

AVALIAÇÃO DA PROCEDÊNCIA E DUREZA DE AMOSTRAS DE ÁGUA POTÁVEL DE DIFERENTES MUNICÍPIOS UTILIZANDO ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS

PUHL, Bruna¹; SILVA, Jadielson R.¹; CONRAD, Eliana²; BREMM, Débora²; BORTOLUZZI, Gabrieli¹; BUSNELLO, Milena¹; FRANCESQUETT, Janice Z.¹

¹ FAHOR, Curso de Engenharia Química, Faculdade Horizontina, Campus Arnoldo Schneider, Avenida dos Ipês, 565, Horizontina, RS, Brasil.

² FAHOR, Curso de Engenharia de Ambiental.

*Autor Correspondente: bp002896@fahor.com.br

RESUMO

A dureza da água é um dos parâmetros avaliados para identificar a qualidade da água utilizada para consumo humano e, assim como os demais parâmetros, seus resultados são dependentes de várias condicionantes, que podem ser de origem natural ou antrópica. Neste sentido, o presente estudo teve como objetivo avaliar a real situação da água potável disponível em diferentes municípios do estado do Rio Grande do sul através da avaliação de sua procedência e da análise do parâmetro de dureza total, empregando o método de análise de componentes principais para avaliação dos resultados. As amostras de água potável foram coletadas em municípios da região hidrográfica das bacias do rio Uruguai e Rio Ijuí; e a dureza total foi analisada empregando o método titulométrico de complexação. Através dos dados obtidos na análise, observou-se que todas as amostras estão dentro dos padrões estabelecidos pelo Ministério da Saúde para a potabilidade (máximo de 500 mg/L de CaCO₃) entretanto, não observou-se uma tendência nos valores de dureza relacionados a água superficiais ou subterrâneas. Ainda, a utilização da análise de componentes principais mostrou-se eficiente para avaliação do conjunto de dados, destacando as principais características que diferenciam as amostras de água em relação a procedência e aos valores de dureza total, facilitando a interpretação do conjunto de dados.

Palavras chave: Água potável, Dureza, Qualidade, Análise de componentes principais.

**USE OF THE MAIN COMPONENT ANALYSIS TO EVALUATE THE
PROCEDENCE AND HARDNESS OF DRINKING WATER SAMPLES FROM
DIFFERENT MUNICIPALITIES**

ABSTRACT

Water hardness is one of the parameters evaluated to identify the quality of the water used for human consumption and, like the other parameters, its results are dependent on several conditions, which can be of natural or anthropic origin. In this sense, the present study aimed to assess the real situation of drinking water available in different municipalities in the state of Rio Grande do Sul through the assessment of its origin and analysis of the total hardness parameter, using the main components analysis method to evaluate the results. Potable water samples were collected in municipalities in the hydrographic region of the Uruguai and Rio Ijuí basins; and the total hardness was analyzed using the titration complexation method. Through the data obtained in the analysis, it was observed that all samples are within the standards established by the Ministry of Health for potability (maximum of 500 mg / L of CaCO₃) however, there was no trend in hardness values related to surface or underground water. Also, the use of main component analysis proved to be efficient for assessing the data set, highlighting the main characteristics that differentiate the water samples in relation to the origin and total hardness values, facilitating the interpretation of the data set.

Keywords: Potable water, Hardness, Quality, Main component analysis.

1 INTRODUÇÃO

A água é um recurso abundante na natureza, no entanto, aquela que pode ser consumida por grande parte dos seres vivos corresponde a apenas três por cento do total existente no planeta. A quantidade de água potável, por sua vez, apresenta-se ainda menor, uma vez que, ocorrem alterações referente a sua qualidade (OLIC, 2002).

A qualidade da água disponível é muito dinâmica, variando no tempo e no espaço de acordo com várias condicionantes naturais ou antrópicas (PÁDUA & FERREIRA, 2006). Entre os parâmetros avaliados que se observa esta característica, têm-se a concentração de

dureza das águas naturais, que muda de lugar para lugar, seguindo a tendência de que em águas superficiais o teor seja menor do que em águas subterrâneas (SOUSA, 2001).

Neste sentido, o presente trabalho teve como objetivo identificar a procedência e analisar a concentração de dureza total em amostras de água potável provenientes de diferentes municípios do estado do Rio Grande do Sul, avaliando os resultados através da utilização de uma ferramenta quimiométrica, denominada análise de componentes principais, para melhor identificação e interpretação dos resultados.

2 DESENVOLVIMENTO E DEMONSTRAÇÃO DOS RESULTADOS

2.1 REFERENCIAL TEÓRICO

A água utilizada para consumo humano deve atender padrões de qualidade conforme os estabelecidos pela Portaria nº 2.914, de 12 de dezembro de 2011, que dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Esta Portaria, também se aplica à água destinada ao consumo humano de solução alternativa para abastecimento de água provindas ou não de canalização como fontes, poços ou chafarizes comunitários e à distribuição por veículos (BRASIL, 2011).

Um dos parâmetros que devem ser avaliados para garantir a potabilidade da água é a dureza, que indica a concentração de cátions multivalentes em solução na água. Os cátions mais frequentemente associados à dureza são os de cálcio (Ca^{2+}) e magnésio (Mg^{2+}) e, em menor escala, ferro (Fe^{2+}), manganês (Mn^{2+}), estrôncio (Sr^{2+}) e alumínio (Al^{3+}). A dureza da água é expressa em mg/L de equivalente em carbonato de cálcio (CaCO_3) e a água pode ser classificada como: mole ou branda: < 50 mg/L de CaCO_3 ; dureza moderada: entre 50 mg/L e 150 mg/L de CaCO_3 ; dura: entre 150 mg/L e 300 mg/L de CaCO_3 ; e muito dura: > 300 mg/L de CaCO_3 (SECRETARIA DE VIGILÂNCIA EM SAÚDE, 2006).

Ao longo dos anos, vários estudos procuraram avaliar a relação da dureza da água com a saúde humana, e descobriu-se tanto conexões positivas quanto negativas. A ligação positiva considerada é a diminuição da incidência de doenças cardiovasculares, provavelmente relacionada a presença de magnésio, que fortalece os músculos cardiovasculares e mantém o impulso elétrico. Porém, quanto a correlações negativas, podem ocorrer efeitos laxativos, doença hipertensiva, cálculos renais, e o surgimento de pedras nos rins quando os valores de

carbonato de cálcio superam 150 mg/L. Entretanto, geralmente estas interações ocorrem com indivíduos que apresentam predisposição a essas doenças (BELLIZZI et al., 1999; CARVALHO, et al., 2004; VON SPERLING, 2005; JUNIOR, 2011; SANTOS, et al., 2013; CORTECCI., 2019; LAUTERT, et al., 2019).

Para determinação da dureza da água, normalmente é empregado o método analítico de titulometria de complexação, que ocorre pela formação de complexos metálicos solúveis em água, constituídos por um íon metálico (ácido de Lewis) e um ou mais ligantes (base de Lewis) (SKOOG, et al, 2010; SANTOS, 2015). Numa titulação de complexação os íons metálicos formam complexos estáveis e solúveis em água com ácidos aminocarboxílicos como o EDTA (etilenodiaminotetracético), composto químico formado por íon metálico unido à ligações covalentes e uma estrutura heterocíclica (BARBOSA, 2014). O EDTA é um ligante hexadentado capaz de coordenar-se com o íon metálico através dos dois átomos de nitrogênio e mais quatro grupos carboxílicos. Devido a esse elevado número de grupos complexantes, o EDTA reage sempre na proporção 1:1 com íons metálicos não acontecendo nenhum tipo de composto intermediário (SKOOG, 2007).

A quimiometria é definida como a utilização de procedimentos estatísticos e matemáticos no planejamento ou otimização de procedimentos e na aquisição de informações químicas por meio da análise de resultados pertinentes (VOGEL, 2019). Tornou-se uma ferramenta indispensável para a avaliação de análise de dados químicos quando os instrumentos analíticos começaram a adquirir grandes quantidade de dados de forma mais ágil aliados ao aumento da capacidade de processamento dos computadores (BARROS NETO, SCARMINO & BRUNS, 2006).

Entre os diversos métodos quimiométricos, a análise por componentes principais (PCA, do inglês, *Principal Component Analysis*) se apresenta como um método importante e bastante difundido em análises químicas. Neste, são selecionadas as principais variáveis do conjunto de dados, as amostras são agrupadas conforme suas similaridades, facilitando assim, a interpretação de dados multivariados (VOLMER, 2001). O objetivo da PCA é reduzir a dimensionalidade do conjunto de dados preservando a máximo informação, calculada através de combinações lineares das variáveis originais (BARROS NETO, SCARMINO & BRUNS, 2006).

Os dados multivariados são projetados em dimensões menores através de combinações lineares das variáveis originais, formando as componentes principais (PCs). Os *scores* fornecem a composição das PCs em relação às amostras e os *loadings* fornecem essa mesma

composição em relação às variáveis. A visualização dos resultados é representada em gráficos bi ou tridimensionais referentes à distribuição das amostras (gráfico de *scores*) e importância das variáveis (gráfico de *loadings*). A partir destes gráficos é possível avaliar a relação entre amostras e variáveis e ainda, estimar a influência de cada variável em cada amostra (FERREIRA et al., 2002; SOUZA et al., 2006).

2.2 MATERIAL E MÉTODOS

As amostras de água foram coletadas em diferentes municípios do estado do Rio Grande do Sul, sendo estes: Alegria, Catuípe, Condor, Crissiumal, Dr. Maurício Cardoso, Horizontina, Ijuí, Novo Machado, Panambi, Porto Mauá, Santa Rosa, Três de Maio, Tucunduva e Tuparendi. A coleta foi realizada levando em consideração a potabilidade, sendo que as amostras foram coletadas de torneiras de residências e/ou estabelecimentos. Também foram consideradas as informações como procedência (rio, poço ou vertente) e, a passagem ou não da água por alguma companhia de saneamento antes da chegada no consumidor.

Para análise de dureza total das amostras, utilizou-se o método titulométrico de complexação com EDTA utilizando como indicador o negro de eriocromo T. As amostras foram inicialmente diluídas e alcalinizadas a pH 10, e após a adição do indicador, realizou-se a titulação com EDTA na concentração de 0,01 mol L⁻¹ até a mudança de coloração de vermelho-vinho para azul característico. Todas as amostras foram analisadas em triplicata.

Para melhor interpretação do conjunto de dados obtidos, realizou-se uma análise exploratória através do método de análise por componentes principais (PCA), utilizando o *software* Chemostat® v.2 (HELPER et al, 2015) e empregando o pré-processamento auto escalado, utilizado normalmente quando existem grandes diferenças na ordem de grandeza, com variação nas respostas das diversas variáveis (MORGANO, QUEIROZ & FERREIRA, 1999).

2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Considerando a localização dos municípios em que foram realizadas as coletas, têm-se os municípios de Alegria, Crissiumal, Dr. Maurício Cardoso, Horizontina, Novo Machado, Porto Mauá, Santa Rosa, Três de Maio, Tucunduva e Tuparendi, que se inserem na Região Hidrográfica do Uruguai U-30, conforme ilustrado na Figura 1, a qual caracteriza-se por apresentar, atualmente, demandas significativas de água com perspectivas de aumento do consumo em função das atividades socioeconômicas que se desenvolvem na região. Já os

Tuparendi	26,97	x			
-----------	-------	---	--	--	--

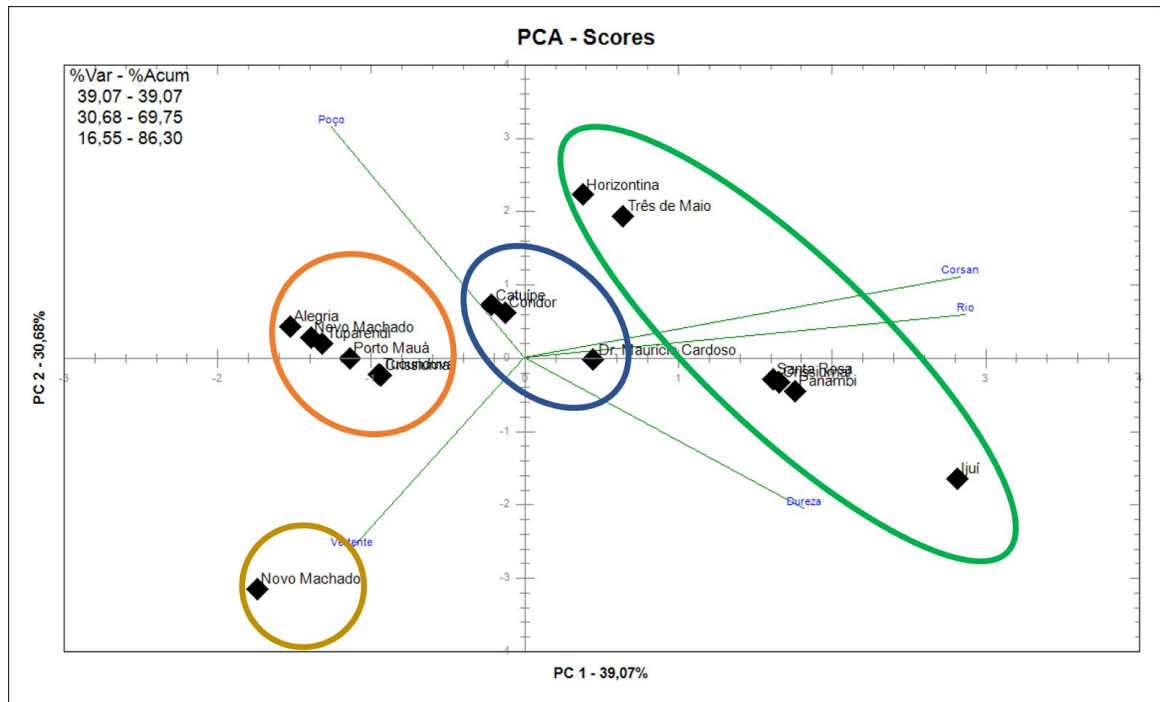
Através dos dados obtidos na análise, observa-se que as amostras de Alegria, Catuípe, Condor, Crissiumal, Horizontina, Novo Machado, Panambi, Porto Mauá, Santa Rosa, Três de Maio e Tuparendi classificam-se como água mole, com valores de dureza total abaixo de 50 mg/L de CaCO₃. Por outro lado, as amostras de Dr. Maurício Cardoso, Ijuí e Tucunduva, classificam-se como água moderada pois possuem valores de dureza total entre 50 mg/L de CaCO₃ e 150 mg/L de CaCO₃. Sendo assim, observou-se que, os valores encontrados ficaram na faixa de 6,6 a 125,87 mg/L de CaCO₃, sendo a amostra de Horizontina a qual apresentou o menor valor de dureza total (6,6 mg/L de CaCO₃) e a de Ijuí o maior valor (125,87 mg/L de CaCO₃).

Segundo o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), 63,9% dos 5.507 municípios brasileiros têm abastecimento de água por meio de rede de distribuição. De acordo com os resultados obtidos para dureza total, pode-se observar que as amostras que dispõem de tratamento, como Catuípe, Condor, Crissiumal, Dr. Maurício Cardoso, Horizontina, Ijuí, Panambi, Santa Rosa e Três de Maio, apresentam valores de dureza bastante distintos, isso pode ser explicado devido a concentração da dureza das águas naturais mudar de lugar para lugar, pois ela reflete a natureza das formações geológicas com as quais ela esteve em contato. Ademais, todas as amostras encontram-se na faixa de valores permitidos para potabilidade (máximo de 500 mg/L de CaCO₃) conforme a Portaria de Consolidação nº 5 de 2017 (SOUSA, 2001; BRASIL, 2017).

A tendência para as localidades atendidas por poços como Alegria, Novo Machado, Porto Mauá, Tucunduva e Tuparendi, é de que deveriam apresentar um teor de dureza maior que as águas superficiais, entretanto, não foi possível constatar tal característica. O poço artesiano tem grande profundidade e a água infiltrada em rochas e sedimentos jorra do solo naturalmente, porque basta sua pressão para levá-la à superfície (SOUSA, 2001).

A partir dos modelos gerados pelos métodos de análise exploratória PCA, pode-se verificar a similaridade entre as amostras agrupando-as de acordo com a proximidade entre as suas semelhanças e a distância entre as suas diferenças. De acordo com o modelo gerado, as três primeiras componentes principais acumularam 86,3% da variância total dos dados, distribuídas da seguinte forma: PC1= 39,07%, PC2= 30,68% e PC3= 16,55%. Avaliando o gráfico de *scores* e *loadings* relacionando a PC1 e PC2 (Figura 2) observou-se a formação de três agrupamentos característicos e uma amostra com características bem diferentes do restante do conjunto de dados.

Figura 2: Gráfico biplot de scores e loadings considerando a PC1xPC2 para o conjunto de amostras do estudo, identificando os principais agrupamentos.



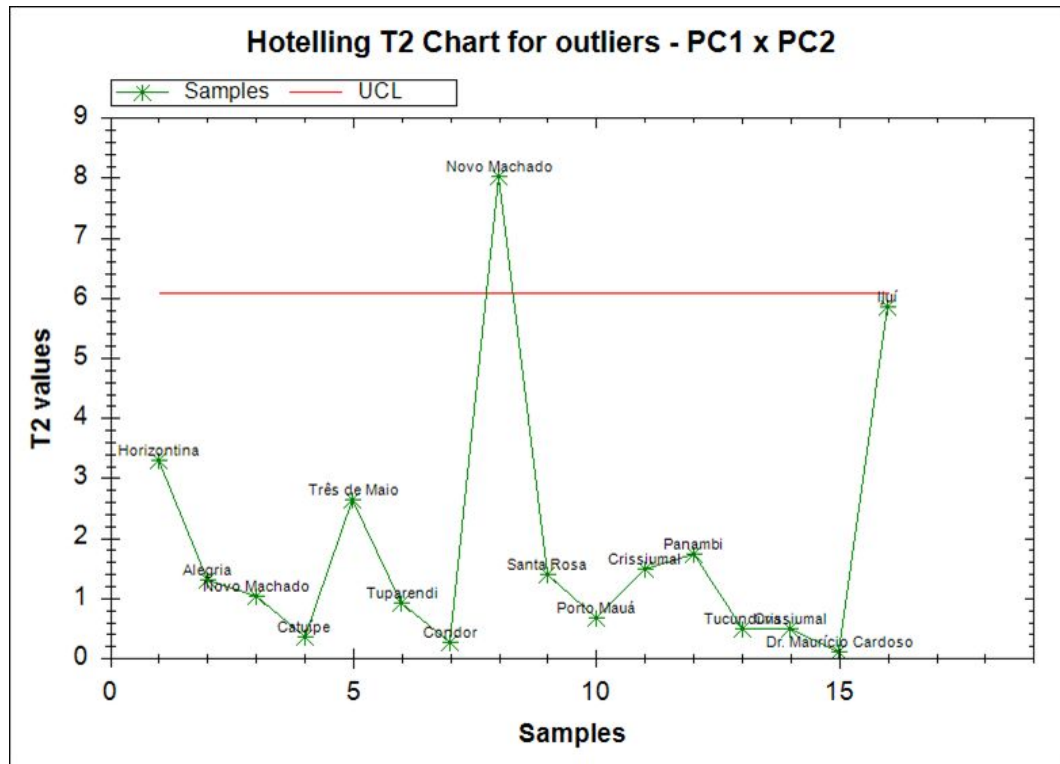
Na distribuição gráfica dos resultados, observa-se que a PC1 separou as amostras coletadas em rios e tratadas pela corsan nos *scores* positivos (destacadas em verde) e as amostras coletadas em poço sem passagem pela companhia de saneamento nos *scores* negativos (destacadas em laranja). Os municípios de Catuípe, Condor e Dr. Maurício Cardoso por serem amostras coletadas de poço, porém também tratadas pela Corsan, ficaram localizadas próximo ao eixo zero (destacadas em azul). Além disso, a amostra de Dr. Maurício Cardoso, deslocou-se para os *scores* positivos, possivelmente pela influência do valor de dureza mais elevado.

Considerando as informações referentes a PC2, observa-se que esta componente separou as amostras considerando principalmente a variável dureza, sendo que, os maiores valores de dureza foram observados nos *scores* negativos da PC2. Nos três agrupamentos principais de amostras, observa-se uma relação entre os valores de dureza, sendo que os menores valores estão localizados mais distantes nos *scores* positivos e conforme o valor dos *scores* da PC2 diminui, os valores de dureza aumentam.

Exceção a estas regras encontra-se no quadrante inferior à esquerda, a amostra proveniente de Novo Machado. Avaliando o gráfico de amostras que poderiam ser consideradas anômalas no conjunto de dados, denominadas *outliers*, apresentado na Figura 3, observa-se que esta amostra realmente se difere do restante do conjunto de dados, o que pode

ser explicado por ser a única amostra proveniente de uma vertente e que não passa pela companhia de saneamento antes do consumidor final.

Figura 3: Gráfico de outliers para o modelo proposto considerando PC1xPC2.



Neste gráfico é possível observar ainda, a amostra coletada no município de Ijuí, que se apresenta com maior diferença considerando o conjunto de dados. Esta se difere das demais principalmente pelo maior valor de dureza apresentado, conforme já discutido anteriormente.

CONCLUSÃO

Analisando os dados obtidos, constatou-se que as amostras classificam-se como água mole ($< 50 \text{ mg/L}$ de CaCO_3) ou água moderada (entre 50 mg/L e 150 mg/L de CaCO_3). Logo, todas as amostras estão dentro dos padrões estabelecidos pelo Ministério da Saúde para a potabilidade. Além disto, notou-se que a região analisada não possui o conceito de que águas subterrâneas possuem um maior teor de dureza que águas superficiais.

Por outro lado, a utilização da quimiometria por meio da análise de componentes principais se mostrou eficiente para avaliação do conjunto de dados, facilitando a apresentação e interpretação dos resultados de forma gráfica, destacando as principais características que diferenciam as amostras de água em relação a procedência e aos valores de dureza total.

REFERÊNCIAS

- BARBOSA, G. P. **Química analítica: uma abordagem qualitativa e quantitativa**. 1. ed. -- São Paulo: Érica, 2014.
- BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. 25 anos de quimiometria no Brasil. *Química Nova*, vol. 29, nº 6, p. 1401-1406, 2006.
- BELLIZZI, V.; NICOLA de, L.; MINUTOLO, R.; RUSSO, D.; CIANCIARUSO, B.; ANDEREUCCI, M.; CONTE, G.; ANDREUCCI, V. B. **Effects of Water Hardness on Urinary Risk Factors for Kidney Stones in Patients with Idiopathic Nephrolithiasis**. *Nephron*, v. 81, p.66-70.1999
- BRASIL, Ministério da Saúde. **Portaria no 2.914, de 12 de dezembro de 2011**. Disponível em: < http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914_12_12_2011.html >.
- CARVALHO, M.; FERRARI, A. C. H.; RENNER, L. O.; VIEIRA, M. A.; RIELLA, M. C. **Quantificação do *stone clinic effect* e pacientes com nefrolitíase**. Ambulatório de Pesquisa em Nefrolitíase. *Rev Assoc Med Bras*, Curitiba, PR, 2004.
- CORTECCI, Gianni. **Geologia e saúde**. Tradução de Wilson Scarpelli, São Paulo, Brasil. Departamento de ciências da terra e geoambiental, Universidade de Bolonha, Itália, 2019.
- FEPAM. **Região Hidrográfica do Uruguai**. 2020 Disponível em: <http://www.fepam.rs.gov.br/qualidade/regiao_uruguai.asp> Acesso em: 24 de março de 2020
- FERNANDES, N. L.; BARRETO, N. M. B.; MACHADO, A. C.; ROCHA, G. P. **Estudo Comparativo entre Metodologias utilizadas para Determinação de Dureza total em Matrizes Aquosas**. Congresso Resag, 2014.
- FERREIRA, E. C.; RODRIGUES, S. H. B. G.; FERREIRA, M. M. C.; NÓBREGA, J. A., NOGUEIRA, A. R. A. **Análise exploratória dos teores de constituintes inorgânicos em sucos e refrigerantes de uva**. *Eclética Química*. v.27 (especial), 2002.
- JUNIOR, J. de F. **Doenças Cardiovasculares: o fator água**. *Medicina biomolecular*, 2011
- LAUTERT, V.; CAMPOS, R. F. F.; GIOPPO, P. S.; BONDAN, M. A. **Análise da concentração de carbonato de cálcio em fontes naturais de água no município de caçador/sc e a sua interação com a produção de pedra nos rins**. *Revista Extensão em Foco* v.7 n.1 p. 34-41, 2019.
- MORGANO, M. A.; QUEIROZ, S. C. N.; FERREIRA, M. M. **Aplicação da Análise Exploratória na Diferenciação de Vegetais**. *Brazilian Journal of Food Technology*, 2, 73-79, 1999.
- OLIC, N. B. **A questão da água no Brasil e no mundo**. *Revista Pangea Mundo*, 2002.

PÁDUA, V. L.; FERREIRA, A. C. S. **Qualidade da água para consumo humano**. In: HELLER, L., PÁDUA, V. L. (Org.). Abastecimento de água para consumo humano. Belo Horizonte: Editora UFMG. 2006. cap. 4, p. 153-221.

SANTOS, L. S. **Determinação de cálcio em amostras de queijo por titulação de complexação após solubilização da amostra com hidróxido de tetrametilamônio: alternativa para método padrão**. Universidade Federal da Fronteira Sul. Laranjeiras do Sul, 2015.

SANTOS, R. de S.; MOHR, T. **Saúde e qualidade da água: Análises Microbiológicas e Físico-Químicas em Águas Subterrâneas**. Revista contexto & saúde. Ijuí, editora unijuí v. 13, 2013.

SECRETARIA DA VIGILÂNCIA EM SAÚDE. **Vigilância e controle da qualidade da água para consumo humano/ Ministério da Saúde**. Brasília: Ministério da Saúde, 2006.
SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica**. Tradução da 8 ed. americana. São Paulo: Ed. Thomson, 2007.
SKOOG, D.A.; et al. **Fundamentos de Química Analítica**. 8ª edição – São Paulo: Cengage Learning, 2010

SOUSA, E. R. **Noções sobre qualidade da água**. departamento de engenharia civil e arquitectura secção de hidráulica e dos recursos hídricos e ambientais licenciatura em engenharia civil, 2001.

VOGEL, Arthur Israel. **Análise química quantitativa / Vogel** ; tradução Júlio Carlos Afonso, Paula Fernandes de Aguiar, Ricardo Bicca de Alencastro. - [Reimpr.]. - Rio de Janeiro: LTC, 2019.

VOLMER, M. **Infrared spectroscopy in clinical chemistry, using chemometric calibration techniques**. 2001.

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. 3. ed. Belo Horizonte: Ed. UFMG, 2005