



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS  
INSTITUTO DE QUÍMICA

**APLICAÇÃO DE MÉTODOS QUIMIOMÉTRICOS PARA A  
CLASSIFICAÇÃO DE ÁGUAS MINERAIS COMERCIALIZADAS  
EM GOIÂNIA-GO**

Dorivan Borges Filho

Orientador: Dr. Paulo Sérgio de Souza

Goiânia  
2010



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS  
INSTITUTO DE QUÍMICA**

**APLICAÇÃO DE MÉTODOS QUIMIOMÉTRICOS PARA A CLASSIFICAÇÃO  
DE ÁGUAS MINERAIS COMERCIALIZADAS EM GOIÂNIA-GO**

Dorivan Borges Filho

Dissertação apresentada ao Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás, como exigência parcial para a obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: prof. Dr. Paulo Sérgio de Souza

Goiânia  
2010

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)**  
**GPT/BC/UFG**

B732a      Borges Filho, Dorivan.  
Aplicação de métodos quimiométricos para a  
classificação de águas comercializadas em Goiânia-GO  
[manuscrito] / Dorivan Borges Filho. - 2012.  
vi, 58 f. : il., figs, tabs.

Orientador: Prof. Dr. Paulo Sérgio de Sousa.  
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Goiás,  
Instituto de Química, 2012.  
Bibliografia.  
Inclui lista de figuras e tabelas.  
Apêndices.

1. Água mineral – Goiânia (GO). 2. Água mineral –  
Eletroforese capilar. 3. Água mineral – Fotometria de chama  
– Goiânia (GO). I. Título.

CDU: 663.646:543.54

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS  
INSTITUTO DE QUÍMICA**

**FOLHA DE APROVAÇÃO**

Membros da Comissão Julgadora de Dissertação de Mestrado em Química apresentada ao Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás, em 27/08/2010.

Comissão Julgadora:

---

Prof. Dr. Paulo Sérgio de Souza – IQ/UFG

---

Prof. Dr. Waldomiro Borges Neto – UFU

---

Prof. Dr. Wendell Karlos Tomazelli Coltro – IQ/UFG

“Eu conheço um planeta onde há um sujeito vermelho, quase roxo. Nunca cheirou uma flor. Numa olhou uma estrela. Nunca amou ninguém. Nunca fez outra coisa senão somas. E o dia todo repete como tu: ‘Eu sou um homem sério! Eu sou um homem sério!’ e isso o faz inchar-se de orgulho. Mas ele não é um homem; é um cogumelo!” (Antoine de Saint-Exupéry)

Dedico à minha família, ao Vital Lira Ferreira (*in memorian*) e a todos meus amigos e colegas que contribuíram para a finalização deste trabalho.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço à:

- Minha mãe, meu pai e minha irmã por sempre me apoiarem.
- Ao professor Dr. Paulo Sérgio de Souza pela orientação, apoio e respeito.
- Ao professor Dr. Eduardo Mathias Richter pela colaboração ao trabalho e ao IQ/UFU pela estrutura oferecida para as análises realizadas.
- À professora Dra. Maria Gizelda de Oliveira Tavares pela colaboração ao trabalho.
- Aos professores Dr. Wendell Karlos Tomazelli Coltro, Dra. Andréa Fernandes Arruda e Dr. Waldomiro Borges Neto pelas contribuições ao texto da dissertação;
- Aos colegas que estiveram diretamente ligados ao meu trabalho: Mariana, Monique, Vinícios, Douglas, Marco Antônio, Laís e Wesley.
- Ao Gabriel por toda a contribuição e carinho na finalização deste trabalho.
- Ao Instituto de Química pela formação.
- À Universidade Federal de Goiás pela oportunidade de realizar este trabalho.
- À Capes pela bolsa concedida.

## SUMÁRIO

|                                                                                                            |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| LISTA DE FIGURAS .....                                                                                     | i  |
| LISTA DE TABELAS .....                                                                                     | iv |
| RESUMO .....                                                                                               | v  |
| ABSTRACT .....                                                                                             | vi |
| <br>                                                                                                       |    |
| 1. INTRODUÇÃO .....                                                                                        | 1. |
| 1.1. MÉTODOS QUIMIOMÉTRICOS .....                                                                          | 4  |
| 1.1.1. Organização dos Dados.....                                                                          | 4  |
| 1.1.2. Pré-Tratamento dos Dados.....                                                                       | 6  |
| 1.1.3. Análise de Componentes Principais .....                                                             | 6  |
| 1.1.4 - Análise de Agrupamento Hierárquico (HCA) .....                                                     | 7  |
| 1.2.4.1. Método de Ward .....                                                                              | 8  |
| 2. OBJETIVOS.....                                                                                          | 9  |
| 3. MÉTODOS INSTRUMENTAIS DE ANÁLISE.....                                                                   | 10 |
| 3.1. ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO DE CHAMA.....                                                               | 10 |
| 3.2. ELETROFORESE CAPILAR DE ZONA COM DETECÇÃO<br>CONDUTOMÉTRICA SEM CONTATO (CZE-CCD) .....               | 11 |
| 4. PARTE EXPERIMENTAL .....                                                                                | 13 |
| 4.1. MATERIAIS.....                                                                                        | 13 |
| 4.2. REAGENTES.....                                                                                        | 13 |
| 4.3. AMOSTRAGEM .....                                                                                      | 14 |
| 4.4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....                                                                       | 14 |
| 4.4.1. Determinação de Sódio e potássio por fotometria de chama.....                                       | 14 |
| 4.4.2. Determinação do TDS e da $\kappa$ .....                                                             | 15 |
| 4.4.3. Determinação de $\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ , $\text{Ca}^{2+}$ e $\text{Mg}^{2+}$ por CZE-CCD..... | 15 |
| 4.4.4. Preparação das amostras .....                                                                       | 16 |
| 4.4.5. Condições de Separação.....                                                                         | 16 |
| 4.4.6. Condições de Detecção .....                                                                         | 16 |
| 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....                                                                            | 17 |
| 5.1. TRATAMENTO DOS DADOS.....                                                                             | 17 |
| 5.2 RESULTADOS.....                                                                                        | 17 |



|                                                 |    |
|-------------------------------------------------|----|
| 5.3. ANÁLISE MULTIVARIADA .....                 | 30 |
| 5.3.1. Análise de Componentes Principais .....  | 30 |
| 5.3.2. Análise de Agrupamento Hierárquico ..... | 34 |
| 6. CONCLUSÃO .....                              | 38 |
| 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....              | 40 |

## LISTA DE FIGURAS

|                                                                                                                                                                                                                                                              |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1 - Representação de uma matriz de dados. ....                                                                                                                                                                                                        | 5  |
| Figura 2 - Representação de uma matriz de dados obtidos a partir de um eletroferograma.....                                                                                                                                                                  | 5  |
| Figura 3 - Esquema das reações que ocorrem na chama. ....                                                                                                                                                                                                    | 10 |
| Figura 4 - Separação de dois solutos por CZE. ....                                                                                                                                                                                                           | 11 |
| Figura 5 - Esquema de um sistema de EC. ....                                                                                                                                                                                                                 | 12 |
| Figura 6 - A: Curva de calibração para determinação de $K^+$ nas águas minerais por FAES. B: Curva de calibração para determinação de $Na^+$ nas águas minerais por FAES. ....                                                                               | 17 |
| Figura 7 - Eletroferogramas mostrando as separações eletroforéticas dos padrões utilizados na calibração do EC; t (tempo de migração em minutos), sinal detectado ( $\mu V$ ) pelo detector condutométrico. ....                                             | 20 |
| Figura 8 - A: Curva de calibração para determinação de $Mg^{2+}$ . B: Curva de calibração para determinação de $Na^+$ . C: Curva de calibração para determinação de $Ca^{2+}$ . D: Curva de calibração para determinação de $K^+$ ...                        | 21 |
| Figura 9 - Eletroferogramas mostrando as separações eletroforéticas das águas minerais da marca Extraleve por EC; t (tempo de migração em minutos), Sinal detectado ( $\mu V$ ) pelo detector condutométrico. A, B e C são amostras da marca Extraleve. .... | 22 |
| Figura 10 - Eletroferogramas mostrando as separações eletroforéticas das águas minerais da marca Acqua Imperial por EC; t (tempo de migração em                                                                                                              |    |

minutos), sinal detectado ( $\mu\text{V}$ ) pelo detector condutométrico. A, B, C e D são amostras da marca Acqua Imperial..... 22

Figura 11 - Eletroferogramas mostrando as separações eletroforéticas das águas minerais da marca Lia por EC; t (tempo de migração em minutos), Sinal detectado ( $\mu\text{V}$ ) pelo detector condutométrico. A à K são amostras da marca Lia. .... 23

Figura 12 - Eletroferogramas mostrando as separações eletroforéticas das águas minerais da marca Mariza por EC; t (tempo de migração em minutos), Sinal detectado ( $\mu\text{V}$ ) pelo detector condutométrico. A, B, C e D são amostras da marca Lia. .... 23

Figura 13 - Eletroferogramas mostrando as separações eletroforéticas das águas minerais da marca Rinco por EC; t (tempo de migração em minutos), Sinal detectado ( $\mu\text{V}$ ) pelo detector condutométrico. A, B, C e D são amostras da marca Rinco..... 24

Figura 14 - Eletroferogramas mostrando as separações eletroforéticas das águas minerais da marca Schincariol por EC; t (tempo de migração em minutos), Sinal detectado ( $\mu\text{V}$ ) pelo detector condutométrico. A à I são amostras da marca Schincariol..... 24

Figura 15 - Projeção “Componentes Principais x Autovalores” da matriz formada por 36 amostras de águas minerais e os 6 parâmetros utilizados. 31

Figura 16 - Projeção PC1xPC2 com as 36 amostras de águas minerais analisadas e os 6 parâmetros utilizados. .... 32

Figura 17 - Tabela obtida pelo *software* Minitab TM 16.0 representando as correlações entre as variáveis originais e as PC's. .... 32

Figura 18 - Projeção PC1 x PC2 com ênfase nas 36 amostras de águas minerais analisadas. .... 33

|                                                                                                                                                                                         |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 19 - Discriminação das 36 amostras de águas minerais em 6 marcas correspondentes. ....                                                                                           | 33 |
| Figura 20 - Discriminação das 36 amostras de águas minerais em 7 fontes de origem. ....                                                                                                 | 34 |
| Figura 21 - Dendograma representando os 7 grupos obtidos correspondentes a 36 amostras de águas minerais de 6 marcas e 7 diferentes fontes analisadas. ....                             | 35 |
| Figura 22 - Tabela obtida pelo <i>software</i> Minitab TM 16.0 representando a formação dos grupos de águas minerais através de método de Ward e distância euclidiana ao quadrado. .... | 36 |
| Figura 23 - Tabela obtida pelo <i>software</i> Minitab TM 16.0 representando Informações sobre a quantidade de amostras de águas minerais e as similaridades dentro dos grupos. ....    | 36 |
| Figura 24 - Tabela obtida pelo <i>software</i> Minitab TM 16.0 representando os valores das variáveis para os centróides de cada grupo. ....                                            | 37 |

## LISTA DE TABELAS

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 1 - Concentrações dos cátions em $\text{mg.L}^{-1}$ nos padrões (P1-P5) analisados no EC.....                                                                                                                                                                                                                                                                  | 15 |
| Tabela 2 - Valores médios de intensidade (IM) em u.m.r. obtidos por FAES para os padrões de $\text{Na}^+$ e $\text{K}^+$ em $\text{mg.L}^{-1}$ . ....                                                                                                                                                                                                                 | 18 |
| Tabela 3 - Concentrações de $\text{Na}^+$ e $\text{K}^+$ nas águas minerais determinadas por FAES em $\text{mg.L}^{-1}$ , e seus respectivos CV; e as concentrações dos rótulos para sódio ( $R_{\text{Na}}$ ) e potássio ( $R_{\text{K}}$ ).....                                                                                                                     | 19 |
| Tabela 4 - Concentrações dos íons sódio e potássio em $\text{mg.L}^{-1}$ determinados por eletroforese capilar para as águas minerais analisadas, e seus respectivos desvios padrão; coeficiente de variação (CV) em porcentagem (%); e concentrações dos rótulos ( $R_{\text{Na}}$ e $R_{\text{K}}$ ). ....                                                          | 25 |
| Tabela 5 - Concentrações dos íons $\text{Ca}^{2+}$ e $\text{Mg}^{2+}$ em $\text{mg.L}^{-1}$ determinados por EC para as águas minerais analisadas, e seus respectivos desvios padrão; coeficiente de variação (CV) em %; concentrações de $\text{Ca}^{2+}$ e $\text{Mg}^{2+}$ em $\text{mg.L}^{-1}$ presentes nos rótulos ( $R_{\text{Ca}}$ e $R_{\text{Mg}}$ ). .... | 26 |
| Tabela 6 - Total de sólidos dissolvidos (TDS) em $\text{mg.L}^{-1}$ e $\kappa$ em $\mu\text{S.cm}^{-1}$ , e seus desvios padrão, determinados por leitura direta em condutivímetro; coeficiente de variação (CV) em porcentagem (%). ....                                                                                                                             | 28 |
| Tabela 7 - Matriz de dados originais 36x6.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 29 |
| Tabela 8 - Autovalores da matriz de correlação das águas minerais analisadas, para as seis PC's. ....                                                                                                                                                                                                                                                                 | 30 |

## RESUMO

A partir da aplicação dos métodos estatísticos multivariados PCA e HCA, para dados químicos e físico-químicos obtidos experimentalmente, foram classificadas 36 amostras de águas minerais de 6 marcas comercializadas em Goiânia-GO. Os íons  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$  foram determinados por espectrometria de emissão de chama (FAES) e eletroforese capilar de zona (CZE-CCD). (Os íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  foram determinados por CZE-CCD). Foram feitas medidas de condutividade elétrica ( $\kappa$ ) e total de sólidos dissolvidos (TDS) por leitura direta em um condutivímetro. Observou-se que os dados experimentais eram similares aos contidos nos rótulos dos produtos dos fabricantes. Com os dados experimentais foi montada uma matriz de dimensões 36x6 (36 amostras e 6 parâmetros). Após o pré-processamento da matriz de dados, foram aplicadas PCA e HCA para a classificação das águas minerais analisadas. Os métodos estatísticos PCA e HCA resultaram em uma porcentagem de classificação correta de 100% em 6 marcas comerciais procedentes de 7 diferentes fontes de águas minerais, com um nível de similaridade igual a 92,84%.

## ABSTRACT

From the application of multivariate statistical methods PCA and HCA, for chemical data and physical-chemical experimental data were sorted 36 samples of mineral water of 6 brands that are commercialized in Goiânia-GO. The elements sodium and potassium were determined by flame atomic emission spectrometry (FAES) and capillary zone electrophoresis with contactless conductivity detection (CZE-CCD). The elements calcium and magnesium were determined by CZE-CCD. In the process were measured electrical conductivity ( $\kappa$ ) and total dissolved solids (TDS) by a direct reading from a conductivity meter. It was observed that the experimental data were similar to those contained in the labels of products from manufacturers. The experimental data were stored in a data matrix with 36x6 (36 samples and 6 parameters). After standardization of the data matrix, PCA and HCA were applied to the classification of mineral waters analyzed. The statistical methods PCA and HCA resulted in a percentage of correct classification of 100% in 6 commercial brands coming from 7 different sources of mineral waters with a level of similarity equals to 92.84%.

## 1. INTRODUÇÃO

Água mineral é definida pelo Decreto-Lei 7.841, do Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM), de 08 de agosto de 1945, como aquelas provenientes de fontes naturais ou de fontes artificialmente captadas que possui composição química ou propriedades físicas ou físico-químicas distintas das águas comuns, com característica que lhe confirmam uma ação medicamentosa (Gorini, 2000, p.125). Como exemplos de constituintes químicos que conferem ação medicamentosa para a água, podem-se incluir o sódio que facilita o equilíbrio de água no organismo e o potássio que tonifica o sistema nervoso (Gorini, 2000).

O consumo de água mineral no Brasil é menor do que nos EUA, Alemanha, França e Espanha (Gorini, 2000), porém houve um aumento maior que 100% de 1993 a 1998 de 7 Litros/habitante/ano para 15 Litros/habitante/ano. Se por um lado é baixo em comparação a países como a França que atinge aproximadamente 117 Litros/habitante/ano, demonstra uma mudança de hábito nos brasileiros que passaram a beber mais água mineral em lugar da água distribuída pela rede pública.

O mercado de água mineral brasileiro, juntamente com os outros tipos de água envasadas, ocupa um lugar de destaque no país. A água mineral é mais consumida que bebidas como suco e vinho, ocupando a quinta categoria de bebidas em consumo. O refrigerante, leite, cerveja e café solúvel, são as bebidas mais consumidas no país (Gorini, 2000).

Por ser um produto em expansão no mercado nacional, aspectos como qualidade e autenticidade da água mineral tornam-se cada vez mais objetos de estudos de pesquisadores de várias áreas. (Bertolo et al., 2007; Rebelo et al., 1999; Correia et al., 2007; Okumura et al., 2004; Da Rocha et al., 2009 ).

Bertolo et al. (2007) traçou um perfil hidrogeoquímico de águas minerais envasadas no Brasil a partir de dados químicos rotulados de trezentos e três marcas. De acordo com este trabalho, as águas minerais brasileiras são em boa parte classificadas como de baixa mineralização, com



resíduo sólido (RS) menor que  $100 \text{ mg.L}^{-1}$ , e ácidas, com pH em torno de 6,0. Isto se deve ao fato de que grande parte dos aquíferos explorados fornecem água de circulação local e de curto tempo de trânsito.

Ainda, segundo os autores: “Os dados hidro-geoquímicos indicam que aproximadamente 1/3 das águas minerais brasileiras situam-se em contexto aquífero de elevada vulnerabilidade natural à contaminação e, 25% dessas águas, embora quimicamente potáveis, apresentam algum sinal de alteração na composição química ocasionada por atividade antrópica, como indicada pela ocorrência notável do íon nitrato ( $3 \text{ a } 49 \text{ mg.L}^{-1}$ )”.

Rebello *et al.* (1999) analisou informações presentes em rótulos de garrafas de águas minerais naturais consumidos por cariocas e constatou que em 70% dos casos os teores de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  são semelhantes aos da água tratada de torneira, o que propicia seu consumo, em geral, benéfico para pacientes com litíase renal que necessitam a ingestão de uma grande quantidade de água com baixos teores desses minerais.

Okumura *et al.* (2004), com o objetivo de desenvolver estratégias simples para ensinar conceitos básicos de espectrometria atômica, utilizou a determinação por espectrometria de emissão atômica (FAES) de  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Li}^+$  e  $\text{Ca}^{2+}$ , presentes em amostras encontradas no cotidiano dos estudantes: água mineral, soro fisiológico, bebidas isotônicas e comprimidos de estabilizadores de humor.

Da Rocha *et al.* (2009) avaliou as características físico-químicas das águas minerais de cinco marcas comercializadas na cidade de Campina Grande-PB. Foram determinados os seguintes parâmetros:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , cloretos, alcalinidade, resíduo total, pH e condutividade elétrica ( $\kappa$ ). De acordo com o trabalho, as águas minerais analisadas são próprias para o consumo humano e estão dentro dos padrões exigidos pelo Ministério da Saúde.

Leal *et al.* (2004) determinou a composição iônica de amostras de águas de chuva entre março/2002 e fevereiro/2003 na região central de São Paulo. Ritcher *et al.* (2007) demonstrou a viabilidade da avaliação do grau de contaminação dos reservatórios de água usando eletroforese capilar de zona com detecção condutométrica sem contato (CZE-CCD) e voltametria

de redissolução por onda quadrada (SSWV).

Padarauskas *et al.* (1999) investigou a aplicabilidade de uma técnica de eletroforese capilar (EC) para a determinação simultânea de ânions e cátions inorgânicos ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ ) para águas minerais, de torneira e amostras de água do rio, usando  $\text{Li}^+$  como padrão interno.

Foram aplicadas análise de componentes principais (PCA) e análise hierárquica de agrupamento (HCA) para a classificação de águas minerais quanto à sua região de origem, a partir de teores de metais determinados por alunos num curso de química analítica, demonstrando o potencial da aplicação de métodos quimiométricos como recurso didático (Correia *et al.*, 2007).

Scarmínio (1981) classificou 116 amostras de águas minerais de três regiões diferentes do estado de São Paulo dando origem à primeira dissertação de mestrado em Quimiometria no Brasil.

Silva *et al.* (2002), utilizando PCA e HCA, a partir da análise exploratória dos valores de pH e teores de  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  e  $\text{Li}^+$ , avaliou a formação de grupos de amostras analisadas de águas minerais provenientes de diferentes regiões do Estado de São Paulo que estavam diretamente correlacionados com a procedência ou propriedades destas águas.

A estatística multivariada aplicada a dados de análises químicas é um importante método para averiguar a existência ou não de similaridades entre amostras e constitui uma das subáreas da Quimiometria (Correia *et al.*, 2007).

A análise exploratória dos dados químicos e físico-químicos fornece importantes informações sobre a existência de correlações entre variáveis, a formação de agrupamentos naturais de amostras e a sintetização de informações em número menor de novas variáveis (Correia *et al.*, 2007; Mingoti, 2005).

Na literatura há vários trabalhos que envolvem a classificação e reconhecimento de padrão de águas minerais (Scarmínio, 1981; Correia *et al.*, 2007; Silva *et al.*, 2002). Porém, trabalhos com essa temática ainda se

fazem necessários uma vez que, águas minerais continuam sendo envasadas e consumidas diariamente e novas concessões para a exploração de poços e fontes naturais são liberadas anualmente (Gorini, 2000).

Neste trabalho foram classificadas 36 amostras de águas minerais comercializadas em Goiânia-GO provenientes de diferentes fontes a partir dos dados experimentais de Na, K, Ca, Mg,  $\kappa$  e TDS, com posterior aplicação de métodos estatísticos multivariados. Foi possível classificar as diferentes marcas e fontes de águas minerais com 100 % de classificação correta.

Para a obtenção dos dados experimentais,  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$  foram determinados por CZE-CCD e FAES. Os elementos  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  foram determinados por CZE-CCD. A  $\kappa$  e TDS foram determinados por leitura direta em um condutivímetro.

## 1.1. MÉTODOS QUIMIOMÉTRICOS

A Quimiometria é uma área destinada à aplicação de métodos estatísticos e matemáticos a problemas de origem química. As linhas de pesquisa dentro da Quimiometria envolvem áreas como planejamento e otimização de experimentos, processamento de sinais analíticos, métodos de inteligência artificial, calibração multivariada e reconhecimento de padrões, sendo este de grande importância tanto na área de química quanto em outras áreas. Entretanto, antes que sejam construídos os modelos, são fundamentais algumas etapas como a organização dos dados e a etapa de pré-processamento.

### 1.1.1. Organização dos Dados

Antes de começar a análise dos dados, é necessário que estes sejam devidamente organizados. O primeiro passo consiste em organizar as informações na forma de uma matriz X, chamada *matriz de dados*, em que

as linhas representam as  $n$ -amostras e as colunas representam as  $m$ -variáveis, como mostra o esquema, apresentado na figura 6. Para dados químicos, as variáveis vão corresponder às medidas de alguma propriedade das amostras.

$$X = \begin{pmatrix} X_{11} & X_{12} & \dots & X_{1n} \\ X_{21} & X_{22} & \dots & X_{2n} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ X_{m1} & X_{m2} & \dots & X_{mn} \end{pmatrix}$$

Figura 1 - Representação de uma matriz de dados.

Os conjuntos de dados são classificados como dados de ordem zero, primeira ordem e ordem superior. Dados de ordem zero são aqueles em que para cada amostra é obtido um número escalar, sendo que para cada análise será obtida um vetor de dados. Na figura 2 é mostrado um exemplo de dados de ordem zero, onde para cada eletroferograma é obtido a concentração de um íon.

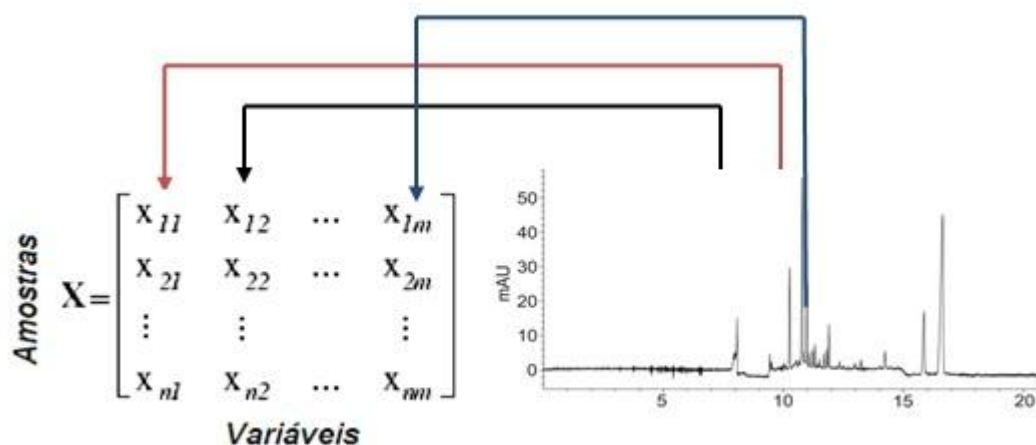


Figura 2 - Representação de uma matriz de dados obtidos a partir de um eletroferograma.

### 1.1.2. Pré-Tratamento dos Dados

O pré-processamento do conjunto de dados é uma etapa muito importante, pois dependendo da natureza e complexidade dos dados originais pode ser determinante na análise. Centrar os dados na média e o autoescalamento é alguns dos mais importantes. Ao centrar os dados na média faz com que cada variável tenha média zero, conforme a equação 1.

$$\mathbf{X}_{(i,j)cm} = \mathbf{X}_{(i,j)} - \overline{\mathbf{X}}_j \quad (1)$$

onde:

$\mathbf{X}_{(i,j)cm}$  = valor centrado na média para a variável  $j$ , na amostra  $i$ ;

$\mathbf{X}_{(i,j)}$  = valor da variável  $j$  na amostra  $i$ ;

$\overline{\mathbf{X}}_j$  = média dos valores da coluna  $j$ , calculados pela equação 2, sendo que  $n$  corresponde ao número de amostras.

$$\overline{\mathbf{X}}_j = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \mathbf{X}_{ij} \quad (2)$$

O autoescalamento é utilizado quando as variáveis quantificadas encontram-se em unidades diferentes. Dessa forma, o objetivo do autoescalamento é dar o mesmo peso a todas as variáveis. Isso é feito dividindo os dados centrados na média pelo desvio padrão, de forma que os dados terão media igual a zero e desvio padrão igual a 1.

### 1.1.3. Análise de Componentes Principais

A Análise de Componentes Principais é um método estatístico de natureza multivariada usado para condensar a informação de um conjunto de dados de múltiplas variáveis em um número menor de novas variáveis que explique de forma satisfatória grande parte da informação de tal

conjunto de dados (Hair *et. al.*, 2005). Esta redução do número de variáveis é denominada compressão dos dados e é obtida através da combinação linear das variáveis originais (Correia *et. al.*, 2007, p.485). Dessa forma, o objetivo da PCA é reduzir o espaço multidimensional para melhor visualização e compreensão do conjunto de dados. Isso é feito através da projeção das amostras em um novo sistema de eixos chamados de componentes principais

Nesse novo sistema de eixos cada uma das componentes principais é gerada a partir da combinação linear das  $m$ -variáveis originais, as quais são ortogonais entre si, ou seja, são completamente não correlacionadas. A decomposição dos dados originais  $\mathbf{X}$  é feita conforme a equação 3, sendo  $\mathbf{T}$  chamada de matriz de escores e  $\mathbf{L}$  conhecida como matriz de pesos (*loadings*).

$$\mathbf{X} = \mathbf{T} * \mathbf{L}^T \quad (3)$$

Os escores representam a projeção das amostras nesse novo sistema de coordenadas e os pesos são os coeficientes que medem a importância de cada variável original em cada componente principal.

#### 1.1.4 - Análise de Agrupamento Hierárquico (HCA)

A HCA é um método de análise exploratória de dados e tem como finalidade o agrupamento das amostras com base na similaridade das amostras de um determinado grupo e na diferença entre amostras pertencentes a grupos diferentes (Correia *et al.*, 2007). Essa técnica é representada pelo dendrograma, um gráfico bidimensional com as amostras dispostas no eixo horizontal e o índice de similaridade ou distância entre elas no eixo vertical. O dendrograma também pode ser representado de forma invertida, ou seja, com as amostras no eixo vertical e o índice similaridade ou distância no eixo horizontal.

A técnica mais simples para medir a distância entre duas amostras é a

distância euclidiana conforme a equação (4):

$$D_{(x,y)} = \sqrt{\sum (x_i - y_i)^2} \quad (4)$$

#### 1.2.4.1. Método de Ward

O método de Ward é um método de agrupamento baseado na “mudança de variação” entre grupos e dentro dos grupos que estão sendo formado em cada passo de agrupamento (Mingoti, 2005).

O método de Ward é o método que proporciona grupos mais heterogêneos possíveis, na medida em que as amostras que estão dentro dos grupos sejam as mais homogêneas possíveis. Tal método tende a produzir grupos com aproximadamente o mesmo número de amostras e tem como base principal os princípios da análise de variância. O formalismo matemático do método de Ward pode ser encontrado em Mingoti (2005).

## 2. OBJETIVOS

O presente trabalho teve como objetivo classificar, quanto à origem, 36 amostras de águas minerais das marcas Extraleve, Acqua Imperial, Lia, Mariza, Rinco, Schincariol comercializadas em Goiânia-GO. A classificação se dará pela aplicação dos métodos estatísticos multivariados PCA e HCA aos dados químicos e físico-químicos Na, K, Ca, Mg,  $\kappa$  e TDS obtidos experimentalmente para as amostras de águas minerais analisadas.



### 3. MÉTODOS INSTRUMENTAIS DE ANÁLISE

#### 3.1. ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO DE CHAMA

A espectrometria de emissão de chama, também conhecida como fotometria de chama, é uma técnica analítica para determinação de metais, em geral Na, Li e Ca, a partir da emissão de luz quando estes são excitados em uma chama. Quando uma solução é introduzida numa chama, ocorrem fenômenos químicos e físicos como evaporação, vaporização e atomização (Okumura *et al*, 2004).

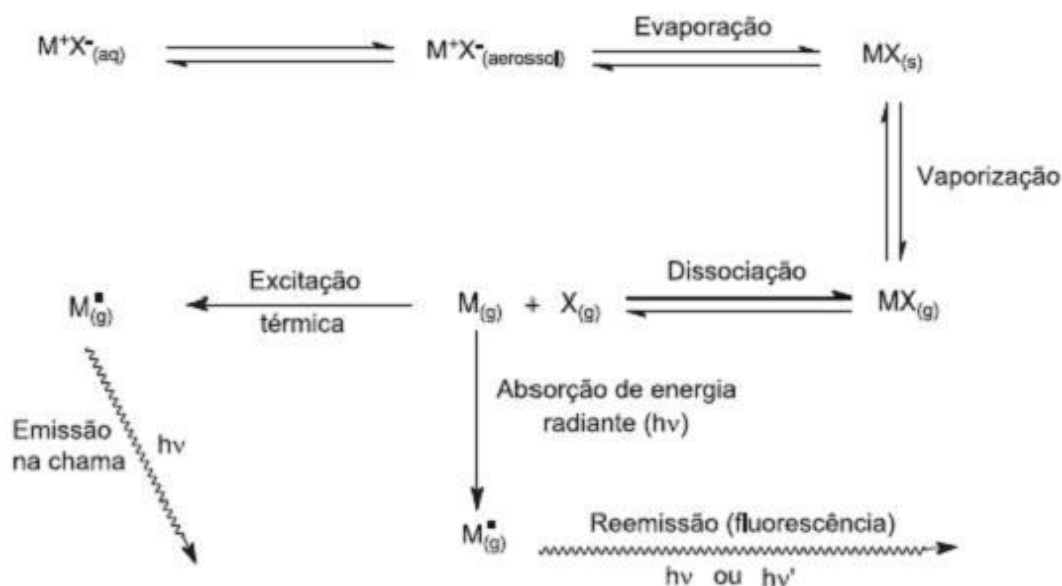


Figura 3 - Esquema das reações que ocorrem na chama.

A FAES é uma técnica simples, em que uma solução contendo íons metálicos é aspirada e transformada em aerossol líquido - gás com volumes que variam de 5 a 10  $\mu\text{L}$ . O aerossol é evaporado, os íons são vaporizados e depois atomizados na chama. Os átomos em seu estado fundamental absorvem energia, sendo promovidos para um estado excitado. Ao voltar do estado excitado, liberam comprimentos de onda característicos. A quantidade de radiação eletromagnética emitida está diretamente relacionada com a quantidade da espécie em solução.

A FAES trabalha com chamas de baixa temperatura (1700 a 1900  $^{\circ}\text{C}$ ),

nas quais metais como Na, K, Ca, Li e outros metais do grupo I e II, são excitados, enquanto o mesmo não ocorre com outros metais (Skoog *et al*, 2002; Okumura *et al*, 2004). Metais do grupo I e II, quando no estado excitado, retornam ao estado fundamental emitindo comprimentos de onda na região do visível que podem ser, facilmente, detectados.

### 3.2. ELETROFORESE CAPILAR DE ZONA COM DETECÇÃO CONDUTOMÉTRICA SEM CONTATO (CZE-CCD)

A eletroforese é um método de separação baseado na diferença de velocidade de migração de espécies carregadas em uma solução-tampão através da qual tenha sido aplicado um campo elétrico de corrente contínua (Skoog *et al*, p. 687, 2002). A utilização de capilares foi introduzida na eletroforese como uma forma simples de resolver o problema do efeito Joule, dando origem à eletroforese capilar (EC) (Tavares, 1996).

A eletroforese capilar de zona (CZE) é um dos modos de separação da EC. Na CZE uma amostra é introduzida no meio tamponado, como uma pequena banda de espessura. Ao se aplicar um potencial, cada zona migra de forma independente, com velocidade constante, porém diferenciada, característica de sua própria mobilidade (Tavares, 1996). A separação de dois solutos por CZE é demonstrada na Figura 4.

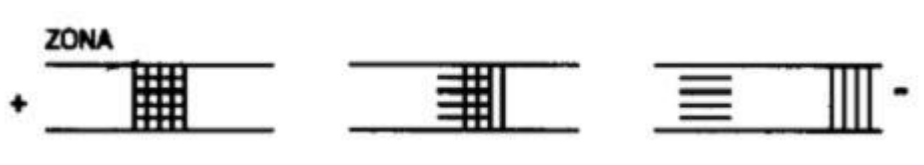


Figura 4 - Separação de dois solutos por CZE.

Em CZE, o tubo capilar é simplesmente preenchido, em geral, com uma solução tampão. Uma amostra é injetada no tampão de corrida. A separação ocorre com a maximização das diferenças de mobilidades entre os solutos e a minimização das causas de alargamento (Tavares, 1997).

Além da migração eletroforética dos íons, o fluxo eletrosmótico, fluxo de solução induzido pelo campo elétrico, é outro fenômeno de migração que

confere à técnica parte de suas características de alta eficiência. Um esquema de um sistema de EC pode ser observado na Figura 5.

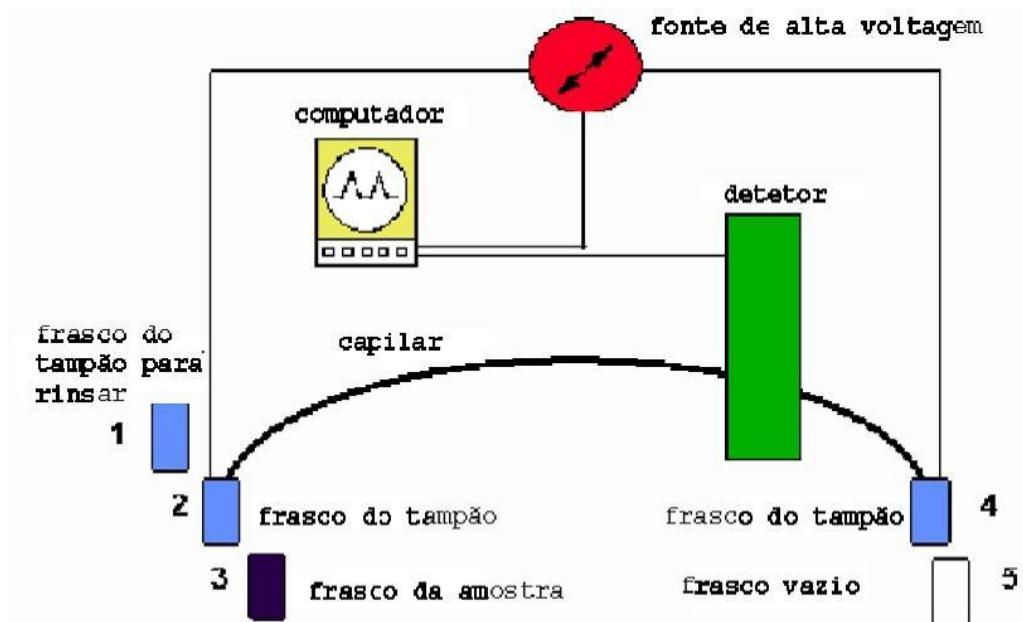


Figura 5 - Esquema de um sistema de EC.

Na detecção condutométrica sem contato, também conhecida como detecção oscilométrica, um sinal alternado de alta frequência é aplicado a dois ou quatro eletrodos na cela de detecção (Da Silva, 2003). Como a reatância capacitiva diminui com o aumento da frequência, a impedância do capilar é reduzida, permitindo que as variações de condutividade da solução no interior do capilar sejam observadas mesmo com os eletrodos posicionados do lado externo. Além de eliminar a interferência dos altos potenciais utilizados na separação, este arranjo previne a contaminação e o desgaste do eletrodo (IBID).

## 4. PARTE EXPERIMENTAL

### 4.1. MATERIAIS

Para as determinações de  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  foi utilizado um aparelho de eletroforese capilar com detecção condutométrica sem contato confeccionado no laboratório da USP (da Silva et al, 1998; do Lago et al 2009) cedido pelo Laboratório de Instrumentação Analítica Eletroquímica Aplicada da Universidade Federal de Uberlândia (UFU). Compõe ainda o instrumento: um capilar de sílica fundida com 50 cm de comprimento e 75  $\mu\text{m}$  de diâmetro interno, eletrodos de platina e um microcomputador para controle dos parâmetros instrumentais e aquisição de sinal do detector.

Um fotômetro de chama Corning modelo 400 (Nova Iorque, EUA) de canal único e chama de baixa temperatura e chama de gás butano para atomização foi utilizado nas determinações de  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$ .

Para a análise de  $\kappa$  e TDS foi utilizado um condutivímetro Schott modelo CG 853, Mainz, Germany.

### 4.2. REAGENTES

Nas determinações de Na e K por FAES, e, Na, K, Ca e Mg por EC, foram utilizadas soluções estoque a 1000  $\text{mg L}^{-1}$ , preparadas a partir dos seguintes reagentes PA:

- Cloreto de sódio (Merck);
- Cloreto de potássio (Reagen);
- Cloreto de cálcio (Synth);
- Cloreto de magnésio (Vetec).

Uma solução de NaOH 0,100 M foi utilizado na limpeza do equipamento de EC e o tampão composto por ácido láctico (Vetec) e L-histidina (Vetec) a 20 mM, e padrão de  $\text{Li}^+$  a 5 mM, preparado a partir de sulfato de lítio monohidratado (ISOFAB), foram usados na separação e determinação dos cátions por essa técnica. Para a calibração do

condutivímetro foi usado uma solução de KCl a 0,01 M.

#### 4.3. AMOSTRAGEM

As águas minerais das marcas Extraleve, Acqua Imperial, Lia, Mariza, Rinco, Schincariol foram adquiridas em supermercados de diferentes bairros de Goiânia/GO entre o fim de 2008 e o início de 2009. Não foi considerada como critério na obtenção das amostras a quantidade de águas pertencentes a cada marca estudada. A marca Lia era mais frequentemente encontrada que as demais marcas nos estabelecimentos comerciais acionados, justificando o maior número de amostras pertencentes a esta marca. As amostras foram mantidas em seus próprios frascos comerciais, a temperatura ambiente em uma sala sem radiação solar do IQ-UFG durante 1 ano e 6 meses.

#### 4.4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

##### 4.4.1. Determinação de Sódio e Potássio por fotometria de chama

Em uma primeira etapa do trabalho,  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$  foram determinados por FAES. Conforme as intensidades obtidas experimentalmente pelo fotômetro de chama para os padrões de  $\text{Na}^+$  (0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 8,0 e 10,0  $\text{mg.L}^{-1}$ ) e  $\text{K}^+$  (0,5; 1,0; 1,5; 2,0 e 2,5  $\text{mg.L}^{-1}$ ), foi construída uma curva de calibração para cada elemento. Por se tratar de uma matriz simples, não foi necessária a realização de abertura de amostras nas águas minerais analisadas. As águas minerais com teores de Na e K maiores que a escala de medida de intensidade do equipamento foram diluídas com água destilada, possibilitando a leitura do sinal analítico. As leituras no fotômetro de chama foram feitas em triplicata para cada amostra.

#### 4.4.2. Determinação do TDS e da $\kappa$

O TDS e a  $\kappa$  das águas minerais analisadas foram determinados por leitura direta. O condutivímetro foi calibrado usando uma solução padrão de KCl a 0,01 M. As leituras do TDS e da  $\kappa$  foram feitas em triplicata para cada amostra. A  $\kappa$  e o TDS foram determinados por leitura direta. O equipamento foi calibrado com uma solução KCl 0,01 M e as leituras foram feitas à temperatura de aproximadamente 26,5 °C. As medidas de  $\kappa$  e TDS foram feitas em triplicatas.

#### 4.4.3. Determinação de $\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ , $\text{Ca}^{2+}$ e $\text{Mg}^{2+}$ por CZE-CCD

A última etapa da parte experimental foram as determinações de  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  por CZE-CCD. A limpeza do capilar foi feita, inicialmente, com uma solução de NaOH 0,1 M por 30 minutos e, posteriormente, com água deionizada por mais 30 minutos. O solução de NaOH além de limpar, reage com os grupos silanóis na parede do capilar dando origem ao fluxo eletrosmótico.

Foram preparadas em tubos eppendorf, cinco padrões (Tabela 1) a partir da mistura de soluções estoques de  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  à 100 mg.L<sup>-1</sup> em proporções variadas, 50 µL do padrão interno de  $\text{Li}^+$  a 5 mM e adição de água destilada até completar o volume de 1,0 mL.

**Tabela 1 - Concentrações dos cátions em mg.L<sup>-1</sup> nos padrões (P1-P5) analisados no EC.**

| <b>Cátions</b>   | <b>P1</b> | <b>P2</b> | <b>P3</b> | <b>P4</b> | <b>P5</b> |
|------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| $\text{Na}^+$    | 0,50      | 2,00      | 5,00      | 10,00     | 20,00     |
| $\text{K}^+$     | 0,25      | 0,50      | 1,00      | 2,00      | 4,00      |
| $\text{Ca}^{2+}$ | 0,50      | 2,00      | 5,00      | 10,00     | 20,00     |
| $\text{Mg}^{2+}$ | 0,50      | 1,00      | 2,00      | 4,00      | 8,00      |

As determinações destes cátions por EC foram feitas em duplicatas

para cada padrão e amostra de água mineral analisada.

#### 4.4.4. Preparação das amostras

As amostras foram preparadas em tubos eppendorf com a mistura de 950  $\mu\text{L}$  das amostras originais de águas minerais e 50  $\mu\text{L}$  do padrão interno de  $\text{Li}^+$  a 5 mM. Foi feita a diluição com água deionizada nas amostras de águas minerais que apresentaram picos muito largos no eletroferogramas.

#### 4.4.5. Condições de Separação

Para a separação eletroforético foi utilizado um tampão de corrida ácido láctico-Histidina (20 mM) com pH 4,9 e aplicada uma voltagem de 25 kV. O tempo de injeção das amostras foi de 5 s. O tipo de injeção foi hidrodinâmica.

#### 4.4.6. Condições de Detecção

Um par de eletrodos tubulares (2 mm), separados por 1 mm, são posicionados fora do capilar. Um gerador de função (FG2002, Goldstar, Coréia), operando em 550 kHz e 2 Vpp é conectado a um dos eletrodos. O sinal transmitido para o segundo eletrodo é processado, e um sinal de saída contínua é obtida. O sinal de saída, que é proporcional à condutividade da solução no interior do capilar na região entre o eletrodos, é conectado a um cartão multifunções PCL711 (Advantech Co., Taipei, Taiwan) para aquisição de dados (Silva, 2003).

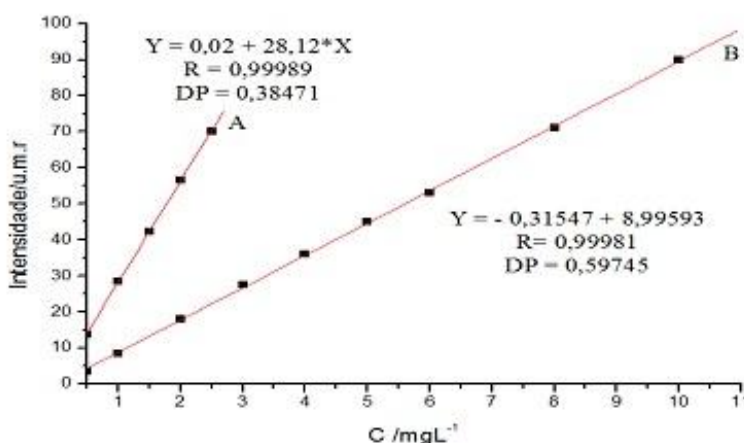
## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. TRATAMENTO DOS DADOS

Uma matriz de dados composta por 36 amostras de águas minerais e 6 parâmetros (Na, K, Ca, Mg,  $\kappa$  e TDS) referentes as marcas Acqua Imperial, Extraleve, Lia, Mariza, Rinco e Schincariol foi formada. Nesta matriz de dados foram aplicados os métodos de Análise de Componentes Principais (PCA) e a Análise Hierárquica de Agrupamento a partir do *software* Minitab TM 16.0. As curvas de calibração e os eletroferogramas foram calculados através do *software* Origin 8.0.

### 5.2 RESULTADOS

A partir dos valores de intensidade obtidos das soluções padrão de  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$  no fotômetro de chama, foram construídas as respectivas curvas de calibração (Figura 6). Na tabela 2 estão os valores médios de intensidade em unidades de medida relativa (u.m.r) dos padrões para a determinação de  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$  por FAES.



**Figura 6 - A: Curva de calibração para determinação de  $\text{K}^+$  nas águas minerais por FAES. B: Curva de calibração para determinação de  $\text{Na}^+$  nas águas minerais por FAES.**



**Tabela 2 - Valores médios de intensidade (IM) em u.m.r. obtidos por FAES para os padrões de Na<sup>+</sup> e K<sup>+</sup> em mgL<sup>-1</sup>.**

| <b>Padrões</b> | <b>I<sub>M</sub>(K<sup>+</sup>)</b> | <b>I<sub>M</sub>(K<sup>+</sup>)</b> |
|----------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| 0,5            | 13,7                                | 3,5                                 |
| 1,0            | 28,5                                | 8,5                                 |
| 1,5            | 42,3                                | -                                   |
| 2,0            | 56,5                                | 18,0                                |
| 2,5            | 70,0                                | -                                   |
| 3,0            | -                                   | 27,5                                |
| 4,0            | -                                   | 36,0                                |
| 5,0            | -                                   | 45,0                                |
| 6,0            | -                                   | 53,0                                |
| 8,0            | -                                   | 71,0                                |
| 10,0           | -                                   | 90,0                                |

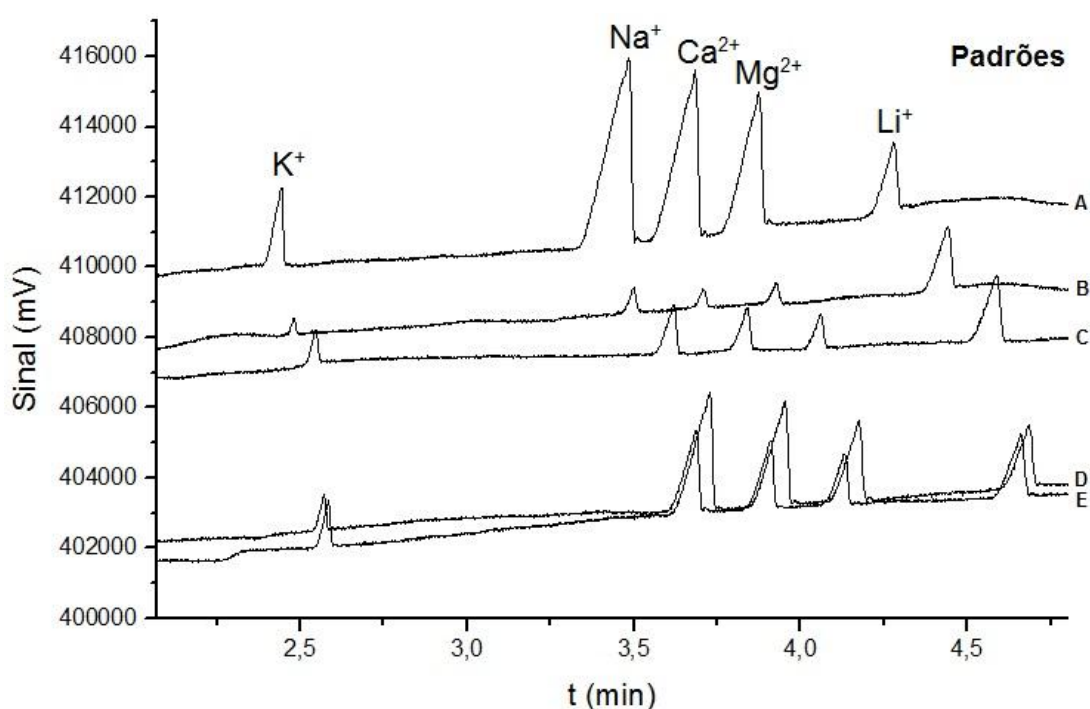
Os coeficientes de correlação (R) para as curvas de calibração de Na<sup>+</sup> e K<sup>+</sup> foram próximo do valor ideal, ou seja, igual a 1 (Vieira, 2007). Isto indica linearidade das curvas de calibração. A partir das equações das curvas de calibração foram determinadas as concentrações de Na<sup>+</sup> e K<sup>+</sup> nas águas minerais analisadas (Tabela 3).

De acordo com a Tabela 3, os coeficientes de variação (CV) para concentrações de Na<sup>+</sup> e K<sup>+</sup> foram, em geral, baixos. Algumas exceções, ou seja, valores que variam de 10 a 20% foram observados para amostras com concentrações abaixo de 0,5 mg.L<sup>-1</sup> de Na<sup>+</sup> e K<sup>+</sup>, o que pode ser atribuído a uma perda de linearidade do método para concentrações abaixo desse valor.

**Tabela 3 - Concentrações de  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$  nas águas minerais determinadas por FAES em  $\text{mg.L}^{-1}$ , e seus respectivos CV; e as concentrações dos rótulos para sódio ( $R_{\text{Na}}$ ) e potássio ( $R_{\text{K}}$ ).**

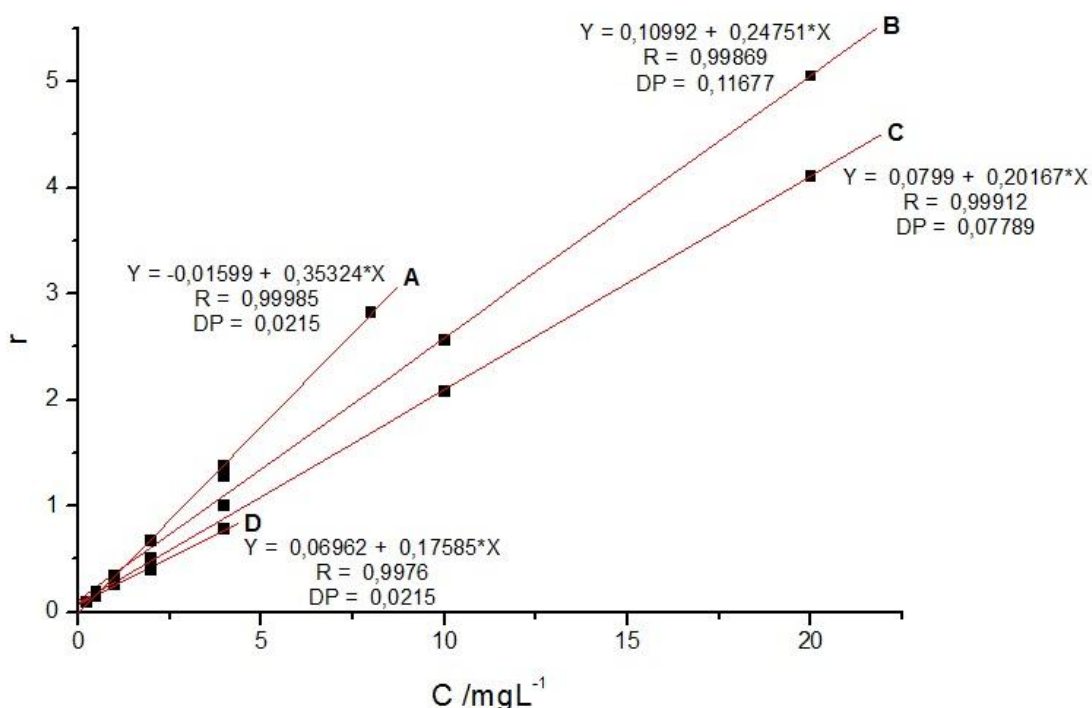
| <b>Amostras</b> | <b><math>\text{K}^+</math></b> | <b><math>\text{CV}(\text{K}^+)</math></b> | <b><math>R_{\text{K}}</math></b> | <b><math>\text{Na}^+</math></b> | <b><math>\text{CV}(\text{Na}^+)</math></b> | <b><math>R_{\text{Na}}</math></b> |
|-----------------|--------------------------------|-------------------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|--------------------------------------------|-----------------------------------|
| Extraleve       | 2,49                           | 1,95                                      | 2,27                             | 8,21                            | 1,48                                       | 8,38                              |
| Extraleve       | 2,60                           | 0,97                                      | 2,27                             | 8,90                            | 1,00                                       | 8,38                              |
| Extraleve       | 2,65                           | 0,67                                      | 2,27                             | 8,86                            | 1,01                                       | 8,38                              |
| Imperial        | 0,17                           | 10,50                                     | 0,17                             | 0,40                            | 14,28                                      | 0,31                              |
| Imperial        | 0,18                           | 4,25                                      | 0,17                             | 0,30                            | 8,33                                       | 0,31                              |
| Imperial        | 0,18                           | 9,92                                      | 0,17                             | 0,32                            | 17,85                                      | 0,31                              |
| Imperial        | 0,13                           | 13,74                                     | 0,17                             | 0,28                            | 20,40                                      | 0,31                              |
| Lia             | 0,81                           | 2,20                                      | 0,85                             | 1,81                            | 7,53                                       | 1,77                              |
| Lia             | 0,86                           | 0,89                                      | 0,85                             | 1,88                            | 3,04                                       | 1,77                              |
| Lia             | 0,83                           | 3,38                                      | 0,85                             | 1,94                            | 2,94                                       | 1,77                              |
| Lia             | 0,84                           | 3,34                                      | 0,85                             | 1,84                            | 3,10                                       | 1,77                              |
| Lia             | 0,83                           | 2,15                                      | 0,85                             | 1,86                            | 1,34                                       | 1,77                              |
| Lia             | 0,86                           | 2,08                                      | 0,85                             | 1,81                            | 4,46                                       | 1,77                              |
| Lia             | 0,79                           | 5,62                                      | 0,85                             | 1,77                            | 7,96                                       | 1,77                              |
| Lia             | 0,81                           | 2,20                                      | 0,85                             | 1,84                            | 3,10                                       | 1,77                              |
| Lia             | 0,80                           | 3,17                                      | 0,85                             | 1,84                            | 5,98                                       | 1,77                              |
| Lia             | 0,82                           | 0,93                                      | 0,85                             | 1,86                            | 7,33                                       | 1,77                              |
| Lia             | 0,78                           | 2,29                                      | 0,85                             | 1,81                            | 1,38                                       | 1,77                              |
| Lia             | 0,83                           | 5,35                                      | 0,85                             | 1,81                            | 1,38                                       | 1,77                              |
| Mariza          | 1,62                           | 1,56                                      | 1,18                             | 8,52                            | 0,29                                       | 7,60                              |
| Mariza          | 1,73                           | 1,03                                      | 1,18                             | 8,80                            | 1,01                                       | 7,60                              |
| Mariza          | 1,73                           | 2,00                                      | 1,18                             | 8,73                            | 1,61                                       | 7,60                              |
| Mariza          | 1,67                           | 2,57                                      | 1,18                             | 9,21                            | 0,62                                       | 7,60                              |
| Rinco           | 1,10                           | 0,70                                      | 1,36                             | 41,88                           | 0,14                                       | 40,65                             |
| Rinco           | 1,00                           | 0,77                                      | 1,36                             | 41,79                           | 0,33                                       | 40,65                             |
| Rinco           | 1,01                           | 1,77                                      | 1,36                             | 45,04                           | 0,20                                       | 40,65                             |
| Schin           | 1,82                           | 0,98                                      | 2,01                             | 12,56                           | 0,45                                       | 17,40                             |
| Schin           | 1,42                           | 0,54                                      | 1,41                             | 5,43                            | 1,64                                       | 15,35                             |
| Schin           | 1,29                           | 1,38                                      | 1,41                             | 5,43                            | 1,64                                       | 15,35                             |
| Schin           | 1,41                           | 1,99                                      | 1,41                             | 5,25                            | 1,09                                       | 15,35                             |
| Schin           | 1,80                           | 1,92                                      | 2,01                             | 10,89                           | 0,52                                       | 17,40                             |
| Schin           | 1,37                           | 1,30                                      | 1,41                             | 5,58                            | 1,02                                       | 15,35                             |
| Schin           | 1,37                           | 2,79                                      | 1,41                             | 5,39                            | 0,46                                       | 15,35                             |
| Schin           | 1,81                           | 3,01                                      | 2,01                             | 13,49                           | 0,66                                       | 17,40                             |
| Rinco           | 1,16                           | 3,71                                      | 1,36                             | 35,94                           | 0,16                                       | 40,65                             |
| Schin           | 1,74                           | 1,99                                      | 0,00                             | 34,09                           | 0,07                                       | 25,81                             |

Na EC, os íons  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$  e  $Mg^{2+}$  foram separados pelas diferentes velocidades de migração sob a influência de um campo elétrico e depois determinados por um detector condutimétrico sem contato. A mobilidade eletroforética de um íon é por sua vez inversamente proporcional aos fatores de atraso por atrito (Skoog *et al*, 2002). A presença de lactato no tampão de corrida proporcionou uma complexação dos íons  $Ca^{2+}$  e  $Mg^{2+}$  diminuindo suas mobilidades e fazendo com que o  $Na^+$ , mesmo possuindo uma relação carga/massa menor, migrasse primeiro nessas condições e fosse detectado antes do íon  $Ca^{2+}$  (Do Lago *et al*, 2003; Richter *et al*, 2005). A ordem de separação dos íons é, portanto,  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  e  $Li^+$ . Os eletroferogramas para os cinco padrões estão presentes na figura 7. Os eletroferogramas mostram uma relação entre o tempo (t) de migração em minutos em (min) dos íons pelo sinal analítico ( $\mu V$ ) detectado por detecção condutimétrica.



**Figura 7 - Eletroferogramas mostrando as separações eletroforéticas dos padrões utilizados na calibração do EC; t (tempo de migração em minutos), sinal detectado ( $\mu V$ ) pelo detector condutimétrico.**

As curvas de calibração das determinações de  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  por CZE -CCD, obtidas a partir da relação entre as concentrações de cada cátion nos padrões versus a relação entre área do pico de cada cátion pela área do padrão interno  $Li^+$ , podem ser observadas na Figura 8. Os valores de R das curvas de calibração para as determinações de  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$  e  $Mg^{2+}$  por EC se aproximam do valor ideal, indicando linearidade das curvas.



**Figura 8 - A: Curva de calibração para determinação de  $Mg^{2+}$ . B: Curva de calibração para determinação de  $Na^+$ . C: Curva de calibração para determinação de  $Ca^{2+}$ . D: Curva de calibração para determinação de  $K^+$ .**

A partir relação entre área do pico de cada cátion pela área do padrão interno  $Li^+$ , os cátions  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^+$  e  $Mg^{2+}$  foram determinados para cada amostra conforme as tabelas 4 e 5. Os eletroferogramas para as amostra de águas minerais de cada marca analisada podem ser observados nas Figuras 9, 10, 11, 12, 13 e 14.

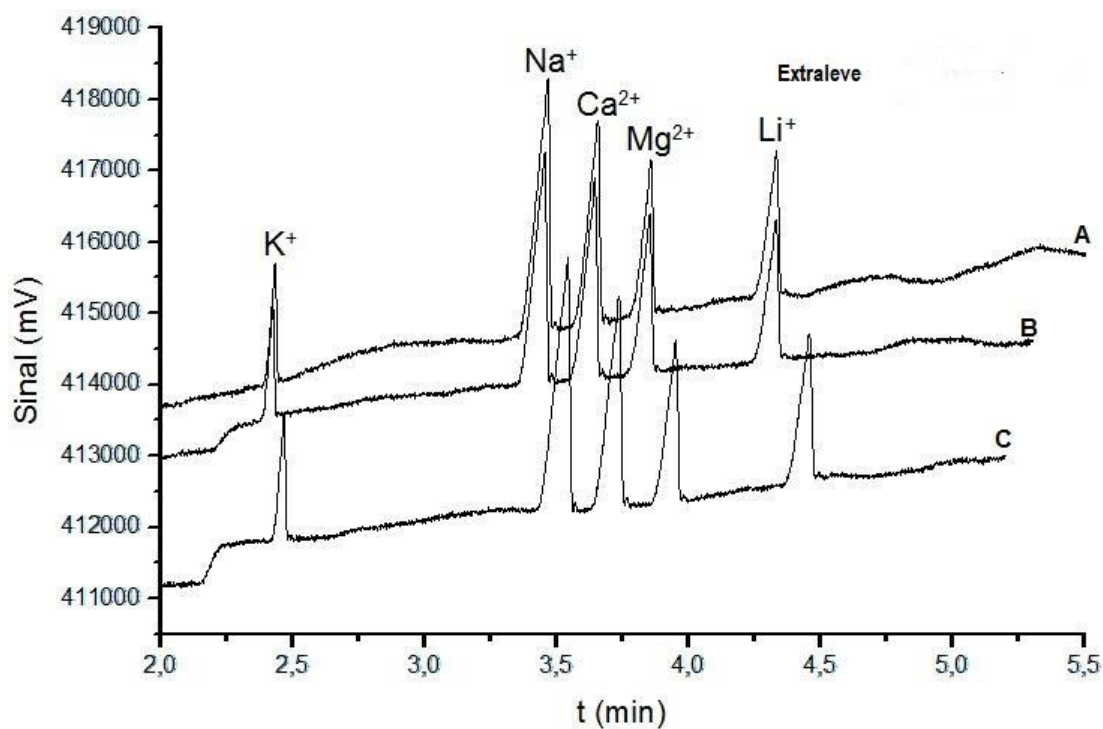


Figura 9 - Eletroferogramas mostrando as separações eletroforéticas das águas minerais da marca Extraleve por EC; t (tempo de migração em minutos), Sinal detectado ( $\mu\text{V}$ ) pelo detector condutométrico. A, B e C são amostras da marca Extraleve.

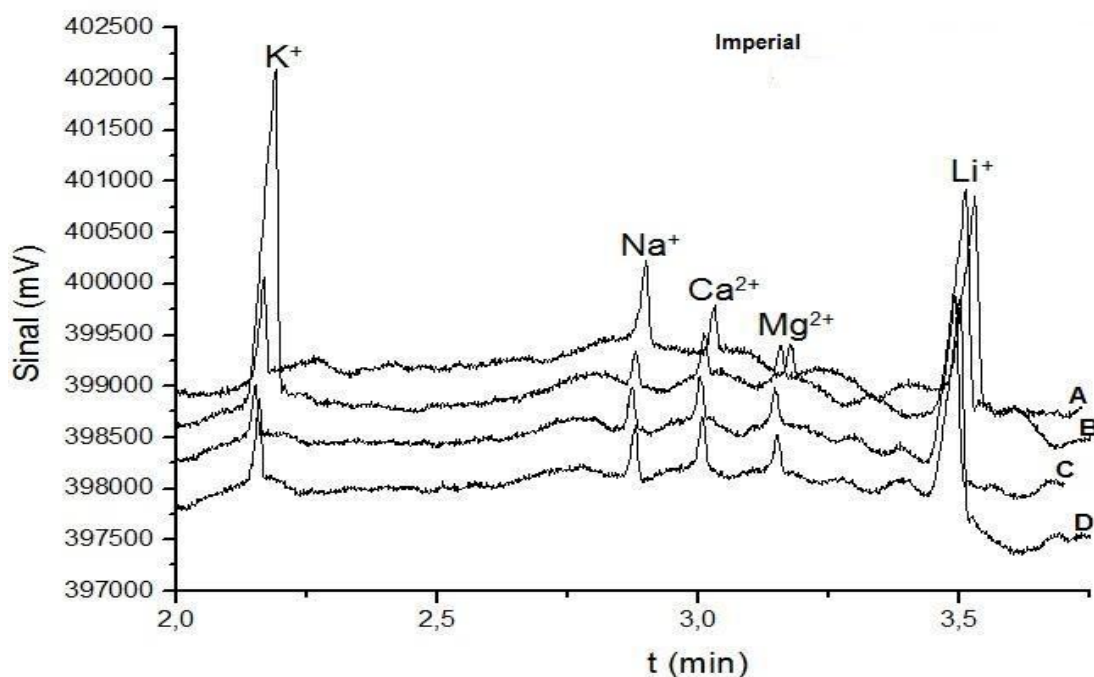


Figura 10 - Eletroferogramas mostrando as separações eletroforéticas das águas minerais da marca Acqua Imperial por EC; t (tempo de migração em minutos), sinal detectado ( $\mu\text{V}$ ) pelo detector condutométrico. A, B, C e D são amostras da marca Acqua Imperial.

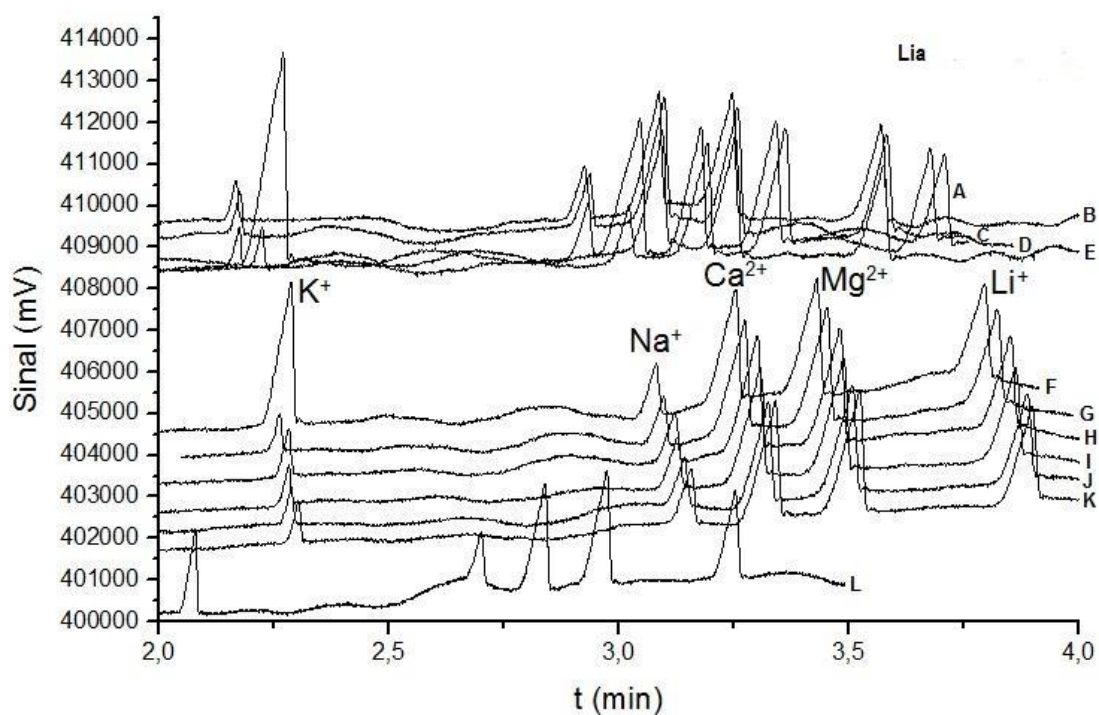


Figura 11 - Eletroferogramas mostrando as separações eletroforéticas das águas minerais da marca Lia por EC; t (tempo de migração em minutos), Sinal detectado ( $\mu V$ ) pelo detector condutométrico. A à K são amostras da marca Lia.

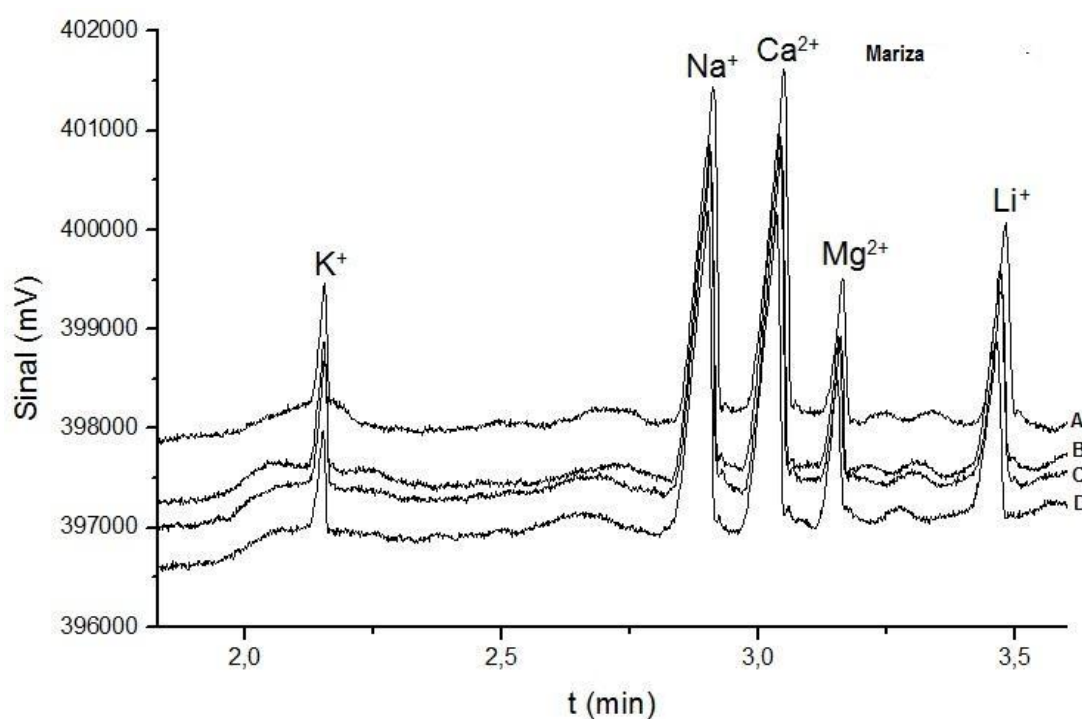


Figura 12 - Eletroferogramas mostrando as separações eletroforéticas das águas minerais da marca Mariza por EC; t (tempo de migração em minutos), Sinal detectado ( $\mu V$ ) pelo detector condutométrico. A, B, C e D são amostras da marca Lia.

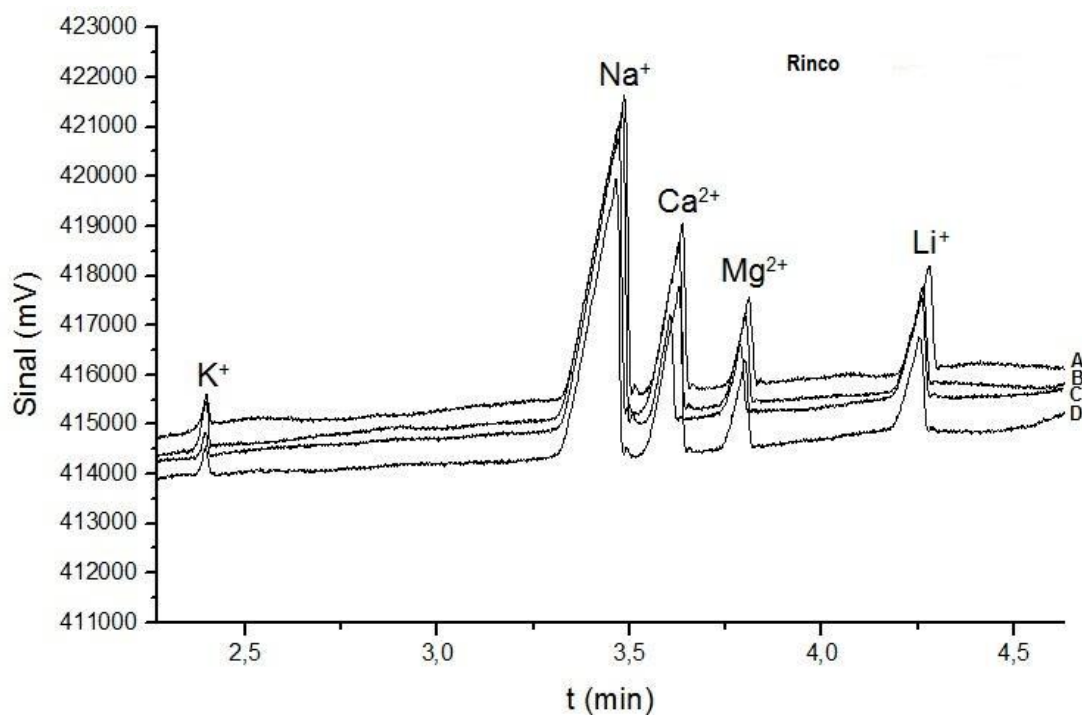


Figura 13 - Eletroferogramas mostrando as separações eletroforéticas das águas minerais da marca Rinco por EC; t (tempo de migração em minutos), Sinal detectado ( $\mu\text{V}$ ) pelo detector condutométrico. A, B, C e D são amostras da marca Rinco.

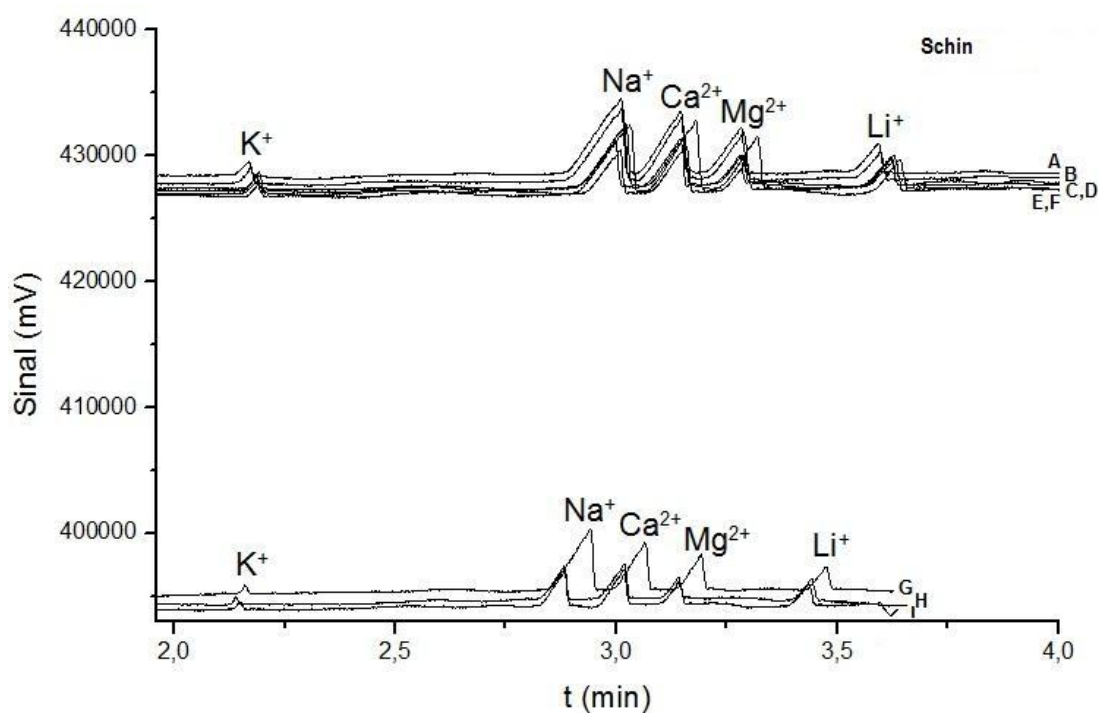


Figura 14 - Eletroferogramas mostrando as separações eletroforéticas das águas minerais da marca Schincariol por EC; t (tempo de migração em minutos), Sinal detectado ( $\mu\text{V}$ ) pelo detector condutométrico. A à I são amostras da marca Schincariol.

**Tabela 4 - Concentrações dos íons sódio e potássio em mg.L<sup>-1</sup> determinados por eletroforese capilar para as águas minerais analisadas, e seus respectivos desvios padrão; coeficiente de variação (CV) em porcentagem (%); e concentrações dos rótulos (R<sub>Na</sub> e R<sub>K</sub>).**

| <b>Amostras</b> | <b>K<sup>+</sup></b> | <b>CV(K<sup>+</sup>)</b> | <b>R<sub>K</sub></b> | <b>Na<sup>+</sup></b> | <b>CV(Na<sup>+</sup>)</b> | <b>R<sub>Na</sub></b> |
|-----------------|----------------------|--------------------------|----------------------|-----------------------|---------------------------|-----------------------|
| Extraleve       | 1,94                 | 19,20                    | 2.27                 | 7,24                  | 0,12                      | 8.38                  |
| Extraleve       | 2,01                 | 13,09                    | 2.27                 | 8,00                  | 0,88                      | 8.38                  |
| Extraleve       | 2,17                 | 17,00                    | 2.27                 | 8,26                  | 1,26                      | 8.38                  |
| Imperial        | 0,37                 | 37,13                    | 0.17                 | ND                    | -                         | 0.31                  |
| Imperial        | ND                   | -                        | 0.17                 | ND                    | -                         | 0.31                  |
| Imperial        | 7,02                 | 0,45                     | 0.17                 | ND                    | -                         | 0.31                  |
| Imperial        | 0,50                 | 38,69                    | 0.17                 | ND                    | -                         | 0.31                  |
| Lia             | 2,82                 | 1,87                     | 0.85                 | 1,18                  | 4,78                      | 1.77                  |
| Lia             | 0,66                 | 50,20                    | 0.85                 | 1,21                  | 6,14                      | 1.77                  |
| Lia             | 0,65                 | 47,51                    | 0.85                 | 1,16                  | 0,52                      | 1.77                  |
| Lia             | 0,56                 | 47,61                    | 0.85                 | 1,07                  | 3,93                      | 1.77                  |
| Lia             | 0,93                 | 29,67                    | 0.85                 | 1,02                  | 4,90                      | 1.77                  |
| Lia             | ND                   | -                        | 0.85                 | 0,82                  | 3,78                      | 1.77                  |
| Lia             | 7,09                 | 3,46                     | 0.85                 | 1,21                  | 22,99                     | 1.77                  |
| Lia             | ND                   | -                        | 0.85                 | 1,28                  | 11,88                     | 1.77                  |
| Lia             | ND                   | -                        | 0.85                 | ND                    | -                         | 1.77                  |
| Lia             | 0,66                 | 50,39                    | 0.85                 | 1,14                  | 2,75                      | 1.77                  |
| Lia             | 0,73                 | 46,63                    | 0.85                 | 1,12                  | 3,88                      | 1.77                  |
| Lia             | ND                   | -                        | 0.85                 | 1,71                  | 46,46                     | 1.77                  |
| Mariza          | 1,42                 | 26,86                    | 1.18                 | 8,73                  | 2,49                      | 7.60                  |
| Mariza          | 1,74                 | 22,66                    | 1.18                 | 8,53                  | 0,00                      | 7.60                  |
| Mariza          | 1,79                 | 19,56                    | 1.18                 | 8,46                  | 4,68                      | 7.60                  |
| Mariza          | 1,56                 | 24,17                    | 1.18                 | 8,32                  | 2,65                      | 7.60                  |
| Rinco           | ND                   | -                        | 1.36                 | 42,33                 | 1,74                      | 40.65                 |
| Rinco           | 1,69                 | 16,05                    | 1.36                 | 43,84                 | 0,73                      | 40.65                 |
| Rinco           | ND                   | -                        | 1.36                 | 47,83                 | 0,59                      | 40.65                 |
| Schin           | 1,25                 | 18,15                    | 2.01                 | 40,22                 | 5,62                      | 17.40                 |
| Schin           | 1,13                 | 30,82                    | 1.41                 | 14,16                 | 1,59                      | 15.35                 |
| Schin           | 1,41                 | 19,10                    | 1.41                 | 13,21                 | 12,03                     | 15.35                 |
| Schin           | 1,48                 | 25,19                    | 1.41                 | 13,07                 | 2,30                      | 15.35                 |
| Schin           | 1,20                 | 29,68                    | 2.01                 | 28,10                 | 1,09                      | 17.40                 |
| Schin           | 2,30                 | 5,05                     | 1.41                 | 13,65                 | 5,98                      | 15.35                 |
| Schin           | 1,22                 | 30,39                    | 1.41                 | 25,18                 | 1,98                      | 15.35                 |
| Schin           | 3,83                 | 9,73                     | 2.01                 | 42,04                 | 3,01                      | 17.40                 |
| Rinco           | 1,07                 | 36,74                    | 1.36                 | 41,90                 | 6,34                      | 40.65                 |
| Schin           | 2,26                 | 6,12                     | 0.00                 | 38,65                 | 180                       | 25.81                 |



**Tabela 5 - Concentrações dos íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  em  $\text{mg.L}^{-1}$  determinados por EC para as águas minerais analisadas, e seus respectivos desvios padrão; coeficiente de variação (CV) em %; concentrações de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  em  $\text{mg.L}^{-1}$  presentes nos rótulos ( $R_{\text{Ca}}$  e  $R_{\text{Mg}}$ ).**

| <b>Amostras</b> | <b><math>\text{Ca}^{2+}</math></b> | <b><math>\text{CV}(\text{Ca}^{2+})</math></b> | <b><math>R_{\text{Ca}}</math></b> | <b><math>\text{Mg}^{2+}</math></b> | <b><math>\text{CV}(\text{Mg}^{2+})</math></b> | <b><math>R_{\text{Mg}}</math></b> |
|-----------------|------------------------------------|-----------------------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------------------|-----------------------------------|
| Extraleve       | 7,11                               | 1,25                                          | 5,78                              | 3,01                               | 0,80                                          | 2,36                              |
| Extraleve       | 7,26                               | 1,01                                          | 5,78                              | 2,98                               | 2,29                                          | 2,36                              |
| Extraleve       | 7,47                               | 1,69                                          | 5,78                              | 2,80                               | 1,98                                          | 2,36                              |
| Imperial        | 0,32                               | 12,16                                         | 0,38                              | 0,35                               | 30,56                                         | 0,22                              |
| Imperial        | 0,23                               | 38,34                                         | 0,38                              | 0,39                               | 11,44                                         | 0,22                              |
| Imperial        | 0,00                               | -                                             | 0,38                              | 0,23                               | 5,90                                          | 0,22                              |
| Imperial        | 0,00                               | -                                             | 0,38                              | 0,19                               | 17,11                                         | 0,22                              |
| Lia             | 5,49                               | 12,10                                         | 4,97                              | 3,75                               | 11,75                                         | 3,48                              |
| Lia             | 6,12                               | 2,04                                          | 4,97                              | 4,07                               | 1,16                                          | 3,48                              |
| Lia             | 5,67                               | 0,22                                          | 4,97                              | 3,91                               | 0,25                                          | 3,48                              |
| Lia             | 5,74                               | 0,49                                          | 4,97                              | 3,80                               | 1,41                                          | 3,48                              |
| Lia             | 5,81                               | 3,50                                          | 4,97                              | 3,78                               | 3,37                                          | 3,48                              |
| Lia             | 5,42                               | 1,89                                          | 4,97                              | 3,56                               | 1,93                                          | 3,48                              |
| Lia             | 5,20                               | 2,21                                          | 4,97                              | 3,55                               | 0,34                                          | 3,48                              |
| Lia             | 5,89                               | 0,01                                          | 4,97                              | 3,95                               | 0,77                                          | 3,48                              |
| Lia             | 6,06                               | 5,82                                          | 4,97                              | 4,07                               | 3,63                                          | 3,48                              |
| Lia             | 5,70                               | 2,81                                          | 4,97                              | 3,89                               | 2,90                                          | 3,48                              |
| Lia             | 6,17                               | 2,21                                          | 4,97                              | 4,01                               | 0,39                                          | 3,48                              |
| Lia             | 5,68                               | 3,17                                          | 4,97                              | 3,95                               | 5,91                                          | 3,48                              |
| Mariza          | 10,23                              | 2,35                                          | 6,38                              | 1,63                               | 8,62                                          | 1,36                              |
| Mariza          | 10,91                              | 0,02                                          | 6,38                              | 1,60                               | 0,01                                          | 1,36                              |
| Mariza          | 10,91                              | 6,31                                          | 6,38                              | 1,61                               | 13,09                                         | 1,36                              |
| Mariza          | 10,59                              | 3,90                                          | 6,38                              | 1,61                               | 3,29                                          | 1,36                              |
| Rinco           | 15,58                              | 0,61                                          | 15,74                             | 3,66                               | 3,12                                          | 4,30                              |
| Rinco           | 18,92                              | 2,59                                          | 15,74                             | 4,21                               | 2,22                                          | 4,30                              |
| Rinco           | 7,75                               | 2,61                                          | 15,74                             | 2,71                               | 2,16                                          | 4,30                              |
| Schin           | 30,20                              | 4,77                                          | 39,90                             | 10,49                              | 3,26                                          | 12,90                             |
| Schin           | 19,63                              | 3,85                                          | 16,15                             | 5,47                               | 19,85                                         | 4,00                              |
| Schin           | 18,30                              | 14,39                                         | 16,15                             | 5,97                               | 6,45                                          | 4,00                              |
| Schin           | 18,62                              | 9,41                                          | 16,15                             | 4,69                               | 4,59                                          | 4,00                              |
| Schin           | 32,29                              | 1,60                                          | 39,90                             | 11,51                              | 1,15                                          | 12,90                             |
| Schin           | 17,46                              | 2,37                                          | 16,15                             | 4,44                               | 4,05                                          | 4,00                              |
| Schin           | 18,57                              | 1,50                                          | 16,15                             | 4,65                               | 0,57                                          | 4,00                              |
| Schin           | 33,78                              | 6,65                                          | 39,90                             | 12,98                              | 5,30                                          | 12,90                             |
| Rinco           | 19,48                              | 4,31                                          | 15,74                             | 4,46                               | 7,65                                          | 4,30                              |
| Schin           | 30,65                              | 1,29                                          | 32,74                             | 11,23                              | 0,90                                          | 11,10                             |

Os valores obtidos experimentalmente para os  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  e  $\text{Mg}^{2+}$  apresentaram altos valores de CV. Muitas das amostras analisadas não tiveram um ou mais cátions detectados. Para as águas da marca Acqua

Imperial, os cátions não foram detectados por essa técnica, com exceção de  $K^+$ , cátion determinado para três amostras desta marca com CV menor que 50%. Em geral, os maiores valores de CV foram para amostras com concentrações de  $Na^+$ ,  $K^+$  e  $Mg^{2+}$  menores que um. Uma possível explicação para a imprecisão dos resultados na EC pode ser o longo tempo de estocagem dessas águas. Durante esse o intervalo de tempo de um ano e seis, as concentrações, principalmente, das marcas com menor salinidade, podem ter se alterado. Os valores determinados para  $Ca^{2+}$  apresentaram valores de CV menores que 10%.

Na matriz de dados 36x6, os parâmetros de condutividade elétrica e total de sólidos dissolvidos foram obtidos por leitura direta. As medidas foram feitas em triplicatas (Tabela 6). Os dados obtidos para esses dois parâmetros apresentaram precisão com valores de CV próximos de zero.

Os valores determinados experimentalmente para os 6 parâmetros compõem a nossa matriz de dados (Tabela 7). Os teores de Na e K determinados por Fotometria de Chama foi escolhida para compor a matriz, levando em consideração que durante o tempo de estocagem das amostras antes da determinação por EC, as concentrações de Na e K podem ter sido alteradas.

**Tabela 6 - Total de sólidos dissolvidos (TDS) em  $\text{mg.L}^{-1}$  e  $\kappa$  em  $\mu\text{S.cm}^{-1}$ , e seus desvios padrão, determinados por leitura direta em condutivímetro; coeficiente de variação (CV) em porcentagem (%).**

| <b>Amostras</b> | <b>K</b> | <b>CV (<math>\kappa</math>)</b> | <b>TDS</b> | <b>CV (TDS)</b> |
|-----------------|----------|---------------------------------|------------|-----------------|
| Extraleve       | 112,4    | 0,1                             | 103        | 1               |
| Extraleve       | 117,9    | 0,1                             | 108        | 0               |
| Extraleve       | 117,2    | 0,2                             | 107        | 0               |
| Imperial        | 9,8      | 3,3                             | 10         | 0               |
| Imperial        | 9,2      | 0,0                             | 8          | 0               |
| Imperial        | 50,3     | 0,2                             | 46         | 0               |
| Imperial        | 8,7      | 0,0                             | 8          | 0               |
| Lia             | 83,9     | 0,1                             | 82         | 1               |
| Lia             | 75,3     | 0,6                             | 73         | 1               |
| Lia             | 72,1     | 0,5                             | 70         | 0               |
| Lia             | 72,0     | 0,3                             | 71         | 0               |
| Lia             | 74,9     | 1,4                             | 72         | 1               |
| Lia             | 71,2     | 0,3                             | 70         | 0               |
| Lia             | 99,3     | 0,3                             | 96         | 1               |
| Lia             | 70,8     | 2,0                             | 69         | 2               |
| Lia             | 74,0     | 0,6                             | 72         | 0               |
| Lia             | 74,8     | 0,1                             | 72         | 1               |
| Lia             | 69,9     | 4,2                             | 68         | 4               |
| Lia             | 71,8     | 1,4                             | 69         | 2               |
| Mariza          | 112,4    | 0,1                             | 107        | 0               |
| Mariza          | 124,3    | 0,1                             | 115        | 1               |
| Mariza          | 126,9    | 0,3                             | 119        | 0               |
| Mariza          | 125,9    | 0,9                             | 118        | 0               |
| Rinco           | 352,0    | 0,0                             | 327        | 0               |
| Rinco           | 350,0    | 0,3                             | 320        | 0               |
| Rinco           | 327,3    | 0,2                             | 300        | 0               |
| Schin           | 417,3    | 0,1                             | 398        | 0               |
| Schin           | 202,0    | 0,0                             | 192        | 0               |
| Schin           | 196,7    | 0,1                             | 187        | 0               |
| Schin           | 205,0    | 0,0                             | 194        | 0               |
| Schin           | 424,3    | 0,3                             | 405        | 0               |
| Schin           | 206,0    | 0,0                             | 195        | 0               |
| Schin           | 195,4    | 1,1                             | 191        | 1               |
| Schin           | 447,0    | 0,4                             | 417        | 0               |
| Rinco           | 339,3    | 0,2                             | 312        | 0               |
| Schin           | 424,7    | 0,4                             | 402        | 0               |

Tabela 7 - Matriz de dados originais 36x6.

| <b>Amostras</b> | <b>K<sup>+</sup></b> | <b>Na<sup>+</sup></b> | <b>Ca<sup>2+</sup></b> | <b>Mg<sup>2+</sup></b> | <b>κ</b> | <b>TDS</b> |
|-----------------|----------------------|-----------------------|------------------------|------------------------|----------|------------|
| Extraleve       | 2,49                 | 8,21                  | 7,11                   | 3,01                   | 112,4    | 103        |
| Extraleve       | 2,60                 | 8,90                  | 7,26                   | 2,98                   | 117,9    | 108        |
| Extraleve       | 2,65                 | 8,86                  | 7,47                   | 2,80                   | 117,2    | 107        |
| Imperial        | 0,17                 | 0,40                  | 0,32                   | 0,35                   | 9,8      | 10         |
| Imperial        | 0,18                 | 0,30                  | 0,23                   | 0,39                   | 9,2      | 8          |
| Imperial        | 0,18                 | 0,32                  | 0,00                   | 0,23                   | 50,3     | 46         |
| Imperial        | 0,13                 | 0,28                  | 0,00                   | 0,19                   | 8,7      | 8          |
| Lia             | 0,81                 | 1,81                  | 5,49                   | 3,75                   | 83,9     | 82         |
| Lia             | 0,86                 | 1,88                  | 6,12                   | 4,07                   | 75,3     | 73         |
| Lia             | 0,83                 | 1,94                  | 5,67                   | 3,91                   | 72,1     | 70         |
| Lia             | 0,84                 | 1,84                  | 5,74                   | 3,80                   | 72,0     | 71         |
| Lia             | 0,83                 | 1,86                  | 5,81                   | 3,78                   | 74,9     | 72         |
| Lia             | 0,86                 | 1,81                  | 5,42                   | 3,56                   | 71,2     | 70         |
| Lia             | 0,79                 | 1,77                  | 5,20                   | 3,55                   | 99,3     | 96         |
| Lia             | 0,81                 | 1,84                  | 5,89                   | 3,95                   | 70,8     | 69         |
| Lia             | 0,80                 | 1,84                  | 6,06                   | 4,07                   | 74,0     | 72         |
| Lia             | 0,82                 | 1,86                  | 5,70                   | 3,89                   | 74,8     | 72         |
| Lia             | 0,78                 | 1,81                  | 6,17                   | 4,01                   | 69,9     | 68         |
| Lia             | 0,83                 | 1,81                  | 5,68                   | 3,95                   | 71,8     | 69         |
| Mariza          | 1,62                 | 8,52                  | 10,23                  | 1,63                   | 112,4    | 107        |
| Mariza          | 1,73                 | 8,80                  | 10,91                  | 1,60                   | 124,3    | 115        |
| Mariza          | 1,73                 | 8,73                  | 10,91                  | 1,61                   | 126,9    | 119        |
| Mariza          | 1,67                 | 9,21                  | 10,59                  | 1,61                   | 125,9    | 118        |
| Rinco           | 1,10                 | 41,88                 | 15,58                  | 3,66                   | 352,0    | 327        |
| Rinco           | 1,00                 | 41,79                 | 18,92                  | 4,21                   | 350,0    | 320        |
| Rinco           | 1,01                 | 45,04                 | 7,75                   | 2,71                   | 327,3    | 300        |
| Schin           | 1,82                 | 12,56                 | 30,20                  | 10,49                  | 417,3    | 398        |
| Schin           | 1,42                 | 5,43                  | 19,63                  | 5,47                   | 202,0    | 192        |
| Schin           | 1,29                 | 5,43                  | 18,30                  | 5,97                   | 196,7    | 187        |
| Schin           | 1,41                 | 5,25                  | 18,62                  | 4,69                   | 205,0    | 194        |
| Schin           | 1,80                 | 10,89                 | 32,29                  | 11,51                  | 424,3    | 405        |
| Schin           | 1,37                 | 5,58                  | 17,46                  | 4,44                   | 206,0    | 195        |
| Schin           | 1,37                 | 5,39                  | 18,57                  | 4,65                   | 195,4    | 191        |
| Schin           | 1,81                 | 13,49                 | 33,78                  | 12,98                  | 447,0    | 417        |
| Rinco           | 1,16                 | 35,94                 | 19,48                  | 4,46                   | 339,3    | 312        |
| Schin           | 1,74                 | 34,09                 | 30,65                  | 11,23                  | 424,7    | 402        |

### 5.3. ANÁLISE MULTIVARIADA

A análise multivariada permite determinar a existência ou não de diferentes grupos por parte das seis marcas de águas minerais avaliadas, considerando todas as variáveis determinadas experimentalmente. É importante notar que uma simples visualização da projeção PC1 x PC2 (Figura 16) já permite uma clara diferenciação das águas em 7 grupos relacionados às marcas e suas determinadas fontes.

#### 5.3.1. Análise de Componentes Principais

Os dados experimentais foram normalizados e, a partir destes, foi obtido uma matriz de correlação e, posteriormente, seus autovalores e a porcentagem de variância explicada para cada um deles (Tabela 8). A relação entre a componente principal e seu autovalor pode ser observada no gráfico da Figura 15.

**Tabela 8 - Autovalores da matriz de correlação das águas minerais analisadas, para as seis PC's.**

| PC          | PC1    | PC2    | PC3    |
|-------------|--------|--------|--------|
| Autovalor   | 4,2950 | 0,8923 | 0,6986 |
| Proporção   | 0,7160 | 0,1490 | 0,1160 |
| Acumulativo | 0,7160 | 0,8650 | 0,9810 |

Como critério para a escolha da quantidade de PC's foi considerado o número de componentes que expliquem a maior parte da variabilidade (maior que 70% da variância total) (Vieira, 2007). Observando a figura 15, obtidos no *software* Minitab TM 16.0, notamos que as duas primeiras componentes principais acumulam 86,5 % da informação total do sistema, ou seja, mais de 80% da informação acumulada em 6 variáveis podem ser representada por 2 novas variáveis. A Figura 16 mostra a projeção das duas primeiras componentes principais (PC1 e PC2).

Observando o gráfico da Figura 16 e os coeficientes de correlação das variáveis originais com as seis componentes principais presentes na

Figura 17, percebemos que a PC1 é a componentes principal mais significativa representando mais de 70 % da variabilidade do sistema e pode ser interpretada com o índice de crescimento geral das variáveis, sendo que  $K^+$  é a variável menos importante para a construção desta componente principal. A PC2, que representa menos de 20 % da variabilidade, discrimina as amostras pela relação entre concentrações de  $Na^+$  e concentrações de  $K^+$  e  $Mg^{2+}$ .

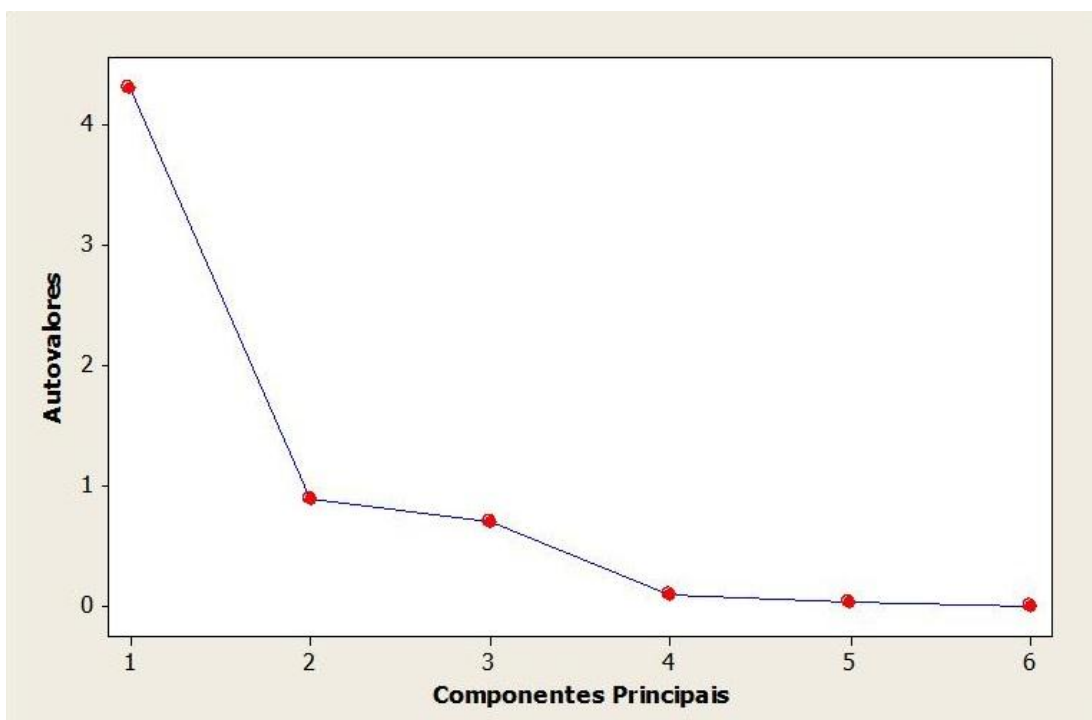
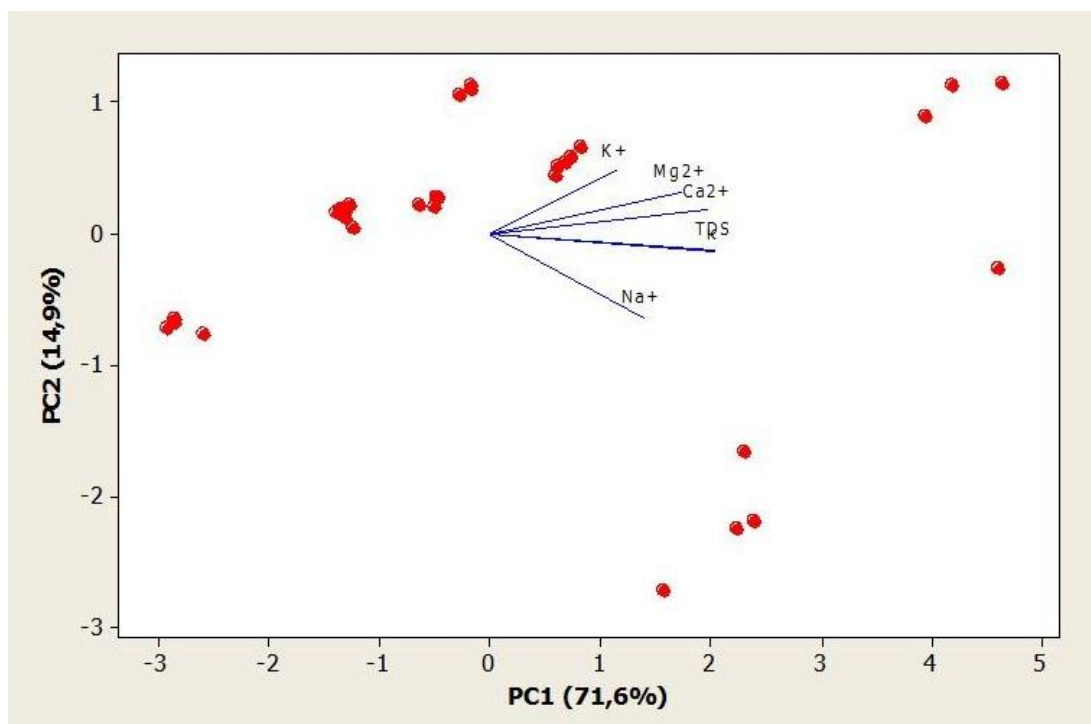


Figura 15 - Projeção “Componentes Principais x Autovalores” da matriz formada por 36 amostras de águas minerais e os 6 parâmetros utilizados.



**Figura 16 - Projeção PC1xPC2 com as 36 amostras de águas minerais analisadas e os 6 parâmetros utilizados.**

| Variáveis        | PC1   | PC2    | PC3    | PC4    | PC5    | PC6    |
|------------------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|
| K <sup>+</sup>   | 0,266 | 0,537  | -0,793 | 0,107  | 0,039  | -0,004 |
| Na <sup>+</sup>  | 0,324 | -0,710 | -0,350 | 0,312  | -0,413 | -0,011 |
| Ca <sup>2+</sup> | 0,458 | 0,199  | 0,177  | -0,608 | -0,591 | 0,012  |
| Mg <sup>2+</sup> | 0,404 | 0,349  | 0,458  | 0,695  | -0,147 | 0,009  |
| K                | 0,475 | -0,161 | 0,052  | -0,136 | 0,483  | 0,703  |
| TDS              | 0,476 | 0,143  | 0,070  | -0,141 | 0,472  | -0,711 |

**Figura 17 - Tabela obtida pelo *software* Minitab TM 16.0 representando as correlações entre as variáveis originais e as PC's.**

Observando os gráficos das Figuras 18, 19 e 20, pode-se perceber uma clara discriminação entre marcas e fontes das águas minerais analisadas. As amostras das marcas Schincariol se apresentam em dois grupos diferentes. Isso pode ser explicado pela existência de duas fontes diferentes para esta marca.

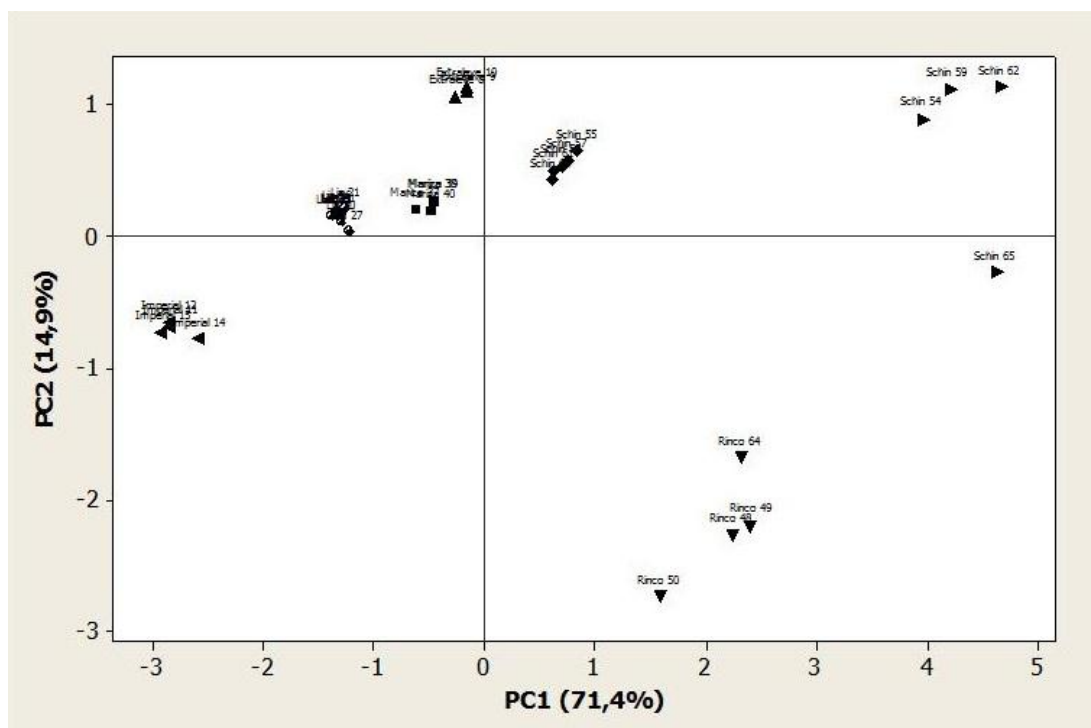


Figura 18 - Projeção PC1 x PC2 com ênfase nas 36 amostras de águas minerais analisadas.

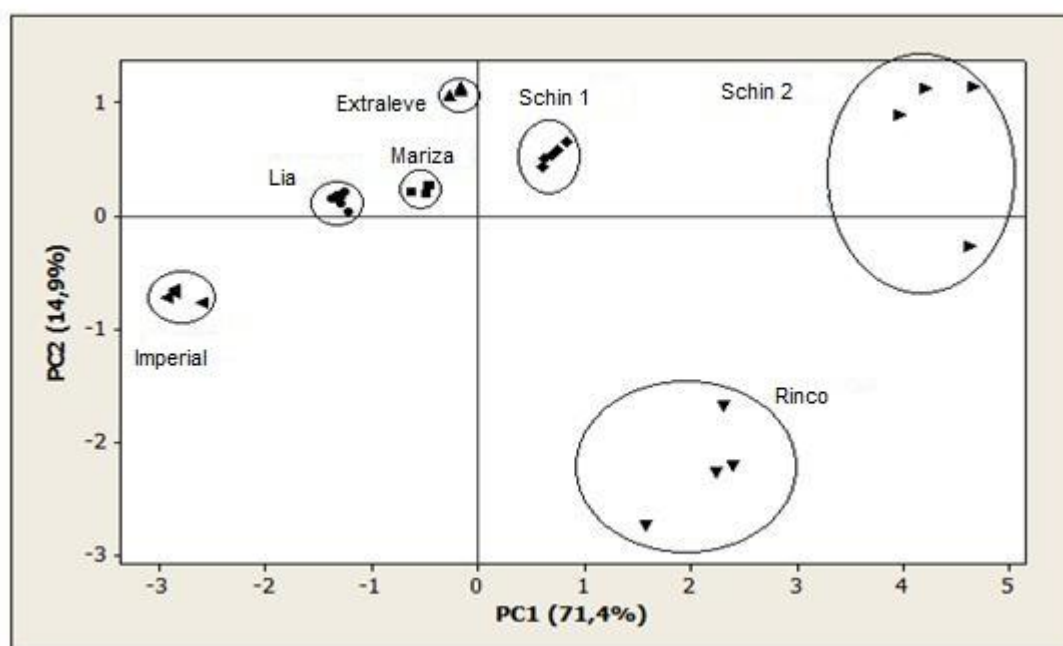


Figura 19 - Discriminação das 36 amostras de águas minerais em 6 marcas correspondentes.



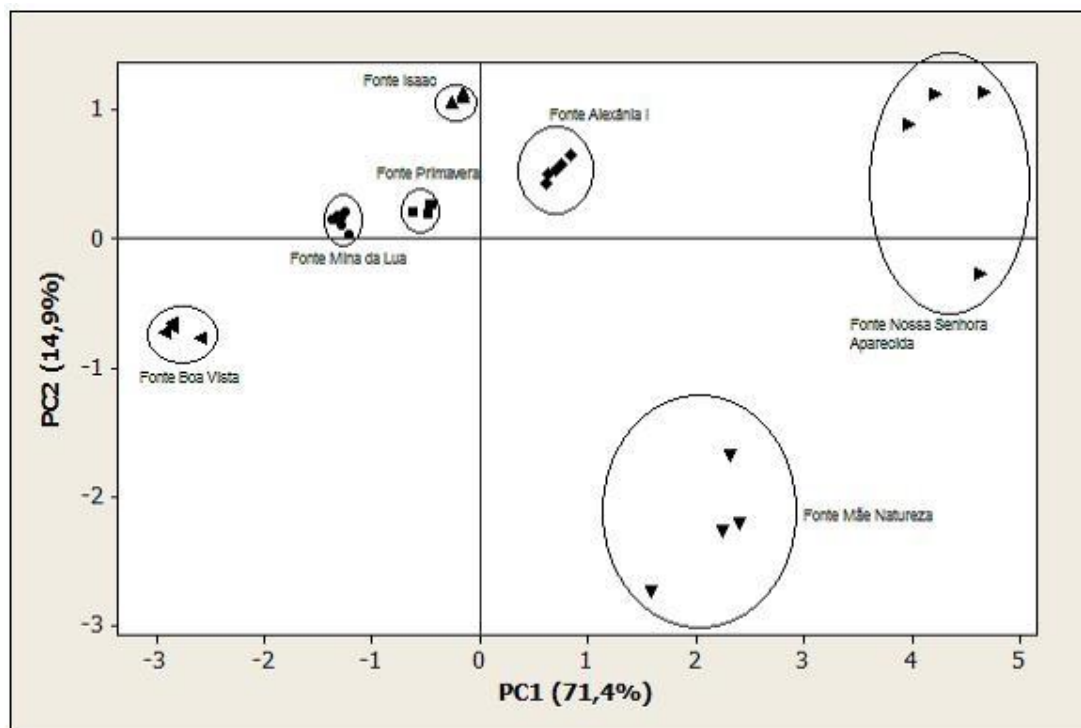


Figura 20 - Discriminação das 36 amostras de águas minerais em 7 fontes de origem.

### 5.3.2. Análise de Agrupamento Hierárquico

A Análise de Agrupamento Hierárquico foi feita com o objetivo de avaliar os resultados obtidos na Análise de Componentes Principais. Foi utilizado o método de Ward como método de agrupamento e a distância euclidiana ao quadrado (Hair, 2002; Mingoti, 2005). A partir do *software* Minitab<sup>TM</sup> 16.0 foi obtido o dendograma (Figura 21), uma tabela contendo todo o processo de formação dos grupos entre as amostras (Figura 22), uma tabela contendo as propriedades relativas a cada grupo obtido na partição final (Figura 23) e uma tabela contendo a importância de cada variável na discriminação dos 7 grupos finais (Figura 24).

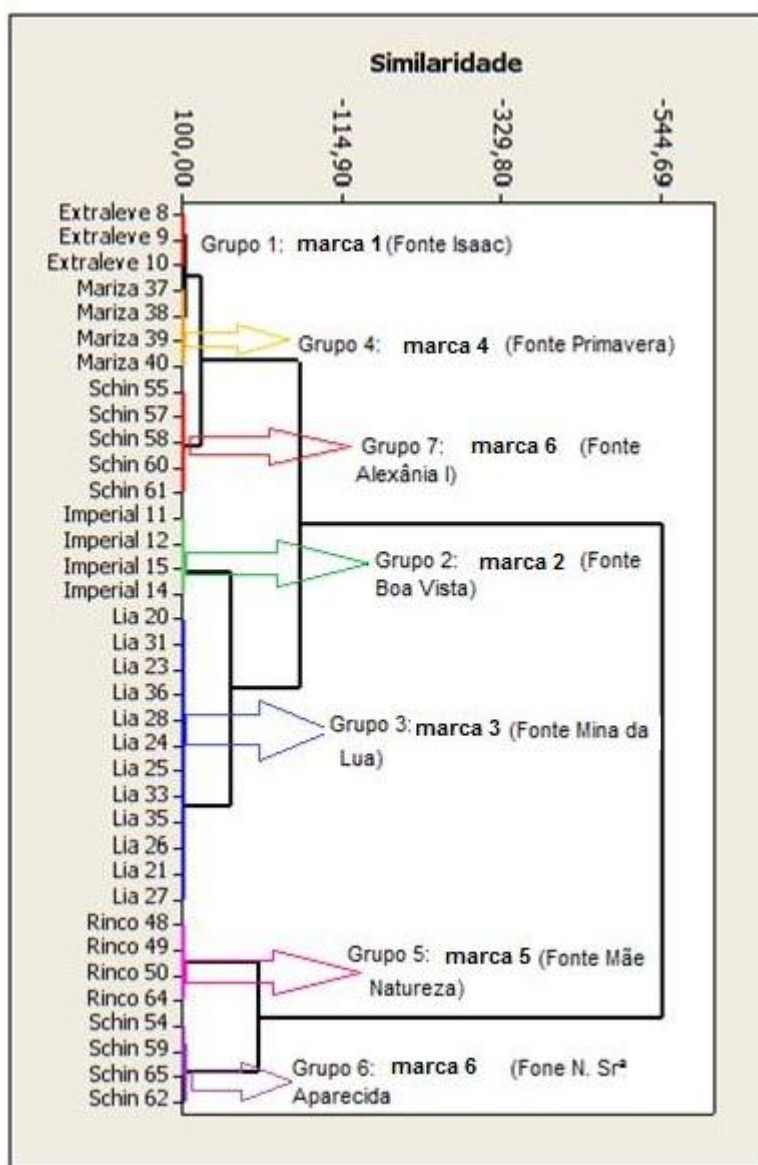


Figura 21 - Dendograma representando os 7 grupos obtidos correspondentes a 36 amostras de águas minerais de 6 marcas e 7 diferentes fontes analisadas.

| Passos | Nº de Grupos | Nível de Similaridade | Distância | Formação de Grupos |              | Novo Grupo | Nº de Amostras |
|--------|--------------|-----------------------|-----------|--------------------|--------------|------------|----------------|
| 1      | 35           | 100,00                | 0,00      | Lia 23             | Lia 36       | 10         | 2              |
| 2      | 34           | 100,00                | 0,00      | Imperial 11        | Imperial 12  | 4          | 2              |
| 3      | 33           | 100,00                | 0,00      | Lia 24             | Lia 25       | 11         | 2              |
| 4      | 32           | 100,00                | 0,00      | Mariza 38          | Mariza 39    | 21         | 2              |
| 5      | 31           | 100,00                | 0,00      | 10                 | Lia 33       | 10         | 3              |
| 6      | 30           | 100,00                | 0,00      | 10                 | Lia 28       | 10         | 4              |
| 7      | 29           | 99,99                 | 0,00      | Lia 31             | Lia 35       | 16         | 2              |
| 8      | 28           | 99,99                 | 0,01      | 10                 | 11           | 10         | 6              |
| 9      | 27           | 99,98                 | 0,01      | Schin 58           | Schin 61     | 30         | 2              |
| 10     | 26           | 99,98                 | 0,01      | Extraleve 9        | Extraleve 10 | 2          | 2              |
| 11     | 25           | 99,98                 | 0,01      | 4                  | Imperial 15  | 4          | 3              |
| 12     | 24           | 99,98                 | 0,02      | 21                 | Mariza 40    | 21         | 3              |
| 13     | 23           | 99,98                 | 0,02      | Lia 21             | 10           | 9          | 7              |
| 14     | 22           | 99,96                 | 0,02      | 9                  | 16           | 9          | 9              |
| 15     | 21           | 99,95                 | 0,03      | Lia 20             | Lia 26       | 8          | 2              |
| 16     | 20           | 99,95                 | 0,03      | 30                 | Schin 60     | 30         | 3              |
| 17     | 19           | 99,93                 | 0,05      | 8                  | 9            | 8          | 11             |
| 18     | 18           | 99,90                 | 0,06      | Mariza 37          | 21           | 20         | 4              |
| 19     | 17           | 99,89                 | 0,07      | Extraleve 8        | 2            | 1          | 3              |
| 20     | 16           | 99,85                 | 0,09      | Schin 55           | Schin 57     | 28         | 2              |
| 21     | 15           | 99,71                 | 0,17      | 8                  | Lia 27       | 8          | 12             |
| 22     | 14           | 99,69                 | 0,19      | Schin 54           | Schin 59     | 27         | 2              |
| 23     | 13           | 99,69                 | 0,19      | Rinco 48           | Rinco 49     | 24         | 2              |
| 24     | 12           | 99,53                 | 0,29      | 4                  | Imperial 14  | 4          | 4              |
| 25     | 11           | 99,42                 | 0,36      | 28                 | 30           | 28         | 5              |
| 26     | 10           | 99,25                 | 0,46      | 24                 | Rinco 64     | 24         | 3              |
| 27     | 9            | 98,75                 | 0,77      | 27                 | Schin 62     | 27         | 3              |
| 28     | 8            | 95,94                 | 2,48      | 24                 | Rinco 50     | 24         | 4              |
| 29     | 7            | 92,84                 | 4,37      | 27                 | Schin 65     | 27         | 4              |
| 30     | 6            | 87,25                 | 7,79      | 1                  | 20           | 1          | 7              |
| 31     | 5            | 68,53                 | 19,22     | 4                  | 8            | 4          | 16             |
| 32     | 4            | 62,10                 | 23,14     | 1                  | 28           | 1          | 12             |
| 33     | 3            | 0,18                  | 60,96     | 24                 | 27           | 24         | 8              |
| 34     | 2            | -15,51                | 70,54     | 1                  | 4            | 1          | 28             |
| 35     | 1            | -274,39               | 228,64    | 1                  | 24           | 1          | 36             |

Figura 22 - Tabela obtida pelo *software* Minitab TM 16.0 representando a formação dos grupos de águas minerais através de método de Ward e distância euclidiana ao quadrado.

| Grupos        | Nº de Amostras | Soma dos Quadrados dentro do Grupo | Distância Média do Centróide | Distância Máxima do Centróide |
|---------------|----------------|------------------------------------|------------------------------|-------------------------------|
| Extraleve     | 3              | 0,04013                            | 0,106707                     | 0,15278                       |
| Imperial      | 4              | 0,15020                            | 0,170905                     | 0,32802                       |
| Lia           | 12             | 0,15133                            | 0,090649                     | 0,28273                       |
| Mariza        | 4              | 0,03932                            | 0,092005                     | 0,15310                       |
| Rinco         | 4              | 1,56557                            | 0,549651                     | 0,96480                       |
| Schincariol 2 | 4              | 2,66192                            | 0,756833                     | 1,28026                       |
| Schincariol 1 | 5              | 0,24460                            | 0,208536                     | 0,33552                       |

Figura 23 - Tabela obtida pelo *software* Minitab TM 16.0 representando Informações sobre a quantidade de amostras de águas minerais e as similaridades dentro dos grupos.

| Variáveis | Extraleve | Imperial | Lia       | Mariza    | Rinco    | Schincariol 1 | Schincariol 2 | Grande Centróide |
|-----------|-----------|----------|-----------|-----------|----------|---------------|---------------|------------------|
| K         | 2,15037   | -1,62113 | -0,595614 | 0,756555  | -0,21170 | 0,263840      | 0,92053       | 0,0000000        |
| Na        | -0,07699  | -0,72346 | -0,605976 | -0,064703 | 2,44522  | -0,328440     | 0,62917       | 0,0000000        |
| Ca        | -0,45835  | -1,22798 | -0,623660 | -0,094136 | 0,42012  | 0,752385      | 2,17626       | 0,0000000        |
| Mg        | -0,40015  | -1,27082 | -0,094267 | -0,834662 | -0,12642 | 0,297038      | 2,44352       | 0,0000000        |
| K         | -0,36743  | -1,09890 | -0,671150 | -0,317535 | 1,35099  | 0,279395      | 2,00522       | 0,0000000        |
| TDS       | -0,39723  | -1,11119 | -0,658637 | -0,325957 | 1,29913  | 0,299997      | 2,03685       | 0,0000000        |

**Figura 24 - Tabela obtida pelo software Minitab TM 16.0 representando os valores das variáveis para os centróides de cada grupo.**

A Análise Hierárquica de Agrupamento, assim como a Análise de Componentes Principais, mostra uma clara separação das amostras de águas minerais analisadas em 7 grupos distintos. Cada um dos grupos refere-se a uma marca e sua devida fonte. A existência de dois grupos diferentes para a marca Schincariol pode ser explicada por haver duas fontes para esta marca.

De acordo com os valores de distância média do centróide presentes na Tabela 10, os grupos: Lia, Mariza e Extraleve apresentaram em média uma menor dispersão das amostras, enquanto os grupos Rinco, Schincariol 1 e 2 apresentaram uma grande dispersão. A dispersão das amostras de um grupo está diretamente ligada à similaridade das amostras neste grupo. Desta forma podemos concluir que as águas da marca Lia são as que apresentam uma maior similaridade entre si, enquanto as águas da marca Schincariol provenientes da Fonte N. S<sup>a</sup> Aparecida são as menos similares.

Os resultados da Análise em Componentes Principais e da Análise Hierárquica de Agrupamento fornecem uma nítida indicação que as marcas de águas minerais analisadas poderão ter, entre elas, características significativamente diferentes.

## 6. CONCLUSÃO

Neste trabalho foi possível classificar trinta e seis amostras de águas minerais comercializadas em Goiânia-GO, pertencentes a seis marcas comerciais provenientes de sete diferentes fontes. A partir da aplicação dos métodos estatísticos multivariados PCA e HCA numa matriz de dados 36x6, ou seja, 36 amostras e 6 parâmetros químicos e físico-químicos, as amostras de águas analisadas foram classificadas com 100 % de acerto e 92,84 % de similaridade.

Para a composição da matriz de dados, foram escolhidos os resultados obtidos por FAES para Na e K, pois, as análises por EC foram realizadas aproximadamente um ano depois das análises feitas pelo primeiro método. Nesse período podem ter ocorrido alterações nas concentrações desses dois íons nas amostras analisadas pelos dois métodos. Isso pode justificar os menores valores de CV nos valores obtidos para  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$  por FAES em comparação aos valores obtidos por EC. Também, pode-se concluir que as determinações, principalmente, de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  por CE foram significativas para a classificação.

Todas as variáveis escolhidas para a classificação das águas minerais se mostraram importantes na discriminação das marcas e fontes, sendo que a PC1, que representa mais de 70% da variabilidade total do sistema, é uma combinação linear quase homogênea destas variáveis, ou seja, nenhuma das variáveis se destacou na construção desta PC.

A separação das águas minerais em 7 grupos relativos às fontes de origem, ficou clara com a visualização das amostras na projeção PC1xPC2. Os resultados da PCA foi corroborada pela HCA que discriminou as águas minerais em 7 grupos relativos às marcas e fontes analisadas com um nível de similaridade de 92,84%. As águas da marca Lia apresentaram uma maior similaridade entre si, enquanto as águas da marca Rinco e Schincariol foram as que apresentaram maior dispersão.

Os resultados da PCA e HCA permitem concluir que as análises

instrumentais conjugada com a análise estatística multivariada podem ser uma importante ferramenta para a discriminação de marcas de diferentes fontes de águas minerais.

Finalmente, pode-se concluir que de acordo com a classificação obtida para as 36 amostras de águas minerais analisadas, as 6 marcas comerciais das 7 diferentes fontes apresentaram autenticidade, ou seja, não observamos a presença de uma amostra num grupo de outra marca.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BERTOLO, R.; HIRATA, R.; FERNANDES A.. *Hidrogeoquímica das águas minerais envasadas no Brasil*. In: **Revista Brasileira de Geociências**. v. 37, n. 3, 2007.

CORREIA, P. M. R.; FERREIRA, M. M. C.; *Reconhecimentos de padrões por métodos não supervisionados: Explorando procedimentos quimiométricos para tratamento de dados analíticos*. In: **Química Nova**. v. 30, n. 2, 2007.

DA ROCHA, C. O.; GADELHA, A. J. F.; VIEIRA, F. F.; RIBEIRO, G. N.. *Análise Físico-Química de Águas Minerais Comercializadas em Campina Grande – PB*. In: **Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável**, 2009. Disponível em: <http://gvaa.com.br/revista/index.php/RVADS/article/viewFile/299/323>. Acesso em 18/08/2010.

DA SILVA, J. A. F.; RICELLI, n. I.; CARVALHO, A. Z.; LAGO, C. L.. *An Oscillometric Detector for Capillary Electrophoresis*. In: **Anal. Chem.**, 70, 4339, 1998.

DA SILVA, J. A. F; GUZMAN, N.; LAGO, C. L.. *Contactless conductivity detection for capillary electrophoresis: Hardware improvements and optimization of the input-signal amplitude and frequency*. In: **J. Chromatogr. A**, 942, 249, 2002.

DA SILVA, J. A. F.. *Detecção em eletroforese capilar*. In: **Química Nova**, v. 26, n.1, 2003.

DA SILVA, J. A. F.; RICELLI, N. L.; CARVALHO, A. Z.; LAGO, C. L.. *Improved separation of IA and IIA metal cations in matrices with high sodium concentration by capillary electrophoresis with contactless conductometric detection*. In: **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 14, n. 2, 2003.

DO LAGO, C. I.; FRANCISCO, K. J. M.. *A compact and high-resolution version of a capacitively coupled contactless conductivity detector*. In: **Electrophoresis**, 30, 3458, 2009

GORINI, A. P. F.. **Mercado de água (envasada) no Brasil e no mundo**. Rio de Janeiro, março, 2000. Disponível em: <<http://www.bndes.gov.br/conhecimento/Bnset/set1107.pdf>> Acesso em: 10/01/2010.

HAIR, J. F.; TATHAM, R. L.; ANDERSON, R. E.; BLACK, W.. **Análise multivariada de dados**. Tradução: Adonai Schlup Sant'ana; Anselmo Chaves Neto. 2ª edição. Porto Alegre: Bookman, 2005.

LEAL, T. F. M.; FONTENELE, A. P. G.; PEDROTTI, J. J.; FORNARO, A.. *Composição iônica majoritária de águas de chuva no centro da cidade de São Paulo*. In: **Quim. Nova**, Vol. 27, No. 6, 2004.

MINGOTI, Sueli Aparecida. **Análise de dados através de estatística multivariada: uma abordagem aplicada**. Belo Horizonte: Editora UFMG, 2005.

MOITA, G. C.; MOITA, J. M. *Uma introdução à análise exploratória de dados multivariados*. In: **Química Nova**. v. 21, n. 4, 1998.



OKUMURA, F.; CAVALHEIRO, E. T. G.; NÓBREGA, J. A.. *Experimentos simples usando fotometria de chama para ensino de princípios de espectrometria atômica em cursos de química analítico*. In: **Química Nova**, v. 27, n.5, 2004.

PADARAUSKAS, A.; OLSAUSKAITE, V.; PALIULIONYTE, V. *Simultaneous determination of inorganic anions and cations in waters by capillary electrophoresis*. In: **Journal of Chromatography A**, 829, 1999.

REBELO, M. A. P.; ARAÚJO, N. C. *Águas minerais de algumas fontes naturais brasileiras*. In: **Rev. Ass. Med. Brasil**. v. 45, n. 3, 1999.

RICHTER, E. M.; DE JESUS, D. P.; MUÑOS, R. A. A.; DO LAGO, C. L.; ANGNES, L.. *Determination of Anions, Cations, and Sugars in Coconut Water by Capillary Electrophoresis*. In: **J. Braz. Chem. Soc.**, 16, 1134, 2005.

RICHTER, E. M.; FORNARO, A.; DO LAGO, C. L.; ANGNES, L. *Avaliação da composição química de águas do sistema Guarapiranga: estudo de caso nos anos de 2002 e 2003*. In: **Quim. Nova**, Vol. 30, No. 5, 2007.

SCARMINIO, I. S.. **Análises espectrométricas de águas minerais e suas classificações por meio de reconhecimento de padrões**. Dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 1981.

SILVA, F. V. S.; KAMOGAWAL, M. Y.; FERREIRA, M. M. C.; NÓBREGA, J. A.; NOGUEIRA, A. R. *Discriminação geográfica de águas minerais do Estado de São Paulo através da análise exploratória*. In: **Eclet. Quím.** vol.27 no.special São Paulo 2002. Disponível em: [http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-467020020002000008&script=sci\\_arttext..](http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-467020020002000008&script=sci_arttext..) Acesso: 15/08/ 2010.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de análise instrumental**. Tradução: Ignez Caracelli, Paulo Celso Isolani, Regina Helena de Almeida Santos, Regina Helena Porto Francisco. 5º edição. São Paulo: Bookman, 2002.

VIEIRA, A. F. C. S. **Aplicação de Métodos Quimiométricos aos Resultados de Técnicas Hifenadas para Caracterização da Aguardente de Cana-de-açúcar de Cabo Verde**. Dissertação de mestrado, Universidade de Aveiro, Portugal, 2007.

## CURRICULUM VITAE

### Dados Pessoais

**Nome:** Dorivan Borges Filho

**Nascimento:** 29/07/1984 - Goiânia/GO - Brasil

**e-mail:** dorivanfilho@hotmail.com

dorivanquimico@yahoo.com.

### Formação Acadêmica

**2002 - 2007**      Graduação em Química.  
Universidade Federal de Goiás, UFG, Goiânia, Brasil

### Formação complementar

**2006 - 2006**      Curso de curta duração em Química dos Espaços de Sobrevivência.  
Centro Acadêmico de Química, CAQUI, Brasil

**2005 - 2005**      Curso de curta duração em Antropologia Urbana.  
Universidade Federal de Goiás, UFG, Goiânia, Brasil

**2004 - 2004**      Curso de curta duração em Contextualização do Ensino de Química.  
Universidade Federal de Goiás, UFG, Goiânia, Brasil

**2003 - 2003**      Curso de curta duração em Segurança em Laboratório de Química.  
Universidade Federal de Goiás, UFG, Goiânia, Brasil

### Atuação profissional

#### Universidade Federal de Goiás – UFG

**04/2007 – 2008:** Monitor da disciplina Química Geral

**04/2005 - 12/2005:** Monitor da disciplina de Química Inorgânica do IQ-UFG

### Apresentação de Trabalho em Congresso

1. MOURA, M. J. R., BORGES FILHO, Dorivan, Faria, L. C., Souza, P. S. Aplicação de métodos quimiométricos para a classificação de cigarros de marca, 2009. (Congresso, Apresentação de Trabalho).  
Evento: 32º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química; Sociedade Brasileira de Química.

2. BORGES FILHO, Dorivan, Souza, P. S. Determinação de Sódio, Potássio

e do pH em águas minerais comercializadas em Goiânia-GO, 2009. Evento: VI CONGRESSO DE PESQUISA ENSINO E EXTENSÃO; Universidade Federal de Goiás.

3. BORGES FILHO, Dorivan. Concepções de alunos da licenciatura em química sobre ciência, sociedade e educação, 2006 Evento: III Congresso de Pesquisa, Ensino e Extensão - III COMPEEX; Universidade Federal de Goiás.



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS  
INSTITUTO DE QUÍMICA

**APLICAÇÃO DE MÉTODOS QUIMIOMÉTRICOS PARA A  
CLASSIFICAÇÃO DE ÁGUAS MINERAIS COMERCIALIZADAS  
EM GOIÂNIA-GO**

Dorivan Borges Filho

Orientador: Dr. Paulo Sérgio de Sousa

Goiânia  
2010