



---

## SUFICIÊNCIA AMOSTRAL DO ESTUDO IN LOCO DAS FONTES DE ÁGUAS MINERAIS SEGUNDO NORMAS DA AGÊNCIA NACIONAL DE MINERAÇÃO

LUIZ, T.S.J.<sup>1</sup>, KOPPE, J.C.<sup>2</sup>, SOUZA, V.C.G.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Departamento de Engenharia de Minas, Laboratório de Pesquisa Mineral e Planejamento Mineiro. e-mail: thaysouzaluz@hotmail.com

<sup>2</sup>Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Departamento de Engenharia de Minas, Laboratório de Pesquisa Mineral e Planejamento Mineiro. e-mail: jkoppe@ufrgs.br

<sup>3</sup>Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Departamento de Engenharia de Minas, Laboratório de Pesquisa Mineral e Planejamento Mineiro. e-mail: vládia.souza@ufrgs.br

### RESUMO

O presente trabalho pretende analisar a suficiência amostral de alguns parâmetros químicos e físico-químicos conforme os padrões de amostragem, determinados pela nova minuta de Portaria da Agência Nacional de Mineração (ANM). Esta minuta de Portaria visa à substituição da do Departamento Nacional Produção Mineral (DNPM), nº 117 do ano de 1972. Esta nova minuta trata sobre a obrigatoriedade de serem realizadas análises oficiais apenas nas fases de pesquisa, lavra e reavaliação de reserva, não levando em conta a alta variabilidade dos parâmetros das fontes ao longo dos dias, meses e anos. Foram feitas análises de três fontes, e determinado o número mínimo de amostras a serem coletadas para cada parâmetro com base na sua variabilidade e confrontar o resultado com o que foi proposto pela nova minuta da ANM.

**PALAVRAS-CHAVE:** Suficiência Amostral, Análises, Água Mineral, Amostragem, Parâmetros.

### ABSTRACT

The present work intends to analyze the appropriate sample size of some chemical and physico-chemical parameters according to the sampling patterns, determined by the new Minutes of the Administrative Rule of the Agência Nacional de Mineração – ANM (National Mining Agency). This draft of the Administrative Rule is intended to replace Departamento Nacional de Produção Mineral – DNPM (National Department of Mining Production) No. 117 of 1972. This new draft deals with the obligation to carry out official analyzes only in the research, collection and reassessment phases of the reserve, not considering the high variability of parameters over the days, months and years. Analyzes were made using three sources, and the minimum number of samples to be collected was determined for each parameter based on its variability and to compare the result with what was proposed by the new ANM Draft.

**KEYWORDS:** Sample Adequacy, Analysis, Mineral Water, Sampling, Parameters.

---

## 1. INTRODUÇÃO

O presente artigo tem o objetivo de demonstrar que as Portarias e Normas Técnicas para Análises de Águas Minerais pela Agência Nacional de Mineração (ANM), devido ao fato de estabelecerem um número muito pequeno de amostras dos parâmetros das fontes estudadas, não atendem ao critério de suficiência e também não levam em consideração a variabilidade diária dos parâmetros analisados, nem a variabilidade existente nas quatro estações climáticas.

A Portaria do DNPM nº 117 do ano de 1972, estabelecia que deveriam ser realizadas no mínimo 4 análises completas para cada fonte de água mineral durante o ciclo hidrológico para que se obtivesse a classificação correta da água mineral ou da água potável de mesa. As análises completas contemplam os parâmetros físicos, físico-químicos e microbiológicos.

Com a Portaria nº 222 do ano de 1997 e com a Portaria nº 374 de 2009, este número mínimo de 04 análises ainda se mantém para que se obtenha a classificação correta da água da fonte estudada. As portarias do DNPM nº 117 e DNPM nº 222 foram revogadas e a Portaria vigente é a Portaria nº 374 do ano de 2009. Em abril de 2018, a Agência Nacional de Mineração, propôs uma Minuta de Portaria que apenas permitiria que as análises microbiológicas pudessem ser realizadas em Laboratórios credenciados pelo INMETRO e/ou REDE REBLAS. Mantiveram o número mínimo de 04 análises completas para se classificar a água mineral ou potável de mesa na vigência do Alvará de Pesquisa Mineral que a empresa detém.

Não houve, até o presente momento, um questionamento sobre se o número mínimo de 4 amostras atenderia ao critério de suficiência amostral da Estatística Clássica. Convém dizer também que as análises oficiais apresentadas nos rótulos das embalagens são feitas a cada três anos. Durante este intervalo de tempo, admite-se que a água subterrânea manteve a mesma classificação. Também não houve questionamento sobre o fato de apenas uma amostra de cada parâmetro da água mineral ser suficiente para determinar a classificação oficial da água pela ANM, conforme mostram os rótulos das embalagens de água mineral.

Com base nos estudos de suficiência amostral para um grupo de parâmetros de três poços diferentes, pretende-se analisar a suficiência amostral da legislação vigente e compará-la com os métodos da estatística clássica, com o intuito de propor melhorias no estudo in loco das fontes de águas subterrâneas.

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

Foram coletadas 15 amostras de cada poço de três fontes de água mineral, as quais foram denominadas de A, B e C. Para cada poço, coletaram-se 2 amostras envasadas no inverno, 5 amostras envasadas na primavera, 5 amostras envasadas no verão e por último 3 amostras envasadas no outono.

Procurou-se sempre que possível adquirir uma amostra de cada uma das três fontes toda vez que fosse feita a compra das embalagens. O objetivo era obter amostras de cada um dos três poços que tivessem datas de envase próximas.

Os seguintes parâmetros foram analisados: alcalinidade total (bicarbonatos mais carbonatos), cálcio, condutividade, cloreto, fluoreto, magnésio, pH e sódio. Para os

parâmetros cloreto e fluoreto, usaram-se os métodos de referência descritos no manual da USEPA (1986). Para os demais parâmetros, os métodos de análises utilizados estão descritos no manual SM22 (2012). A escolha dos parâmetros foi baseada no protocolo de amostragem de poços subterrâneos. Este protocolo foi descrito minuciosamente pelos autores Vasconcelos et al. (2009).

Analisou-se cada parâmetro estatisticamente para determinar o número mínimo de amostras. Para tanto usou-se a Equação 1, descrita também em Montgomery & Runger (2003):

$$n = \left( \frac{z_{\alpha/2} \sigma}{E} \right)^2 \quad (1)$$

onde  $z_{\alpha/2}$  é o valor crítico (tabelado em Montgomery & Runger, 2003),  $\sigma$  é o desvio padrão,  $E$  a esperança e  $n$  é o número de amostras.

Por outro lado, é importante notar que nunca se conhece de antemão a variabilidade da população (sigma ao quadrado). Esta variabilidade depende da distribuição do elemento na fonte, espacial e temporariamente falando: (dois pontos) variabilidade intrínseca do flúor, por exemplo, bem como dos erros cometidos devido ao protocolo de amostragem e às análises químicas.  $N$ , sigma e  $E$  são todos desconhecidos. Se escolhermos 4 amostras, como a norma nos pede, podemos ter valores de desvio e esperança muito diferentes de quando coletarmos as 15 amostras. O esperado é que com aumento do número de amostras, a distribuição do parâmetro analisado seja normal (simétrica), e a contribuição ao sigma, devido aos erros amostrais (humanos) sejam menores. O principal objetivo é calcular a variabilidade e a mudança da média com diferentes números de amostras, verificando se a sugestão de coletar apenas 4 amostras atende ao critério de suficiência amostral. Se a variabilidade das fontes fosse absolutamente igual, então poderíamos coletar o mesmo número de amostras.

Um outro ponto importante é, também, prever a correlação entre os demais diferentes parâmetros, por exemplo, entre cálcio e magnésio. Estes elementos têm raio atômico e valência similares e, portanto, apresentam probabilidades similares de ocorrerem nas fontes de águas minerais. Então é esperada uma correlação elevada para estes elementos. Caso esta correlação não ocorra, é possível que houve erros significativos de amostragem (tanto no protocolo de coleta e preparação da amostra como nas análises químicas propriamente ditas).

Foi calculada a matriz de correlação dos parâmetros analisados. Para obtê-la, calculou-se o coeficiente de correlação de Pearson (Montgomery e Runger, 2003). Segundo Martins (2014), calcula-se o coeficiente de Pearson por meio das equações 2, 3 e 4,

$$r = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}} \quad (2)$$

onde:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad (3)$$

$$\bar{y} = \frac{\sum_{i=1}^n y_i}{n} \quad (4)$$

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados das análises químicas e físico-químicas estão nas Tabelas 1, 2 e 3 (fontes A, B e C respectivamente). Os parâmetros são expressos em miligrama por litro (mg/L). A condutividade elétrica é expressa em micro Siemens por centímetro ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ).

**Tabela 1. Resultados das análises para a Fonte A**

Estação	Alcalin	Ca	Cl	CE	F	Mg	pH	Na
inverno	20,3	33,4	12,5	50,5	0,08	15,2	7,1	3,0
Inverno	20,5	32,5	12,0	50,8	0,03	15,2	7,7	3,3
primavera	19,5	33,5	12,5	198,6	0,15	16,2	8,0	3,5
primavera	20,5	32,5	13,2	197,8	0,18	15,6	7,8	4,2
primavera	21,2	31,2	14,5	196,4	0,15	14,5	7,8	4,0
primavera	20,2	10,4	11,5	128,4	0,10	10,2	7,2	1,6
primavera	20,5	16,8	10,2	135,6	0,12	12,3	6,9	2,0
verão	20,0	22,3	10,5	252,5	0,10	10,2	7,2	3,5
verão	21,5	26,5	11,4	265,5	0,12	12,6	7,2	3,5
verão	22,5	25,4	11,5	268,4	0,10	12,4	7,5	3,6
verão	22,6	24,5	11,0	260,5	0,12	11,5	7,45	3,4
verão	20,5	23,5	11,5	263,5	0,15	10,8	7,5	3,5
outono	21,4	20,5	10,5	265,6	0,12	12,5	7,2	3,5
outono	21,2	20,6	10,2	265,3	0,12	12,4	7,4	3,6
outono	21,5	22,6	10,5	265,4	0,10	12,5	7,44	3,5

**Tabela 2. Resultados das análises para a Fonte B**

Estação	Alcalinos	Ca	Cl	CE	F	Mg	pH	Na
inverno	42,2	18,2	0,20	108,5	0,06	10,2	7,6	1,3
Inverno	42,5	17,6	0,22	106,4	0,05	9,8	7,2	1,0
primavera	20,2	16,4	11,2	134,2	0,14	9,2	6,5	1,0
primavera	20,5	16,2	11,2	135,6	0,15	9,9	6,8	1,5
primavera	21,2	16,5	10,5	132,5	0,15	9,9	6,8	1,2
primavera	20,5	15,5	10,0	129,5	0,10	9,9	6,6	1,5
primavera	20,2	15,2	10,0	130,2	0,10	9,5	6,8	1,5
verão	21,5	15,6	0,15	132,0	0,15	9,71	7,8	1,12
verão	20,5	14,6	0,18	135,4	0,21	9,5	7,8	1,05
verão	20,8	13,5	0,16	135,4	0,18	9,45	7,6	1,1
verão	18,6	12,5	0,14	130,5	0,22	8,65	7,8	0,95
verão	18,5	13,2	0,15	132,4	0,22	9,55	7,6	0,92
outono	18,4	13,5	0,18	130,5	0,24	8,65	7,8	1,1
outono	19,5	14,2	0,20	133,4	0,21	9,5	7,6	1,2
outono	19,5	14,5	0,20	131,6	0,25	9,8	7,2	1,16

**Tabela 3. Resultados das análises para a Fonte C**

Estação	Alcalinos	Ca	Cl	CE	F	Mg	pH	Na
inverno	21,4	33,4	2,5	145,5	1,3	1,5	7,6	32,6
Inverno	21,4	32,5	2,8	146,8	1,3	1,5	7,5	31,4
primavera	21,2	4,25	2,0	145,8	0,95	1,3	7,6	36,5
primavera	21,0	4,20	1,95	142,5	0,90	1,2	7,6	34,5
primavera	20,6	3,80	1,6	162,0	0,95	1,25	7,5	36,5
primavera	19,5	3,65	1,45	158,0	0,92	1,15	6,8	35,4
primavera	20,5	3,40	1,5	156,4	1,0	1,25	7,8	36,5
verão	20,2	3,80	2,0	156,5	0,86	1,89	6,8	28,6
verão	22,5	3,50	1,5	158,5	0,88	1,3	7,2	29,5
verão	21,5	3,80	1,85	155,6	0,98	1,5	6,8	30,2
verão	22,5	3,50	1,75	152,6	0,84	1,8	7,2	30,5
verão	21,4	3,60	1,7	149,5	0,90	1,5	6,8	25,8
outono	21,0	3,5	1,85	136,5	0,84	1,2	7,3	28,6
outono	21,0	3,4	1,75	125,6	0,87	1,25	7,4	30,2
outono	22,5	3,55	1,3	145,6	0,91	1,3	7,2	31,5

Nas tabelas 4 a 6, são apresentados os sumários estatísticos para as três fontes. Convém dizer que a Fonte A é classificada como sendo água mineral Fluoretada e Alcalino-Terrosa. As Fontes B e C são classificadas como água mineral Fluoretada apenas.

**Tabela 4. Sumário estatístico para a Fonte A**

Parâmetro	Médi	Máximo	Quartil	Mediana	Quartil	Mínimo	Desvio	CV
Alcalinos	22,92	22,6	21,4	20,5	20,3	19,5	0,89	3,84
Ca	25,8	33,5	31,2	24,5	20,6	10,4	6,72	26,03
Cl	11,56	14,5	12,0	11,5	10,5	10,2	1,22	10,52
CE	204,3	268,4	265,3	252,5	135,6	50,5	78,34	38,34
F	0,116	0,18	0,12	0,12	0,10	0,03	0,035	29,86
Mg	12,84	16,2	14,5	12,5	11,5	10,2	1,96	15,23
pH	7,426	8,0	7,5	7,44	7,2	6,9	0,30	4,08
Na	3,313	4,2	3,5	3,5	3,3	1,6	0,68	20,38

**Tabela 5. Sumário estatístico para a Fonte B**

Parâmetro	Médi	Máximo	Quartil	Mediana	Quartil	Mínimo	Desvio	CV
Alcalinos	22,97	42,5	20,8	20,5	19,5	18,4	7,92	34,49
Ca	15,14	18,2	16,2	15,2	13,5	12,5	1,64	10,88
Cl	3,59	11,2	10,0	0,2	0,16	0,14	5,01	138,67
CE	129,2	135,6	133,4	132,0	130,2	106,4	9,05	7,01
F	0,158	0,25	0,21	0,15	0,10	0,05	0,06	41,50
Mg	9,54	10,2	9,8	9,55	9,45	8,65	0,43	4,54
pH	7,293	7,8	7,6	7,6	6,8	6,5	0,49	6,76
Na	1,173	1,5	1,2	1,12	1,00	0,92	0,19	16,75

**Tabela 6. Sumário estatístico para a Fonte C**

Parâmetro	Médi	Máximo	Quartil	Mediana	Quartil	Mínimo	Desvio	CV
Alcalinos	21,21	22,5	21,4	21,2	20,6	19,5	0,85	4,01
Ca	7,59	33,4	3,8	3,65	3,5	3,4	10,30	135,71
Cl	1,83	2,8	1,95	1,75	1,5	1,3	0,39	21,58
CE	149,1	162,0	156,4	149,5	145,5	125,6	9,61	6,44
F	0,96	1,3	0,95	0,91	0,87	0,84	0,14	15,20
Mg	1,392	1,89	1,5	1,3	1,25	1,15	0,22	15,82
pH	7,273	7,8	7,5	7,3	6,8	6,8	0,34	4,68
Na	31,88	36,5	34,5	31,4	29,5	25,8	3,33	10,46

As Tabelas 7 e 8 apresentam alguns valores de desvio ( $\sigma$ ) e esperança (E) em função do número de amostras (n) para dois intervalos de confiança (IC): 90 e 95%. Foram selecionadas 5 e 10 amostras de forma aleatória, de um total de 15 amostras, cujos resultados foram apresentados anteriormente. O coeficiente de variação (desvio sobre a média ou CV) destes agrupamentos, bem como a média, foram analisados para verificar o efeito do aumento do número de amostras de 5 para 15 sobre a representatividade (precisão e acurácia).

Ao se observar os resultados das tabelas 7 e 8, é possível ver que o coeficiente de variação resultou no mesmo valor para as fontes A, B e C quando foram colhidas 5 amostras de forma aleatória. O coeficiente de variação também resultou no mesmo valor para as fontes A, B e C quando foram agrupadas 10 amostras de forma aleatória. Por outro lado, observa-se que para cada um dos três agrupamentos feitos para cada fonte, a esperança ou média dos parâmetros resultou em um valor bem diferente (com apenas 5, logo pode ocorrer um significativo enviesamento, o que pode tornar a classificação incorreta da fonte). Ainda, o CV da fonte A, por exemplo, aumentou drasticamente para o parâmetro alcalinos: de 3,84% para mais de 100% com apenas 10 ou 5 amostras (com IC de 90 e quase 200% com IC de 95%). Isto significa uma imprecisão enorme, ou seja: que a cada 95 vezes de 100 que analisássemos a

água da fonte poderíamos classificá-la de forma errônea. A norma, portanto, precisa levar em consideração a variabilidade destes parâmetros e do processo amostral e analítico e possível enviesamento no momento de classificá-la. A imprecisão dos alcalinos, por exemplo, com menos de 15 amostras, seria inadmissível para fins de consumo, tendo em vista o público em geral, bem como a legislação vigente para fins de classificação.

**Tabela 7. Variabilidade para a Fontes A, B e C com grupos de 5 e 10 amostras (IC=90%).**

Fonte	n	Alcalinos			CE			Fluoreto		
		E	$\sigma$	CV	E	$\sigma$	CV	E	$\sigma$	CV
A	5	20,40	27,73	135,93	138,82	188,70	135,93	0,118	0,16	135,93
A	5	20,28	27,57	135,93	210,08	285,56	135,93	0,108	0,15	135,93
A	5	21,44	29,14	135,93	264,06	358,94	135,93	0,122	0,17	135,93
B	5	29,32	39,86	135,93	123,44	167,79	135,93	0,110	0,15	135,93
B	5	20,70	28,14	135,93	132,50	180,11	135,93	0,148	0,20	135,93
B	5	18,90	25,69	135,93	131,68	178,99	135,93	0,228	0,31	135,93
C	5	21,12	28,71	135,93	148,52	201,88	135,93	1,080	1,47	135,93
C	5	20,84	28,33	135,93	157,00	213,41	135,93	0,928	1,26	135,93
C	5	21,68	29,47	135,93	141,96	192,97	135,93	0,872	1,19	135,93
A	10	20,67	39,74	192,24	174,45	335,36	192,24	0,113	0,22	192,24
A	10	20,92	40,22	192,24	201,44	387,24	192,24	0,120	0,23	192,24
A	10	21,19	40,73	192,24	237,07	455,73	192,24	0,115	0,22	192,24
B	10	25,01	48,08	192,24	127,97	246,00	192,24	0,129	0,25	192,24
B	10	24,11	46,35	192,24	127,56	245,22	192,24	0,169	0,32	192,24
B	10	19,80	38,06	192,24	132,09	253,92	192,24	0,188	0,36	192,24
C	10	20,98	40,33	192,24	152,76	293,66	192,24	1,00	1,92	192,24
C	10	21,40	41,14	192,24	145,24	279,20	192,24	0,976	1,88	192,24
C	10	21,12	40,60	192,24	149,91	288,18	192,24	0,898	1,73	192,24

**Tabela 8. Variabilidade para a Fontes A, B e C com grupos de 5 e 10 amostras (IC=95%).**

Fonte	n	Alcalinos			CE			Fluoreto		
		E	$\sigma$	CV (%)	E	$\sigma$	CV (%)	E	$\sigma$	CV (%)
A	5	20,40	23,27	114,09	138,82	158,37	114,09	0,118	0,13	114,09
A	5	20,28	23,14	114,09	210,08	239,67	114,09	0,108	0,12	114,09
A	5	21,44	24,46	114,09	264,06	301,25	114,09	0,122	0,14	114,09
B	5	29,32	33,45	114,09	123,44	140,83	114,09	0,110	0,13	114,09
B	5	20,70	23,62	114,09	132,50	151,16	114,09	0,148	0,17	114,09
B	5	18,90	21,56	114,09	131,68	150,23	114,09	0,228	0,26	114,09
C	5	21,12	24,09	114,09	148,52	169,44	114,09	1,080	1,23	114,09
C	5	20,84	23,78	114,09	157,00	179,11	114,09	0,928	1,06	114,09
C	5	21,68	24,73	114,09	141,96	161,96	114,09	0,872	0,99	114,09
A	10	20,67	33,35	161,34	174,45	281,46	161,34	0,113	0,18	161,34
A	10	20,92	33,75	161,34	201,44	325,00	161,34	0,120	0,19	161,34
A	10	21,19	34,19	161,34	237,07	382,49	161,34	0,115	0,19	161,34
B	10	25,01	40,35	161,34	127,97	206,47	161,34	0,129	0,21	161,34
B	10	24,11	38,90	161,34	127,56	205,81	161,34	0,169	0,27	161,34
B	10	19,80	31,95	161,34	132,09	213,11	161,34	0,188	0,30	161,34
C	10	20,98	33,85	161,34	152,76	246,46	161,34	1,00	1,61	161,34
C	10	21,40	34,53	161,34	145,24	234,33	161,34	0,976	1,57	161,34
C	10	21,12	34,08	161,34	149,91	241,87	161,34	0,898	1,45	161,34

As Tabelas 9, 10 e 11 contêm as matrizes de correlação. Para a fonte A, apenas os elementos Cálcio e Magnésio apresentaram alto grau de correlação. Para a fonte B, os seguintes pares apresentaram alto grau de correlação: alcalinos e cálcio, alcalinos e condutividade elétrica, cálcio e flúor, e cloreto e pH. Para a fonte C, os seguintes pares apresentaram alto grau de correlação: cálcio e cloreto, cálcio e flúor, e cloreto e flúor.

Tabela 9. Matriz correlação para a Fonte A

	Alcalinos	Ca	Cl	CE	F	Mg	pH	Na
Alcalinos	1,0000	-0,1075	-0,1992	0,5137	-0,0447	-0,2526	-0,0808	0,2730
Ca	-0,1075	1,0000	0,6819	-0,2360	0,0682	<b>0,8405</b>	0,6394	0,6696
Cl	-0,1992	0,6819	1,0000	-0,3493	0,3018	0,6536	0,6416	0,3602
CE	0,5137	-0,2360	-0,3496	1,0000	0,4920	-0,4537	0,0719	0,4766
F	-0,0447	0,0682	0,3018	0,4920	1,0000	0,0782	0,3266	0,3595
Mg	-0,2527	<b>0,8405</b>	0,6536	-0,4537	0,0782	1,0000	0,5861	0,3925
pH	-0,0808	0,6394	0,6416	0,0719	0,3266	0,5861	1,0000	0,6203
Na	0,2730	0,6696	0,3602	0,4766	0,3595	0,3925	0,6203	1,0000

Tabela 10. Matriz correlação para a Fonte B

	Alcalinos	Ca	Cl	CE	F	Mg	pH	Na
Alcalinos	1,0000	<b>0,7370</b>	-0,2234	<b>-0,9598</b>	-0,6931	0,4951	0,0436	-0,0044
Ca	<b>0,7370</b>	1,0000	0,3701	-0,6279	<b>-0,8481</b>	0,7020	-0,4871	0,3550
Cl	-0,2234	0,3701	1,0000	0,2628	-0,4463	0,2047	<b>-0,9166</b>	0,6174
CE	<b>-0,9598</b>	-0,6279	0,2628	1,0000	0,6290	-0,3729	-0,0913	0,0233
F	-0,6931	<b>-0,8481</b>	-0,4463	0,6290	1,0000	-0,5259	0,5058	-0,3903
Mg	0,4951	0,7020	0,2047	-0,3729	-0,5259	1,0000	-0,3303	0,4654
pH	0,0436	-0,4871	<b>-0,9166</b>	-0,0913	0,5058	-0,3303	1,0000	-0,5396
Na	-0,0044	0,3550	0,6174	0,0233	-0,3903	0,4654	-0,5396	1,0000

Tabela 11. Matriz correlação para a C

	Alcalinos	Ca	Cl	CE	F	Mg	pH	Na
Alcalinos	1,0000	0,0844	-0,0173	-0,1204	0,0029	0,2254	0,0653	-0,3848
Ca	0,0844	1,0000	<b>0,8437</b>	-0,1258	<b>0,9477</b>	0,1969	0,3336	0,0249
Cl	-0,0173	<b>0,8437</b>	1,0000	-0,2504	<b>0,7572</b>	0,3581	0,2745	-0,0781
CE	-0,1204	-0,1258	-0,2504	1,0000	0,0115	0,2356	-0,2865	0,2405
F	0,0029	<b>0,9477</b>	<b>0,7572</b>	0,0115	1,0000	0,0800	0,3918	0,2135
Mg	0,2254	0,1969	0,3581	0,2356	0,0800	1,0000	-0,3830	-0,4838
pH	0,0653	0,3336	0,2745	-0,2865	0,3918	-0,3830	1,0000	0,5983
Na	-0,3848	0,0249	-0,0781	0,2405	0,2135	-0,4838	0,5983	1,0000

Era esperado que a condutividade elétrica apresentasse alto grau de correlação para as três fontes, mas isto não ocorreu. Espera-se que o cálcio e o magnésio também tivessem alto grau de correlação para as três fontes, mas isso ocorreu somente para a Fonte A. Apenas a Fonte A é alcalino terrosa, o que significa que apresenta os elementos cálcio e magnésio em quantidades expressivas.

As fontes A, B e C são fluoretadas, porém na Fonte A, o elemento flúor apresentou pequenos índices de correlação com os outros parâmetros. Era esperado que cada uma das fontes apresentasse seus parâmetros com diferentes graus de correlação, porque trata-se de poços diferentes. No entanto, esperava-se que os elementos classificadores da água mineral possuíssem um grau elevado de correlação com os outros elementos. Isto novamente pode indicar um número insuficiente de amostras ainda frente a precisão necessária para classificar a fonte.

Convém salientar que o elemento flúor é um elemento extremamente importante para se determinar a classificação mínima de cada fonte de água mineral.

#### 4. CONCLUSÕES

O número de amostras influenciou significativamente na média e desvio padrão da população, conforme já esperado. A forma (protocolo) e as análises químicas podem ter influenciado bastante, contribuindo para uma elevação das incertezas associadas, em especial, quando são coletadas um número de amostras menor do que 15. Quando as

populações com menor número de amostras mostram média muito diferente comparada com a de maior número de amostras (ex. 5 versus 15), significa que houve um enviesamento. Por conseguinte, não se poderia classificar a fonte com base na população menor. Ainda, desconsiderar a variabilidade temporal, não explicitando que deva haver uma distribuição ao longo das estações climáticas, pode gerar este enviesamento e uma elevada imprecisão. A classificação depende da precisão e acurácia da amostragem (ambas são o que denominamos representatividade). Definir de antemão um número arbitrário mínimo de amostras, sem conhecer a variabilidade intrínseca do parâmetro com respeito a fonte pode levar a um erro de classificação.

## 5. AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Departamento de Engenharia de Minas da Universidade Federal do Rio Grande do Sul por ter me propiciado as condições de realizar este trabalho.

## 6. REFERÊNCIAS

Departamento Nacional de Produção Mineral – DNPM. Portaria do Diretor Geral do DNPM n°117, de 17 de julho de 1972. Estabelece instruções sobre os estudos in loco de fontes de águas minerais ou potáveis de mesa como condição indispensável à aprovação do relatório final de pesquisa. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 24 jul. 1972.

Departamento Nacional de Produção Mineral – DNPM. Portaria do Diretor Geral do DNMP n° 222, de 1997. Dispõe sobre as Especificações Técnicas para o Aproveitamento das Águas Minerais e Potáveis de Mesa. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 8 ago. 1997.

Departamento Nacional de Produção Mineral – DNPM. Portaria do Diretor Geral do DNMP n° 374 , de 2009. Dispõe sobre as Especificações Técnicas para o Aproveitamento de água mineral, termal, gasosa, potável de mesa. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 1 out. 2009.

Martins MEG. **Coefficiente de correlação amostral**. Revista de Ciência Elementar 2014, 2(02):0069.

Montgomery DC, Runger GC. Applied Statistics and Probability for Engineers. New Jersey: Wile Hoboken, 2003.

SM22 - Standard Methods for Examination of Water and Wastewater. 22a ed. Washington: American Public Health Association; 2012.

USEPA. Quality Criteria for Water. EPA-440/5-86-001, Office of Water Regulations.1986.

Vasconcelos FM, Tundisi JG, Tundisi, TM. Avaliação da qualidade da Água – Base tecnológica para a gestão Ambiental. Belo Horizonte: SMEA, 2009.