

Artigo

Avaliação da Qualidade das Águas Subterrâneas de Belém a partir de Parâmetros Físico-Químicos e Níveis de Elementos Traço Usando Análise Multivariada

Carvalho, F. I. M.; Lemos, V. P.; Dantas Filho, H. A.; Dantas, K. G. F.*

Rev. Virtual Quim., 2015, 7 (6), 2221-2241. Data de publicação na Web: 13 de novembro de 2015

<http://www.uff.br/rvq>

Assessment of Groundwater Quality from the Belém Based on Physicochemical Parameters and Levels of Trace Elements Using Multivariate Analysis

Abstract: Groundwater were sampled at 17 sampling locations of five districts of Belém City (Pará State, Brazil) in 2011, with objective of evaluate the quality of groundwater sampled in tubular wells potentially used for human consumption. For all groundwater samples were analyzed seven physicochemical parameters and nine trace elements determined by graphite furnace atomic absorption spectrometry (GF AAS). From these results and to better understand the physical and chemical behavior of these waters, multivariate methods such as principal component analysis (PCA) and hierarchical cluster analysis (HCA) were used to conduct a more thorough evaluation of the original data. The physicochemical parameters studied showed that the groundwater sampled in tubular wells from districts of Marco and Sacramento had the highest total dissolved solids (140.0 to 244.5 mg L⁻¹), electrical conductivity (198.3 to 340.2 μS cm⁻¹) and turbidity (1.75 to 2.75 UNT) values, indicating the influence of anthropogenic activities contamination in the region, mainly related to the discharge of domestic effluents. In groundwater samples were found 10.4 to 460.5 μg L⁻¹ Fe, 2.0 to 35.2 μg L⁻¹ Cu, < LOD (0.08 μg L⁻¹) to 0.68 μg L⁻¹ Cd, < LOD (0.02 μg L⁻¹) to 5.7 μg L⁻¹ Cr, < LOD (0.01 μg L⁻¹) to 2.3 μg L⁻¹ Ni and < LOD (0.10 μg L⁻¹) to 13.5 μg L⁻¹ Pb. Furthermore, PCA explained 85.8% of the total variance, while the HCA confirmed the correlations found in PCA, allowing evaluating the degree of similarity between samples and identifying the districts most prone to groundwater contamination.


Keywords: Groundwater; multivariate analysis.

Resumo

Amostras de águas subterrâneas foram coletadas em 17 locais de amostragem distribuídos em cinco bairros da Cidade de Belém (Estado do Pará, Brasil), em 2011, com objetivo de avaliar a qualidade das águas subterrâneas captadas em poços tubulares potencialmente utilizados para consumo humano. Para todas as amostras de águas subterrâneas foram analisados sete parâmetros físico-químicos e nove elementos traço determinados por espectrometria de absorção atômica em forno de grafite (GF AAS). A partir desses resultados e para melhor entender o comportamento físico e químico dessas águas, métodos multivariados, tais como a análise de componentes principais (PCA) e análise de agrupamento hierárquico (HCA) foram usadas para proceder a uma avaliação mais completa dos dados originais. Os parâmetros físico-químicos estudados mostraram que nas águas subterrâneas coletadas em poços tubulares nos bairros do Marco e Sacramento foram encontrados os valores mais elevados de sólidos totais dissolvidos (140,0 a 244,5 mg L⁻¹), condutividade elétrica (198,3 a 340,2 μS cm⁻¹) e turbidez (1,75 a 2,75 UNT), indicando a influência de atividades antropogênicas de contaminação na região, principalmente em relação à descarga de efluentes doméstico. Nas amostras de águas subterrâneas foram encontrados níveis de 10,4 a 460,5 μg L⁻¹ Fe, 2,0 a 35,2 μg L⁻¹ Cu, < LOD (0,08 μg L⁻¹) a 0,68 μg L⁻¹ Cd, < LOD (0,02 μg L⁻¹) a 5,7 μg L⁻¹ Cr, < LOD (0,01 μg L⁻¹) a 2,3 μg L⁻¹ Ni e < LOD (0,10 μg L⁻¹) a 13,5 μg L⁻¹ Pb. Além disso, a PCA explicou 85,8% da variância total dos dados, enquanto a HCA confirmou as correlações encontradas na PCA, possibilitando avaliar o grau de similaridade entre as amostras e identificar os bairros mais propensos à contaminação de suas águas subterrâneas.

Palavras-chave: Água subterrânea; análise multivariada.

* Universidade Federal do Pará, Instituto de Ciências Exatas e Naturais, Faculdade de Química, CEP 66075-110, Belém-PA, Brasil.

 kdfernandes@ufpa.br

DOI: [10.5935/1984-6835.20150132](https://doi.org/10.5935/1984-6835.20150132)

Avaliação da Qualidade das Águas Subterrâneas de Belém a partir de Parâmetros Físico-Químicos e Níveis de Elementos Traço Usando Análise Multivariada

Fabio Israel M. Carvalho, Vanda P. Lemos, Heronides Adonias Dantas Filho, Kelly das Graças F. Dantas*

Universidade Federal do Pará, Instituto de Ciências Exatas e Naturais, Faculdade de Química, CEP 66075-110, Belém-PA, Brasil.

* kdgfernandes@ufpa.br

Recebido em 7 de fevereiro de 2015. Aceito para publicação em 13 de novembro de 2015

1. Introdução

2. Material e métodos

- 2.1.** Descrição da área de estudo
- 2.2.** Instrumentos e acessórios
- 2.3.** Reagentes, soluções e materiais
- 2.4.** Amostragem
- 2.5.** Determinação dos parâmetros físico-químicos
- 2.6.** Análise elementar por GFAAS
- 2.7.** Análise estatística dos dados

3. Resultados e discussão

- 3.1.** Performance analítica
- 3.2.** Avaliação da qualidade das águas subterrâneas
- 3.3.** Análise multivariada

4. Conclusão

1. Introdução

A água é essencial para vida e embora seja encontrada em maior abundância no planeta, apenas 0,8% está disponível para o consumo humano. A contaminação é um fator que contribui para diminuir sua disponibilidade, em função disto, as reservas disponíveis no subsolo vêm sendo cada vez mais

exploradas.¹

O comprometimento da qualidade das águas subterrâneas se intensifica nos grandes centros urbanos, principalmente pelo o uso e ocupação do solo, gerando efluentes diversos que retornam para os corpos hídricos, interferindo em sua qualidade, e em menor intensidade pela sazonalidade.^{2,3} Por isso, o monitoramento de águas subterrâneas empregando análises químicas é uma medida

importante para avaliar a sua qualidade, servindo de indicativos para identificação de possíveis fontes de contaminação, que podem alterar significativamente as propriedades químicas da água, comprometendo o equilíbrio geral do sistema, causando prejuízos econômicos e inviabilizando seu consumo.⁴

Na região urbana da Cidade de Belém, Estado do Pará, uma grande quantidade de condomínios residências e domicílios particulares utilizam para abastecimento, poços tubulares e escavados do tipo “Amazonas” como fonte de captação de água de mananciais subterrâneos, provenientes do aquífero Barreiras (corpo hidrogeológico), sendo o mais explorado na região.⁵ É importante destacar que o aquífero Barreiras, na sua grande extensão, se apresenta como raso, livre a semiconfinado, com profundidade entre 25 e 90 m. Além destes aspectos, estes poços são perfurados, na maioria das vezes, sem levar em consideração os aspectos hidrogeológicos desse aquífero e as proximidades de fossas (sépticas ou rudimentares) e postos de combustíveis e, nem sempre construídos obedecendo a critérios técnicos recomendados pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT).^{2,4} Tais fatores torna, a população usuária deste tipo de abastecimento vulnerável aos riscos de consumir água contaminada por combustíveis, provenientes de vazamentos em tanques de armazenamento subterrâneo dos postos revendedores e distribuidoras, por fossas e esgotos.^{1,5}

Atualmente no Brasil, existem duas legislações vigentes para avaliação da qualidade da água. A Portaria nº 2914/2011 do Ministério da Saúde (MS) trata dos procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água subterrânea e superficial para consumo humano, relativas aos padrões de potabilidade.⁶ Por outro lado, a Resolução nº 396/2008 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) estabelece a classificação das águas subterrâneas e as diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como algumas

definições relacionadas à suas características e os padrões estabelecidos conforme o seu uso.⁷

Nos últimos anos, diversos autores têm empregado várias técnicas analíticas de alta sensibilidade na determinação de constituintes inorgânicos em águas naturais, sejam eles essenciais ou tóxicos. Isto se deve ao fato dos valores permitidos pela legislação nacional ou internacional situarem na ordem de mg L^{-1} ou inferiores. Para tanto, é comum a utilização de técnicas analíticas bastante sensíveis, tais como espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS),^{8,9} espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica em forno de grafite (GFAAS),^{10,11} espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES)^{12,13} e espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS),^{14,15} por oferecerem algumas vantagens comparadas com outras técnicas analíticas.¹⁶

Dentre as técnicas espectroanalíticas citadas, a espectrometria de absorção atômica em forno de grafite, torna-se interessante na determinação de elementos traço em amostras de águas subterrâneas, uma vez que apresenta alta seletividade e sensibilidade, baixos limites de detecção e quantificação. Além disso, utiliza pequenas quantidades de amostra e permite a análise direta com o mínimo de preparo de amostra.¹⁷

Na área de química analítica, o emprego de métodos estatísticos multivariados como análise de componentes principais (PCA) e a análise hierárquica de agrupamentos (HCA) tem sido utilizado com frequência em diversos trabalhos reportados na literatura como ferramenta quimiométrica útil para extrair um maior número de informações, através de análises de parâmetros físico-químicos, microbiológicos e elementos metálicos em amostras de águas superficiais,^{8,13,18} subterrâneas,^{1,19,20} chuva^{21,22} e minerais.¹²

Desta forma, o objetivo deste trabalho foi avaliar a qualidade das águas subterrâneas captadas em poços tubulares potencialmente

utilizados para consumo humano pela população de cinco bairros localizados na cidade de Belém (Pará, Brasil), a partir da determinação de parâmetros físico-químicos e níveis de elementos traço. A análise multivariada (PCA e HCA) foi usada para uma avaliação mais completa dos dados originais, os quais foram obtidos através das variáveis estudadas (parâmetros físico-químicos e concentração dos elementos traço determinados), possibilitando uma extração máxima de informações para melhor interpretar e evidenciar possíveis correlações entre amostras e variáveis.

2. Material e métodos

2.1. Descrição da área de estudo

A cidade de Belém, capital do Estado do Pará, localizada a 1°27'21"S e 48°30'14"W na região norte do Brasil, possui uma área de 1.065 km² e população superior a 1,4 milhões de habitantes que juntamente com 5 municípios vizinhos compõem a Região Metropolitana de Belém (RMB).

As amostras de água subterrânea foram coletadas em cinco bairros da RMB (Marco, Pedreira e Sacramenta, Canudos e Marambaia), totalizando uma área de aproximadamente 28,4 km², onde estão localizados os 17 pontos de coleta (Figura 1). Todos os pontos de coleta foram georreferenciados com base no sistema de

posicionamento global (GPS, modelo Garmin Map 76), como mostrados na Tabela 1.

Estes bairros estão localizados próximos às micro-bacias hidrográficas do Una e Tucunduba que cortam a cidade, sendo um aspecto hidrográfico marcante na cidade de Belém. Por consequência da expansão e desenvolvimento urbano, foram transformados em esgotos a céu aberto, recebendo efluentes domésticos e industriais sem que houvesse algum tratamento prévio destes resíduos.⁵

A área estudada possui grande densidade populacional, uma rede de esgoto antiga, grande quantidade de postos revendedores de combustíveis derivados de petróleo (gasolina e diesel) e a maioria das residências existentes na área, faz uso de sistema de saneamento *in situ* e utilizam águas subterrâneas provenientes do aquífero Barreiras para consumo humano.⁵

Vale destacar que a população total nos bairros em estudo é de 260.377 habitantes, sendo os bairros da Pedreira, Marambaia, Marco e Sacramenta correspondem as maiores densidades demográficas (18.813, 15.845, 13.717 e 12.101 hab km⁻², respectivamente), enquanto Canudos o de menor densidade demográfica (6.902 hab km⁻²). Quanto à cobertura da rede de esgoto e coleta de lixo, os bairros do Marco e Pedreira são os melhores assistidos. No entanto, o uso de fossas sépticas é mais comum nesses bairros, com 8.131 e 6.485 residências atendidas por esse sistema, respectivamente (IBGE, 2010).²³

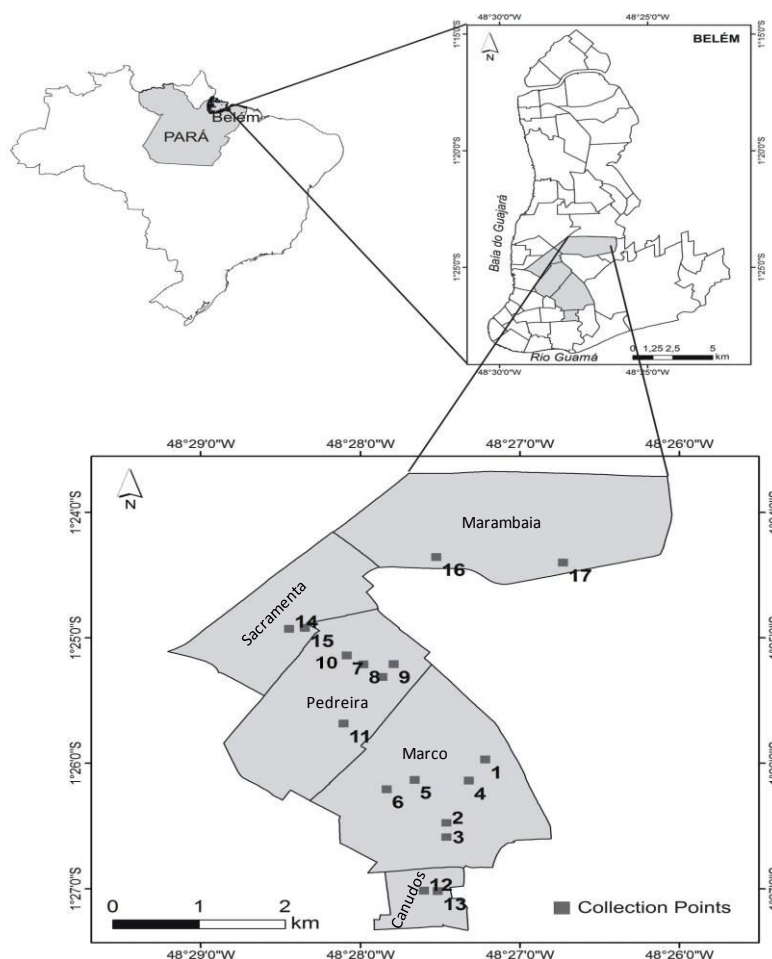


Figura 1. Mapa da cidade de Belém e seus respectivos pontos de coleta distribuídos nos cinco bairros em estudo

Tabela 1. Coordenadas geográficas dos 17 pontos coletados nos cinco bairros da cidade de Belém

Pontos de coleta	Bairro	Código das amostras	Coordenadas geográficas
1	Marco	MC1	1°25'58,2"S e 48°27'12,9"W
2	Marco	MC2	1°26'28,6"S e 48°27'27,5"W
3	Marco	MC3	1°26'29,1"S e 48°27'27,2"W
4	Marco	MC4	1°26'08,3"S e 48°27'19,1"W
5	Marco	MC5	1°26'07,9"S e 48°27'39,5"W
6	Marco	MC6	1°26'12,4"S e 48°27'50"W
7	Pedreira	PR1	1°25'07,5"S e 48°27'41"W
8	Pedreira	PR2	1°25'19,3"S e 48°27'29,5"W
9	Pedreira	PR3	1°25'12,6"S e 48°27'47,4"W
10	Pedreira	PR4	1°25'18,7"S e 48°27'51,6"W
11	Pedreira	PR5	1°25'41"S e 48°28'06,2"S
12	Canudos	CD1	1°27'00,9"S e 48°27'36"W
13	Canudos	CD2	1°27'01,1"S e 48°27'30,8"W
14	Sacramento	ST1	1°25'05"S e 48°28'05,7"W
15	Sacramento	ST2	1°24'55,3"S e 48°28'20,8"W
16	Marambaia	MB1	1°24'28,2"S e 48°27'32"W
17	Marambaia	MB2	1°24'32,6"S e 48°26'42,6"W

2.2. Instrumentos e acessórios

Um termômetro de mercúrio (marca Incoterm) com escala entre 0 e 50 °C foi utilizado para medir a temperatura no momento da coleta. Um phmetro (Q-799D, Quimis, São Paulo, Brasil) foi usado para medir o pH das amostras. A condutividade elétrica foi determinada usando um condutivímetro (Q-405m, Quimis, São Paulo, Brasil). A turbidez das amostras foi medida usando um turbidímetro (DLT-WV, DEL LAB, São Paulo, Brasil). A cor, o teor de cloreto (Cl^-) e os sólidos totais dissolvidos (STD) foram determinados de acordo com o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater from American Public Health Association* (APHA, 2005).²⁴

Um espectrômetro de absorção atômica em forno de grafite (AA240Z, Varian,

Mulgrave, Austrália) equipado com amostrador automático (PSD 120), com corretor de fundo por efeito Zeeman, tubo de grafite (Part Nº: 63-100011-00) com aquecimento longitudinal (LHGA Varian) e sistema de aquisição de dados em plataforma Windows, foi utilizado na determinação de Cr, Cd, Cu, Fe, Ni, Mo, Pb, Se e V nas amostras de água subterrânea. Lâmpadas de cátodo oco (HCL) foram utilizadas como fonte de radiação. O gás argônio 99,999 % de pureza (Linde, Pará, Brasil) foi empregado como gás de purga em uma vazão de 3,0 L min^{-1} durante todas as etapas, exceto na etapa de atomização. Os parâmetros instrumentais usados na determinação dos elementos por GFAAS são apresentados na Tabela 2.

O programa de aquecimento do forno de grafite para a determinação dos elementos por GFAAS são apresentados na Tabela 3.

Tabela 2. Parâmetros instrumentais usados na determinação de Fe, Cu, Cd, Cr, Ni, Pb, Se, Mo e V por GFAAS. O volume de amostra introduzido no tubo de grafite foi de 20 μL

Parâmetros	Fe	Cu	Cd	Cr	Ni	Pb	Se	Mo	V
Comprimento de onda (nm)	386,0	327,4	228,8	357,9	232,0	271,0	196,0	320,9	318,5
Corrente da lâmpada (mA)	11,0	10,0	10,0	0,7	10,0	4,0	11,0	15,0	20,0
Resolução espectral (nm)	0,2	0,5	0,5	0,2	0,2	1,0	1,0	0,2	0,2

Tabela 3. Programa de aquecimento do forno de grafite para determinação de Fe, Cu, Cd, Cr, Ni, Pb, Se, Mo e V. O volume de amostra introduzido no tubo de grafite foi de 20 μL

Etapa	Temperatura (°C)	Tempo (s)	Vazão do Gás (L min^{-1})	Leitura
Secagem 1	90	15 (Cu, Cr, Pb); 20 (Fe, Ni, Se, Mo); 25 (V); 45 (Cd)	3,0	Não
Secagem 2	120	15 (Cd); 20 (Fe, Mo, V); 25 (Cu, Ni); 35 (Cr); 40 (Pb); 50 (Se)	3,0	Não
Pirólise	500 (Cd); 900 (Cu, Ni); 1000 (Pb, Fe, Cr); 1200 (Mo); 1400 (Se); 1800 (V)	7 (Fe); 10 (Cu, Cd, Cr, Ni, Se, Mo) 8 (Pb); 15 (V)	3,0	Não

Atomização*	1400 (Cd); 2000 (Pb); 2300 (Fe, Cu); 2400 (Ni, Se); 2600 (Cr); 2700 (V); 2800 (Mo)	2,7 (Fe e Cu); 2,8 (Cd, Cr, Ni, Pb, Se, Mo); 3,0 (V)	0,0	Sim
Limpeza	1800 (Cd); 2200 (Pb); 2400 (Fe, Cu); 2500 (Ni); 2600 (Se); 2700 (Cr); 2800 (Mo, V)	3,0 (Fe, Cu, Cr, Pb, Se, V); 4,0 (Cd, Ni, Mo)	3,0	Não

* Leitura do sinal.

2.3. Reagentes, soluções e materiais

Todas as soluções foram preparadas usando reagentes de grau analítico e água desionizada (resistividade específica de 18,2 MΩ cm) purificada por sistema Elga (Elgastat, Buckinghamshire, England). O ácido nítrico 65% v/v (Quimex, São Paulo, Brasil) utilizado no preparo das soluções padrões foi purificado em um sistema de subdestilação (Marconi, São Paulo, Brasil), onde o ácido é lentamente evaporado e condensado em superfície resfriada de quartzo.

Soluções padrões foram preparadas a partir de diluições apropriadas das soluções estoque de 1000 mg L⁻¹ de Fe, Cu, Cr, Cd, Ni, Pb, Mo, V (SpecSol, São Paulo, Brasil) e Se (Sigma, St. Louis, USA) em meio HNO₃ 0,028 mol L⁻¹.

Soluções estoque de 1000 mg L⁻¹ de Pd(NO₃)₂ e Mg(NO₃)₂ (Sigma, St. Louis, USA) foram utilizadas como modificador químico.

Material de referência certificado de elementos traço em água (NIST 1643e) do National Institute of Standards and Technology (NIST, Gaithersburg, MD, USA) foi usado para avaliar a exatidão do método proposto.

Membranas de politetrafluoroetileno (PTFE) de 0,45 μm de porosidade (Millipore Phenomenex, USA) foram usadas para filtrar as amostras antes da determinação dos elementos traço por GFAAS.

Os materiais de plástico de polietileno, vidrarias, copos do amostrador automático e as ponteiros das micropipetas foram lavados com água corrente, depois com água desionizada e, em seguida foram imersos em

banho com solução de HNO₃ 10% (v/v) por 24 h. Posteriormente, esses materiais foram lavados abundantemente com água desionizada e secos a temperatura ambiente.

2.4. Amostragem

Dezessete amostras de água subterrânea foram coletadas em poços tubulares (Marco: 6; Pedreira: 5; Sacramento: 2; Canudos: 2; Marambaia: 2) em 2011, considerado o período sazonal das chuvas na região. A amostragem foi realizada de acordo com o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater from American Public Health Association* (APHA, 2005).²⁴

As amostras foram coletadas em frascos de vidro âmbar (1000 mL) e de polietileno (200 mL), previamente esterilizados e descontaminados em solução de HNO₃ 10% (v/v) para a realização das análises físico-químicas e determinação dos elementos traços, respectivamente. Posteriormente a coleta, todas as amostras foram devidamente identificadas, mantidas sob refrigeração à temperatura de 4 °C e protegidas da luz até o momento das análises.

Para a determinação de todos os elementos de interesse por GFAAS, as amostras foram acidificadas com HNO₃ (pH < 2).²⁴

2.5. Determinação dos parâmetros físico-químicos

A temperatura (T), o pH, a condutividade

elétrica (CE) e a turbidez (TRB) foram medidas diretamente nas amostras brutas. A cor foi determinada pelo método de comparação visual (Método 2120B, APHA, 2005). O teor de cloreto (Cl⁻) foi determinado pelo método argentimétrico (Método 4500B, APHA, 2005). Os sólidos totais dissolvidos (STD) foram determinados pelo método gravimétrico (Método 2540B, APHA, 2005). Todas as análises foram realizadas em triplicata, com exceção da temperatura que foi uma replicata.

2.6. Análise elementar por GFAAS

Um volume de 200 mL de amostra de água foram filtrados através de membranas 0,45 µm e em seguida, acidificadas com HNO₃ 0,028 mol L⁻¹. Alíquotas de 20 µL foram introduzidas no tubo de grafite para determinação de Cu, Cd, Cr, Pb, Mo, V, Fe, Ni e Se. O branco analítico foi preparado pelo mesmo procedimento sem adição da amostra.

A determinação de Cu, Cr, Mo e V foi realizada na ausência de modificador químico. Por outro lado, Pd(NO₃)₂ foi usado como modificador químico para Fe, Cd, Ni e Pb enquanto a mistura de Pd(NO₃)₂ (3 µL) e Mg(NO₃)₂ (2 µL) foi usada para Se.

Para a determinação dos elementos traço, soluções padrões contendo 100 µg L⁻¹ V, 60 µg L⁻¹ Mo, 50 µg L⁻¹ Fe, 35 µg L⁻¹ Pb, 30 µg L⁻¹ Ni, 30 µg L⁻¹ Se, 24 µg L⁻¹ Cu e 5 µg L⁻¹ Cd foram preparadas em HNO₃ 0,028 mol L⁻¹ a partir de diluições apropriadas das soluções analíticas estoque. O volume introduzido no tubo de grafite foi de 20 µL.

A exatidão do método proposto foi avaliada usando teste de recuperação do material de referência certificado (NIST 1643e), o qual foi adequadamente diluído 1:5 e 1:10 (v/v) com água desionizada para determinação de Fe, Cu, Cr, Ni, Pb, Se, Mo e V e para Cd, respectivamente. Todas as medidas foram realizadas em triplicata.

2.7. Análise estatística dos dados

Para o tratamento estatístico dos resultados presente neste estudo, foram utilizados recursos básicos de estatística descritiva e métodos multivariados como correlação de Pearson, análise de componentes principais (PCA) e análise hierárquica de agrupamento (HCA), utilizando-se o software *Statistica 8.0* (StatSoft, Inc., Tulsa, OK, USA) para análise dos dados. O nível de significância obtido para a análise estatística dos dados foi de $p < 0.05$.

Antes da aplicação da análise multivariada, primeiramente foi construído uma matriz de dados contendo 17 linhas (amostras) e 13 colunas (variáveis: temperatura (T), pH, condutividade elétrica (CE), turbidez (TRB), cor, teor de cloreto (Cl⁻), sólidos totais dissolvidos (STD), Cu, Cd, Cr, Pb, Mo, V, Fe, Ni e Se). O tipo de pré-processamento da matriz de dados originais foi o auto-escalamento.²⁵ Assim, os dados auto-escalados de cada variável terão a média igual a zero e o desvio padrão igual a 1, de forma que todas variáveis passam a ter a mesma importância, ou seja, o mesmo peso, ocorrendo à normalização dos dados, procedimento que elimina a influência de diferentes unidades de medida.²⁶

A correlação linear de Pearson foi utilizada para verificar o grau de dependência ou independência de uma variável em relação à outra.²⁵

A PCA foi utilizada neste trabalho com o objetivo de reduzir a dimensionalidade de um conjunto de dados e detectar as variáveis mais significativas com a mínima perda dos dados originais, preservando ao mesmo tempo o máximo de informação.²⁷ Isto é feito através de cálculos de combinações lineares das variáveis originais, formando os componentes principais. Para isto, a matriz de dados originais é aproximada para duas matrizes menores.²⁶ Desta forma, com o resultado da PCA são obtidos gráficos bi ou tridimensionais de *scores* e *loadings*, que

facilitam a visualização das informações dos dados experimentais, isto é, a distribuição das amostras e a importância das variáveis.²⁸

A HCA, por outro lado, é usada para analisar um conjunto de dados em termos de grupos definidos de maneira hierárquica, de acordo com a similaridade observada entre variáveis ou amostras, servindo de ferramenta complementar para PCA.²⁷ Neste trabalho, a HCA foi realizada com base nos dados normalizados, utilizando o método Ward's, como método hierárquico aglomerativo e como medida de similaridade foi utilizada as distâncias Euclidianas normalizadas.²⁹ Com base nos cálculos obteve-se o dendrograma, o qual permite verificar o grau de similaridade entre as variáveis ou agrupamentos distintos.³⁰

3. Resultados e discussão

3.1. Performance analítica

A Tabela 4 apresenta as figuras de mérito para determinação de Cd, Cr, Cu, Fe, Mo, Ni, Pb, Se e V nas amostras de águas subterrâneas por GFAAS. As curvas analíticas obtidas experimentalmente para todos os metais estudados apresentaram ótimas linearidades com coeficientes de correlação (R^2) superiores a 0,99. Os limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ) foram calculados a partir das equações $3 \times s/b$ e $10 \times s/b$, onde s é o desvio padrão de dez leituras do branco analítico e b o coeficiente angular da curva de analítica.³¹ A massa característica (m_0) também foi calculada para cada elemento traço estudado.¹⁷

Tabela 4. Figuras de mérito obtidas para a determinação de Fe, Cu, Cr, Cd, Ni, Pb, Se, Mo e V por GFAAS

Parâmetros	Fe	Cu	Cd	Cr	Ni	Pb	Se	Mo	V
Coeficiente angular	0,0007	0,0025	0,0076	0,0182	0,0057	0,005	0,0007	0,0072	0,0013
LOD (μgL^{-1})	0,78	0,23	0,08	0,02	0,01	0,10	1,23	0,14	0,23
LOQ (μgL^{-1})	2,61	0,78	0,27	0,06	0,33	0,34	4,13	0,49	0,77
R^2	0,994	0,998	0,999	0,999	0,998	0,999	0,990	0,995	0,997
* m_0 (pg)	92,9	36,7	11,6	4,8	11,2	19,6	88,0	11,7	68,7

LOD = limite de detecção; LOQ = limite de quantificação; R^2 = coeficiente de correlação; * m_0 = massa característica

O material de referência certificado (NIST 1643e) foi usado para validar o procedimento de preparo da amostra e as medidas analíticas em GFAAS (Tabela 5). A exatidão dos resultados para os metais mostraram

recuperações que variaram entre 92,4 a 114,9% com desvio padrão relativo (RSD, $n = 3$) menor que 5,0%. Os resultados de recuperação obtidos mostraram que a exatidão do método proposto é viável.

Tabela 5. Controle da qualidade analítica de elementos traço utilizando material de referência certificado (NIST 1643e) por GFAAS. ($\mu\text{g L}^{-1} \pm \text{SD}$, $n = 3$)

Elementos	Valor encontrado	Valor certificado	Recuperação (%)
Fe	102,35 \pm 3,58	98,1 \pm 1,4	104,3 \pm 2,58
Cu	26,15 \pm 1,23	22,76 \pm 0,31	114,9 \pm 1,22
Cd	6,60 \pm 0,27	6,57 \pm 0,07	100,4 \pm 0,22
Cr	23,15 \pm 0,14	20,4 \pm 0,24	113,5 \pm 0,18
Ni	68,25 \pm 0,20	62,41 \pm 0,69	109,3 \pm 0,21
Pb	18,61 \pm 0,35	19,63 \pm 0,21	94,8 \pm 0,37
Se	11,06 \pm 0,34	11,97 \pm 0,14	92,4 \pm 0,32
Mo	124,3 \pm 5,46	121,4 \pm 1,3	102,4 \pm 3,60
V	36,50 \pm 1,82	37,86 \pm 0,59	96,4 \pm 1,88

SD = desvio-padrão

3.2. Avaliação da qualidade das águas subterrâneas

Os valores médios dos resultados obtidos correspondentes aos 16 parâmetros determinados nas amostras de águas subterrâneas estudadas estão apresentados na Tabela 6. Os resultados obtidos foram comparados com os valores guias indicados pela legislação brasileira de referência, MS 2914/2011 e CONAMA 396/2008, acerca da qualidade de águas potável e subterrânea, respectivamente.

Os valores de estatística descritiva e os valores máximos permitidos (VMP) para os parâmetros determinados nas amostras de águas subterrâneas estão apresentados na Tabela 7.

Os valores obtidos de temperatura em todas as amostras variaram de 25 a 27°C, apresentaram uma amplitude térmica pequena, isto é, as temperaturas não sofreram grandes mudanças.³²

O valor de pH nas amostras variaram de 4,15 a 7,81, observando-se que na área de estudo temos águas com características ácidas e básicas. Somente as amostras PR1, PR2, PR4, ST1, ST2, CD1 e CD2 obtiveram pH de acordo com o valor recomendado pelo MS 2914/2011 (6,0 a 9,5), enquanto as demais amostras o pH variou de 4,15 a 5,93, sendo consideradas águas levemente ácidas, refletindo a acidez característica das águas subterrâneas da região.^{2,33} Vale destacar que em estudos anteriores foram obtidos valores de pH variando de 3,5 a 7,2, próximos aos valores encontrados neste trabalho.^{2,5} De acordo com CABRAL (2007),⁵ águas subterrâneas que apresentam pH ácido pode ser indicio de contaminação dos poços tubulares por fossas e esgotos domésticos. Vale ressaltar que o pH das águas naturais influenciam na solubilidade de compostos contendo metais traços, com a ordem decrescente de solubilidade, $\text{Cd} > \text{Cu} > \text{Pb}$, sendo esta fração solúvel e biodisponível para interagir com organismos vivos.³⁴⁻³⁶

Tabela 6. Valores obtidos para os parâmetros físico-químicos e os teores dos elementos (Média \pm SD, $n = 3$) determinados por GFAAS

Parâmetros	Unidades	MC1	MC2	MC3	MC4	MC5	MC6	PR1	PR2	PR3	PR4	PR5
T	°C	26,0	26,5	27,0	26,0	25,0	26,0	26,5	26,0	27,0	26,5	26,0
pH	-	4,39	4,46	5,04	4,69	4,15	5,6	6,06	6,60	5,91	6,19	5,93
TRB	UNT	2,0	2,0	2,5	2,75	2,0	1,75	1,0	1,25	1,0	1,0	1,25
CE	$\mu\text{S cm}^{-1}$	245,6	288,3	256,7	243,4	198,3	205,2	64,2	72,2	64,5	68,3	74,1
Cor	uH	12,0	5,0	5,0	15,0	15,0	5,0	10,0	7,5	10,0	10,0	10,0
Cl ⁻	mg L^{-1}	11,0	28,4	25,4	9,7	10,1	23,2	9,7	11,3	10,8	10,6	11,0
STD	mg L^{-1}	177,5	203,0	185,5	175,0	140,0	141,5	43,0	51,0	44,0	46,0	50,5
Fe	$\mu\text{g L}^{-1}$	14,8 \pm 0,45	104,0 \pm 3,74	180,1 \pm 3,24	242,9 \pm 8,90	10,4 \pm 0,67	248,7 \pm 9,40	14,1 \pm 0,27	228,4 \pm 7,90	54,1 \pm 1,94	163,3 \pm 3,05	232,4 \pm 2,80
Cu	$\mu\text{g L}^{-1}$	3,8 \pm 0,22	2,0 \pm 0,21	10,1 \pm 0,44	4,3 \pm 0,20	4,3 \pm 0,30	10,4 \pm 0,53	14,2 \pm 0,55	9,4 \pm 0,24	3,1 \pm 0,20	35,2 \pm 1,95	4,4 \pm 0,17
Cd	$\mu\text{g L}^{-1}$	<0,08*	0,25 \pm 0,01	0,65 \pm 0,01	0,28 \pm 0,01	<0,08*	0,68 \pm 0,01	<0,08*	0,48 \pm 0,02	<0,08*	<0,08*	<0,08*
Cr	$\mu\text{g L}^{-1}$	1,2 \pm 0,01	<0,02*	<0,02*	<0,02*	5,7 \pm 0,29	<0,02*	<0,02*	<0,02*	<0,02*	0,71 \pm 0,02	<0,02*
Ni	$\mu\text{g L}^{-1}$	<0,01*	0,9 \pm 0,02	<0,01*	<0,01*	<0,01*	2,3 \pm 0,08	1,6 \pm 0,05	1,83 \pm 0,05	0,91 \pm 0,03	<0,01*	<0,01*
Pb	$\mu\text{g L}^{-1}$	<0,10*	<0,10*	<0,10*	<0,10*	10,5 \pm 0,62	<0,10*	<0,10*	<0,10*	<0,10*	13,5 \pm 0,68	<0,10*
Se	$\mu\text{g L}^{-1}$	<1,23*	<1,23*	<1,23*	<1,23*	<1,23*	<1,23*	<1,23*	<1,23*	<1,23*	<1,23*	<1,23*
Mo	$\mu\text{g L}^{-1}$	<0,14*	<0,14*	<0,14*	<0,14*	<0,14*	<0,14*	<0,14*	<0,14*	<0,14*	<0,14*	<0,14*
V	$\mu\text{g L}^{-1}$	<0,23*	<0,23*	<0,23*	<0,23*	<0,23*	<0,23*	<0,23*	<0,23*	<0,23*	<0,23*	<0,23*

*LOD = valores abaixo do limite de detecção. Valores acima da Portaria nº 2914/2011 do MS e Resolução nº 396/2008 do CONAMA (em negrito); SD = desvio-padrão

Tabela 6. (cont.)

Parâmetros	Unidades	ST1	ST2	CD1	CD2	MB1	MB2
T	°C	26,0	26,0	26,5	27,0	27,0	26,5
pH	-	4,35	4,45	6,26	6,14	7,12	7,81
TRB	UNT	2,75	2,5	1,0	1,0	1,5	1,25
CE	$\mu\text{S cm}^{-1}$	340,2	278,3	51,7	45,0	134,3	121,8
Cor	uH	5,0	5,0	10,0	10,0	7,5	7,5
Cl ⁻	mg L^{-1}	26,3	28,5	11,2	10,2	7,9	10,6
STD	mg L^{-1}	244,5	193,5	33,5	31,5	93,0	89,0
Fe	$\mu\text{g L}^{-1}$	35,1 ± 0,77	106,7 ± 3,10	17,9 ± 0,21	20,5 ± 0,70	150,7 ± 2,11	460,5 ± 9,20
Cu	$\mu\text{g L}^{-1}$	16,4 ± 0,33	6,8 ± 0,10	2,0 ± 0,10	16,3 ± 0,32	7,5 ± 0,18	4,8 ± 0,21
Cd	$\mu\text{g L}^{-1}$	<0,08*	<0,08*	<0,08*	<0,08*	<0,08*	<0,08*
Cr	$\mu\text{g L}^{-1}$	1,1 ± 0,01	<0,02*	<0,02*	<0,02*	0,5 ± 0,01	1,1 ± 0,01
Ni	$\mu\text{g L}^{-1}$	<0,01*	<0,01*	<0,01*	0,91 ± 0,01	<0,01*	<0,01*
Pb	$\mu\text{g L}^{-1}$	<0,10*	<0,10*	<0,10*	<0,10*	<0,10*	<0,10*
Se	$\mu\text{g L}^{-1}$	<1,23*	<1,23*	<1,23*	<1,23*	<1,23*	<1,23*
Mo	$\mu\text{g L}^{-1}$	<0,14*	<0,14*	<0,14*	<0,14*	<0,14*	<0,14*
V	$\mu\text{g L}^{-1}$	<0,23*	<0,23*	<0,23*	<0,23*	<0,23*	<0,23*

Tabela 7. Valores de estatística descritiva e VMP para todos os parâmetros determinados nas amostras de água subterrânea (N = 17).

Parâmetros	Unidades	Média ± SD	Mínimo - Máximo	MS 2914/2011 ^a	CONAMA 396/2008 ^a
T	°C	26,3 ± 0,53	25,0 - 27,0	-	-
pH	-	5,59 ± 1,08	4,15 - 7,81	6,0 a 9,5 ¹	-
TRB	UNT	1,67 ± 0,65	1,0 - 2,75	5	-
CE	μS cm ⁻¹	161,9 ± 99,6	45,0 - 340,2	-	-
Cor	uH	8,8 ± 3,29	5,0 - 15,0	15	-
Cl ⁻	mg L ⁻¹	15,1 ± 7,63	7,9 - 28,5	250	250
STD	mg L ⁻¹	114,2 ± 71,8	31,5 - 244,5	1000	1000
Fe	μg L ⁻¹	134,4 ± 122,8	10,4 - 460,5	300	300
Cu	μg L ⁻¹	9,1 ± 8,18	2,0 - 35,2	2000	2000
Cd	μg L ⁻¹	0,14 ± 0,24	<0,08* - 0,68	5	5
Cr	μg L ⁻¹	0,60 ± 1,38	<0,02* - 5,7	50	50
Ni	μg L ⁻¹	1,4 ± 0,77	<0,01* - 2,3	70	20
Pb	μg L ⁻¹	1,4 ± 4,01	<0,10* - 13,5	10	10
Se	μg L ⁻¹	<1,23*	<1,23*	10	10
Mo	μg L ⁻¹	<0,14*	<0,14*	-	70
V	μg L ⁻¹	<0,23*	<0,23*	-	50

SD = desvio-padrão; *LOD = valor abaixo do limite de detecção; ^a valores máximos permitidos (VMP) e ¹ faixa recomendada pela Portaria nº 2914/2011 do MS.

Os valores de condutividade elétrica variaram de 45,0 a 340,2 $\mu\text{S cm}^{-1}$ e encontram-se abaixo dos teores obtidos em estudos de outros autores.^{2,5,33} As amostras de água subterrâneas coletadas nos bairros do Marco, Sacramento e Marambaia apresentaram $\text{CE} > 100 \mu\text{S cm}^{-1}$, indicando altos teores de sais dissolvidos ionizados, podendo as mesmas estarem contaminadas decorrentes do despejo de efluentes domésticos, com isso aumentando o grau de salinidade destas águas.³⁷

Os valores obtidos de cloreto (7,9 a 28,5 mg L^{-1}), sólidos totais dissolvidos (31,5 a 244,5 mg L^{-1}) e turbidez (1,0 a 2,75 NTU) encontram-se abaixo dos limites aceitáveis pela MS 2914/2011 e CONAMA 396/2008. Porém, as amostras com teores mais elevados de sólidos totais dissolvidos e condutividade elétrica estão fortemente associadas à contaminação pela descarga de efluentes domésticos.^{20,37} A cor variou de 5,0 a 15,0 μH , mas somente as amostras MC4 e MC5 coletadas no bairro do Marco apresentaram valores iguais ao limite máximo permitido (15,0 μH) pela MS 2914/2011. Isto ocorre porque estas amostras sofrem influência da maior carga de material sólido em suspensão.²⁰

A maioria das amostras de águas subterrâneas estudadas apresentaram os teores de Fe, Cu, Cd, Cr, Ni, Pb, Se, Mo e V inferiores aos valores máximos permitidos pela MS 2914/2011 e CONAMA 396/2008, exceto a amostra MB2 coletada no bairro da Marambaia, pois apresentou 460,5 $\mu\text{g L}^{-1}$ Fe, que está acima do teor aceitável (300 $\mu\text{g L}^{-1}$ Fe). Adicionalmente, as amostras MC5 (10,5 $\mu\text{g L}^{-1}$ Pb) e PR4 (13,6 $\mu\text{g L}^{-1}$ Pb), coletadas nos bairros do Marco e Pedreira, respectivamente, que apresentaram os teores de Pb acima do valor máximo permitido (10,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ Pb) sejam afetadas por processos antrópicos poluidores. Este cenário pode estar, relacionado com o despejo de resíduos sólidos domésticos (componentes eletrônicos, pilhas, baterias de telefone celular, etc.) e vazamento de combustíveis derivados do petróleo (gasolina, diesel, óleo

lubrificante) em postos revendedores de combustíveis da região em estudo. A contaminação desta fonte de água, pode causar danos ao meio ambiente e conseqüentemente risco a saúde humana provocada pela exposição ao Pb, por ser classificado como um metal de alta toxicidade e bioacumulativo.^{36,38} Como consequência, inviabiliza a utilização desses poços artesianos como fonte de abastecimento de água para consumo humano.

3.3. Análise multivariada

3.3.1. Matriz de correlação de Pearson

Avaliando os dados obtidos através das correlações de Pearson, podem ser observadas correlações positivas fortes entre as variáveis físico-químicas STD x CE ($r = 0,99$; $p < 0,01$), STD x TRB ($r = 0,94$; $p < 0,01$) e STD x Cl⁻ ($r = 0,73$; $p < 0,01$) e conseqüentemente, entre CE x TRB ($r = 0,94$; $p < 0,01$), CE x Cl⁻ ($r = 0,74$; $p < 0,01$) e TRB x Cl⁻ ($r = 0,62$; $p < 0,01$). De acordo com os estudos de Baig *et al.* (2009)²⁰ e Conceição *et al.* (2010),³⁹ correlações encontradas entre estas variáveis estão diretamente associadas com a contribuição da descarga de efluentes domésticos e características minerais das águas subterrâneas na região em estudo. Uma correlação negativa forte entre Cor x Cl⁻ ($r = -0,75$; $p < 0,01$) também foi observado. Em relação aos metais traços, correlações positivas fortes ocorreram entre Pb x Cr ($r = 0,68$; $p < 0,01$), Pb x Cu ($r = 0,57$; $p < 0,01$) e positiva entre Cr x Cor ($r = 0,50$; $0,05 > p > 0,01$), as quais podem estar provavelmente associadas as características hidrogeoquímicas do aquífero Barreiras ou a possibilidade de contaminação por resíduos sólidos domésticos e/ou por vazamento de combustíveis fósseis (gasolina, diesel e óleos lubrificantes), que são facilmente introduzido na área de estudo.^{15,40} Uma correlação negativa forte entre Cr x T ($r = -0,64$, $p < 0,01$) também foi observado.

3.3.2. Análise de componentes principais (PCA)

Com objetivo de conduzir a uma melhor interpretação dos dados multivariados, foi construída uma matriz normalizada de dados, correspondendo a 17 amostras de água subterrâneas e 13 variáveis (17 x 13), a partir dos valores médios originais (Tabela 6), com exceção dos elementos, Se, Mo e V, que foram excluídos por apresentarem para todas as amostras concentrações inferiores ao LOD.

Desta forma, a PCA que inicialmente projetou os dados em um espaço com 13 dimensões no plano (13 PCs), mas apenas as cinco componentes principais iniciais (PC1: 30,3%, PC2: 22,4%, PC3: 13,8%, PC4: 10,7% e

PC5: 8,5%) foram mais significativas, totalizando 85,7% da variância dos dados, ocorrendo uma redução na dimensionalidade total dos dados de 61,5%, representando uma perda de 14,3% das informações originais.

O gráfico dos *scores* obtido através da projeção da PC1 x PC2, apresentado na Figura 2, indica nitidamente a separação de dois grupos (destacados em círculos), denominados de grupos A e B. Os mesmos caracterizam uma diferença entre as amostras de águas subterrâneas coletadas nos bairros do Marco e Sacramento com as coletadas nos bairros da Pedreira, Canudos e Marambaia. Esta separação ocorreu por causa da influência de suas características químicas distintas.

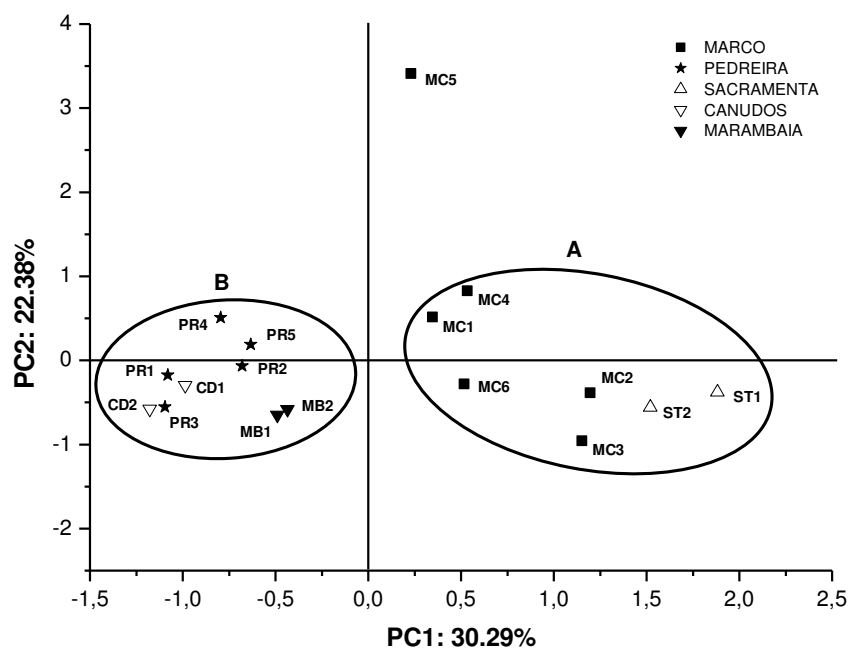


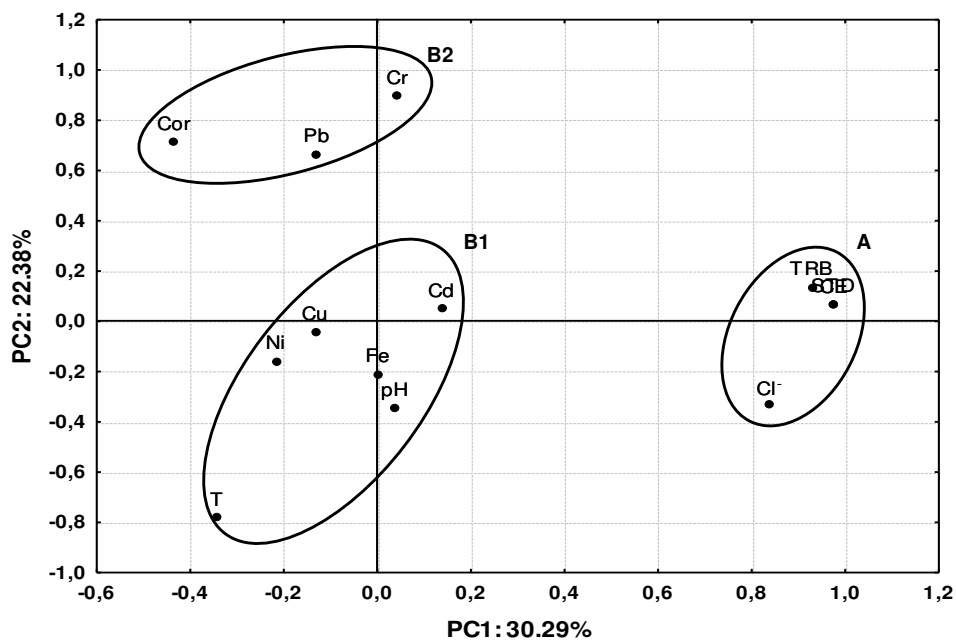
Figura 2. Gráfico dos *scores* PC1 x PC2 correspondentes às amostras de águas subterrâneas estudadas

O grupo A foi formado pelas amostras dos bairros do Marco e Sacramento e o grupo B pelas amostras da Pedreira, Canudos e Marambaia. Uma situação atípica ocorrida com a amostra MC5 foi observada, devido esta apresentar características químicas

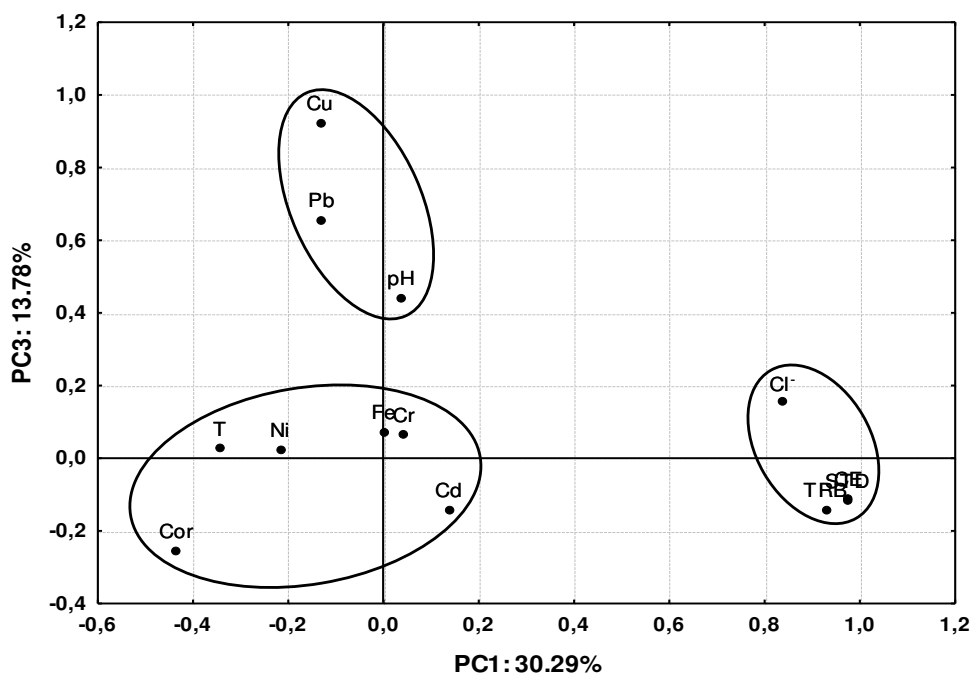
semelhantes com algumas amostras do grupo A e B. Por esta razão, MC5 se posicionou distantes das demais, mas apresentando uma maior tendência de aproximação com as amostras contidas no grupo A.

Na Figura 3, pode ser observado no gráfico dos *loadings*, através da projeção da PC1 x PC2 (Figura 3a) e PC1 x PC3 (Figura 3b),

quais as variáveis que mais contribuíram para a discriminação das amostras.



(a)



(b)

Figura 3. Gráfico dos *loadings* correspondentes aos parâmetros estudados nas amostras de águas subterrâneas: (a) PC1 x PC2; (b) PC1 x PC3

A PC1, que explicou 30,3% da variância dos dados, concentrou informações a respeito das variáveis CE (0,978), STD (0,974), TRB (0,928) e Cl⁻ (0,837), que apresentaram correlação altamente positiva, sendo as mais significativas para a discriminação das amostras do grupo A em relação às amostras do grupo B, por causa dos valores mais elevados de CE, STD, TRB e Cl⁻, que estão apresentados na Tabela 2.5, corroborando com as correlações de Pearson (Tabela 2.9). Por outro lado, a Cor (-0,436) e T (-0,342) estão correlacionadas negativamente na PC1. A PC2, que explicou 22,4% da variância dos dados, mostrou informações a respeito das variáveis Cr (0,896), Cor (0,766) e Pb (0,715), que apresentaram correlação altamente positiva, explicando o comportamento atípico da MC5, devido apresentar valores elevados de Cr, Pb e Cor. Por esta razão a amostra se apresentou dispersa das demais

(Figura 2.4), enquanto a T (-0,781) apresentou correlação altamente negativa na PC2. A PC3, que explicou 13,8% da variância dos dados, concentrou informações referentes aos elementos Cu (0,923) e Pb (0,656), que apresentaram correlação altamente positiva. A PC4, que explicou 10,7% da variância dos dados, apresentou correlação altamente negativa para Ni (-0,837) e Cd (-0,772). Finalmente, a PC5, que explicou a menor contribuição da variância dos dados, apenas 8,5%, apresentou correlação altamente positiva somente para Fe (0,874).

Os pesos dos coeficientes referentes aos *loadings* para as cinco componentes principais mais significativas com seus respectivos autovalores, variância explicada e variância acumulada são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8. Valores de *loadings* para as componentes principais, autovalores e variância total (%) para matriz de 17 x 13. Os valores mais significativos estão em negrito (*loading* > 0,70)

Componentes	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5
T	-0,342	-0,781	0,027	0,247	0,063
pH	0,037	-0,364	0,442	-0,268	-0,572
TRB	0,928	0,135	-0,142	0,072	0,065
CE	0,978	0,065	-0,112	0,068	0,025
Cor	-0,436	0,766	0,255	0,228	0,016
Cl ⁻	0,837	-0,333	0,156	-0,172	-0,177
STD	0,974	0,066	-0,118	0,076	0,038
Fe	0,001	-0,211	0,072	-0,179	0,874
Cu	-0,133	-0,043	0,923	0,052	-0,038
Cd	0,138	0,049	-0,143	-0,772	0,361
Cr	0,042	0,896	0,064	0,136	-0,075
Ni	-0,216	-0,159	0,024	-0,837	-0,144
Pb	-0,129	0,715	0,656	0,218	0,071
Autovalores	3,94	2,91	1,79	1,40	1,10
Variância explicada (%)	30,29	22,38	13,78	10,74	8,50
Variância acumulada (%)	30,29	52,67	66,45	77,19	85,70

3.3.3. Análise hierárquica de agrupamentos (HCA)

Os resultados obtidos das associações entre as variáveis químicas e amostras observados através da projeção bidimensional das PCs (PC1 x PC2) com maior variância explicada (52,7%) foram confirmados pelos agrupamentos formados

na HCA. No dendrograma apresentado na Figura 4, as linhas verticais representam as variáveis e as linhas horizontais representam as medidas de similaridades calculadas empregando-se as distâncias Euclidianas, as quais foram responsáveis para formação de agrupamentos entre as variáveis em termos de similaridades de acordo os dados normalizados.

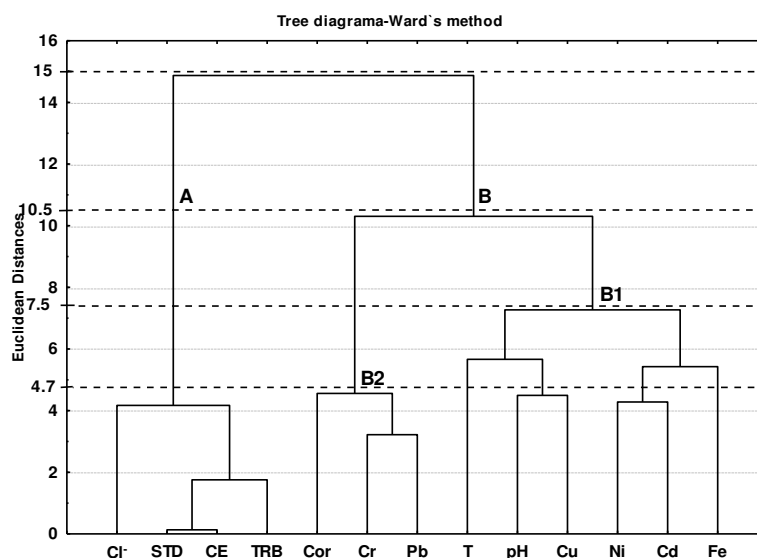


Figura 4. Dendrograma obtido para as variáveis a partir das distâncias Euclidianas normalizadas

Inicialmente observar-se nitidamente no dendrograma (Figura 4), a formação de dois agrupamentos separados pela máxima dissimilaridade, identificados como agrupamentos A e B com distância Euclidiana normalizada de 15,0. Ao analisar o dendrograma no sentido da esquerda para direita, observa-se que o agrupamento A foi formado pelas variáveis Cl⁻, STD, CE e TRB com distância Euclidiana normalizada de 4,3. Estas variáveis demonstram uma forte homogeneidade entre si e estão correlacionadas significativamente com as amostras coletadas nos bairros do Marco (MC1 a MC6) e Sacramento (ST1 e ST2), pois apresentaram os valores mais elevados para estas variáveis, que provavelmente foram impactadas por atividades antropogênicas (descarga de efluentes domésticos).^{5,20}

O agrupamento B foi formado pelas variáveis Cd, Cr, Cu, Ni, Fe, Pb, pH, Cor e T com distância Euclidiana normalizada de 10,5. Este agrupamento apresentou dois subagrupamentos (B1 e B2). O primeiro subagrupamento (B1) foi formado pelas variáveis T, pH, Cu, Ni, Cd e Fe com distância Euclidiana normalizada de 7,5. Estas variáveis estão correlacionadas significativamente com as amostras coletadas nos bairros da Pedreira (PR1 a PR5), Canudos (CD1 e CD2) e Marambaia (MB1 e MB2). O segundo subagrupamento (B2) foi formado pelas variáveis Cor, Cr e Pb com distância Euclidiana normalizada de 4,7. As variáveis Cor, Cr e Pb estão correlacionadas significativamente com a amostra MC5, pois apresentou valores elevados para estas variáveis. Ambos os subagrupamentos

apresentaram correlação com algumas amostras, principalmente pela presença de elementos tóxicos como Cd, Cr, Ni e Pb, indicando uma possível contaminação causada por descarga de resíduos sólidos domésticos e/ou por vazamento de combustíveis fósseis (gasolina, diesel e óleos lubrificantes), e por elementos essenciais como Fe e Cu relacionados a características hidrogeológicas das águas subterrâneas estudadas.^{15,40-42}

4. Conclusão

Os resultados obtidos para os parâmetros físico-químicos estudados mostraram que todas as amostras atenderam os limites estabelecidos pela Portaria MS 2914/2011 e Resolução CONAMA 396/2008. Porém, Pb e Fe apresentaram teores em algumas amostras acima do valor máximo permitido de potabilidade, caracterizando um potencial risco para a saúde humana, inviabilizando seu uso para consumo.

A análise de componentes principais revelou a separação de dois grupos distintos de amostras (A e B), por causa das diferenças apresentadas pelas variáveis STD, CE, TRB, entre os bairros estudados. A combinação das PCs explicou 85,7% da variância total dos dados, sendo que a PC1 (30,3%) e PC2 (22,4%) foram as que mais contribuíram para a discriminação das amostras.

Na PC1, os pesos das variáveis STD, CE, TRB e Cl⁻ foram altamente positivos e mais significativos para a discriminação das amostras do Marco e Sacramento (grupo A), pois apresentaram os valores mais elevados para estas variáveis comparados com as amostras dos demais bairros (grupo B). Na PC2, os pesos de Cr, Pb e Cor foram altamente positivos e mais significativos para a separação da amostra MC5, não influenciando na discriminação das demais. Assim, a análise estatística multivariada dos dados obtidos pela PCA e HCA combinados com os de correlação de Pearson serviu como uma ferramenta exploratória na análise e

interpretação dos dados originais. Foi possível extrair informações relevantes e capazes de identificar semelhanças e diferenças apresentadas pelas amostras de águas subterrâneas, correlacionando-as com os parâmetros estudados. Desta forma, foi evidenciada a possível contaminação da água subterrânea compreendida pela região estudada por efluentes domésticos, bem como por combustíveis fósseis.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Pará (FAPESPA, Pará, Brasil) e Empresa Vale pela bolsa concedida a F. I. M. C. (Edital nº 21/2008), a MSc. Mileide Paz Brito por disponibilizar a infraestrutura da Central de Análises de Medicamentos do Centro de Ensino Superior do Pará (CESUPA, Pará, Brasil) para a realização das análises físico-químicas e a MSc. Karen A. D. Costa pela contribuição no tratamento estatístico dos dados.

Referências Bibliográficas

- ¹ Panero, F. S.; da Silva, H. E. B. Application of exploratory data analysis for the characterization of tubular wells of the North of Brazil. *Microchemical Journal* **2008**, *88*, 194. [CrossRef]
- ² De Azevedo, R. P. Uso de água subterrânea em sistema de abastecimento público de comunidades na várzea da Amazônia central. *Acta Amazonica* **2006**, *36*, 313. [CrossRef]
- ³ Campanha, M. B.; Melo, C. A.; Moreira, A. B.; Ferrarese, R. F. M. S.; Tadini, A. M.; Garbin, E. V.; Bisinoti, M. C.; Pereira-Filho, E. R. Variabilidade espacial e temporal de parâmetros físico-químicos nos rios Turvo, Preto e Grande no estado de São Paulo, Brasil. *Química Nova* **2010**, *33*, 1831. [CrossRef]
- ⁴ Rebouças, A. C.; Braga, B.; Tundisi, J. G. *Águas doces no Brasil: capital ecológico, uso*

- e conservação. 3a. ed., Escrituras: São Paulo, 2006.
- ⁵ Cabral, N. M. T. Teores de nitrato (NO₃⁻) e amônio (NH₄⁺) nas águas do aquífero Barreiras nos bairros do Reduto, Nazaré e Umarizal – Belém/PA. *Química Nova* **2007**, *30*, 1804. [CrossRef]
- ⁶ Ministério da Saúde. Portaria nº 2914 de 12 de dezembro de 2011. Diário Oficial da União, 2011. Disponível em <http://bvsm.sau.gov.br/bvs/sau/legis/gm/2011/prt2914_12_12_2011.html>. Acesso em: 12 novembro 2012.
- ⁷ Conselho Nacional de Meio Ambiente. Resolução nº 396 de 3 de abril de 2008. Diário Oficial da União, 2008. Disponível em <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=562>>. Acesso em: 12 novembro 2012.
- ⁸ Singh, K. P.; Malik, A.; Mohan, D.; Sinha, S. Multivariate statistical techniques for the evaluation of spatial and temporal variations in water quality of Gomti River (India) - a case study. *Water Research* **2004**, *38*, 3980. [CrossRef] [PubMed]
- ⁹ Nouri, J.; Mahvi, A. H.; Jahed, G. R., Babaei, A. A. Regional distribution pattern of groundwater heavy metals resulting from agricultural activities. *Environmental Geology* **2008**, *55*, 1337. [CrossRef]
- ¹⁰ Helena, B.; Pardo, R.; Vega, M.; Barrado, E.; Fernandez, J. M.; Fernandez, L. Temporal evolution of groundwater composition in an alluvial aquifer (Pisuerga river, Spain) by principal component analysis. *Water Research* **2000**, *34*, 807. [CrossRef]
- ¹¹ Amorim Filho, V. R.; Fernandes, K. G.; de Moraes, M.; Gomes Neto, J. A. Evaluation of the mixtures ammonium phosphate/magnesium nitrate and palladium nitrate/magnesium nitrate as modifiers for simultaneous determination of Cd, Cr, Ni and Pb in mineral water by GFAAS. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2004**, *15*, 28. [CrossRef]
- ¹² Silva, F. V.; Kamogawa, M. Y.; Ferreira, M. M. C.; Nóbrega, J. A.; Nogueira, A. R. A. Discriminação geográfica de águas minerais do Estado de São Paulo através de análise exploratória. *Eclética Química* **2002**, *27*, 1. [CrossRef]
- ¹³ Lima, M. O.; Santos, E. C. O.; de Jesus, I. M.; Medeiros, A. C.; Faial, K. C. F.; Alves, C. N. Assessment of surface water in two Amazonian Rivers impacted by industrial wastewater, Barcarena City, Pará State (Brasil). *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2011**, *22*, 1493. [CrossRef]
- ¹⁴ Krachler, M.; Zheng, J.; Fisher, D.; Shotyk, W. Analytical procedures for improved trace element detection limits in polar ice from Arctic Canada using ICP-SMS. *Analytica Chimica Acta* **2005**, *530*, 291. [CrossRef]
- ¹⁵ Leung, C.-M.; Jiao, J. J. Heavy metal and trace element distributions in groundwater in natural slopes and highly urbanized spaces in Mid-levels area, Hong Kong. *Water Research* **2006**, *40*, 753. [CrossRef] [PubMed]
- ¹⁶ Curtius, A. J. *Espectrometria de Absorção Atômica no Forno de Grafite*. Florianópolis, SC, Brasil, 1986.
- ¹⁷ Welz, B.; Sperling, M. *Atomic Absorption Spectrometry*. Wiley, VCH: Weinheim, 1999.
- ¹⁸ Ouyang, Y. Evaluation of river water quality monitoring stations by principal component analysis. *Water Research* **2005**, *39*, 2621. [CrossRef] [PubMed]
- ¹⁹ Liu, C.-W.; Lin, K.-H.; Kuo, Y.-M. Application of factor analysis in the assessment of groundwater quality in a blackfoot disease area in Taiwan. *Science of the Total Environment* **2003**, *313*, 77. [CrossRef]
- ²⁰ Baig, J. A.; Kazi, T. G.; Arain, M. B.; Afridi, H. I.; Kandhro, G. A.; Sarfraz, R. A.; Jamal, M. K.; Shah, A. Q. Evaluation of arsenic and other physico-chemical parameters of surface and ground water of Jamshoro, Pakistan. *Journal of Hazardous Materials* **2009**, *166*, 662. [CrossRef] [PubMed]
- ²¹ Tsakovski, S.; Tobiszewski, M.; Simeonov, V.; Polkowska, Z.; Namiesnik, J. Chemical composition of water from roofs in Gdansk, Poland. *Environmental Pollution* **2010**, *158*, 84. [CrossRef] [PubMed]
- ²² Vialle, C.; Sablayrolles, C.; Lovera, M.; Jacob, S.; Huau, M.-C.; Montrejaud-Vignoles, M. Monitoring of water quality from roof runoff: Interpretation using multivariate

- analysis. *Water Research* **2011**, *45*, 3765. [CrossRef] [PubMed]
- ²³ Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE); Censo demográfico do Estado do Pará, 2010. Disponível em <<http://www.sidra.ibge.gov.br/bda/territorio/tabunit.asp?n=102&t=2&z=t&o=4>>. Acesso em: 12 novembro 2012.
- ²⁴ APHA (American Public Health Association). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. American Water Works Association (AWWA) and Water Environment Federation (WEF), 21a. ed., Washington, DC: USA, 2005.
- ²⁵ Mingoti, S. A.; *Análise de Dados através de Métodos de Estatística Multivariada*, 1a. ed., UFMG: Minas Gerais, 2005.
- ²⁶ Beebe, K. R.; Pell, R. J.; Seasholtz, M. B.; *Chemometrics: A Practical Guide*, John Wiley & Sons: New York, 1998.
- ²⁷ de Narros Neto, B.; Scarminio, I. S.; Bruns, R. E. 25 anos de quimiometria no Brasil. *Química Nova* **2006**, *29*, 1401. [CrossRef]
- ²⁸ Hair, J. F.; Tathan, R. L.; Anderson, R. E.; *Análise multivariada de dados*. 5a. ed., Bookman: Porto Alegre, 2005.
- ²⁹ Astel, A.; Biziuk, M.; Przyjazny, A.; Namiesnik, J. Chemometrics in Monitoring spatial and temporal variations in drinking water quality. *Water Research* **2006**, *40*, 1706. [CrossRef] [PubMed]
- ³⁰ Ferreira, M. M. C.; Antunes, A. M.; Melgo, M. S.; Volpe, P. L. O. Quimiometria I: calibração multivariada, um tutorial. *Química Nova* **1999**, *22*, 724. [CrossRef]
- ³¹ Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Nieman, T. A.; *Princípios de Análise Instrumental*. 5a. ed., Bookman: Porto Alegre, 2002.
- ³² Dias, J. C.; de Lima, W. N. Comparação de métodos para a determinação de matéria orgânica em amostras ambientais. *Revista Científica da UFPA* **2004**, *4*, 1. [Link]
- ³³ Cabral, N. M. T.; Lima, L. M. Comportamento hidrogeoquímico das águas do aquífero Barreiras nos bairros centrais de Belém, Pará. *Boletim Museu Paraense Emílio Goeldi. Ciências Naturais* **2006**, *1*, 149. [Link]
- ³⁴ Hu, G.-P.; Balasubramaniam, R. Wet deposition of trace metals in Singapore. *Water, Air and Soil Pollution* **2003**, *144*, 285. [CrossRef]
- ³⁵ Morselli, L.; Olivieri, P.; Brusori, B.; Passarini, F. Soluble and insoluble fractions of heavy metals in wet and dry atmospheric depositions in Bologna, Italy. *Environmental Pollution* **2003**, *124*, 457. [CrossRef]
- ³⁶ Fontenele, A. P. G.; Pedrotti, J. J.; Fornaro, A. Avaliação de metais traços e íons majoritários em águas subterrâneas na cidade de São Paulo. *Química Nova* **2009**, *32*, 839. [CrossRef]
- ³⁷ dos Santos, J. S.; dos Santos, M. L. P.; Alexandrino, D. M. Comparative study of the salinalization process in surface water reservoirs located in two distinct regions in southwestern Bahia, Brasil. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2011**, *22*, 1418. [CrossRef]
- ³⁸ Baird, C.; *Química Ambiental*. 2a. ed., Bookman: Porto Alegre, 2006.
- ³⁹ Conceição, F. T.; Sardinha, D. S.; Souza, A. D. G.; Navarro, G. R. B. Anthropogenic influences on annual flux of cations and anions at meio stream basin, São Paulo State, Brazil. *Water, Air and Soil Pollution* **2010**, *205*, 79. [CrossRef]
- ⁴⁰ Shotyk, W.; Krachler, M.; Aeschbach-Herting, W.; Hillier, S.; Zheng, J. Trace elements in recent groundwater of artesian flow system and comparison with snow: enrichments, depletions, and chemical evolution of the water. *Journal of Environmental Monitoring* **2010**, *12*, 208. [CrossRef] [PubMed]
- ⁴¹ Tariq, S. R.; Shah, M. H.; Shaheen, N.; Khaliq, A.; Manzoor, S.; Jaffar, M. Multivariate analysis of trace metals levels in tannery effluents in relation to soil and water: A case study from Peshawar, Pakistan. *Journal of Environmental Management* **2006**, *79*, 20. [CrossRef] [PubMed]
- ⁴² Coynel, A.; Schafer, J.; Dabrin, A.; Girardot, N.; Blanc, G. Groundwater contributions to metal transport in a small river affected by mining and smelting waste. *Water Research* **2007**, *41*, 3420. [CrossRef] [PubMed]