

Análise exploratória (pca e hca) no monitoramento e rastreabilidade de fontes de água urbana

EXPLORATORY ANALYSIS (PCA AND HCA) IN MONITORING AND TRACEABILITY OF URBAN WATER SOURCES

ANÁLISIS EXPLORATORIO (PCA Y HCA) EN MONITOREO Y TRAZABILIDAD DE FUENTES DE AGUA URBANAS

Sabrina Ângela Riboli

Universidade Estadual do Oeste do Paraná
sabrinariboli@outlook.com

Cleber Antonio Lindino

Universidade Estadual do Oeste do Paraná
lindino99@gmail.com

Resumo

A avaliação da qualidade da água para consumo humano é indispensável, pois está relacionada com a garantia de saúde da população. Muitas das fontes de água subterrânea ou água superficial utilizadas pela população podem estar contaminadas por substâncias exógenas a ela, mesmo que as propriedades organolépticas não estejam alteradas. Conhecer o perfil dessa água utilizando poucos parâmetros de qualidade é um desafio e uma necessidade que podem ser supridos com o uso da quimiometria. Neste trabalho, apresenta-se a análise de sete fontes de água situadas em área urbana de uma cidade média do Paraná, monitoradas pelo período de dez meses, determinando parâmetros de pH, de condutividade, de turbidez, de sólidos totais, de concentração de matéria orgânica, de concentração de nitrato e de coliformes termotolerantes e totais. As amostras também são analisadas por espectrometria de plasma induzido por laser (LIBS) para determinar linhas espectrais relevantes. As metodologias de Análise de Componentes Principais (PCA) e Análise de Grupos Hierárquicos (HCA) são utilizadas como ferramentas quimiométricas. Os resultados denotam que é possível avaliar o perfil de cada fonte de água e discriminá-las, podendo-se rastrear a origem geográfica de cada uma. Constata-se que a quantidade de parâmetros utilizados se mostra suficiente para a análise quimiométrica, diminuindo o tempo e os custos de análise, bem como que o entorno geográfico influencia o perfil da água do local. A principal contaminação físico química observada, ainda que abaixo do Valor Máximo Permitido pela legislação brasileira, é por nitrato, havendo também contaminação microbiológica com coliformes totais e *Escherichia coli*, tornando estas águas impróprias para o consumo.

Palavras-chave: água potável; contaminação; saúde humana; quimiometria.

Abstract

Assessment of the quality of water for human consumption is essential, as it related to ensuring the health of the population. Exogenous substances may contaminate many of the groundwater sources or surface water used by the population, even if the organoleptic properties are not altered. Knowing the profile of this water using few quality parameters is a challenge and a need that can be met with the use of chemometrics. In this work, seven water sources located in urban area of a medium-sized city in Paraná were selected and monitored for ten months, determining parameters of pH, conductivity, turbidity, total solids, concentration of organic matter, concentration of nitrate and thermotolerant and

total coliforms. Samples are also analyzed by Laser-induced plasma spectroscopy (LIBS) to determine relevant spectral lines. The Principal Component Analysis (PCA) and Hierarchical Group Analysis (HCA) methodologies are used as chemometric tools. The results show that it is possible to evaluate the profile of each water source and discriminate them, being able to trace the geographic origin of each one. The small number of parameters used was sufficient for the chemometric analysis, reducing time and costs. The geographic surroundings influence the local water profile. The main physical-chemical contamination observed, although below the Maximum Value Allowed by Brazilian legislation, is nitrate, and there is also microbiological contamination with total coliforms and *Escherichia coli*, turning these waters unsuitable for consumption.

Keywords: *potable water; contamination; human health; chemometrics.*

Resumen

La evaluación de la calidad del agua para consumo humano es fundamental, ya que se relaciona con garantizar la salud de la población. Muchas de las fuentes de aguas subterráneas o superficiales utilizadas por la población pueden estar contaminadas por sustancias exógenas, aunque las propiedades organolépticas no estén alteradas y sean perceptibles. Conocer el perfil de esta agua con pocos parámetros de calidad es un reto y una necesidad que se puede cubrir con el uso de la quimiometría. En este trabajo, siete fuentes de agua subterránea ubicadas en un área urbana de una ciudad de porte medio paranaense fueron seleccionadas y monitoreadas por un período de diez meses, determinando parámetros de pH, conductividad, turbidez, sólidos totales, concentración de materia orgánica, concentración de nitrato y termotolerantes y coliformes totales. Las muestras también se analizaron mediante Espectroscopía de descomposición inducida por láser (LIBS) para determinar las líneas espectrales relevantes. Se utilizaron metodologías de análisis de componentes principales (PCA) y análisis de grupos jerárquicos (HCA) como herramientas quimiométricas. Los resultados mostraron que es posible evaluar el perfil de cada fuente de agua y discriminar entre ellas, pudiendo rastrear el origen geográfico de cada una. El pequeño número de parámetros utilizados fue suficiente para el análisis quimiométrico, simplificando tiempos y reduciendo costos. El entorno geográfico influyó en el perfil hídrico del sitio. La principal contaminación físico-química observada, aunque por debajo del Valor Máximo Permitido por la legislación brasileña, fue nitrato, y también hubo contaminación microbiológica con coliformes totales y *Escherichia coli*, dejando estas aguas no aptas para el consumo.

Palabras clave: *agua potable; contaminación; salud humana; quimiometría.*

Introdução

A escassez de água potável será um dos grandes desafios da humanidade ainda no século XXI, influenciada pela mudança climática, pelo aumento no consumo deste *capital natural*¹ e a qualidade inadequada da água (Miller, 2011).

De acordo com a Organização Mundial da Saúde, cerca de 2 bilhões de pessoas vivem com a falta de água ou consomem água contaminada. No Quênia, cerca de 90% das águas superficiais já se esgotaram; no Sahel, nos últimos 20 anos, os recursos hídricos diminuíram cerca de 40%, sendo as mudanças climáticas a principal causa. A escassez tem forte influência no que se refere a contaminação e mais de 2,8 milhões de crianças sofrem desnutrição devido a doenças vinculadas pela água (Unicef, 2019).

¹ O *capital natural* consiste nos recursos naturais fornecidos pelo planeta, bem como, ar, água e solo, o qual sustentam todas as formas de vida e economia na Terra (Miller, 2011).

A importância do acesso e o direito à água potável foi afirmado em julho de 2010 pela Assembleia Geral das Nações Unidas (AGNU). Com a criação dos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS), 193 líderes mundiais propuseram um plano de ação para as pessoas e o planeta, a Agenda 2030. Com 17 objetivos e 169 metas globais, a maioria dos ODS está relacionada com a água, sendo que o ODS n. 6 aborda diretamente a gestão das águas para alcançar água potável e saneamento para todos. Existem estratégias que ajudam a combater problemas quanto à qualidade da água, como prevenir a poluição, tratar as águas poluídas, a restauração e proteção dos ecossistemas e o uso seguro de águas residuais (Camkin; Neto, 2020), o que implica em determinar parâmetros de qualidade da água periodicamente.

O monitoramento da qualidade da água é um importante instrumento que possibilita o acompanhamento do uso dos recursos hídricos e os efeitos sobre as características das águas, buscando subsidiar ações de controle ambiental, auxiliando na regulamentação e políticas públicas de saneamento básico. Contudo, determinar diversos parâmetros em amostras de água se mostra grande desafio, pois, apesar do avanço tecnológico dos métodos analíticos, o custo, a quantidade de parâmetros a serem avaliados e a ausência de fiscalização, entre outros fatores, limitam a obtenção de informações sobre a qualidade da água. A possibilidade de se utilizar metodologias para avaliar o perfil de amostras (análises multivariadas) e correlacioná-las com o local geográfico é alternativa importante no controle da qualidade de fontes de água potável, simplificando as análises e, ao mesmo tempo, determinando sua condição de consumo.

A análise multivariada busca extrair o conjunto de variáveis menor que o conjunto original, no qual consistirá na preservação da maior parte das informações amostrais (Panero *et al.*, 2009). A quimiometria usa modelagem matemática e estatística para reconhecer padrões e relações entre os dados altamente complexos, traduzindo-os em parâmetros utilizáveis (McGrath *et al.*, 2018).

Entre os métodos quimiométricos geralmente empregados estão a análise de componentes principais, PCA (do inglês, *Principal Component Analysis*) e a análise hierárquica de grupos, HCA (do inglês, *Hierarchical Cluster Analysis*). O PCA é importante ferramenta exploratória para reconhecimento de padrões, fornecendo resumo de todos os dados que integram a análise estatística e buscando encontrar correlação entre as variáveis para explicar a variância de um grande conjunto de variáveis (Naz *et al.*, 2014; Kek *et al.*, 2017), enquanto o HCA é um método que verifica o agrupamento de amostras e gera um arranjo hierárquico (Cavalcante *et al.*, 2018; Guedes *et al.*, 2012; Raypah *et al.*, 2022).

O presente trabalho propõe caracterizar fontes de água², estabelecendo perfil de cada localidade estudada por meio das ferramentas quimiométricas Análise de Componentes Principais (PCA) e análise de agrupamento hierárquico (HCA), utilizando como modelo uma cidade de porte médio do Paraná. Os dados de entrada no estudo quimiométrico foram os parâmetros físico químicos de pH, condutividade iônica, turbidez e concentração de nitrato. Também foram utilizadas as linhas espectrais específicas do elemento nitrogênio obtidas por Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Induzido por Laser (LIBS). A técnica LIBS apresenta elevada frequência analítica, caráter multielementar, reduzida manipulação das amostras e obtenção de dados precisos e exatos. Além disso, apresenta praticamente caráter não-destrutivo,

² Fontes de água tem como definição o afloramento natural do lençol freático que apresenta perenidade e dá início a um curso d'água e, segundo a Lei n. 12.651, de 25 de maio de 2012, Artº 4, Inciso IV, é Área de Preservação Permanente (APP) (BRASIL, 2012).

porque somente uma porção muito pequena da amostra sofre o processo de ablação, cerca de nanogramas a microgramas (Costa *et al.*, 2019).

Materiais e métodos

Área de estudo

O campo de estudo está localizado na cidade de Cascavel, região oeste do estado do Paraná, com área total do município de 2.112 km² e perímetro urbano de 112 km², com altitude máxima de 780 metros acima do nível do mar e população em 2022 de 348.051 habitantes, segundo o IBGE (2023).

A região apresenta relevo ondulado com solo do município do tipo latossolo roxo, com boa capacidade de aeração, permeabilidade e retenção de água. A vegetação natural, subtropical, define-se em dois tipos de florestas: florestas da bacia do Rio Uruguai e Rio Paraná e florestas de araucárias, predominando as árvores de grande porte que, no entanto, em consequência das intensas atividades antrópicas, apresentam-se modificadas (Embrapa, 2007).

O município está inserido em três bacias hidrográficas com 52% da área está contida na Bacia do Rio Piquiri (BRP), 36% na área na Bacia do Rio Iguaçu (BRI) e 12% na Bacia do Rio Paraná 3 (BP3) e apresenta total de 1.082 nascentes georreferenciadas existentes no perímetro urbano de Cascavel, distribuídas por 543 (BRI), por 288 (BRP) e por 251 (BP3), além das existentes na área rural (Cascavel, 2022).

Para o estudo, selecionou-se sete fontes de água, utilizadas pelos habitantes para consumo, situadas em pontos estratégicos da cidade abrangendo o norte, o sul, o leste e o oeste da zona urbana, observando as bacias hidrográficas que as desáquam (Figura 1 e Tabela 1)



Figura 26 – Localização dos pontos amostrais no perímetro urbano de Cascavel/PR
Fonte: Google Earth® (2023).

Fontes	Pontos	Latitude	Longitude	Elevação (m)
Tarquínio	P1 (BRI)	24°58'17"S	53°27'43"W	722
Padovani	P2 (BRI)	24°59'23"S	53°27'46"W	711
Mosaicos	P3 (BP3)	24°56'56"S	53°28'08"W	716
Lago	P4 (BRI)	24°58'00"S	53°26'14"W	718
Cascavel Velho	P5 (BRI)	24°58'18"S	53°25'38"W	709
Morumbi	P6 (BRP)	24°58'26"S	53°27'57"W	690
Santos Dumont	P7 (BP3)	24°59'11"S	53°30'51"W	712

BP3: Bacia do Paraná 3; BRP: Bacia Rio Piquiri; BRI: Bacia Rio Iguaçu.

Tabela 6 – Coordenadas geográficas das fontes estudadas

Fonte: Google Earth® (2023).

O número de habitantes nos bairros nos quais as fontes coletadas estão localizadas são Centro: 24.534, Região do Lago: 7.478, Parque São Paulo: 10.371, Cascavel Velho: 13.392, Morumbi: 5.353, Santos Dumont: 1.983 e Jardim Padovani (Santa Felicidade): 14.432 habitantes (Cascavel, 2012). A cidade tem 98% da rede de esgoto disponível para os moradores, chegando a 137 mil domicílios, com a rede coletora com total de 1.500 km, além de quatro estações de tratamento de esgoto. A captação para o abastecimento de água da área urbana vem de 16 poços e dos rios Cascavel, São José, Saltinho e Peroba (IAS, 2022).

No que se refere à infraestrutura física da cidade, cerca de 100% da população urbana dispõe de rede de água. De acordo com o Instituto Trata Brasil, no ano de 2023 o município de Cascavel obteve o 10º lugar no *ranking* de saneamento básico nacional (Instituto Trata Brasil, 2023).

Caracterização de parâmetros da qualidade de água

O período de coleta ocorreu nos dias 6 de outubro de 2021 e 25 de janeiro, 11 de abril, 25 de julho e 13 de novembro de 2022, totalizando 50 amostras em duplicatas.

Para os procedimentos de coleta das amostras de água das fontes foram utilizados frascos de polietileno (200 mL) e termômetro de mercúrio com escala de 0° e 50°C ($\pm 0,1^\circ\text{C}$) para aferir a temperatura no momento da coleta. As amostras foram posteriormente identificadas, acondicionadas em caixa térmica com temperatura menor que 10°C e transportadas ao laboratório para análise. Os parâmetros físico-químicos determinados foram a turbidez, a temperatura, o pH, a condutividade iônica, os sólidos totais, o teor de matéria orgânica e a concentração de nitrato.

As amostragens de água para análise foram efetuadas de acordo com o Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras (Brandão *et al.*, 2011) e os parâmetros determinados de acordo com *Standard Methods for The Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2017).

Para leitura da turbidez foi utilizado turbidímetro de bancada, Marca MS TEC, modelo TB-1000, calibrado com padrões (Formazina) de 0,8 a 1000 uT; a determinação do pH foi realizada em pHmetro da Marca Bel, modelo PHS3BW, calibrado com soluções tampão pH 7,0 $\pm 0,02$ e pH 4,0 $\pm 0,02$ (Dinâmica); para análise de condutividade iônica utilizou-se condutivímetro de bancada, Marca Ms Tecnopon, calibrado com solução padrão de 1412 $\mu\text{S cm}^{-1}$; para o procedimento de sólidos totais, utilizou-se estufa de secagem modelo SL-100 da Marca Solab com temperatura em 105 $\pm 0,1^\circ\text{C}$ e balança analítica Shimadzu ($\pm 0,1\text{mg}$).

Para a determinação da concentração de nitrato, obteve-se a curva analítica preparada a partir de solução estoque (721,8 mg L⁻¹) de nitrato de potássio (KNO₃, Neon, 99,7%), seco em estufa de secagem a 105,0°C por 24h, seguida das adequadas diluições. Os padrões foram lidos em espectrofotômetro UV-visível Shimadzu 1800 PC entre os comprimentos de onda de 1100 nm a 200 nm, com resolução de $\pm 0,1$ nm, utilizando-se cubeta de quartzo de caminho ótico de 1,0 cm. A curva analítica foi construída a partir dos resultados de absorvância no comprimento de onda de 203 nm, na temperatura de 25,0°C. A curva analítica apresentou equação da reta $Abs = 0,03427 + 0,09055193[NO_3^-]$, com coeficiente de Pearson (r) de 0,9983 e coeficiente de determinação (R²) = 0,9956.

Os resultados microbiológicos foram realizados no Laboratório de Águas e Alimentos da Fundação para o Desenvolvimento Científico e Tecnológico de Cascavel (Fundetec), sendo empregada metodologia *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* – Method 9223 (APHA, 2017)

Os resultados dos parâmetros foram avaliados de acordo com a Portaria n. 888/21 do Ministério da Saúde (Brasil, 2021).

Para a análise por LIBS, papéis de filtro quantitativo faixa azul (80 g m⁻², maioria dos poros de 8 μ m) foram utilizados para absorver a água e componentes químicos das amostras de cada fonte, por contato, por 1 hora, em frasco fechado, retirando-se em seguida o excesso do líquido e deixando-o secar em dessecador com sílica gel (tratada a 100,0°C \pm 0,1°C por 24 horas em estufa de secagem). O papel anidro foi acondicionado em *bags* de plástico limpos fechados. Água purificada por sistema Milli-Q da MilliPore (resistência da água de 18,2 M Ω cm⁻¹) foi utilizada como branco. Utilizou-se equipamento LIBS Applied Spectra modelo J200 Tandem, com a linha do laser em 266 nm (25 mJ ns⁻¹) e largura total na metade máxima (FWHM, 6 ns) e equipado com um espectrômetro CCD de 6 canais com cobertura espectral de 190 nm a 1040 nm. Para evitar contaminação do porta-amostra, o papel de filtro foi dobrado três vezes antes da aplicação do laser e foram realizados cinco “tiros ou *shots*” em cada ponto de aplicação em matriz 5 x 5.

Para cada amostra de água das fontes, os valores obtidos de pH, condutividade, turbidez, concentração de nitrato e linhas espectrais (LIBS) do nitrogênio em 746,85 nm, 821,76 nm e 868,20 nm foram utilizados como parâmetros na Análise de Componentes Principais (PCA) e Análise de Grupos Hierárquicos (HCA), utilizando o *software* Past® versão 4.13, para verificar a similaridade de perfil das fontes e permitir a discriminação delas. Os espectros obtidos no LIBS foram pré-processados por alisamento (*smooth*) pelo método de Savitzky-Golay com filtro polinomial de ordem 2 e janela de 5 pontos.

Resultados e discussões

Parâmetros físico-químicos

Os resultados obtidos das amostras nas coletas no período de estudo estão apresentados em gráficos de *boxplot* nas figuras 2 a 6. A coleta nos pontos P6 e P7 foi prejudicada, pois os locais estavam muito degradados, com vegetação alta e depósito de resíduos em seu entorno e praticamente sem vazão de água. Por isso, essas amostras foram descartadas na análise.

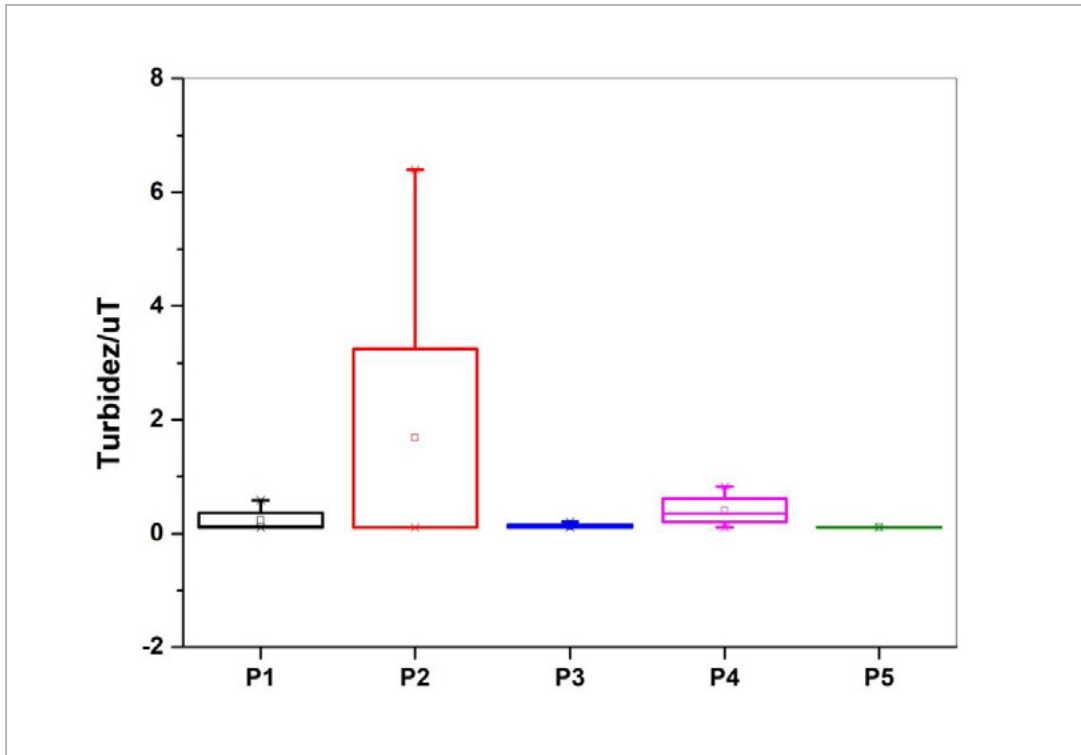


Figura 27 – Gráficos de Boxplot para os valores de turbidez (uT) observados nos pontos amostrais durante coletas nas estações do ano (n = 50)

Fonte: Elaboração própria.

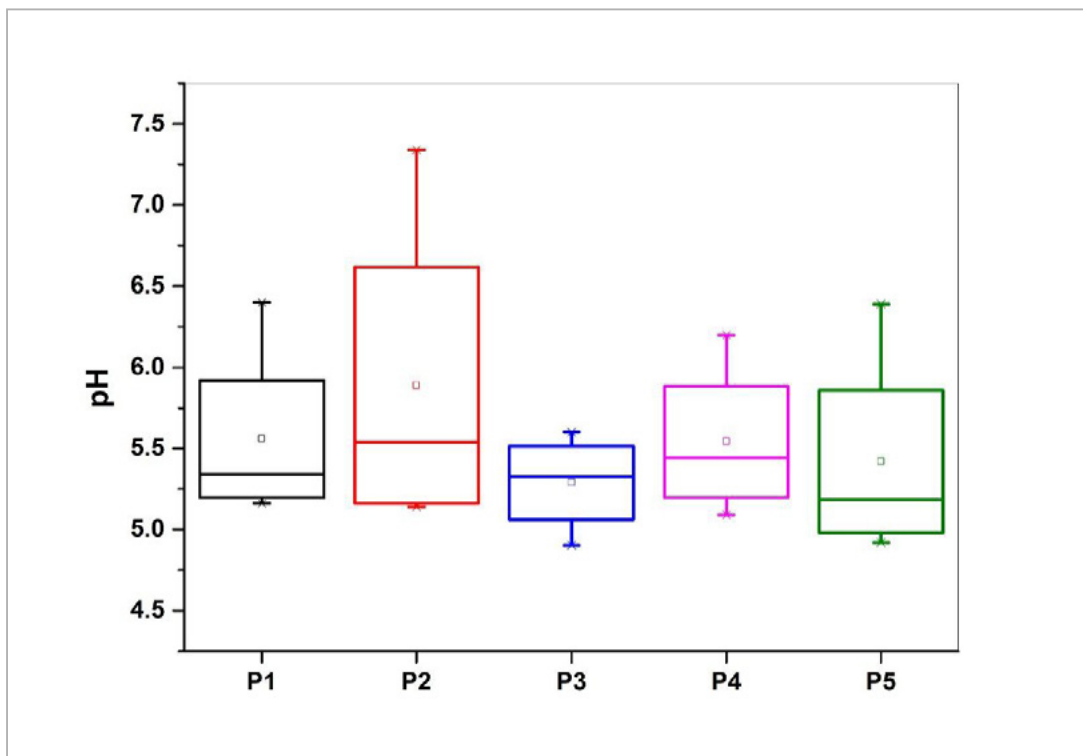


Figura 28 – Gráficos de Boxplot para os valores de pH observados nos pontos amostrais durante coletas nas estações do ano (n = 50)

Fonte: Elaboração própria.

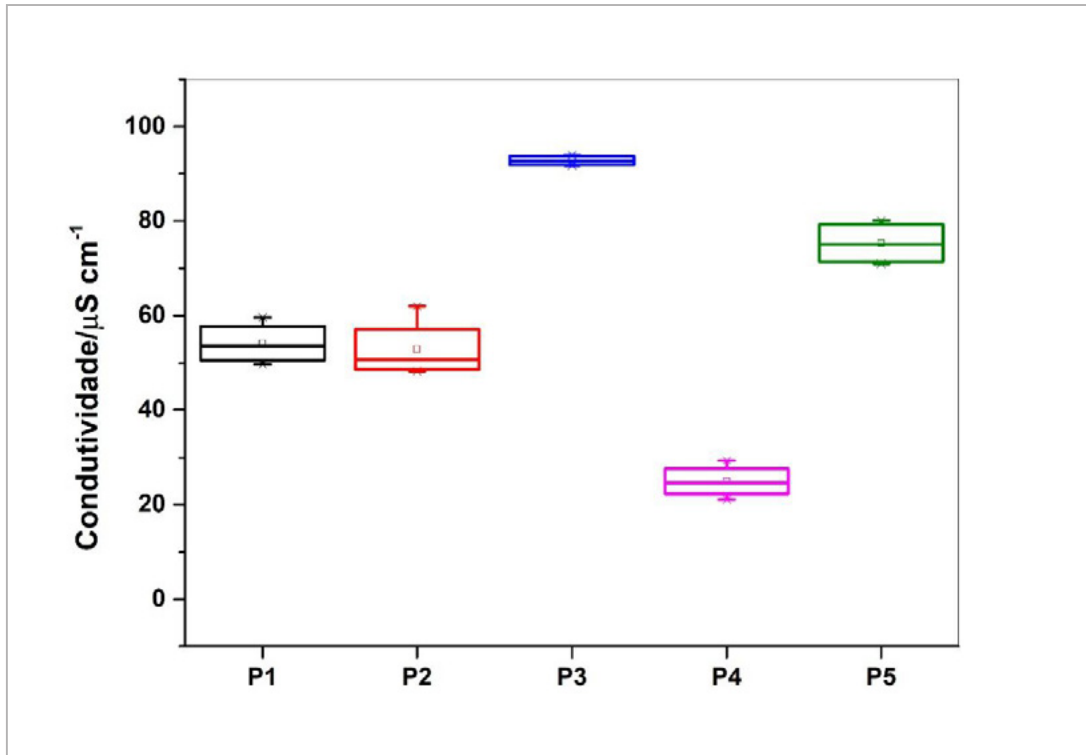


Figura 29 – Gráficos de Boxplot para os valores de condutividade ($\mu\text{S cm}^{-1}$) observados nos pontos amostrais durante coletas nas estações do ano ($n = 50$)

Fonte: Elaboração própria.

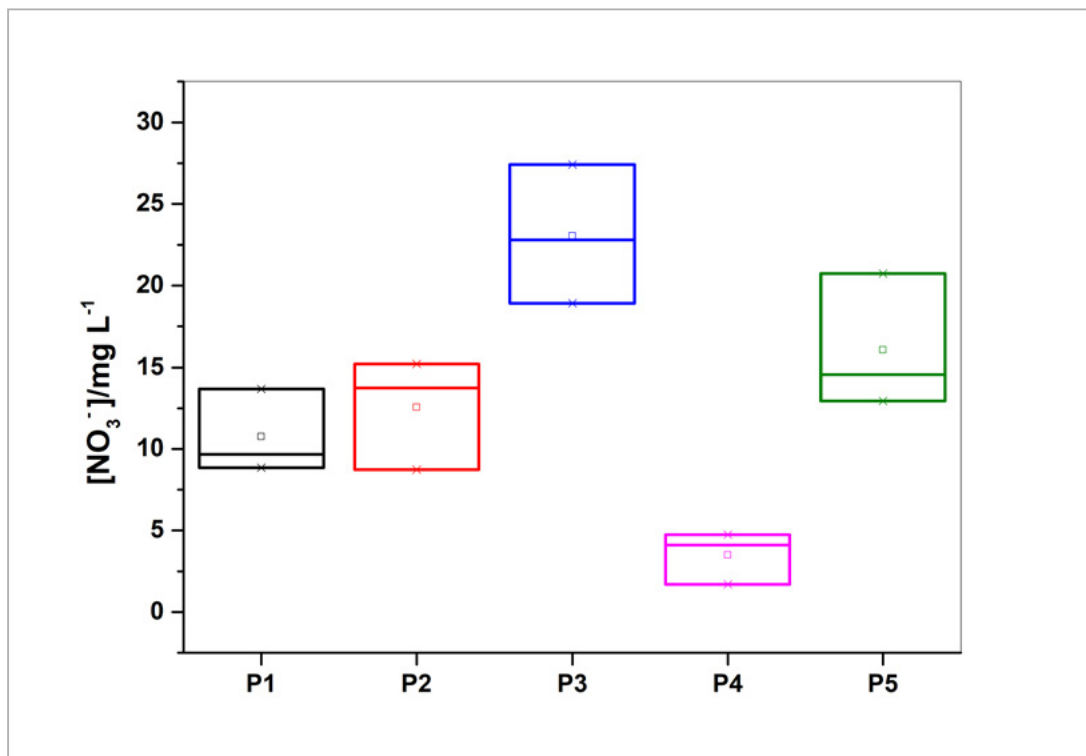


Figura 30 – Gráficos de Boxplot para os valores de nitrato (mg L^{-1}) observados nos pontos amostrais durante coletas nas estações do ano ($n = 50$)

Fonte: Elaboração própria.

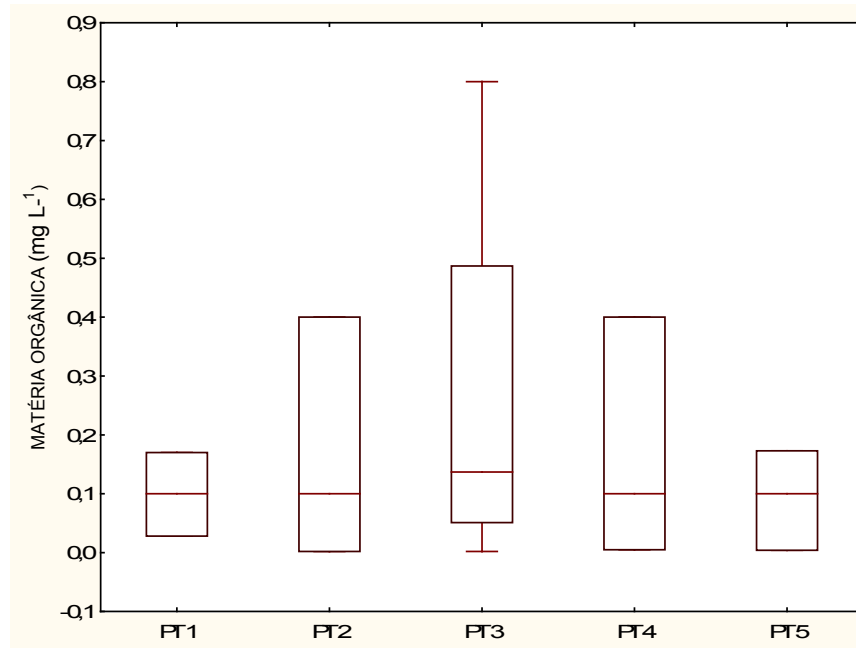


Figura 31 – Gráficos de Boxplot para os valores de matéria orgânica (mg L⁻¹) observados nos pontos amostrais durante coletas nas estações do ano (n = 50)

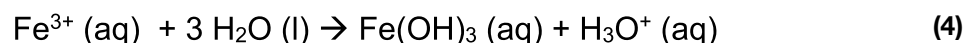
Fonte: Elaboração própria.

Os valores de turbidez encontrados nas amostras se mostraram abaixo do limite máximo (5,0 uT) preconizado pela Portaria GM/MS n. 888/2021 (Brasil, 2021), com exceção da última coleta na Fonte do Padovani (P2) que indicou 6,4 uT, devido ao aumento de pluviosidade no período. O ponto amostral P2 foi o que apresentou maior variabilidade nos valores de turbidez entre as amostras estudadas.

O ponto amostral P2 também apresentou maior variabilidade nos valores de pH em relação aos outros pontos. A maioria das amostras apresentaram pH entre 5,0 e 5,9 durante as coletas, com média de $5,33 \pm 0,24$ e desvio padrão relativo de 4,5%, valores mais ácidos que o permitido pela Portaria GM/MS n. 888/2021, cujos valores permitidos para pH em água subterrânea é entre 6,0 a 9,0 (Brasil, 2021).

O valor mais ácido encontrado ocorreu durante a 4^a coleta, para o ponto amostral P3, com pH = 4,92 e o valor mais básico ocorreu durante a 2^a coleta para o ponto amostral P2, com pH = 7,34.

Condições mais ácidas das águas afloradas podem ocorrer devido ao tipo de solo, no qual a degradação de rochas pode dissolver elementos como o Ferro, Alumínio e outros (Borges; Galbiatti; Ferraud, 2003; Brasil, 2006). Estes elementos podem apresentar processo de hidrólise, gerando espécies H_3O^+ de acordo com a Equação 1, acidificando o meio.



Além disto, a presença de ácidos orgânicos, como ácidos húmicos e fúlvicos, oriundos da degradação da matéria orgânica, que apresentam solubilidade parcial em água, podem diminuir o pH na água. Parte desta degradação acelerada deve-se a modificação no ciclo natural dos ecossistemas provenientes de mudanças climáticas e o aporte de poluentes, devido à ação antrópica, incluindo a urbanização (STROKAL, 2019).

A condutividade iônica é fator muito importante na análise da qualidade da água, no qual se pode considerar indicador indireto de contaminação, visto que a presença de íons dissolvidos nas águas frequentemente pode estar relacionada a despejo de

esgoto (Chalupová; Havliková; Jansky, 2012). Por exemplo, cada pessoa consome por dia em média 6 g de íons cloreto, e as concentrações excedem 15 mg L⁻¹ no esgoto bruto (WHO, 2003).

Os resultados encontrados nas amostragens apresentam pouca variabilidade, mas o P3 se destaca com o maior valor médio de $92,80 \pm 1,06 \mu\text{S cm}^{-1}$, sendo que o ponto P4 apresenta os menores valores, com média de $24,92 \pm 3,52 \mu\text{S cm}^{-1}$.

O ponto amostral (P3) destaca-se por apresentar maiores concentrações de nitrato, com média de $24,15 \pm 4,10 \text{ mg L}^{-1}$, em relação aos demais pontos, enquanto o ponto amostral P4 tem os menores valores de nitrato com média de $5,65 \pm 3,32 \text{ mg L}^{-1}$. O P3 apresenta os valores de turbidez mais baixos, mostrando que este parâmetro não pode ser utilizado isoladamente para indicar qualidade da água, pois inúmeros compostos podem estar dissolvidos e a água não apresentar cor ou turbidez.

O nitrato está presente em corpos d'água como metabólito natural do processo de nitrificação (processo de oxidação amônia \rightarrow nitrito \rightarrow nitrato). As principais fontes de contaminação por nitrato são a lixiviação de fertilizantes utilizados na agricultura, esgotos sanitários humanos e animais sem tratamento adequado (fossas assépticas, por exemplo ou descarte inadequado no solo) e até deposição atmosférica de poluentes (Aquino *et al.*, 2014; Pereira *et al.*, 2020). Desta forma, podem ser conduzidos para os cursos d'água, pelo interior de rocha e solo até alcançar as águas subterrâneas da região.

Todas as amostragens apresentaram valores de nitrato abaixo do Valor Máximo Permitido para nitrato de 44,3 mg L⁻¹ (Brasil, 2021). Contudo, mesmo que as concentrações de nitrato estejam abaixo do Valor Máximo Permitido estabelecido pela legislação, o consumo constante de águas pode ocasionar em longo prazo a formação de metemoglobinemia, um distúrbio sanguíneo caracterizado pela presença circulante da metemoglobina e no qual menos oxigênio do que de costume é fornecido às células do corpo (Santos, 2014).

A partir dos resultados obtidos nas amostragens, verificou-se que há correlação linear positiva (Figura 7) entre a condutividade elétrica e a concentração de nitrato, com equação da reta sendo $y = 1,03778 + 0,25307 [\text{NO}_3^-]$, com r de Pearson = 0,9970 e coeficiente de determinação (R^2) = 0,9921. Esta correlação direta foi possível, pois os valores de matéria orgânica são baixos, assim como a turbidez e sólidos dissolvidos.

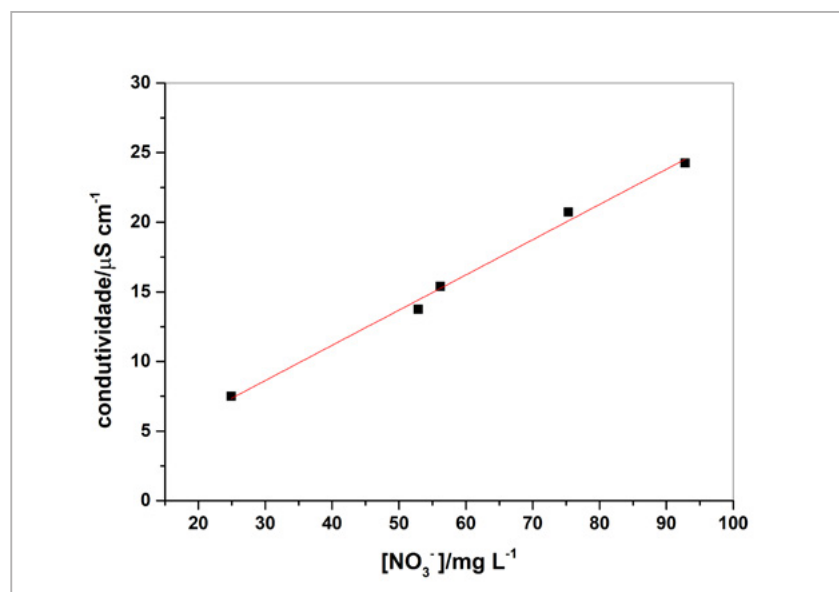


Figura 32 – Correlação entre valores médios de condutividade ($\mu\text{S cm}^{-1}$) e concentração de nitrato (mg L^{-1}) encontrada para amostras coletadas em diferentes estações do ano ($n=50$) – temperatura = $25,0^\circ\text{C}$

Fonte: Elaboração própria.

Em relação à concentração de matéria orgânica, o valor máximo encontrado nas amostragens foi de 0,4 mg L⁻¹, com exceção do P3, com valor de 0,8 mg L⁻¹.

A quantidade de sólidos totais apresentou valores encontrados abaixo do limite do erro da balança analítica ($\pm 0,1$ mg) em todos os pontos coletados em diferentes períodos, estando de acordo com a Portaria GM/MS n. 888/2021, pois as águas com teores de sólidos totais menores que 1000 mg L⁻¹ são satisfatórias para uso doméstico (Brasil, 2021).

Os resultados apresentados nas Figuras 2 a 6 indicam que o ponto amostral P3 apresenta os maiores níveis de condutividade, maior concentração de nitrato, pH mais ácido e maior teor de matéria orgânica que para outros locais, enquanto o ponto amostral P4 tem os menores níveis. Isto implica que o entorno do local (Figura 8), ou seja, o grau de urbanização da área, a presença ou não de vegetação nativa ou artificial ou o *status* anterior do local irão influenciar as características físico-químicas da água. Apesar do lençol freático ser menos propenso a contaminação, quando comparado a corpos d'água superficiais, a percolação de substâncias é possível como no caso dos efluentes domésticos (Mirlean *et al.*, 2005).

A Figura 8 apresenta a localização e o entorno de cada ponto amostral.

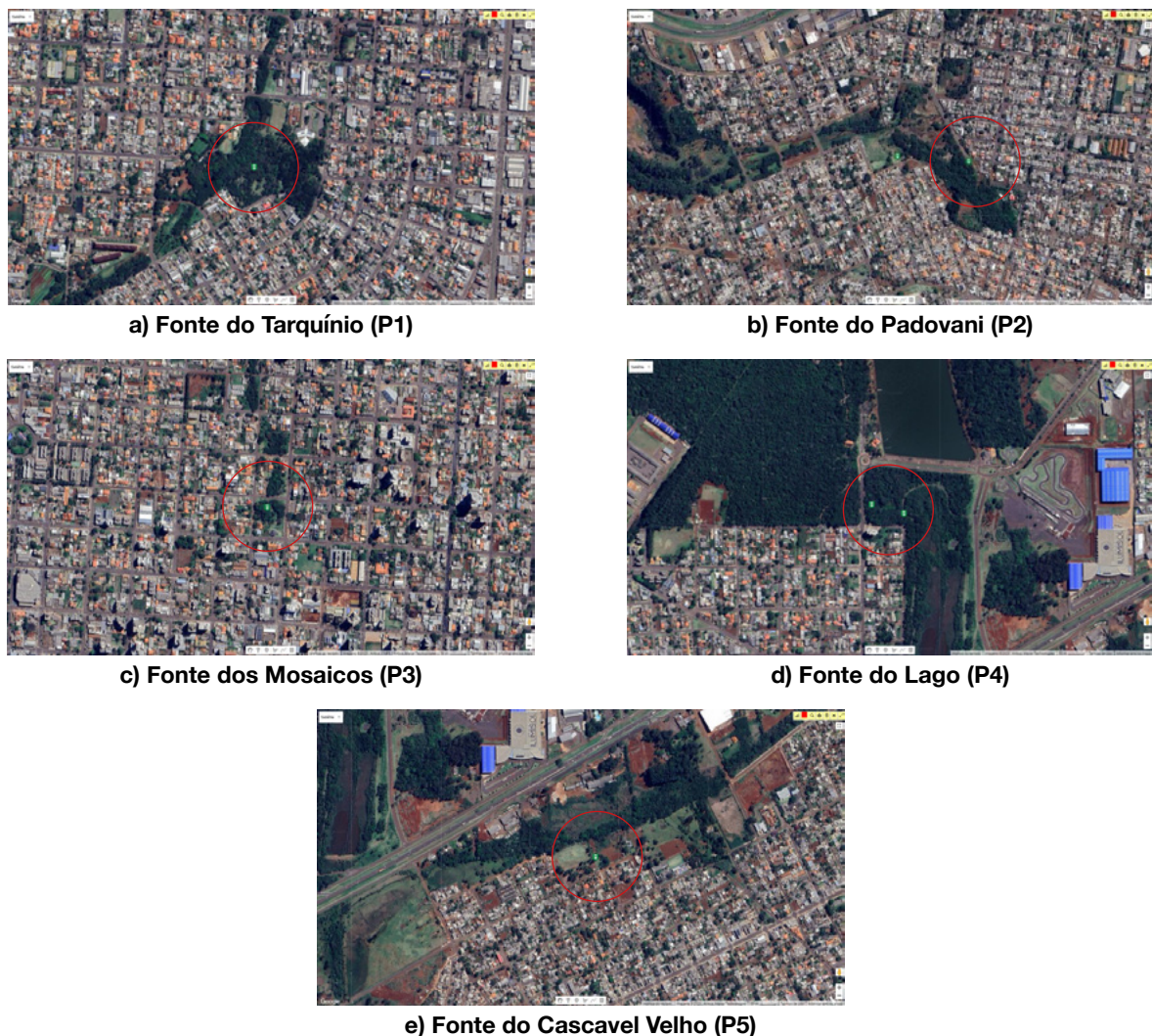


Figura 33 – Entorno das fontes estudadas com foco na vegetação e na ocupação do espaço urbano

Fonte: Google Earth® (2023).

O ponto amostral P3 (Figura 8c) está situado em região com alta urbanização, mínima cobertura vegetal e é um bairro mais consolidado, no qual a presença de fossas assépticas antigas (não mais utilizadas) ainda podem contaminar águas subterrâneas com dejetos humanos com alto grau de nitrificação. Os valores mais altos de nitrato (último estágio da nitrificação, indicando contaminação antiga ou remota) e de condutividade ocorreram neste ponto amostral, enquanto que o ponto amostral P4 (Figura 8d), situado em região com mata nativa (55.350m²), em área de conservação ambiental, os índices são menores que os das outras fontes.

O ponto amostral P5 encontra-se com forte urbanização e solo desprotegido (Figura 8e) e os níveis de nitrato e condutividade são mais altos em relação aos outros pontos, com exceção do P3 (Figura 8c).

Importante destacar que todas as fontes foram reprovadas no quesito microbiológico e indicaram a presença de coliformes totais acima do limite estabelecido pela legislação nos pontos amostrais, tornando as águas impróprias para o consumo.

Análise de Componentes Principais (PCA) e Análise de Grupos Hierárquicos (HCA)

A discriminação de amostras quanto ao seu perfil é importante para não haja enganos (intencionais ou não) na determinação de sua origem ou em sua qualidade e as ferramentas quimiométricas são importantes neste contexto.

Para a Análise dos Componentes Principais (PCA) utilizou-se os resultados de pH, condutividade, turbidez, concentração de nitrato e a área (calculada por integração) das três linhas espectrais mais intensas do elemento nitrogênio ($\lambda = 868,198$ nm; $821,795$ nm e $747,077$ nm). Estes parâmetros foram escolhidos, pois apresentaram os melhores resultados na análise quimiométrica (Figura 9). A matriz foi gerada por correlação, com autoescalamento devido às variáveis possuírem magnitudes diferentes (Ferreira, 2015). O componente PC1 tem variância de 47,27%, o PC2 tem 31,20% e o PC3 tem 13,89%, correspondendo a 92,36% dos resultados. A Figura 10 apresenta o gráfico de *loadings* para PC1 e PC2, com os pesos de cada variável sobre as componentes. A condutividade iônica e a concentração de nitrato têm o mesmo peso, assim como as áreas das linhas espectrais. O pH é a variável com menor peso.

A Figura 9 apresenta os *scores plots* da PCA (autoescalados – *Eigenvalue*³) verificando-se que estes parâmetros são estatisticamente suficientes para haver a discriminação das fontes estudadas. A PC1 discrimina claramente os pontos P1, P2 e P4 dos pontos P3 e P5, estes últimos com similaridade nos parâmetros. Os pontos amostrais P3 e P5 estão localizados em região mais urbanizada, com menor cobertura vegetal e possuem índices mais elevados de condutividade iônica e concentração de nitrato. Ainda assim, observa-se que é possível diferenciar cada fonte a partir dos componentes principais (PCA).

³ Eigenvalue: medida do quanto de variância das variáveis observadas (por exemplo itens de uma escala) é explicada por determinado fator.

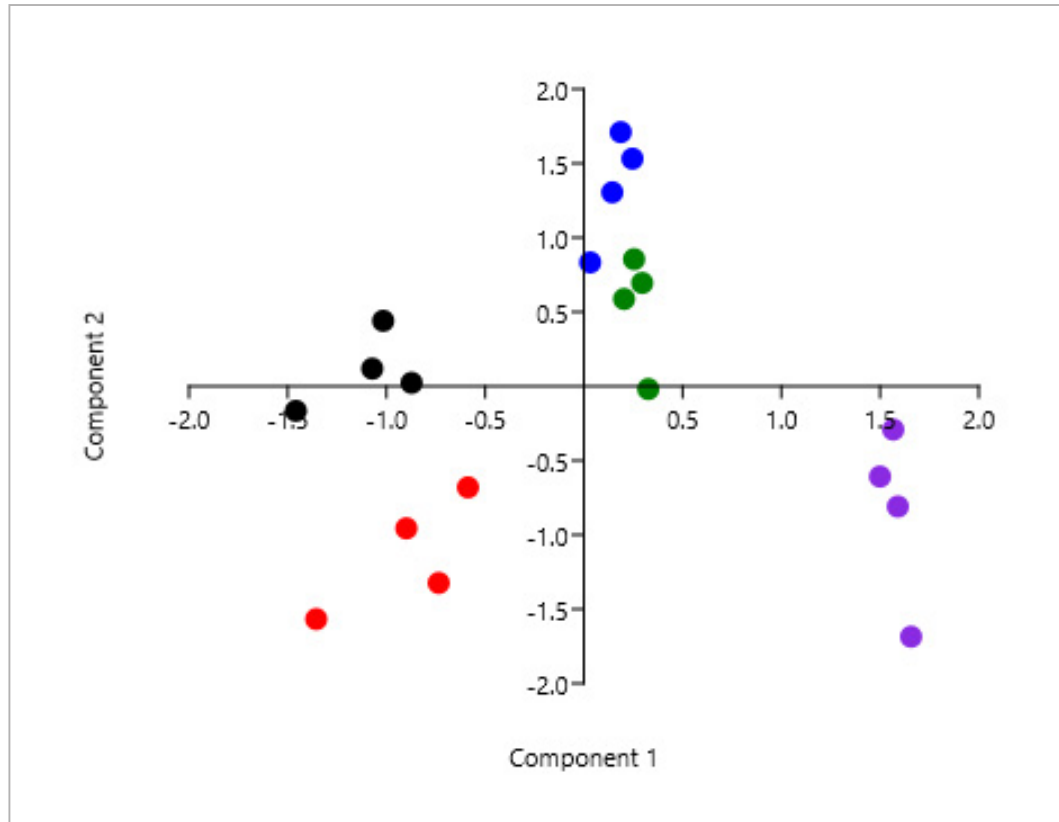


Figura 34 – Gráfico de pontuação (score plot, autoescalonado) da Análise de Componentes Principais (PCA) para distinção entre as fontes de água das amostras

Legenda: (■) P1; (■) P2; (■) P3; (■) P4; (■) P5

Nota: Foram utilizadas as médias dos resultados de cada parâmetro nas amostras coletadas no período (n = 50).

Fonte: Elaboração própria.

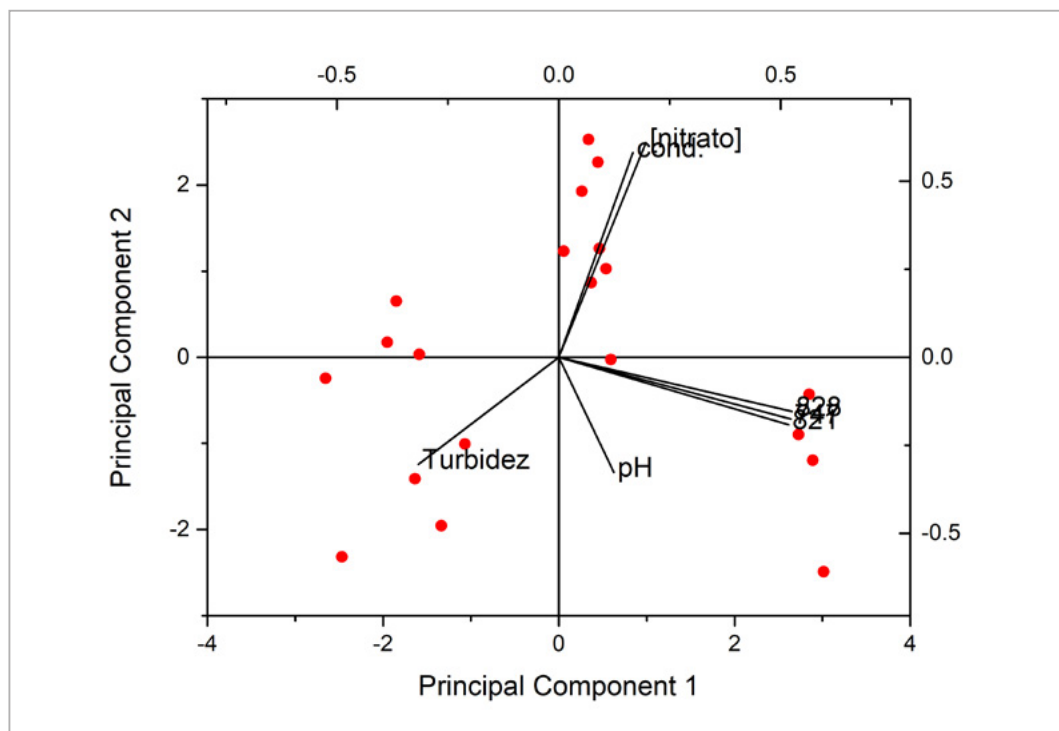


Figura 35 – Gráfico de loadings da Análise de Componentes Principais (PCA) para distinção entre as fontes de água das amostras da Figura 9

Fonte: Elaboração própria.

As fontes estudadas também foram agrupadas em grupos (*clusters*) na Análise de Grupos Hierárquicos (HCA) por meio de dendrograma (Figura 11), utilizando-se os parâmetros de pH, condutividade iônica, turbidez, concentração de nitrato e linhas espectrais do nitrogênio. Como a HCA é uma técnica aglomerativa, o cálculo da semelhança ou diferença entre objetos de estudo é realizado por meio da distância entre eles. Foram testados os algoritmos *Paired Group – Euclidian*⁴ que apresentou correlação de 0,9393; *Paired Group – Manhattan*⁵ com correlação de 0,9394 e *Ward’s Method*⁶ com correlação de 0,9390.

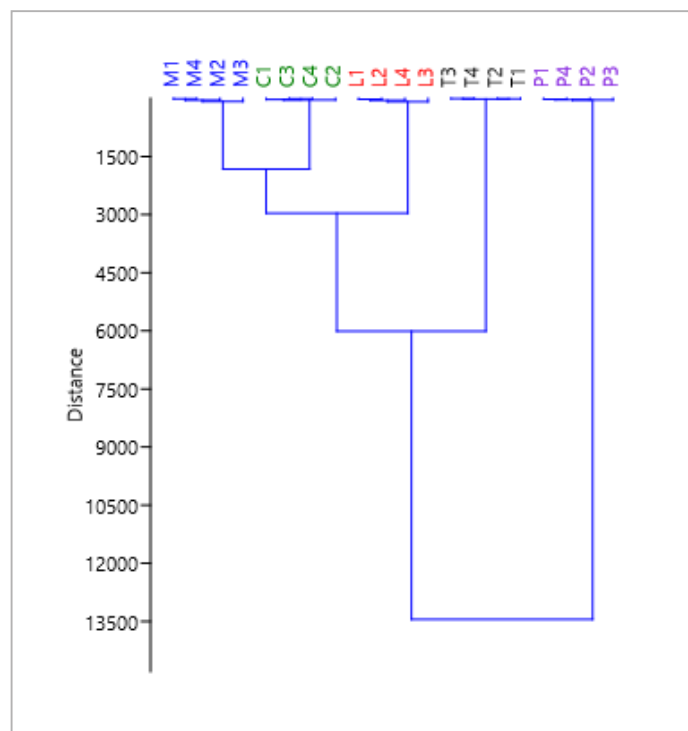


Figura 36 – Dendrograma da Análise de Grupos Hierárquicos (HCA) para distinção entre as fontes de água das amostras.

Nota: foram utilizadas as médias dos resultados de cada parâmetro nas amostras coletadas no período (n = 50). Algoritmo: Manhattan. T1 a T4: amostras Parque Tarquínio (P1); P1 a P4: amostras do Jardim Padovani (P2); M1 a M4: amostras do Parque mosaico (P3); L1 a L4: amostras do Lago e C1 a C4: amostras do bairro Cascavel Velho.

Fonte: Elaboração própria.

O dendrograma apresentado na Figura 11 mostra que é possível discriminar entre as fontes amostradas, corroborando os resultados de PCA (Figura 9), reforçando que a metodologia empregada é ferramenta importante para diferenciar amostras de água de diferentes origens. As amostras de cada fonte estão separadas nos segmentos, sendo que as amostras M1 a M4 (P3) e C1 a C4 (P5), que são amostras com maior contaminação e estão em locais com entorno urbanizado e pouca vegetação, se apresentam no dendrograma no mesmo bloco, similares entre si.

⁴ Distância Euclidiana é a distância entre dois pontos em n dimensões no espaço com coordenadas.

⁵ Distância de Manhattan é definida como a soma dos valores absolutos das diferenças.

⁶ Método de Ward faz a soma dos quadrados dentro dos agrupamentos, calculada sobre todas as variáveis.



Conclusão

A utilização de ferramentas quimiométricas como o PCA e o HCA demonstrou que com poucos parâmetros é possível discriminar a origem das amostras das águas nas fontes estudadas, criando perfil químico simplificado que permite rastrear estas fontes mesmo sem conhecer a procedência, diminuindo custos e agilizando medidas mitigadoras de possíveis contaminações.

Este processo pode ser replicado em outras localidades, podendo aumentar a quantidade de parâmetros analisados e pode auxiliar a administração pública na elaboração de leis ambientais além de detectar riscos à população pelo consumo de água inadequada.

Referências

APHA (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 23. ed. Washington, DC: APHA, 2017.

AQUINO, D. N. *et al.* Dinâmica da contaminação por nitrato em água subterrânea de distrito de irrigação no Nordeste brasileiro. *In: INOVAGRI INTERNATIONAL MEETING*, 2., 2014, Fortaleza. *Anais [...]*. Fortaleza: Universidade Federal do Ceará, 2014. p. 4807-4815.

BORGES, M. J.; GALBIATTI, J. A.; FERRAUDO, A. S. Monitoramento da qualidade hídrica e eficiência de interceptores de esgotos em cursos d'água urbanos da Bacia Hidrográfica do Córrego Jaboticabal. *Revista Brasileira de Recursos Hídricos*, Porto Alegre, v. 8, n. 2, p.161-171, 2003.

BRANDÃO, C. J. *et al.* *Guia nacional de coleta e preservação de amostras: água, sedimentos, comunidades aquáticas e efluentes líquidos*. São Paulo: Cetesb; Brasília: ANA, 2011.

BRASIL. Ministério da Saúde, Secretaria de Vigilância em Saúde. *Vigilância e controle da qualidade da água para consumo humano*. Brasília: Ministério da Saúde, 2006.

BRASIL. Portaria GM/MS n. 888, de 4 de maio de 2021. Altera o Anexo XX da Portaria de Consolidação GM/MS n. 5, de 28 de setembro de 2017, para dispor sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. *Diário Oficial da União*: seção 1, Brasília, DF, ano 159, n. 85, p. 126-136, 7 maio 2021.

IBGE (INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA). *Censo Brasileiro de 2022: Cascavel/PR*. Rio de Janeiro, 2023. Disponível em: <https://cidades.ibge.gov.br/brasil/pr/cascavel/panorama>. Acesso em: 10 ago. 2023.

CAMKIN, J.; NETO, S. What rights and whose responsibilities in water? Revisiting the purpose and reassessing the value of water services tariffs. *Utilities Policy*, v. 63, p. 101016, 2020.

CASCAVEL. Programa de Desenvolvimento Integrado de Cascavel (PDI). *Relatório de Avaliação Ambiental*. Cascavel: Banco Interamericano de Desenvolvimento (BID), 2012.

CAVALCANTE, F. L. *et al.* Análise de componentes principais aplicada à desinfecção solar de águas cinza para reuso no semiárido potiguar. *Irriga*, Botucatu, v. 23, n. 3, p. 480-492, 2018.

CHALUPOVÁ, D.; HAVLIKOVÁ, P.; JANSKY, B. Water quality of selected fluvial lakes in the context of the Elbe River pollution and anthropogenic activities in the floodplain. *Environmental Monitoring Assessment*, v. 184, n. 10, p. 6283-6295, 2012.

COSTA, V. C. *et al.* Laser induced-breakdown spectroscopy (LIBS): histórico, fundamentos, aplicações e potencialidades. *Química Nova*, São Paulo, v. 42, n. 5, p. 527-545, 2019.

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. *Mapa de Solos do Estado do Paraná*. Rio de Janeiro: Embrapa/CNPS, 2007.

FERREIRA, M. M. C. *Quimiometria: conceitos, métodos e aplicações*. Campinas, SP: Ed. Unicamp, 2015.

GOOGLE EARTH. [Imagens de satélite da cidade de Cascavel/PR]. 2023. Disponível em: <http://earth.google.com/>. Acesso em: maio 2023.

GUEDES, H. A. S. *et al.* Aplicação da análise estatística multivariada no estudo da qualidade da água do Rio Pomba, MG. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, Campina Grande, v. 16, n. 5, p. 558-563, 2012.

IAS (INSTITUTO ÁGUA E SANEAMENTO). *Cascavel (PR)*. 2022. Disponível em: <https://www.aguaesaneamento.org.br/municipios-e-saneamento/pr/cascavel> Acesso em: 10 set. 2023.

INSTITUTO TRATA BRASIL. *Ranking do Saneamento 2023*. 2023. Disponível em: <https://tratabrasil.org.br/ranking-do-saneamento-2023/>. Acesso em: 10 set. 2023.

KEK, S. *et al.* Classification of honey from its bee origin via chemical profiles and mineral content. *Food Analytical Methods*, v. 10, n. 1, p.19-30, 2017.

MCGRATH, T. F. *et al.* What are the scientific challenges in moving from targeted to non-targeted methods for food fraud testing and how can they be addressed? – Spectroscopy case study. *Trends in Food Science & Technology*, v. 76, p. 38-55, 2018.

MILLER, G. T. *Ciência Ambiental*. São Paulo: Cengage Learning, 2011.

MIRLEAN, N. *et al.* O impacto industrial na composição química das águas subterrâneas com enfoque de Consumo humano (Rio Grande, RS). *Química Nova*, São Paulo, v. 28, n. 5. p. 788-791, 2005.

NAZ, S. *et al.* Method validation strategies involved in non-targeted metabolomics. *Journal of Chromatography A*, v. 1353, p. 99-105, 2014.

PANERO, F. S. *et al.* Aplicação da análise exploratória de dados na discriminação geográfica do quiabo do Rio Grande do Norte e Pernambuco. *Eclética Química*, Araraquara, v. 34, n. 3, p. 33-40, 2009.

PEREIRA, E. A. *et al.* Dados históricos da qualidade da água do rio Toledo. In: LINDINO, Cleber Antonio (org.). *Eu, rio Toledo: qualidade ambiental e perspectivas futuras*. Cascavel, PR: Edunioeste, 2020. p.21-50.

RAYPAH, M. E. *et al.* Near-infrared spectroscopy with chemometrics for identification and quantification of adulteration in high-quality stingless bee honey. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, v. 224, p. 104540, 2022.

SANTOS, C. E. M. Nitratos e nitritos. *News in Risk*, São Paulo, v. 1, n. 1, p. 1-2, 2014.

STROKAL, M. *et al.* Global multi-pollutant modelling of water quality: scientific challenges and future directions. *Current Opinion in Environmental Sustainability*, v. 36, p. 116-125, 2019.

UNICEF. 1 em cada 3 pessoas no mundo não tem acesso água potável. *Comunicados de Imprensa*, Nova Iorque/Genebra, 18 jun. 2019. Disponível em: <https://www.unicef.org/brazil/comunicados-de-imprensa/1-em-cada-3-pessoas-no-mundo-nao-tem-acesso-agua-potavel-dizem-unicef-oms> Acesso em: 10 set. 2023.

WHO (WORLD HEALTH ORGANIZATION). *Chloride in drinking-water*. Geneve: WHO, 2003. Disponível em: https://cdn.who.int/media/docs/default-source/wash-documents/wash-chemicals/chloride.pdf?sfvrsn=f7d7502f_4. Acesso em: 31 mar. 2023.