode assegurar a qualidade do produto e fornecer informações valiosas tanto para os consumidores quanto para os produtores. Em estudos hidrogeológicos, os isótopos ambientais são utilizados para três propósitos principais: a) rastreamento de águas superficiais e subterrâneas; b) estudos de origem e recarga; c) determinação da idade da água nos aquíferos. As análises isotópicas combinadas com análises químicas têm sido utilizadas em pesquisas de diversos produtos alimentícios como uma ferramenta para identificar e autenticar sua origem geográfica, certificar a qualidade e garantir a segurança desses alimentos. As composições isotópicas de hidrogênio e oxigênio presentes nas águas engarrafadas refletem, em média, a composição isotópica da água da nascente, indicando que essas águas preservam informações sobre sua fonte original. A presente pesquisa possui relevância intrínseca devido ao potencial risco associado à adulteração de produtos, o que pode resultar em impactos negativos para o consumidor. Além disso, é crucial considerar a possibilidade de empregar uma ferramenta precisa e eficiente paraa caracterização e autenticação de águas engarrafadas. É válido ressaltar que, por meio dessa abordagem científica, é possível identificar eventuais resultados discrepantes em relação aos padrões estabelecidos, o que pode indicar a ocorrência de adulteração.

Palavras-chave: Água engarrafada; Isótopos; Hidrogênio; Oxigênio.

ABSTRACT

Bottled mineral waters acquired through extraction from underground sources or natural springs are generally considered free from contamination, meaning they have good quality for consumption. However, due to the vulnerability of aquifers to internal and external factors, as well as the expansion of the bottled water market, there is a possibilit y of fraud or product manipulation. Many unknown brands enter the market, raising concerns about the origin of bottled waters. Ensuring the source's authentic ity through analytical methods can guarantee the product's quality and provide valuable informat ion for both consumers and producers. In hydrogeological studies, environmental isotopes are used for three main purposes: a) tracing surface and groundwater; b) origin and recharge studies; c) determining water age in aquifers. Isotopic analyses combined with chemical analyses have been used in research on various food products as a tool to identify and authenticate their geographic origin, certify quality, and ensure food safety. The isotopic compositions of hydrogen and oxygen present in bottled waters reflect, on average, the isotopic composition of the spring water, indicating that these waters preserve information about their original source. This research is inherently relevant due to the potential risk associated with product adulteratio n, which can result in negative impacts on consumers. Moreover, it is crucial to consider the possibility of employing a precise and efficient tool for the characterization and authentication of bottled waters. It is worth noting that through this scientific approach, it is possible to identify any discrepancies in relation to established standards, which may indicate the occurrence of adulteration.

Keywords: Bottled water; Isotopes; Hydrogen; Oxygen.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 9
2. OBJETIVOS 12
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS 12
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 13
3.2 Definições da água mineral 13
3.3 Legislação sobre as águas 14
3.4 Questões relevantes à qualidade e requisitos de rotulagem da água mineral 17
3.5 O mercado das águas minerais engarrafadas 21
3.6 Isótopos ambientais (foco: H e O) 22
3.6.1 Fracionamento isotópico 25
3.6.2 Reta Meteórica Global 27
3.7 Aplicações de isótopos estáveis emestudos forenses 29
3.8 Investigação Forense: Foco em Água Mineral 29
3.9 Parâmetros físico-químicos e aspectos hidrogeoquímicos da água 31
4 ÁREA DE ESTUDO 33
5. MATERIAIS E MÉTODOS 40
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO 42
7. CONSIDERAÇÕES FINAIS 49
REFERÊNCIAS 51

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Exemplo de concentração isotópica usando ^{18}O 16

Figura 2 - Processo de fracionamento cinético esquematizado e, à medida que avança no continente, o aumento defracionamento de ^{2}He ^{18}O..... 18

Figura 3 - Relação meteórica de ^{18}O e ^{2}H na precipitação e variação na composição isotópica por regiões fisiográficas e climáticas..... 20

Figura 4 - Desenvolvimento de um mapa de localização das amostras coletadas no estado de São Paulo, identificando geograficamente as fontes das quais foram obtidas. Essa representação cartográfica proporciona uma visão espacial das amostras, permitindo a compreensão da distribuição geográfica e a caracterização das respectivas fontes 25

Figura 5 - Estado de São Paulo ilustrando os aquíferos sedimentares (em azul) e os fraturados (em verde) eo tomda coloração relacionado ao potencial produtivo destes…27

Figura 6 - Mapa que evidencia as principais unidades de aquífero do estado, proporcionando uma visualização clara e abrangente da distribuição dessas formações hidrogeológicas 28

Figura 7 - Localização geográfica das fontes de água e aquíferos estudados no contexto da pesquisa 29

Figura 8 - Gráfico de pH em relação às amostras coletadas 35

Figura 9 - Gráfico de CE em relação às amostras coletadas.....36

Figura 10 - Desvendando as assinaturas isotópicas: Análise comparativa dos Diagramas $\delta^{18}O$ (‰) x $\delta^{2}H$ (‰) das amostras de águas engarrafadas e suas fontes correspondentes (José Gregório e Ipiranga acima, Ycuara e São Bento abaixo) para avaliação do comportamento hidrológico. Correlacionando os dados com a reta RMG. ($\delta^{2}H = 8*\delta^{18}O+10$).....37

Figura 11 - Elucidando o comportamento das amostras de águas engarrafadas: Avaliação do Diagrama δ18O (‰) x δ2H (‰) de todas as amostras coletadas neste estudo, visando compreender seu padrão de variação. Estabelecendo a correlação desses dados com a reta RMG ($\delta^{2}H = 8*\delta^{18}O+10$) e a RMBR ($\delta^{2}H = 7.91(\pm0.15)\ \delta^{18}O+ 8.64(\pm0.85)$) para investigação 38

Figura 12 - Análise comparativa do Diagrama δ18O (‰) x δ2H (‰) envolvendo todas as amostras de águas engarrafadas coletadas no presente estudo, em conjunto com as amostras de Godoy et al. (2012). Investigação da relação desses dados com a reta RMG ($\delta^{2}H = 8*\delta^{18}O+10$) e a reta RMBR ($\delta^{2}H = 7.91(\pm0.15)\ \delta^{18}O+ 8.64(\pm0.85)$ 39

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Padrão e notação aplicados aos isótopos de H eO 17

Tabela 2 - Resultados apresentados após análises realizadas no CIE do câmpus da Unesp de Botucatu. Cada amostra com seu valor de condutividade elétrica (CE), pH, δ^2H e $\delta^{18}O$ calculado 34

1. INTRODUÇÃO

A água é o elemento que proporciona vitalidade, tanto para o próprio planeta quanto para todos os seres vivos, mas, de toda a água que circula no ciclo hidrológico, apenas 0,3% constituem água útil de fácil acesso disponível em rios, lagos e umidade atmosférica, já o outro montante de água doce existente, de difícil acesso, se encontra em aquíferos e em geleiras (BARROS & AMIM, 2008). O consumo de água, aliado à precária gestão ambiental e ao desperdício, tem levado à escassez desse bem.

As águas subterrâneas abrangem um número maior que 100 vezes a soma das reservas mundiais de águas superficiais, contudo, elas se renovam de maneira lenta, pela infiltração de águas da chuva pelas rochas e pelo solo (BORDALO, 2020). E, segundo Clarke & King (2005), essas águas são apontadas como fonte exclusiva de quase ¼ da população do planeta, mas o consumo é bem maior do que o tempo de reposição.

Clarke & King (2005) indicam que o Brasil é um país que acumula 13,7% da água doce mundial, contudo, Setti et al. (2000) salienta que esse recurso hídrico não é uniformeme nte disponibilizado, visto que a Bacia Amazônica armazena mais de 73% da água doce disponíve l no país. Entretanto, esse feito de obter a maior reserva global de água doce, atribui um posicionamento relevante no mercado mundial de água engarrafada.

Em relação às águas minerais e sua classificação, há a avaliação de critérios descritos no Código de Águas Minerais (1945) e que são utilizados na atualidade, além do mais, critérios sugeridos pelo DNPM são examinados para a proposta de lei do novo Código de Águas Minerais (GTCAM 2002) (BERTOLO, 2006). Segundo ainda o autor, é viável medir a vulnerabilidade natural e a contaminação das nascentes de água mineral, indicando alterações das propriedades químicas naturais em consequência das ações humanas.

A narrativa, segundo Silveira et al. (2013), é de que a água engarrafada se iniciou na cidade Évian-les-Bains, na França, onde uma empresa conseguiu transformar em um bem privado quando engarrafou água natural e vendeu. Rodwan Jr. (2017) evidencia que o consumo global de água engarrafada em 2017, segundo a consultoria internacional BMC (Beverage Marketing Corporation – indústria de bebidas), foi de 377 bilhões de litros, 8,1% maior que em 2016 (RODWAN JR., 2016).

A água natural é definida, conforme a RDC 274 da Anvisa de 2005 (BRASIL, 2005), como “aquela que se obtém diretamente por extração de águas subterrâneas ou de fontes naturais, caracterizada pelo conteúdo definido e constante de sais minerais, oligoelementos e outros constituintes”, considerando, para água mineral natural, as flutuações naturais, em níveis

inferiores aos mínimos estabelecidos pelo Código de Águas Minerais, Decreto-Lei nº7841 de 1945 (BRASIL, 1945).

De acordo com Bordalo (2020), as águas engarrafadas e comercializadas no Brasil não possuem tratamento que possa alterar suas propriedades originais, dessa forma, são coletadas e engarrafadas para serem comercializadas em sua forma natural. Teoricamente, são águas de boa qualidade e coletadas em locais sem contaminação e/ou poluição, mas, dependendo da vulnerabilidade do aquífero, estão sujeitas a esses fatores.

Hoje em dia, no país, dois programas de certificação de produto estão em funcionamento: Avaliação de Conformidade de Produto pela Portaria Inmetro n° 307/2014 e Programa de Qualidade de Águas e Bebidas Envasadas da NSF Internacional, realizam ensaios anuais e auditorias nacionais e internacionais para seguir a exigência das normas da Segurança de Alimentos e de Sistemas de Gestão da Qualidade (BORDALO, 2020). Nesse caso, a veracidade do local da fonte, através de métodos analíticos, pode trazer a garantia da qualidade da água, o que agrega tanto na eventualidade de uma falsificação, quanto na informação ao produtor/consumidor.

Os isótopos de H e O, desde 1970, estão sendo aplicados em estudos hidrogeológicos brasileiros de maneira frequentemente, por conta de serem ótimos traçadores, ao longo do ciclo hidrológico, das mudanças físicas sofridas pela água (GASTMANS et al., 2021). Segundo Jasechko (2019), o entendimento da movimentação da água subterrânea utilizando isótopos da água, possibilita a compreensão complementar de informações hidrogeológicas que podem ser medidas com base em observações físicas (geofísica, piezometria) ou de concentração de elementos dissolvidos na água.

Os isótopos estáveis de H e O constituem a molécula da água e, como as transformações de fase da água ocorrem com variações em suas abundâncias relativas e originam moléculas de águas distintas (isotopólogos), estão sendo aplicados para a compreensão da movimentação da água no ciclo hidrológico (CLARK & FRITZ, 1997). Além do mais, de acordo com Gastmans et al. (2021), a água possuir uma “assinatura isotópica” única ligada a processos de fracionamentos, dependentes da temperatura e consequente variações climáticas, consiste em uma importante conexão para o conhecimento dos processos de recarga.

O desenvolvimento desta pesquisa torna-se relevante devido à, possível, capacidade de identificar uma falsificação das águas minerais engarrafadas adulteradas e que possam afetar o consumidor. O problema pode ser ainda pior dependendo da época, segundo Godoy et al. (2012), no verão aparecem muitas marcas desconhecidas no mercado e que as águas

engarrafadas vendidas preocupam a respeito de sua origem, além de que, tem potencial de fraude já que mais marcas internacionais são vistas no mercado brasileiro.

Então, os valores dos isótopos estáveis de H e O podem indicar a fonte de água, ou seja, altitude e localização geográfica, servindo, dessa maneira, como ferramenta para identifica ção de fraudes. Substituir ilegalmente um produto ou ingrediente por outro, com o intuito de aumentar os lucros, denomina-se em "adulteração", motivada geralmente no giro do capital. E a biogeoquímica de isótopos estáveis, se tratando em diversos aspectos da segurança alimenta r, se tornou uma importante ferramenta a fim da determinação da autenticidade de alimentos e bebidas (SIMON et al., 2005).

As análises de isótopos de O e H em conjunto com análises químicas estão cada vez mais sendo úteis para pesquisas de diversos produtos alimentícios com o intuito de detectar e reconhecer a sua origem geográfica, confirmar a qualidade e constatar ou evitar fraudes, na intenção da segurança desses produtos (CRITTENDEN et al., 2007). Os valores de $\delta\ ^{2}H$ e $\delta^{18}O$ identificam o caminho e processo de misturas com diferentes aquíferos, proporcionando informações da evolução geoquímica dessas águas e processos de recarga (CLARK & FRITZ, 1997) e, em relação às águas engarrafadas, esses isótopos podem rastrear e apresentar geograficamente a fonte (GODOY et al., 2012). À vista disso, esta pesquisa coletou águas naturais engarrafadas de uma determinada marca disponível no mercado brasileiro e de diferentes municípios do estado de São Paulo, visando sua finalidade como uma verificação e comprovação de que não haja adulteração nessas águas.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Como dito anteriormente, os isótopos podem apontar a fonte e a localização geográfica da água. Por isso, o objetivo dessa pesquisa é analisar se é possível identificar algum tipo de adulteração em determinada amostra de água engarrafada para qualificá- la em relação a sua origem, ou seja, ter conhecimento se é autêntica ou adulterada, a partir da caracterização realizada através dos isótopos de H e O de amostras de águas engarrafadas comercializadas no estado de São Paulo.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Analisar e caracterizar as amostras de águas através dos parâmetros de temperatura, pH e condutividade elétrica;
- Avaliar o comportamento da composição isotópica de H e O;
- Comparação entre as informações obtidas através das análises do trabalho com as legislações nacionais existentes;
- Verificar se a composição isotópica de O e H pode ser empregada de modo a controlar a origem das águas engarrafadas.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Definições da água mineral

A água é essencial para praticamente todas as formas de vida, e os humanos a consomem de várias maneiras. A disponibilidade de água em regiões denominadas de aquíferos representa cerca de 1,6% da disponibilidade total de água no mundo. Além da disponibilidade, a qualidade é fundamental e igualmente vital para a humanidade, como o consumo individual diário, para utilização em processos industriais e agrícolas, e também para a manutenção da biodiversidade dos ecossistemas terrestres (ROSLING, 2014). Existe uma clara correlação entre o acesso à água potável, o PIB per capita de uma região e a qualidade de vida das pessoas que ali vivem, que tem aumentado constantemente ao longo da história (ZIMBRES, 2017).

Pela comprovada qualidade da água e pela característica de essencialidade que ela possui tendo em vista o funcionamento adequado e saudável de todo o organismo humano, é importante a prospecção desse recurso natural a fim de abastecer a população com águas purase claras e de boa qualidade. Entretanto, a expansão industrial, agropecuária e o aumento e concentração populacional têm gerado impactos ambientais intensos, constantes e generalizados, causando a destruição de mananciais e nascentes, o desmatamento de nascentes, o enchimento de manguezais, lagos e córregos e a poluição de rios e principais nascentes, incluindo águas subterrâneas.

Leonardi, Reydon; Romeo (2016), afirmam que no Brasil a preocupação com a gestão dos recursos hídricos nacionais se manifesta tanto no sentido de garantir o abastecimento interno quanto no sentido de criar uma importante fonte de divisas em países não muito distantes um jeito, o futuro, graças à exportação de água. A água das estações de mineração é comercializada e exportada há algum tempo, revelando um setor de negócios lucrativo e um mercado que o Brasil pode capitalizar com boas chances de sucesso.

A indústria da água mineral vem chamando a atenção de muitos devido às acaloradas discussões sobre como ela deve ser ofertada: pública ou privada. Há defensores de ambos os lados com os mais variados argumentos. Essa discussão é alimentada pela contradição em torno da indústria de água engarrafada. Ser um bem disponível em praticamente todas as residências dos países desenvolvidos por um preço bastante acessível e ser “limpo, barato e confiáve l” (WILK, 2016).

Brei (2018) estudou diferentes mercados e culturas e revelaram que o consumo da água engarrafada está associado ao significado destacado que a bebida assumiu nos hábitos destas sociedades. As águas minerais naturais, conforme Resolução do Conselho Colegiado

(RDC) nº. 54, de 15 de junho de 2000, da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), são obtidos diretamente de fontes naturais ou artificiais captadas, de origem subterrânea, caracterizados pelo teor definido e constante de sais minerais e pela presença de oligoelementos e outros constituintes.

Para que a água mineral não seja vetor de transmissão de doenças, a ANVISA estabeleceu condições higiênico-sanitárias e boas práticas de fabricação para estabelecimentos que industrializam água mineral natural, prescritas na RDC nº. 173 de setembro de 2006. A RDC nº 274 da ANVISA considera a necessidade de aprimoramento constante das ações de controle sanitário na área de alimentos, visando à proteção da saúde da população. A RDC n° 275 da ANVISA fixa as características microbiológicas das águas minerais como microrganismos indicadores pertencentes ao grupo doscoliformes totais, coliformes termotolerantes e clostrídios redutores de sulfito, enterococos e Pseudomonas aeruginosa. (BRASIL, 2015b).

A água influencia diretamente na qualidade de vida. No final do século XIX e início do século XX, a água tornou-se um importante requisito para a saúde pública, o que levou o Brasil a buscar a melhoria da qualidade da água, com a qual foi implantado um programa em 2002, criado a partir do Conselho Nacional de Saúde e Vigilância Ambiental, a Fundação Nacional de Saúde (FUNASA). A informação disponível nesta base de dados diz respeito aos aspectos físico-químicos, químicos e microbiológicos (BERNARDO, 2019).

3.2 Legislação sobre as águas

Segundo Antunes (2018), a competência legislativa sobre as águas é exercida privativamente pela União, conforme determina o artigo 22, IV da Constituição Federal, competência esta que deve ser entendida em conjunto com a competência federal para legislar sobre energia que está estabelecida na mesma norma constitucional.

O parágrafo único do artigo 22, abre a possibilidade de elaboração de lei complementar autorizando os Estados a legislar sobre as matérias específicas enumeradas no artigo 22. Assim, a Constituição Federal de 1988 é taxativa ao estabelecer: “Art. 22. Compete exclusivamente à União legislar sobre:

> (...): § IV - água, energia, informática, telecomunicações e radiodifusão. Parágrafo único. A legislação complementar poderá autorizar os Estados a legislar sobre assuntos particulares relacionados com as matérias enumeradas neste artigo. (BRASIL, 2015).

Destaca-se a extrema relevância da água para toda a população, e ao analisarmos em paralelo os dispositivos legais que a protegem, deparamo-nos com um paradoxo difícil de sustentar. Porém, como um bem natural de tamanha importância para o desenvolvime nto econômico e vital para todos os seres humanos, pode considerar uma legislação bem rara, assim se manifes ta o regime jurídico que a protege (ANTUNES, 2018).

A falta de atenção à proteção dos recursos hídricos sempre marcou a legislação brasileira. A primeira lei relevante sobre o tema foi o Decreto 24.643, de 10 de julho de 1934, incluído na Constituição Federal de 1934, promulgada durante o Estado Novo, ou ditadura de Vargas. Esse decreto instituiu o Código de Águas, regulamentando apenas o uso dos rios brasileiros, produção de energia hidráulica e o acesso público à água, esquecendo-se de questões fundamentais, como o abastecimento da população (MELLO, 2014).

No preâmbulo do Decreto 24.643/34, indica-se o caráter obsoleto e desestimulante do controle legal das águas:

> Considerando que o uso da água no Brasil tem sido regido até hoje por legislação obsoleta, em desacordo com as necessidades e interesses dos comunidade nacional; Considerando que é necessário alterar esta situação, dotando o país de legislação adequada que, de acordo com as tendências atuais, permita às autoridades públicas controlar e incent ivaro uso industrial da água; Considerando que, em particular, a energia requer medidas que facilitem e garantam o seu uso racional; (...) Decide promulgar o seguinte Código de Águas, cuja aplicação compete ao Ministério da Agricultura e que é assinado pelos Ministros de Estado (MEDAUAR, 2013. p. 293).

A sociedade está cada vez mais preocupada com as responsabilidades ambientais das atividades de mineração, e o potencial de impactos significativos é maior quando a mineração ocorre em áreas remotas, ambiental ou socialmente sensíveis. E tem-se observado um aumento da atividade mineradora em ecossistemas remotos e ricos em biodiversidade, devido à contínua demanda por minerais, diminuição dos recursos em áreas mais acessíveis, somada às mudanças tecnológicas e econômicas no setor de mineração do ICMM (BERNARDO, 2019).

A Direção Nacional de Produção Mineira (DNPM), autarquia vinculada ao Minist ério das Minas e Energia, é o órgão governamental responsável por gerir e fiscalizar o exercício das atividades mineiras em todo o território nacional, assegurando a realização do aproveitame nto dos recursos minerais de forma racional e controlada, o que se traduz em benefícios para a sociedade como um todo. No Brasil, o uso de água mineral ou potável depende de concessão

da União Federal, conforme legislação regida pelo Código de Águas e seus regulamentos (BRASIL, 2015).

O Decreto Lei 7.841 do Departamento Nacional de Produção Mineral, de 8 de agosto de 1945 – Código das Águas é composto por dez capítulos e trata de vários aspectos, desde a definição de água mineral até algumas disposições para as empresas que exploram e comercializam este produto.

O Capítulo I estabelece a diferença entre "água mineral", à qual se atribui uma ação medicinal, e "água potável de mesa". E criou a Comissão Permanente de Crenologia (CPC) subordinada ao Ministério de Minas e Energia, com o objetivo de zelar pelo cumprimento dessa lei. O Capítulo II estabelece os estudos a que a água deve ser submetida para verificação de sua qualidade. Nesse sentido, importantes avanços devem ser incorporados nos próximos anos. Nos capítulos III, IV e V, o decreto trata respectivamente das concessões de lavra, de determinado s critérios para empresas que exploram esses produtos e da 22ª fiscalização nesses estabelecimentos, que deve ser realizada pelas autoridades sanitárias federais, estaduais e municipais. Ministér io Departamental da Produção Mineral (DNPM).

A Portaria 231 do Departamento Nacional de Produção Mineral, de 31 de julho de 1998 considera, textualmente, que a maioria das fontes de água mineral está localizada próxima a centros urbanos, áreas industriais, atividades agrícolas, lixões e outros poluentes. Por isso, determina que empresas e concessionárias apresentem a área de proteção de suas nascentes e, para isso, exige que cada investigação seja realizada com base em estudos hidrogeológicos, físico-químicos e de uso do solo.

Portaria 470 do Ministério de Minas e Energia, de 24 de novembro de 1999 (BRASIL, 2015). Esta norma visa estabelecer o modelo de rotulagem das águas minerais e potáveis de mesa, colocando como obrigatórios alguns elementos, por exemplo, o nome e localização da fonte (município e estado), a classificação da água e a composição química dela em mg/L. Quanto à composição química, determina-se a obrigatoriedade de informar os oito elementos químicos predominantes na forma iônica (BERNARDO, 2019).

Além disso, é obrigatório determinar a validade em meses, destacando a data de engarrafamento por meio de impressão na embalagem, rótulo ou tampa. Também proíbe informações de natureza terapêutica susceptíveis a sobrevalorizar a água ou confundir o consumidor (MELLO, 2014). A Portaria 518 do Ministério da Saúde, de 25 de março de 2004 estabelece os procedimentos e responsabilidades pelo controle e monitoramento da qualidade da água destinada ao consumo humano e seu padrão de potabilidade. Em suas disposições preliminares (artigo 3º), especifica que não se aplica à água envasada, que será regida por

legislação específica. E no capítulo II acrescenta duas definições importantes, nomeadamente o controle da qualidade da água destinada ao consumo humano e também o conceito de monitorização da qualidade da água destinada ao consumo humano (BRASIL, 2015).

A RDC 274 – Resolução da Diretoria Colegiada da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), de 22 de setembro de 2005 (BRASIL, 2005a) é o regulamento técnico para água engarrafada e gelo. Essa resolução revoga a RDC 54 de 2000. Ela estabelece alguns requisitos para a água mineral, estabelecendo como parâmetros de qualidade os limites de concentração de substâncias orgânicas e inorgânicas, dentre as quais podemos citar o nitrato e o flúor, além de várias outras substâncias indicadoras de contaminação, como pesticidas e desinfetantes.

3.3 Questões relevantes à qualidade e requisitos de rotulagem da água mineral

Muitas famílias optam pela água engarrafada como alternativa à água potável, para garantir os micros e macronutrientes na alimentação diária, tão benéficos à saúde quando em concentrações adequadas. Os oligoelementos contidos nas águas minerais naturais e nas águas minerais e garantidos por legislação específica, levam em consideração que a água potável nãoé simplesmente um rio que corre pelas artérias e capilares. Parte dessa água participa da estrutura química dos compostos que formam as células, tecidos e órgãos dos organismos (SIZER, WHITNEY, 2013).

A RDC nº 274, de 22 de setembro de 2005 que aprovou o "REGULAMENTO TÉCNICO PARA ÁGUAS ENVASADAS E GELO", fixando a identidade e as características mínimas de qualidade a que devem obedecer a Água Mineral Natural, a Água Natural, a Água Adicionada de Sais envasadas e o Gelo para consumo humano, visa atender aos regulamentos técnicos da Agência Nacional da Vigilância Sanitária (ANVISA) quanto aos padrões de identidade e qualidade de alimentos que devem priorizar os parâmetros sanitários; com foco da ação na inspeção do processo de produção visando a qualidade do produto final, na avaliação de risco e na prevenção do dano à saúde da população (BRASIL, 2015).

A produção de água mineral no Brasil dispõe de aporte legal que vai além da rotulagem, boas práticas, comercialização, transporte e distribuição e outras que julgar necessárias; no entanto cabe aos órgãos competentes, estarem sempre vigilantes para monitorar o produto, a fim de oferecer a população um produto de qualidade dentro dos padrões higiênico-sanitário, de acordo com o que preconiza as legislações em vigor.

Segundo a ANVISA, rótulo é toda inscrição, legenda e imagem ou, toda matéria descritiva ou gráfica que esteja escrita, impressa, estampada, gravada ou colada sobre a embalagem do alimento. A rotulagem do alimento deve trazer informações obrigatórias em linguagem clara e objetiva, não induzindo o consumidor a erros e danos à sua saúde (GERMANO; GERMANO, 2019).

A água sempre foi um dos reguladores sociais mais importantes, desde os primórdios do tempo tanto as estruturas das sociedades camponesas bem como das comunidades aldeãs, onde as condições de vida estão intimamente ligadas ao solo; eram organizadas nas proximidade s dos recursos hídricos. Eram raros os casos em que todos os membros de uma comunid ade estivessem em um mesmo nível em relação à água – o acesso a esta quase sempre envolveu desigualdade. Isso faz compreender como os seres humanos se relacionam com a água e um com o outro devido ao uso do produto (VICTORINO, 2017).

As legislações que tratam quanto a descrição correta dos rótulos de Água Mineral Natural e Água Mineral a serem comercializadas no território nacional:

A Portaria nº470 de 1999 do Departamento Nacional de Produção Minas e Energia, DNPM-PE/1999) trata das características básicas do rótulo a ser utilizado no envasamento de água mineral e potável de mesa. De acordo com essa portaria foram avaliados os seguintes itens: Nome da fonte; local da fonte; município e Estado; Classificação da água; Composição química (mg/L); Características químicas e físicas; Volumes em litros e mililitros; Número e data da concessão de lavra; Número do processo seguido do nome "DNPM"; Nome da empresa; CNPJ; Validade; Expressão: "Indústria Brasileira"; Peso líquido e Legibilidade das informações. Os resultados da avaliação dos rótulos foram analisados e colocados em tabela, conforme os itens obrigatórios constantes na Portaria 470 de 1999. Para os resultados analisados, foi criado uma legenda: C – Conforme e NC – Não conforme, mediante a legislação acima citada, onde cada empresa foi nomeado por um código denúmeros arábicos sequenciais;

Na RDC 274/2005 da ANVISA (BRASIL, 2005), a qual trata do Regulamento Técnico de águas envasadas e gelo, foram avaliadas as expressões "Com gás" ou "Gaseificada artificialmente", além da expressão que atribua ao produto propriedades medicamentosas e ou terapêuticas.

Os rótulos foram avaliados mediante à Lei n° 10.674 da ANVISA quanto a expressão: "contém Glúten" ou "não contém Glúten", que determina a descrição obrigatória em produtos industrializados, como medida preventiva e de controle da doença celíaca;

Lei nº 8.078 de 1990 (BRASIL, 1990) para fixar normas gerais sobre o Serviço de Atendimento ao Consumidor – SAC por telefone, com vistas à observância dosdireitos básicos

do consumidor para obter informação adequada e clara para manter-se protegido contra práticas abusivas ou ilegais impostas no fornecimento desses serviços. No rótulo deve constar o número do SAC de forma clara e objetiva;

Portaria n°157/2002 do Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia – INMETRO determina a indicação quantitativa do conteúdo líquido dos produtos pré-medidos que devem constar na rotulagem da embalagem, ou no corpo dos produtos, na vista principa l, e deve ser de contrastante com o fundo onde estiver impressa, de modo a transmitir ao consumidor uma fácil, fiel e satisfatória informação da quantidade comercializada.

A Resolução n° 27 de 2010 dispõe sobre as categorias de alimentos e embalagens isentos e com obrigatoriedade de registro sanitário, informa que nos rótulos de embalagens de água mineral e mineral natural, sob o código "4200020", passam a ser isentos da obrigação de registro sanitário, ou seja, podem, optativamente, usá-lo na rotulagem de seu respectivo produto. (BRASIL, 2015). Essa informação é temerosa, porque, segundo a Portaria 2.914 da ANVISA, determina- se que sejam realizados procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, pois a ingestão de água imprópria para consumo humano pode representar risco à saúde humana.

O Brasil possui legislações que dão diretrizes para elaboração de rótulos e da rotulagem nutricional, para que contenham todas as informações essenciais. Essas legislações de rotulagem são baseadas em determinações do Codex Alimentarius, órgão internacional que estabelece normas sobre alimentos. De acordo com este órgão, as informações nutricionais dos alimentos devem ser apresentadas aos consumidores através das tabelas nutricionais, de forma quantitativa e através das informações nutricionais complementares, de forma qualitat iva (KIMBRELL, 2012).

O Codex Alimentarius preconiza que os rótulos devem: fornecer ao consumidor informações sobre o alimento, auxiliando na escolha; transmitir informações sobre o teor dos nutrientes; encorajar o consumo de alimentos que possam beneficiar a saúde; regulamentar a inclusão de informações nutricionais complementares e garantir que a rotulagem nutricio nal não apresente informações falsas, enganosas ou insignificantes (FAO, 2015).

A rotulagem nutricional frontal geralmente aparece em forma de advertência no painel principal da embalagem. Elas informam se o alimento apresenta alto teor de nutrientes como açúcares, gorduras e sódio. Esse tipo de informação tem se mostrado bastante eficaz no aumento do entendimento sobre o conteúdo nutricional dos alimentos, em reduzir a percepção de saudabilidade de alguns produtos pelos consumidores, e consequentemente a intenção de compra (BANDEIRA *et al*., 2021).

O movimento em busca de modelos alternativos de rotulagem para melhorar a efetividade das informações apresentadas aos consumidores não é apenas internacional, mas também nacional, e deu-se desde 2014 em função do aumento da prevalência de doenças crônicas não transmissíveis como obesidade, diabetes e hipertensão, além das evidências científicas que apontam que a tabela nutricional é de difícil visualização, compreensão e utilização para a maioria dos consumidores (BRASIL, 2015).

O rótulo representa o primeiro contato do consumidor com o produto que está sendo adquirido e deve possibilitar ao consumidor o direito do conhecimento sobre a composição e os ingredientes do produto que será consumido. No caso da água mineral engarrafada, no Brasil, o rótulo deve ser aprovado pelo Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM) e ainda seguir a Portaria n° 470 de 24 de novembro de 1999 do Ministério de Minas e Energia (SILVA; NASCIMENTO, 2017); a RDC n° 259 de 20 de setembro de 2002 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) (BRASIL, 2002); a RDC n° 274 de 22 de setembro de 2005 da ANVISA (BRASIL, 2005); e a Lei n° 10.674 de 16 de maio de 2003 (BRASIL, 2015).

Enquanto no Mercado Comum do Sul (Mercosul), bloco que o Brasil integra, juntamente com Argentina, Paraguai, Uruguai e Venezuela, a legislação a ser seguida é a GMC/ RES. N° 26/03, intitulada Regulamento Técnico Mercosul para Rotulagem de Alimento s Envasados (MERCOSUL, 2013). Este bloco apresenta a vantagem de os países associados diminuírem ou mesmo eliminarem barreiras tarifárias sobre o comércio de bens. O não atendimento das exigências legais aplicadas a rotulagem de um alimento pode acarretar barreiras comerciais para a exportação e comercialização de alimentos e, consequentemente impacto na economia dos países envolvidos, assim como, proporcionar problemas de saúde pública (PEYERL; MATOS, 2012).

Hager et al. (2002) cita que, de acordo com o art. 26 do Código de Águas Minerais, qualquer água subterrânea considerada potável e protegida da influência das águas superfic ia is pode ser engarrafada e/ou vendida desde que sejam obedecidos os preceitos da legislação em vigor. No trabalho desenvolvido por Correia *et al*. (2018), que avaliou o processo de extração de água mineral desde a extração até o ponto de consumo de marcas comercializadas em Maceió/AL, os autores encontraram 100% de conformidade neste quesito.

As águas minerais são classificadas no Brasil pelo DNPM de acordo com o elemento predominante, podendo ter classificação mista as que acusarem na sua composição mais de um elemento digno de nota. A Portaria n° 470 em seu artigo 20, assim como a GMC 26/03 em seu item 6.1.a, obrigam a presença desta informação nos rótulos de água mineral (RIBEIRO *et al*., 2012).

Em Conrado et al. (2017) identifica-se irregularidades em relação aos padrões estabelecidos em, aproximadamente, 8,3% das amostras brasileiras, por outro lado, todas as amostras analisadas do Mercosul estão de acordo com tais normas. Em relação à rotulagem dos minerais presentes em águas minerais nacionais e importadas, todas as amostras importadas estão em conformidade com a legislação aplicável, ao passo que as amostras de origem nacional apresentam apenas 17% de conformidade. (CONRADO et al., 2017).

Segundo aponta a Universidade da Água (2011), a concessão de lavra é consubstanciada em Portaria do Ministro das Minas e Energia e depende de prévio licenciamento ambienta l, emitido pelo órgão estadual competente. O Código de Mineração e a legislação correlata estabelecem uma série de obrigações ao titular da concessão (SANT´ANA *et al*., 2013).

Todas as amostras tanto brasileiras quanto do Mercosul apresentaram o nome daempresa com o registro em órgão competente, apresentando 100% de conformidade em relação às legislações (CONRADO et al., 2017). A ausência de CNPJ foi verificada por Silva e Nascimento (2017) em amostras de iogurte no mercado do Rio de Janeiro/RJ em 5% das amostras analisadas. Este é um dado relevante, uma vez que o CNPJ é necessário para que a pessoa jurídica tenha capacidade de fazer contratos e processar ou ser processado e também auxiliará caso seja necessário o rastreamento do produto.

3.4 O mercado das águas minerais engarrafadas

Segundo dados apurados dos Relatórios Anuais de Lavra (RAL), o crescimento na produção de água envasada em 2013 ficou em torno de 4,3%. A produção anual total declarada de 7,17 bilhões de litros corresponde, como no ano anterior, a apenas 40% do consumo estimado do país pela consultoria internacional BMC (*Beverage Marketing Corporation*), o que indica que a produção de água mineral brasileira está subdeclarada, considerando que as importações não são significativas. Segundo dados oficiais, 75% do volume envasado foi comercializado em garrafões retornáveis, 23% em garrafas plásticas, 1% em copos e o restante em outras embalagens.

Em 2013 os estados que mais se destacaram foram São Paulo com 19%; Pernambuco com 14%; Bahia com 8%; Rio de Janeiro com 7%; Ceará com 6%; Minas Gerais e Rio Grande do Sul com 5%. Para a fabricação de bebidas no ano de 2013, foram utilizados 3,88 bilhões delitros de água mineral onde se destacaram os Estados da Bahia com 30% da produção nacional, Pernambuco com 26%, Pará com 20%, Rio Grande do Sul e São Paulo, com 5% cada (BRASIL, 2015).

A água engarrafada encontra-se entre as três bebidas mais consumidas no mundo, após refrigerantes e leite, a qual superou o volume consumido de refrigerante em 2007. Nos últimos anos o consumo de águas minerais envasadas vem crescendo mundialmente mesmo em países onde a água de abastecimento público é considerada de excelente qualidade, e parte deste aumento se deve à dúvida do consumidor quanto a sua qualidade, por apresentar gosto e odor decorrentes ao seu tratamento (NUNES; FUZIHARA, 2012).

No cenário internacional, o Brasil se coloca atualmente como sexto maior produtor mundial de água mineral, apenas atrás de México, Estados Unidos, Itália, Alemanha e França. Em nível nacional, o volume de produção de água envasada cresceu a uma média anual de 15%, desde 1990 atingindo 6,9 bilhões de litros em 2012 (ASSIRATI, 2013).

Neste mesmo ano, o Brasil importou 1,4 milhões de litros de água engarrafada majoritariamente da Europa e exportou 297 mil litros principalmente para países da América do Sul e da Ásia. Hoje, no Brasil, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), principal instituição do Ministério da Saúde (MS), entre outras atribuições, é responsável pela fiscalização da produção e comercialização dos alimentos, incluindo a normatização para rotulagem dos alimentos (SILVA *et al*., 2012).

3.5 Isótopos ambientais (foco: H e O)

Isótopos são átomos de um mesmo elemento químico com igual número de prótons, porém com distintos número de nêutrons em seu núcleo, resultando em massas atômicas diferentes. São divididos em duas categorias: estáveis e os instáveis (ou radioativos). Esses últimos apresentam excesso de energia em seu núcleo, emitem partículas e se transformam em outros átomos, que podem ser estáveis ou não, em um processo denominado decaimento radioativo. Isótopos estáveis são caracterizados pela regra da simetria, que estabelece que em átomos de pequeno peso atômico a relação entre o número de prótons e nêutrons é próxima a 1, podendo chegar a 1,5 em átomos mais pesados (HOEFS 2019).

Os isótopos estáveis de O e H, por constituírem a molécula da água, vêm sendo amplamente utilizados para a compreensão da sua movimentação ao longo do ciclo hidrológico, pois durante as mudanças de fase da água ocorrem variações em suas abundâncias relativas, originando moléculas de água distintas, denominadas de isotopólogos (CLARK & FRITZ, 2017).

De acordo com Faure & Mensing (2005), Mazor (2004) e Gat (2010), o hidrogênio e o oxigênio participam majoritariamente dos processos biogeoquímicos e geoquímicos existentes

no planeta. O H (Z=1) possui dois isótopos estáveis: ^{1}H e ^{2}H (o deutério ou D), já o O (Z=8) possui três isótopos estáveis: ^{16}O, ^{17}O, e ^{18}O, sendo os mais abundantes: ^{1}H e ^{18}O e a diferença de massa do isótopo mais leve para o mais pesado é grande se comparado for (o ^{2}H é 99,8% mais pesado do que o ^{1}H, já no oxigênio a diferença do mais pesado para o mais leve é de 12,5%).

O hidrogênio possui uma particularidade enfatizada em sua geoquímica isotópica, por conta de estar presente em todos os ambientes terrestres, em variados estados de oxidação e, indireta ou diretamente, assume importante papel em diferentes processos geológicos naturais, além disso, a diferença de massa comparativa do H e D, é a maior em relação aos outros isótopos estáveis, em consequência disso, apresenta as maiores disparidades nas razões de isótopos estáveis (HOEFS, 2015). Ainda segundo o autor, o elemento mais abundante no planeta é o oxigênio e se expressa em compostos sólidos, gasosos e líquidos, apresentando-se, na maior parte, estável em grandes intervalos de temperatura.

Globalmente, a razão dos isótopos estáveis é expressa pela abundância do isótopo mais pesado dividido pela abundância do mais leve (na crosta terrestre), por exemplo, para o oxigênio a razão ^{18}O (0,204%)/^{16}O (99,796%) é, aproximadamente, 0,00204% (CLARK & FRITZ, 1997). É plausível as diferentes variedades de isótopos da molécula da água por conta da existência de dois isótopos estáveis de hidrogênio e três isótopos estáveis de oxigênio, variando desde a molécula mais leve ($^{1}H_2\,^{16}O$) com valor de massa 18 até a mais pesada ($^{2}H_2\,^{18}O$) com valor de massa 22 (GAT, 2010; FAURE & MENSING, 2005 e MAZOR, 2004).

Segundo O'Neil (2017) as trocas isotópicas entre a água subterrânea e os minerais são lentas em baixa temperatura o que retarda o equilíbrio químico e isotópico. Sendo assim, as águas subterrâneas com diferentes origens podem conservar sua composição isotópica primária podendo, dessa forma, revelar sua ou suas origens. O estudo desses isótopos permite levantar hipóteses a respeito do grau de evolução hidrológica do campo, da sua classificação hidroquímica e, principalmente, da classificação genética, ou seja, sua origem. A partir desses resultados, é possível determinar se o reservatório que armazena essa água tem ligação com outros reservatórios, aquíferos ou se sofre infiltração de água meteórica. Ao analisar os isótopos do oxigênio, hidrogênio, carbono e estrôncio e a salinidade.

O material de referência VSMOW, de acordo com Clark & Fritz (1997), é internacionalmente aceito por quase três décadas, a fim de analisar os isótopos ^{18}O e ^{2}H em águas e o entendimento da notação delta (δ) é de extrema importância para analisar os isótopos estáveis, contudo, é preciso saber o valor da razão isotópica (R) e da fração dos isótopos (F), sendo a equação:

$$R = {}^{P}F / {}^{L}F \qquad (1)$$

FONTE: Retirado de Bordalo (2020)

Em que R representa a razão dos isótopos (pesado/leve) e F representa a fração do isótopo leve (^{L}F) ou pesado (^{P}F), obtendo-se o R, é possível determinar o valor de (δ) delta, baseado nas equações:

$$\delta ‰ = [(Ramostra - Rpadrão) / Rpadrão] * 1000 \qquad (2)$$

ou

$$\delta ‰ = [(Ramostra / Rpadrão) - 1] * 1000 \qquad (3)$$

FONTE: Retirado de Bordalo (2020)

No mesmo instrumento, é expresso da seguinte forma, usando "^{18}O" como um exemplo (CLARK & FRITZ, 1997) (Figura 1):

Figura 1: Demonstração de uma concentraçãoisotópica usando ^{18}O como exemplo.

$$\delta^{18}O_{amostra} = \frac{\left(^{18}O/^{16}O\right)_{amostra} - \left(^{18}O/^{16}O\right)_{padrão}}{\left(^{18}O/^{16}O\right)_{padrão}} \qquad (1)$$

onde $\delta\,^{18}O_{amostra}$ é a concentração isotópica em partes por mil de ^{18}O na amostra

$\left(^{18}O/^{16}O\right)_{amostra}$ é a razão relativa entre ^{18}O e ^{16}O na amostra

$\left(^{18}O/^{16}O\right)_{padrão}$ é a razão relativa entre ^{18}O e ^{16}O no padrão internacional.

FONTE:Silveira & Junior (2002)

δ ‰ é a diferença entre a razão isotópica de um elemento em uma amostra qualquer e razão do mesmo elemento em um padrão internacional de referência, multiplicando o resultado por mil. Os padrões e notações que são aplicados aos isótopos de H e O estão presentes na tabela:

Tabela 1: Padrãoe notaçãoaplicados aos isótopos de H e O.

Elemento	Notação	Razão	Padrão	Tipo de padrão
Hidrogênio	δ D	D/H	VSMOW	Água do mar
Oxigênio	δ ^{18}O	$^{18}O/^{16}O$	VSMOW VPDB	Água do mar Calcita

FONTE:Bordalo (2020). Adaptado de Clark & Fritz (1997).

VSMOW - V Vienna Standard Mean Ocean Water; VPDB – Vienna Pee Dee Belemite

O uso de padrões diminui erros nos cálculos feitos em diferentes espectrômetros de massa, a composição de isótopos da água é expressa no padrão VSMOW em partes por mil (‰) (FAURE & MENSING, 2005). Os desvios são expressos como δ^2H para a razão D/H e $\delta^{18}O$ para a razão $^{18}O/^{16}O$ (MAZOR, 2004). O delta (δ) pode ser negativo, zero ou positivo. A razão isotópica do O na amostra é expressa em temos de empobrecimento ou enriquecimento do isótopo mais pesado ^{18}O em relação ao padrão VSMOW e água com menos ^2H que o padrão VSMOW, tem δ^2Hnegativo, já a com mais deutério, tem δ^2H positivo e a mesma coisa funciona para o $\delta^{18}O$, segundo, ainda, com os autores.

3.5.1 Fracionamento isotópico

O fracionamento isotópico representa o processo de separar duas fases de uma mesma substância de razões isotópicas diferentes ou mesmo separar duas substâncias e esse fracionamento pode associar-se ao efeito cinético ou termodinâmico (sem e com equilíb r io, respectivamente) (CLARK & FRITZ, 1997).

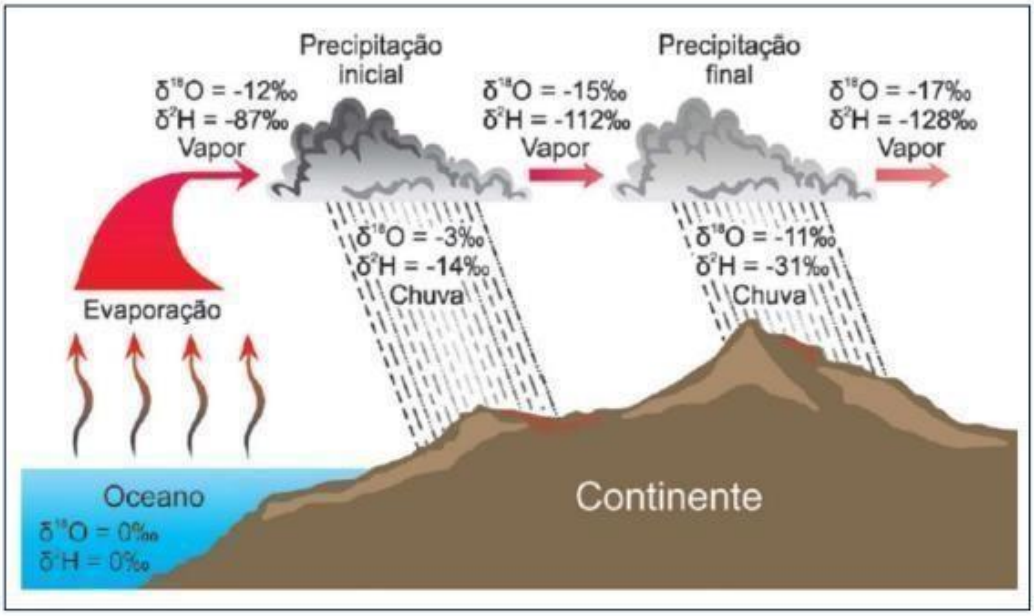
Os efeitos cinéticos (ou de não equilíbrio) são relativos a processos unidirecionais e incompletos que ocorrem devido às diferentes taxas de reação entre as moléculas, já os efeito s termodinâmicos, por exemplo, em termos ambientais podem ser relacionados à troca de CO_2 da atmosfera e HCO_3 dos oceanos e, de acordo com a temperatura, varia esse equilíbr io (MARTINELLI et al., 2009). E, aliás, processos diferentes podem ocasionar esses efeitos: reações biológicas, evaporação e difusão (CRISS, 1999).

As razões $^2H/H$ e $^{18}O/^{16}O$, quando a água, no estado líquido, está sob condições de temperatura e equilíbrio constante, submetida à mudança através da evaporação, são diferentes das razões da água líquida restante (FAURE & MENSING, 2005). Segundo Mazor (2004), esse fenômeno evidencia que o fracionamento de isótopos, como um processo físico cujas moléculas de água carregadas de energia passam da fase aquosa para vapor, ocorre no tempo da evaporação da água líquida para formar o vapor.

Faure & Mensing (2005) e Mazor (2004) relatam que, em consequência da variação na pressão de vapor, moléculas de água leves, isotopicamente, evaporam de forma mais eficiente do que em relação às pesadas, então, ocorre um fracionamento isotópico na evaporação parcial da água e o vapor é enriquecido em moléculas de água leve que refletem em valores negativos de δ^2H e de $\delta^{18}O$, já a fase da água remanescente fica enriquecida de isótopos pesados, dessa maneira, refletindo em valores de δ^2H e de $\delta^{18}O$ positivos. Ainda segundo os autores, as molécula s pesadas do vapor d'água condensam, preferencialmente, se comparadas forem com as leves, desse modo, durante a formação de nuvens, o vapor d'água é empobrecido de ^2H e ^{18}O no que diz respeito à água do mar e a precipitação (condensação líquida) que forma desse vapor é enriquecid a de ^2H e ^{18}O no que tange ao vapor residual da nuvem (empobrecido desses isótopos).

É possível caracterizar a mistura da água natural local com a salmoura de evaporação, devido aos valores positivos de ^2H e ^{18}O na água residual da evaporação (MAZOR, 2004). Esse processo de evaporação demonstra o fracionamento isotópico (Figura 2) e o ciclo hidrológico, no geral:

Figura 2: Processo de fracionamento cinético esquematizado e, à medida que avança no continente, o aumento de fracionamento de ^2H e ^{18}O.



FONTE: Bordalo (2020). BaseadoemHoefs (1997) e modificado de Barbosa etal. (2018).

3.5.2 Reta Meteórica Global

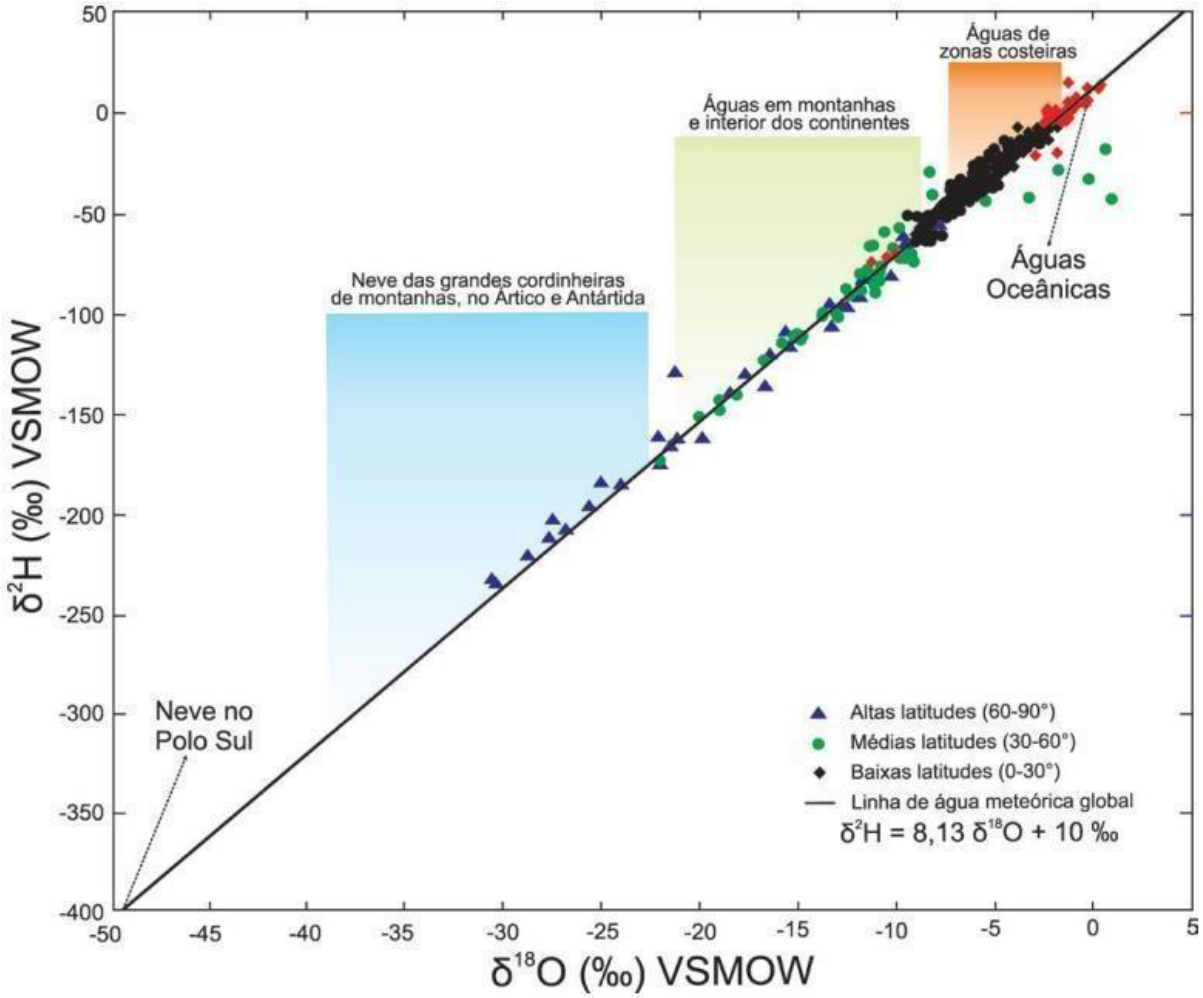
Craig (1961) definiu a Reta Meteórica Global (RMG, do inglês s *Global Meteoric Water Line* – GMWL) e sintetizou-a na equação: $\delta^2H = 8*\delta^{18}O+10$, esta que foi revisada por Rozanski et al. (1993) ($\delta^2H = 8,17*\delta^{18}O+11,27$). A RMG registra uma abundância de processos climáticos em diferentes regiões do planeta, servindo como parâmetro em estudos isotópicos em qualquer parte do globo terrestre e representa a relação média entre $\delta^{18}O$-δ^2H em escala global (GASTMANS et al., 2021).

Alterações nas relações de δ^2H-$\delta^{18}O$ são geradas por conta de fatores geográficos e climáticos locais, isso acarreta em diferentes tipos de fracionamento e produz retas com inclinações distintas, chamadas de Retas Meteóricas Locais (RML) (GASTMANS et al., 2021). Os desvios dessas retas acontecem através de processos cinéticos ou de equilíbrio, para determinada faixa de composição isotópica e temperatura (PUTMAN et al., 2019; MARCHINA et al., 2020).

Então, como é apresentado em Bowen (2010), visto que a maioria das águas potáveis são derivadas de águas subterrâneas recentemente recarregadas ou derivadas da precipitação, observou-se padrões espaciais relacionados aos isótopos estáveis de águas da torneira em uma determinada região geográfica com base nesse efeito da chuva. Antes que a água da chuva atinja o lençol freático, e mais tarde, no fluxo das águas subterrâneas na zona saturada, a composição da água muda devido ao fracionamento devido a processos evaporativos, utilização de plantas, mudanças climáticas e reações com solo/ro cha (SILVEIRA & JUNIOR, 2002). Nesses casos, dessa forma, a caracterização isotópica de insumos atmosféricos pode servir como base para a compreensão dos processos operacionais do subsolo.

Para ^{18}O e ^2H, estudos intensivos de precipitação em todo o mundo estabelece ram uma linha de água atmosférica onde as regiões mais frias são representadas pelas águas depletadas (Figura 3) e, para estudos locais, o mais adequado é usar a reta meteórica local (CLARK & FRITZ, 1997). Os fatores climáticos e recargas de aquífero ligadas a algum determinado época específica do ano tendem a um consequente deslocamento da composição isotópica das águas subterrâneas, seja ela mais enriquecida ou empobrec ida (GASTMANS et al., 2021).

Figura 3: Relação meteórica de ^{18}O e ^2H na precipitação e variação na composição isotópica por regiões fisiográficas e climáticas.



FONTE: Barbosa *et al*. (2018)

Outro parâmetro isotópico (de segunda ordem), além dos valores das razões isotópicas, nomeado de excesso de deutério (*d*-excess = $\delta^2H - 8*\delta^{18}O$, DANSGAARD, 1964) foi estabelecido para caracterizar os processos, observados nos desvios das RML's, de fracionamento cinético dos isótopos de H em relação aos de O (PUTMAN et al., 2019). A variação desse parâmetro está atrelada, geralmente, a processos de evaporação locais (<10‰) (DANSGAARD, 1964) a trocas isotópicas ao longo do transporte de vapor sobre os continente s (>10‰) (MERLIVAT & JOUZEL 1979) ou aos gradientes de temperatura nas regiões em que se encontra a proveniência do vapor (em sua maioria, oceânico) (GASTMANS et al., 2021).

Por conta disso, o excesso de deutério é o meio utilizado para interpretar estudos de águas subterrâneas/superficiais e processos de evaporação da chuva (MARCHINA et al., 2020) e esse parâmetro se associa à temperatura do ar e da superfície do oceano, à velocidade dos ventos e à umidade relativa do ar (MERLIVAT & JOUZEL 1979).

3.6 Aplicações de isótopos estáveis emestudos forenses

A utilização de isótopos estáveis como traçadores naturais de origem e processos nos mais variados setores vêm ganhando força nos últimos anos, com aplicações em campos tão distintos como a ecologia, ciência forense, agronomia, geologia e arqueologia (KELLY *et al*. 2015). No campo da caracterização geográfica e autenticação de produtos alimentícios, os isótopos mais usados são os de carbono, nitrogênio, oxigênio, hidrogênio e enxofre (CNOHS), além do elemento "pesado" estrôncio.

A utilização de isótopos de H (Hidrogênio), O (Oxigênio) e C (Carbono), comume nte denominados "isótopos ambientais", teve início desde a metade do século XX, com trabalhos pioneiros de Urey e colaboradores na década de 50 (CLARK & FRITZ, 2017). Os isótopos de H e O, levando em consideração os estudos envolvendo o ciclo hidrológico, são fundamenta is por terem a capacidade de detectar processos geogênicos e atividades antrópicas que alteram a composição isotópica da água (NÉGREL et al., 2017).

Nessa perspectiva, nota-se a aplicação desses isótopos em investigações hidrogeológicas (MARTINS, 2008; PACHECO, 2012) e hidrológicas (BOSCHETTI, 2013; LIU et al., 2014). Além disso, esse procedimento vem sendo aplicado para analisar e examinar a origem de alimentos como: arroz, manteiga, leite, queijo, suco de frutas, vinho (ROSSMANN et al. 2000, BARBASTE et al. 2002, KELLY et al. 2002, PILLONEL et al. 2004, CRITTENDEN et al. 2007).

Levando em conta de que a água mineral engarrafada, nessa mesma direção, também é um alimento, diversos estudos aplicaram o método com essas águas com o intuito de analisar o comportamento dos isótopos estáveis tendo o objetivo de traçar o caminho da água subterrânea e processos de misturas, viabilizando a determinação da fonte do produto (INGRAHAM et al. 2004, BOWEN et al, 2005, BONG et al. 2009, BRENCIC & VRECA 2010, DOTSIKA et al. 2010).

3.7 Investigação Forense: Foco em Água Mineral

Segundo Costa (2019), a avaliação de recursos hídricos subterrâneos pode ser realizada por diversas técnicas e métodos. Entre eles há os métodos isotópicos e radioativos. Para a hidrologia e hidrogeologia os isótopos considerados de maior interesse são: o Oxigênio 18, Deutério e Carbono 13, que são estáveis e o Carbono e o Trítio que são radioativos. O estudo de águas subterrâneas, por esta metodologia, tem se mostrado muito eficaz para estabelecer a direção de fluxo, e indicar a existência ou não, de conexão entre os aquíferos superficiais e subjacentes.

Segundo Silva et al. (2012), classicamente, os padrões de fluxo são determinados a partir de pontos onde se me mede o nível piezométrico da água e as transmissividades são estimadas a partir de ensaios de bombeamento, sem que se tenha evidência direta do tipo, origem e idades da água. Desta forma, a utilização de isótopos ajuda parcialmente a preencher esta lacuna. Os isótopos de H, O e C são especialmente indicados, principalmente os de H e O, que são excelentes traçadores, pois também são constituintes das moléculas de água. No Brasil, os isótopos ambientais não têm sido explorados de forma intensa, principalmente pela falta de laboratórios especializados na área, e, pela falta de especialização técnica.

Os isótopos de um elemento químico se caracterizam pelo mesmo número de atômico, porém com o número de massa diferente. Isto ocorre pela variação do número de nêutrons dos elementos e modifica o comportamento de determinado elemento e um determinado isótopo. A modificação da composição isotópica de um elemento em um sistema denomina- se "fracioname nto isotópico".

Quanto maiores as diferenças de massa entre eles, maior será o fracionamento. Segundo Clark & Fritz (2017), o fracionamento pode ocorrer por mudança de fase ou estado, diferença na taxa de reação química e diferença na velocidade de difusão molecular. Na natureza, além dos isótopos estáveis, existem isótopos radioativos, isto é, aqueles que sofrem desintegração por emissão de radioatividade durante a escala temporal. As águas subterrâneas estão intimame nte relacionadas com as chuvas de recarga ou outras fontes, daí se esperar uma semelhança nos seus conteúdos em isótopos estáveis. Contudo, nem sempre é isto que ocorre, segundo Chhikara (2019), diversos fatores como misturas de águas de diferentes origens e épocas, seriam os responsáveis por esses espalhamentos.

Assim, um procedimento usual para estudá-la, do ponto de vista isotópico, é através da comparação dos seus conteúdos isotópicos como os da precipitação do local ou nas vizinha nças dele. Segundo Costa (2019), com os isótopos radioativos pode-se determinar a idade de uma amostra de material ou substância, através da lei de decaimento radioativo. Dos isótopos conhecidos, o carbono, é bastante utilizado para este fim, assim como o Trítio. O carbono 14 é um produto da radiação cósmica e depois de formado é oxidado e misturado com as molécula s do CO_2 atmosférico para ser posteriormente distribuído nos diversos reservatórios terrestres.

Silva et al. (2012) destacam que nem todos os isótopos ocorrem na natureza em proporções significativas ou mensuráveis. Dentre os isótopos radioativos, por exemplo, existem isótopos que são obtiveis apenas de forma artificial, em laboratório. Estes são os elementos mais importantes nos sistemas biológicos e participam na maioria das reações de interesse

hidrogeoquímico. Outros isótopos como o ^{36}Cl e Gases Nobres tem sido utilizados, porém em finalidades específicas devido as suas respectivas especificidades

3.8 Parâmetros físico-químicos e aspectos hidrogeoquímicos da água

No que diz respeito à condutividade elétrica, é a capacidade da água em conduzir corrente elétrica e que se manifesta numericamente além de necessitar, sobretudo, da presença de íons dissolvidos, estes que podem modificar a temperatura e outras propriedades físicas da água (PARRON et al., 2011). Não só mede a quantidade de sais minerais presentes na água, como também permite medir indiretamente a concentração de poluentes e uma indicação das mudanças na composição do corpo hídrico, os valores da condutividade elétrica, em águas superficiais, estão entre 50 e 1.500 μScm^{-1} e, na água do mar, entre 45.000 e 55.000 μScm^{-1} (BITTENCOURT, 1994).

O potencial hidrogeniônico (pH) é o logaritmo da concentração de íons de H em solução [- log (H^+)] e é ordenado por equilíbrio entre os íons presentes e por reações químicas, o valor varia em uma escala de 0 a 14 para esse parâmetro e, para valores = 7, a água é considerada neutra, para valores > 7, considerada alcalina e < 7, considerada ácida (CETESB, 2011). Levinson (1974) relata que o pH aponta a capacidade da água para reagir com rochas e minera is. O autor ainda afirma que, para o controle do pH da água, a dissociação do ácido carbônico (H_2CO_3), produto da dissolução do CO_2, possui um papel essencial. Mason (1971) expõe que os valores de pH normalmente estão entre 4 a 9, em águas naturais, já nas marinhas, o indicador varia entre 8 e 8,3, no geral, e nas águas dos rios amazônicos, eles variam entre 4 e 8.

Em relação à caracterização da água que, geralmente, é composta de componentes provenientes do ambiente natural próprio ou provindos de atividades antrópicas, é preciso o cálculo de diversos parâmetros que correspondem às características químicas, físicas e biológicas. (BORDALO, 2020). A autora ainda informa que esses parâmetros designam a qualidade da água e podem indicar contaminação presente, caso os valores são superiores aos pré-estabelecidos para determinado uso.

A composição das águas naturais é comedida por processos, como: climát icos (evaporação, precipitação, temperatura), químicos (solubilidade dos minerais), geomorfológicos (relevo e suas variações) e geológicos (espécie mineral) e, além disso, em função da ocupação e uso do meio, pode haver alterações nas características naturais das águas (BORDALO, 2020). Drever (1997) menciona que as concentrações existentes dos solutos na água subterrânea são oriundas da taxa de recarga e fluxo do aquífero, dos litotipos dos aquíferos e do tipo de alteração mineral. As reações químicas, assim sendo, responsáveis pela alteração

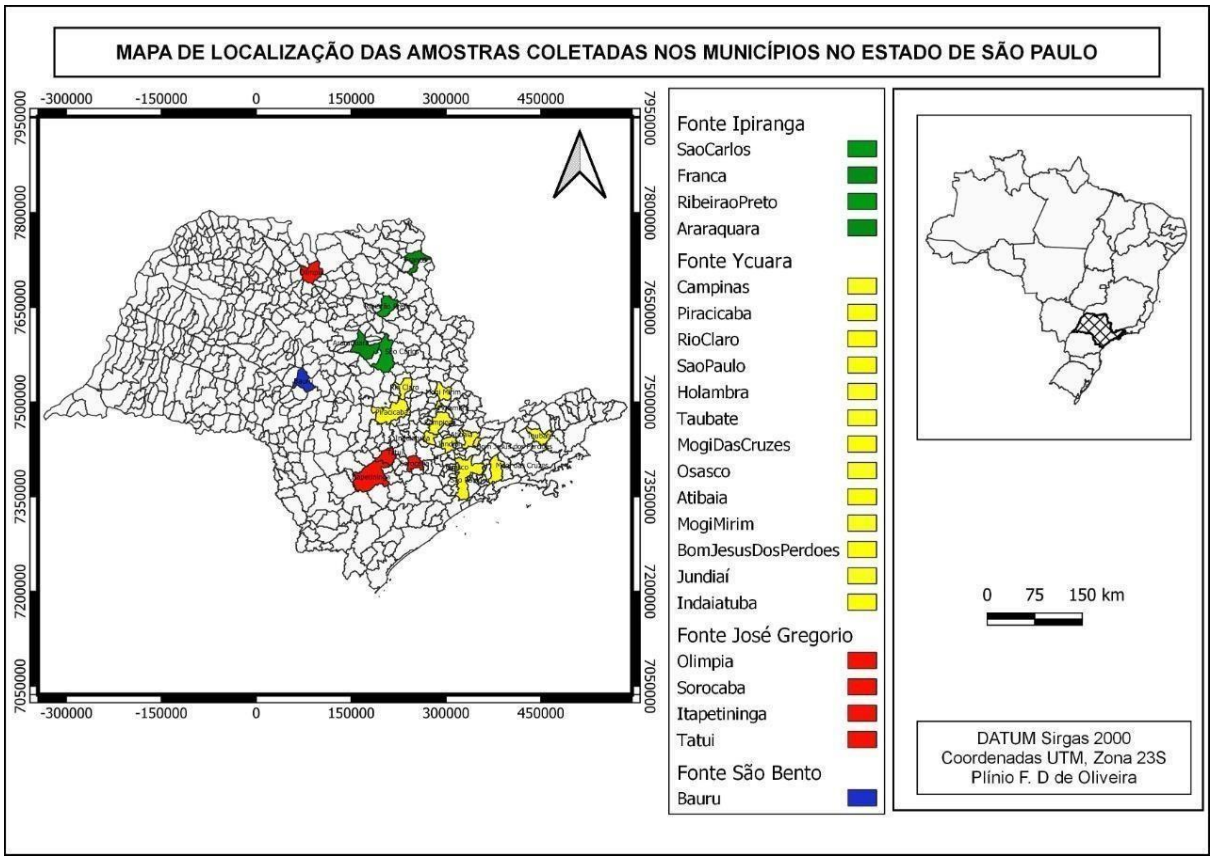
do mineral, são dependentes da temperatura, presença de ácidos orgânicos e inorgânicos, do tempo de contato rocha-água e do CO_2 disponível, então, refletem-se na composição química/física das águas subterrâneas, a solubilidade e mobilidade dos elementos envolvido s nos processos de intemperismo (DREVER, 1997).

4 ÁREA DE ESTUDO

Para o presente trabalho, fez-se uma investigação em amostras de garrafas de água (sem gás) de 500ml da marca Crystal. A água Crystal é extraída de diversas fontes minera is espalhadas pelo Brasil todo e, essa pesquisa, trabalha com as águas provenientes de quatro fontes. Duas fontes em Bauru - Fonte Jose Gregório (PH a 25º C: 8,56) e Fonte São Bento (PHa 25º C: 8,57), uma fonte em Ribeirão Preto – Fonte Ipiranga (PH a 25º C: 6,1) e uma fonte em Mogi das Cruzes – Fonte Ycuara (PH a 25º C: 7,32).

Um mapa (Figura 4) com as amostras coletadas e suas relativas fontes foi elaborado e os municípios provenientes dessas garrafas são: Holambra, Bauru (duas amostras), Ribeirão Preto (duas amostras), Rio Claro, São Paulo (Zona Sul e Centro), Taubaté, Piracicaba, Olímp ia, Franca, Osasco (duas amostras), Sorocaba, Mogi Das Cruzes (três amostras), Itapetininga, Araraquara, Mogi Mirim, Atibaia, Tatuí, Campinas, Bom Jesus Dos Perdões, São Carlos, Jundiaí, Bauru e Indaiatuba.

Figura 4: Mapa de localização das amostras coletadas nos munícipios do estado de São Paulo e suas respectivas fontes.



FONTE: Elaborado pelo autor.

A análise sistemática das amostras viabilizou a identificação de um zoneamento de mercado, evidenciando a existência de uma distribuição geográfica heterogênea das marcas e tipos de água engarrafada nas distintas localidades estudadas.

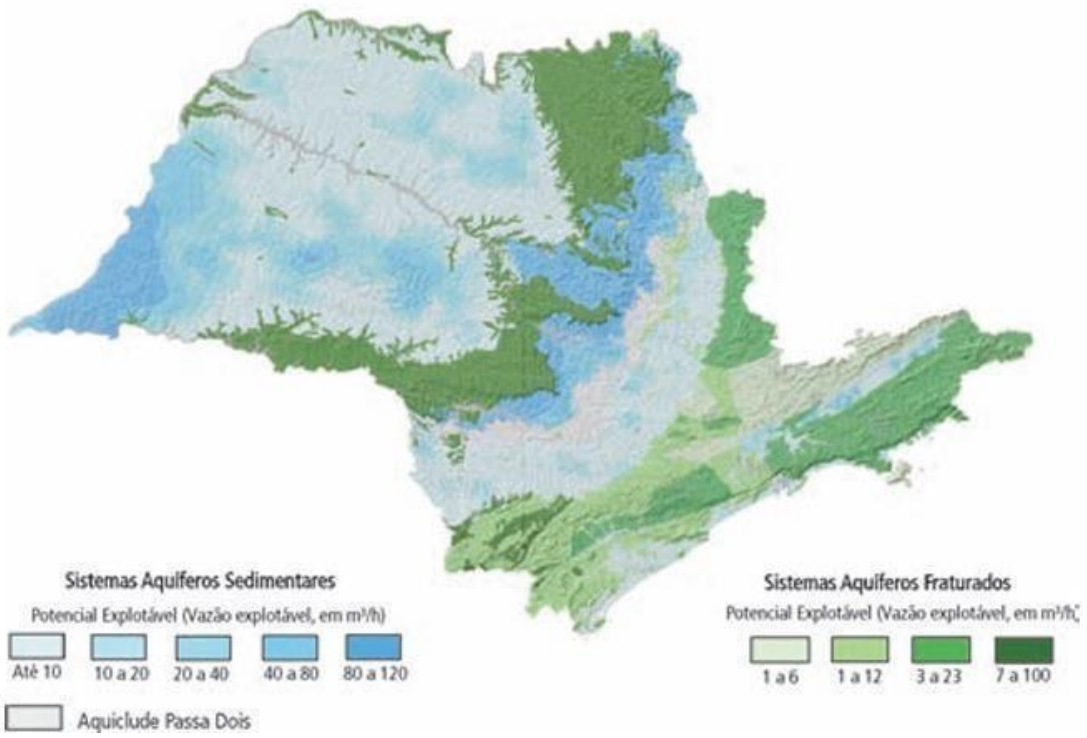
Esse zoneamento de mercado pode ser interpretado como a identificação de padrões e tendências na oferta e demanda de águas engarrafadas em áreas geográficas específicas. Esses padrões são influenciados por uma variedade de fatores, tais como preferências locais, infraestrutura de distribuição, perfil socioeconômico das regiões, entre outros elementos que exercem influência sobre o consumo e a comercialização desses produtos.

A compreensão desse zoneamento de mercado é de suma importância, uma vez que proporciona uma visão mais abrangente e contextualizada da dinâmica comercial das águas engarrafadas em São Paulo. Ademais, essa análise pode fornecer perspectivas valiosas para os setores de distribuição, marketing e regulamentação, contribuindo para um maior entendimento do mercado e suas implicações tanto para os consumidores como para as empresas atuantes nesse setor.

No estado de São Paulo, estão presentes diferentes aquíferos com suas respectivas características (forma de circulação da água e tipo de rocha, por exemplo), que refletem em suas produtividades (IRITANI & EZAKI, 2014). Dividem-se em dois grupos: aquíferos fraturados e aquíferos sedimentares (Figura 5).

Os aquíferos fraturados são aqueles formados por rochas magmáticas e metamórficas, ou seja, maciças e compactas que não manifestam espaços entre os minerais que as constitue m, então a água circula nas fraturas originas durante/após o resfriamento da lava ou subsequente à formação da rocha, incluem-se, também, rochas carbonáticas de porosidade cárstica (IRITANI & EZAKI, 2014). Já, de acordo com as autoras, o grupo de aquíferos sedimentares é constituído por aquíferos que possuem sedimentos depositados pela ação do mar, dos rios, do vento em que a água circula por poros que existem entre os grãos minerais. Sendo os sedimentares: Aquífero Guarani, São Paulo, Tubarão, Bauru e Taubaté e os fraturados: Aquífero Cristalino e o Serra Geral.

Figura 5: Estado de São Paulo ilustrando os aquíferos sedimentares (em azul) e os fraturados (em verde) e o tom da coloração relacionado aopotencial produtivo destes.



FONTE: Iritani & Ezaki (2014)

Os tipos de aquíferos estão, estritamente, ligados às unidades geológicas presentes, ou seja, as rochas das quais eles são constituídos foram originadas sob diferentes climas, ambientes e períodos geológicos, portanto, esses fatores conferem variadas propriedades hidrogeológicas à cada aquífero, além de influenciar em sua produtividade e vulnerabilidade à contaminação (IRITANI & EZAKI, 2014)

Iritani & Ezaki (2014) mencionam que as rochas mais antigas do estado se localizam na porção leste, onde está o embasamento cristalino e que constitui o Aquífero Cristalino, composto de rochas ígneas e metamórficas, com o passar do tempo, sobre o embasamento, foram sendo depositados sedimentos variados e deu a origem à Bacia Sedimentar do Paraná que ocupa a porção centro-oeste do estado.

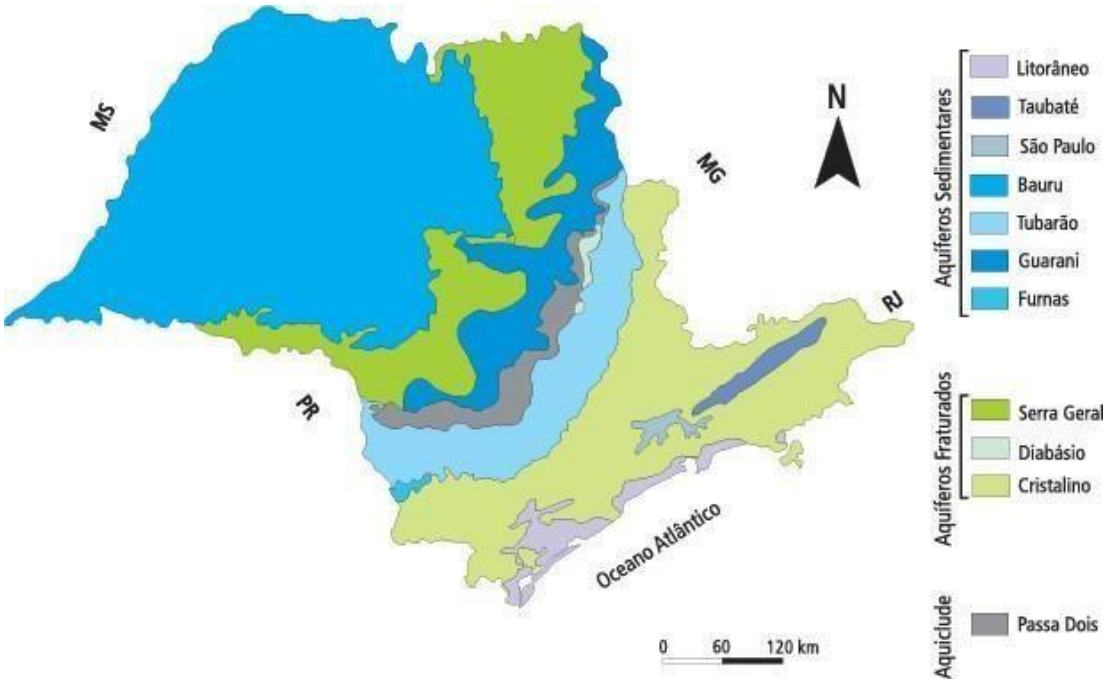
Ainda segundo as autoras, a região foi ocupada pelo mar que avançava e recuava, dependendo do período geológico e, com a variação dos ambientes, sedimentos marinhos profundos, rasos, litorâneos e continentais foram sendo depositados (influenciados ou não por degelo das calotas glaciais) e, após sofrerem retrabalhamento, deu-se origem à diferentes rochas que constituem os Aquíferos Tubarão e Furnas e o Aquiclude Passa Dois.

Com o recuo do mar e avanço do continente, complementado pela mudança climát ica, os sedimentos começaram a ser transportados pelo vento, gerando rochas sedimentares arenosasque constituem o Aquífero Guarani. Ainda sob um clima árido, ocorreu um evento de

vulcanismo, consequente da ruptura de porções crustais e separação dos continentes, que deu origem a derrames de lava, confinando o Aquífero Guarani e as rochas formadas após o resfriamento, deram formação aos aquíferos de fissura (Aquífero Serra Geral e Diabásio) (IRITANI & EZAKI, 2014).

As autoras mencionam que após esse período, o ambiente foi se modificando para mais úmido e uma nova sequência de sedimentos ocorreu, dando formação à Bacia Sedimentar Bauru, cujas rochas compõem o Aquífero Bauru e, por fim, na porção leste do estado, uma nova leva se sedimentos foi se depositando acima do embasamento cristalino onde foram originados os Aquíferos: Taubaté, São Paulo e Litorâneo (Figura 6).

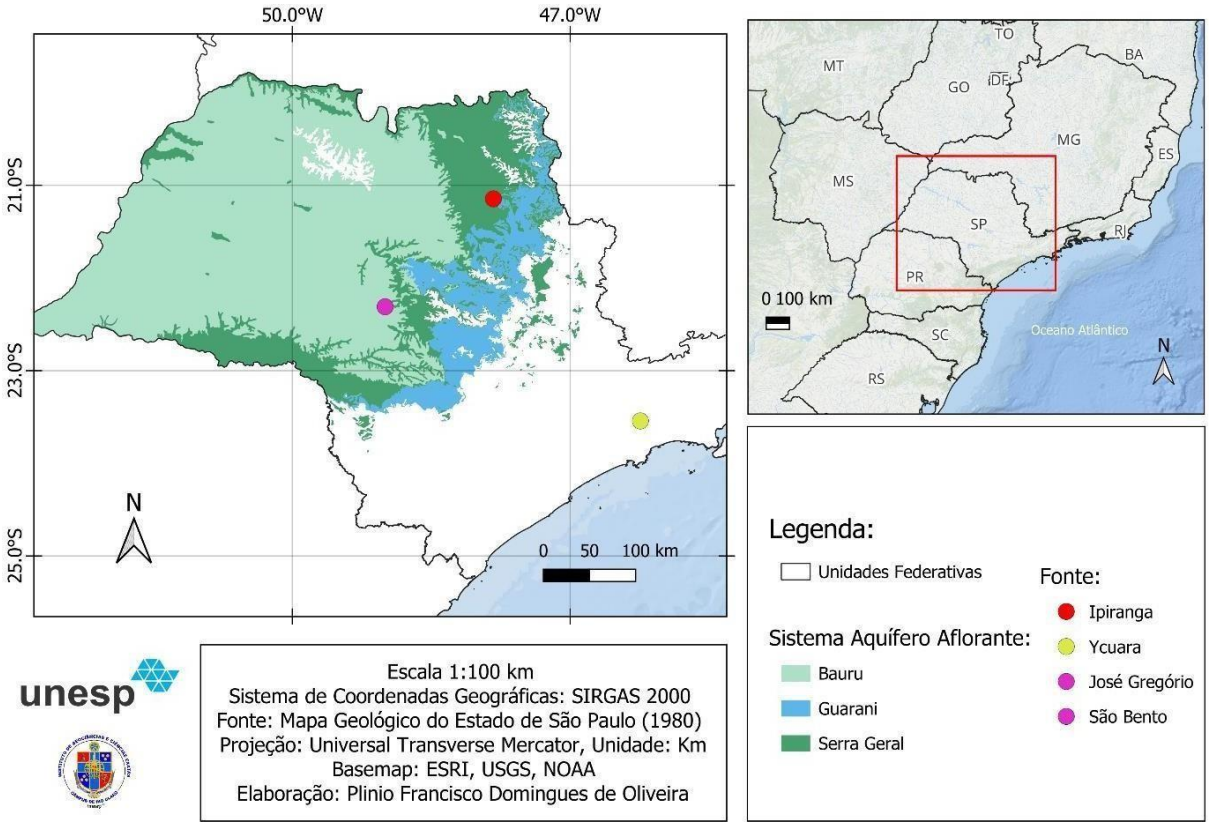
Figura 6: Mapa que apresenta as principais unidades de aquífero do estado.



FONTE: Iritani & Ezaki (2014)

O presente trabalho leva em consideração os aquíferos localizados nos municípios de onde foram coletadas as amostras: Aquífero Bauru, Aquífero Guarani e o Aquífero Fraturado (Serra Geral). O mapa de localização das fontes e dos aquíferos (Figura 7) leva em consideração os aquíferos aflorante, por conta disso, a fonte Ycuara se encontra sem o sistema aquífero, mas o que abastece ela é o Aquífero Serra Geral.

Figura 7: Localização geográfica das fontes de água e aquíferos estudados no contexto da pesquisa



FONTE: Elaborado pelo autor.

- **Aquífero Bauru**

O Aquífero Bauru é composto principalmente por rochas do Grupo Bauru, que se formaram durante o período Cretáceo. Essas rochas cretáceas constituem a camada predominante do aquífero e repousam principalmente sobre um substrato impermeável formado pelos derrames basálticos da Formação Serra Geral (STRADIOTO & CHANG, 2015). Compreende, aproximadamente, metade oeste do território do estado (96.880 km^2) e as rochas sedimentare s são arenosas, areno-argilosas e siltosas, depositadas sob clima árido a semiárido em ambiente desértico e fluvial, dispostas sobre os basaltos da Formação Serra Geral e o aquífero ocorre de forma livre a localmente confinada, porosidade pode ser não uniforme, como também, granular e contínua, além disso, o pH varia de ácido (4,59) a básico (9,64) (ODA et al., 2000).

É considerado um aquífero com uma produtividade média a alta, com boa qualidade para consumo (frequentemente utilizado para abastecimento público) e, por ser, em sua maioria, livre, a recarga acontece em toda sua distribuição e, por conta das atividades desenvolvidas sobre essa unidade hidrogeológica, amplia o risco de poluição (IRITANI & EZAKI, 2014).

Stradioto & Chang (2015) apresentam as assinaturas isotópicas para o aquífero variando de -62,5 a -25,4‰ para o δ^2H e entre -8,9 e -5,5‰ para o $\delta^{18}O$, sendo que o empobrecimento das águas do sistema aquífero ocorre percorrendo o caminho no sentido das bordas norte e leste/sudeste de São Paulo.

- **Aquífero Guarani**

O Aquífero Guarani é composto, em sua maioria, por arenitos depositados pela ação do vento em ambiente desértico e, uma pequena porção, por sedimentos arenosos que foram depositados em ambiente lacustre e fluvial e é considerado um dos maiores reservatórios de água subterrânea no planeta (IRITANI & EZAKI, 2014). É um aquífero que ocorre na porção oeste do estado e é, predominantemente, confinado, mas, em sua parte aflorante, é livre, granular e homogêneo (ODA et al., 2000). Segundo Silva (2009) está predominanteme nte confinado pelos basaltos da Formação Serra Geral. Apresenta contato inferior, na área de estudo, com o aquitarde do Grupo Passa Dois e tem área de recarga na porção centro-leste do estado de São Paulo.

Ocorre em várias áreas (até mesmo em outros países) e sua qualidade da água junto com sua produtividade, permite abastecer muitas cidades do estado na área de afloramento e de confinamento, além disso, apresenta pH de 6,3 a 9,8 e temperatura entre 22 a 27°C (ODA et al., 2000).

De acordo com Gastmans et al. (2021), houve uma grande variação nos dados isotópicos incorporados pelo estudo regional produzido pela Agência Nacional de Águas (ANA 2016), com a finalidade de se indicar a vulnerabilidade natural à contaminação em áreas de recarga do aquífero, sendo ela ($\delta^{18}O$ entre -7,29 e -4,15‰ e δ^2Hentre -50,4 e -19,6‰). Os autores ressaltam que a tendência é o empobrecimento das águas subterrâneas na porção norte do aquífero, onde a recarga sofre ação da ZCAS e as águas enriquecidas estão situadas na porção sul.

- **Aquíferos Fraturados**

Os aquíferos fraturados, diferente dos outros aquíferos, são formados por rochas magmáticas e metamórficas, compactas e ausentes de espaços entre os minerais que as compõem (ODA et al., 2000), então a água percola entre as fraturas geradas.

O Aquífero Serra Geral (basaltos) que se sobrepõe ao Guarani e é recoberto pelo Bauru, com potencial produtivo maior que o primeiro. As águas do aquífero Serra Geral possuem assinatura isotópica entre -61,31 a -31,64‰ para o δ^2He -8,9 a -5,3‰ para o $\delta^{18}O$ (GASTMANS et al. 2016, GASTMANS et al. 2017c). Nesses estudos, os autores correlacionam

diferentes condições climáticas da recarga à variação espacial e temporal dos isótopos de H e O, ligada à atuação da ZCAS, migração da Zona de Convergência Intertropical (ZCIT) e à intensidade do sistema de monções (Sistema da Monção Sul-Americana – SASM) (GASTMANS et al. 2017c).

5. MATERIAIS E MÉTODOS

Quanto aos materiais e métodos do presente trabalho foi feita uma revisão bibliográ f ica aprofundada sobre o tema da pesquisa, principalmente em busca dos trabalhos anteriores a respeito do assunto, importante destacar que essa etapa de revisão na literatura vai perdurar durante todo o desenvolvimento do projeto, buscando sempre informações novas agreguem ao trabalho e que sejam úteis. Também, foi utilizado o *Software Qgis 3.16.7* para a confecção de mapa e o *Python* e Excel para confecção de gráficos e diagramas.

O trabalho de campo (coleta de dados/amostras de garrafas espalhadas pelo estado de São Paulo) foi realizado anteriormente com o intuito de já obter todas as amostras para a devida pesquisa. Garrafas de 500 ml de água com localizações geográficas distintas foram coletadas por colegas de vários municípios que entregaram a amostra. Para esse segmento de estudo, foram adquiridas todas na mesma época (entre fevereiro e maio) e com o mesmo material de embalagem (embalagem de plástico PET (polietileno tereftalato)).

Além da questão de analisar a questão do uso dos isótopos para certificação e autenticação das águas engarrafadas junto suas fontes, este estudo é uma revisão narrativa da literatura, por meio de um modelo qualitativo, para discutir, também, a rotulagem no Brasil. As revisões narrativas são uma análise ampla da literatura, mas sem uma metodologia rigorosa. Apesar disso, esse tipo de estudo é essencial para atualizar o conhecimento sobre determinado assunto, trazendo à tona novas ideias e metodologias.

As amostras de água engarrafada foram coletadas e armazenadas em suas garrafas originais fechadas até o momento de análise. As informações sobre o local, de onde as garrafas são provindas, são registradas. As amostras foram preservadas naturalmente em mesma temperatura e, no momento da abertura da garrafa, os parâmetros analisados forampH e Condutividade Elétrica (CE). Em seguida, quantidades pré-determinadas foram transferidas para os frascos destinados para cada tipo de análise química, para posterio r envio ao laboratório químico correspondente, localizado em Botucatu no câmpus da Unesp, o Centro de Isótopos Estáveis "Prof. Dr. Carlos Ducatti" – CIE do Instituto de Biociências – IBB da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho".

O trabalho de laboratório (realizando a medição de pH, condutividade elétrica e temperatura relativa de pH e temperatura de condutividade elétrica de cada amostra) para, então, analisar a diferença relativa da razão isotópica ou valor -δ usando o equipamento: Flash HT - Delta V, do δ2H (‰) e δ18O (‰) e, também, um condutivímetro. As amostras destinadas à determinação dos valores δ^2He δ^{18}O na água foram transferidas para frascos completamente

preenchidos com as amostras, evitando a formação de bolhas de ar no interior e conservadas sob refrigeração. Todo o cuidado foi observado para evitar o fracionamento pós amostragem.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A apresentação e discussão dos resultados desse estudo, envolveu, primeiramente a análise isotópica realizada no Centro de Isótopos Estáveis no câmpus de Botucatu da Unesp. Os valores obtidos de δ^2H (‰) (Diferença relativa da razão isotópica ou valor -δ (incerteza ±0,4‰)) e de $\delta^{18}O$ (‰) (Diferença relativa da razão isotópica ou valor -δ (incerteza ±0,22‰)) estão expostos na Tabela 2:

Tabela 2:Resultados apresentados após análises realizadas no CIE do câmpus da Unesp de Botucatu. Cada amostra comseu valor de condutividade elétrica (CE), pH, δ^2H e $\delta^{18}O$ calculado.

Local	Fonte	CE	pH	δ2H	δ18O
Itapetininga	José Gregório	122,70	8,50	-55,1	-7,74
Jundiaí	Ycuara	176,60	7,76	-49,1	-7,12
Olimpia	José Gregório	116,20	8,52	-55,8	-7,52
Porto Alegre	São Bento	115,00	8,64	-57,2	-7,49
Bauru	São Bento	115,90	8,60	-56,4	-7,42
Bauru	São Bento	115,90	8,60	-57,0	-7,78
Franca	Ipiranga	91,06	6,58	-47,0	-6,45
Indaiatuba	Ycuara	172,40	7,67	-49,1	-7,11
Piracicaba	Ycuara	170,80	7,62	-49,0	-6,96
Holambra	Ycuara	169,50	7,59	-49,0	-7,12
Mogi Mirim	Ycuara	167,10	7,85	-46,9	-6,48
Campinas	Ycuara	170,40	7,61	-48,8	-7,18
Araraquara	Ipiranga	89,71	6,62	-46,9	-6,57
Taubaté	Ycuara	170,50	7,87	-48,2	-6,91
Mogi das Cruzes	Ycuara	168,20	7,60	-49,5	-7,30
Mogi das Cruzes	Ycuara	170,80	7,77	-48,8	-7,21
Mogi das Cruzes	Ycuara	169,60	7,84	-48,2	-6,85
São Paulo (Centro)	Ycuara	166,50	7,64	-49,0	-7,06
São Paulo (ZS)	Ycuara	167,30	7,62	-50,1	-7,11
Bom Jesus dos Perdões	Ycuara	159,20	7,64	-49,3	-7,20
Atibaia	Ycuara	163,80	7,84	-48,4	-6,78
Tatuí	José Gregório	109,80	8,53	-57,5	-7,89
Rio Claro	Ycuara	166,50	7,64	-50,3	-7,45
Osasco	Ycuara	109,80	8,55	-58,6	-8,28
Osasco	Ycuara	166,10	7,71	-50,6	-7,04
São Carlos	Ipiranga	89,35	6,78	-48,2	-6,58
Sorocaba	José Gregório	90,01	6,87	-47,4	-6,22
Ribeirão Preto	Ipiranga	89,94	6,63	-48,1	-6,13
Ribeirão Preto	Ipiranga	89,45	6,60	-48,1	-6,13

FONTE: Autor.

Observa-se uma diferença em relações às origens das amostras, por exemplo, a média do pH das fontes: José Gregório (8,10), Ycuara (7,65), São Bento (8,61) e Ipiranga (6,64); a média de $\delta^{18}O$ (‰):José Gregório (-7,34), Ycuara (-7,13), São Bento (-7,56) e Ipiranga (-6,37);

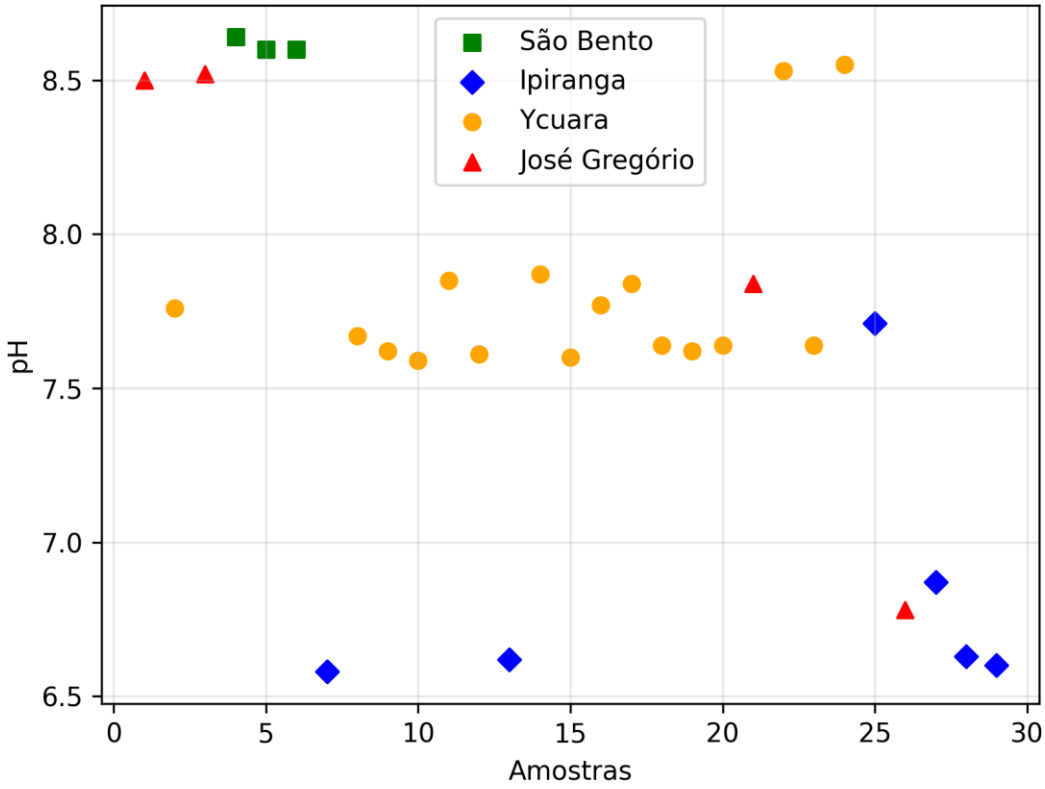
a média de δ^2H (‰): José Gregório (-53,95), Ycuara (-49,58), São Bento (-56,87) e Ipiranga (-47,66).

Quanto à CE, a média das fontes: José Gregório (109,68), Ycuara (165,00), São Bento (115,6) e Ipiranga (89,90). Valores consequentes dos aquíferos e suas características distintas.

Essas características específicas tornam cada aquífero único em termos de composição isotópica e, consequentemente, de suas propriedades químicas e físicas. Portanto, ao realizar análises isotópicas em diferentes aquíferos, é esperado que sejam observados resultados distintos, evidenciando as particularidades de cadasistema hídrico subterrâneo.

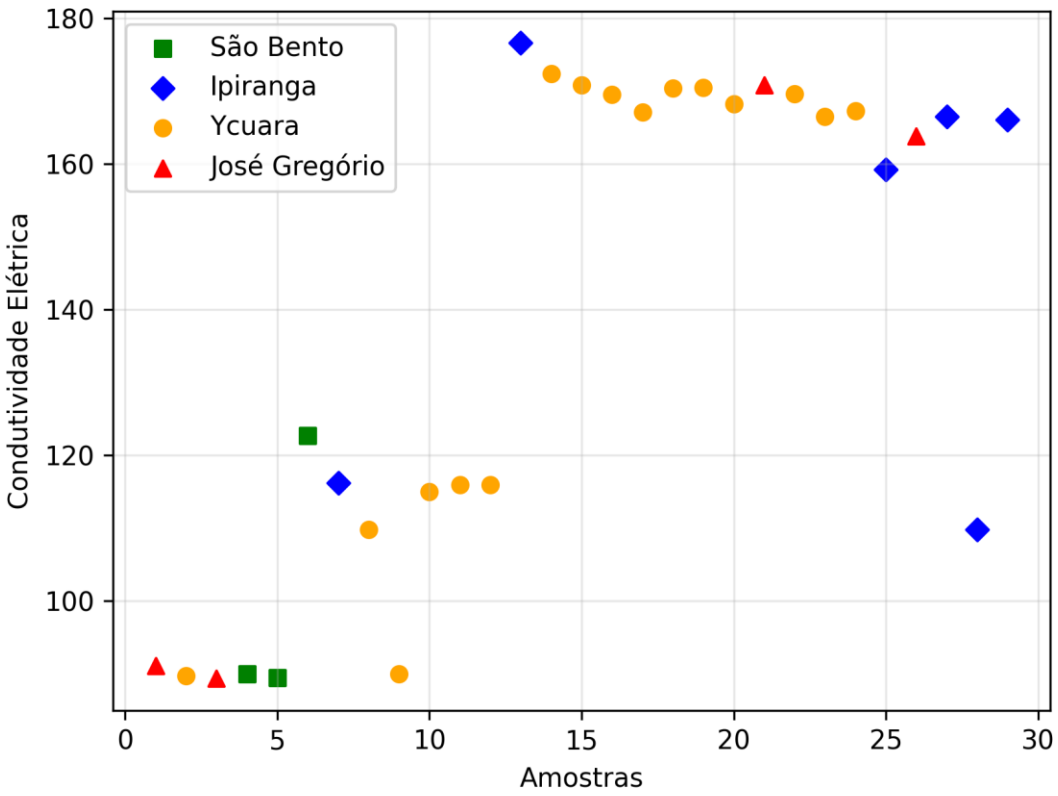
E, realmente, foram feitos 2 gráficos (Figura 8 e 9) para que fosse permitida uma melhor visualização sobre os resultados.

Figura 8: Gráfico de pH em relação às amostras coletadas



FONTE: Elaborado pelo autor.

Figura 9: Gráfico de CE em relação às amostras coletadas.



FONTE: Elaborado pelo autor.

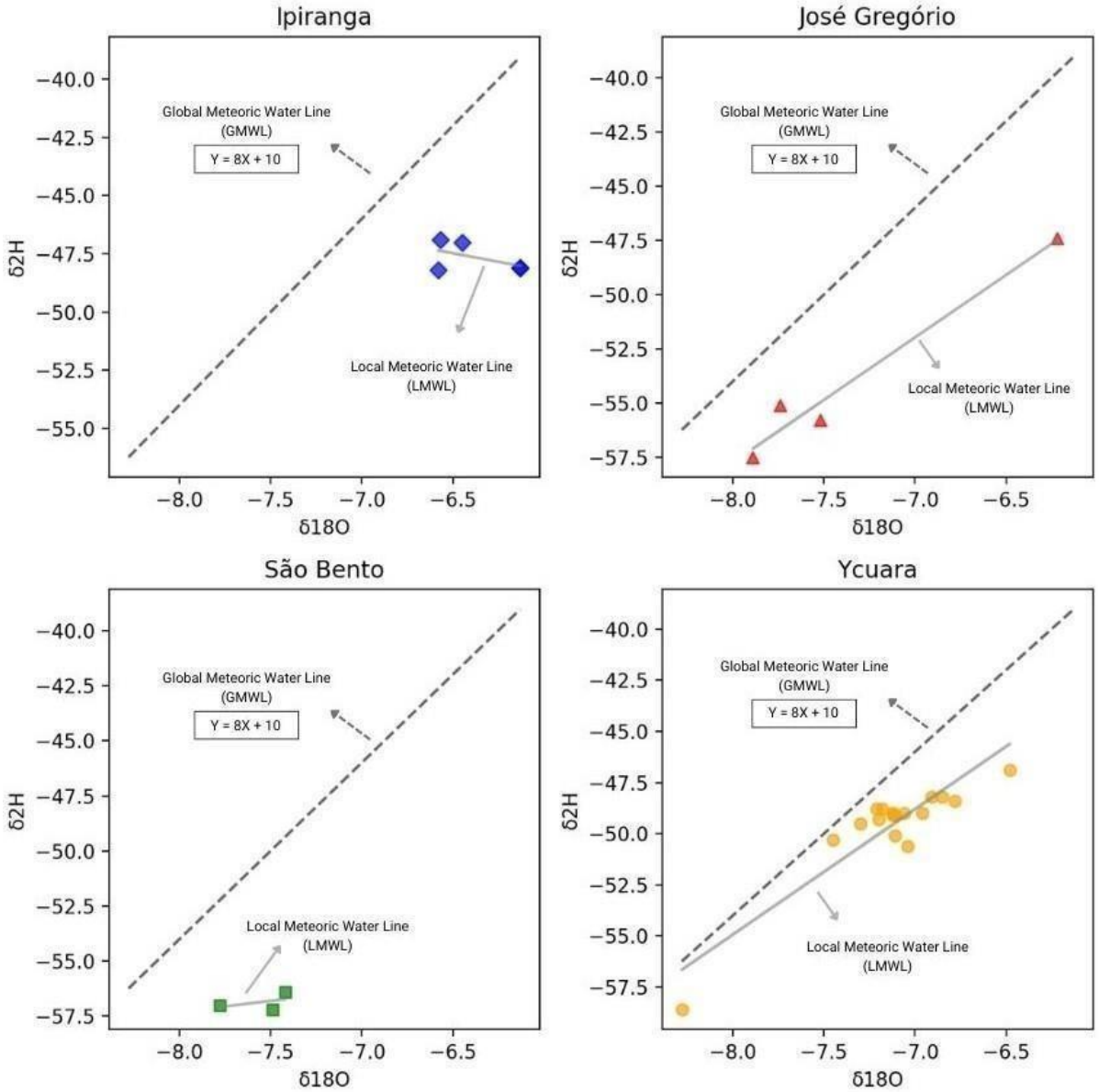
Essas variações no pH e na condutividade elétrica entre os aquíferos são resultado das características distintas de cada um, incluindo sua composição geológica, processos químicos e condições de formação. Essas particularidades individuais contribue m para as propriedades químicas e físicas únicas da água subterrânea em cada aquífero específico.

É essencial destacar que existe um intervalo de valores considerado como padrão para o pH e a condutividade elétrica em cada tipo de aquífero, estabelecido com base em pesquisas científicas e análises. Esses valores de referência são influenciados por fatores como a presença de minerais, a acidez natural da água e as interações com outros elementos químicos presentes no subsolo.

Quando um valor de pH ou condutividade elétrica se afasta do intervalo considerado padrão para um determinado aquífero, isso pode ser um sinal de que a água está sofrendo alguma interferência ou adulteração. Por exemplo, a presença de contaminantes ou o impacto de atividades humanas, como descargas industriais, práticas agrícolas intensivas ou descarte inadequado de resíduos, podem causar alterações significativas nessas características.

A partir desses valores, foram calculadas retas em comparação de cada fonte e suas amostras de águas engarrafadas analisadas com a Reta Meteórica Global (RMG) (ou Global Meteoric Water Line – GMWL) definida por Craig (1961) (Figura 10):

Figura 10:Diagramas $\delta^{18}O$ (‰) x$\delta^{2}H$ (‰) comparativos com os valores das amostras de águas engarrafadas e suas respectivas fontes (São Bento e Ipiranga acima, Ycuara e Jose Gregório abaixo) para avaliação do comportamento. Os dados foram relacionados coma reta RMG ($\delta^{2}H = 8*\delta^{18}O+10$).



FONTE: Elaborado pelo autor.

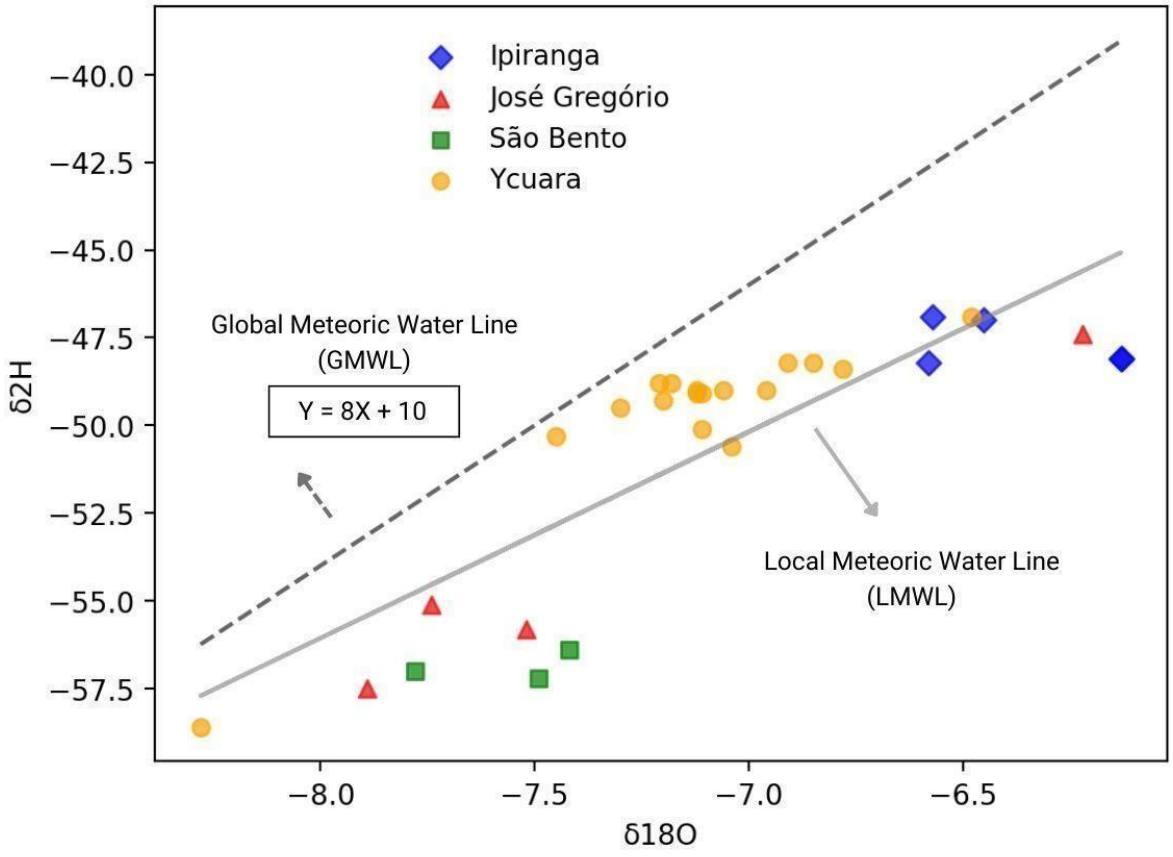
Todos os valores observados de $\delta^{2}H$ e $\delta^{18}O$ em todas as amostras foram negativos, comparados à RMG, o que evidencia que são águas empobrecidas em relação ao padrão VSMOW. Como obteve-se um número menor de amostras representativas, a Fonte São Bento

e a Fonte Ipiranga resultaram em linhas de tendência não tão compatíveis com a RMG. A Fonte Ycuara que possui mais amostras já apresenta um padrão

Como já dito anteriormente, de acordo com Clark & Fritz (1997), a composição isotópica de H e O na água, varia com a temperatura, latitude, altitude e com a precipitação. Os diagramas $\delta^{18}O$ (‰) x $\delta^{2}H$ (‰) da Figura 11 apresentam que as amostras de água foram sendo associadas ao longo de retas meteóricas locais correspondentes às suas fontes e comparadas com a GMWL, propondo as assinaturas de suas respectivas fontes.

Foi elaborado um diagrama onde agrupa todas as amostras, caracterizadas por sua respectiva fonte, em relação à RMG e à reta meteórica brasileira (RMBR) definida a partir de Godoy et al. (2012) em um estudo com dados de águas engarrafadas de regiões diversas do país.

Figura 11:Diagrama $\delta^{18}O$ (‰) x $\delta^{2}H$ (‰) com todas as amostras de águas engarrafadas coletadas para a presente pesquisa a fim de avaliar o seu comportamento. Os dados foram relacionados com a RMG ($\delta^{2}H = 8*\delta^{18}O+10$) e a RMBR ($\delta^{2}H = 7.91(\pm0.15)\ \delta^{18}O+ 8.64(\pm0.85)$)

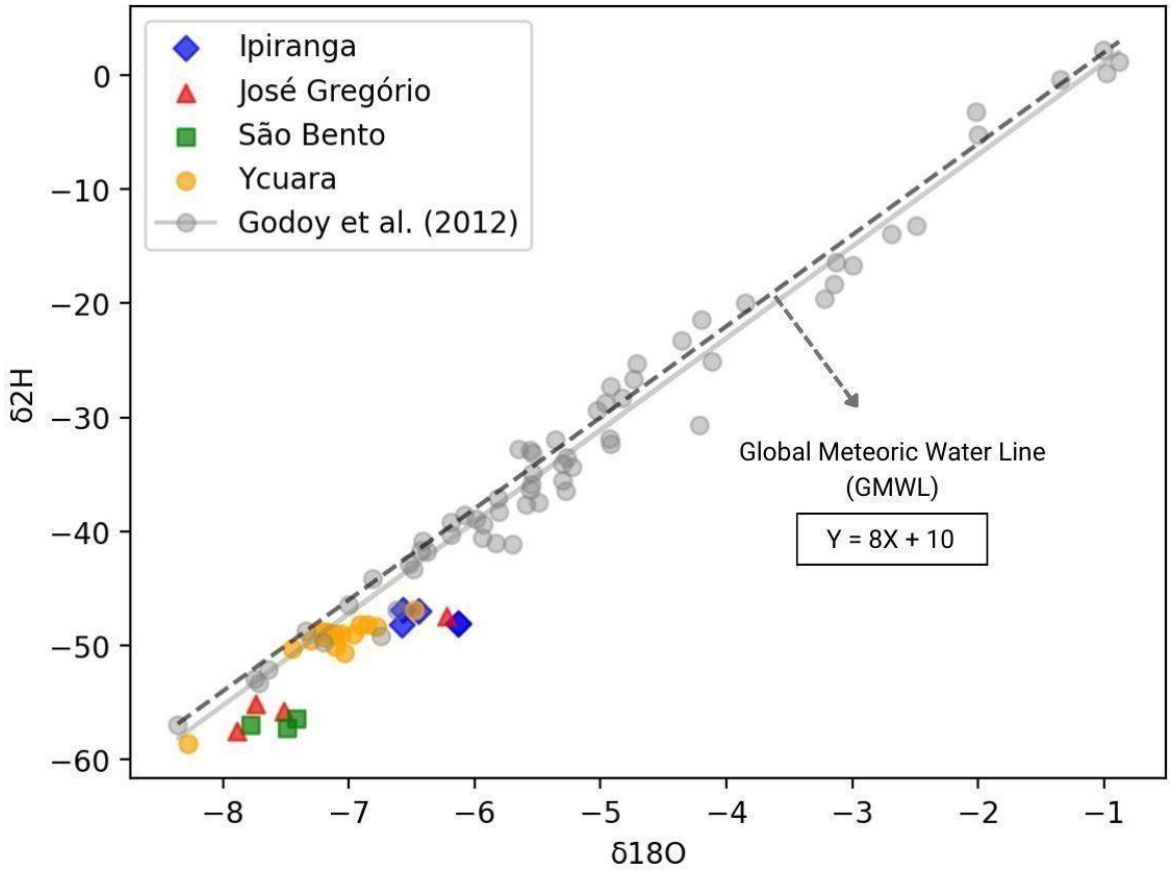


FONTE: Elaborado pelo autor.

Pontos localizados abaixo de uma RML sugerem um processo de evaporação da água proveniente da chuva anterior à infiltração no aquífero (CLARK & FRITZ, 1997). Segundo Mazor (2004), quando os valores encontrados em um gráfico $\delta^{18}O$ (‰) x $\delta^{2}H$(‰) estão situados próximos à reta meteórica local, pode indicar que as águas não sofreram processo secundário, como troca isotópica com as rochas do determinado aquífero ou evaporação antes da infiltração.

As amostras do estudo de Godoy et al. (2012) em conjunto com as amostras do presente estudo (Figura 12) foram abordadas em um gráfico para melhor visualização entre elas. Segundo Bordalo (2020), valores mais negativos $\delta^{2}H$ e $\delta^{18}O$ são característicos de regiões de altitudes e latitudes mais elevadas, mais frias e situados em região mais continental.

Figura 12: Diagrama $\delta^{18}O$ (‰) x $\delta^{2}H$ (‰) com todas as amostras de águas engarrafadas coletadas do presente estudo em conjunto com as amostras de Godoy et al. (2012). Os dados foram relacionados com a RMG ($\delta^{2}H = 8*\delta^{18}O+10$) e a RMBR ($\delta^{2}H = 7.91(\pm0.15)\ \delta^{18}O + 8.64(\pm0.85)$).



FONTE: Elaborado pelo autor.

Os valores médios das amostras coletadas nesta pesquisa são: para δ^2H (-50,6‰) e para $\delta^{18}O$ (-7,07‰). Em comparação com à RMG e RMBR são valores empobrecidos, porém, é observado que acompanha e progride na tendência das retas.

7. CONSIDERAÇÕES FINAIS

No decorrer do trabalho, explorou-se a aplicação da análise isotópica de H e O para identificar a origem e possível adulteração de águas minerais engarrafadas. Ao analisar as diversas amostras engarrafadas de água coletadas no estado, foram utilizados parâmetros químicos, porém, com os resultados indicando que os valores, por si só, não são eficazes de caracterizar algum tipo de adulteração. O pH, por exemplo, está em conformidade com as informações da empresa da marca das águas, tendo a fonte São Bento e José Gregório um pH mais alcalino, a Ipiranga um pH mais ácido e a Ycuara neutro, porém, há alguns valores que saem do padrão existente com os resultados. A análise dos resultados revelou que existe amostras que apresentaram valores discrepantes em relação ao padrão estabelecido para o pH e a condutividade elétrica no aquífero em estudo. Essas discrepâncias são indicativas de possíveis adulterações na composição dessas amostras.

Os valores de δ^2H e $\delta^{18}O$ se associaram ao longo da linha da reta meteórica local, se apresentaram mais empobrecidos em relação à GMWL e a amplitude de variação dos dados isotópicos se deu ao fato do número de amostras provenientes das fontes. Foi possível observar uma assinatura isotópica única de cada uma e essa composição isotópica da água natural apresenta uma ampla e sistemática variação devido a fatores climáticos espaciais e temporais que afetam a distribuição da água da chuva em diferentes regiões geográficas (DANSGAARD, 1964). Valores mais significativos de δ^2H e $\delta^{18}O$ são observados com o aumento da latitude, altitude e continentalidade. Através da análise da composição isotópica de oxigênio e hidrogênio presentes nas águas engarrafadas, é possível obter informações valiosas sobre a origem da água, sua localização e os processos naturais do ciclo hidrológico. Essas informaçõe s são preservadas e fornecem compreensões importantes sobre as características da água subterrânea em diferentes áreas.

A pesquisa revelou que a análise isotópica pode ser um mecanismo para detectar possíveis adulterações nas águas minerais engarrafadas, comparando as assinaturas isotópicas com uma base de dados de referência, em que foi capaz de observar discrepâncias. As adulterações podem incluir misturas de águas de diferentes origens ou adição de águas não conformes aos padrões estabelecidos.

Segundo o estudo de Bertolo et al. (2007), 25% das análises de água mineral engarrafada apresentam indícios de alteração da qualidade natural da água mineral por conta de elementos químicos presentes, mesmo que consideradas potáveis, as alterações se relacionam com fertilizantes orgânicos e inorgânicos, ou recarga impactada por efluentes domésticos.

Visto que a maior parte das águas minerais engarrafadas do país são provenientes de aquíferos vulneráveis à contaminação, são necessárias providências exigentes com relação ao uso do solo em torno do perímetro de proteção da obra de captação, além do mais, para garantir a qualidade química natural, um contínuo monitoramento (BERTOLO, 2006). Então, mesmo que o aquífero fornecedor dessas águas seja vulnerável à contaminação, é importante ressaltar o monitoramento de atividades humanas que possam interferir no interior da zona de captação.

É importante ressaltar que a identificação de adulterações requer um conjunto abrangente de maior quantidade de amostras para permitir uma maior precisão na detecção de falsificação dessas águas. Porém, o trabalho destaca o potencial dos isótopos de hidrogênio e oxigênio para fornecer uma impressão digital dessas águas minerais engarrafadas que garantem a legitimidade da origem do produto, conclui-se, portanto, que os isótopos utilizados e aplicados nesse estudo podem ser considerados uma ferramenta importante para certificar a procedência da água engarrafada para garantir a qualidade e autenticidade desses produtos.

REFERÊNCIAS

ANA – AGÊNCIA NACIONALDE ÁGUAS. 2016. **Estudo de vulnerabilidade natural à contaminação e estratégias de proteção do sistema Aquífero Guarani nas áreas de afloramento**. Brasília, ANA, 343 p. (Relatório Final - Tomo I).

ANTUNES, L. Presença de compostos de nitrogênio em águas de poços**. Revista de Saúde Pública**, v. 32, n. 2, p. 160-165, 2018.

ASSIRATI, D. M. **Água mineral.** Sumário Mineral - Ano 2013. Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM), Brasília.

BANDEIRA, LM. PEDROSO, J. TORAL, N. GUBERT, MB. Desempenho e percepção sobre modelos de rotulagem nutricional frontal no Brasil**. Rev Saúde Pública**. 2021.

BARBOSA, N. da S.; BARBOSA, N. da S.; SALLES, L. de Q. **Métodos de avaliação de isótopos estáveis (δ2hE δ18o) na hidrologia: uma revisão**. Terrae Didatica, Campinas, SP, v. 14, n. 2, p. 157–172, 2018.

BARROS, F. G. N.; AMIN, M. (2008). Água: um bem econômico de valor para o Brasil e o mundo. **Revista Brasileira de Gestão e Desenvolvimento Regional**, Taubaté, v. 4, n. 1, p. 75-108.

BERNARDO, S. P. C. **Avaliação da Suscetibilidade a Antimicrobianos e Formação de Biofilmes em Pseudomonas aeruginosa Isoladas de Água Mineral.** 2019. 52 f. p., il., tab. Dissertação mestrado, (Programa de Pós-Graduação em Vigilância Sanitária) – Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde - Fundação Oswaldo Cruz, Rio de Janeiro, 2009.

BERTOLO, R. A. **Reflexões sobre a classificação e as características químicas da água mineral envasada do Brasil**. Águas subterrâneas: (São Paulo). Curitiba: ABAS. 2006.

BERTOLO, R. A, HIRATA, R., FERNANDES, A. Hidrogeoquímica das águas minerais envasadas no Brasil. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 37, n. 3, p. 515-529, 2007.

BITTENCOURT, AV.L. 1994. **Hidroquímica, Módulo II. In: 1° Curso Sul-Americano sobre avaliação e vulnerabilidade de aquíferos**. UFPR, ABAS, Universidad de la Republica Oriental del Uruguay. Curitiba. p. 23-53

BONG Y.S., RYU J.S., LEE K.S., 2009. **Characterizing the origins of bottled water on the South Korean market using chemical and isotopic compositions** . Analytica Chimica Acta 631: 189- 195

BORDALO, A. O. **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**. Orientador: Candido Augusto Veloso Moura. 2020. 151f. Tese (Doutorado em Geologia e Geoquímica) - Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém, 2020.

BOSCHETTI T. 2013. Oxygen isotope equilibrium in sulfate–water systems: A revision of geothermometric applications in low-enthalpy systems, **Journal of Geochemical Exploration** 124:92–100.

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 oxygenisotope ratios of bottled waters of the world**. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 19: 3442–3450.

BOWEN, G. J. Isoscapes: spatial pattern in isotopic biogeochemistry. **Annual reviewof earth and planetary sciences**, v. 38, p. 161-187, 2010.

BRASIL. **Agência Nacional de Vigilância Sanitária.** Resolução RDC nº 54, de 15 de junho de 2015. Aprova o Regulamento Técnico para Fixação de Identidade e Qualidade de Água mineral natural e água natural. 2000.

BREI, V. A. How is a bottled water market created? **Wiley Interdisciplinary Reviews: Water**, v. 5, n. 1, p. e1220, 2018.

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. **Journal of Geochemical Exploration**, 107: 391–399.

CHHIKARA, Navnidhi et al. **Bioactive compounds of beetroot and utilization in food processing industry: A critical review**. Food chemistry, v. 272, p. 192-200, 2019.
CLARK, I.; FRITZ, P. Environmental Isotopes in Hydrogeology. New York: CRC Press, 2017.

CLARK, Ian D.; FRITZ, Peter. **Environmental isotopes in hydrogeology**. CRC press, 1997.

CLARKE R. & KINGJ. 2005. O atlas da Água: o mapeamento completo do recurso mais precioso do Planeta. São Paulo, **Publifolha**, 128 p.

CONRADO, A., BORGES, R., ASSIS, L., RIBEIRO, C. (2016). **Rotulagem de água mineral engarrafada: avaliação de conformidades às legislações nacional e do Mercosul**. InterfacEHS. 11. 61-79.

CORRÊA, W.S. 2019. **Planície aluvionar do Rio Mogi – Guaçú – SP: Caracterização hidroquímica e isotópica das águas**. Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, Dissertação de Mestrado, 152 p.

CORREIA, L.A.S. et al. **Processo de extração de água mineral: uma comparação de três empresas alagoanas**. SEGet – Simpósio de Excelência em Gestão e Tecnologia. 16p. 2018.

COSTA, F. J. V., SENA-SOUZA, J. P., NARDOTO, G. B. Determinação da origem geográfica de vestígios utilizando isótopos estáveis: base científica e potencial de uso no Brasil. **Revista Brasileira de Ciências Policiais**, v. 10, n. 1, p. 15-54, 2019.

CRAIG, H. 1961. **Isotopic Variations in Meteoric Waters**. Science, 133(3465): 1702-1703.

CRISS, E.R. 1999. **Principles of Stable Isotope Distribution**. Oxford University. New York, Oxford. 265 p.

CRITTENDEN, R.G., ANDREW, A.S., LEFOURNOUR, M., YOUNG, M.D., MIDDLETON, H., STOCKMANN, R., 2007. Determining the geographic origin of milk in Australia using multi-element stable isotope ratio analysis. **International Dairy Journal** 17: 421–428

DANSGAARD, W. 1964. **Stable isotopes in precipitation**. Tellus, 16(4): 436-468.

DINIZ, H.N. 1990. **Estudo hidrogeológico do subgrupo Itararé no Médio Rio Tiête, Município de Tiête, SP**. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, Dissertação de Mestrado, 121 p.

DOTSIKA, E., POUTOUKIS, D., RACO, B., PSOMIADIS, D. 2010. Stable isotope composition of Hellenic bottled waters. **Journal of Geochemical Exploration**, 107: 299–304.

EMPRESA CRYSTAL. **Água Crystal**. Disponível em: https://www.aguamineralcrystal.com.br/agua-crystal.

EHLERINGER, James R. et al. **Stable isotopes trace the truth: from adulterated foods to crime scenes.**Elements, v. 11, n. 4, p. 259-264, 2015.

EZAKI, S.; GASTMANS, D.; IRITANI, M.A.; SANTOS, V.; STRADIOTO, M.R. 2020. **Geochemical evolution, residence times and recharge conditions of the multilayered Tubarão aquifer system (State of São Paulo – Brazil) as indicated by hydrochemical, stable isotope and 14C data**. Isotopes in Environmental and Health Studies, 56(5-6): 495-512.

FAO. **Food and agriculture organization of the united nations.** CAC/GL 2-2015: guidelines on nutrition labelling. Codex Alimentarius. 1985.

FAURE, G. & MENSING, T.M. 2005. **Isotopes principles and applications**. Hoboken, N. J. Wiley. New York. 897 p

FERNANDES, L.A. **A cobertura cretácea suprabasáltica no Estado do Paraná e Pontal do Paranapanema (SP): os Grupos Bauru e Caiuá**. São Paulo, 1992. 171 p. Dissertação (Mestrado em Geociências) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.

GASTMANS, D.; HUTCHEON, I.; MENEGÁRIO, A.A.; CHANG, H.H. 2016. **Geochemical evolution of groundwater in a basaltic aquifer based on chemical and stable isotopic data: Case study from the Northeastern portion of Serra Geral Aquifer, São Paulo state (Brazil)**. Journal of Hydrology, 535: 598-611.

GASTMANS, D.; MIRA, A.; KIRCHHEIM, R.; VIVES, L.; RODRÍGUEZ, L.; VEROSLAVSKY, G. 2017b. Hypothesis of groundwater flow through geological structures in Guarani Aquifer System (GAS) using Chemical and Isotopic Data. **Procedia Earth and Planetary Science**, 17: 136-139.

GASTMANS, D.; MENEGÁRIO, A.A.; HUTCHEON, I. 2017c. Stable isotopes, carbon-14 and hydrochemical composition from a basaltic aquifer in São Paulo State, Brazil. **Environmental Earth Sciences**, 76: 150.

GASTMANS, D. et al. 2021. **Contribuição dos Isótopos Estáveis da Água (H E O) no Conhecimento dos Aquíferos Brasileiros: Estado da Arte e Perspectivas Futuras**. Derbyana, 42:1-47.

GAT, J.R. 2010. **Isotope Hydrology: A Study of the Water Cycle**. Imperial College Press. U.K. London.197 p.

GERMANO, M.; GERMANO, T. A. Relação entre níveis de fluoreto na água de abastecimento público e fluorose dental. **Rev Saúde Pública**, v. 41, n. 5, p. 732-9, 2019.

GODOY, J. M. D. O., & GODOY, M. L. D. P. (2012). **Determinação em δ (D) e δ (^{18}O) em águas minerais brasileiras**. Águas Subterrâneas.

GODOY, J. M., GODOY, M. L. D. P., & NETO, A. (2012). Direct determination of δ(D) and δ(18O) in water samples using cavity ring down spectrometry: Application to bottled minera l water. **Journal of Geochemical Exploration**, 119-120, 1–5.

HAGER, F. P. V., SILVA, J. de R. da C., DE ALMEIDA, W. M., & OLIVEIRA, W. de A. (2002). **A problemática da gestão das águas subterrâneas no Brasil**. *Águas Subterrâneas*, (1).

HOEFS, J. 2015. **Stable Isotope Geochemistry**. 7 ed. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg. 389 p.

HOEFS, J. 2019. **Stable Isotope Geochemistry.** Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 286 p.

INGRAHAM N.L., MATTHEWS R.A., MCFADYEN R., FRANKS A.L. 2004. **The use of stable isotopes to identify the hydrologic source of bottled water: Baxter, California**. Environmental and Engineering Geoscience. 10: 361–365.

IRITANI, Mara Akie; EZAKI, Sibele. **AS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS DOESTADO DE SÃO PAULO**: Cadernos de Educação Ambiental. 3. ed. São Paulo: Secretaria de Estado do Meio Ambiente – SMA, 2014.

JASECHKO, S. 2019. **Global isotope hydrogeology – Review.** Reviews of Geophysics, 57(3): 835- 965.

KELLY S., BAXTER M., CHAPMAN S., RHODES C., DENNIS J., BRERETON P. 2002. **The application of isotopic and elemental analysis to determine the geographical origin of premium long grain rice**. European Food Research and Technology. 214:72–78.

KELLY, G. *et al*. Avaliação da Qualidade de Águas Minerais Comercializadas nas Cidades do Vale do Jamari, Amazônia Ocidental, Rondônia–Brasil. **Revista de Saúde Pública de Santa Catarina**, v. 6, n. 4, p. 19-26, 2015**.**

KIMBRELL, A. 2012. **Hidrologia isotópica e química do aqüífero Botucatu - Bacia do Paraná - Brasil.** In: CONG. BRAS. ÁGUAS SUBTERRÂNEAS, 4, 1986, Brasília, DF. Anais. Brasília, ABAS, p. 1-25.

LIU J., XIAO C., DING M., REN J. 2014.Variations in stable hydrogen and oxygen isotopes in atmospheric water vapor in the marine boundary layer across a wide latitude range. **Journal of Environmental Sciences**. Elsevier B.V. 26(11): 2266–2276.

MARCHINA, C.; ZUECCO, G.; CHIOGNA, G.; BIANCHINI, G.; CARTURAN, L.; ENGEL, M.; NATALI, C.; BORGA, M.; PENNA, D. 2020. Alternative methods to determine the δ2 H-δ18O relationship: An application to different water types. **Journal of Hydrology**, 587: 1-14.

MARTINELLI, L. A., OMETTO, J.P.H.B, FERRAZ, E.S, VICTORIA, R.L, CAMARGO, P.B, MOREIRA, M.Z. 2009. **Desvendando questões ambientais com isótopos estáveis** . Ed. Oficina de Textos: São Paulo. 143 p

MARTINS V.T.S. 2008. **Aplicação de isótopos de Pb, Sr, H e O como traçadores de recarga e da contaminação de aquíferos metropolitanos: Um exemplo da Bacia do Tietê** . PhD Thesis, Instituto de Geociência, Universidade de São Paulo, São Paulo, 196 p.

MAZOR, E. 2004. **Chemical and Isotopic Groundwater Hydrology**. Marcel Dekker. New York. 470 p.

MEDAUAR. Odete. Direito administrativo moderno. 17. ed. São Paulo: Editora **Revistados Tribunais**, 2013.

MELLO, M.; PERTEL, M.; SOUZA, **FP de. Análise de viabilidade econômica: Um estudo de aproveitamento da água de chuva no Instituto Educacional Paulo de Tarso—Campos, RJ** [Economic feasibility analysis: A study of the rainwater harvesting in the Paulo de Tarso Educational Institute—Campos, RJ]. Persp. Online Exatas Eng, v. 4, p. 31-50, 2014.

MERCOSUL, 2013. GMC/RES. n0 26/03. **Aprova o Regulamento Técnico Mercosulpara rotulagem de alimentos embalados.** 2013.

MERLIVAT, L.; JOUZEL, J. 1979**.** Global Climatic Interpretation of the Deuterium-Oxygen 18 Relationship for Precipitation. **Journal of Geophysical Research**, 84(C8): 5029-5033.

NÉGREL P., OLLIVIER P., FLEHOC C., HUBE D. 2017. **An innovative application of stable isotopes (δ2H and δ18O) for tracing pollutant plumes in groundwater**. Science of the Total Environment, 578: 495–501.

NUNES, S.M.; FUZIHARA, T.O. **Avaliação microbiológica das águas minerais envasadas e comercializadas na região do ABC, SP.** Higiene Alimentar, v. 25, n. 200/201, 2012.

ODA, G. H.; IRITANI, M. A.; FERREIRA, L. M. R.; AZEVEDO, A. A. B.; FERNANDES, A. J. 2000. "**Mapa Hidrogeológico do Estado de São Paulo (1:1.000.000)**". 3a Reunião sobre Pesquisa Ambiental na SMA. Boletim SMA, São Paulo, p129.

PACHECO W.L. 2012. **Águas subterrâneas do Distrito Federal-Efeito de sazonalidade e características associadas aos isótopos de deutério, oxigênio e carbono**. MS Dissertatio n, Instituto de Geociências, Universidade de Brasília. 145p.

PARRON, L.M., MUNIZ, D.H.F., PEREIRA, C.M. 2011. **Manual de procedimentos de amostragem e análise físico-química de água**. Colombo-PR Brasil, Embrapa Florestas. 69p.

PEYERL, F.F.; MATOS, K.H.O. **Avaliação da legislação aplicada a rotulagem de alimentos embalados no Brasil e na Nova Zelândia.** E-Tech: Tecnologias para Competitividade Industrial, Florianópolis, n. esp. Alimentos, p.14-25, 2012.

PILLONEL L., BUETIKOFER U., ROSSMANN A., TABACCHI R., BOSSET J. O. 2004. **Analytical methods for the detection of adulteration and mislabelling of Raclette Suisse and Fontina PDO cheese**.Mitteilung Lebensmittel Hygiene, 95: 489–502.

PUTMAN, A.L.; FIORELLA, R.P.; BOWEN, G.J.; CAI, Z. 2019. **A global perspective on local meteoric water lines: meta-analytic insight into fundamental controls and practical constraints**. Water Resources Research, 55(8): 6896–6910.

RIBEIRO, R.O. et al. Avaliação da adequação da rotulagem de geleias reais. **Revista Brasileira de Ciência Veterinária**, v.19, n.2, p. 94-97, 2012.

ROCHA, G.; J. FERNANDES, A.; A. MANCUSO, M.; E. CAMPOS, J.; TAKAHASHI, A. T.; H. ODA, G.; M. PERROTTA, M.; D. SALVADOR, E.; ALBUQUERQUE Fº., J. L.; GIMENEZ FO., A.; G. DE AZEVEDO, S.; DENSER, M.; G. PIZZATTO, L.; PAULON, N. **MAPA DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS DO ESTADO DE SÃO PAULO**. Águas Subterrâneas, *[S. l.]*, 2006.

RODWAN JR. J.G., 2016. **Bottled Water 2016: Nº1 & Growing, U.S and international developments and statistics**, in Bottled Water Reporter, Jul/Aug 2017. IBWA, International Bottled Water Association (p. 12-22).

RODWAN JR. J.G., 2017 **Bottled Water 2017 staying strong: U.S and international developments and statistics**, in Bottled Water Reporter, Jul/Aug 2018. IBWA, International Bottled Water Association (p. 12-20).

ROSLING, H. G. et al. **Ebola and its control in Liberia**, 2014–2015. Emerging infectious diseases, v. 22, n. 2, p. 169, 2016.

ROZANSKI, K.; ARAGUÁS-ARAGUÁS, L.; GONFIANTINI, R. 1993. **Isotopic Patterns in Modern Global Precipitation**. Climate Change in Continental Isotopic Records, Monograph 78: 1-36.

ROSSMANN A., HABERHAUER G., HOELZL S., HORN P., PICHLMAYER F., VOERKELIUS S. 2000. **The potential of multielement stable isotope analysis for regional origin assignment of butter**. European Food Research and Technology, 211(1): 32–40.

SANT´ANA, A.S. et al. **Qualidade microbiológica de águas minerais.** Ciência e Tecnologia de Alimentos (Campinas), v.23, Supl., p. 190-194, 2013.

SILVA, AMP. Et al. **A informação nutricional na rotulagem obrigatória dos alimentos no Brasil: percepções sobre fatores motivadores e dificultadores de sua leitura e compreensão.** Resultados de um estudo exploratório com grupos focais. Nutrire. 2012.

SILVA, E.B.; NASCIMENTO, K.O. **Avaliação da adequação da rotulagem de iogurtes.** Ceres, v.2, n.1, p.9-14, 2017.

SILVA, S. R. **Caracterização hidrogeoquímica dos sistemas aquíferos Bauru e Guarani no município de Bauru**. 2009. 115 f. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, 2009.

SILVEIRA, S. C. L., ROQUETTE, R. P. L., OLIVEIRA, L. H. de. 2013. **Desenho e análise da cadeia de valor da água mineral no Brasil.** In: XV Congresso de Gestão de Tecnologia LatinoIberoamericanos - ALTEC 2013: Políticas e gestão de ciência e tecnologia nos espaços LatinoIberoamericanos, Porto, Portugal. Proceedings. Lisboa, Portugal: Centro de Estudos em Inovação, Tecnologia e Políticas de Desenvolvimento, IN+, do Instituto Superior Técnico, 2013

SIMON K., HEATON K., HOOGEWERFF J. (2005) **Tracing the geographical origin of food: the application of multi-element and multi-isotope analysis**. Trends in Food Science & Technology 16: 555-567

STRADIOTO, M.R.; CHANG, H.K. 2015. **Composição isotópica – δ18O e δD – das águas do Sistema Aquífero Bauru no Estado de São Paulo**. Geociências, 34(3): 411-422.

VELHO, J. A.; BRUNI, A. T.; CAMARGO, M. A.; OLIVEIRA, M. F. Química forense. In: VELHO, J. A. (Org.); GEISER, G. C. (Org.); ESPINDULA, A. (Org.). **Ciências Forenses - Uma introdução às principais áreas da Criminalística Moderna.** 2ª ed. Campinas: Millennium, 2012, p.165-189.

VIDAL, A.C. 2002. **Estudo Hidrogeológico do Aqüífero Tubarão na área de afloramento da porção central do Estado de São Paulo**. Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, Tese de Doutorado, 122 p.

WHITNEY, J.L et al. 2013. **ezRAD: a simplified method for genomic genotyping in non-model organisms**. PeerJ, v. 1, p. e203.

WILK, P. et al. **Implementation of robust statistics in the calibration, verification and validation step of model evaluation to better reflect processes concerning total phosphorus load occurring in the catchment**. Ecological modelling, v. 332, p. 83-93, 2016.

ZIMBRES, B.; PERES, Carlos A.; MACHADO, R. B. **Terrestrial mammal responses to habitat structure and quality of remnant riparian forests in an Amazonian cattle - ranching landscape.** Biological Conservation, v. 206, p. 283-292, 2017.

ANEXO I

Identif. Amostra	Local	Fonte	Matriz	CE	pH	δ2H	δ18O	Projeto
AC-01	Ita petininga	José Gregório	Água Mineral	122,70	8,50	-55,1	-7,74	Pl ínio
AC-02	Jundiaí	Ycuara	Água Mineral	176,60	7,76	-49,1	-7,12	Pl ínio
AC-03	Olimpia	José Gregório	Água Mineral	116,20	8,52	-55,8	-7,52	Pl ínio
AC-04	Porto Alegre	São Bento	Água Mineral	115,00	8,64	-57,2	-7,49	Pl ínio
AC-05	Bauru	São Bento	Água Mineral	115,90	8,60	-56,4	-7,42	Pl ínio
AC-06	Bauru	São Bento	Água Mineral	115,90	8,60	-57,0	-7,78	Pl ínio
AC-07	Franca	Ipiranga	Água Mineral	91,06	6,58	-47,0	-6,45	Pl ínio
AC-08	Indaiatuba	Ycuara	Água Mineral	172,40	7,67	-49,1	-7,11	Pl ínio
AC-09	Piracicaba	Ycuara	Água Mineral	170,80	7,62	-49,0	-6,96	Pl ínio
AC-10	Holambra	Ycuara	Água Mineral	169,50	7,59	-49,0	-7,12	Pl ínio
AC-11	Mogi Mirim	Ycuara	Água Mineral	167,10	7,85	-46,9	-6,48	Pl ínio
AC-12	Campinas	Ycuara	Água Mineral	170,40	7,61	-48,8	-7,18	Pl ínio
AC-13	Araraquara	Ipiranga	Água Mineral	89,71	6,62	-46,9	-6,57	Pl ínio
AC-14	Taubaté	Ycuara	Água Mineral	170,50	7,87	-48,2	-6,91	Pl ínio
AC-15	Mogi d as Cruzes	Ycuara	Água Mineral	168,20	7,60	-49,5	-7,30	Pl ínio
AC-16	Mogi d as Cruzes	Ycuara	Água Mineral	170,80	7,77	-48,8	-7,21	Pl ínio
AC-17	Mogi d as Cruzes	Ycuara	Água Mineral	169,60	7,84	-48,2	-6,85	Pl ínio
AC-18	São Paulo (Centro)	Ycua ra	Água Mineral	166,50	7,64	-49,0	-7,06	Pl ínio
AC-19	São Paulo (ZS)	Ycuara	Água Mineral	167,30	7,62	-50,1	-7,11	Pl ínio
AC-20	Bom Jesus dos Perdões	Ycuara	Água Mineral	159,20	7,64	-49,3	-7,20	Pl ínio
AC-21	Atibaia	Ycuara	Água Mineral	163,80	7,84	-48,4	-6,78	Pl ínio
AC-22	Ta tuí	José Gregório	Água Mineral	109,80	8,53	-57,5	-7,89	Pl ínio
AC-23	Rio Claro	Ycuara	Água Mineral	166,50	7,64	-50,3	-7,45	Pl ínio
AC-24	Osasco	Ycuara	Água Mineral	109,80	8,55	-58,6	-8,28	Pl ínio
AC-25	Osasco	Ycuara	Água Mineral	166,10	7,71	-50,6	-7,04	Pl ínio
AC-26	São Carlos	Ipiranga	Água Mineral	89,35	6,78	-48,2	-6,58	Pl ínio
AC-27	Sorocaba	José Gregório	Água Mineral	90,01	6,87	-47,4	-6,22	Pl ínio
AC-28	Ribeirão Preto	Ipiranga	Água Mineral	89,94	6,63	-48,1	-6,13	Pl ínio
AC-29	Ribeirão Preto	Ipiranga	Água Mineral	89,45	6,60	-48,1	-6,13	Pl ínio