

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS
UNIFAL-MG

PÓRTYA PISCITELLI CAVALCANTI

CONCENTRAÇÃO DE METAIS EM UM CÓRREGO URBANO NO
MUNICÍPIO DE ALFENAS-MG: CARACTERIZAÇÃO E MODELAGEM
BAYESIANA

Alfenas - MG

2013

PÓRTYA PISCITELLI CAVALCANTI

CONCENTRAÇÃO DE METAIS EM UM CÓRREGO URBANO NO
MUNICÍPIO DE ALFENAS-MG: CARACTERIZAÇÃO E MODELAGEM
BAYESIANA

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ecologia e Tecnologia Ambiental pela Universidade Federal de Alfenas. Área de concentração: Ecologia e Tecnologia Ambiental.

Orientador: Luiz Alberto Beijo.

Co-orientador: Sandro Barbosa.

Alfenas - MG

2013

Cavalcanti, Pórtya Piscitelli.

Concentração de metais em um córrego urbano no município de Alfenas-MG: caracterização e modelagem bayesiana / Pórtya Piscitelli Cavalcanti. - 2013.

62 f. -

Orientador: Luiz Alberto Beijo.

Dissertação (Mestrado em Ecologia e Tecnologia Ambiental) - Universidade Federal de Alfenas, Alfenas, MG, 2013.

Bibliografia.

1. Metais. 2. Poluição Ambiental. 3. Recursos Hídricos. 4. Modelos Lineares. I. Beijo, Luiz Alberto. II. Título.

CDD: 577



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
Universidade Federal de Alfenas / UNIFAL-MG
Programa de Pós-graduação – Ecologia e Tecnologia Ambiental

Rua Gabriel Monteiro da Silva, 714. Alfenas - MG CEP 37130-000
Fone: (35) 3299-1419 (Coordenação) / (35) 3299-1392 (Secretaria)
www.unifal-mg.edu.br/ppgecoambiental/



PÓRTYA PISCITELLI CAVALCANTI

“CONCENTRAÇÃO DE METAIS EM UM CÓRREGO URBANO NO MUNICÍPIO DE ALFENAS-MG: CARACTERIZAÇÃO E MODELAGEM BAYESIANA”

A Banca examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ecologia e Tecnologia Ambiental pela Universidade Federal de Alfenas. Área de Pesquisa: Tecnologia Ambiental.

Aprovado em: 27 / 02 / 2013

Prof. Dr. Luiz Alberto Beijo

Instituição: UNIFAL-MG

Assinatura: _____

Prof. Dr. Claudio Antonio de Andrade Lima

Instituição: UNIFAL-MG

Assinatura: _____

Prof. Dr. Joel Augusto Muniz

Instituição: UFLA

Assinatura: _____

Dedico à minha família, ao Antonio e aos meus
amigos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por permitir que tudo isso fosse possível.

A meus pais por todo apoio, dedicação, por sempre acreditarem em mim e por me mostrarem o verdadeiro significado da vida.

Aos meus irmãos pela atenção e carinho em todos as ocasiões, vocês são essenciais.

Ao meu namorado Antonio por estar sempre ao meu lado me ensinando que ser feliz é mais fácil do que eu imaginava.

Aos meus amigos pelos momentos de descontração, que tornaram essa fase mais leve.

Ao meu orientador e aos professores que me guiaram e me ajudaram a traçar esse caminho com segurança.

À CAPES pela bolsa de estudos concedida.

Enfim, a todos que fizeram e fazem parte da minha vida, muito obrigada!

Resumo

O lançamento de efluentes domésticos e industriais, tratados ou não, diretamente em corpos d'água é uma das principais causas de depreciação da qualidade das águas. A inserção de contaminantes como metais traço, por fontes pontuais e difusas de poluição, pode alterar enormemente os ciclos biogeoquímicos naturais dos mesmos, pode apresentar toxicidade para os organismos vivos e causar danos à biota e à saúde humana. Desta forma, é essencial monitorar amostras ambientais poluídas por metais através de modelos precisos e eficazes. Este trabalho teve por objetivo caracterizar e estabelecer modelos bayesianos para a qualidade da água e do sedimento de diferentes pontos de um afluente do Reservatório de Furnas, em Alfenas-MG, que está sujeito a despejos de esgoto doméstico e industrial. Foram coletadas amostras mensais de água e sedimento de cinco pontos do córrego estudado no período de Outubro de 2010 a Julho de 2011. Os metais traço chumbo, cádmio e zinco foram quantificados e foram ajustados modelos de regressão linear simples bayesianos para o cádmio da água e do sedimento. O córrego encontra-se com concentrações de metais e parâmetros físico-químicos em desacordo com a Resolução CONAMA 357/2005, Classe II. As concentrações de chumbo na nascente do córrego estão acima dos limites estabelecidos pela portaria nº 2914 do Ministério da Saúde, representando risco para a população. Durante o período de estudo foi observada a transferência do cádmio da coluna de água para a sedimentar. Os modelos de regressão linear simples bayesianos apresentam-se como uma ferramenta precisa para avaliar e monitorar amostras ambientais contaminadas por metais traço, que apresentem comportamento linear.

Palavras-chave: Metais traço. Contaminação ambiental. Afluente. Priori informativa. Regressão linear.

Abstract

Launching of domestic and industrial effluents, treated or untreated, directly into water bodies is the major cause of depreciation of water quality. Insertion of contaminants such as trace metals, through point and diffuse sources of pollution, can hugely alter natural biogeochemical cycles of these metals, can be toxic for living organisms and cause harm for biota and human health. Thus, it is essential to monitor environmental samples contaminated by metals through effective and precise models. This study aimed to characterize and establish bayesian models for water and sediment quality from different points of an affluent of Reservatório de Furnas, Alfenas-MG, which receives discharges of industrial and domestic sewage. Water and sediment samples were collected monthly in five points of the stream, during 2010/10-2011/07. Trace metals lead, cadmium and zinc were quantified and were fitted bayesian simple linear regression models for cadmium from water and sediment. The stream has metal concentrations and physicochemical parameters in disagreement with CONAMA 357/2005, Class II. Lead concentrations in nascent stream are above the limits established by decree n° 2914 of Ministério da Saúde, representing risk for population. During the study period was observed transfer of cadmium in the water column to sediment. Bayesian simple linear regression models presented as a precise tool for assessing and monitoring environmental samples contaminated by trace metals, which have linear behavior.

Keywords: Trace metals. Environmental contamination. Affluent. Informative prior. Linear regression.

SUMÁRIO

1	PRIMEIRA PARTE	8
1.1	INTRODUÇÃO GERAL	8
1.1.1	A poluição de corpos d'água por esgotamento.....	9
1.1.2	Metais traço em amostras ambientais.....	11
1.1.3	Inferência bayesiana	12
1.1.4	Regressão linear simples bayesiana.....	14
1.1.4.1	<i>Posterioris</i> condicionais completas a partir da <i>priori</i> não informativa de jeffreys	14
1.1.4.2	<i>Posterioris</i> condicionais completas a partir de uma <i>priori</i> informativa.....	15
1.2	OBJETIVOS.....	16
	REFERÊNCIAS	17
2	SEGUNDA PARTE - ARTIGOS	20
2.1	ARTIGO 1: CONTAMINAÇÃO DE UM AFLUENTE DO RESERVATÓRIO DE FURNAS POR METAIS TRAÇO.....	20
2.2	ARTIGO 2: MODELOS DE REGRESSÃO LINEAR SIMPLES BAYESIANOS PARA AS CONCENTRAÇÕES DE CÁDMIO DE UM AFLUENTE DO RESERVATÓRIO DE FURNAS	41
2.3	CONSIDERAÇÕES FINAIS	62

1 PRIMEIRA PARTE

1.1 INTRODUÇÃO GERAL

Ao longo do século XX, os ecossistemas aquáticos têm sofrido grande impacto ambiental devido ao seu uso inadequado para diferentes fins (CHIBA; PASSERINI; TUNDISI, 2011). Com o desenvolvimento industrial e o crescimento populacional desordenado, substâncias indesejáveis são lançadas no meio ambiente, podendo modificar completamente a dinâmica encontrada em ambientes naturais não perturbados.

Contaminantes podem alcançar os recursos hídricos por meio de fontes pontuais e difusas de poluição. As fontes pontuais são identificadas mais facilmente, como o lançamento de efluentes domésticos e industriais, proveniente principalmente de áreas urbanas. As fontes difusas são mais difíceis de serem distinguidas, compreendendo o escoamento superficial urbano sobre áreas impermeáveis e agrícolas da bacia de drenagem (CAMPANHA et al., 2010).

Gomes e Sato (2011) afirmam que o desenvolvimento urbano, a agricultura e a industrialização têm promovido um aumento contínuo da contaminação por metais traço nos ecossistemas aquáticos. A introdução destes elementos pode alterar enormemente os ciclos biogeoquímicos naturais dos mesmos em corpos hídricos.

Metais em águas naturais podem desempenhar um papel importante na função biológica de muitos organismos; alguns metais são considerados essenciais, enquanto outros podem apresentar um nível de toxicidade alta para os organismos vivos. No entanto, mesmo metais essenciais podem ser tóxicos se em elevadas concentrações (CHIBA; PASSERINI; TUNDISI, 2011), causando danos à biota e muitos efeitos negativos para saúde humana.

A contaminação ambiental por metais ainda apresenta dificuldades quanto à remediação de áreas poluídas, devido à sua alta persistência e sua baixa degradabilidade no ambiente (GOMES; SATO, 2011).

Monitorar, ao longo do tempo, amostras ambientais sujeitas a poluição por metais é de extrema importância, sendo necessários modelos precisos e eficazes. Uma das formas de modelagem desses dados é através de modelos de regressão linear - modelos que estabelecem relações lineares entre duas variáveis de interesse. Com uma abordagem bayesiana, esses modelos podem utilizar informações prévias na estimação dos parâmetros, o que pode tornar os resultados mais precisos, pois a inferência bayesiana busca uma reunião

entre as informações obtidas pela amostra e o conhecimento preexistente, *a priori*, a respeito dos parâmetros (PAULINO; TURKMAN; MURTEIRA, 2003).

O Córrego do Pântano, localizado no município de Alfenas-MG, está submetido ao esgotamento doméstico de dois bairros residenciais e a efluentes líquidos do distrito industrial de Alfenas, que abriga indústrias do setor químico, siderúrgico, têxtil e alimentício. Sua foz deságua diretamente no Reservatório de Furnas, cuja água é utilizada para recreação, pesca, irrigação e dessedentação de animais. Foram caracterizados efeitos citogenotóxicos de efluentes têxteis que são lançados no Córrego do Pântano, antes e após o processo de tratamento (ALVIM et al., 2011), e foi constatado que a água e o sedimento do córrego apresentam fitotoxicidade sobre *Lactuca sativa* (RODRIGUES, 2012). Portanto, torna-se necessário caracterizar e monitorar a qualidade da água e do sedimento do Córrego do Pântano através de modelos precisos e eficazes.

1.1.1 A poluição de corpos d' água por esgotamento

O destino final de qualquer efluente urbano é o encaminhamento a um corpo de água (IMHOFF, 1996). As cidades são dependentes e usufruem dos seus recursos hídricos, contudo despejam neles elevadas cargas poluidoras. O ecossistema de um corpo d' água, antes do lançamento de despejos antropogênicos, usualmente se encontra em equilíbrio. Com a introdução de fontes de poluição, este equilíbrio é afetado, resultando numa desorganização inicial nas comunidades, seguida por uma posterior tendência à reorganização (VON SPERLING, 2005).

Os ecossistemas aquáticos geralmente são capazes de assimilar poluentes por meios autodepurativos (VON SPERLING, 2005). As águas poluídas são depuradas naturalmente através de mecanismos de difusão, advecção e oxidação biológica da matéria orgânica (IMHOFF, 1996). No entanto, esses ecossistemas apresentam um limite de saturação, a partir do qual a assimilação fica impossibilitada.

Uma das principais causas de depreciação da qualidade das águas é o lançamento de efluentes domésticos e industriais não tratados diretamente nas águas de córregos, lagos e áreas costeiras. De acordo com Rörig et al. (2007), as fontes pontuais de poluição podem conter poluentes como surfactantes, hidrocarbonetos halogenados, agroquímicos e metais, assim como elevadas cargas de matéria orgânica e nutrientes. Justificando a necessidade

de ferramentas para monitorar, reduzir ou eliminar a toxicidade de efluentes, conforme as regulamentações e legislações que visam a proteção ambiental (CARON, 2006).

Além do esgotamento, Bollmann e Marques (2006) ressaltam que parte da poluição gerada em áreas urbanizadas tem origem também no escoamento superficial das águas de chuva sobre áreas impermeáveis e em redes de drenagem, que carregam materiais orgânicos e inorgânicos em suspensão ou solúveis aos mananciais e aumenta significativamente sua carga de poluentes.

Sendo assim, para avaliar o impacto causado pela urbanização sobre os ecossistemas aquáticos deve-se verificar o estado do corpo hídrico antes do lançamento de efluentes, sua capacidade de autodepuração, o uso do solo da bacia, a quantidade e distribuição das chuvas, o tipo e quantidade de poluentes arrastados (BOLLMANN; MARQUES, 2006).

O esgoto urbano pode conter altas concentrações de metais como chumbo, zinco, cobre, cromo, arsênio, cádmio, níquel, antimônio e selênio, além de poluentes orgânicos (RÖRIG et al., 2007; GRANIER et al., 1990; KREIN; SCHORER, 2000).

A presença de metais nos corpos d' água também pode ser relacionada aos efluentes de indústrias têxteis. No processo de tingimento são utilizados corantes, que podem conter metais em suas moléculas, e são consumidas quantidades substanciais de água (IMMICH; SOUZA; SOUZA, 2009). Desta forma, são gerados subprodutos tóxicos que serão eliminados em forma de efluentes líquidos. A principal preocupação ambiental na indústria têxtil é sobre a quantidade de água descartada como efluente (IPPC, 2003). As águas residuárias de uma indústria têxtil se caracterizam pela grande carga orgânica, pH elevado e presença de substâncias orgânicas sintéticas como detergentes e corantes (BRAILE; CAVALCANTI, 1979).

A deposição final de esgotos sem tratamento deve ser avaliada criteriosamente. Se não tratados adequadamente antes de serem lançadas em corpos d' água naturais, estes efluentes podem atingir os recursos de água potável e, assim, causar problemas ecológicos graves (IMMICH; SOUZA; SOUZA, 2009). Sua acumulação no ambiente pode propiciar toxicidade aos organismos, além de constituir risco à saúde humana, na medida em que os contaminantes podem ser introduzidos na cadeia trófica (PAGANINI; SOUZA; BOCCHIGLIERI, 2004).

1.1.2 Metais traço em amostras ambientais

Os metais traço são elementos químicos encontrados em baixas concentrações nos ecossistemas, na ordem de partes por milhão a partes por bilhão (BOAVENTURA, 2011; LOPES, 2006). A introdução de metais traço em corpos aquáticos pode ter origem natural através de processos geoquímicos, intemperismo das rochas e deposição atmosférica, ou como resultado de atividades antrópicas, tais como mineração, agricultura, fundição, galvanoplastia, e outros processos industriais que possuem resíduos de metal (MELO et al., 2012, WANG et al., 2011). Sendo assim, alguns metais podem atingir concentrações potencialmente perigosas para a biodiversidade de uma determinada área mesmo sob condições de baixo desenvolvimento industrial (LOPES, 2006).

De acordo com Tavares e Carvalho (1992), esses elementos possuem propriedades de bioacumulação, biomagnificação na cadeia alimentar, persistência no ambiente e podem provocar distúrbios nos processos metabólicos dos seres vivos. Os processos de bioacumulação e biomagnificação transformam concentrações consideradas normais em concentrações tóxicas, tanto para diferentes espécies da biota, quanto para o homem. A persistência garante que os efeitos dessas substâncias permaneçam no ambiente ao longo do tempo, mesmo após o término das emissões (TAVARES; CARVALHO, 1992).

Por apresentarem ampla aplicação, alta toxicidade e serem potenciais bioacumuladores, esses metais são considerados como um dos mais graves poluentes no meio ambiente (WANG et al., 2011). Erroneamente, muitas vezes, são referidos a estes elementos como metais pesados. Contudo, na realidade, metal pesado é aquele que apresenta alto peso específico. Devido aos primeiros metais caracterizados como sendo bioacumulativos e tóxicos por exposição ambiental serem o Hg, Pb e Cd, todos os três pesados, por extrapolação, todos os demais elementos com estas propriedades foram englobados dentro desta terminologia (TAVARES; CARVALHO, 1992).

Na água, dependendo das condições físico-químicas, os metais traço podem estar presentes em diferentes formas ou espécies. Dentre estas, tem-se a fração dissolvida, composta por íons livres, íons complexados com compostos solúveis orgânicos ou minerais, e a fração particulada, onde os metais estão associados à matéria orgânica ou a minerais insolúveis. O comportamento dos elementos é influenciado diretamente pela presença de materiais particulados em suspensão, formados por diversos compostos como material orgânico e

óxidos metálicos, afetando a fração dissolvida, o tempo de residência e, conseqüentemente, a biodisponibilidade e o transporte no curso de água (MELO et al., 2012).

Segundo Rezende et al. (2011), na maioria dos ambientes aquáticos, as concentrações de metais dissolvidos na água são baixas, devido à precipitação de sólidos, à adsorção de partículas em suspensão e à deposição destas partículas como sedimentos. Estes últimos são formados por partículas minerais e orgânicas de vários tamanhos que se encontram em contato com a porção inferior dos corpos d' água (MELO et al., 2012).

Os sedimentos possuem alta capacidade de adsorção e retenção de substâncias contaminantes, sendo, portanto, o compartimento de maior concentração de metais. Os metais retidos tendem a ser transportados por longas distâncias, poluindo demais trechos do corpo aquático em que estejam inseridos (REZENDE et al., 2011). Desta forma, existe uma grande preocupação com o potencial poluidor dos sedimentos, principalmente quando está envolvida a atividade de dragagem (CHEN et al., 2002).

Cotta, Rezende e Piovani (2006) afirmam que mudanças nas condições ambientais podem afetar a biodisponibilidade de metais sedimentados. Estes podem ser liberados por alterações nas condições biológicas (conteúdo de matéria orgânica), físicas (temperatura, pH) e químicas (reações de oxi-redução), ocasionando a contaminação da água e a transferência e bioacumulação desses poluentes para a cadeia trófica (MELO et al., 2012). Portanto, dependendo da natureza dos sedimentos e do ambiente em que se encontram, eles podem ser fontes de metais traço ou sumidouro para os metais provenientes das águas (MELO et al., 2012).

Em vista das sérias conseqüências da poluição de corpos d'água por metais traço, é imprescindível a monitoração temporal de amostras ambientais sujeitas a este tipo de poluição. Modelos de regressão linear simples podem ser utilizados para estabelecer relações lineares entre as concentrações de metais e o tempo de estudo e através da inferência bayesiana pode-se obter maior precisão nos resultados.

1.1.3 Inferência bayesiana

A inferência bayesiana baseia-se no conceito de probabilidade subjetiva, que mede o grau de confiança depositado no acontecimento de um determinado evento do espaço amostral (GELMAN et al., 1997). Com o reconhecimento desta subjetividade, a natureza

da inferência bayesiana busca uma reunião do que os dados (amostra) têm de informação, e no conhecimento preexistente (subjetivo) a respeito dos parâmetros. Essa reunião é tornada possível através do Teorema de Bayes, e daí o nome *inferência bayesiana* (PAULINO; TURKMAN; MURTEIRA, 2003).

De acordo com Carlin e Louis (1996), na abordagem bayesiana, para especificar o modelo para os dados observados $\vec{y} = (y_1, \dots, y_n)$, dado um vetor de parâmetros desconhecidos $\vec{\theta}$, geralmente sob a forma de uma distribuição de probabilidade $p(y|\theta)$, supõe-se que θ é uma quantidade aleatória que possui uma distribuição *a priori* $p(\theta)$. A inferência sobre θ é, então, baseada na sua distribuição *a posteriori*, dada pelo Teorema de Bayes:

$$p(\theta|y) = \frac{p(y|\theta)p(\theta)}{\int p(y|\theta)p(\theta)d\theta}. \quad (1)$$

Desta forma, levando em conta a informação contida nos dados y , a informação *a priori* $p(\theta)$ do pesquisador é atualizada pela nova informação traduzida por $p(\theta|y)$.

Para se inferir com relação a qualquer elemento de $\vec{\theta}$, a distribuição *a posteriori* conjunta dos parâmetros, $p(\theta|y)$, deve ser integrada em relação a todos os outros elementos que a constituem (GELMAN et al., 1997). Contudo, a integração da distribuição conjunta *a posteriori* para a obtenção das marginais pode não ser analítica e necessitar de métodos numéricos iterativos, como o método de simulação de Monte Carlo via cadeias de Markov (MCMC) (CARLIN; LOUIS, 1996).

Segundo Paulino, Turkman e Murteira (2003), os métodos MCMC mais utilizados são o amostrador de Gibbs e o algoritmo de Metropolis Hastings. O método de amostragem de Gibbs permite, através de um processo iterativo, gerar realizações de uma cadeia de Markov de tal modo que, à medida que o número de iterações aumenta, a cadeia se aproxima da convergência, ou seja, da sua condição de equilíbrio (GEMAN; GEMAN, 1984). Portanto, pode-se utilizar o amostrador de Gibbs para a amostragem da densidade *a posteriori* e, para os casos em que não existem formas específicas para as distribuições condicionais completas, essa amostragem pode ser implementada por intermédio do algoritmo Metropolis Hastings (METROPOLIS et al., 1953; HASTINGS, 1970).

A análise da convergência em métodos MCMC pode ser realizada visualmente através de técnicas gráficas ou por meio de técnicas de diagnóstico de convergência. Dentre as diversas técnicas para identificar e monitorar a convergência, tem-se os critérios de Raftery & Lewis (1992), Geweke (1992) e Heidelberger & Welch (1983).

1.1.4 Regressão linear simples bayesiana

Uma grande parte das análises em estatística aplicada é baseada em técnicas de regressão linear. Estas técnicas podem ser pensadas com uma inferência bayesiana baseada em uma distribuição *a priori* para os parâmetros do modelo linear normal (PAULINO; TURKMAN; MURTEIRA, 2003). Sob um padrão de distribuição *a priori* não informativa, pode-se obter estimativas bayesianas e erros padrão semelhantes aos resultados frequentistas. No entanto, mesmo no caso não informativo, simulações das *posteriors* são úteis para inferência preditiva e verificação do ajuste do modelo (GELMAN et al., 1997).

1.1.4.1 *Posteriors* condicionais completas a partir da *priori* não informativa de jeffreys

Considerando o modelo de regressão linear simples $Y_i = \beta_0 + \beta_1 X_i + \varepsilon_i$, em que Y_i é denominada de variável dependente, X_i é denominada de variável independente, β_0 e β_1 são os parâmetros de interesse e ε_i é o erro não observável associado a i -ésima observação (DRAPER; SMITH, 1998). De acordo com Kinas e Andrade (2010), se $p(\beta_0, \beta_1, \sigma^2) = 1/\sigma^2$ é a *priori* não informativa de Jeffreys e $p(y_i|\beta_0, \beta_1, \sigma^2)$ tem distribuição normal $N(\beta_0 + \beta_1 x_i, \sigma^2)$ para todo $i = 1, 2, \dots, n$, então:

$$p(\beta_0|x_i, y_i) \sim St(n - 2, b_0, S_{\beta_0});$$

$$p(\beta_1|x_i, y_i) \sim St(n - 2, b_1, S_{\beta_1});$$

$$p(\sigma^2|x_i, y_i) \sim GInv\left(\frac{n - 2}{2}, \frac{n - 2}{2} S_e^2\right),$$

em que b_0 e b_1 são os hiperparâmetros da distribuição *a priori*, geralmente encontrados através do método de mínimos quadrados; S_e^2 é a variância dos resíduos; St representa a distribuição t de Student e $GInv$ a gama inversa. Os parâmetros de escala das distribuições de Student são:

$$S_{\beta_0} = S_e \sqrt{\frac{\bar{x}\bar{x}}{nS_{xx}}};$$

$$S_{\beta_1} = \frac{S_e}{\sqrt{nS_{xx}}},$$

em que S_{xx} é a variância para x .

1.1.4.2 *Posterioris* condicionais completas a partir de uma *priori* informativa

A partir do modelo de regressão linear simples $Y_i = \beta_0 + \beta_1 X_i + \varepsilon_i$, descrito acima, e assumindo que as observações Y_i seguem uma distribuição $Y_i \sim N(\beta_0 + \beta_1 X_i, \sigma^2)$, conforme Nascimento et al. (2011), a função de verossimilhança é dada por:

$$\begin{aligned} L(\beta_0, \beta_1, \sigma^2; y_i) &= \prod_{i=1}^n \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left\{-\frac{1}{2\sigma^2}[y_i - (\beta_0 + \beta_1 X_i)]^2\right\} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}^n} \sum_{i=1}^n \exp\left\{-\frac{1}{2\sigma^2}[y_i - (\beta_0 + \beta_1 X_i)]^2\right\}, \forall i. \end{aligned} \quad (2)$$

Ao atribuir distribuições *a priori* para os parâmetros β_0 , β_1 e σ^2 , tem-se as seguintes distribuições:

$$\beta_0 \sim N(b_0, \tau_0)$$

$$\beta_1 \sim N(b_1, \tau_1)$$

$$\sigma^2 \sim GInv(\alpha, \gamma)$$

em que b_0 , b_1 , α e γ são os hiperparâmetros da distribuição *a priori*, τ_0 e τ_1 são as respectivas precisões da *priori*, N representa a distribuição normal e $GInv$ a gama inversa.

Assumindo que os parâmetros dessas distribuições são independentes, a priori conjunta é dada por:

$$\begin{aligned} P(\beta_0, \beta_1, \sigma^2) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\tau_0}} \exp\left\{-\frac{1}{2\tau_0}(\beta_0 - b_0)^2\right\} \times \frac{1}{\sqrt{2\pi\tau_1}} \\ &\exp\left\{-\frac{1}{2\tau_1}(\beta_1 - b_1)^2\right\} \times \frac{1}{(\gamma^\alpha G(\alpha)) \left(\frac{1}{\sigma^2}\right)^{\alpha+1} \exp\left\{-\frac{1}{\gamma\sigma^2}\right\}} \\ &\propto \exp\left\{-\frac{1}{2\sigma^2}(\beta_0 - b_0)^2\right\} \times \frac{1}{\sqrt{2\pi\tau_1}} \exp\left\{-\frac{1}{2\tau_1}(\beta_1 - b_1)^2\right\} \\ &\quad \times \left(\frac{1}{\sigma^2}\right)^{\alpha+1} \exp\left\{-\frac{1}{\gamma\sigma^2}\right\} \end{aligned} \quad (3)$$

(NASCIMENTO et al., 2011).

Multiplicando (2) e (3) obtém-se a *posteriori* conjunta.

1.2 OBJETIVOS

Determinar as concentrações e caracterizar a distribuição espacial e temporal de metais traço presentes na água e no sedimento de diferentes pontos do Córrego do Pântano, que está submetido a descargas de esgoto doméstico e industrial, e ajustar modelos de regressão linear simples bayesianos para analisar as concentrações de cádmio quantificadas na água e no sedimento deste mesmo córrego durante o período de estudo.

REFERÊNCIAS

- ALVIM, L. B. et al. Avaliação da citogenotoxicidade de efluentes têxteis utilizando *Allium cepa* L. *Ambiente & Água*, v. 6, n. 2, p. 255-265, 2011.
- BOAVENTURA, S. F. Distribuição de metais traço em superfície no município de Madre de Deus, Bahia. 70 f. *Dissertação (Mestrado em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente) Universidade Federal da Bahia - UFBA*. Salvador, 2011.
- BOLLMANN, H. A.; MARQUES, D. M. L. M. Influência da densidade populacional nas relações entre matéria orgânica carbonácea, nitrogênio e fósforo em rios urbanos situados em áreas com baixa cobertura sanitária. *Engenharia Sanitária Ambiental*, Rio de Janeiro, v. 11, n. 4, p. 343-352, 2006.
- BRAILE, P. M.; CAVALCANTI, J. E. W. A. *Manual de tratamento de águas residuárias industriais*. São Paulo: CETESB, 1979. 764p.
- CAMPANHA, M. B. et al. Variabilidade espacial e temporal de parâmetros físico-químicos nos rios Turvo, Preto e Grande no estado de São Paulo, Brasil. *Química Nova*. v. 33, p. 1831-1836, 2010.
- CARLIN, B. P.; LOUIS, T. A. *Bayes and empirical bayes methods for data analysis*. New York: Chapman & Hall, 1996. 419p.
- CARON, C. F. Proposta de um Sistema para Remoção de Sólidos Suspensos e Redução de Matéria Orgânica e de Nutrientes em Corpos Aquáticos de Pequeno Porte: Estudo de Caso no Córrego Blanche. 223 f. *Dissertação (Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental) Universidade Federal do Paraná - UFPR*. Curitiba, 2006.
- CHEN, Y. X. et al. Phytotoxicity of dredge sediment from urban canal and land application. *Environmental Pollution*, v. 117, p. 233-241, 2002.
- CHIBA, W. A. C.; PASSERINI, M. D.; TUNDISI, J. G. Metal contamination in benthic macroinvertebrates in a sub-basin in the southeast of Brazil. *Brazilian Journal of Biology*. v. 71, p. 391-399, 2011.
- COTTA, J. A. O.; REZENDE, M. A. O.; PIOVANI, M. R. Avaliação do teor de metais em sedimento do Rio Betari no Parque Estadual Turístico do Alto Ribeira - Petar, São Paulo, Brasil. *Química Nova*. v. 29, p. 40-45, 2006.
- DRAPER, N. R.; SMITH, H. *Applied regression analysis*. New York: John Wiley, 1998. 706p.
- GELMAN, A. et al. *Bayesian Data Analysis*. London: Chapman & Hall, 1997. 526p.
- GEMAN, S.; GEMAN, D. Stochastic relaxation, Gibbs distributions and the Bayesian restoration of images. *IEEE Transactions on pattern Analysis and Machine Intelligence*, Los Alamitos, v. 6, n. 6, p. 721-741, 1984.

- GEWEKE, J. Evaluating the accuracy of sampling-based approaches to the calculation of posterior moments. In: BERNARDO, J.M.; BERGER, J.O.; DAVID, A.P.; SMITH, A.F.M. *Bayesian statistics*. New York: Oxford University, 1992. cap.4, p. 625-631.
- GOMES, M. V. T.; SATO, Y. Avaliação da contaminação por metais pesados em peixes do Rio São Francisco à jusante da represa de Três Marias, Minas Gerais, Brasil. *Saúde & Ambiente em Revista*. v. 6, p. 24-30, 2011.
- GRANIER, L. et al. Urban runoff pollution by organochlorides (polychlorinated biphenyls and lindane) and heavy metals (lead, zinc, chromium). *Chemosphere*, v. 21, n. 9, p. 1101-1107, 1990.
- HASTINGS, W. K. Monte carlo sampling methods using Markov chains and their applications. *Biometrika*, London, v. 57, n. 1, p. 97-109, 1970.
- HEIDELBERGER, P.; WELCH, P. D. Simulation run length control in the presence of an initial transient. *Operations Research*, v. 31, p. 1109-1144, 1983.
- IMHOFF, K. *Manual de tratamento de águas residuárias*. São Paulo: Edgard Blucher, 1996. 301p.
- IMMICH, A. P. S.; SOUZA, A. A. U.; SOUZA, S. M. A. G. U. Adsorption of Remazol Blue RR from textile effluents using *Azadirachta indica* leaf powder as an alternative adsorbent. *Adsorption Science e Technology*, v. 27, n. 5, 2009.
- IPPC - *Integrated Pollution Prevention and Control*. Reference document on best available techniques for the textiles industry, Joint Research Centre, European Commission, Seville, Spain, 2003.
- KINAS, P. G.; ANDRADE, H. A. . *Introdução à Análise Bayesiana (com R)*. Porto Alegre: maisQnada, 2010. 258p.
- KREIN, A.; SCHORER, M. Road runoff pollution by polycyclic aromatic hydrocarbons and its contribution to river sediments. *Water Research*, v. 34, n. 16, p. 4110-4115, 2000.
- LOPES, D. V. Acúmulo de metais traço cobre (Cu) e zinco (Zn) em viveiros de cultivo de camarão (*Litopenaeus vannamei*). 77 f. *Dissertação (Mestrado em Ciências Marinhas Tropicais) Universidade Federal do Ceará - UFC*. Fortaleza, 2006.
- MELO, V. de F. et al. Chumbo e zinco em águas e sedimentos de área de mineração e metalurgia de metais. *Química Nova*, v. 35, n. 1, p. 22-29, 2012.
- METROPOLIS, N. et al. Equations of state calculations by fast computing machines. *Journal of Chemical Physics*, Woodbury, v. 21, n. 6, p. 1087-1092, 1953.
- NASCIMENTO, M. et al. Abordagem bayesiana para avaliação da adaptabilidade e estabilidade de genótipos de alfafa. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, v. 46, n. 1, p.

26-32, 2011.

PAGANINI, W. S.; SOUZA, A.; BOCCHIGLIERI, M. M. Avaliação do comportamento de metais pesados no tratamento de esgotos por disposição no solo. *Engenharia Sanitária Ambiental*, v. 9, n. 3, p. 225-239, 2004.

PAULINO, C. D.; TURKMAN, M. A. A.; MURTEIRA, B. *Estatística Bayesiana*. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 2003. 446p.

R DEVELOPMENT CORE TEAM. *R: A language and environment for statistical computing*. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria, 2013. ISBN 3-900051-07-0, URL <http://www.R-project.org>.

RAFTERY, A. L.; LEWIS, S. M. Comment: one long run with diagnostics: implementation strategies for Markov chain Monte Carlo. *Statistical Science*, v. 7, p. 493-497, 1992.

REZENDE, P. S. et al. Arsenic and Mercury Mobility in Brazilian Sediments from the São Francisco River Basin. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 22, p. 910-918, 2011.

RODRIGUES, L. C. de A. Toxicidade da água e sedimento do Córrego do Pântano, Alfenas-MG: um estudo temporal e espacial. 33 f. *Dissertação (Mestrado em Ecologia e Tecnologia Ambiental) Universidade Federal de Alfenas - Unifal-MG*. Alfenas, 2012.

RÖRIG, L. R. et al. From a water resource to a point pollution source: the daily journey of a coastal urban stream. *Brazilian Journal of Biology*, v. 67, n. 4, p. 597-609, 2007.

TAVARES, M. T.; CARVALHO, F. M. Avaliação de exposição de populações humanas a metais pesados no ambiente: exemplos do Recôncavo baiano. *Química Nova*, v. 15, n. 2, p. 147-154, 1992.

VON SPERLING, M. *Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos (Princípios do tratamento biológico de águas residuárias; vol. 1)*. Belo Horizonte: DESA-UFMG, 2005. 452p.

WANG, L. et al. Analysis and evaluation of the source of heavy metals in water of the River Changjiang. *Environmental Monitoring and Assessment*, v. 173, p. 301-313, 2011.

2 SEGUNDA PARTE - ARTIGOS

2.1 ARTIGO 1: CONTAMINAÇÃO DE UM AFLUENTE DO RESERVATÓRIO DE FURNAS POR METAIS TRAÇO

Autores: Pórtya Piscitelli Cavalcanti, Luiz Carlos de Almeida Rodrigues, Luiz Alberto Beijo, Sandro Barbosa, Tatiana Teodoro Xavier, Fabiano Magalhães

Artigo redigido conforme normas da Revista Química Nova

Contaminação de um afluente do Reservatório de Furnas por metais traço

CONTAMINATION FROM AN AFFLUENT OF LAGO DE FURNAS BY TRACE METALS. This study aims to determine the concentrations and characterize the distribution of trace metals in an affluent of Lago de Furnas, Alfenas - MG. Water and sediment samples were taken monthly, 2010/10-2011/07 in five sites of Córrego do Pântano for subsequent determination of levels of Pb, Cd and Zn by chemical analysis. The stream studied is in disagreement with the CONAMA resolution 357/2005 for Class II water bodies. The highlights are the unsuitable concentrations of Pb for human consumption, according to Ministry of Health decree n° 2914, providing risk for population.

Keywords: lead; cadmium, river water.

INTRODUÇÃO

As atividades antrópicas e o crescimento populacional descontrolado são responsáveis por sérios problemas de poluição ambiental como, por exemplo, o lançamento de efluentes domésticos e industriais em ambientes aquáticos.¹ O crescente desenvolvimento industrial libera no ambiente uma grande variedade de xenobióticos que ocasionam danos à vida animal e vegetal.²

Contaminantes são indicados como causa de anormalidades observadas em organismos que habitam ecossistemas aquáticos, além de alterações em suas estruturas populacionais. Dessa forma, os ecossistemas aquáticos contaminados apresentam menor capacidade em manter seus processos autodepurativos, acarretando graves problemas ambientais e de saúde para a população humana.³

Com o crescente processo de urbanização, os efluentes domésticos e industriais, tratados ou não, são constantemente dispostos em corpos d'água, comprometendo sua qualidade para utilização na agricultura, abastecimento público, recreação, dentre outros. Além dos efluentes, parte da poluição gerada em áreas urbanizadas tem origem na solubilização de contaminantes atmosféricos em águas pluviais, no seu escoamento superficial sobre áreas impermeáveis e em redes de drenagem.⁴

Dentre os vários tipos de contaminantes existentes, destacam-se os metais traço, que podem ser definidos como elementos químicos encontrados em baixas concentrações nos ecossistemas, na ordem de partes por milhão. Esses metais frequentemente constituem efluentes industriais, urbanos e agrícolas.⁵

O impacto ambiental causado por metais liberados no meio ambiente devido a ações antrópicas consiste em uma das maiores preocupações ecológicas da atualidade, principalmente em ambientes de maior interação com populações humanas.⁶ Outro fator que merece atenção é a presença de substâncias tóxicas persistentes, como os compostos orgânicos de metais, que têm como características alta hidrofobicidade, baixa reatividade em compartimentos ambientais, grande tendência de bioacumulação e bioconcentração em tecidos de organismos vivos.⁷ Estes fatores contribuem para que as concentrações destes contaminantes aumentem de forma significativa até atingir teores considerados tóxicos para organismos aquáticos e para o homem.

Existem diversos órgãos ambientais que regulamentam a qualidade da água em todo o planeta. No Brasil, a regulamentação da qualidade da água para a manutenção de ecossistemas aquáticos e para o consumo humano é realizada pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) e pelo Ministério da Saúde, respectivamente.⁸⁻¹¹

Em um estudo sobre efluentes têxteis que são lançados em um afluente do Reservatório de Furnas em Alfenas-MG, constatou-se atividade citogenotóxica dessas amostras,¹² indicando que a qualidade das águas de córregos urbanos desta região pode estar comprometida. Esses deságuam em um reservatório utilizado para abastecimento, pesca e também recreação. Portanto, faz-se necessária a realização de análises químicas da água e do sedimento desses afluentes, de forma que se possa avaliar o grau de contaminação desse ambiente. Dessa forma o objetivo desse trabalho foi determinar as concentrações e caracterizar a distribuição espacial e temporal de metais traço presentes na água e no sedimento de um afluente do Reservatório de Furnas em Alfenas-MG.

PARTE EXPERIMENTAL

Localização e amostragem

Amostras de água e sedimento foram coletadas em cinco pontos do Córrego do Pântano, em Alfenas-MG, que recebe efluentes de dois bairros residenciais e do distrito industrial da cidade (Figura 1). Os pontos de coleta representam: (P1) Uma mina de livre acesso para abastecimento público, revestida e coberta por alvenaria, que representa a nascente do córrego (apenas amostras de água); (P2) Entroncamento principal do esgoto oriundo de dois bairros residenciais; (P3) Final do despejo doméstico urbano; (P4) Contém efluente doméstico urbano e industrial, como areia de fundição e efluente líquido tratado de duas indústrias têxteis; (P5) Soma ao conteúdo do P4 o efluente do abatedouro municipal e o afluente de um segundo córrego, que traz alta carga de efluente doméstico e industrial, passando pelo lixão da cidade. A foz do córrego se localiza em um braço do Reservatório de Furnas, cuja água é utilizada para aquicultura, dessedentação de animais, irrigação de hortaliças, recreação de contato primário. Devido ao alagamento após o período de chuvas, a coleta de sedimento do ponto P5 foi possível apenas nos primeiros quatro meses (Outubro de 2010 a Janeiro de 2011).

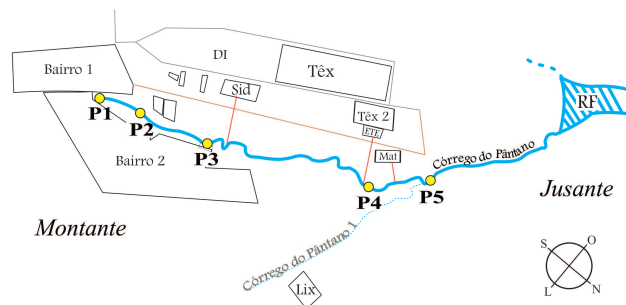


Figura 1: Mapa ilustrativo dos pontos de coleta e da estrutura do córrego em estudo até sua foz. DI = Distrito Industrial; Sid = Indústria Siderúrgica; Mat = Matadouro Municipal; Têx = Indústria Têxtil; ETE = Estação de Tratamento de Efluentes; Lix = Lixão; RF = Represa de Furnas.

As coletas foram realizadas mensalmente no período de Outubro de 2010 a Julho de 2011 ($n = 10$ meses). As amostras de água foram coletadas utilizando frascos de polietileno (500 mL) previamente descontaminados em solução de HNO_3 10% (v/v) durante 24 horas. Os frascos foram lavados três vezes com a água amostrada e então posicionados a uma distância de aproximadamente 50 cm da margem (largura do córrego 1-1,5 m) e

próximos à superfície do córrego. Após a coleta as amostras foram acidificadas (1 mL de HNO_3 /100 mL de amostra) e armazenadas a 4 °C por um período máximo de 24 horas.¹³ Com o auxílio de um recipiente de polietileno (1 L) atóxico foram coletados cerca de 2 kg de sedimento por ponto de coleta, que foram acondicionados em sacos plásticos.¹⁴ As amostras de sedimentos foram desidratadas a 45 ± 2 °C até atingir peso constante. Posteriormente, as amostras secas foram trituradas, padronizadas em malha fina (1 mm²) e armazenadas em sacos plásticos, protegidos da luz e umidade.¹⁵

Análise química - quantificação de metais traço

Foram quantificados os metais chumbo (Pb), cádmio (Cd) e zinco (Zn), que ocorrem naturalmente na crosta terrestre, podendo ser introduzidos no córrego em estudo por processos geoquímicos ou intemperismo do material de origem.¹⁶ Atividades antrópicas existentes na área de estudo também são responsáveis pela introdução desses metais através do escoamento superficial de resíduos agrícolas ou despejos de efluentes industriais. O Pb e o Cd são metais que podem causar efeitos tóxicos e são potenciais bioacumuladores, já o Zn é um elemento químico essencial para os organismos vivos que, embora não seja considerado tóxico, seu excesso pode ser prejudicial.¹⁷⁻¹⁹

As amostras de água e de sedimento foram submetidas à análise química para determinação dos níveis de chumbo (Pb), cádmio (Cd) e zinco (Zn). A digestão de 50 mL das amostras líquidas, previamente filtradas, foi realizada com 5 mL de HNO_3 concentrado (P.A.) e 5 mL de H_2O_2 (35% - P.A.). As soluções obtidas foram aquecidas a 90 ± 5 °C até a sua redução para 10 mL. As amostras digeridas foram transferidas quantitativamente para balão volumétrico de 25 mL e o volume aferido com água ultrapura.²⁰ As quantificações de Pb e Cd foram realizadas por espectrofotometria de absorção atômica com forno de grafite (EAA-FG, Shimadzu® AA-7000) e a do Zn por espectrofotometria de absorção atômica por chama (EAA-chama, Shimadzu® AA- 7000), sendo que os comprimentos de onda utilizados são característicos para cada elemento, sendo de 228,8; 217,0 e 213,9 nm, respectivamente. As curvas analíticas utilizadas para a determinação dos metais nas amostras foram obtidas a partir de soluções preparadas com padrões de 1×10^3 mg L⁻¹

(Specsol®) de Pb, Cd e Zn.

As amostras de sedimento foram digeridas utilizando uma massa de aproximadamente 4 g, as quais foram misturadas com 20 mL de água régia (HCl/HNO₃ 3:1 v/v) a 90±5 °C por 2 h. Após a liberação de fumos, a mistura foi filtrada e transferida quantitativamente para balão volumétrico de 25 mL, tendo o volume aferido com água ultrapura. A quantificação dos metais foi realizada por espectrofotometria de absorção atômica por chama (EAA-chama, Shimadzu® AA-7000).

Para fins de comparação dos resultados das análises químicas, fez-se uso dos padrões de qualidade de corpos d'água da Classe II da resolução 357/2005 do CONAMA, pois o córrego ainda não foi enquadrado nessa classificação.⁸ Esta resolução foi alterada e complementada pela 430/2011.⁹ Para os sedimentos foram adotados como referência os critérios de qualidade do Nível 1 da resolução 344/2004 do CONAMA,¹⁰ que determinam o limiar abaixo do qual é previsto baixa probabilidade de ocorrerem efeitos adversos à biota.

A água para consumo humano deve respeitar os padrões de potabilidade, que estabelecem limites para substâncias químicas que oferecem risco à saúde, como os metais. Dessa forma, as concentrações de metais foram comparadas com os valores máximos permitidos pelo Ministério da Saúde estabelecidos na portaria nº 2914.¹¹

Análise estatística

A distribuição dos metais nas amostras de água e sedimento do córrego foi analisada através de sua estatística descritiva e foram traçados gráficos Box-plot.²¹ Esta análise gráfica permite a visualização da dispersão, da mediana, do primeiro e terceiro quartis dos dados através de gráficos em formas de caixas. As linhas retas verticais exibem os valores máximos e mínimos observados e os pequenos círculos representam observações extremas. Entende-se por observação extrema como uma observação que se distancia das demais.²²

A fim de verificar se as concentrações dos metais apresentavam alguma tendência ao longo do tempo, em cada ponto de coleta foi utilizada a análise de correlação linear de

Pearson e o teste de aleatoriedade (*run test*).²³ Nessas análises, não foi considerado o ponto P5 das amostras de sedimento, por este apresentar dados de apenas quatro coletas.

RESULTADOS

A Tabela 1 apresenta as concentrações limites dos metais Pb, Cd e Zn permitidas em corpos d' água - classe II, sedimento e água potável estabelecidas pelas resoluções nº 357/2005 e nº 344/2004 do CONAMA e pela portaria nº 2914 do Ministério da Saúde , respectivamente. Esses valores serão utilizados como referência para comparação com os resultados obtidos nesse trabalho.

Tabela 1: Limites estabelecidos pelas resoluções CONAMA nº 357/2005 (Classe II) e nº 344/2004 (Nível 1) para as concentrações de metais na água e no sedimento, respectivamente, e valores máximos permitidos (VMP) pela portaria nº 2914 do Ministério da Saúde (MS) para as concentrações de metais na água.

Limites CONAMA			
Metal	Pb	Cd	Zn
Água (mg L ⁻¹)	0,01	0,001	5
Sedimento (mg Kg ⁻¹)	35	0,60	123
VMP Ministério da Saúde			
Metal	Pb	Cd	Zn
Água (mg L ⁻¹)	0,01	0,005	5

Na Tabela 2, encontram-se as estatísticas descritivas para as concentrações dos metais Pb, Cd e Zn quantificados nas amostras de água. Analisando a distribuição desses metais e comparando os valores encontrados com os limites estabelecidos pelo CONAMA e pelo Ministério da Saúde (Tabela 1), observou-se que os metais Pb e Cd apresentaram, em algumas amostras, concentrações acima dos valores de referência de ambos os órgãos e o metal Zn apresentou concentrações acima dos limites do CONAMA.

Tabela 2: Estatística descritiva das concentrações de Pb, Cd e Zn (mg L^{-1}) das amostras de água para cada ponto de coleta.

Pb					
Ponto	Média	Desvio Padrão	Valor Mínimo	Valor Máximo	CV
P1	0,0381 ^{ab}	0,0382	< 0,005 ^{LD}	0,0990 ^{ab}	100,38%
P2	0,0452 ^{ab}	0,0563	< 0,005 ^{LD}	0,1435 ^{ab}	124,56%
P3	0,0497 ^{ab}	0,0617	< 0,005 ^{LD}	0,1437 ^{ab}	124,08%
P4	0,0429 ^{ab}	0,0485	< 0,005 ^{LD}	0,1025 ^{ab}	112,83%
P5	0,0320 ^{ab}	0,0443	< 0,005 ^{LD}	0,0991 ^{ab}	138,34%
Cd					
Ponto	Média	Desvio Padrão	Valor Mínimo	Valor Máximo	CV
P1	0,0018 ^b	0,0019	< 0,0005 ^{LD}	0,0049 ^b	106,67%
P2	0,0051 ^b	0,0071	< 0,0005 ^{LD}	0,0229 ^{ab}	139,35%
P3	0,0058 ^b	0,0077	< 0,0005 ^{LD}	0,0202 ^{ab}	131,30%
P4	0,0039 ^b	0,0045	< 0,0005 ^{LD}	0,0149 ^{ab}	114,90%
P5	0,0039 ^b	0,0065	< 0,0005 ^{LD}	0,0201 ^{ab}	168,37%
Zn					
Ponto	Média	Desvio Padrão	Valor Mínimo	Valor Máximo	CV
P1	0,0640	0,0644	0,0037	0,1863 ^b	100,63%
P2	0,0875	0,1109	0,0109	0,3526 ^b	126,80%
P3	0,1027	0,1154	0,0033	0,2825 ^b	112,30%
P4	0,0900	0,0993	< 0,005 ^{LD}	0,2488 ^b	110,31%
P5	0,0902	0,0908	0,0160	0,2994 ^b	100,69%

^{LD}Valores abaixo do limite de detecção do espectrofotômetro; ^aConcentração acima do limite estabelecido pelo CONAMA; ^bConcentração acima do limite estabelecido pelo Ministério da Saúde.

As concentrações médias de Pb encontram-se acima dos valores máximos permitidos em todos os pontos de coleta. Nos pontos P2 e P3 a concentração máxima de Pb foi aproximadamente quatorze vezes maior que o valor máximo permitido pelo CONAMA e pelo Ministério da Saúde; nos pontos P4 e P5 houve uma redução dessas concentrações, provavelmente devido a dificuldades de amostragem no período chuvoso (alagamento). É importante ressaltar que a amostra de água coletada no ponto P1, utilizada pela comunidade para consumo, apresentou concentração média e máxima de Pb de aproximadamente quatro e dez vezes maior que o permitido pela portaria nº 2914 do Ministério da Saúde (Tabelas 1 e 2), respectivamente. Isso pode ser observado na Figura 2, que apresenta os gráficos Box-plot para os níveis de Pb, Cd e Zn nas amostras de água.

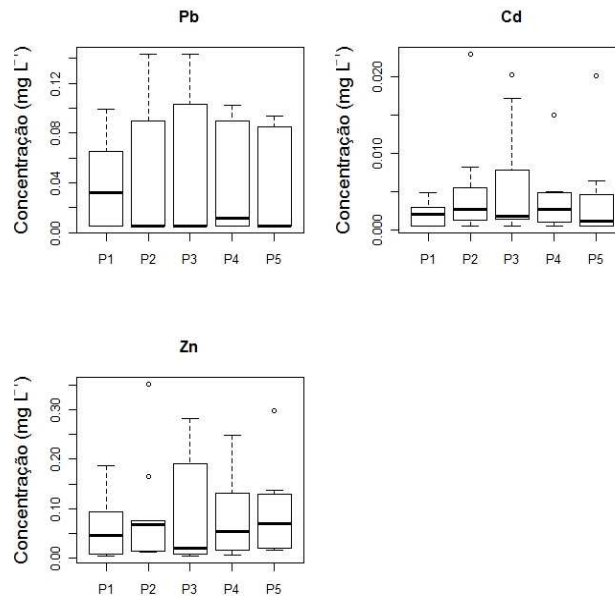


Figura 2: Gráficos Box-plot para os níveis de Pb, Cd e Zn nas amostras de água.

Através da medida do coeficiente de variação (CV), nota-se que o Pb apresentou grande variabilidade com o passar do tempo em todos os pontos de coleta (Tabela 2), o que pode ser visualizado nos gráficos da Figura 2.

As concentrações de cádmio estão acima dos valores de referência em todos os pontos, sendo que em P2 o valor máximo encontrado foi aproximadamente vinte vezes maior que o limite estabelecido pelo CONAMA e cinco vezes maior do que aquele permitido pelo Ministério da Saúde (Tabelas 1 e 2; Figura 2). Nos pontos P2, P3 e P5 verifica-se também elevados valores de CV, indicando uma maior variabilidade nesses pontos de coleta (Tabela 2; Figura 2).

As concentrações de Zn mantiveram-se abaixo dos valores de referência do Ministério da Saúde, contudo as concentrações máximas ultrapassaram os limites do CONAMA em todos os pontos, sendo quase duas vezes maior que o permitido no ponto P2. As maiores variabilidades foram encontradas nos pontos P2, P3 e P4 (Tabelas 1 e 2; Figura 2).

De um modo geral, todas as concentrações de metais das amostras de água apresentaram altos valores de CV e, portanto, uma grande variabilidade dentro do período de tempo estudado. Ao longo dos meses de coleta, nota-se também, que o ponto de coleta P1 apresentou as menores concentrações médias de metais nas amostras de água, bem

como as menores variabilidades relativas (Figura 2).

As estatísticas descritivas para as concentrações dos metais Pb, Cd e Zn quantificados nas amostras de sedimento podem ser observadas na Tabela 3.

Tabela 3: Estatística descritiva das concentrações de Pb, Cd e Zn (mg Kg^{-1}) das amostras de sedimento para cada ponto de coleta.

Pb					
Ponto	Média	Desvio Padrão	Valor Mínimo	Valor Máximo	CV
P2	3,7983	1,7708	0,7713	7,4663	46,62%
P3	3,4163	2,0478	0,2225	6,7350	59,94%
P4	3,0590	1,2939	1,8325	5,3813	42,30%
P5	4,8003	1,6435	2,6925	6,5150	34,24%
Cd					
Ponto	Média	Desvio Padrão	Valor Mínimo	Valor Máximo	CV
P2	0,1556	0,0632	0,0344	0,2238	40,62%
P3	0,1651	0,0568	0,0325	0,2350	34,37%
P4	0,1823	0,0507	0,0531	0,2288	27,82%
P5	0,1542	0,0929	0,0181	0,2200	60,25%
Zn					
Ponto	Média	Desvio Padrão	Valor Mínimo	Valor Máximo	CV
P2	11,7605	4,5802	4,5450	20,9975	38,95%
P3	9,4783	3,3985	2,0763	15,0850	35,86%
P4	11,1788	5,5020	6,8138	22,0875	49,22%
P5	16,8878	8,9623	7,9613	26,7100	53,07%

Todas as concentrações dos metais quantificados nas amostras de sedimento encontraram-se abaixo dos limites estabelecidos pelo CONAMA em todos os pontos de coleta, sendo a distribuição desses metais semelhante nos pontos de coleta com o passar do tempo (Tabela 3).

Os maiores CV para as concentrações de Cd e Zn no ponto P5 e das concentrações de Pb no ponto P3, indicam maior variabilidade nestes pontos de coleta (Tabela 3; Figura 3). Quando se compara as concentrações dos metais nas amostras de sedimento e de água, nota-se que os metais quantificados no sedimento apresentaram menores valores de CV e, dessa forma, uma menor variabilidade com o passar do tempo.

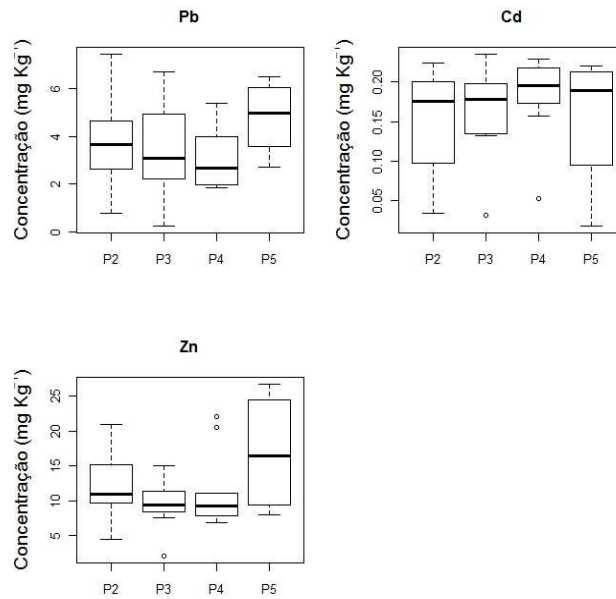


Figura 3: Gráficos Box-plot para os níveis de Pb, Cd e Zn nas amostras de sedimento.

Nas Tabelas 4 e 5 observam-se as estatísticas descritivas para os parâmetros físico-químicos das amostras de água (pH e condutividade, respectivamente). Analisando tais parâmetros, verificou-se que o valor de pH está dentro do limite estabelecido pela resolução CONAMA 357/2005 e pela portaria nº 2914 do Ministério da Saude; com exceção do pH do ponto P1, que apresentou média 5,5 e mínimo de 5 (Tabela 4).

Tabela 4: Estatística descritiva do pH das amostras de água em cada ponto de coleta.

Ponto	Média	Desvio Padrão	Valor Mínimo	Valor Máximo	CV
P1	5,53 ^{ab}	0,4084	5 ^{ab}	6,3	7,38%
P2	6,85	0,8449	6	8,9	12,33%
P3	6,57	0,4057	6,1	7,4	6,17%
P4	7,08	0,4290	6,4	7,7	6,06%
P5	6,81	0,3479	6,1	7,2	5,11%

^aValor abaixo do padrão estabelecido pelo CONAMA: 6,0-9,0; ^bValor abaixo do padrão estabelecido pelo Ministério da Saúde: 6,0-9,5.

Na Figura 4 têm-se os Box-plot para os parâmetros físico-químicos das amostras de água, onde observa-se que os valores de pH apresentaram pouca variabilidade durante o período estudado em quase todos os pontos de coleta, exceção ao ponto P2.

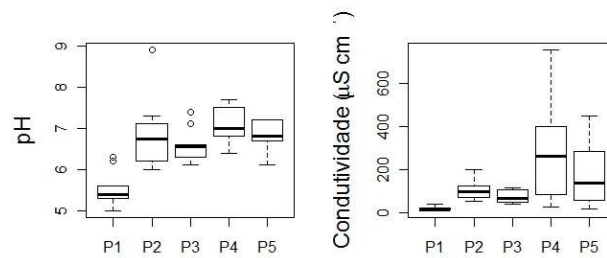


Figura 4: Gráficos Box-plot para os parâmetros físico-químicos das amostras de água.

A condutividade elétrica mostrou-se crescente no sentido montante-jusante do córrego (sentido P1 para P5); embora não existam padrões legais de qualidade de água para esse parâmetro, usualmente, valores acima de $100 \mu\text{S cm}^{-1}$ indicam ambientes impactados.²⁴ Dessa forma, os pontos P2, P4 e P5 apresentaram valor médio de condutividade superiores a $100 \mu\text{S cm}^{-1}$; sendo que nos pontos P4 e P5 o valor máximo chegou a 757 e $448 \mu\text{S cm}^{-1}$, respectivamente (Tabela 5; Figura 4).

Tabela 5: Estatística descritiva da condutividade das amostras de água em cada ponto de coleta.

Ponto	Média	Desvio Padrão	Valor Mínimo	Valor Máximo	CV
P1	19,42	9,9762	9,88	40	51,37%
P2	102,9 ^a	43,4315	54,7	200 ^a	42,22%
P3	75,2	30,5734	40,4	118,2 ^a	40,66%
P4	308 ^a	264,4625	26,5	757 ^a	85,87%
P5	170,8 ^a	140,4451	18,9	448 ^a	82,22%

^aCondutividade acima de $100 \mu\text{S cm}^{-1}$ indica ambientes impactados.¹⁹

A condutividade elétrica apresentou medidas mais elevadas de CV e, portanto, maior variabilidade nos pontos de coleta P4 e P5 (Tabela 5; Figura 4).

A análise de correlação linear de Pearson entre as concentrações dos metais quantificados e o tempo (meses), para cada ponto de coleta, encontra-se na Tabela 6. Através dessa análise, notou-se que nas amostras de água as concentrações de Pb apresentaram correlação negativa significativa em todos os pontos de coleta, ou seja, a concentração desse metal diminuiu com o passar do tempo (Tabela 6). O resultado do *run test* também foi significativo ($p < 0,05$), confirmando a tendência encontrada. As concentrações de Cd nos pontos P2, P3, P4 e P5 também apresentaram correlação negativa significativa, contudo o *run test* indicou aleatoriedade no ponto P5 ($p > 0,05$), portanto, pode-se dizer que

as concentrações de Cd diminuíram no decorrer do tempo nos pontos P2, P3 e P4 (Tabela 6). Para o Zn, não foi observada correlação significativa e o *run test* indicou aleatoriedade das concentrações ($p > 0,05$), ou seja, não houve uma tendência nas suas concentrações ao longo do tempo (Tabela 6).

Tabela 6: Análise de correlação linear de Pearson entre as concentrações dos metais, quantificados nas amostras de água e sedimento, e o tempo (meses) e *run test*, para cada ponto de coleta. Coeficiente de correlação linear de Pearson (r) e valor-*p* do *run test*.

Pb				
Água			Sedimento	
	r	<i>run test</i>	r	<i>run test</i>
P1	- 0,8458*	0,0128		
P2	- 0,7539*	0,0128	P2	- 0,1070 0,5023
P3	- 0,8257*	0,0143	P3	- 0,3279 1,0000
P4	- 0,8535*	0,0128	P4	- 0,6140 0,1797
P5	- 0,8117*	0,0198		
Cd				
Água			Sedimento	
	r	<i>run test</i>	r	<i>run test</i>
P1	- 0,1487	0,0772		
P2	- 0,6941*	0,0128	P2	0,8332* 0,0073
P3	- 0,6878*	0,0128	P3	0,8522* 0,0073
P4	- 0,7844*	0,0128	P4	0,8322* 0,0076
P5	- 0,6398*	0,2964		
Zn				
Água			Sedimento	
	r	<i>run test</i>	r	<i>run test</i>
P1	- 0,6168	0,2964		
P2	- 0,3173	0,0772	P2	0,2960 1,000
P3	0,0125	0,4450	P3	- 0,4214 0,5023
P4	- 0,3303	0,0772	P4	- 0,5870 0,1797
P5	- 0,2229	0,2964		

*Correlação significativa a 5% de significância.

Para as amostras de sedimento, apenas o Cd apresentou correlação positiva significativa e o *run test* indicou ausência de aleatoriedade ($p < 0,05$). Desta forma, as concentrações de cádmio aumentaram no decorrer do tempo em todos os pontos de coleta (Tabela 6). Em contrapartida as concentrações de Pb e Zn não apresentaram tendência ao longo do tempo ($p > 0,05$) (Tabela 6).

DISCUSSÃO

A *United States Environment Protection Agency* (USEPA) afirma que, além do Pb, Cd e Zn, o aporte de esgoto originado em áreas urbanas pode conter altas concentrações de metais como Cu, Cr, Ar, Ni, Sb e Se, bem como uma série de poluentes orgânicos.²⁵ Contudo, os metais podem ter origem também no escoamento superficial, tendo em vista que as águas pluviais carregam esses contaminantes do ambiente urbano para as microbacias de drenagem aumentando sua concentração.^{3,26} Na literatura foram encontrados vários trabalhos que relatam altas concentrações de Pb e Cd em água e sedimentos de amostras obtidas de corpos hídricos situados próximos a regiões urbanizadas e industrializadas.^{25,27-31}

Dentre os resultados obtidos, aquele que apresenta maior risco em potencial para a saúde ambiental e humana é a alta concentração de Pb no ponto P1, que representa a nascente do córrego e cuja água é utilizada para abastecimento de livre acesso para a população. Na sua interação com a matéria viva, o Pb afeta todos os órgãos e sistemas do organismo. Processos bioquímicos fundamentais estão envolvidos nos mecanismos de toxicidade desse metal, que incluem a sua habilidade em inibir ou simular a ação do cálcio e de interagir com proteínas.³² A toxicidade do Pb resulta, principalmente, de sua interferência no funcionamento das membranas celulares e enzimas, formando complexos estáveis. Distúrbios na função do sistema nervoso e os desvios na síntese da *heme* são considerados como efeitos tóxicos críticos da exposição ao Pb.¹⁷

A presença de Pb no ponto P1 pode estar em parte relacionada com a baixa disponibilidade de matéria orgânica no local,¹⁷ onde o metal poderia adsorver-se e tornar-se insolúvel. Além disso, P1 apresenta os menores valores de pH, o que favorece a dissolução de vários metais.³³

As principais fontes antrópicas de Cd no ambiente são: mineração de metais não-ferrosos; fabricação, refino e aplicação de fertilizantes fosfatados; queima de combustíveis fósseis; incineração e disposição de resíduos.¹⁸ Mesmo em baixas concentrações o Cd existente em sedimentos e águas contaminados pode se acumular em plantas e outros organismos podendo, assim, entrar na cadeia trófica.²⁶ Os efeitos tóxicos do Cd sobre a espécie humana são observados principalmente nos rins, ossos e pulmões.¹⁸

O Zn é um elemento químico essencial para os seres vivos, pois intervém no metabolismo de proteínas e ácidos nucléicos, estimula a atividade de diversas enzimas e colabora no bom funcionamento do sistema imunológico, por exemplo.^{34,35} Este metal também desempenha papel vital no desenvolvimento animal, reduzindo o risco de hemorragias e melhorando a cicatrização de feridas, e é usado como suplemento nutritivo para promover o crescimento de vegetais superiores. Embora seja um elemento essencial, em elevadas concentrações pode apresentar toxicidade aos organismos. Nos humanos e animais, pode acarretar redução dos níveis de cobre, alterações da função do ferro e redução da função imunológica.³⁴

Nas amostras de sedimento, o Cd foi o único metal que apresentou uma tendência crescente no intervalo de tempo estudado, corroborando com Huang et al..³⁶ Os demais metais (Pb e Zn) não mostraram nenhuma tendência durante o período do estudo. Comparando com os limites estabelecidos pelo CONAMA, todos os metais quantificados no sedimento mantiveram-se dentro do permitido pela legislação. Esse fato pode ser devido à natureza estocástica do sedimento, onde as alterações são percebidas geralmente em maiores intervalos de tempo.³¹ Portanto, os sedimentos podem atuar como um indicador ambiental de qualidade para grandes intervalos de tempo.

A falta de uma legislação que considere os sedimentos como parte importante na manutenção da qualidade ambiental dos ecossistemas aquáticos, afeta diretamente a importância dos estudos sobre esse tipo de amostra.²⁹ A resolução utilizada como referência nesse trabalho (Resolução n° 344 do CONAMA) trata os sedimentos como resíduos gerados pela atividade de dragagem, que serão dispostos em outros corpos d'água ou no solo. Portanto, a referida resolução é mais permissiva devido ao fato de que resíduos pressupõem uma carga de contaminantes a serem depurados nos compartimentos ambientais, podendo não fornecer uma estimativa relevante do risco ao qual o corpo d'água está exposto.

O lançamento de efluentes domésticos e industriais no córrego provavelmente introduziu uma grande carga de matéria orgânica e de íons minerais, ocasionando elevados valores de condutividade elétrica, principalmente em P4 e P5, provavelmente por soma-

rem à carga poluidora de todo o córrego. Sendo assim, a condutividade elétrica indica que o ambiente está impactado. Em um estudo do rio Paraíba do Sul em Tremembé, SP, foram encontrados resultados semelhantes.³⁷

Durante o período de estudo, as concentrações de Pb foram decrescentes nas amostras de água, sugerindo a sua assimilação pelo córrego, no entanto permanecendo em níveis inaceitáveis. A sorção do Pb ao sedimento tem papel chave em sua dinâmica ambiental e a presença de outros metais como Cu e Zn retardam sua adsorção, enquanto a desorção é um processo lento.³⁸ Assim, a possível presença de outros metais não investigados na água e a sua estabilidade no sedimento podem ser a causa da detecção de altas e baixas concentrações de Pb nos respectivos compartimentos, nas mesmas épocas e mesmos pontos de coleta (Tabelas 1 e 2). Grande parte do Pb existente em corpos d'água pode estar associada aos sólidos suspensos oriundos do escoamento superficial urbano.³⁹

As concentrações de Cd diminuíram nas amostras de água e aumentaram no sedimento sugerindo, portanto, o acúmulo desse metal nesse compartimento ambiental. Os sedimentos são formados naturalmente pela precipitação de partículas formadas na coluna d'água sobrejacente. Essas partículas suspensas adsorvem nutrientes e contaminantes e no processo de sedimentação os transferem da coluna d'água para o sedimento.⁴⁰ As formas solúveis de Cd podem migrar na coluna d'água, enquanto formas insolúveis de Cd podem sedimentar e adsorver ao substrato.¹⁸ Geralmente o Cd se liga fortemente à matéria orgânica, na qual poderá ficar, na sua maior parte, imobilizado.

O ponto de coleta P1 não sofre influência dos efluentes domésticos e industriais e, conseqüentemente, apresentou as menores concentrações de metais e as menores variabilidades relativas. Os pontos P2 e P3 apresentaram grandes variabilidades dos metais das amostras de sedimento e de água, respectivamente. Altas variabilidades de metais traço em compartimentos ambientais semelhantes foram, também, encontradas em outros trabalhos científicos.^{6,41} As concentrações de metais na água costumam ser baixas e podem oscilar drasticamente,⁴² dependendo do fluxo da água ou da intermitência das descargas de efluentes. O esgotamento doméstico introduz alta carga orgânica e disponibiliza uma maior quantidade de nutrientes na água, aumentando a demanda bioquímica

de oxigênio (DBO).³⁷ Nessas condições, os metais encontrados em águas poluídas podem formar complexos químicos que se precipitam, reduzindo sua toxicidade devido a menor disponibilidade desses metais dissolvidos na água.³⁷

O ponto P4 obteve os maiores valores de condutividade elétrica, o que possivelmente ocorre devido aos cloretos inorgânicos presentes em efluentes de indústrias têxteis, como os cloretos de sódio (NaCl) e magnésio (MgCl₂) utilizados nos procedimentos de tingimento e acabamento, respectivamente.⁴³ Também foi observada uma grande variabilidade desse parâmetro, que pode estar relacionada com o carreamento e a lixiviação de matéria orgânica oriunda de efluentes domésticos e industriais.⁴⁴

Finalmente, o ponto P5 também apresentou grandes variabilidades nas concentrações de metais do sedimento e grandes variabilidades na condutividade elétrica. Além de acumular todo o conteúdo do córrego, o ponto P5 recebe ainda o efluente do abatedouro e o aporte da confluência com um segundo córrego, acumulando uma alta carga de efluente doméstico e industrial. Dessa forma, P5 pode ser considerado o ponto de coleta mais afetado da área de estudo.

Para que corpos d'água sejam enquadrados nas legislações ambientais vigentes é necessário que todos os parâmetros atendam aos padrões por elas estabelecidos. Embora outros parâmetros das legislações ainda devam ser avaliados, de acordo com os resultados obtidos nesse trabalho, as águas do córrego não se apresentam em consonância com a resolução n° 357 do CONAMA e com a portaria n° 2914 do Ministério da Saúde.

CONCLUSÕES

O córrego estudado apresenta concentrações de metais e parâmetros físico-químicos em desacordo com o estabelecido pela resolução n° 357 do CONAMA para corpos d'água Classe II.

As concentrações de Pb na nascente do córrego não atendem os padrões estabelecidos pela portaria n° 2914 do Ministério da Saúde, oferecendo risco à população que possui acesso livre para abastecimento. Durante o período de estudo observou-se a transferência do Cd da coluna de água para a coluna sedimentar.

Faz-se necessário monitoramento mais detalhado e contínuo para subsidiar estratégias a fim de minimizar o impacto da contaminação por metais traço e uma mobilização para a descontaminação desse ambiente.

REFERÊNCIAS

1. Campanha, M. B.; Melo, C. A.; Moreira, A. B.; Ferrarese, R. F. M. S.; Tadini, A. M.; Garbin, E. V.; Bisinoti, M. C.; Pereira-Filho, E. R.; *Quim. Nova.* **2010**, 33, 1831.
2. Cotta, J. A. O.; Rezende, M. O. O.; Piovani, M. R.; *Quim. Nova.* **2006**, 29, 40.
3. Rocha, R. R. A.; Martin, E. S.; *Revista Eletrônica da Associação dos Geógrafos Brasileiros - Seção Três Lagoas.* **2005**, 2, 116.
4. Bollmann, H. A.; Marques, D. M. L. M.; *Eng. Sanit. Ambientl.* **2006**, 11, 343.
5. Lopes, D. V.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Ceará, Brasil, 2006.
6. Jesus, H. C.; Costa, E. A.; Mendonça, A. S. F.; Zandonade, E.; *Quim. Nova.* **2004**, 27, 378.
7. Almeida, F. V.; Centeno, A. J.; Bisinoti, M. C.; Jardim, W. F.; *Quim. Nova.* **2007**, 30, 1976.
8. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. *Resolução do nº 357, de 17/03/05*, Brasília: Brasil.
9. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. *Resolução do nº 430, de 13/05/11*, Brasília: Brasil.
10. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. *Resolução nº 344, de 25/03/04*, Brasília: Brasil.
11. BRASIL. Ministério da Saúde; *Portaria nº 2914 de 12/12/2011*, Brasília: Brasil.

12. Alvim, L. B.; Kummrow, F.; Beijo, L.A.; Lima, C. A. A.; Barbosa, S.; *Ambi-Agua*. **2011**, 6, 255.
13. American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA), Water Environment Federation (WEF); *Standard methods for the examination of water and wastewater*, 21st ed., APHA-WEF: Washington, 2005.
14. Mitteregger-Júnior, H.; Ferraz-Dias, J.; Lúcia-Yonema, M.; Arenzon, A.; Silva, J.; Pegas- Henriques, J. A; *J. Braz. Soc. Ecotoxicol.* **2006**, 1, 147.
15. ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas; *NBR 9898: preservação e técnicas de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores*, Rio de Janeiro, 1987.
16. Melo, V. F.;Andrade, M.; Batista A. H.; Favaretto, N.; Grassi, M. T.; Campos, M. S.; *Quim. Nova*, **2012**, 35, 22.
17. ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry: *Toxicological profile for Lead*, Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, 2007.
18. ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry: *Toxicological profile for Cadmium (Draft for Public Comment)*. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, 2008.
19. ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry: *Toxicological profile for Zinc*, Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, 2005.
20. Santana, G. P.; Barroncas, P. S. R.; *Acta Amaz.* **2007**, 37, 111.
21. Brait, C. H. H.; Antoniosi Filho, N. R.; Furtado, M. M.; *Quim. Nova.* **2009**, 32, 1384.
22. Souza, G. S.; *Introdução aos modelos de regressão linear e não-linear*, Embrapa-SPI/Embrapa-SEA: Brasília, 1998.

23. Siegel, S.; Castellan N.J.; *Nonparametric statistics for behavioral sciences*, 2th ed., McGraw-Hill: New York, 1956.
24. <http://www.cetesb.sp.gov.br/agua/%C3%81guas-Superficiais/34-Vari%C3%A1veis-de-Qualidade-das-%C3%81guas#condutividade>, acessada em Novembro 2012.
25. Rörig, L. R.; Tundisi, J. G.; Schettini, C. A. F.; Pereira-Filho, J.; Menezes, J. T.; Almeida, T. C. M.; Urban, S. R.; Radetski, C. M.; Sperb, R. C.; Stramosk, C. A.; Macedo, R. S.; Castro-Silva, M. A.; Perez, J. A. A.; *Braz. J. Biol.* **2007**, 67, 597.
26. Krissanakriangkrai, O.; Supanpaiboon, W.; Juwa, S.; Chaiwong, S.; Swaddiwudhipong, W.; Anderson K. A.; *Thammasat Int. J. Sc. Tech.* **2009**, 14, 60.
27. Singh, K. K.; Rastogi, R.; Hasan, S. H.; *Journal of Hazardous Materials.* **2005**, 121, 51.
28. Cunha, D. G. F.; Calijuri, M. C.; *Engenharia Ambiental: pesquisa e tecnologia.* **2008**, 5, 24.
29. Peres, V. N.; Coelho, L. M.; Ferreira, I. M.; *Revista de Ciências Ambientais.* **2009**, 3, 67.
30. Sekabira, K.; Oryem Origa, H.; Basamba, T. A.; Mutumba, G.; Kakudidi, E.; *Int. J. Environ. Sci. Tech.* **2010**, 7, 435.
31. Chiba, W. A. C.; Passerini, M. D.; Baio, J. A. F.; Torres, J. C.; Tundisi, J. G.; *Braz. J. Biol.* **2011**, 71, 833.
32. Moreira, F. R.; Moreira, J. C.; *Revista Panamericana de Salud Pública*, **2004**, 15, 119.
33. Lima, M. C.; Giacomelli, M. B. O.; Stüpp, V.; Roberge, F. D.; *Quim. Nova.* **2001**, 24, 734.
34. Silva, A. C.; Vidal M.; Pereira, M. G.; *Rev. Esc. Minas*, **2001**, 54, 133.

35. Urbano, M. R. D.; Vitalle, M. S. S.; Juliano, Y.; Amancio, O. M. S.; *J Pediatr (Rio J)*, **2002**, 78, 327.
36. Huang, Y.; Zhu, W.; Le, M.; Lu, X.; *Quaternary International*. **2012**, 282, 145.
37. Oliveira, L. M.; Voltolini, J. C.; Barbério, A.; *Ambi-Agua*. **2011**, 6, 90.
38. Bollmann, H. A.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil, 2003.
39. Tonietto, A. E.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal de São Carlos, Brasil, 2010.
40. Czerniawska-Kusza, I.; Kusza, G.; *Environ. Monit. Assess.* **2011**, 179, 113.
41. Miranda, R. G.; Pereira, S. F. P.; Alves, D. T. V.; Oliveira, G. R. F.; *Ambi-Agua*. **2009**, 4, 75.
42. Saraiva, V. K.; Nascimento, M. R. L.; Palmieri, H. E. L.; Jacomino, V. M. F.; *Quim. Nova*. **2009**, 32, 1995.
43. IPPC - Integrated Pollution Prevention and Control. *Reference document on best available techniques for the textiles industry*, Joint Research Centre, European Commission, Seville, Spain, 2003.
44. Bernardi, J. V. E.; Lacerda, L. D.; Dórea, J. G.; Landim, P. M. B.; Gomes, J. P. O.; Almeida, R.; Manzatto, A. G.; Bastos, W. R.; *Geochimica Brasiliensis*. **2009**, 23, 79.

2.2 ARTIGO 2: MODELOS DE REGRESSÃO LINEAR SIMPLES BAYESIANOS PARA AS CONCENTRAÇÕES DE CÁDMIO DE UM AFLUENTE DO RESERVATÓRIO DE FURNAS

Autores: Pórtya Piscitelli Cavalcanti, Luiz Alberto Beijo, Luiz Carlos de Almeida Rodrigues, Sandro Barbosa, Fabiano Magalhães

Artigo redigido conforme normas da Revista Química Nova

Modelos de regressão linear simples bayesianos para as concentrações de cádmio de um afluente do Reservatório de Furnas

BAYESIAN SIMPLE LINEAR REGRESSION MODELS FOR CADMIUM CONCENTRATIONS OF AN AFFLUENT OF RESERVATÓRIO DE FURNAS. This study aims to fit bayesian simple linear regression models for concentrations of cadmium in an affluent of Reservatório de Furnas, Alfenas - MG. Water and sediment samples were taken monthly, 2010/10-2011/07 in three sites of Córrego do Pântano for subsequent determination of levels of Cd by chemical analysis. The adjusted models were precise, especially using informative *priors*, and showed sedimentation of Cd. The affluent is in disagreement with CONAMA, requiring monitoring.

Keywords: cadmium; bayesian inference; regression models.

INTRODUÇÃO

Atividades antrópicas relativas ao desenvolvimento industrial juntamente com o crescimento populacional desordenado vêm ocasionando graves problemas de poluição ambiental. Efluentes industriais e domésticos são constantemente despejados em corpos d'água, com ou sem tratamento prévio, introduzindo uma grande carga de contaminantes, como metais traço, que provocam danos ao meio ambiente.^{1,2}

A poluição de corpos d'água por metais traço tem se tornado um problema crescente com o aumento da mineração, o desenvolvimento industrial e o uso de lodo de esgoto em solos agriculturáveis.³ Portanto quantificar estes metais é uma maneira de caracterizar áreas contaminadas.

A concentração de cádmio (Cd) no meio ambiente tem aumentado, nas últimas décadas, mais do que outros metais traço.⁴ Por ser um elemento de alta mobilidade e devido à sua alta disponibilidade, mesmo em baixas concentrações, o Cd existente em sedimentos e águas contaminados pode se difundir rapidamente em várias etapas da cadeia alimentar, ocasionando uma preocupação geral sobre a sua fitotoxicidade e consequentes riscos potenciais para todos os seres vivos e à saúde humana.⁵

A fim de analisar e monitorar as concentrações de metais traço ao longo do tempo podem ser utilizadas técnicas de regressão linear. Modelos de regressão linear simples podem ser ajustados e, com a utilização de informações *a priori* na estimação dos parâmetros, pode-se obter resultados mais precisos.⁶ Isso é possível através da inferência bayesiana, que busca uma reunião entre a informação advinda dos dados de uma amostra e o conhecimento preexistente a respeito dos parâmetros.⁷ Nesta abordagem, são utilizadas distribuições de probabilidade específicas para quantificar a incerteza acerca dos parâmetros de interesse e descrever a informação adquirida sobre os mesmos.⁶

Um afluente do Reservatório de Furnas, localizado no município de Alfenas-MG, está submetido a descargas de esgoto doméstico e industrial. Foram caracterizados efeitos citogenotóxicos de efluentes têxteis que são lançados neste córrego, antes e após o processo de tratamento,⁸ e foi constatado que a água e o sedimento deste corpo d' água apresentam fitotoxicidade sobre *Lactuca sativa*.⁹ Através da determinação das concentrações e caracterização da distribuição espacial e temporal de metais traço, constatou-se uma transferência das concentrações de cádmio da coluna d' água para a sedimentar deste afluente (seção 2.1). Portanto, faz-se necessária a realização de análises estatísticas mais precisas e eficazes, de forma que se possa avaliar o nível de contaminação desses compartimentos ambientais durante o período de estudo. Dessa forma, o objetivo desse trabalho foi ajustar modelos de regressão linear simples bayesianos, utilizando distribuições *a priori* informativas e não informativas, para as concentrações de cádmio presentes na água e no sedimento de um afluente do Reservatório de Furnas em Alfenas-MG.

PARTE EXPERIMENTAL

Localização e amostragem

Amostras de água e sedimento foram coletadas em três pontos do Córrego do Pântano, em Alfenas-MG, que recebe efluentes de dois bairros residenciais e do distrito industrial da cidade (Figura 1). Os pontos de coleta representam: (P1) Entroncamento principal do esgoto oriundo de dois bairros residenciais; (P2) Final do despejo doméstico urbano; (P3) Contém efluente doméstico urbano e industrial, como areia de fundição e efluente

líquido tratado de duas indústrias têxteis. A foz do córrego se localiza em um braço do Reservatório de Furnas, cuja água é utilizada para aquicultura, dessedentação de animais, irrigação de hortaliças, recreação de contato primário.

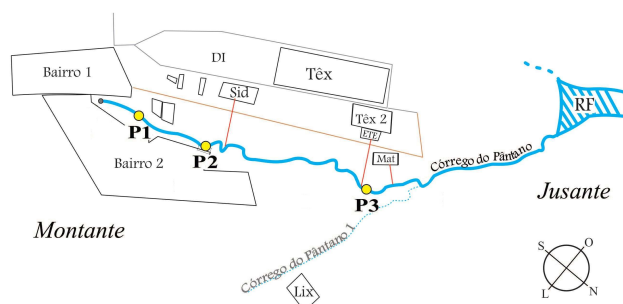


Figura 1: Mapa ilustrativo dos pontos de coleta e da estrutura do córrego em estudo até sua foz. DI = Distrito Industrial; Sid = Indústria Siderúrgica; Mat = Matadouro Municipal; Têx = Indústria Têxtil; ETE = Estação de Tratamento de Efluentes; Lix = Lixão; RF = Represa de Furnas.

As coletas foram realizadas mensalmente no período de Outubro de 2010 a Julho de 2011 ($n = 10$ meses). As amostras de água foram coletadas utilizando frascos de polietileno (500 mL) previamente descontaminados em solução de HNO_3 10% (v/v) durante 24 horas. Após a coleta as amostras foram acidificadas e armazenadas a 4 °C por um período máximo de 24 horas.¹⁰ Foram coletados cerca de 2 kg de sedimento por ponto de coleta, que foram acondicionados em sacos plásticos.¹¹ As amostras de sedimentos foram desidratadas a 45 ± 2 °C até atingir peso constante. Posteriormente, as amostras secas foram trituradas, padronizadas em malha fina (1 mm^2) e armazenadas em sacos plásticos, protegidos da luz e umidade.¹²

Análise química - quantificação de cádmio

As amostras de água e de sedimento foram submetidas à análise química para determinação dos níveis Cd. As amostras líquidas, previamente filtradas, foram digeridas e transferidas quantitativamente para balão volumétrico de 25 mL e o volume aferido com água ultrapura.¹³ As quantificações de Cd foram realizadas por espectrofotometria de absorção atômica com forno de grafite (EAA-FG, Shimadzu® AA-7000), sendo que o comprimento de onda utilizado foi de 217nm. As curvas analíticas utilizadas para a determinação de Cd nas amostras foram obtidas a partir de soluções preparadas com

padrões de $1 \times 10^3 \text{ mg L}^{-1}$ (Specsol®).

As amostras de sedimento foram digeridas e, após a liberação de fumos, a mistura foi filtrada e transferida quantitativamente para balão volumétrico de 25 mL, tendo o volume aferido com água ultrapura. A quantificação de Cd foi realizada por espectrofotometria de absorção atômica por chama (EAA-chama, Shimadzu® AA-7000).

Para fins de comparação dos resultados das análises químicas, fez-se uso dos padrões de qualidade de corpos d'água da Classe II da resolução 357/2005 do CONAMA, pois o córrego ainda não foi enquadrado nessa classificação.¹⁴ Para os sedimentos foram adotados como referência os critérios de qualidade do Nível 1 da resolução 344/2004 do CONAMA,¹⁵ que determinam o limiar abaixo do qual é previsto baixa probabilidade de ocorrerem efeitos adversos à biota.

A água para consumo humano deve respeitar os padrões de potabilidade, que estabelecem limites para substâncias químicas que oferecem risco à saúde, como os metais. Dessa forma, as concentrações de Cd foram comparadas com os valores máximos permitidos pelo Ministério da Saúde estabelecidos na portaria n° 2914.¹⁶

Regressão linear simples bayesiana

Na abordagem bayesiana, toda informação acerca dos parâmetros a serem estimados está contida na distribuição *a posteriori*. De acordo com o teorema de Bayes - *posteriori* \propto verossimilhança \times *priori* -, esta distribuição é obtida através da combinação das informações advindas dos dados a serem analisados, fornecidas pela função de verossimilhança, e das informações anteriores sobre os parâmetros, resumidas pela distribuição *a priori*.⁶

Considerando o modelo de regressão linear simples

$$Y_i = \beta_0 + \beta_1 X_i + \varepsilon_i$$

tem-se que Y_i representa a concentração de Cd, X_i o mês de coleta, β_0 e β_1 são os parâmetros de interesse e ε_i é o erro não observável associado a i -ésima observação.

Assumindo ainda que cada observação Y_i tem distribuição $Y_i \sim N(\beta_0 + \beta_1 X_i, \sigma^2)$,

para a estimação dos parâmetros β_0 e β_1 , é necessário atribuir distribuições *a priori*. Se $p(\beta_0, \beta_1, \sigma^2) = 1/\sigma^2$ é a *priori* não informativa de Jeffreys, para todo $i = 1, 2, \dots, n$, então:

$$\begin{aligned} p(\beta_0|x_i, y_i) &\sim St(n-2, b_0, S_{\beta_0}); \\ p(\beta_1|x_i, y_i) &\sim St(n-2, b_1, S_{\beta_1}); \\ p(\sigma^2|x_i, y_i) &\sim GInv\left(\frac{n-2}{2}, \frac{n-2}{2}S_e^2\right), \end{aligned}$$

em que b_0 e b_1 são os hiperparâmetros da distribuição *a priori*, geralmente encontrados através do método de mínimos quadrados; S_e^2 é a variância dos resíduos; St representa a distribuição t de Student; $GInv$ a gama inversa e S_{β_0} e S_{β_1} são os parâmetros de escala das distribuições de Student.¹⁷

Quando utilizada uma *priori* informativa e considerando as seguintes distribuições para os parâmetros β_0 , β_1 e σ^2 :

$$\beta_0 \sim N(b_0, \tau_0)$$

$$\beta_1 \sim N(b_1, \tau_1)$$

$$\sigma^2 \sim GInv(\alpha, \gamma)$$

em que b_0 , b_1 , α e γ são os hiperparâmetros da distribuição *a priori*; τ_0 e τ_1 são as precisões da distribuição *a priori* e N representa a distribuição normal.⁶ Assumindo que os parâmetros dessas distribuições são independentes, a *priori* conjunta é dada por:

$$\begin{aligned} P(\beta_0, \beta_1, \sigma^2) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\tau_0}} \exp\left\{-\frac{1}{2\tau_0}(\beta_0 - b_0)^2\right\} \times \frac{1}{\sqrt{2\pi\tau_1}} \\ &\exp\left\{-\frac{1}{2\tau_1}(\beta_1 - b_1)^2\right\} \times \frac{1}{(\gamma^\alpha G(\alpha)) \left(\frac{1}{\sigma^2}\right)^{\alpha+1} \exp\left\{-\frac{1}{\gamma\sigma^2}\right\}} \\ &\propto \exp\left\{-\frac{1}{2\sigma^2}(\beta_0 - b_0)^2\right\} \times \frac{1}{\sqrt{2\pi\tau_1}} \exp\left\{-\frac{1}{2\tau_1}(\beta_1 - b_1)^2\right\} \\ &\quad \times \left(\frac{1}{\sigma^2}\right)^{\alpha+1} \exp\left\{-\frac{1}{\gamma\sigma^2}\right\}. \end{aligned}$$

As séries de dados utilizados neste trabalho foram constituídas por concentrações

mensais de Cd dos três pontos de coleta, durante o período de estudo (Outubro 2010 - Julho 2011). Cada série de dados foi submetida a dois ajustes de modelos de regressão linear simples bayesianos no software R,¹⁸ o primeiro utilizando a *priori* não informativa de Jeffreys e o segundo uma *priori* informativa.

As concentrações de Cd dos trabalhos de Bianchi et al. (2011) e Huang et al. (2012) foram utilizadas como *priori* informativa para as análises da água e do sedimento, respectivamente (Tabela 1).^{19,20}

Tabela 1: Hiperparâmetros, desvios-padrão e precisão da *priori* informativa obtidos das concentrações de Cd dos trabalhos de Bianchi et al. (2011) e Huang et al. (2012).

Amostra	Trabalho	b_0	s_0	b_1	s_1	τ
Água	Bianchi et al. (2011)	0,009	0,001	-0,001	0,0002	1500000
Sedimento	Huang et al. (2012)	0,180	0,080	0,008	0,0012	53

Na Tabela 1 encontram-se os hiperparâmetros b_0 e b_1 utilizados na *priori* informativa, com seus respectivos desvios-padrão (s_0 e s_1), e a precisão τ do modelo, sendo que $\tau = \frac{1}{\sigma^2}$.

As análises com *priori* informativa foram realizadas com o auxílio do pacote *BRugs* do software R,²¹ que utiliza o método de Monte Carlo via cadeias de Markov (MCMC) de amostragem de Gibbs.²²

Devido ao amostrador de Gibbs ser um algoritmo iterativo, foram ajustados gráficos de análise descritiva de traço e densidade, e realizados os critérios de Raftery & Lewis, Geweke e Heidelberger & Welch para verificar se as cadeias geradas pelos métodos MCMC atingiram a convergência,^{23–25} através do pacote *boa* do software R.²⁶

Em ambos os casos, com *priori* informativa e não informativa, foi utilizado o intervalo de máxima densidade *a posteriori* (*Highest Posterior Density* - HPD), ou seja, foram calculados intervalos de credibilidade de comprimento mínimo, obtidos a partir da região de máxima densidade *a posteriori*.⁷

Com o intuito de verificar a pressuposição de independência dos resíduos, foi empregado o teste de autocorrelação de Durbin-Watson.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Em todos os modelos ajustados, com *priori* informativa e não informativa, o valor-

p do teste de Durbin-Watson foi maior que o nível de significância estabelecido (5%), confirmando a independência dos resíduos (Tabela 2).

Tabela 2: Valor- p do teste de Durbin-Watson (DW) para os resíduos dos modelos de regressão linear simples bayesianos ajustados para as concentrações de Cd das amostras de água e sedimento em cada ponto de coleta.

<i>Priori</i> não informativa			<i>Priori</i> informativa		
	Água	Sedimento		Água	Sedimento
P1	0,594	0,170	P1	0,532	0,162
P2	0,628	0,342	P2	0,606	0,340
P3	0,352	0,804	P3	0,330	0,888

Os resultados dos critérios de convergência de Geweke e Raftery & Lewis para as cadeias simuladas na estimação de β_0 , β_1 e τ , podem ser vistos na Tabela 3.

Tabela 3: Critérios de convergência de Geweke (valor- p) e Raftery & Lewis (fator de dependência) para as cadeias geradas para β_0 , β_1 e τ .

	Geweke			Raftery & Lewis			
	Água	β_0	β_1	τ	β_0	β_1	τ
P1		0,8711	0,8807	0,8909	2,15	2,25	1,08
P2		0,8805	0,8730	0,9368	2,00	2,20	1,10
P3		0,8178	0,8444	0,5406	2,87	3,87	1,11
	Sedimento	β_0	β_1	τ	β_0	β_1	τ
P1		0,5453	0,7222	0,5192	2,18	1,08	2,07
P2		0,6084	0,7339	0,4238	2,28	2,47	2,22
P3		0,6139	0,6693	0,6244	4,33	4,09	2,12

Todas as cadeias simuladas apresentaram o fator de dependência de Raftery & Lewis menor que cinco e o valor- p do critério de Geweke maior que o nível de significância estabelecido (5%), indicando que as cadeias geradas pelo amostrador de Gibbs não apresentaram ausência de convergência (Tabela 3). O critério de Heidelberger & Welch verificou que os valores das cadeias foram provenientes de uma distribuição estacionária, confirmando que não houve ausência de convergência.

Na Figura 2 tem-se as distribuições posteriores marginais para os parâmetros β_0 , β_1 e τ dos modelos ajustados com *priori* informativa.

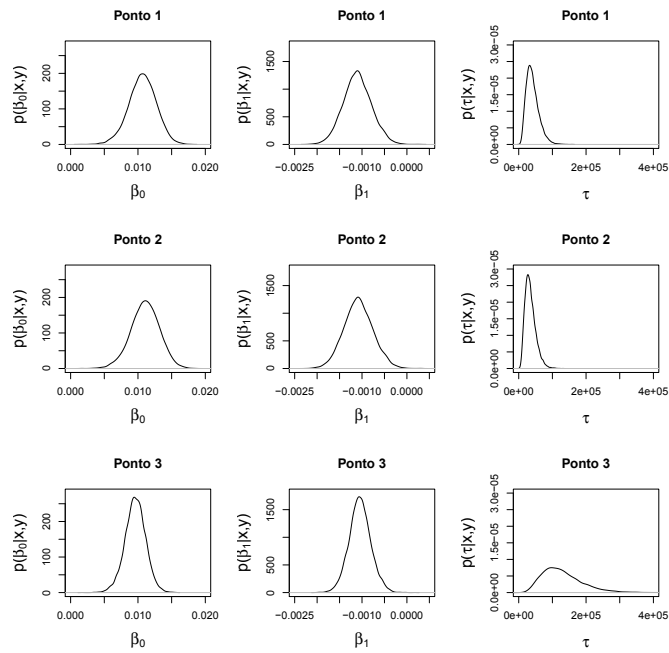


Figura 2: Distribuições posteriores marginais para os parâmetros β_0 , β_1 e τ dos modelos ajustados para as concentrações de Cd na água dos três pontos de coleta.

Nota-se uma sobreposição das distribuições posteriores marginais para os três pontos (Figura 2), indicando que não houve diferença entre as concentrações de Cd na água dos três pontos de coleta. No entanto, é importante destacar que no modelo ajustado para o ponto P3 houve uma maior variabilidade na estimação de τ .

Complementando a análise descritiva dos parâmetros estimados β_0 , β_1 e τ no caso da *priori* informativa, tem-se os gráficos de traço para as concentrações de Cd na água dos três pontos de coleta (Figura 3).

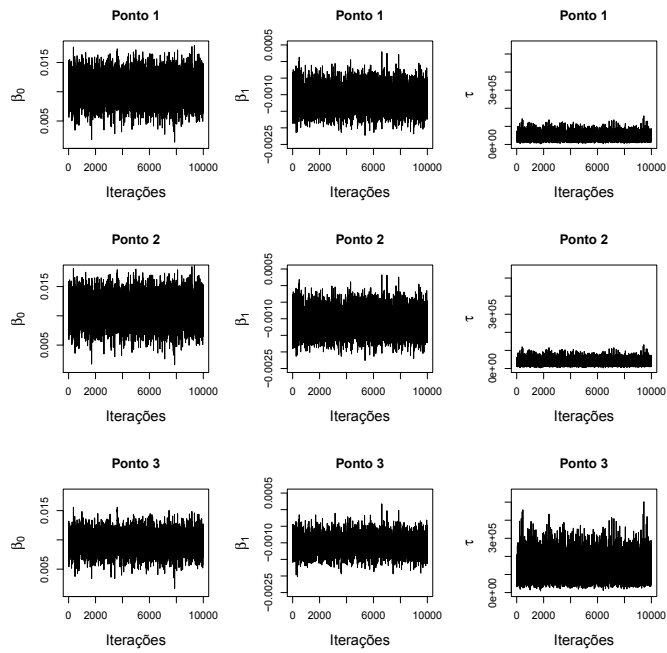


Figura 3: Gráficos de traço para os parâmetros β_0 , β_1 e τ dos modelos ajustados para as concentrações de Cd na água dos três pontos de coleta.

Os gráficos de traço confirmam a provável convergência das cadeias simuladas na estimação de β_0 , β_1 e τ e reforçam a maior variabilidade de τ no modelo ajustado para o ponto P3 (Figura 3).

Na Tabela 4 encontram-se as estimativas $\hat{\beta}_0$, $\hat{\beta}_1$ e $\hat{\sigma}^2$, seus respectivos intervalos de credibilidade HPD e o coeficiente de determinação R^2 dos modelos de regressão linear simples bayesianos ajustados, com *priori* informativa e não informativa, para as concentrações de Cd das amostras de água.

Tabela 4: Estimativas, intervalos HPD, amplitude dos intervalos (A) e coeficiente de determinação (R^2) dos modelos de regressão linear simples bayesianos ajustados para as concentrações de Cd das amostras de água em cada ponto de coleta.

<i>Priori</i> não informativa			<i>Priori</i> informativa				
	Estimativa	HPD	A		Estimativa	HPD	A
P1	$\hat{\beta}_0=0,0135$	[0,0044; 0,0221]	0,0177	P1	$\hat{\beta}_0=0,0107$	[0,0067; 0,0146]	0,0079
	$\hat{\beta}_1=-0,0015$	[-0,0030; -0,0001]	0,0029		$\hat{\beta}_1=-0,0011$	[-0,0017; -0,0005]	0,0012
	$\hat{\sigma}^2=4,2.10^{-5}$	[$1,3.10^{-5}$; $1,2.10^{-4}$]	$1,1.10^{-5}$		$\hat{\sigma}^2=2,3.10^{-5}$	[$1,2.10^{-5}$; $9,4.10^{-5}$]	$8,2.10^{-5}$
	$R^2=46,97\%$				$R^2=59,95\%$		
P2	$\hat{\beta}_0=0,0146$	[0,0052; 0,0243]	0,0191	P2	$\hat{\beta}_0=0,0111$	[0,0069; 0,0152]	0,0083
	$\hat{\beta}_1=-0,0016$	[-0,0033; -0,0002]	0,0031		$\hat{\beta}_1=-0,0011$	[-0,0017; -0,0004]	0,0013
	$\hat{\sigma}^2=4,7.10^{-5}$	[$1,5.10^{-5}$; $1,4.10^{-4}$]	$1,2.10^{-4}$		$\hat{\sigma}^2=2,7.10^{-5}$	[$1,4.10^{-5}$; $1,2.10^{-4}$]	$1,1.10^{-4}$
	$R^2=25,21\%$				$R^2=58,18\%$		
P3	$\hat{\beta}_0=0,0099$	[0,0053; 0,0146]	0,0093	P3	$\hat{\beta}_0=0,0096$	[0,0067; 0,0124]	0,0057
	$\hat{\beta}_1=-0,0011$	[-0,0018; -0,0004]	0,0014		$\hat{\beta}_1=-0,0010$	[-0,0015; -0,0006]	0,0009
	$\hat{\sigma}^2=1,2.10^{-5}$	[$3,7.10^{-6}$; $3,5.10^{-5}$]	$3,1.10^{-5}$		$\hat{\sigma}^2=6,5.10^{-6}$	[$3,4.10^{-6}$; $2,9.10^{-5}$]	$2,6.10^{-5}$
	$R^2=48,24\%$				$R^2=71,43\%$		

Os modelos ajustados com *priori* informativa e não informativa apresentaram estimativas muito semelhantes (Tabela 4), ambos com concentrações de Cd decrescentes na água ($\hat{\beta}_1 < 0$), como pode-se observar na Figura 4. Contudo, observa-se que as estimativas dos modelos que utilizaram *priori* informativa apresentaram intervalos HPD com menor amplitude, bem como maiores medidas de R^2 , indicando que estes modelos foram ajustados com maior precisão. Ressalta-se que o ponto P2 apresentou um coeficiente de determinação bem menor que os demais (25,21%), devido a maior variabilidade das concentrações de Cd neste ponto durante o período de estudo (seção 2.1).

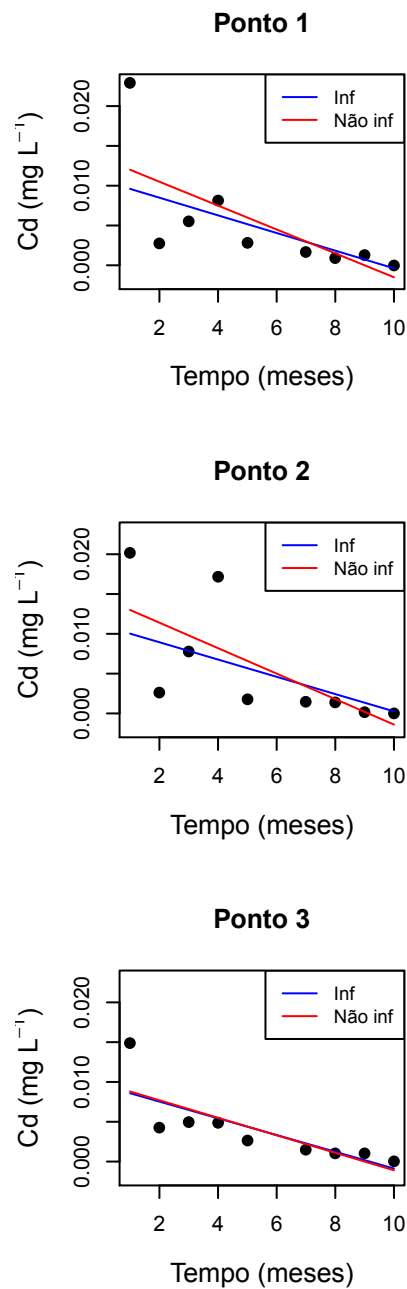


Figura 4: Modelos de regressão linear simples bayesianos a partir de *prioris* informativas (Inf) e não informativas (Não inf) para as concentrações de Cd na água dos três pontos de coleta.

Na Figura 4 tem-se em azul os modelos ajustados a partir da *priori* informativa e em vermelho os modelos ajustados a partir da *priori* não informativa. Ambos foram bem próximos, chegando a ocorrer uma sobreposição dos modelos em P3. No entanto, pode-se observar uma suavização dos modelos com *priori* informativa (maior coeficiente angular), devido à incorporação da informação prévia na estimação dos parâmetros do modelo.

As distribuições posteriores marginais para os parâmetros β_0 , β_1 e τ dos modelos ajustados com a *priori* informativa para as concentrações de Cd quantificadas no sedimento podem ser observadas na Figura 5.

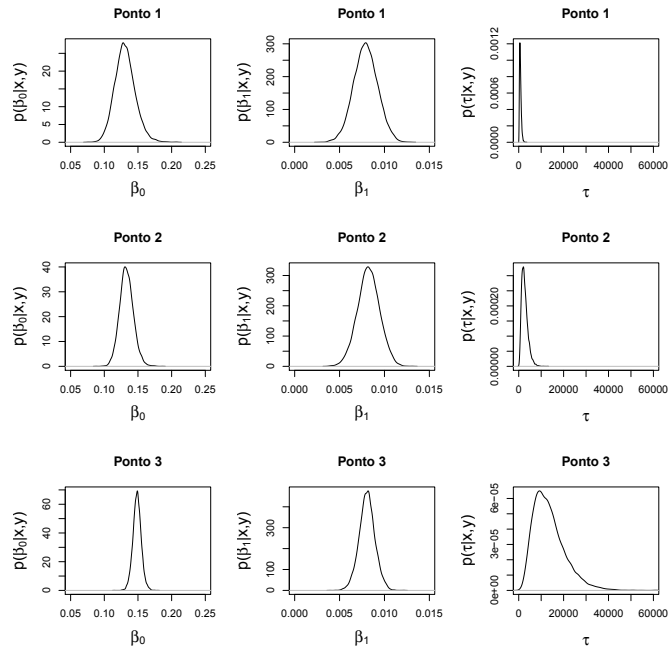


Figura 5: Distribuições posteriores marginais para os parâmetros β_0 , β_1 e τ dos modelos ajustados para as concentrações de Cd no sedimento dos três pontos de coleta.

Assim como aconteceu com as concentrações de Cd quantificadas na água, no sedimento também nota-se uma sobreposição das distribuições posteriores marginais para os três pontos (Figura 5), indicando que em ambos compartimentos (água e sedimento) não houve diferença significativa entre as concentrações de Cd nos três pontos de estudo. Entretanto, verifica-se também que a variabilidade na estimação de τ foi aumentando no sentido $P1 < P2 < P3$, sendo o ponto P3 o que apresentou maior variabilidade na estimação deste parâmetro.

A análise descritiva dos parâmetros estimados β_0 , β_1 e τ no caso da *priori* informativa fica então complementada pelos gráficos de traço (Figura 6), os quais deixam nítida a diferença entre a variabilidade da estimação de τ nos três pontos de coleta.

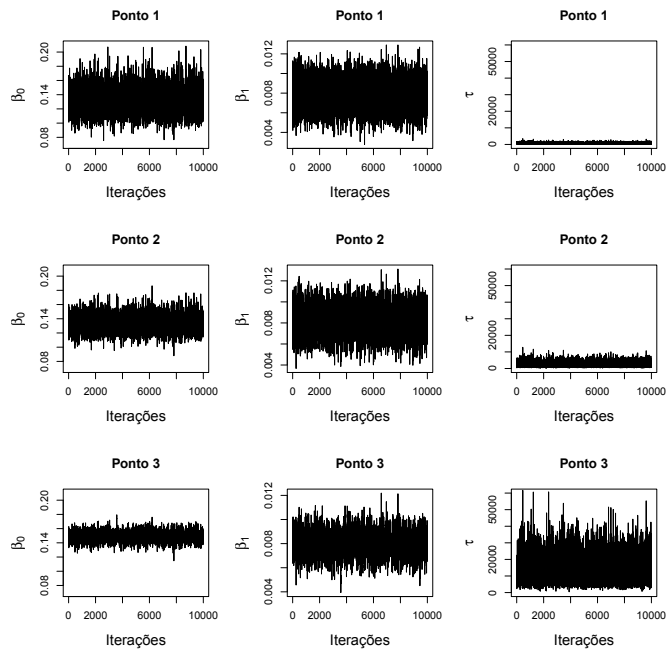


Figura 6: Gráficos de traço para os parâmetros β_0 , β_1 e τ dos modelos ajustados para as concentrações de Cd no sedimento dos três pontos de coleta.

Através dos gráficos de traço se confirma a provável convergência das cadeias geradas para estimar β_0 , β_1 e τ (Figura 6).

Para as concentrações de Cd das amostras de sedimento, na Tabela 5 encontram-se as estimativas obtidas para os parâmetros β_0 , β_1 e σ^2 , seus respectivos intervalos de credibilidade HPD e o coeficiente de determinação R^2 dos modelos de regressão linear simples bayesianos ajustados.

Tabela 5: Estimativas, intervalos HPD, amplitude dos intervalos (A) e coeficiente de determinação (R^2) dos modelos de regressão linear simples bayesianos ajustados para as concentrações de Cd das amostras de sedimento em cada ponto de coleta.

<i>Priori</i> não informativa			<i>Priori</i> informativa				
	Estimativa	HPD	A		Estimativa	HPD	A
P1	$\hat{\beta}_0=0,0867$	[0,0163; 0,1523]	0,1360	P1	$\hat{\beta}_0=0,1309$	[0,1009; 0,1606]	0,0597
	$\hat{\beta}_1=0,0137$	[0,0031; 0,0242]	0,0211		$\hat{\beta}_1=0,0079$	[0,0052; 0,0105]	0,0053
	$\hat{\sigma}^2=0,0016$	[0,0005; 0,0048]	0,0043		$\hat{\sigma}^2=0,0014$	[0,0007; 0,0079]	0,0072
	$R^2=41,04\%$				$R^2=51,57\%$		
P2	$\hat{\beta}_0=0,1141$	[0,0793; 0,1494]	0,0701	P2	$\hat{\beta}_0=0,1330$	[0,1128; 0,1557]	0,0409
	$\hat{\beta}_1=0,0109$	[0,0055; 0,0164]	0,0109		$\hat{\beta}_1=0,0082$	[0,0058; 0,0107]	0,0049
	$\hat{\sigma}^2=0,0005$	[0,0001; 0,0013]	0,0012		$\hat{\sigma}^2=0,0004$	[0,0002; 0,0020]	0,0018
	$R^2=65,75\%$				$R^2=72,38\%$		
P3	$\hat{\beta}_0=0,1462$	[0,1314; 0,1603]	0,0289	P3	$\hat{\beta}_0=0,1487$	[0,1360; 0,1608]	0,0248
	$\hat{\beta}_1=0,0084$	[0,0062; 0,0106]	0,0044		$\hat{\beta}_1=0,0080$	[0,0063; 0,0098]	0,0035
	$\hat{\sigma}^2=7,5 \cdot 10^{-5}$	[$2,2 \cdot 10^{-5}$; $2,1 \cdot 10^{-4}$]	$1,9 \cdot 10^{-4}$		$\hat{\sigma}^2=7,3 \cdot 10^{-5}$	[$3,6 \cdot 10^{-5}$; $3,7 \cdot 10^{-4}$]	$3,3 \cdot 10^{-4}$
	$R^2=88,62\%$				$R^2=88,80\%$		

Os modelos ajustados com *priori* informativa e não informativa também apresentaram estimativas muito semelhantes (Tabela 5), neste caso com concentrações de Cd crescentes no sedimento ($\hat{\beta}_1 > 0$) (Figura 7). A maioria das estimativas dos modelos que utilizaram *priori* informativa para o sedimento também apresentaram intervalos HPD de menor comprimento e coeficientes de determinação maiores, sugerindo maior precisão desses modelos.

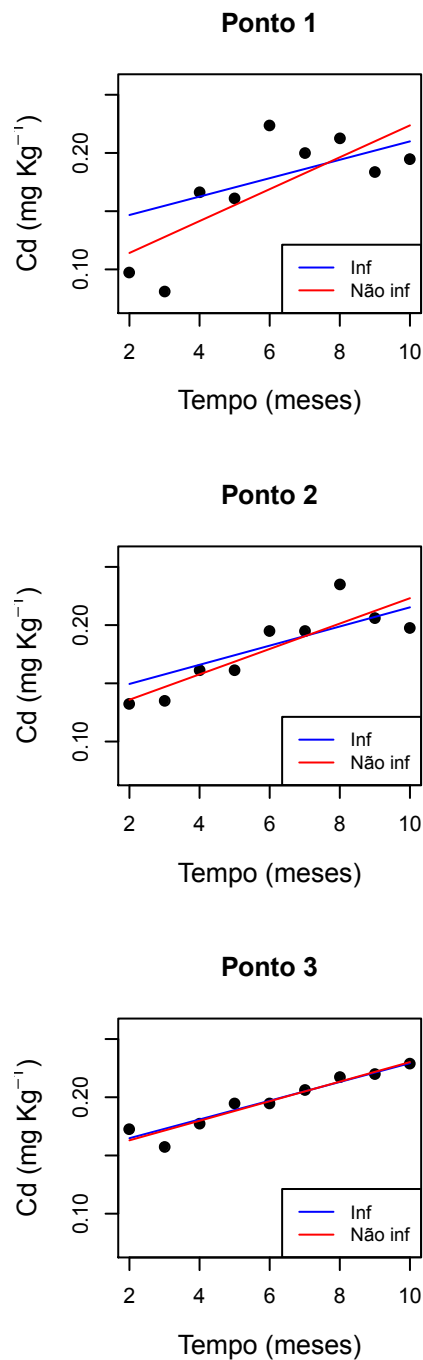


Figura 7: Modelos de regressão linear simples bayesianos a partir de *prioris* informativas (Inf) e não informativas (Não inf) para as concentrações de Cd no sedimento dos três pontos de coleta.

A Figura 7 mostra em azul os modelos ajustados a partir da *priori* informativa e em vermelho os modelos ajustados a partir da *priori* não informativa. Da mesma forma como aconteceu com os modelos ajustados para as amostras de água, os modelos com *priori* informativa e não informativa para as concentrações de Cd do sedimento também

foram bem semelhantes, ocorrendo uma sobreposição dos modelos em P3. A influência da informação preexistente nos modelos com *priori* informativa também é evidente no sedimento, neste caso com um menor coeficiente angular.

Os modelos de regressão linear bayesianos apresentaram resultados satisfatórios, principalmente considerando que não foram utilizadas muitas observações. As estimativas encontradas com a inferência bayesiana em geral são mais precisas, com a vantagem de se trabalhar com amostras menores,²⁷ implicando em menos resíduos gerados durante o experimento, um menor custo e pesquisadores e técnicos expostos menos tempo a substâncias tóxicas, como os metais traço.

Assim como em outros trabalhos, tanto para as concentrações de Cd na água, quanto no sedimento, verificou-se que as estimativas dos modelos ajustados a partir de *prioris* informativas apresentaram intervalos de credibilidade de menor comprimento, indicando que estes modelos foram mais precisos que os ajustados a partir de *prioris* não informativas.^{6,28,29} Isso geralmente ocorre devido à variância ser menor, o que torna o intervalo de valores prováveis mais curto, aumentando a probabilidade de ocorrência dos valores deste intervalo.²⁸

As concentrações de Cd nas amostras de água apresentaram-se superiores ao limite de 0,01 mg L⁻¹ estabelecido pela Resolução CONAMA 357/2005 e encontraram-se acima do valor máximo de 0,005 mg L⁻¹ permitido pela portaria nº 2914 do Ministério da Saúde em todos os pontos de coleta, no entanto, através dos modelos de regressão linear simples bayesianos, verificou-se que as concentrações diminuíram com o passar do tempo (Figura 4).^{14,16} Já nas amostras de sedimento, as concentrações de Cd foram inferiores ao limite de 0,6 mg Kg⁻¹ estabelecido pela Resolução CONAMA 344/2004 em todos os pontos de coleta,¹⁵ contudo aumentaram ao longo do tempo (Figura 7). Isto sugere, portanto, uma sedimentação desse metal traço.

Os sedimentos são compartimentos ambientais formados naturalmente pela precipitação de partículas formadas na coluna d'água sobrejacente. Essas partículas suspensas possuem uma elevada capacidade de adsorção e retenção de substâncias contaminantes, provocando um acúmulo dessas substâncias nos sedimentos.^{30,31}

O Cd é um elemento que ocorre naturalmente na crosta terrestre e é liberado para o meio ambiente através da mineração de metais não-ferrosos; fabricação, refino e aplicação de fertilizantes fosfatados; queima de combustíveis fósseis; incineração e disposição de resíduos.^{5,32} As formas solúveis de Cd podem migrar na coluna d'água, enquanto formas insolúveis de Cd podem sedimentar e adsorver ao substrato.³²

Todavia, mudanças nas condições ambientais podem afetar a biodisponibilidade de metais, que podem se sedimentar em águas de lagos e córregos ou, uma vez sedimentados, podem ser novamente disponibilizados para a coluna d'água, devido a reações de oxidação-redução, ou a processos de re-suspensão de origem física, biológica ou humana.²

Sendo assim, o Cd existente em águas e sedimentos contaminados permanece no corpo d'água e, mesmo em baixas concentrações, pode se acumular em organismos aquáticos e em culturas agrícolas podendo, então, entrar na cadeia trófica.^{5,32} Dependendo da concentração e do tempo de exposição, os efeitos tóxicos do Cd sobre a espécie humana são detectados no estômago, rins, ossos e pulmões.^{32,33} O *U.S. Department of Health and Human Services* (DHHS) e a *International Agency for Research on Cancer* (IARC) determinaram que o Cd é carcinogênico para os seres humanos.³²

Portanto as concentrações de Cd no afluente do Reservatório de Furnas representam grande risco ambiental, tanto para os ecossistemas aquáticos, quanto para a população humana.

CONCLUSÕES

Os modelos de regressão linear bayesianos foram adequados para analisar as concentrações de Cd presentes no afluente do Reservatório de Furnas em Alfenas-MG.

Os modelos que utilizaram distribuições *a priori* informativas foram mais precisos que os modelos com *priori* não informativa.

O afluente encontra-se com concentrações de Cd preocupantes, que estão se depositando no sedimento. Para que se adeque às Resoluções do CONAMA, faz-se necessário um monitoramento minucioso, com uma posterior mobilização para descontaminação desse ambiente, reduzindo, assim, os danos aos ecossistemas aquáticos, os riscos à saúde hu-

mana e um conseqüente impacto ambiental.

REFERÊNCIAS

1. Campanha, M. B.; Melo, C. A.; Moreira, A. B.; Ferrarese, R. F. M. S.; Tadini, A. M.; Garbin, E. V.; Bisinoti, M. C.; Pereira-Filho, E. R.; *Quim. Nova.* **2010**, *33*, 1831.
2. Cotta, J. A. O.; Rezende, M. O. O.; Piovani, M. R.; *Quim. Nova.* **2006**, *29*, 40.
3. Souza, L. A.; Andrade, S. A. L.; Souza, S. C. R.; Schiavinato, M. A.; *R. Bras. Ci. Solo.* **2011**, *35*, 1441.
4. Pereira, B. F. F.; Rozane, D. E.; Araújo, S. R.; Barth, G.; Queiroz, R. J. B.; Nogueira, T. A. R.; Moraes, M. F.; Cabral, C. P.; Boaretto, A. E.; Malavolta, E.; *R. Bras. Ci. Solo.* **2011**, *35*, 645.
5. Krissanakriangkrai, O.; Supanpaiboon, W.; Juwa, S.; Chaiwong, S.; Swaddiwudhipong, W.; Anderson K. A.; *Thammasat Int. J. Sc. Tech.* **2009**, *14*, 60.
6. Nascimento, M.; Silva, F. F.; Sáfyadi, T.; Nascimento, A. C. C.; Ferreira, R. P.; Cruz, C. D.; *Pesq. agropec. bras.* **2011**, *46*, 26.
7. Paulino, C. D.; Turkman, M. A. A.; Murteira, B.; *Estatística Bayesiana*. Fundação Calouste Gulbenkian: Lisboa, 2003.
8. Alvim, L. B.; Kummrow, F.; Beijo, L.A.; Lima, C. A. A.; Barbosa, S.; *Ambi-Agua.* **2011**, *6*, 255.
9. Rodrigues, L. C. A.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Alfenas, Brasil, 2012.
10. American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA), Water Environment Federation (WEF); *Standard methods for the examination of water and wastewater*, 21st ed., APHA-WEF: Washington, 2005.

11. Mitteregger-Júnior, H.; Ferraz-Dias, J.; Lúcia-Yonema, M.; Arenzon, A.; Silva, J.; Pegas- Henriques, J. A.; *J. Braz. Soc. Ecotoxicol.* **2006**, 1, 147.
12. ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas; *NBR 9898: preservação e técnicas de amostragem de fluentes líquidos e corpos receptores*, Rio de Janeiro, 1987.
13. Santana, G. P.; Barroncas, P. S. R.; *Acta Amaz.* **2007**, 37, 111.
14. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. *Resolução do nº 357, de 17/03/05*, Brasília: Brasil.
15. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. *Resolução nº 344, de 25/03/04*, Brasília: Brasil.
16. BRASIL. Ministério da Saúde; *Portaria nº 2914 de 12/12/2011*, Brasília: Brasil.
17. Kinas, P. G.; Andrade, H. A.; *Introdução à Análise Bayesiana (com R)*. maisQnada: Porto Alegre, 2010.
18. R DEVELOPMENT CORE TEAM; *R: A language and environment for statistical computing*. R Foundation for Statistical Computing: Vienna, 2013.
19. Bianchi, J.; Espindola, E. L. G.; Marin-Morales, M. A.; *Ecotoxicology and Environmental Safety*. **2011**, 74, 826.
20. Huang, Y.; Zhu, W.; Le, M.; Lu, X.; *Quaternary International*. **2012**, 282, 145.
21. Thomas, A.; O'Hara, B.; Ligges, U.; Sturtz, S.; *R News*. **2006**, 6, 12.
22. Geman, S.; Geman, D.; *IEEE Transactions on pattern Analysis and Machine Intelligence*. **1984**, 6, 721.
23. Raftery, A. L.; Lewis, S. M.; *Statistical Science*. **1992**, 7, 493.
24. Geweke, J. Em *Bayesian statistics*; Bernardo, J. M.; Berger, J. O.; David, A. P.; Smith, A. F. M., eds.; Oxford University: New York, 1992, cap. 4.

25. Heidelberger, P.; Welch, P. D.; *Operations Research Landing*. **1983**, 31, 1109.
26. Smith, B. J.; *Journal of Statistical Software*. **2007**, 21, 1.
27. Vismara, L. S.; Karam, D.; Morita, L. H. M.; *Planta daninha*. **2007**, 25, 661.
28. Fonseca, R.; Cobuci, J. A.; Pires, A. V.; Araújo, C. V.; Costa, A. R. C.; *Ciênc. agrotec.* **2005**, 30, 538.
29. Mora, F.; Scapim, C. A.; Pinto, R. J. B.; *Ciência Florestal*. **2009**, 19, 343.
30. Czerniawska-Kusza, I.; Kusza, G.; *Environ. Monit. Assess.* **2011**, 179, 113.
31. Rezende, P. S.; Moura, P. A. S.; Durão Jr., W. A.; Nascentes, C. C.; Windmüller, C. C.; Costa, L. M.; *Journal of the Brazilian Chemical Society*. **2011**, 22, 910.
32. ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry: *Toxicological profile for Cadmium (Draft for Public Comment)*. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, 2008.
33. Tavares, M. T.; Carvalho, F. M.; *Quim. Nova*. **1992**, 15, 147.

2.3 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O Córrego do Pântano encontra-se com concentrações de metais traço e parâmetros físico-químicos em desacordo com a resolução nº 357 do CONAMA para corpos d'água Classe II. Apresenta concentrações de Pb acima dos padrões estabelecidos pela portaria nº 2914 do Ministério da Saúde em sua nascente, representando risco à população. E verificou-se uma transferência do Cd da coluna de água para a sedimentar durante o período estudado.

De acordo com a utilização de suas águas, é imprescindível um monitoramento mais aprofundado e contínuo para subsidiar estratégias que minimizem o impacto da contaminação por metais traço com uma posterior mobilização para a descontaminação desse corpo d'água.

Os modelos de regressão linear bayesianos se mostraram como uma ferramenta satisfatória para avaliar e monitorar amostras ambientais contaminadas por metais traço, que apresentem comportamento linear, admitindo o uso de amostras menores. A utilização de *prioris* informativas proporciona maior precisão nos modelos ajustados.