



## CONTRIBUIÇÃO DE TÉCNICAS MULTIVARIADAS E GEOESTATÍSTICAS PARA O ESTUDO DA DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL DE METAIS EM ÁGUAS SUPERFICIAIS DO PÓLO INDUSTRIAL DE MANAUS<sup>(1)</sup>

**Paulo Renan Gomes Ferreira<sup>2</sup>, Andrea de Deus Medeiros<sup>2</sup>, Marcondes Silva e Silva<sup>3</sup> e Genilson Pereira Santana<sup>4</sup>**

### Resumo

Uma investigação da distribuição espacial e possíveis fontes de poluição no Pólo Industrial de Manaus (PIM) foi conduzida usando as técnicas de sistema de informação geográfica e análise multivariada. Os resultados de box plot mostram uma elevada dispersão de temperatura, pH e matéria orgânica. As análises de componentes principais (PCA) e hierárquica de componentes (HCA) mostraram diferentes associações entre as frações totais e dissolvidas. Os mapas de semivariograma, obtidos através de interpolação por krigagem ordinária, indicam que os metais potencialmente tóxicos (MPT) tem alta mobilidade de acordo com o período sazonal. Na estação chuvosa, os metais pesados possuem maior mobilidade do que na estação seca.

**Palavras-Chave:** Análises Multivariadas, Análises Geoestatísticas, Pólo Industrial de Manaus.

### Abstract

An investigation on spatial distribution and possible pollution sources in the Manaus Industrial District (MID) was conducted using geographic information system (GIS) technique and multivariate statistics. The box plot results show a high scattering of the temperature, pH values and organic matter. Principal components (PCA) and hierarchical analysis (HCA), two multivariate statistics used, showed a separation between dissolved and total metal fractions. The spatial distribution of the concentrations of Fe, Mn and Zn were determined by kriging method. The semivariogram maps, obtained by ordinary kriging interpolation, indicate that the TPM has high mobility according to season period. In rainy season, heavy metal has higher mobility that dry season.

**Key-words:** Multivariate analysis, Geostatistical analysis, Manaus Industrial District.

1. Trabalho de Pesquisa Grupo de Química Ambiental do Amazonas.

2. Alunos de Mestrado de Química – Universidade Federal do Amazonas.

3. Doutorado de Química - Universidade Federal do Amazonas.

4. Professor Associado do Departamento de Química da Universidade Federal do Amazonas, ICE, Av. Gal. Rodrigo Octávio, 3.000, Coroado II, Manaus, Amazonas e-mail: [gsantana@ufam.edu.br](mailto:gsantana@ufam.edu.br).

## 1. Introdução

A poluição e a consequente contaminação por metais em ecossistemas aquáticos ocorrem de maneira lenta e às vezes esse problema é considerado, erroneamente, como não nocivo aos organismos vivos. Porém, os metais se bioacumulam nos organismos, sendo seus efeitos sentidos quando toda a cadeia alimentar estiver com níveis acima dos suportáveis. Por esta razão, é necessário contar com ferramentas de avaliação e controle que permitam estimar o risco existente tanto para os ecossistemas aquáticos, quanto para a saúde humana.

Dentre essas ferramentas, o uso de análises estatísticas multivariadas em conjunto com análises geoestatísticas ganharam grande destaque. Geralmente, a identificação de fontes de poluentes é conduzida com as técnicas de PCA e HCA. Além disso, a análise geoestatística e o mapeamento espacial baseado em SIG para estudar padrões de distribuição espacial, além de identificar possíveis pontos de concentração elevada de contaminantes (ACOSTA et al., 2011). Mapas de poluição, baseado na técnica de SIG e as análises estatísticas multivariadas podem fornecer informações significantes de fontes de poluição de metais, e a contribuição relativa de diferentes fontes em um ambiente urbano complexo (LI & FENG, 2012). O potencial dessas técnicas foi usado neste trabalho identificar e mapear os locais as fontes de contaminação existentes no PIM.

## 2 Materiais e Métodos

Os dados utilizados neste trabalho foram retirados da dissertação de Mestrado de Dias (2000). As amostras de água superficial foram retiradas de 30 locais distribuídos em três afluentes do IG40 (Figura 1), sendo feitas as seguintes medidas nas amostras filtradas em membrana de *Millipore* 0,45  $\mu\text{m}$  pH, temperatura, matéria orgânica e MPT (Fe, Zn, Mn, Ni, Cd, Cr, Cu e Pb) total e dissolvido.

A análise estatística multivariada (componentes principais e *cluster*) foi usada neste trabalho para i) Descrever a similaridade entre as amostras considerando o conjunto total de variáveis e as correlações entre essas variáveis; e ii) encontrar conjuntos de variáveis que possam ser consideradas redundantes.

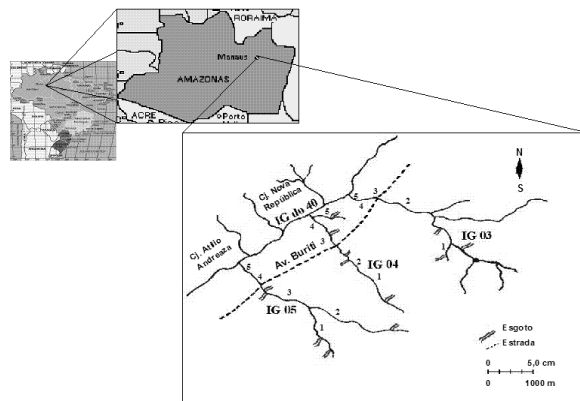


Figura 1 – Locais onde foram coletadas as amostras de água. Fonte: Dias (2000)

Para identificar e mapear as fontes de contaminado foi utilizado o módulo *Geoestatistical Wizard* do software ArcGIS 9.3<sup>®</sup>. Baseado no mapa mostrado na Figura 1, os pontos de coleta foram georeferenciados usando um GPS.

A correlação espacial das amostras foi analisada por semivariogramas experimentais, em que os modelos matemáticos foram ajustados. Isso é necessário para a determinação da estrutura da variação espacial das variáveis estudadas, e para obter parâmetros de entrada da interpolação por krigagem ordinária.

Os modelos matemáticos testados foram o exponencial, esférico e gaussiano. Uma vez que a variável anisotrópica (norte-sul e leste-oeste) não foi claramente identificada nesses semivariogramas, sendo os semivariogramas unidirecionais calculados

Como critério de seleção do modelo, utilizou-se a técnica de validação cruzada, que fornece o coeficiente de determinação do modelo de regressão ( $R^2$ ) como resultado das estimativas de ajuste dos dados. Sendo considerados com melhores ajustes os valores de  $R^2 > 0,6$ , cujos mapas foram gerados usando krigagem ordinária como interpolador

## 3. Resultados e Discussões

Os resultados mostram um ambiente aquático anômalo, com bruscas alterações dos parâmetros analisados. A Figura 2 mostra um exemplo dessas variações. O Boxplot mostra que os igarapés do PIM recebem diferentes despejos, o que explica as presenças dos *outliers* e larguras diferentes dos *whiskers*.

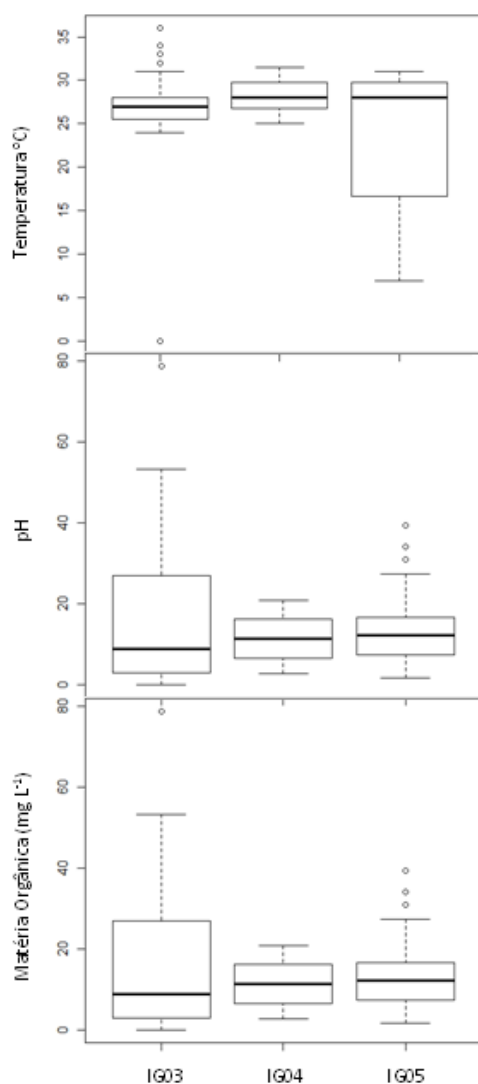


Figura 2 – Boxplot das variáveis temperatura, pH e matéria orgânica.

De modo geral, a correlação de *Pearson* mostrou que não existe um padrão entre o local de coleta e a correlação encontrada. Entretanto, os resultados mostram uma forte correlação entre as frações total e o dissolvido para o Zn, Ni, Cr e Cu no IG04 ( $r^2 > 0,8$ ) nas duas estações sazonais; Fe no IG05 ( $r^2 = 0,97$ ) na seca; Mn ( $r^2 = 0,99$ ) no IG04 na seca e no IG05 ( $r^2 = 0,97$ ) na cheia. Os valores de correlação apresentado para o Pb, foram de  $R^2 < 0,6$ , na cheia (IG04 e IG05), enquanto que na outra estação e no igarapé (IG03) não foi detectado pelo limite da técnica.

Essas correlações foram confirmadas pelo HCA, cujos dendogramas mostram dois grupos: i) dos metais totais e ii) dos metais dissolvidos nos três igarapés. A Figura 3 mostra dendogramas típicos indicando a formação dos dois grupos no IG03. As maiores similaridades são observadas para o IG03 (seca e cheia). Enquanto, IG04 e IG05, no período cheio, apresentaram as menores

similaridades para as variáveis composta pela fração dissolvida e total. Os grupamentos mostrados nos dendogramas caracterizam claramente uma separação entre as frações total e o dissolvida.

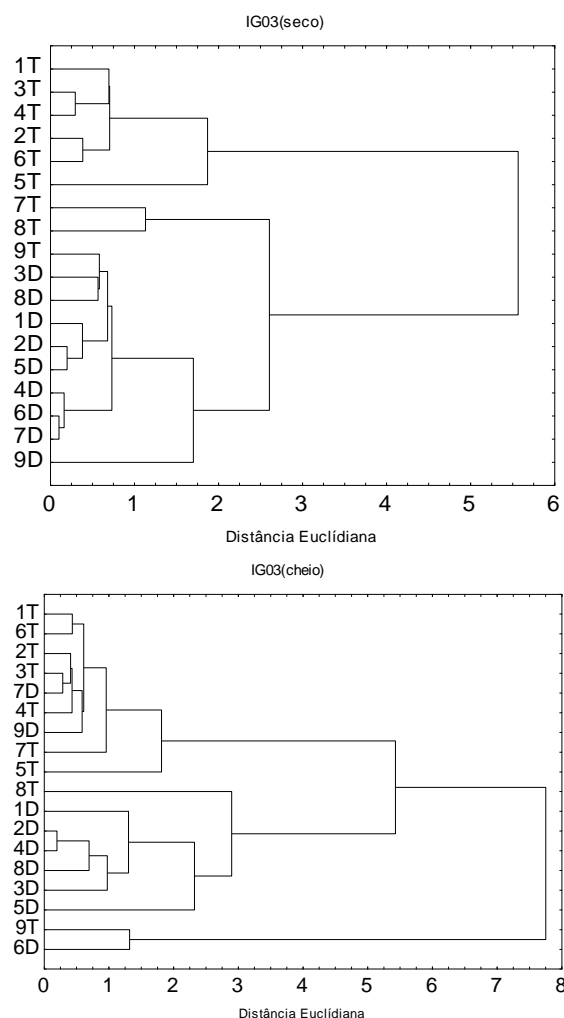


Figura 3 – Dendrograma do IG03

Os autovalores obtidos apresentam média que correspondem a variâncias significativas para duas ou três componentes principais. O nível de significância maior, cujas variâncias explicam 80% dos dados, foi adotado para melhor entendimento dos resultados de PCA (Figura 4). Portanto, os três primeiros eixos foram adotados para todos os dados.

De acordo com os fatores de coordenadas (*PCload*), Mn e Pb são as variáveis que mais contribuem para compor os eixos PC1, PC2 e PC3 no IG03 (seca e cheia). No IG04, Zn, Ni, Fe e Cu (seca) e pH, Zn e Mn (cheia), e no IG05 Cr, Mn e Cu (seca) e Ni, Pb e Cr (cheia) é que compõem os três primeiros eixos.

Apesar de haver reconhecidamente MPT, considerados componentes principais, que contaminam o IG40, conforme mostrado

anteriormente, neste estudo foi usadas as concentrações de Fe, Mn e Zn para mostrar o potencial da técnica geostatística.

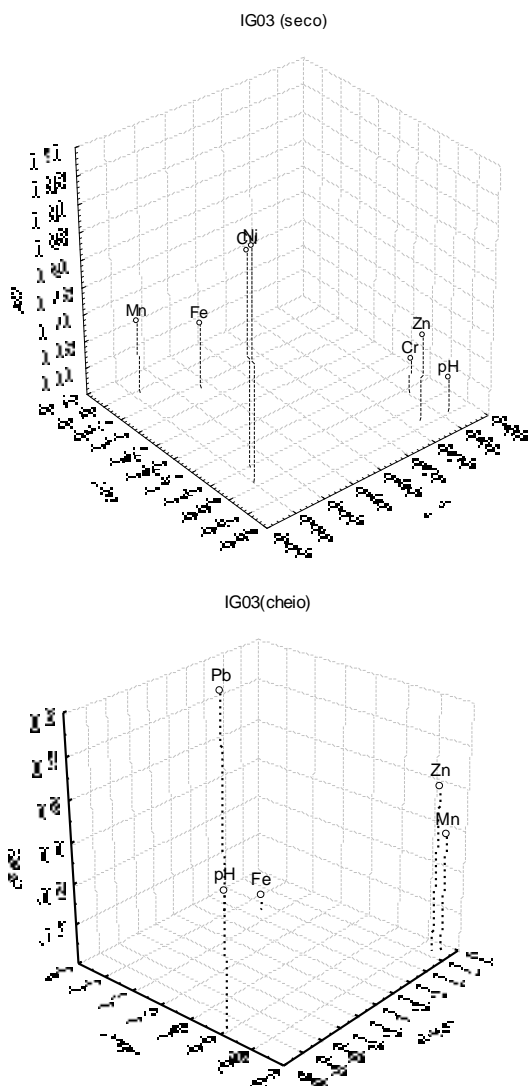


Figura 4 – Pc-load dos dados do IG03.

Nota-se nos semivariogramas uma diferenciação nos mapas de distribuição espacial de acordo com a época de coleta (seca e cheia) e da concentração de MPT (Figura 5). Mesmo dentro de uma mesma estação sazonal ocorrem também variações significativas nos mapas de distribuição espacial.

No caso do Fe, observa-se que a maior concentração ocorre no mês de maio. Possivelmente, com o aumento do volume de água de chuva, no mês de julho tem uma dispersão do Fe por toda a região da bacia do Educandos. Na seca, como esperado, a dispersão é menor e a fonte poluidora desse metal é evidenciada nos três igarapés. O pico de maior concentração ocorre no mês de novembro.

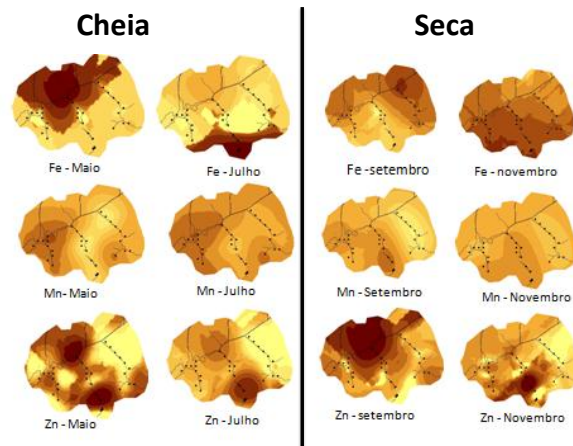


Figura 2 – Mapas de distribuição espacial do Fe, Mn e Zn nas estações seca e chuvosa.

O mapa de distribuição do Zn indica que sua maior concentração é na região do IG04, principalmente na sua nascente. É interessante mencionar que, ao contrário do que é citado na literatura, os mapas de distribuição espacial indicam a concentração de Zn na confluência com o IG04. Possivelmente, isso ocorre pela sua deposição por variações físicas e químicas das águas do IG40 em relação ao IG04.

Em menor intensidade o Mn também se concentra na região do IG04. Nota-se que existe uma contribuição também do IG05. Diferentemente dos outros dois igarapés, o Mn mostra ter uma maior mobilidade devido ao efeito da diluição provoca da estação seca para a chuvosa. Isso pode ser notado quando é comparado os mapas de distribuição espacial dos meses de novembro e maio.

### 3. Conclusões

A geostatística e a análise multivariada foram ferramentas importantes para mostrar os comportamentos distintos de Fe, Zn e Mn. Elas complementam as informações, obtidas nos *Boxplots*, de que os dados são muito dispersos, principalmente na identificação mais precisa das fontes de contaminação, bem como da distribuição e mobilidade desses metais em função da estação sazonal.

### 4. Referências

Acosta, J. A., Faz, S. A., Martínez, M., Zornoza, R., Carmona, D. M., Kabas, S., 2011. Multivariate statistical and GIS-based approach to evaluate heavy metals behavior in mine sites for future reclamation. *J. Geochem. Explor.* 109, 8 - 17.

LI, X., FENG, L., 2012. Multivariate and geostatistical analyzes of metals in urban soil of Weinan industrial areas, Northwest of China. *Atmos. Environ.* 47, 58 - 65.