



## Eclética Química

versão impressa ISSN 0100-4670

**Eclet. Quím. v.27 n.special São Paulo 2002**

<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-46702002000200008>

### **Discriminação geográfica de águas minerais do Estado de São Paulo através da análise exploratória**

### **Geographical discrimination of mineral waters from São Paulo state through exploratory analysis**

**Fernando Vitorino Silva<sup>I, II</sup>; Marcos Yassuo Kamogawa<sup>I, II</sup>; Márcia Miguel Castro Ferreira<sup>III</sup>; Joaquim Araújo Nóbrega<sup>I</sup>; Ana Rita Araujo Nogueira<sup>II</sup>**

<sup>I</sup>Grupo de Análise Instrumental Aplicada - Departamento de Química - UFSCar - 13565-905 - São Carlos - SP - Brasil

<sup>II</sup>Embrapa Pecuária Sudeste - EMBRAPA - 13560-970 - São Carlos - SP - Brasil

<sup>III</sup>Instituto de Química - UNICAMP - 13083-960 - Campinas - SP - Brasil

#### Meu SciELO

Serviços cus

#### Serviços Person

##### Artigo

Artigo em XM

Referências

Como citar e

Curriculum S

Tradução au

Enviar este a

##### Indicadores

##### Links relacionad

##### Bookmark

#### RESUMO

Neste trabalho procurou-se correlacionar e agrupar amostras de água mineral provenientes de regiões do Estado de São Paulo a partir da análise exploratória dos valores de pH e teores de  $\text{Ca}$  e  $\text{V}$ . Utilizando a análise de componentes principais (ACP) e a análise hierárquica de agrupamento possível avaliar a similaridade das amostras analisadas com a formação de grupos que estavam correlacionados com a procedência ou propriedades da água mineral. Em análise exploratória como "scores" que fornecem a composição das componentes principais em relação aos objetos "loadings" fornecem essa mesma composição em relação às variáveis. Através dos gráficos de "loadings" e dendogramas observou-se a formação de dois grupos distintos e a separação das amostras provenientes das cidades de Ibirá e Itú. O primeiro agrupamento observado é formado por amostras provenientes da região Serra da Mantiqueira (Águas da Prata, Campos do Jordão e Lindóia), e segundo agrupamento compreende as amostras provenientes de cidades localizadas sobre o Açu (Águas de Santa Bárbara, Palmares Paulista, Presidente Prudente, São Carlos, São Simão e São Viterbo). A separação das amostras provenientes de Ibirá ocorreu devido a predominância em relação aos elementos  $\text{V}$  e  $\text{Na}$ , enquanto para as amostras procedentes de Itú foi observada predominância dos elementos  $\text{Ca}$ ,  $\text{Ba}$  e  $\text{Mg}$ . A aplicação da análise exploratória possibilitou correlacionar a cor dos elementos com a localização geográfica das amostras de água mineral, produzindo resultados úteis para

qualidade e a construção de modelos de classificação ou previsão.

**Palavras-chave:** Análise de componentes principais; análise exploratória; análise hierárquica; agrupamentos; água mineral; quimiometria

---

## ABSTRACT

The correlation and grouping of mineral waters from different regions of São Paulo state was ( exploratory analysis of pH values and Ba, Ca, K, Mg, Na and V contents. By using principal cor ( PCA) and hierarchical cluster analysis (HCA) was possible to evaluate the similarity of minera ( through group formation that was directly correlated with their sources. Employing scores, loa ( dendrogram graphics was possible to observe the formation of two groups and the separation c ( mineral water samples. The first group is composed by samples from Serra da Mantiqueira re ( Prata, Campos do Jordão and Lindóia) and the other one is formed by samples from cities loca ( Guarani Aquifer (Águas de Santa Bárbara, Palmares Paulista, Presidente Prudente, São Carlos ( Santa Rosa do Viterbo). The segregation of Ibirá samples was due to predominant presence of ( mineral composition, while for Itú samples it was observed higher contribution of Ba, Ca and I ( application of exploratory analysis enabled to correlate the chemical composition with the geo ( of the mineral water samples producing useful results for establishing of classification and pre

**Keywords:** Principal components analysis; exploratory analysis; hierarchical clustering analy ( water; chemometry

---

## Introdução

Os avanços das técnicas analíticas proporcionaram a obtenção de um maior volume de resulta ( conseqüentemente, exigiram métodos mais complexos para o tratamento dos dados experime ( multivariada surgiu como uma importante ferramenta permitindo a extração de uma quantida ( informação que dificilmente seria gerada empregando métodos univariados<sup>2</sup>.

Procedimentos para controle de qualidade ou discriminação da origem geográfica de amostras ( vinho<sup>5,1</sup> e bebidas não-alcólicas<sup>9</sup> empregando métodos estatísticos multivariados têm sido pro ( literatura ao longo da última década. Diferentes estratégias podem ser utilizadas para se obte ( desejada em experimentos dessa natureza. A análise de componentes principais (ACP) e a aná ( de agrupamentos (AHA) são metodologias exploratórias que visam evidenciar similaridades ou ( amostras em um determinado conjunto de dados<sup>2</sup>. Desse modo, tornam-se perfeitamente apli ( experimentos de rastreabilidade.

Na análise de componentes principais de um conjunto de dados formado por  $m$  amostras e  $n$  v ( informações contidas no espaço de dimensão  $n$  são comprimidas através de combinações linea ( originais a um espaço geralmente de ordem 2 ou 3. Desse modo facilita-se a visualização da in ( nos dados experimentais<sup>2,3,11</sup>. Na análise hierárquica de agrupamentos são calculadas distânc ( as amostras que formam o conjunto de dados, sendo essas agrupadas de acordo com o grau d ( apresentado<sup>2</sup>. De modo geral, menores distâncias estão associadas a um elevado grau de simi ( enquanto que maiores distâncias indicam o comportamento oposto.

Em relação às amostras de águas minerais, entende-se que a constituição mineralógica da re ( sua captação determinará sua composição química<sup>7</sup>. Diferentes formações geológicas conferen ( depositada nos lençóis freáticos distintas composições minerais, que facilmente podem ser evi ( da utilização de métodos multivariados. Neste trabalho, foram empregados os métodos de ACP ( correlacionar os valores de pH e teores de Ba, Ca, K, Mg, Na e V com a procedência de diferen ( água mineral do estado de São Paulo.

## Materiais e método

## Instrumentação

Um espectrômetro de emissão ótica com plasma induzido simultâneo e configuração axial (Var AX-CCD, Mulgrave, Australia) foi empregado na quantificação dos teores de Ba, Ca, K, Mg, Na e pH foram medidos empregando eletrodo de vidro com junção dupla acoplado a potenciômetro 355, Halstead, UK). As condições operacionais empregadas na determinação espectrométrica : na [tabela 1](#).

Tabela 1 - Condições operacionais do ICP-OES com configuração axial para determinação de Ba, Ca, K, Mg, Na e V.

<b>Parâmetro Instrumental</b>	
Potência (kW)	1,2
Vazão do gás do plasma (l min <sup>-1</sup> )	15
Vazão do gás auxiliar (l min <sup>-1</sup> )	1,5
Vazão do gás de nebulização (l min <sup>-1</sup> )	0,8
Vazão da amostra (ml min <sup>-1</sup> )	0,8
Comprimentos de onda (nm)	
Ba II	233,527
Ca II	396,847
K I	766,491
Mg II	279,549
Na I	588,995
V II	292,406

## Soluções

Soluções estoques individuais contendo 1000 mg l<sup>-1</sup> de Ba, Ca, K, Mg, Na ou V (Spex Sample Metuchen, EUA) foram utilizadas para preparar a curva analítica multielementar (Branco: H<sub>2</sub>C mg l<sup>-1</sup> de V + 1,0 mg l<sup>-1</sup> de Ba, K e Mg + 25 mg l<sup>-1</sup> de Na e Ca; Solução 2: 1,0 mg l<sup>-1</sup> de V + : e Mg + 50 mg l<sup>-1</sup> de Na e Ca) após diluição com água destilada e deionizada (Milli-Q, Millipore

## Amostras

Para realização do experimento foram adquiridas no comércio local amostras de água mineral características e origens conforme indicado no rótulo do produto ([tabela 2](#)). Diferentes regiões Paulo foram amostradas com a finalidade de testar a hipótese de que os valores de pH e os teores constituintes inorgânicos indicariam a procedência da amostra após aplicação de tratamento q adequado. Considerando a mesma fonte hidromineral, diferentes datas de envasamento foram verificar o possível efeito sazonal do clima sobre a composição química. A [figura 1](#) apresenta a geográficas das cidades amostradas neste experimento.

Tabela 2 - Origem e classificação das amostras de água mineral avaliadas.

Cidade de Origem	Classificação	Código de Identificação
Campos do Jordão	Radioativa	CJORDAO
Águas da Prata	Fluoretada radioativa	APRATA
Lindóia	Fluoretada fracamente radioativa	LIND
Palmares Paulista	Fluoretada	PALM
Ibirá	Alcalino bicarbonatada fluoretada vanádica	IBIRA
São Simão	Hipotermal	SSIMAO
Santa Rosa do Viterbo	Hipotermal	SROSA
Itú	Alcalino-terrosa fluoretada fracamente radioativa	ITU
Presidente Prudente	Hipotermal	PPRUDENTE
Águas de Santa Barbara	Fracamente radioativa	SBARBARA
São Carlos	Amostra proveniente de poço artesiano	SCARLOS



FIGURA 1-Localização geográfica das fontes hidrominerais avaliadas.

### Tratamento estatístico

Para efetuar a análise exploratória dos dados (ACP e AHA) foi empregado o programa estatístico (Infometrix, Washington, EUA). As determinações químicas foram realizadas em triplicata para todos os valores obtidos foram considerados para construção da matriz de dados.

Para realização do tratamento estatístico os dados originais foram dispostos na forma de uma  $48 \times 7$ , na qual estavam representadas as 48 determinações realizadas e as 7 variáveis avaliadas. Os dados foram centrados na média e escalados em função da variância dos resultados, devido às diferenças de intensidades de resposta encontrada para as variáveis consideradas (valores de pH e teores de Na e V).

## Resultados e discussão

Previamente à aquisição dos dados para realização dos tratamentos estatísticos, avaliou-se o clima sobre a composição química das amostras de água provenientes das diferentes fontes hidrogeológicas. Desse modo, foi possível verificar se a constituição mineral da amostra poderia ser utilizada como "assinatura digital" da água analisada para estudos de rastreabilidade. A [tabela 3](#) apresenta os resultados das amostras com diferentes datas de envasamento.

Tabela 3 - Valores de pH e teores de Ba, Ca, K, Mg e Na para amostras provenientes de Campos do Jordão e Águas da Prata com diferentes datas de envasamento.

Cidade de origem	Data de envasamento	Ba (mg l <sup>-1</sup> )	Ca (mg l <sup>-1</sup> )	K (mg l <sup>-1</sup> )	Na (mg l <sup>-1</sup> )	Mg (mg l <sup>-1</sup> )	pH
CJORDAO	02/04/2001	0,020	15,2	0,820	1,00	10,2	8,00
	11/06/2001	0,018	15,1	0,815	0,963	10,2	8,10
APRATA	20/03/2001	0,047	10,2	2,03	2,56	5,68	6,90
	04/07/2001	0,052	11,4	2,12	2,88	6,43	6,90

Os dados apresentados na [tabela 3](#) mostram que para os diferentes períodos do ano não foram observadas alterações significativas na composição das amostras de água mineral, podendo então sua composição ser utilizada como variáveis em processos de classificação, com base na origem geográfica, se considerando efeitos sazonais.

A [tabela 4](#) apresenta o conjunto de dados experimentais utilizado para realizar as análises estatísticas. As amostras provenientes de Campos do Jordão, Águas da Prata, Ibirá, São Simão e Presidente Prudente possuem duas coletas em períodos diferentes e as demais apenas uma.

Tabela 4 - Conjunto de dados experimentais.

Amostra	Ba (mg l <sup>-1</sup> )	Ca (mg l <sup>-1</sup> )	K (mg l <sup>-1</sup> )	Mg (mg l <sup>-1</sup> )	Na (mg l <sup>-1</sup> )	V (mg l <sup>-1</sup> )	pH
CJORDAO	0.020	15.1	0.819	10.2	1.00	< LD*	8.10
	0.020	15.2	0.814	10.3	0.987	< LD	8.10
	0.021	15.1	0.845	10.2	1.02	< LD	8.10
	0.018	15.1	0.815	10.2	0.957	< LD	8.10
	0.018	15.1	0.813	10.2	0.963	< LD	8.10
	0.018	15.2	0.810	10.2	0.942	< LD	8.10
APRATA	0.046	10.3	2.03	5.71	2.58	< LD	6.90
	0.046	10.1	2.02	5.68	2.56	< LD	6.90
	0.050	10.2	2.02	5.66	2.56	< LD	6.90
	0.052	11.4	2.14	6.47	2.87	< LD	6.70
	0.053	11.5	2.15	6.50	2.91	< LD	6.70
	0.052	11.3	2.12	6.43	2.88	< LD	6.70
LIND	0.069	15.5	1.78	7.55	9.13	< LD	7.00
	0.079	15.6	1.78	7.59	9.19	< LD	7.00
	0.086	15.5	1.77	7.59	9.18	< LD	7.00
PALM	0.072	6.33	2.14	2.22	3.19	< LD	7.80
	0.077	6.39	2.14	2.21	3.18	< LD	7.80
	0.080	6.40	2.16	2.20	3.19	< LD	7.80
IBIRA	< LD	0.072	0.275	< LD	90.0	0.074	10.0
	< LD	0.078	0.186	< LD	90.7	0.072	10.0
	< LD	0.118	0.196	< LD	90.3	0.072	10.0
	< LD	0.164	0.225	< LD	88.9	0.068	10.1
	< LD	0.208	0.210	< LD	88.5	0.068	10.1
	< LD	0.236	0.202	< LD	89.2	0.067	10.1
SSIMAO	< LD	4.83	0.270	1.25	21.8	< LD	8.10
	< LD	4.70	0.276	1.30	21.3	< LD	8.10
	< LD	4.69	0.300	1.30	21.3	< LD	8.10
	< LD	5.15	0.378	1.46	22.8	< LD	8.58
	< LD	5.26	0.376	1.47	22.8	< LD	8.58
	< LD	5.30	0.369	1.47	22.7	< LD	8.58
SROSA	< LD	1.27	0.156	0.524	0.621	< LD	7.54
	< LD	1.23	0.143	0.540	0.599	< LD	7.54
	< LD	1.15	0.141	0.540	0.399	< LD	7.54
ITU	0.252	23.2	1.28	10.4	41.7	< LD	7.71
	0.239	23.2	1.26	10.4	41.7	< LD	7.71
	0.244	23.4	1.27	10.4	42.3	< LD	7.71
PPRUDENTE	0.051	2.79	2.44	1.37	9.81	< LD	7.50
	0.055	2.71	2.46	1.35	9.71	< LD	7.50
	0.056	2.66	2.45	1.34	9.60	< LD	7.50
	0.049	3.13	1.48	1.69	6.37	< LD	6.86
	0.051	3.08	1.48	1.71	6.28	< LD	6.86
	0.054	3.03	1.48	1.71	6.32	< LD	6.86
SBARBARA	0.067	12.6	0.627	4.96	4.65	< LD	6.90
	0.037	12.7	0.602	5.03	4.64	< LD	6.90
	0.025	12.7	0.601	5.03	4.61	< LD	6.90
SCARLOS	0.024	4.43	0.960	2.59	1.97	< LD	7.10
	0.023	4.33	0.962	2.58	1.96	< LD	7.10
	0.025	4.30	0.967	2.59	1.94	< LD	7.10

\* Valores considerados iguais a zero no tratamento estatístico

### Análise de componentes principais

Realizando a análise de componentes principais foi verificado que as componentes PC1 e PC2 78,6% da variância total dos dados e fornecem informações discriminatórias das amostras. At de "scores" (figura 2) observa-se a formação de dois agrupamentos e o comportamento anôm: amostras que se distanciaram dos grupos formados.

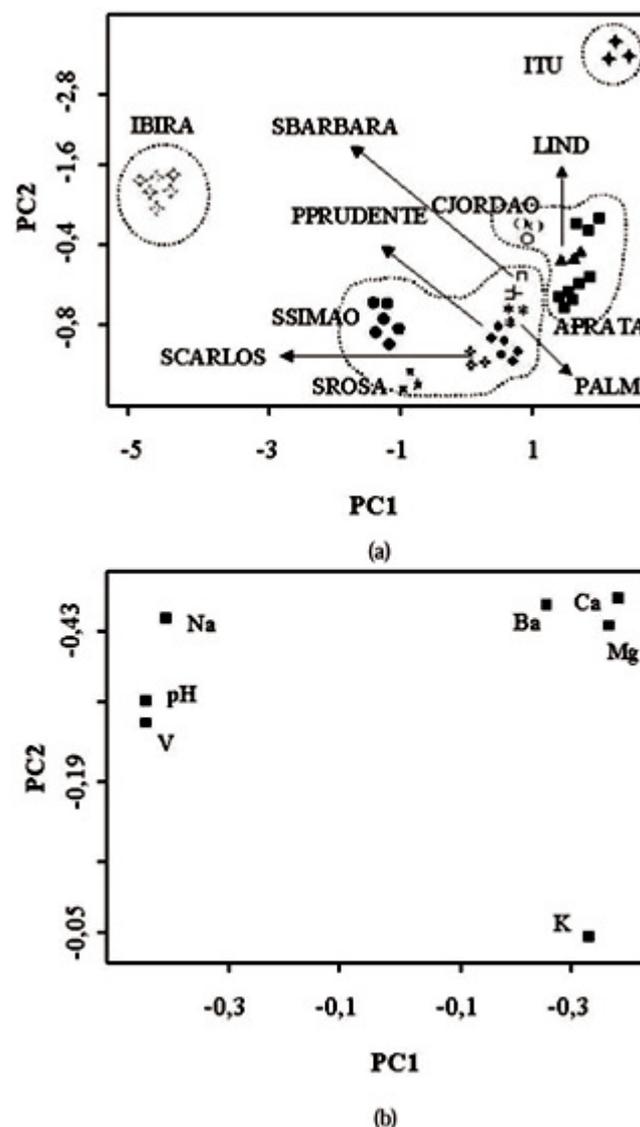


FIGURA 2-Análise de componentes principais: Gráficos de (a) scores e (b) loadings.

O comportamento distinto apresentado pelas amostras de Ibirá e Itú foi causado pelos teores de Na e V. As amostras provenientes de Ibirá apresentaram maiores teores de Na e V, enquanto que as provenientes de Itú destacaram-se os elementos Ba, Ca e Mg (figura 2). Essa observação é coerente com a classificação da água proveniente dessas cidades (alcalina vanádica e alcalina-terrosa, respectivamente). Possivelmente esse comportamento está associado às particularidades do solo das respectivas regiões.

Em relação aos dois grupos formados, percebeu-se que as regiões de onde as amostras eram provenientes apresentavam como característica semelhante a proximidade à região da Serra da Mantiqueira (Campos de Jordão e Lindóia), ou a localização sobre o Aquífero Guarani, que se estende no sudeste/nordeste do Estado São Paulo (Águas de Santa Bárbara, Palmareis Paulista, Presidente Carlos, São Simão e Santa Rosa do Viterbo) (figura 2)<sup>10</sup>.

As amostras provenientes de Águas da Prata, Campos de Jordão e Lindóia (região da Serra da Mantiqueira) formaram um grupo devido à semelhança nos teores de Ba, Ca e Mg (figura 2).

Dentro do grupo formado pelas cidades que se localizam sobre o aquífero Guarani pode ser observado o deslocamento das amostras provenientes de Santa Rosa do Viterbo e São Simão. Isso ocorreu devido a menores teores de Ba, Ca, K e Mg apresentados pelas amostras dessas cidades (figura 2). Essa composição química provavelmente pode estar relacionada com os diferentes perfis de profundidade nas regiões das cidades avaliadas<sup>10</sup>. Santa Rosa do Viterbo e São Simão se localizam em uma zona de aquífero de menor profundidade, enquanto que as demais amostras desse grupo são provenientes de aquíferos com maiores profundidades<sup>10</sup>.

## Análise hierárquica de agrupamentos

As tendências observadas através da ACPs foram confirmadas através do dendograma obtido por AHA (figura 3). Amostras provenientes das cidades localizadas sobre o aquífero Guarani formam um agrupamento no qual pode ser observada a ligeira diferença apresentada pelas amostras de S. Rosa do Viterbo (formação de sub-grupo). Ibirá e Itú se localizam no dendograma separadas das demais amostras do conjunto de dados, enquanto que as amostras da região da Serra da Mantiqueira estão dentro do mesmo agrupamento.

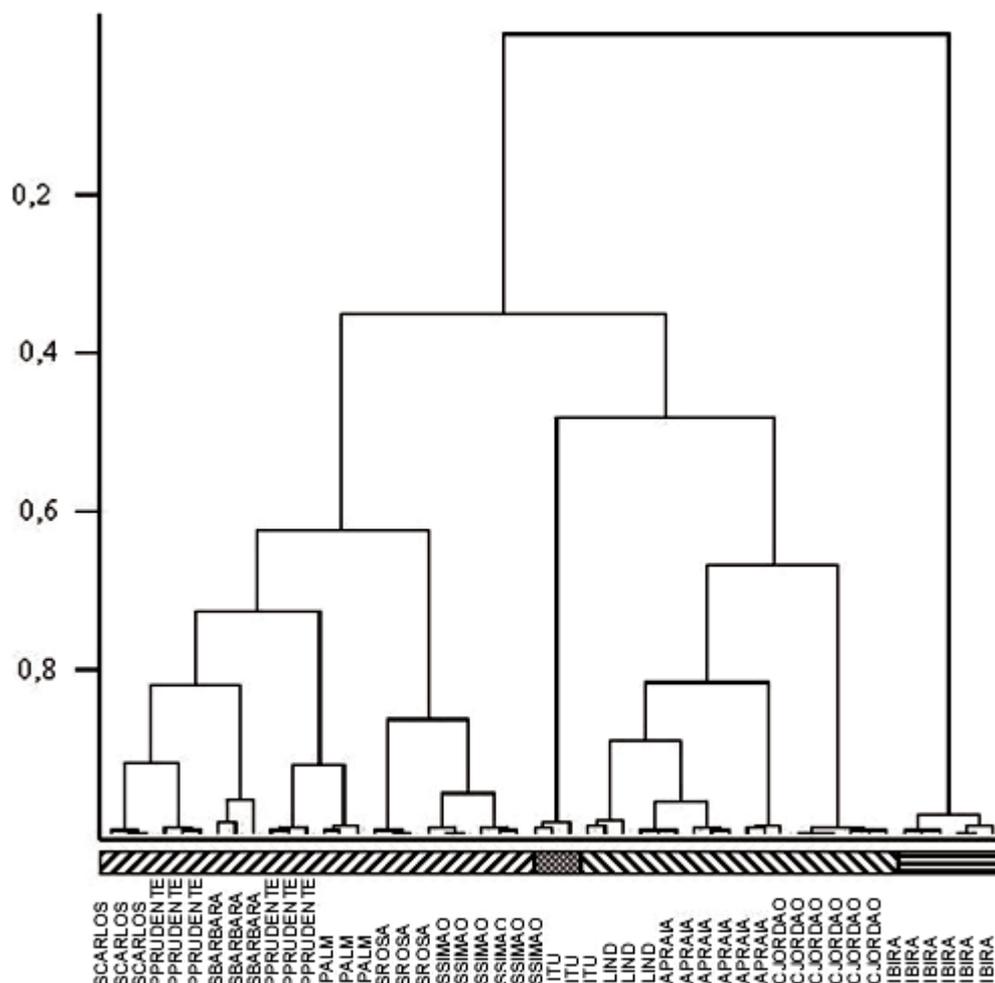


FIGURA 3- Dendrograma obtido na análise hierárquica de agrupamento.

## Conclusão

Empregando os métodos exploratórios ACP e AHA foi possível correlacionar os valores de pH e Ca, K, Mg, Na e V com a procedência das diferentes amostras de água mineral do estado de São Paulo. As variáveis Ba, Ca e Mg foram responsáveis pela discriminação das amostras provenientes da Serra da Mantiqueira em relação às pertencentes ao grupo formado pelas cidades localizadas sobre o aquífero Guarani. Os resultados obtidos podem ser utilizados para a construção de modelos de previsão com o objetivo de prever a origem de amostras de água mineral provenientes das regiões estudadas, evidenciando a potencialidade da utilização de metodologias multivariadas na execução de experimentos de rastreabilidade.

## Agradecimentos

Os autores são gratos à FAPESP pelo suporte financeiro (98/10814-3) e a bolsa de estudo fornecida por F.V. Silva (00/00997-5). M.Y. Kamogawa, A.R.A. Nogueira e J.A. Nóbrega também agradecem.

concedidas pela CAPES e CNPq.

## Referências Bibliográficas

- 1 ARVANITTOYANNIS, I.S.; KATSOTA, M.N.; PSARRA, E.P.; Application of quality control methc wine authenticity: Use of multivariate analysis (chemometrics). *Trends Food Sci. Technol.* v.11 1999. [ [Links](#) ]
- 2 BEEBE, K.R.; PELL, R.J.; SEASHOLT, M.B. *Chemometrics: A practical guide*. New York: John 1998. 348p. [ [Links](#) ]
- 3 FERREIRA, M.M.C; ANTUNES, A.M.; MELGO, M.S.; Quimiometria I: Calibração multivariada, *Quim. Nova*, v.22, p.724-731, 1999. [ [Links](#) ]
- 4 FORVEILLE, L.; VERCAUTEREN, J.; RUTLEDGE, D.N. Multivariate statistical analysis of two-d data to differentiate grapevine cultivars and clones. *Food Chem.*, v.57, p.441-450, 1996.
- 5 KALLINTHRAKA, S.; ARVANITTOYANNIS, I.S.; KEFALAS, P. Instrumental and sensory analysis: Implementation of principal componente analysis (PCA) for classification according to geograp *Chem.*, v.73, p.501-514, 2001. [ [Links](#) ]
- 6 LATORRE, M.J.; PENA, R.; PITA, C. Chemometrics classification of honeys according to their content data. *Food Chem.*, v.86, p.263-268, 1999. [ [Links](#) ]
- 7 NISHIHARA, L.; ALABURDA, J.; MAIO, F.D. Características físico-químicas das águas de fonte região da grande São Paulo. *Rev. Inst. Adolfo Lutz*, v.57, p.19-25, 1998. [ [Links](#) ]
- 8 PARAMÁS, A.M.G.; BÁREZ, J.A.; VILLANOVA, R.J.G. Geographical discrimination of honeys b composition and common chemical quality paramaters. *J. Sci. Food Agric.*, v.80, p.157-165, 21
- 9 SCHREYER, S.K.; MIKKELSEN, S.R. Chemometric analysis of square wave voltammograms f and quantification of untreated beverage samples. *Sens. Actuat.*, v.71B, p.147-153, 2000.
- 10 SÃO PAULO. Secretaria Estadual do Meio Ambiente. Conheça melhor o aquífero Guarani. D <[www.ambiente.sp.gov.br/aquifero/veja\\_aquifero.htm](http://www.ambiente.sp.gov.br/aquifero/veja_aquifero.htm)>. Acesso em: 20/10/2001. [ [Link](#) ]
- 11 SENA, M.M.; POPPI, R.J.; FRIGHETTO, R.T.S. Avaliação do uso de métodos quimiométricos solo. *Quim. Nova*, v.23, p.547-556, 2000. [ [Links](#) ]

Recebido em 20.12.2001

Aceito em 18.01.2002



Todo o conteúdo do periódico, exceto onde está identificado, está licenciado sob uma [Licença](#)

**Eclética Química**

**Instituto de Química / UNESP  
14801-970 Araraquara SP Brazil  
Tel.: +55 16 3301-9636/3301-9631**



[ecletica@iq.unesp.br](mailto:ecletica@iq.unesp.br)