IV-122 - VARIAÇÃO TEMPORAL DO NÍQUEL NOS CURSOS D'ÁGUA DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO DAS VELHAS, MG

Cristiano Christofaro[(1)]
Biólogo - UFMG. Doutor em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos (DESA/UFMG). Professor Adjunto DEF/FCA/Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri - UFVJM.
Mônica M. Diniz Leão
Engenheira Química - UFMG. Doutora em Engenharia de Anti-Poluição (INSA-FR). Professora Associada do DESA/EE-UFMG.

Endereço[(1)]**:** Rodovia MGT 367 - Km 583, nº 5000 - Alto da Jacuba – Diamantina/MG – CEP 39100-000 - Telefone:+55(38) 3532-1200 email: cristiano.christofaro@ufvjm.edu.br

RESUMO

O Níquel é um elemento essencial amplamente difundido na água, solo e biosfera, apresentando toxicidade em concentrações elevadas. 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 Níquel 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 do Níquel 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, Níquel, Metais, Rio das Velhas.

INTRODUÇÃO

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^2, 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, destaca-se o Níquel. Esse metal é amplamente difundido no solo, água, ar e na biosfera. Sua circulação pelos compartimentos ambientais é realizada por processos químicos, físicos e biológicos. Além das atividades de mineração e processamento, as fontes antrópicas do Níquel estão associadas aos produtos que apresentam esse metal, incluindo: aço inoxidável, componentes de veículos, ferramentas, equipamentos elétricos, produção de moedas, produção de

baterias (Ni-Cd) dentre vários outros (WHO, 1991; Newman & Unger, 2002). Sua introdução na hidrosfera ocorre principalmente por deposição da atmosfera, erosão e lixiviação e por descargas industriais e urbanas. Em concentrações elevadas é tóxico e carcinogênico (Newman & Unger, 2002). Seus efeitos à biota aquática incluem a inibição do crescimento de microorganismos e a letalidade a invertebrados e peixes (WHO, 1991).

No presente estudo, serão avaliadas as tendências temporais da concentração de Níquel 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^2, 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 de diversos metais, incluindo o Níquel, 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 Níquel coletados de 1998 a 2007 nas 29 estações de amostragem localizadas ao longo do rio das Velhas e afluentes.

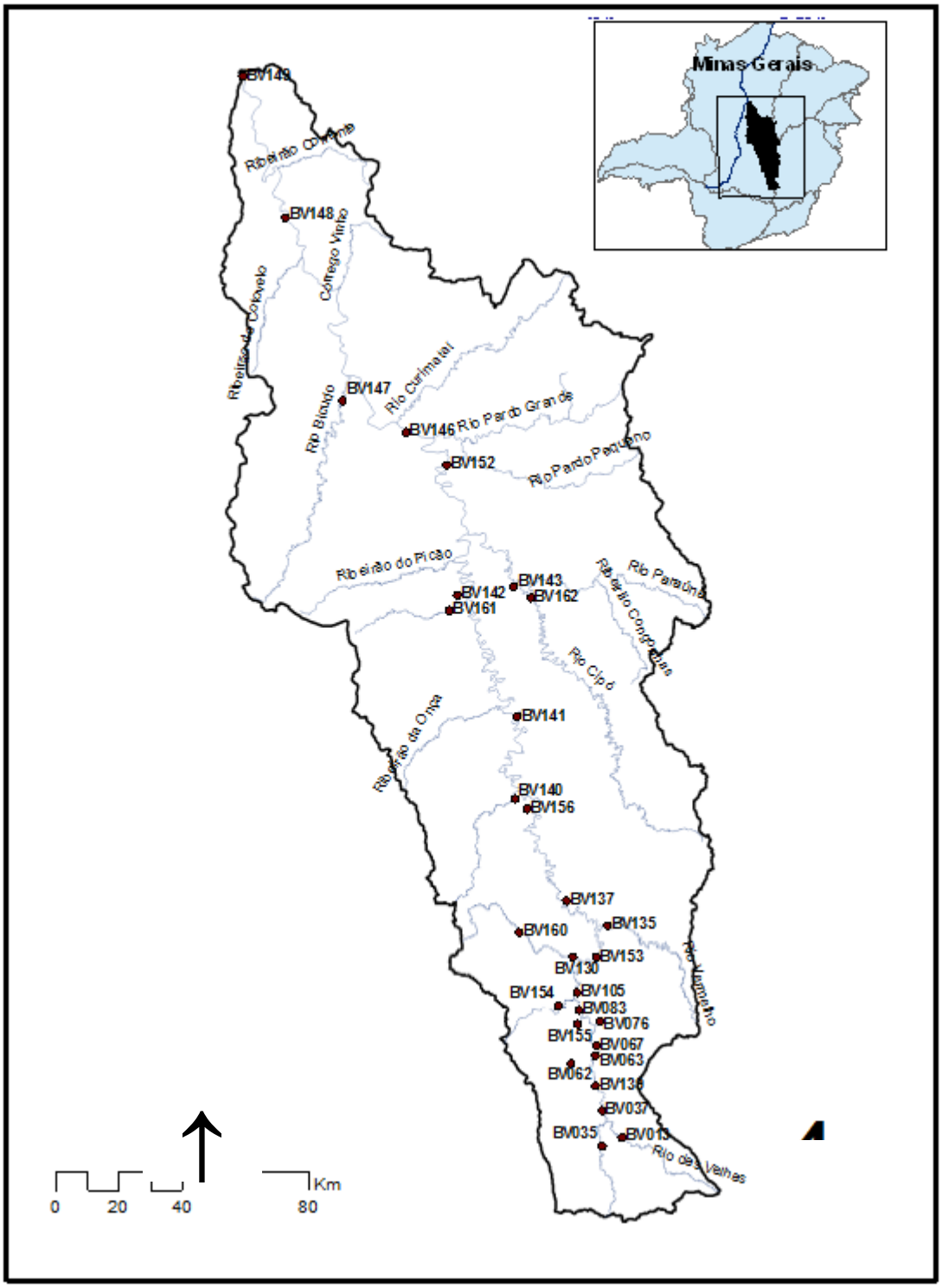


Figura 1: Localização em Minas Gerais e disposição das estações de amostragem do Níquel na bacia hidrográfica do Rio das Velhas – MG, no âmbito do programa "Água de Minas". Elaborado a partir dos dados disponíveis em www.igam.mg.gov.br e IGAM (2008).

Análises estatísticas

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 Kruskall-Wallis para verificar diferenças significativas entre as estações do ano e testes de verificação das tendências.

Os dados foram plotados em *boxplo*ts por trimestre ou semestre, de acordo com a frequência de coleta adotada na respectiva estação de amostragem. Assim, para fins das análises subsequentes, cada semestre ou trimestre passou a ser considerado como uma estação do ano. A seguir, o teste de Kruskall-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 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. 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 ideia 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).

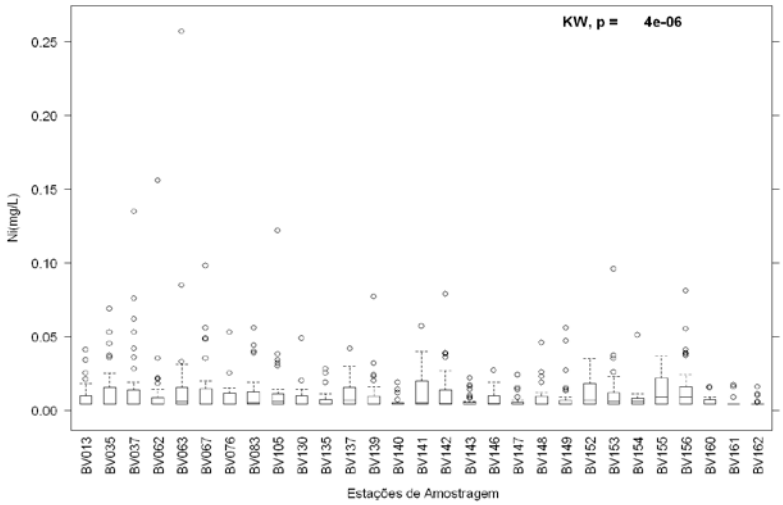
Nos casos em que foram verificados valores significativos de p no teste KW ($p \leq 0,05$), utilizou-se o teste Sazonal de Mann-Kendall (SMK) para verificar a existência de tendência nas séries temporais em cada estação de amostragem, no período analisado. O SMK consiste em uma variação do teste MK no 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. 2.15.1) (R Development Core Team, 2012), juntamente com o pacote "Kendall" (McLeod, 2012).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

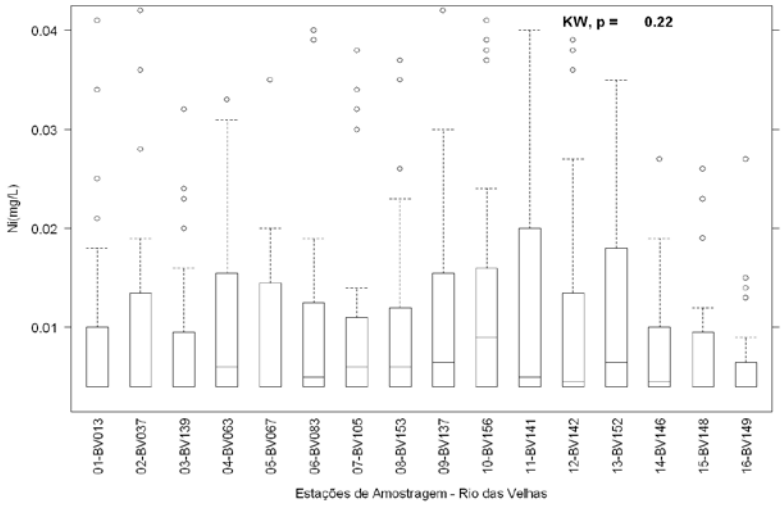
As concentrações medianas, o primeiro e o terceiro percentil e os *outliers* mensurados em cada estação de monitoramento de Níquel podem ser visualizados na Figura 2. O teste Kruskal-Wallis demonstrou que as medianas das concentrações nas diferentes estações de monitoramento apresentam diferenças significativas entre si. Todas as estações apresentaram *outliers*, com destaque para as estações BV143 - Rio Paraúna e BV037 – Rio Itabirito com, respectivamente, sete e seis ocorrências de *outliers*. A presença excessiva de *outliers* nesses dois pontos pode indicar ocorrência de atividades com duração limitada e frequência irregular que causaram o aumento na concentração de Níquel por períodos relativamente curtos, ou a ocorrência de erros no processo de mensuração. Amostragens mais frequentes nesses pontos podem ser necessárias para uma melhor caracterização da contaminação por esse metal.

No curso d'água principal, verifica-se que as concentrações de Níquel não apresentaram diferença significativa entre si ($p = 0,22$) (Figura 2B). Assim, verifica-se que as concentrações desse metal apresentam pouca variação ao longo do Rio das Velhas. Já nos afluentes verificou-se diferença significativa entre as estações de monitoramento ($p = 0,0021$) (Figura 2C). As maiores concentrações medianas de Níquel foram mensuradas nas estações BV154 – Ribeirão do Onça e BV155 – Ribeirão Arrudas. Ambos afluentes recebem grandes cargas de efluentes líquidos provenientes da capital do estado e de sua região metropolitana. Porém, as elevadas concentrações verificadas nesses afluentes não foram suficientes para interferir significativamente nas concentrações do curso d'água principal imediatamente a jusante, uma vez que as estações BV083 e BV105 não apresentaram valores diferentes das demais.

A



B



C

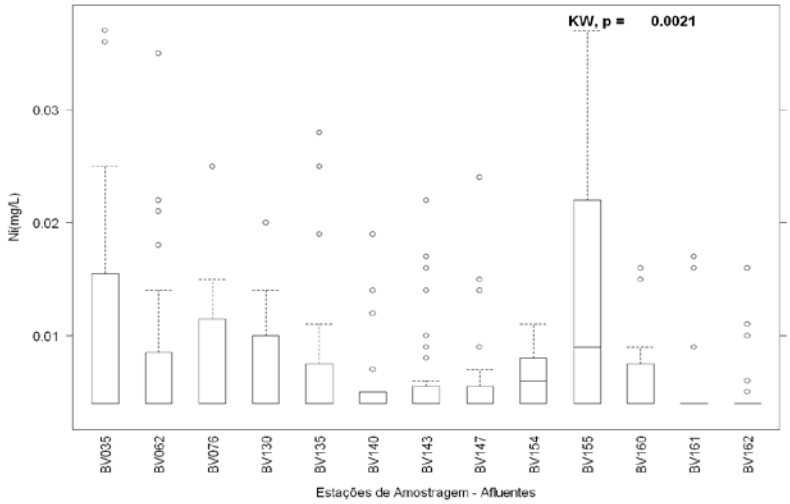


Figura 2: *Boxplots* com as concentrações de Níquel verificadas nas estações de amostragem da bacia hidrográfica do Rio das Velhas de 1998 a 2007. A – Todas as estações de amostragem. B – Curso d'água principal ordenado de montante para jusante, sem a influência dos *outlier*s na escala. C – Afluentes,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

A Figura 3 apresenta *boxplots* das concentrações de Níquel 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 períodos indicam coleta semestral. A ocorrência de três trimestres em duas estações de monitoramento deve-se ao aumento da frequência de coleta para essas estações específicas iniciado no último trimestre de 2007.

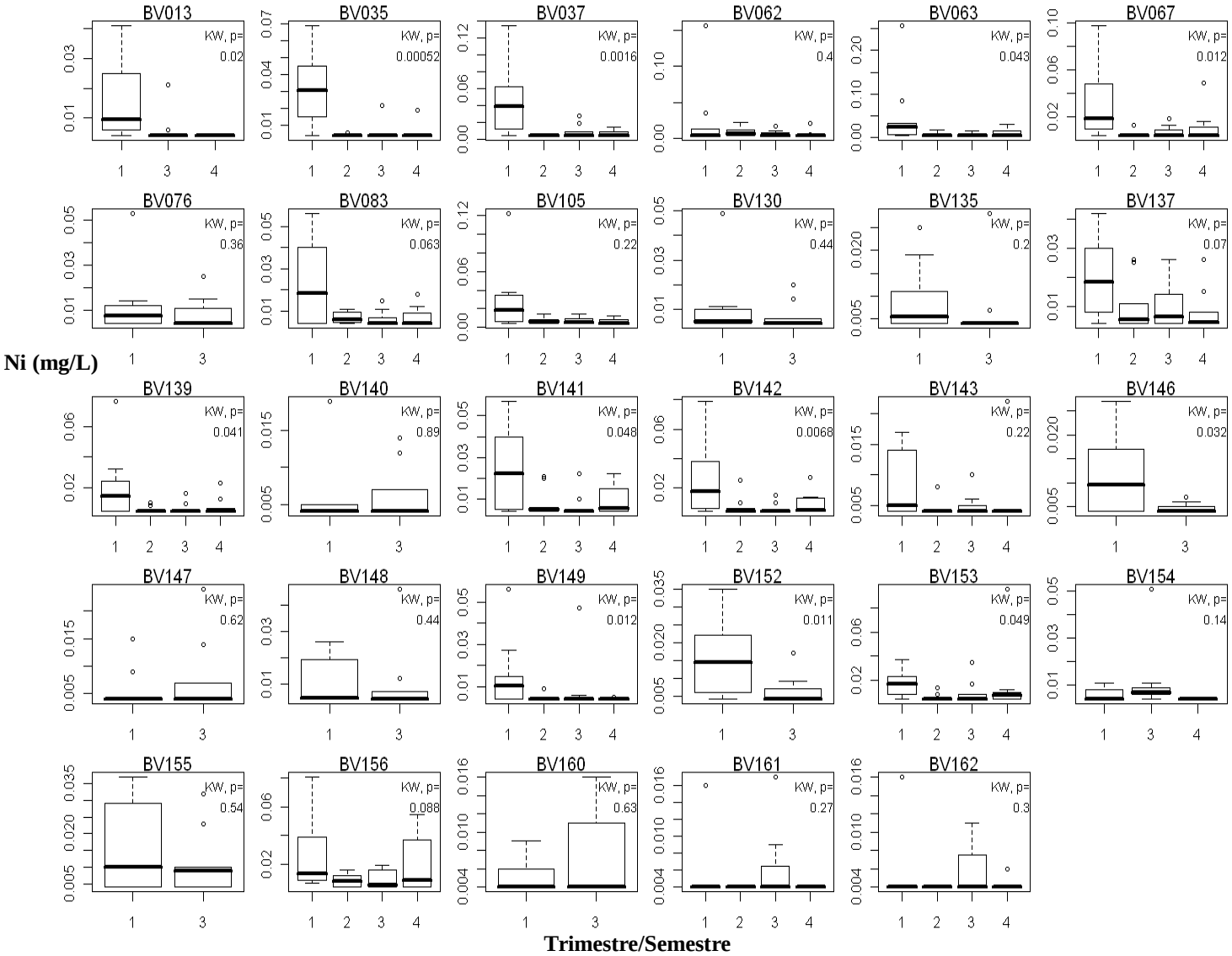


Figura 3: *Boxplots* e teste Kruskall-Wallis das concentrações de Níquel por trimestre/semestre nas estações de amostragem da bacia hidrográfica do Rio das Velhas. Valores de p abaixo de 0,05 indicam diferença significativa entre as concentrações verificadas por período considerado.

Os resultados do teste de Kruskal-Wallis indicaram a ocorrência de sazonalidade em doze estações de monitoramento: BV013, BV035 - Rio Itabirito, BV037, BV063, BV067, BV139, BV141, BV142, BV146, BV149, BV152 e BV153. Apenas a estação BV035 – Rio Itabirito está localizada em um afluente. As outras onze estações se encontram distribuídas ao longo do Rio das Velhas.

Em todos os casos que foi verificada sazonalidade significativa, as maiores concentrações são verificadas no primeiro trimestre/semestre (Figura 3). 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.

A figura 4 apresenta as tendências temporais do Níquel nas séries de dados, bem como os resultados dos testes MK ou SMK, realizados em cada um dos 29 pontos de amostragem.

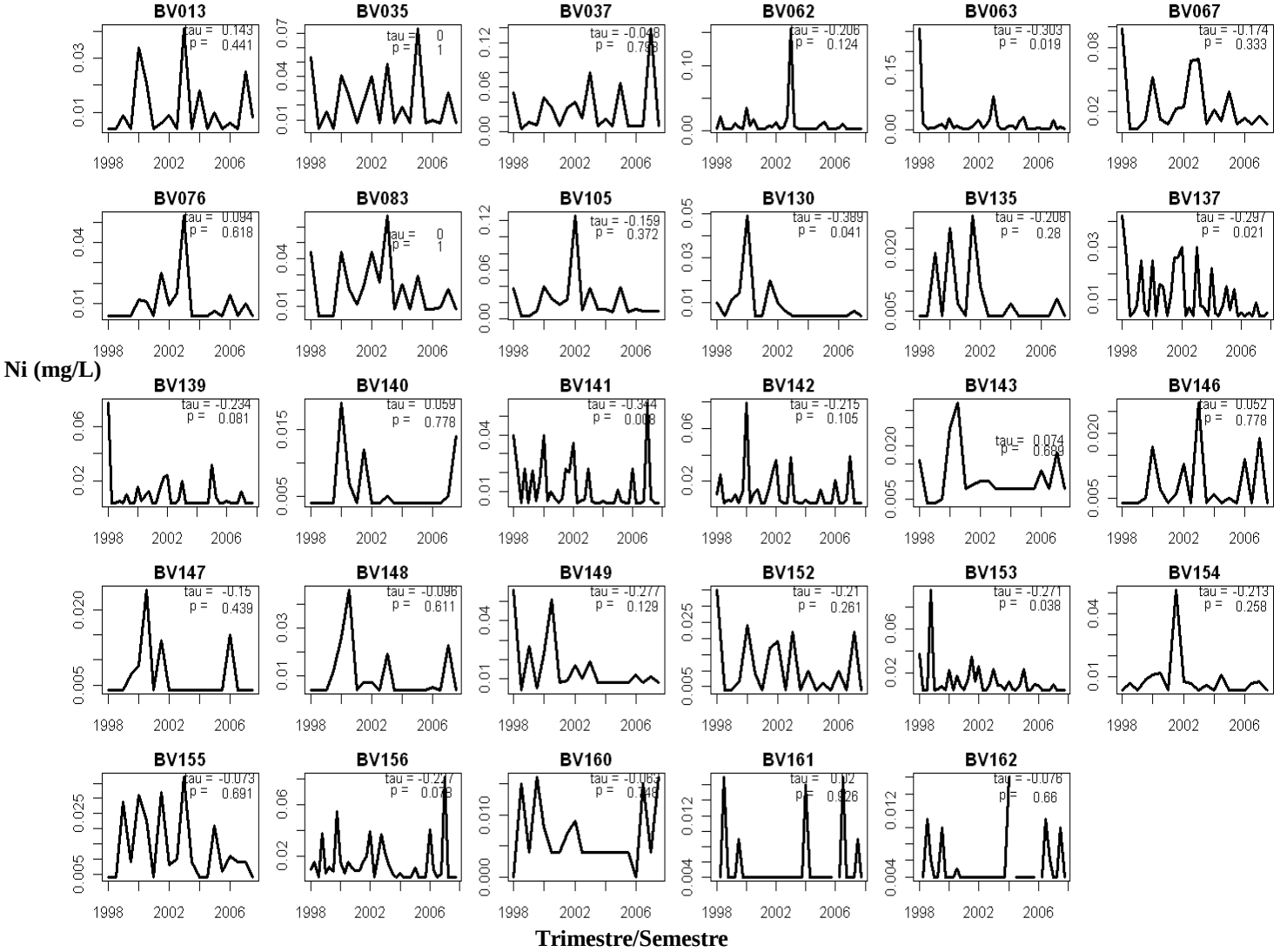


Figura 4: Tendências temporais do Níquel de 1998 a 2007 e resultado do teste de Mann-Kendall e Sazonal de Mann-Kendall nas estações de amostragem das águas superficiais da bacia hidrográfica do Rio das Velhas.

Os resultados indicam que cinco estações de monitoramento apresentaram tendência negativa significativa ($p \leq 0,05$) no período analisado. Apenas uma está localizada em um afluente: BV130 – Ribeirão da Mata. As outras quatro estações de monitoramento estão distribuídas ao longo dos trechos alto e médio do Rio das Velhas: BV063, BV137, BV141 e BV153. As demais estações de monitoramento não apresentaram tendências temporais para o Níquel de acordo com o critério utilizado. Dentre as estações que apresentaram tendência significativa, três apresentaram sazonalidade (BV063, BV141 e BV153). Esse fato indica que a redução na concentração desse metal ao longo do tempo pode estar associada à redução da influência de fontes difusas.

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 1998 e 2007, as concentrações de Níquel tiveram tendência de redução em pelo menos cinco estações de amostragem monitoradas.

Apenas doze estações de monitoramento apresentaram comportamento sazonal, três delas apresentando tendência temporal significativa. Desse modo, as medidas de controle para a Níquel na bacia do Rio das Velhas não devem se restringir a épocas específicas do ano.

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. 2012. Em: http://www.stats.uwo.ca/faculty/aim [Acesso Dezembro 10, 2012].
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. 2012. 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. Nickel. Environmental Health Criteria 108. International Programme on Chemical Safety – IPCS. Geneva: WHO, 1991.