



Discriminação de águas da Região Sudoeste do Paraná

Natielle Azzolini¹ Roberta Roncatti² Pedro Paulo Pereira³
Marina Leite Mitterer Daltoé⁴

17 maio 2017

Resumo – Este trabalho apresenta uma análise de caracterização e de discriminação das amostras de águas da região Sudoeste do Paraná, analisadas no ano de 2015, em relação aos parâmetros físico-químicos de potabilidade pertinentes à legislação. Para tal, foram empregadas as técnicas estatísticas de análise de variância (ANOVA), teste HSD de Tukey e análise multivariada discriminante, afim de verificar a existência de diferenças significativas entre as médias dos parâmetros e de, através deles, discriminar os diferentes tipos de águas, classificados em: abastecimento, fonte, poço e indeterminada. Além disso, com a finalidade de avaliar o perfil físico-químico das amostras, aplicou-se a análise de cartas de controle de valores individuais. Foram analisadas 155 amostras de águas coletadas em vinte municípios da região sudoeste do Paraná e oeste de Santa Catarina, cuja principal origem foi o município de Pato Branco, com 101 amostras. Ao comparar estes grupos em relação a cada parâmetro físico-químico, diferenças significativas ($p \leq 0,05$) foram encontradas para oito dos doze parâmetros considerados. Os principais resultados afirmam que as águas de abastecimento apresentam os menores teores de ferro; as águas de fonte e poço contêm as maiores concentrações de nitrato; e as águas de poço apresentam teores significativamente mais elevados de sódio. Segundo a análise discriminante, estes parâmetros estão entre os que melhor discriminam os diferentes tipos de águas.

Palavras-chave: Análise multivariada discriminante. ANOVA. Padrão de potabilidade. Parâmetros físico-químicos.

1. INTRODUÇÃO

A água é um recurso natural abundante, constitui cerca de 73% da superfície terrestre, e primordial à vida. É essencial para o funcionamento biológico em todos os níveis, desde o metabolismo de organismos vivos até o equilíbrio de ecossistemas (CONFALONIERI; HELLER; AZEVEDO, 2010). Embora somente 3% dos recursos hídricos sejam de

água doce – cujas fontes principais são geleiras (75%), águas subterrâneas (20%) e águas superficiais (1%) – são amplamente empregados pela indústria, agricultura e para o consumo humano (PARRON; MUNIZ; PEREIRA, 2011). No Brasil, estima-se que 68% das águas consumidas são destinadas à agricultura, 14% à indústria e 18% ao abastecimento da população (FOLEGATTI et al., 2010).

¹ natielleazzolini@hotmail.com, Universidade Tecnológica Federal do Paraná-UTFPR, Câmpus Pato Branco, Pato Branco, Paraná, Brasil.

² roberta-roncatti@hotmail.com, Universidade Tecnológica Federal do Paraná-UTFPR, Câmpus Pato Branco, Pato Branco, Paraná, Brasil.

³ pereirapp@yahoo.com.br, Universidade Tecnológica Federal do Paraná-UTFPR, Câmpus Pato Branco, Pato Branco, Paraná, Brasil.

⁴ marinadaltoe@utfpr.edu.br, Universidade Tecnológica Federal do Paraná-UTFPR, Câmpus Pato Branco, Pato Branco, Paraná, Brasil.



Ao longo do tempo, no entanto, o aumento da demanda por água tem reduzido a sua disponibilidade e comprometido sua qualidade, levando à busca de meios alternativos de obtenção de água, como a perfuração de poços (FOLEGATTI et al., 2010; TUCCI, 2010) e a captação de fontes, que podem não apresentar o grau de qualidade adequado ao consumo. Embora a maioria dos problemas de saúde vinculados à água sejam resultado de contaminação microbiana, um número apreciável de problemas de saúde pode ocorrer como resultado de contaminação química. Em geral, a presença de substâncias químicas torna a água inapta ao consumo devido ao sabor, odor ou aparência inaceitável em quantidades inferiores daquelas tidas como potencialmente tóxicas (WHO, 2011).

Por essa razão, determinar as características físico-químicas da água – que são fortemente influenciadas pela configuração geológica e climática do ambiente por onde percorre, bem como pelas atividades antrópicas executadas em sua proximidade e pelo tratamento ao qual é submetida – é uma ação fundamental para avaliar seu grau de qualidade. A qualidade da água é determinada através dos parâmetros de qualidade estabelecidos pelo padrão de potabilidade, definido pela Portaria nº 2.914, de 12 de dezembro de 2011, do Ministério da Saúde. Nesse sentido, o objetivo do presente trabalho foi caracterizar e discriminar, segundo o padrão de potabilidade, as águas da região sudoeste do Paraná.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Amostras

A partir dos laudos emitidos pelo Laboratório de Qualidade Industrial (LAQUA) em 2015, referentes às análises de potabilidade, três informações foram selecionadas: local de coleta da água, o tipo de água e os resultados dos parâmetros físico-químicos previstos pela legislação.

As águas foram classificadas, segundo sua natureza, em: abastecimento, fonte, poço e indeterminada. As águas de abastecimento são aquelas do sistema de

distribuição ou de fontes alternativas atendendo à diversas finalidades, inclusive ao consumo humano propriamente dito. As águas de fonte provêm diretamente da nascente de rios e as de poço, de águas subterrâneas. As demais apresentam a classificação indeterminada devido à ausência de tal informação nos laudos.

2.2. Análises Físico-químicas

Os parâmetros físico-químicos considerados foram: alumínio*, cloreto, dureza total, ferro*, manganês*, nitrato*, nitrito*, pH, sódio, sólidos dissolvidos totais (SDT), sulfato* e turbidez. Os parâmetros marcados com asterisco (*) foram os que apresentaram resultados expressos como variáveis classificatórias (por exemplo, <1,0, <0,1, <0,01). Esse recurso foi empregado para melhor expressar as baixas concentrações dos mesmos nos laudos. No entanto, para tornar possível o tratamento estatístico dos dados, essas variáveis foram transformadas em variáveis contínuas ao assumir, por exemplo, <1,0 como igual a 1,0.

Os parâmetros ferro, manganês e sódio foram determinados pelo método espectrometria de absorção atômica, alumínio e sulfato foram determinados através do método de espectrometria de absorção molecular na região do visível, segundo Standard Methods (1999). Os parâmetros cloreto e dureza total foram determinados pelo método titulométrico, pH pelo método potenciométrico, SDT pelo método gravimétrico e turbidez pelo método nefelométrico, segundo a metodologia do Instituto Adolfo Lutz (2008). Nitrato e nitrito foram determinados por meio de espectrometria de absorção molecular na região do visível segundo a metodologia de Lanara (1981).

2.3. Análises Estatísticas

Para avaliar as características físico-químicas dos diferentes tipos de águas, as médias e desvios padrão de cada parâmetro foram calculados e a análise de variância (ANOVA), que testa a existência de diferenças entre médias aritméticas de populações, foi



realizada. Na sequência, o teste HSD de Tukey foi aplicado para identificar tais diferenças. Além disso, empregou-se a análise multivariada discriminante (stepwise analysis) para verificar se os tipos de águas diferem entre si e, em caso positivo, quais parâmetros físico-químicos melhor os discriminam.

O perfil físico-químico das águas analisadas foi avaliado através de cartas controle de valores individuais, X. Este tipo de carta controle é indicado quando as medições não são replicadas, por isso $n = 1$. Uma suposição fundamental no desenvolvimento de cartas controle, é que a variável contínua em estudo apresente uma distribuição normal (OLIVEIRA et al., 2013), portanto, juntamente com as cartas controle foram apresentados histogramas para verificar essa normalidade. Os limites de controle correspondem à $\pm 3\sigma$ em relação ao limite central (valor médio), exceto para o parâmetro pH, cujos limites são àqueles previstos pela legislação.

O tratamento estatístico dos dados foi realizado com o auxílio do software STATISTICA 12.7, nos módulos ANOVA, Multivariate Exploratory Techniques e Quality Control Charts.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Dados Gerais

Em 2015, o LAQUA realizou análises de parâmetros físico-químicos de potabilidade para 155 amostras de águas coletadas em vinte municípios da região sudoeste do Paraná e oeste de Santa Catarina. Estes municípios foram: Ampére, Bom Sucesso do Sul, Clevelândia, Coronel Vivida, Dois Vizinhos, Flor da Serra do Sul, Francisco Beltrão, Itapejara D'Oeste, Manguierinha, Mariópolis, Medianeira, Nova Prata, Palmas, Pato Branco, Pinhal de São Bento, Quedas do Iguaçu, São Domingos (SC), São João, São Lourenço do Oeste (SC) e Sulina.

A distribuição das amostras de águas de acordo com o município de origem é apresentada na figura 1, onde verifica-se que a maior parcela das amostras analisadas pertence ao município de Pato Branco

(101 – 65,2%), seguido pelos municípios de Bom Sucesso do Sul e Coronel Vivida, cada um com 6 amostras (3,9%). Os demais municípios contabilizam 5 ou menos amostras cada ($\leq 3,2\%$).

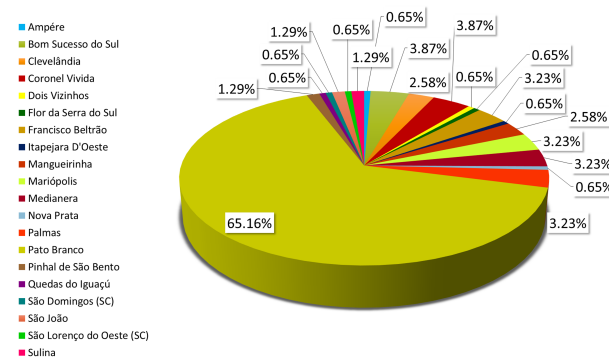


Figura 1 – Distribuição percentual das amostras de águas de acordo com a sua origem.

Já a distribuição das amostras em relação à classificação das águas, ilustrada na figura 2, revela que o maior número de amostras analisadas corresponde às águas de abastecimento (31,61%), especialmente do município de Pato Branco (80%). Na sequência, estão as águas de poço (27,74%), de classificação indeterminada (26,45%) e de fonte (14,19%).

Distribuição das Amostras segundo a Classificação

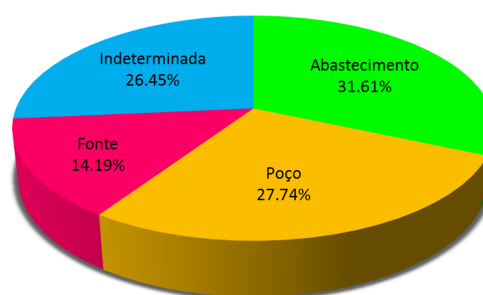


Figura 2 – Distribuição percentual das amostras de águas segundo sua classificação.

As águas de abastecimento e de classificação indeterminada provêm sobretudo do município de Pato Branco, cerca de 88% das amostras. Em contrapartida, as águas de poços e fontes apresentam origem mais diversificada, aproximadamente 58% das amostras foram coletas nos demais municípios e,



portanto, são mais adequadas para avaliar as características físico-químicas das águas da região sudoeste do Paraná.

3.2. Caracterização e Discriminação dos Tipos de Águas

Com a finalidade de caracterizar os diferentes tipos de águas analisadas, os parâmetros físico-químicos foram avaliados de acordo com as classes de águas e os valores médios obtidos são apresentados na tabela 1.

Tabela 1 – Características físico-químicas dos diferentes tipos de águas.

Parâmetro	Classificação			
	Abastecimento	Fonte	Poço	Indeterminada
Alumínio	0,021 ^a ± 0,002	0,021 ^a ± 0,003	0,021 ^a ± 0,006	0,020 ^a ± 0,002
Cloreto	7,59 ^a ± 3,38	7,27 ^a ± 4,01	6,85 ^a ± 3,98	5,75 ^a ± 3,24
Dureza	26,45 ^b ± 14,04	34,64 ^{ab} ± 31,73	40,07 ^a ± 38,95	29,73 ^b ± 22,32
Ferro	0,011 ^b ± 0,006	0,026 ^a ± 0,018	0,020 ^a ± 0,016	0,020 ^a ± 0,017
Manganês	0,005 ^{bc} ± 0,005	0,003 ^c ± 0,005	0,007 ^{ab} ± 0,005	0,008 ^a ± 0,004
Nitrato	0,18 ^b ± 0,16	1,06 ^a ± 1,97	0,93 ^a ± 1,20	0,30 ^b ± 0,47
Nitrito	0,02 ^a ± 0,05	0,01 ^a ± 0,01	0,07 ^a ± 0,22	0,02 ^a ± 0,06
pH	7,01 ^{ab} ± 1,04	6,38 ^b ± 0,68	7,40 ^a ± 0,89	7,00 ^{ab} ± 1,18
Sódio	4,32 ^b ± 2,36	5,93 ^b ± 3,65	8,35 ^a ± 6,15	3,67 ^b ± 5,72
SDT	72,26 ^b ± 29,59	94,68 ^{ab} ± 66,40	127,18 ^a ± 54,36	121,28 ^a ± 95,91
Sulfato	2,56 ^a ± 4,04	2,70 ^a ± 4,43	2,96 ^a ± 5,52	2,29 ^a ± 2,24
Turbidez	0,22 ^b ± 0,52	0,41 ^{ab} ± 0,79	0,21 ^b ± 0,30	0,61 ^a ± 0,74

a,b,c Valores médios com diferentes letras são significativamente diferentes ($p \leq 0,05$) entre os tipos de águas para cada parâmetro.

A análise da variância mostrou que existem diferenças significativas ($p \leq 0,05$) entre as médias dos parâmetros físico-químicos em relação ao tipo de água e o teste HSD de Tukey apontou tais diferenças. Assim, através dos resultados apresentados na tabela 1, observa-se que não há diferenças significativas entre as médias apenas para os parâmetros alumínio, cloreto, nitrito e sulfato.

As águas de poço são significativamente mais duras em relação às águas de abastecimento e indeterminada, e igualmente duras em relação às águas de fonte. A dureza da água é causada por uma variedade de íons metálicos polivalentes dissolvidos, predominantemente cátions de cálcio e magnésio (WHO, 2011, p. 376). A principal fonte desses íons é a natural, devido à constituição geológica da região circundante, sendo que águas subterrâneas, em geral, apresentam concentrações maiores (PARRON; MUNIZ; PEREIRA, 2011, p. 23-24).

Em relação ao teor de ferro, as águas de abastecimento são significativamente mais pobres que as outras. Quanto ao parâmetro manganês, as águas

de poço são estatisticamente idênticas às indeterminadas e ambas são significativamente mais concentradas em manganês que as águas de fonte.

Ambos os metais, ferro e manganês, estão entre os mais abundantes da crosta terrestre, e geralmente ocorrem juntos devido às suas afinidades geoquímicas semelhantes. Assim, a presença desses metais em água deve-se principalmente ao fator natural/geológico e, para o ferro, também devido à corrosão das tubulações do sistema de distribuição de água (PARRON; MUNIZ; PEREIRA, 2011, p. 27).

As águas de fonte apresentam concentrações significativamente maiores de nitratos que as águas de abastecimento e indeterminadas e são estatisticamente idênticas às águas de poço. Resultados esses em acordo, uma vez que a presença de nitratos é devida à lixiviação da vegetação natural e da composição do solo. Além disso, concentrações maiores desses ânions são resultado da lixiviação de solos agrícolas com excesso de fertilizantes nitrogenados e da descarga de esgotos (WHO, 2011, p. 398).

Já em relação ao pH, as águas de fonte são significativamente mais ácidas que as águas de poço, mas ambas não diferem das águas de abastecimento e indeterminadas. Segundo Lazzerini (2013), em águas doces superficiais o pH médio está entre 6,5 a 8,5; em águas subterrâneas rasas 6,9 e nas águas subterrâneas profundas o pH é maior que 7,5. Além disso, a geração de sais e a presença de CO₂ livre propicia a redução do pH, enquanto águas contendo carbonatos, bicarbonatos, hidróxidos e outros ânions dissolvidos costumam possuir pH mais básico. Nesse sentido, de maneira geral, águas subterrâneas têm uma tendência maior a apresentar um pH mais alcalino devido à forte interação com a constituição geológica.

Nota-se, também, que as águas de poço contêm concentrações de sódio muito superiores às demais águas, que não diferem entre si. As características das águas subterrâneas devem-se essencialmente às características geológicas. A região sudoeste do Paraná possui formação geológica basáltica



(WILDNER et al., 2006), constituída principalmente de feldspatos plagioclásios e piroxênios que, segundo Silva (1983) são a principal fonte de sódio. As águas de abastecimento apresentam teores de sólidos dissolvidos totais significativamente menores que as águas de poço e indeterminadas, e estas não diferem das águas de fonte. E, por fim, as águas indeterminadas são significativamente mais turvas que as águas de abastecimento e de poço, e estas não diferem das águas de fonte.

Com o objetivo de discriminar os tipos de águas a partir dos parâmetros físico-químicos e determinar quais destes parâmetros melhor distinguem as amostras de águas, empregou-se a técnica multivariada de análise discriminante, cujos resultados são apresentados na tabela 2.

Tabela 2 – Significância estatística de cada parâmetro físico-químico.

Parâmetro	Lambda parcial	F	P
Nitrato	0,837112	9,015704	0,000017
Ferro	0,862409	7,392177	0,000125
Manganês	0,863758	7,308250	0,000138
Sódio	0,865434	7,204361	0,000157
Turbidez	0,899668	5,167134	0,002045
pH	0,904791	4,875523	0,002965
SDT	0,911551	4,495780	0,004817
Alumínio	0,943871	2,755269	0,044828
Dureza	0,963259	1,767261	0,156260
Cloreto	0,965827	1,639390	0,183082
Nitrito	0,968952	1,484636	0,221411
Sulfato	0,988137	0,552252	0,647471

P – nível de significância.

O valor de Lambda parcial é a contribuição única da respectiva variável para a discriminação entre os grupos, neste caso os tipos de águas, e quanto mais próximo de zero for o seu valor, maior é o poder discriminante daquela variável (MANLY, 2008).

Observa-se, na tabela 2, através dos valores de lambda parcial, que os parâmetros que melhor discriminam os tipos de águas são, em ordem decrescente, nitrato (0,837), ferro (0,862), manganês (0,864), sódio (0,865), turbidez (0,899), pH (0,905), SDT (0,911) e alumínio (0,944). Estes parâmetros são, portanto, as variáveis discriminantes.

Os parâmetros dureza, cloreto e nitrito não apresentam significância estatística ($p \geq 0,05$) em relação aos tipos de águas, ou seja, não são capazes de, individualmente, discriminar as classes de águas. Entretanto, se um modelo matemático de discriminação dos tipos de águas fosse criado, estes parâmetros deveriam ser considerados. O único parâmetro irrelevante para este modelo seria o sulfato, pois apresenta um valor de lambda parcial muito próximo de 1.

3.3. Perfil físico-químico e conformidade com a legislação

O perfil físico-químico geral das amostras de águas analisadas foi avaliado através de cartas controle de valores individuais para cada parâmetro. Esta ferramenta estatística assume que a variável contínua em estudo tem distribuição normal e, com base nesse pressuposto, determina os limites de controle superiores e inferiores como sendo $\pm 3\sigma$ em relação ao limite central, que corresponde ao valor médio da variável. Isso significa que as amostras distribuídas dentro desses limites estão sob controle estatístico, ou seja, as variações apresentam causas aleatórias.

Em contrapartida, se existe algum ponto fora dos limites de controle ou a distribuição das amostras em torno do limite central assume um padrão de não aleatoriedade, causas especiais de variação podem estar presentes (OLIVEIRA et al., 2013). Esse comportamento de não aleatoriedade, devido à formação de um padrão em torno do limite central foi observado nas cartas controle dos parâmetros alumínio, ferro, manganês, nitrato, nitrito e sulfato, devido à transformação das variáveis classificatórias em variáveis contínuas.

A figura 3 mostra o comportamento das amostras segundo o parâmetro alumínio. Observa-se que a maioria das amostras assume o valor de $0,02 \text{ mg.L}^{-1}$ de Al, e estão posicionadas imediatamente abaixo do limite central. Das 132 amostras analisadas para o parâmetro alumínio, 6 encontram-se abaixo do limite inferior e uma acima do limite superior. O menor valor de concentração é de $0,006 \text{ mg.L}^{-1}$ e o maior é



de $0,04 \text{ mg.L}^{-1}$. Como o valor máximo permitido para o alumínio é de $0,2 \text{ mg.L}^{-1}$, todas as amostras estão em conformidade com a legislação em relação a este parâmetro.

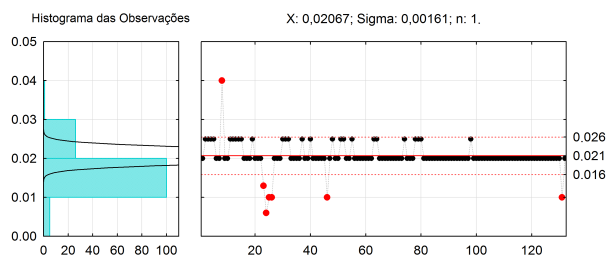


Figura 3 – Carta controle de valores individuais para alumínio.

Alves et al. (2008), não encontraram valores significativos de alumínio nas amostras de águas analisadas no período de abril/2005 a abril/2006 da bacia do rio Pirapó, principal fonte de abastecimento do município de Maringá – Paraná.

A carta controle para o parâmetro cloreto, figura 4, mostra uma distribuição aproximadamente normal das amostras em torno do limite central, isto é, da média ($6,86 \pm 2,93 \text{ mg.L}^{-1} \text{ Cl}^-$). Das 151 amostras analisadas para cloretos, 5 encontram-se acima do limite superior, sendo a maior concentração igual a 21 mg.L^{-1} . Observa-se, portanto, que todas as amostras estão em acordo com a legislação, visto que o valor máximo permitido (VMP) para este parâmetro é de 250 mg.L^{-1} .

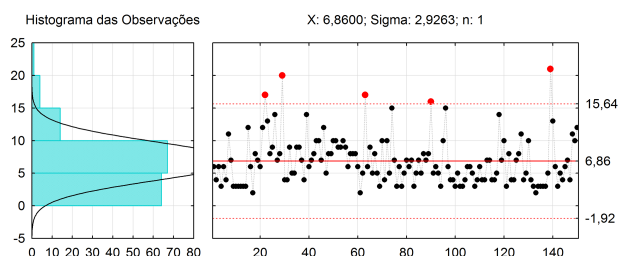


Figura 4 – Carta controle de valores individuais para cloreto.

Menezes et al. (2012) obtiveram os seguintes valores para cloretos para os rios Sarandi e Anta Gorda: $0,40 \text{ mg.L}^{-1}$, na nascente do rio Sarandi em Realeza, $6,68$ e $7,13 \text{ mg.L}^{-1}$ de Cl^- no meio e na Foz dos rios Anta Gorda e Sarandi, respectivamente. Já Manassás (2009), obteve a média de $3,22 \pm 5,44 \text{ mg.L}^{-1}$, sendo o valor máximo encontrado igual a $37,24$, a mediana

igual a $1,55$ e o valor mínimo igual a $0,04 \text{ mg.L}^{-1}$ de cloretos.

Assim como para o cloreto, o comportamento das amostras em relação ao parâmetro dureza total, apresentado na figura 5, é aproximadamente normal, como pode ser observado através do histograma das observações. O valor médio de dureza é de $34,50 \pm 23,18 \text{ mg.L}^{-1}$ de CaCO_3 . Das 154 amostras analisadas para dureza total, 6 amostras exibem valores acima do limite superior, sendo o maior valor igual a 173 mg.L^{-1} . Levando em conta que o VMP para a dureza total é de 500 mg.L^{-1} , todas as amostras estão de acordo com a legislação.

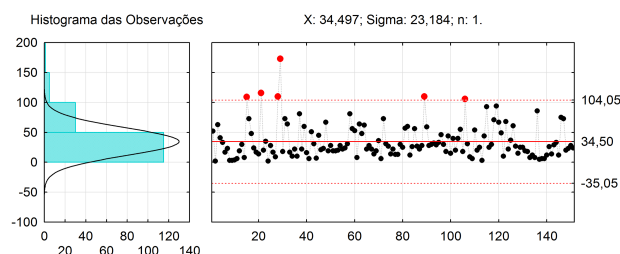


Figura 5 – Carta controle de valores individuais para dureza total.

Menezes et al. (2012), encontraram para os rios Sarandi e Anta Gorda, os valores médios para dureza total iguais a $16,54$, $29,43$ e $29,74 \text{ mg.L}^{-1}$. Enquanto Manassés (2009) relata o valor médio de 51 mg.L^{-1} , para as águas subterrâneas da formação Serra Geral, da região sudoeste do Paraná.

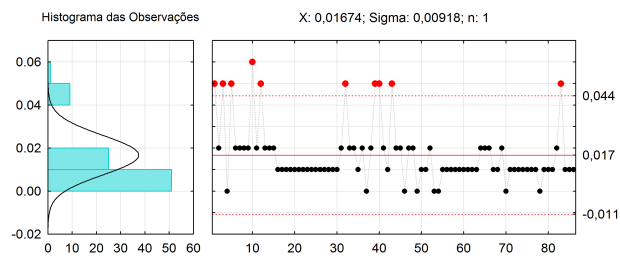


Figura 6 – Carta controle de valores individuais para ferro.

Ambos os parâmetros, ferro e manganês, assumem um comportamento padronizado e, portanto, não aleatório, figuras 6 e 7, respectivamente. Apesar disso, algumas amostras se destacam, para o ferro, e apresentam concentrações mais elevadas que as demais, em torno de $0,05 \text{ mg.L}^{-1}$. O maior valor encontrado para o manganês é de $0,02 \text{ mg.L}^{-1}$. A



média aproximada desses metais nas amostras de água é de $0,017 \pm 0,009 \text{ mg.L}^{-1}$ de Fe e $0,006 \pm 0,03 \text{ mg.L}^{-1}$ de Mn. Em todos os casos, as amostras apresentam concentrações menores daquelas permitidas pela legislação, $0,3 \text{ mg.L}^{-1}$ de Fe e $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$ de Mn.

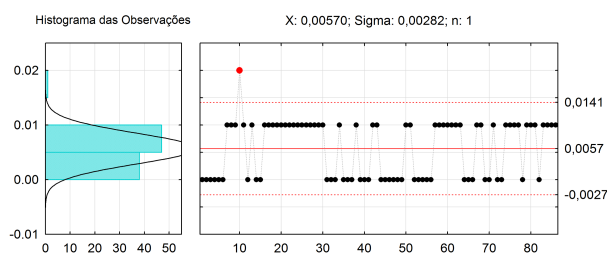


Figura 7 – Carta controle de valores individuais para manganês.

Ragazzon e Grabaski (2009), encontraram o valor médio de $0,016 \text{ mg.L}^{-1}$ de Fe, sendo o valor máximo encontrado igual a $0,08 \text{ mg.L}^{-1}$, por meio da análise de um bando de dados de 1995 a 2005, para as águas da região rural de Francisco Beltrão. Já Manassés (2009), encontrou o valor de $0,09 \text{ mg.L}^{-1}$, sendo a mediana igual a $0,05 \text{ mg.L}^{-1}$. Alves et al. (2008), ao avaliar a qualidade da água na região do município de Maringá, verificou que para todas as amostras analisadas, o valor da concentração de manganês foi inferior à $0,02 \text{ mg.L}^{-1}$.

As figuras 8 e 9 mostram o comportamento das amostras de águas em relação aos parâmetros nitrato e nitrito. Nelas é possível observar que, em geral, a concentração de nitrito (valor mais frequente: $0,01 \text{ mg.L}^{-1}$) é dez vezes menor que a concentração de nitratos (valor mais frequente: $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$). Essa correspondência está relacionada, provavelmente, ao fato de o nitrato ser um estado de oxidação intermediário do nitrogênio, que ocorre tanto pela oxidação do amônio como pela redução do nitrato (PARRON; MUNIZ; PEREIRA, 2011, p. 22).

O valor médio aproximado desses parâmetros é de $0,48 \pm 0,43 \text{ mg.L}^{-1}$ de nitrato e de $0,033 \pm 0,029 \text{ mg.L}^{-1}$ de nitrito. De um universo de 105 amostras analisadas para nitrato, 5 amostras encontram-se acima do limite superior, cujas concentrações são: 2,68; 3,07; 3,49; 5,54 e $6,01 \text{ mg.L}^{-1}$. Das 99 amostras

analisadas para nitrito, 4 encontram-se acima do limite superior com concentrações de 0,21; 0,26; 0,37 e $1,00 \text{ mg.L}^{-1}$. Este último resultado corresponde ao VMP para nitrito. As demais amostras estão em conformidade com a legislação, sendo o VMP para nitrato igual a 10 mg.L^{-1} .

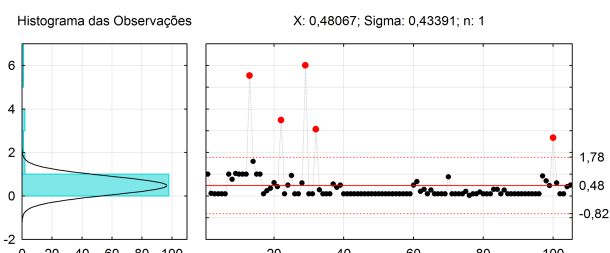


Figura 8 – Carta controle de valores individuais para nitrato.

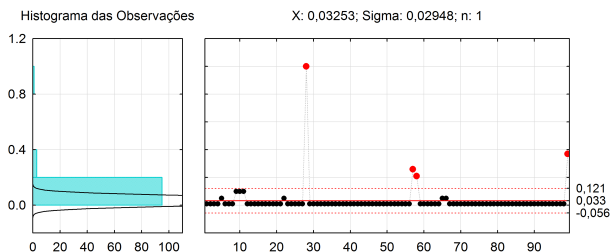


Figura 9 – Carta controle de valores individuais para nitrito.

Rodrigues, Tomazoni e Guimarães (2015), analisando 10 amostras de água da Bacia do Rio Capivara, que abastece o município de São João, obteve as médias de $0,64$ e $<0,005 \text{ mg.L}^{-1}$ para nitrato e nitrito, respectivamente. Menezes et al. (2012), avaliando alguns parâmetros de qualidade dos rios Sarandi e Anta Gorda, nos municípios de Ampére, Santa Izabel do Oeste e Realeza, encontrou para nitrato e nitrito os seguintes valores: $0,44$, $0,67$ e $0,68 \text{ mg.L}^{-1}$ de NO_3^- e $0,00$, $0,09$ e $0,17 \text{ mg.L}^{-1}$ de NO_2^- . Já Machado et al. (2009), estudando a qualidade da água do rio Conrado, da Bacia do rio Pato Branco, entre outubro de 2003 e julho de 2005, obteve os valores médios de $0,67 \pm 0,31$ e $0,78 \pm 0,47 \text{ mg.L}^{-1}$ de nitrato e $0,06 \pm 0,10$ e $0,029 \pm 0,06 \text{ mg.L}^{-1}$ de nitrito para o montante e jusante, respectivamente.

Na carta controle de valores individuais para o pH, figura 10, observa-se a distribuição aproximadamente normal das amostras, que se dispersam em torno do valor médio ($7,02$). Diferentemente das demais cartas controle, os limites superior e inferior correspondem



aos limites recomendados pela legislação, 6,0 – 9,5. De um universo de 153 amostras, 17 amostras encontram-se fora deste intervalo, onde a amostra mais básica apresenta $\text{pH} = 9,92$ e a mais ácida apresenta $\text{pH} = 5,09$.

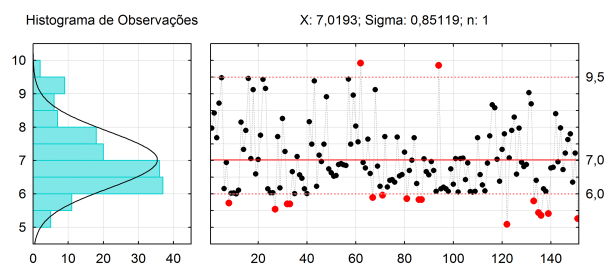


Figura 10 – Carta controle de valores individuais para pH.

Em outros trabalhos avaliando a qualidade da água de corpos d'água da região sudoeste do Paraná, os seguintes valores médios de pH foram encontrados: 7,57, variando de 8,1 a 6,8 (RODRIGUES; TOMAZONI; GUIMARÃES, 2015); 6,39, 6,98 e 6,94 (MENEZES et al., 2012) e 6,90, 6,10 e 6,80 (TOMAZONI et al., 2003). Já para águas subterrâneas da região sudoeste do Paraná, os seguintes valores médios de pH foram obtidos: 8,09, variando de 9,57 a 5,89 (CORCÓVIA; CELLIGOI, 2012) e $8,11 \pm 0,89$, variando de 9,95 a 6,69 (MANASSÁS, 2009).

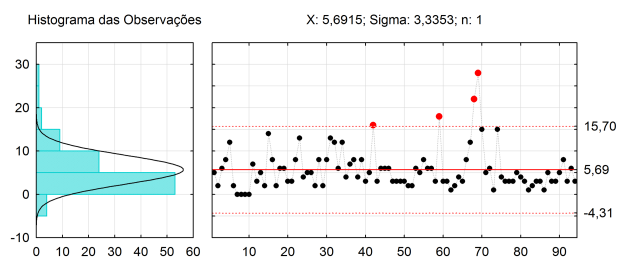


Figura 11 – Carta controle de valores individuais para sódio.

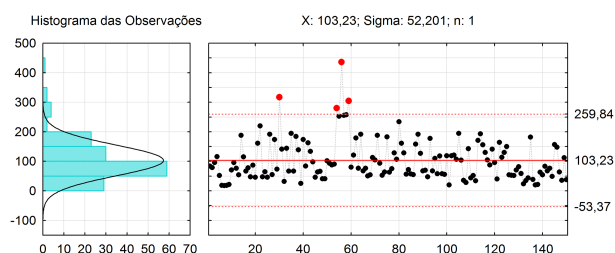


Figura 12 – Carta controle de valores individuais para SDT.

As figuras 11 e 12 mostram o comportamento das amostras de água em relação aos parâmetros sódio e

sólidos dissolvidos totais, respectivamente. Ambos os parâmetros apresentam uma distribuição aproximadamente normal, para os quais as médias são iguais a $5,69 \pm 3,34 \text{ mg.L}^{-1}$ de Na e $103,23 \pm 52,02 \text{ mg.L}^{-1}$ de SDT. De um universo de 92 amostras analisadas para o sódio e 150 amostras analisadas para SDT, 4 amostras encontram-se acima do limite superior. A maior concentração de sódio é de 28 mg.L^{-1} , e está muito abaixo do VMP pela legislação, 200 mg.L^{-1} . Já a maior concentração de SDT é de 436 mg.L^{-1} , sendo que o VMP pela legislação de 1000 mg.L^{-1} . Portanto, todas as amostras, para estes parâmetros, estão em acordo com a diretriz.

Corcória e Celligoi (2012), avaliando a qualidade de 27 amostras de águas subterrâneas no município de Ibiporã – PR, encontram o valor médio de $137,26 \text{ mg.L}^{-1}$ para SDT, sendo o menor valor igual a 21 e o maior valor igual a 253 mg.L^{-1} . Enquanto Menezes et al. (2012), encontraram os seguintes valores para os rios Sarandi e Anta Gorda: 250,00, 231,00 e 288,00 mg.L^{-1} . Tomazoni et al. (2003), encontrou os seguintes valores de SDT para os rios Anta Gorda, Brinco e Jirau, respectivamente, no período de 1984 a 2001: 66,19, 48,00 e 100,00 mg.L^{-1} . Já Manassés (2009), ao estudar a hidroquímica de 57 amostras de águas subterrâneas da Serra Geral, no sudoeste do Paraná, obteve para os parâmetros SDT e sódio os seguintes valores médios, respectivamente: $147,00 \pm 60,05 \text{ mg.L}^{-1}$, cujo valor máximo encontrado foi de $423,0 \text{ mg.L}^{-1}$ e mínimo $52,0 \text{ mg.L}^{-1}$, e $22,71 \text{ mg.L}^{-1}$ de Na^+ , sendo $9,9 \text{ mg.L}^{-1}$ o valor da mediana.

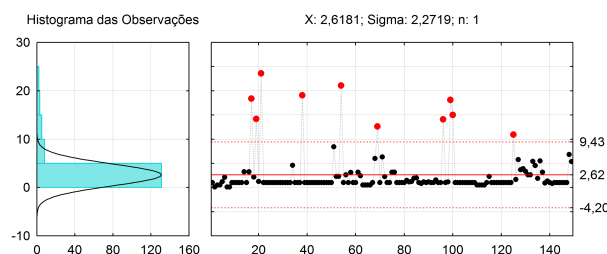


Figura 13 – Carta controle de valores individuais para sulfato.

Através da carta controle de valores individuais para o parâmetro sulfato (figura 13), observa-se que a concentração mais frequente corresponde à $1,0 \text{ mg.L}^{-1}$ de SO_4^{2-} . Não obstante, 10 amostras, de um universo



de 149, apresentam valores acima do limite superior ($9,43 \text{ mg.L}^{-1}$). A maior concentração de sulfato é igual a $23,6 \text{ mg.L}^{-1}$. Embora relativamente elevada, esta concentração corresponde à menos de 10% do valor máximo permitido pela legislação, de 250 mg.L^{-1} .

Manassés (2009) obteve para o parâmetro sulfato, a partir de 57 amostras de águas subterrâneas de poços tubulares profundos da região sudoeste do Paraná, o valor médio de $6,11 \text{ mg.L}^{-1}$, sendo a mediana igual a $1,0 \text{ mg.L}^{-1}$.

Finalmente, a figura 14 apresenta o comportamento de 143 amostras de água para a turbidez. Observa-se que o valor mais frequente corresponde à $0,02 \text{ uT}$, e a média à $0,36 \pm 0,31 \text{ uT}$. Das 8 amostras encontradas acima do limite superior, a de maior valor apresenta turbidez igual a $4,22 \text{ uT}$. Considerando que o VMP para este parâmetro é de $5,0 \text{ uT}$, todas as amostras estão em conformidade com a legislação.

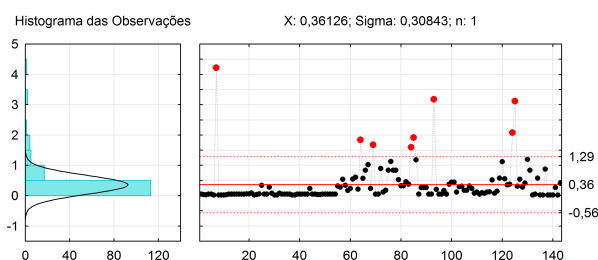


Figura 14 – Carta controle de valores individuais para turbidez.

Picolotto e colaboradores (2013), avaliando a qualidade da água de poços urbanos no município de Francisco Beltrão, através de cartas de controle de valores individuais, obteve como valor médio para a turbidez $0,3062 \text{ uT}$, sendo os limites de controle superiores e inferiores iguais a $0,3922$ e $0,2203$, respectivamente.

Em outros trabalhos semelhantes, envolvendo a

análise da qualidade de águas superficiais e subterrâneas da região sudoeste do Paraná, os seguintes valores médios para o parâmetro turbidez foram obtidos: $2,55 \text{ uT}$, variando de $1,02$ a $4,55 \text{ uT}$ (CORCÓVIA; CELLIGOI, 2012); $2,71 \text{ uT}$, variando de $0,02$ a $12,97 \text{ uT}$ (RAGAZZON; GRABASKI, 2009); $1,40 \text{ uT}$, variando de $0,20$ a $7,25 \text{ uT}$ para águas de nascentes e $1,29 \text{ uT}$, variando de $0,25$ a $6,92 \text{ uT}$, para águas de poços, sendo que as duas amostras correspondentes aos maiores valores de turbidez foram as únicas acima do VMP (DANELUZ; TESSARO, 2012).

4. CONCLUSÃO

Os resultados revelaram que é possível afirmar que as amostras de águas analisadas podem ser classificadas em quatro grupos: abastecimento, fonte, poço e indeterminada. Ao comparar estes grupos em relação a cada parâmetro físico-químico, diferenças significativas ($p \leq 0,05$) foram encontradas para oito dos doze parâmetros considerados. Os principais resultados afirmam que as águas de abastecimento apresentam os menores teores de ferro; as águas de fonte e poço contêm as maiores concentrações de nitrato e as águas de poço apresentam teores significativamente mais elevados de sódio. Segundo a análise discriminante, estes parâmetros estão entre os que melhor discriminam os diferentes tipos de águas.

Quanto ao perfil físico-químico, as amostras, em geral, não apresentam uma distribuição normal e, para todos os parâmetros, amostras foram encontradas fora dos limites de controle. Apesar disso, todas as amostras analisadas estão em conformidade com as diretrizes legais, com exceção de 17 amostras que apresentaram valores de pH acima ou abaixo da faixa recomendada pelo Ministério da Saúde.

REFERÊNCIAS

ALVES, Eliane Cristina et al. Avaliação da qualidade da água da bacia do rio Pirapó – Maringá, Maringá, Estado do Paraná, por meio de parâmetros físicos, químicos e microbiológicos. *Acta Sci. Technol.*, Maringá, v. 30, n. 1, p. 39-48, 2008.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Portaria nº 2.914**, de 12 de dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Diário Oficial da União, Poder Executivo, Brasília, Distrito Federal, 14 dez. 2011. Seção I, p. 39-46.



- CONFALONIERI, Ulisses; HELLER, Léo; AZEVEDO, Sandra. Água e Saúde: aspectos globais e nacionais. In: BICUDO, Carlos E. de M. et al. **Águas do Brasil: análises estratégicas**. São Paulo, Instituto de Botânica, 2010.
- CORCÓVIA, Josilaine Amancio; CELLIGOI, André. Avaliação preliminar da qualidade da água subterrânea no município de Ibiporã-PR. **REA**, v. 14, n. 2, p. 39-48, 2012.
- DANELUZ, Débora; TESSARO, Dinéia. Padrão físico-químico e microbiológico da água de nascentes e poços rasos de propriedades rurais da região sudoeste do Paraná. **Arq. Inst. Biol.**, São Paulo, v.82 p. 1-5, 2015.
- FOLEGATTI, Marcos V. et al. Gestão dos Recursos Hídricos e Agricultura Irrigada no Brasil. In: BICUDO, Carlos E. de M. et al. **Águas do Brasil: análises estratégicas**. São Paulo, Instituto de Botânica, 2010.
- INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Métodos Físico-químicos para Análise de Alimentos**. 1. ed. eletrônica, São Paulo, 2008. Disponível em: <http://www.crq4.org.br/sms/files/file/analisedealimentosial_2008.pdf>. Acesso em: 12 de abr. de 2016.
- LANARA – Laboratório Nacional de Referência Animal. Ministério da Agricultura. **Portaria nº 1, de 07 de outubro de 1981**. Aprova os métodos analíticos para controle de produtos de origem animal e seus ingredientes. Disponível em: <<http://sistemasweb.agricultura.gov.br/sislegis/action/detalhaAto.do?method=consultarLegislacaoFederal>>. Acesso em: 16 de abr. de 2016.
- LAZZERINI, Fábio Tadeu. **Fontes hidrominerais do Brasil: Componentes biologicamente ativos (BAC) naturais**. 388 f. 2013. Tese (Doutorado em Geologia Regional) – Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho. Rio Claro, São Paulo, 2013.
- MACHADO, William Cesar Pollonio et al. Qualidade da Água do Rio Conrado Localizado na Bacia Hidrográfica do Rio Pato Branco – Sudoeste do Estado do Paraná. **R. RA´E GA**, Curitiba, n. 17, p. 53-64, 2009.
- MANASSÉS, Fábio. **Caracterização hidroquímica da água subterrânea da formação Serra Geral na região sudoeste do Paraná**. 136 f. 2009. Dissertação (Mestrado em Geologia Ambiental) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2009.
- MANLY, Bryan J. F. **Métodos Estatísticos Multivariados: uma introdução**. 3 ed. Porto Alegre: Bookman, 2008.
- MENEZES, Marta Juliana Schmatz et al. Parâmetros da qualidade da água e aspectos ambientais do Rio Sarandi e Rio Anta Gorda. **Acta Iguazu**, Cascavel, v. 1, n. 4, p. 17-26, 2012.
- OLIVEIRA, Camila Cardoso de et al. **Manual para elaboração de cartas de controle para monitoramento de processos de medição quantitativos em laboratórios de ensaio**. 1. ed. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2013.
- PARRON, Lucília Maria; MUNIZ, Daphne Heloisa de Freitas; PEREIRA, Claudia Mara. **Manual de Procedimentos de Amostragem e Análise Físico-Química de Água**. Colombo: Embrapa Florestas, 2011.
- PICOLOTTO, Lalesca Fátima et al. Qualidade da água de poços urbanos de Francisco Beltrão visando a segurança alimentar através de técnicas de controle estatístico de qualidade. In: CONGRESSO NACIONAL DE PESQUISA EM CIÊNCIAS SOCIAIS APLICADAS, 2., 2013, Francisco Beltrão. **Anais eletrônicos ...** Francisco Beltrão: Unioeste, 2013. Disponível em: <http://cac.php.unioeste.br/eventos/conape/anais/ii_conape/Arquivos/economia_domestica/Artigo13_9.pdf>. Acesso em: 12 de abr. de 2016.
- RAGAZZON, Daniela; GRABASKI, Christine Nascimento. Qualidade da água na região rural de Francisco Beltrão, PR, pela utilização de banco de dados: 1995 a 2005. **Revista Faz Ciência**, v. 11, n. 13, p. 175-190, Jan./Jun. 2009.
- RODRIGUES, Marilucia Cyrino; TOMAZONI, Julio Caetano; GUIMARÃES, Elisete. Qualidade da Água da Bacia do Rio Capivara, Manancial de Abastecimento do Município de São João-PR. **Revista Brasileira de Geografia Física**, v. 8, n. 1, p. 81-92, 2015.
- SILVA, Adalberto da. O Arco de Ponta Grossa e sua importância na correlação de estruturas continentais e oceânicas. In: 4º Simpósio Regional de Geologia, São Paulo, **Atas**, p. 163 – 173. 1983.
- STANDARD METHODS. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation. 20th ed. 1999. Disponível em: <http://www.mwa.co.th/ewtadmin/ewt/mwa_internet_eng/more_news.php?cid=46>. Acesso em: 10 de abr. de 2016.
- TOMAZONI, Julio Caetano. et al. A qualidade da água das bacias dos rios Anta Gorda, Brinco e Jirau – Sudoeste do Estado do Paraná. **Sanare. Revista Técnica da Sanepar**, Curitiba, v. 20, n. 20, p. 28-34, jul./dez. 2003.
- TUCCI, Carlos E. M. Urbanização e Recursos Hídricos. In: BICUDO, Carlos E. de M. et al. **Águas do Brasil: análises estratégicas**. São Paulo, Instituto de Botânica, 2010.
- WHO: World Health Organization. **Guidelines for Drinking-water Quality**. 4th ed. Geneva, Switzerland, 2011.
- WILDNER, Wildner (Coord.) et al. **Geologia e Recursos Minerais do Sudoeste do Estado do Paraná**. Brasília: CPRM, 2006.



Waters of discrimination Southwestern Paraná

Natielle Azzolini⁵ Roberta Roncatti⁶ Pedro Paulo Pereira⁷
Marina Leite Mitterer Daltoé⁸

17 maio 2017

Abstract – This paper presents an analysis of characterization and discrimination of the water samples of Southwest Paraná region, analyzed in the year 2015, in relation to the physico-chemical parameters of potability relevant legislation. To this end, we used the statistical techniques of analysis of variance (ANOVA), Tukey HSD test and multivariate discriminant analysis in order to verify the existence of significant differences between the averages of the parameters and, through them, to discriminate between different types water, classified as: supply, supply source, well and undetermined. Moreover, in order to evaluate the physicochemical profile of the sample was applied the analysis control charts of individuals values. 155 water samples were collected in twenty municipalities in southwestern Paraná and west of Santa Catarina, whose main source was the city of Pato Branco, with 101 samples. By comparing these groups for each physicochemical parameters, significant differences ($p \leq 0.05$) were found for eight of the twelve parameters considered. The main results state that water supplies have the lowest iron content; the source of water and a well containing the highest concentrations of nitrate and well waters have significantly higher levels of sodium. According discriminant analysis, these parameters are those that best discriminate between different types of water.

Keywords: Multivariate discriminant analysis. ANOVA. Potability standards. Physicochemical parameters.

Correspondência:

Natielle Azzolini

Via do Conhecimento, Km 1 CEP 85503-390, Pato Branco, Paraná, Brasil.

Recebido: 25/10/2016

Aprovado: 17/05/2017

Como citar:

AZZOLINI, Natielle, et al. Discriminação de águas da Região Sudoeste do Paraná. **Syn. scy. UTFPR**, Pato Branco, v. 12, n. 1, p. 19–29. 2017. ISSN 2316-4689 (Eletrônico). Disponível em: <<https://periodicos.utfpr.edu.br/synscy>>. Acesso em: DD mmm. AAAA.

DOI: “registro apenas quando a revista for depositada no portal do PERI”

Direito autoral: Este artigo está licenciado sob os termos da Licença **Creative Commons** Atribuição 4.0 Internacional.

⁵ natielleazzolini@hotmail.com, Universidade Tecnológica Federal do Paraná-UTFPR, Câmpus Pato Branco, Pato Branco, Paraná, Brasil.

⁶ roberta-roncatti@hotmail.com, Universidade Tecnológica Federal do Paraná-UTFPR, Câmpus Pato Branco, Pato Branco, Paraná, Brasil.

⁷ pereirapp@yahoo.com.br, Universidade Tecnológica Federal do Paraná-UTFPR, Câmpus Pato Branco, Pato Branco, Paraná, Brasil.

⁸ marinadaltoe@utfpr.edu.br, Universidade Tecnológica Federal do Paraná-UTFPR, Câmpus Pato Branco, Pato Branco, Paraná, Brasil.