



## IV-061 - TENDÊNCIAS TEMPORAIS DO ARSÊNIO NOS CURSOS D'ÁGUA DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO DAS VELHAS - MG

**Cristiano Christofaro<sup>(1)</sup>**

Biólogo - UFMG. Mestre e Doutorando em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos (DESA/UFMG).

**Mônica M. Diniz Leão**

Engenheira Química. Doutora em Engenharia Ambiental (INSA – França), Professora Associada, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (DESA), Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG).

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Rua Penafiel, 126/201 - Anchieta - Belo Horizonte - MG - CEP: 30310-420 - Brasil - Tel: (31) 2555-7409 - e-mail: christofaro@gmail.com

### RESUMO

O Arsênio é um metalóide com ampla distribuição na natureza, podendo ser encontrado nos ambientes naturais em formas de elevada toxicidade. Monitoramentos realizados na Bacia do Rio das Velhas – MG demonstram a ocorrência desse metal em todas as estações de amostragem distribuídas ao longo de seu curso d'água principal e afluentes. Assim, o presente estudo objetiva avaliar as tendências temporais da concentração de Arsênio nos cursos d'água da bacia do Rio das Velhas, considerando os dados das vinte e nove estações de monitoramento obtidos de 1998 a 2007. As análises incluíram a verificação da sazonalidade, autocorrelação e testes de tendência temporal não-paramétricos de Mann-Kendall e Mann-Kendall Sazonal. Oito estações de amostragem apresentaram sazonalidade, com as maiores concentrações verificadas no período chuvoso. A autocorrelação foi praticamente inexistente, o que pode estar associado à baixa frequência amostral verificada no programa de monitoramento (três a seis meses). Apenas sete estações apresentaram tendência negativa significativa, indicando uma redução na concentração de Arsênio ao longo do período estudado. Os resultados demonstraram que os estudos de tendência temporal apresentam grande relevância para a gestão da poluição dos recursos hídricos a partir de dados de monitoramento, fornecendo subsídios para medidas preventivas e corretivas diferenciadas entre as estações de amostragem e períodos do ano, podendo ainda ser utilizado na avaliação da efetividade dessas medidas.

**PALAVRAS-CHAVE:** Monitoramento, Qualidade da Água, Poluição Hídrica, Arsênio, Metais, Rio das Velhas.

### INTRODUÇÃO

Estudos e monitoramentos da qualidade da água de longo prazo consistem em abordagens eficientes para um melhor conhecimento da hidrogeoquímica e poluição de cursos d'água. No entanto, esses estudos geram uma grande quantidade de dados distribuídos ao longo do tempo, cujas análises devem se valer de técnicas específicas de análise (Helsel & Hirsch 2002; Shumway & Stoffer, 2006). A estimativa da tendência temporal de um determinado conjunto de dados ambientais é importante tanto para a comunidade científica quanto para os órgãos de controle ambiental, uma vez que essa informação pode embasar atuações preventivas e corretivas.

A bacia do rio das Velhas, localizada na região central do Estado de Minas Gerais, compreende uma área de 29.173 Km<sup>2</sup>, onde estão localizados 51 municípios que abrigam uma população de aproximadamente 4,8 milhões de habitantes. Nos últimos anos, os cursos de água desta bacia vêm sendo monitorados no âmbito do Projeto “Águas de Minas”. Com uma rede atual de 29 estações de amostragem, esse monitoramento indica a presença de poluentes relacionados tanto a fontes pontuais de poluição, representadas pelos esgotos sanitários, atividades de mineração e efluentes industriais, quanto a fontes difusas, representadas pela drenagem pluvial da área urbana e rural e por rejeitos de mineração (IGAM, 2008).

Dentre os diversos poluentes detectados na bacia do Rio das Velhas, merece destaque o Arsênio. Esse metalóide pode ser encontrado em variadas formas inorgânicas e orgânicas. Apresenta ampla distribuição na natureza, podendo estar associado a metais como Cobre, Níquel e Ferro, ou ainda se apresentar na forma de Sulfeto ou Óxido de Arsênico (WHO, 1981). O mais importante complexo comercial, Óxido de Arsênio (III),



é produzido como um subproduto da fundição de minérios de Cobre e Chumbo. O Arsênio também está associado à mineração de Ouro e Chumbo (Newman & Unger, 2002). Os compostos de Arsênio são utilizados principalmente na agricultura e na silvicultura como pesticidas e herbicidas (WHO, 1981). A toxicidade do Arsênio depende do estado químico verificado na sua exposição aos receptores. Enquanto o Arsênio metálico e o sulfeto de Arsênio são praticamente inertes, compostos metilados, resultantes de atividades biológicas, apresentam elevada toxicidade. Além da conhecida toxicidade, o Arsênio é ainda considerado um elemento cancerígeno (Newman & Unger, 2002).

No presente estudo, serão avaliadas as tendências temporais da concentração de Arsênio nos cursos d'água da bacia do Rio das Velhas, considerando os dados obtidos de 1998 a 2007 em cada uma das vinte e nove estações de monitoramento.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### Área de Estudo

A bacia do rio das Velhas está localizada na região central do Estado de Minas Gerais, entre as latitudes 17° 15'S e 20° 25'S e longitudes 43° 25'W e 44° 50'W (Figura 1). Apresenta uma forma alongada na direção norte-sul e corresponde à Unidade de Planejamento e Gestão de Recursos Hídricos SF5 (São Francisco 5). O rio das Velhas tem sua nascente principal na cachoeira das Andorinhas, Município de Ouro Preto, numa altitude de aproximadamente 1.500 m. Toda a bacia compreende uma área oficial de 29.173 Km<sup>2</sup>, onde estão localizados 51 municípios que abrigam uma população de aproximadamente 4,8 milhões de habitantes (destes, aproximadamente 89% residem em distritos e municípios integralmente inseridos na bacia). O rio das Velhas encontra-se com o rio São Francisco em Barra do Guaicuí, Distrito de Várzea da Palma, numa altitude de 478m (IGAM 2008).

Desde 1997, a bacia hidrográfica do Rio das Velhas vem sendo monitorada no âmbito do programa “Águas de Minas” (IGAM, 2008). Nesse programa, 29 (vinte e nove) estações de amostragem são utilizadas para o monitoramento do Arsênio na bacia do Rio das Velhas (Figura 1), com frequência de amostragem trimestral ou semestral. Para a análise de tendência executada no presente estudo foram utilizados os dados do Arsênio coletados de 1998 a 2007 nas 29 estações de amostragem localizadas ao longo do rio das Velhas e afluentes.

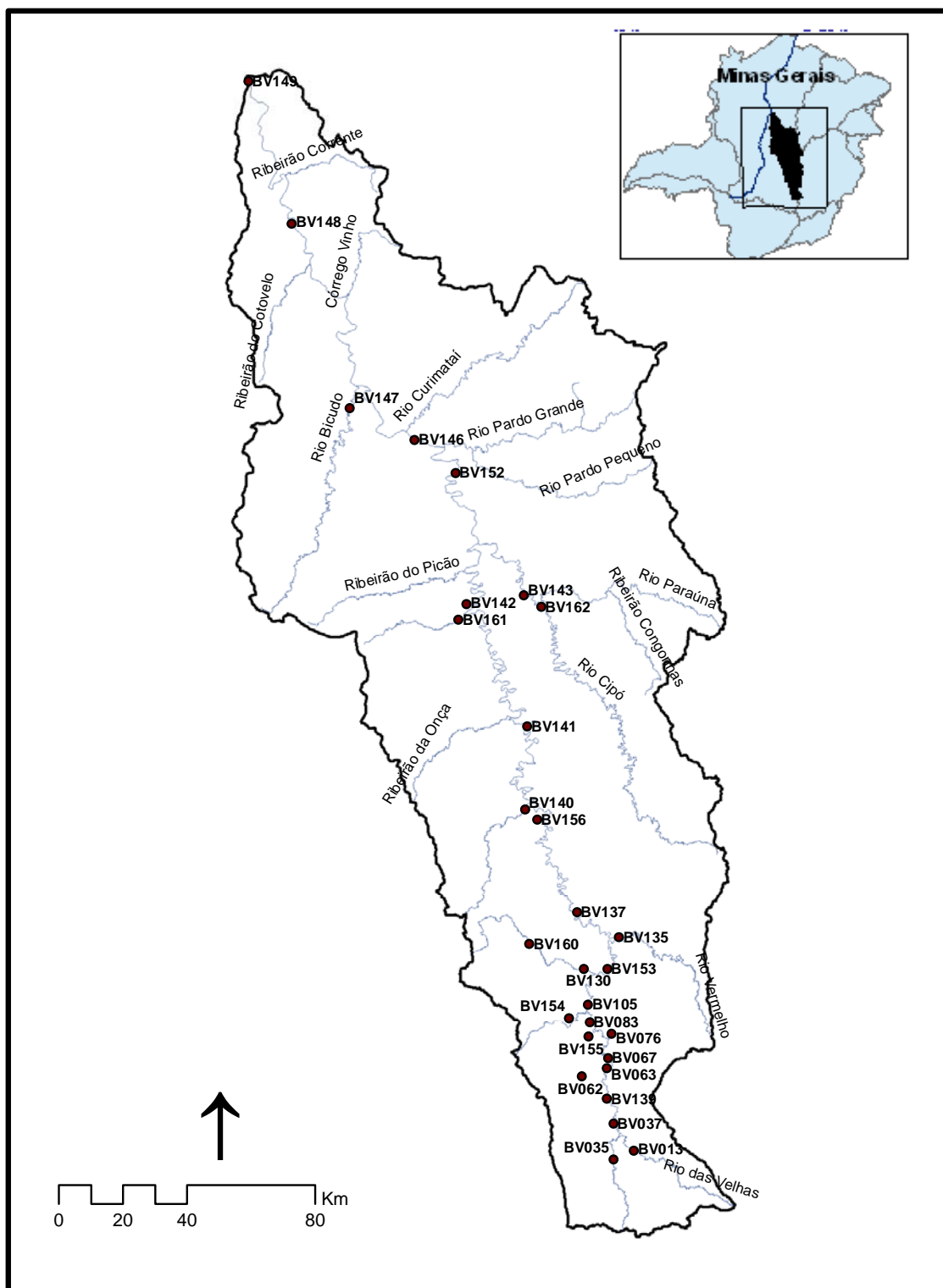


Figura 1: Localização em Minas Gerais e disposição das estações de amostragem do Arsênio na bacia hidrográfica do Rio das Velhas – MG, no âmbito do programa “Água de Minas”. Elaborado a partir dos dados disponíveis em [www.igam.mg.gov.br](http://www.igam.mg.gov.br) e IGAM (2008).



## Análise

Uma série temporal pode ser definida como um conjunto de informações arranjadas em ordem cronológica (Hipel & McLeod, 1994). Assim, pode-se concluir que a ordem de ocorrência das observações é crucial para a análise de séries temporais. Baseado nessa premissa, diversas técnicas e métodos de análise de séries temporais foram desenvolvidas e aplicadas (Hipel & McLeod, 1994; Helsel & Hitch, 2002; Berthouex & Brown, 2002). No presente estudo, a análise das séries temporais percorrerá os seguintes passos: análise exploratória dos dados por período do ano, teste de Kruskal-Wallis para verificar diferenças significativas entre as estações do ano, verificação da independência da série temporal por meio do teste de autocorrelação serial e testes de verificação das tendências.

Após a confecção de *boxplots*, considerando as estações de amostragem dos afluentes e curso d'água principal, os dados foram plotados por trimestre ou semestre, de acordo com a frequência de coleta adotada na respectiva estação de amostragem. Assim, para fins das análises subseqüentes, cada semestre ou trimestre de coleta passou a ser considerado uma estação do ano. De acordo com (Helsel & Hirsch, 2002) a utilização de *boxplots* consiste no método gráfico mais adequado para representação da sazonalidade, principalmente nos casos em que se verifica um padrão único de tendência em todas as estações do ano.

A seguir, o teste de Kruskal-Wallis (KW) foi utilizado para a verificação de diferenças significativas entre os trimestres, ou semestres, em que foram realizadas as coletas. Uma vez verificada diferença significativa entre os períodos do ano, considerou-se que a série de dados apresenta sazonalidade. A sazonalidade consiste em uma fonte potencialmente elevada de variação nas séries de dados de qualidade da água. Assim, seus efeitos devem ser compensados ou "removidos" de forma a permitir uma melhor caracterização das tendências temporais. Caso contrário, os testes estatísticos subseqüentes podem apresentar pouco poder de detecção das tendências eventualmente existentes na série analisada (Helsel & Hirsch, 2002).

Antes da execução dos testes de tendência temporal, as séries temporais foram testadas em relação à ocorrência de autocorrelação por meio da Função de Auto-Correlação (FAC) (Hipel & McLeod, 1994; Berthouex & Brown, 2002). A função de autocorrelação mede o grau de correlação de uma variável, em um dado instante, consigo mesma em um instante de tempo posterior. A verificação da autocorrelação é um pré-requisito de muitos testes de tendência a fim de se evitar a falsa detecção de tendências (Hipel & McLeod, 1994).

A verificação das tendências temporais foi feita a partir do teste de tendências de Mann-Kendall (MK) ou teste sazonal de tendências de Mann-Kendall (SMK), de acordo com a ocorrência de sazonalidade. Tais testes, não paramétricos, são adequados para utilização nos casos em que são verificadas tendências monotônicas e também naqueles em que não são feitas correções de variáveis exógenas, como a vazão, que influenciam na variação da série temporal. Por serem robustos, lidarem bem com falhas nas séries de dados e com dados abaixo do limite de detecção, o MK e o SMK são bastante utilizados em estudos ambientais para verificação de tendências monotônicas (Helsel & Hitch, 2002).

Nos casos em que em que o valor de 'p' do teste KW para sazonalidade não foi considerado significativo ( $p > 0,05$ ), verificou-se a ocorrência de tendência temporal por meio do teste Mann-Kendall (MK). Esse teste não-paramétrico, criado na década de 1945, tem como idéia principal a determinação do sinal das diferenças pareadas entre as amostragens consecutivas de uma série temporal, sendo esse sinal correspondente à tendência (negativa ou positiva) da série de dados (Hess *et al.* 2001).

Nos casos em que foram verificados valores significativos de p no teste KW ( $p \leq 0,05$ ), utilizou-se o teste Sazonal de Mann-Kendall (SMK) para verificar a existência de tendência nas séries temporais em cada estação de amostragem, no período analisado. O SMK consiste em uma variação do teste MK no qual a estatística *Tau* de Kendall é calculada considerando-se a existência de sazonalidade na série de dados. Todos os testes relativos à análise de tendências temporais foram executados no programa R (v. 2.8.1) (R Development Core Team, 2008), juntamente com o pacote "Kendall" (McLeod, 2005).

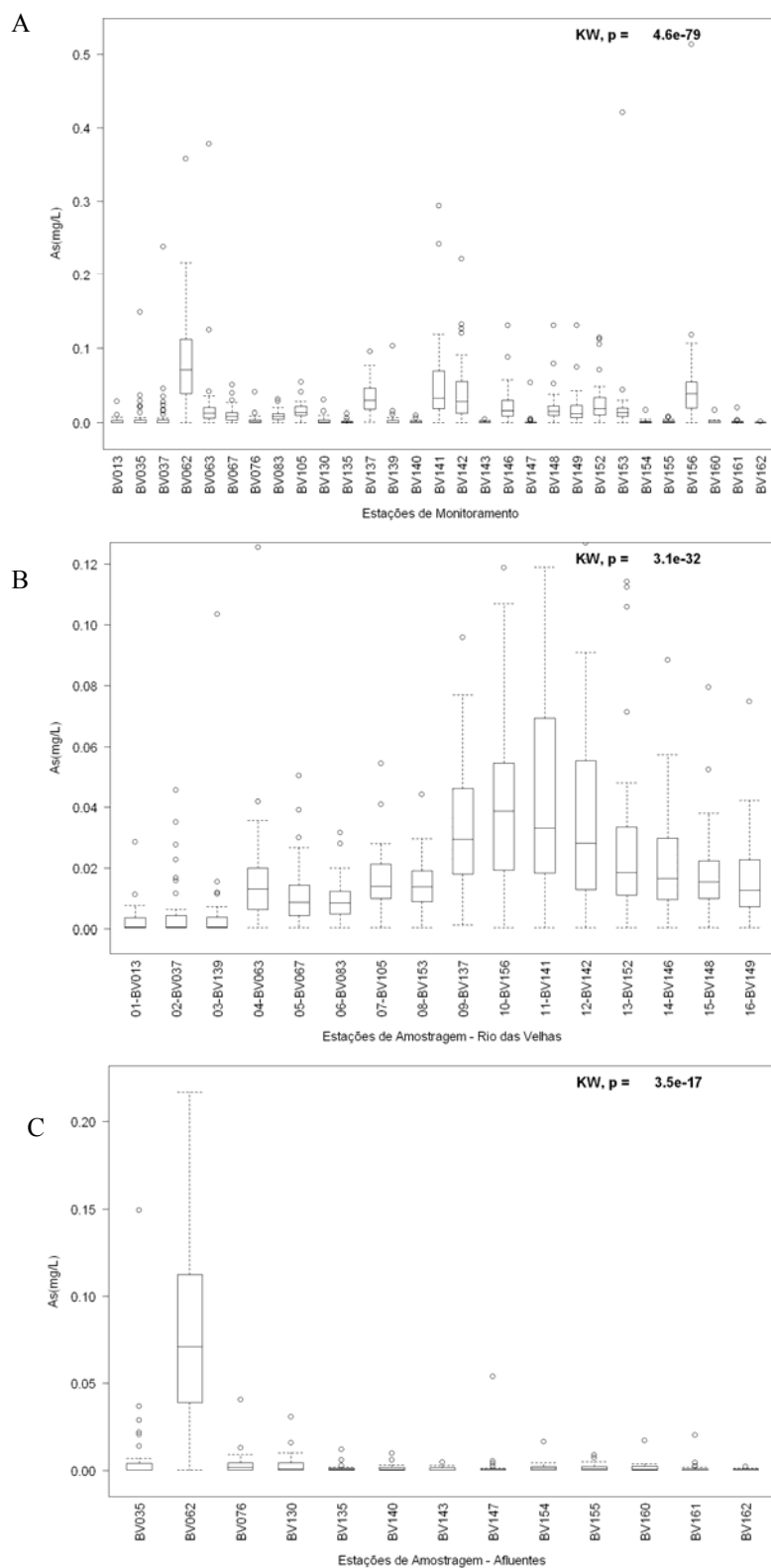


## RESULTADOS E DISCUSSÃO

As concentrações medianas, o primeiro e o terceiro percentil e os *outliers* mensurados em cada estação de amostragem de Arsênio podem ser visualizados na Figura 2. O teste Kruskal-Wallis demonstrou que as concentrações de Arsênio obtidas nas diferentes estações de amostragem apresentam diferença significativa entre si. Todas as estações apresentaram *outliers*, com maior frequência nas estações BV035 e BV037, ambas sob influência do Rio Itabirito. A maior ocorrência de *outliers* nesses pontos pode indicar ocorrência de atividades com duração limitada e frequência irregular, e que sua influência estaria restrita à área de influência do Rio Itabirito.

No curso d'água principal, verifica-se que as concentrações de Arsênio apresentam um aumento praticamente constante da estação localizada mais à montante (BV013) até o trecho situado entre as estações BV137 e BV142, onde foram verificadas as maiores concentrações desse metal. A partir desse ponto verifica-se uma redução na concentração de Arsênio, porém insuficiente para igualar às condições verificadas no trecho inicial do rio (Figura 2B). O teste de Kruskal-Wallis indicou diferença significativa entre as medianas das concentrações verificadas nas estações de amostragem situadas ao longo do curso d'água principal.

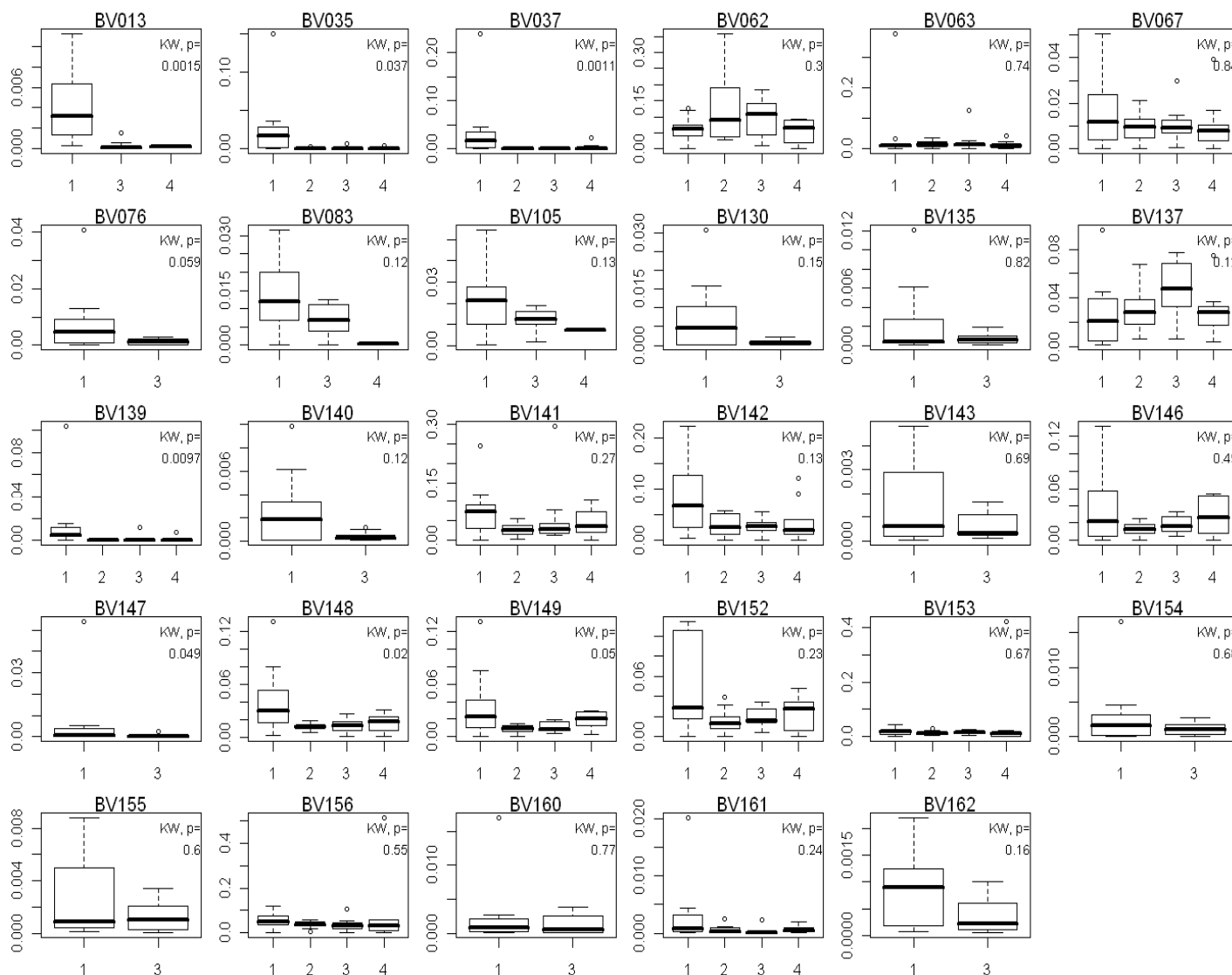
Nos afluentes, as maiores concentrações medianas e máximas de Arsênio são verificadas na estação BV062, correspondente ao afluente denominado Ribeirão Água Suja. Esse ponto também apresentou as maiores concentrações medianas de toda a bacia. Nos demais afluentes as concentrações foram relativamente menores do que aquelas verificadas no curso d'água principal (Figura 2C). As medianas das concentrações dos afluentes apresentaram diferença significativa entre si, de acordo com a comparação realizada pelo teste de Kruskal-Wallis. A análise visual indica que a diferença detectada deve-se às medianas obtidas para a estação BV062.



**Figura 2: Boxplot com as concentrações de Arsênio verificadas nas estações de amostragem da bacia hidrográfica do Rio das Velhas de 1998 a 2007. A – Todas as estações de amostragem. B – Curso d'água principal ordenado de montante para jusante, sem a influência dos *outliers* na escala. C – Afluentes, sem influência dos *outliers* na escala.**



A figura 3 apresenta *boxplots* das concentrações de Arsênio em cada um dos trimestres/semestres em que as coletas foram executadas, bem como os resultados do teste Kruskal-Wallis para verificação da sazonalidade. Os gráficos que apresentam dois trimestres indicam coleta semestral. A ocorrência de três trimestres em três estações de amostragem deve-se ao aumento da frequência de coleta para essas estações específicas iniciado no último trimestre de 2007.



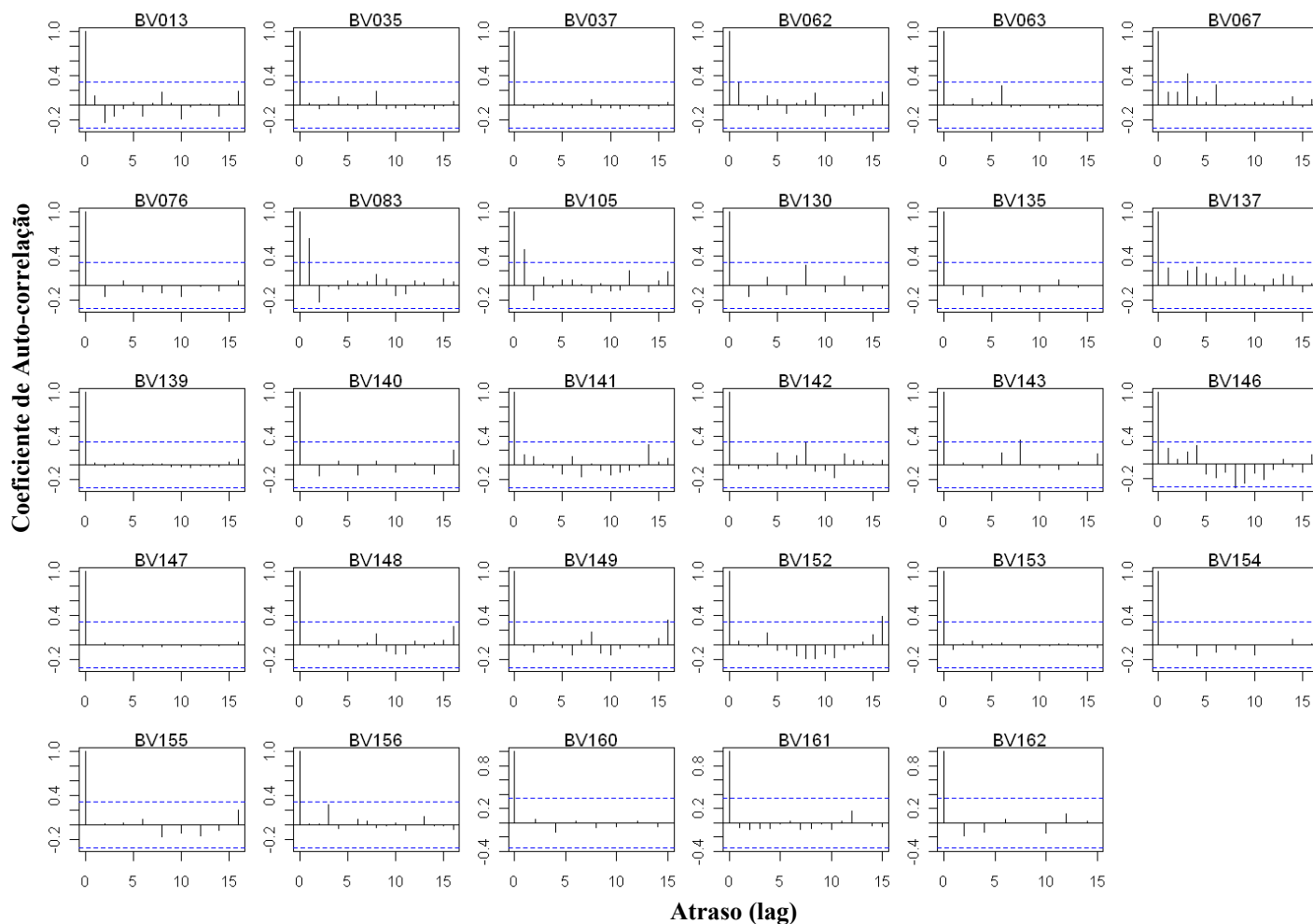
**Figura 3: Boxplots e teste Kruskal-Wallis das concentrações de Arsênio por trimestre/semestre nas estações de amostragem da bacia hidrográfica do Rio das Velhas. Valores de p abaixo de 0,05 indicam diferença significativa entre as concentrações verificadas por período considerado.**

Os resultados do teste de Kruskal-Wallis indicaram a ocorrência de sazonalidade em sete estações de amostragem: BV013, BV035, BV037, BV139, BV147, BV148, BV149. Com exceção das estações BV035 e BV147, todas se encontram no curso d'água principal. Percebe-se ainda que as quatro primeiras estações de amostragem citadas correspondem exatamente às quatro estações mais a montante da bacia, enquanto que as demais correspondem às três estações mais a jusante. Assim, a sazonalidade para o Arsênio foi verificada apenas nas estações de amostragem mais próximas à nascente e à foz do Rio das Velhas.

Em todos os casos que foi verificada sazonalidade significativa, as maiores concentrações são verificadas no primeiro trimestre/semestre (Figura 29). Uma vez que nesse período verifica-se a maior abundância de chuva na bacia, o aumento na concentração pode estar relacionado à predominância da lixiviação do solo em relação à diluição causada pela chuva, ou seja, pode estar ligada à ocorrência de poluição difusa.



De uma maneira geral o coeficiente de autocorrelação não alcançou em valores significativos para o Arsênio (Figura 4).

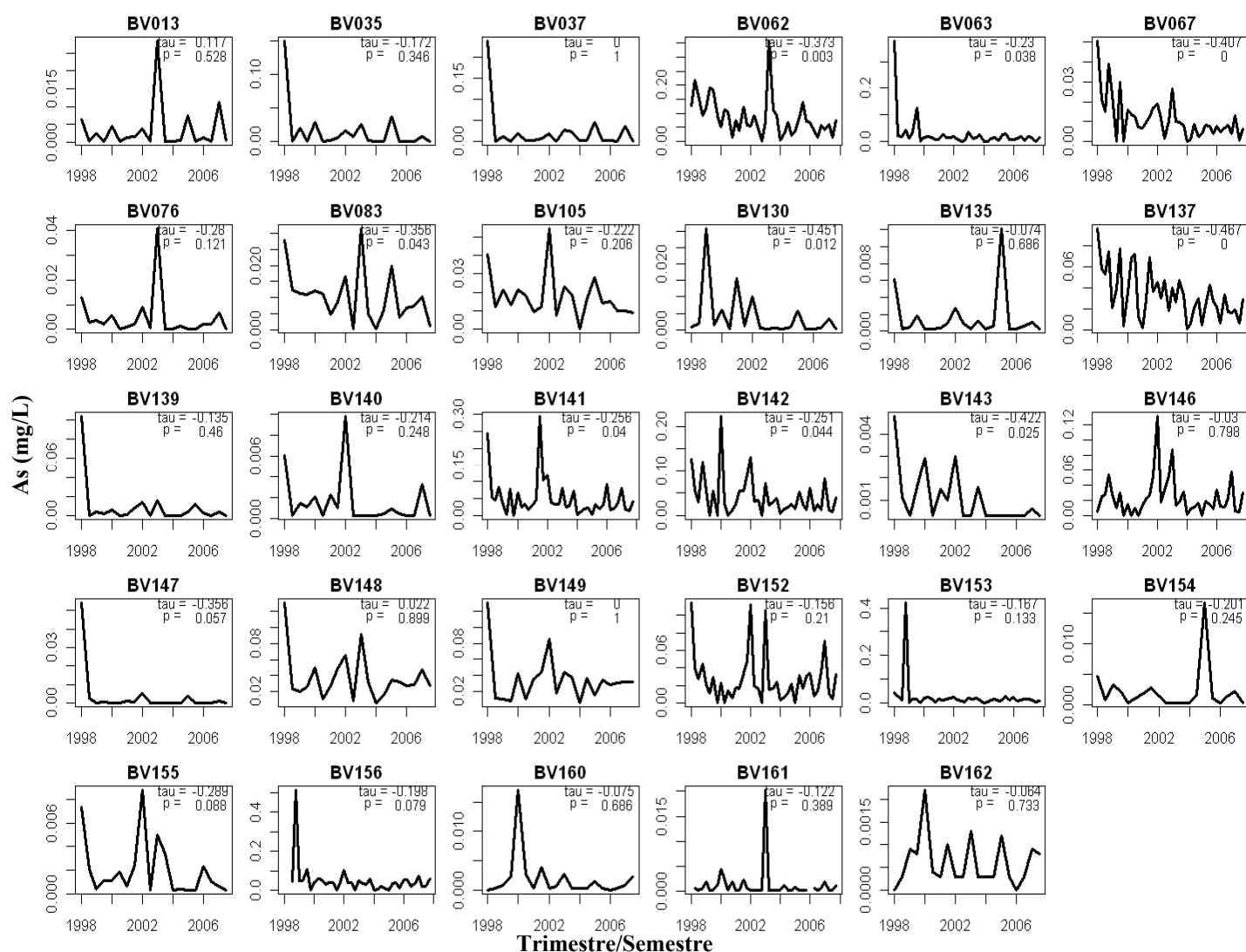


**Figura 4: Coeficientes da Função de Auto-Correlação (FAC) do Arsênio, considerando coletas trimestrais ou semestrais, nas estações de amostragem da bacia hidrográfica do Rio das Velhas. As linhas tracejadas indicam valores estatisticamente significativos.**

Conforme figura 4, verifica-se que praticamente não houve ocorrência de autocorrelação nas séries avaliadas. O longo lapso temporal entre as amostragens, de trimestral a semestral, pode explicar a ausência de autocorrelação verificada em todas as amostras (Berthouex & Brown, 2002). Nesse contexto, a ausência de autocorrelação indica que os dados podem ainda comportar um aumento na frequência de coleta sem resultar em dados correlacionados entre si, o que poderia agregar novas informações aos resultados.

A figura 5 apresenta as tendências temporais do Arsênio nas séries de dados, bem como os resultados dos testes MK ou SMK, realizados em cada um dos 29 pontos de amostragem.





**Figura 5: Tendências temporais do Arsênio de 1998 a 2007 e resultado do teste de Mann-Kendall e Sazonal de Mann-Kendall nas estações de amostragem das águas superficiais da bacia hidrográfica do Rio das Velhas.**

Os resultados indicam que nove estações de amostragem apresentaram tendência negativa ( $p \leq 0,05$ ) no período analisado. Três dessas estações estão localizadas em afluentes: BV062 (Ribeirão Água Suja), BV130 (Ribeirão da Mata) e BV143 (Rio Paraúna). As outras seis estações de amostragem estão distribuídas no trecho alto e médio do curso d'água principal: BV063, BV067, BV083, BV137, BV141 e BV142. Destaca-se que quatro das cinco maiores concentrações mensuradas na bacia (BV062, BV137, BV141 e BV142) (Figura 2) estão entre aquelas que apresentaram tendência negativa.

As demais estações de amostragem não apresentaram tendências temporais para o Arsênio de acordo com os critérios utilizados. Por fim, deve-se destacar que nenhuma das estações de amostragem com tendência significativa apresentou sazonalidade (Figuras 3 e 5). Esse fato indica que a redução na concentração desse metal pode estar ocorrendo em todas as estações do ano. De acordo com (Helsel & Hirsch, 2002) resultados negativos para a rejeição da hipótese nula nesses testes não provam a ausência de tendência. Nesses casos, pode-se concluir que as evidências disponíveis não são suficientes para concluir que existe uma tendência.

Os testes MK e SMK apresentam como desvantagem o fato de serem aplicados apenas a dados univariados, não sendo aplicáveis à avaliação de múltiplas fontes simultâneas de variação. Nessa situação recomenda-se a utilização de análises de regressão multivariadas. No caso específico do teste SMK, outra desvantagem inclui o fato de que o resultado final consiste em uma média dos valores verificados em cada estação do ano. Assim,



fortes tendências contrárias nas diversas estações do ano podem se anular, gerando uma falsa ausência de tendência no resultado final do teste (Helsel & Hirsch, 2002).

As vantagens desse teste incluem todas aquelas associadas a testes não-paramétricos, tais como: imunidade a transformações nos dados, robustez, bom desempenho no caso de falhas nas séries de dados, *outliers* e nos casos de dados abaixo do limite de detecção (Helsel & Hirsch, 2002). Além disso, a flexibilidade de incorporar dados com diferentes distribuições de probabilidade faz com que os testes MK e SMK sejam vantajosos em relação a testes baseados em regressão linear, que exigem que os resíduos apresentem distribuição normal (Helsel & Frans, 2006).

## CONCLUSÕES

Os testes Mann-Kendall e Mann-Kendall Sazonal, com 95% de confiança, demonstram que, entre 1997 e 2006, as concentrações de Arsênio tiveram tendência de redução em pelo menos nove estações de amostragem monitoradas.

Apenas sete estações de monitoramento apresentaram comportamento sazonal, nenhuma delas apresentando tendência temporal significativa. Desse modo, as medidas de controle não devem se restringir a épocas específicas do ano.

A ausência de autocorrelação nas séries analisadas, apesar de desejável para as análises de tendências temporais, pode indicar que um aumento na frequência de amostragem pode vir a melhorar a caracterização do Arsênio ao longo do tempo.

Os resultados do estudo demonstram o potencial de utilização de análises de tendências como ferramenta de auxílio na gestão da qualidade das águas em bacias hidrográficas. Assim, além de poderem embasar a adoção de medidas preventivas e/ou corretivas diferenciadas entre as estações de amostragem e períodos do ano, essas análises também podem permitir a avaliação da eficiência de medidas de controle adotadas. No entanto, deve-se atentar às limitações associadas aos testes utilizados, incluindo sua restrição à caracterização de tendências monotônicas e, no caso do teste sazonal, a possibilidade de interferência dos resultados obtidos em cada estação do ano no valor final do teste (Helsel & Hirsch, 2002).

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BERTHOUEX, P.M. & BROWN, L.C., Statistics for environmental engineers, second edition 2nd ed. CRC. 2002.
2. HESS, A. IYER, H., MALMB, W. Linear trend analysis: a comparison of methods. Atmospheric Environment 35. 5211–5222. 2001.
3. HELSEL, D.R. & FRANS, L.M., *Regional Kendall test for trend*. 2006. Disponibilizado em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es051650b?prevSearch=helsel&searchHistoryKey=> [Acesso Dezembro 12, 2008]
4. HELSEL, D.R. & HIRSCH, R.M., *Statistical methods in water resources*. Pap/Dsk. Elsevier Science Pub Co. 2002.
5. HIPEL, K.W. & MCLEOD, A.I., Time series modelling of water resources and environmental systems. Elsevier Science Pub Co. 1994.
6. INSTITUTO MINEIRO DE GESTÃO DAS ÁGUAS - IGAM Monitoramento das águas Superficiais na Bacia do Rio das Velhas 1998-2007. Belo Horizonte: IGAM, 161 p., 2008.
7. MCLEOD, A., Kendall: Kendall Rank Correlation and Mann-Kendall Trend Test. 2005. Em: <http://www.stats.uwo.ca/faculty/aim> [Acesso Dezembro 12, 2008].
8. NEWMAN, M.C. & UNGER, M.A., Fundamentals of ecotoxicology, second edition 2nd ed. CRC. 2002.
9. R DEVELOPMENT CORE TEAM, R: a language and environment for statistical computing. Vienna, Austria. 2008. Disponibilizado em: <http://www.R-project.org>.
10. SHUMWAY, R.H. & STOFFER, D.S., Time series analysis and its applications: with R examples 2nd ed. Springer. 2006.
11. WORLD HEALTH ORGANIZATION - WHO. Arsenic. Environmental Health Criteria 18. International Programme on Chemical Safety – IPCS. Geneva: WHO, 1981.