

MODELAGEM GEOESTÁTICA APLICADA AO ESTUDO DA CONTAMINAÇÃO COM ZINCO NA BAÍA DE SEPETIBA NO RIO DE JANEIRO – BRASIL

J. O. Santos^{1,2}, A. P. Ribeiro², A. M. G. Figueiredo², Julio C. Wasserman³

¹CEFET/SE – Centro Federal de Educação Tecnológica de Sergipe

²IPEN/CNEN – SP – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

³Dept. Geoquímica- UFF – Universidade Federal Fluminense

josantos@ipen.br

RESUMO

A baía de Sepetiba localiza-se a 60 km na direção Oeste da região metropolitana da cidade do Rio de Janeiro. Nas últimas décadas, a baía de Sepetiba tem apresentado um notável crescimento econômico, caracterizado pela presença na região de cerca de 400 indústrias (principalmente metalúrgicas) e o Porto de Sepetiba, um dos mais importantes do país. Contudo, o funcionamento destas indústrias e do porto geram enormes quantidades de resíduos, os quais, na grande maioria, são lançados diretamente nas águas da baía. Esta expansão industrial e urbana tem causado impactos no meio ambiente, principalmente devido à presença de metais, como o Zn, e outras substâncias potencialmente tóxicas. Neste trabalho, a Análise por Ativação com Nêutrons Instrumental (INAA) foi usada para determinar a concentração de Zn em amostras de sedimentos superficiais da baía de Sepetiba. A aplicação de modelos geoestatísticos (programa GeoR) foi testada, permitindo a validação das concentrações do metal na Baía de Sepetiba. Os parâmetros que estruturam a correlação espacial entre as amostras analisadas foram determinados por meio de estimadores de máxima verossimilhança e máxima verossimilhança restrita. A modelagem geoestatística permitiu a minimização dos erros na predição da variável (Zn) interpolada, por meio de krigagem ordinária. A aferição foi obtida por meio da função de Correlação Matérn com $\kappa = 1,5$. Os resultados mostraram que as maiores concentrações de Zn, (ultrapassando os limiares) estão localizadas na região norte da baía Sepetiba, indicando que estes valores estão relacionados com as atividades industriais na área. A ferramenta aponta para interpretações coerentes com as da literatura, comprovando sua eficiência.

Palavras-Chaves: INAA; Contaminação com metais; Modelagem geoestatística; Função de verossimilhança; krigagem ordinária.

ABSTRACT

SePETiba bay, located about 60 km west of the metropolitan region of Rio de Janeiro city, has undergone notable development in the last decades, with the establishment of about 400 industrial plants in its basin, basically metallurgical. These industries release their industrial wastes either straight into the bay or through local rivers. The Sepetiba harbor also brought up a lot of industrial investment in that area that caused several environmental impacts, mainly due to the presence of metals, such as Zn, and other potentially toxic substances present in the effluents. In this work, Instrumental Neutron Activation Analysis (INAA) was used to determine Zn concentration in surface sediment samples from Sepetiba bay. The application of geostatistic models (GeoR-program) was tested, yielding the validation of the concentrations of Zn in the bay. The tests of maximum likelihood (ML) and restricted maximum likelihood (REML) were applied allowing the spatial structuring of the samples. The geostatistic modeling also permitted the error reduction for the prediction of the interpolated variable (Zn) through ordinary kriging. The verification was obtained with a Matérn correlation function with a $\kappa = 1.5$. The results showed that the largest concentrations of Zn, crossing threshold levels, were located in the northern area of the bay, indicating that these values are related with the industrial activities in the area. The tool outline interpretations that are coherent with those obtained in the literature, proving its efficacy.

Key-Word: INAA; Zinc contamination; Geostatistics Model; Likelihood; kriging.

1. INTRODUÇÃO

A costa brasileira, a qual abrange os mais variados tipos de sistemas como praias arenosas, falésias rochosas e sedimentares, estuários, dunas e manguezais (Tessler e Goya, 2005), é cenário que sofre constantes agressões antrópicas, resultantes do crescimento não planejado da indústria e das populações.

Na literatura, observa-se diversos estudos referentes aos impactos gerados em ambientes aquáticos (De Witt et al., 1996; Pellegatti, 2000; Wasserman e Queiroz, 2004, Carvalho et al., 2005) A descarga de metais potencialmente tóxicos em tais ambientes causa forte impacto ambiental devido à sua associação em sedimentos, excedendo 3 a 4 vezes as suas concentrações em água, o que implica em uma maior biodisponibilidade destes metais (Bryan et al, 1992). Assim, o estudo da composição química destes sedimentos é relevante, pois uma pequena fração destes contribui significativamente para as alterações na biodiversidade do meio, principalmente, quando são considerados os organismos marinhos filtradores (Bryan et al, 1992). O levantamento da composição química de perfis sedimentares também é importante quando há interesse em conhecer os fenômenos de evolução dos aportes, traçando um histórico da poluição do ambiente.

Na maior parte dos sistemas costeiros, a distribuição superficial de metais pesados está relacionada a muitos fatores, dificultando consideravelmente o entendimento dos processos e gerando uma grande incerteza com relação às interpretações, que acabam ganhando um caráter conjectural. A aplicação da análise de parâmetros estatísticos básicos, como o coeficiente de correlação (*e.g.* Quevauviller *et al.*, 1992) que pode fornecer informações importantes, mas é uma análise muito simplificada e deve realçar apenas os itens que são evidentemente correlatos. Por sua vez, a Análise de Componentes Principais (e outras análises multivariadas) permite a identificação de fatores que controlam o comportamento de grupos de variáveis. Como apresentado em Wasserman *et al.* (1997) para a distribuição de metais em sedimentos superficiais de uma laguna costeira, permite uma análise mais aprofundada dos processos que determinam a distribuição espacial.

Recentemente, Wasserman e Queiroz, (2000) aplicaram um modelo de análise da distribuição da contaminação por mercúrio, baseado no distanciamento das curvas de isotores

que permitiu identificar processos de dispersão de metais. O estudo permitiu atribuir uma dimensão espacial à análise da distribuição superficial dos metais.

Neste estudo, foi aplicado um modelo geoestatístico às concentrações de zinco em um conjunto de 60 amostras de sedimentos superficiais da baía de Sepetiba. O modelo utilizado permitiu analisar a coerências da distribuição de zinco ao longo do sistema através de uma análise de interpolação de dados. Esta análise permitiu previsões mais seguras com respeito às áreas mais e menos impactadas pelo metal, estabelecendo uma concentração limiar para o Zn.

2. ÁREA DE ESTUDO

A Baía de Sepetiba está localizada no Estado do Rio de Janeiro, distanciando-se aproximadamente 60 km, na direção Oeste da região metropolitana do Rio de Janeiro. É uma baía semifechada com um espelho d'água de 520 km² (Figura 1). A baía é cercada por extensas áreas de manguezais que se desenvolvem, sobretudo na parte Nordeste onde o relevo mais suave produz extensas planícies de maré. As áreas urbanas cobrem aproximadamente 9 % da superfície total das bacias e 19,7 % da superfície é constituído por áreas protegidas, incluindo manguezais. A região da Baía de Sepetiba apresenta intensa atividade econômica, tanto pelos aspectos turísticos e pesqueiros quanto pelos aspectos do desenvolvimento industrial, os quais estão associados à abundante disponibilidade de água e principalmente à presença do Porto de Sepetiba (inaugurado em 07 de maio de 1982), o qual possui uma retro-área portuária de cerca de dez milhões de metros quadrados e acessos aquaviários efetivamente capazes de atender a navios de grande porte. A região se localiza no mais importante entorno geo-econômico do Brasil (região Sudeste), onde num raio de pouco mais de 500 km, estão situadas empresas industriais e comerciais responsáveis pela formação de aproximadamente 70% do PIB brasileiro. Em razão desta privilegiada localização, o Porto de Sepetiba oferece aos investidores potenciais do Brasil e do exterior, diversas oportunidades de negócio com excelentes possibilidades de retorno (BRASIL, 1999).

Se por um lado o Porto de Sepetiba trouxe um grande desenvolvimento econômico, por outro, trouxe as conseqüências negativas dos impactos ambientais gerados pelas indústrias da região e pela população que começou a se instalar, próxima a este pólo industrial. Atualmente, a degradação ambiental se deve às atividades industriais e particularmente à indústria de produtos de zinco Ingá Metais que utilizava métodos primitivos de produção e foi responsável nos

últimos 20 anos pelo lançamento de enormes quantidades de zinco e cádmio na baía. Hoje a empresa está falida, e “externalizou” um enorme passivo ambiental.

A água doce entra na baía principalmente pelos rios da Guarda e Guandú (Canal do Guandú e Canal de São Francisco). Além da água proveniente da própria bacia de drenagem dos rios, o Rio Guandú recebe $160 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ de água aduzida do Rio Paraíba do Sul que vai alimentar a represa de Santana e desaguar no Rio Guandú para atingir a baía.

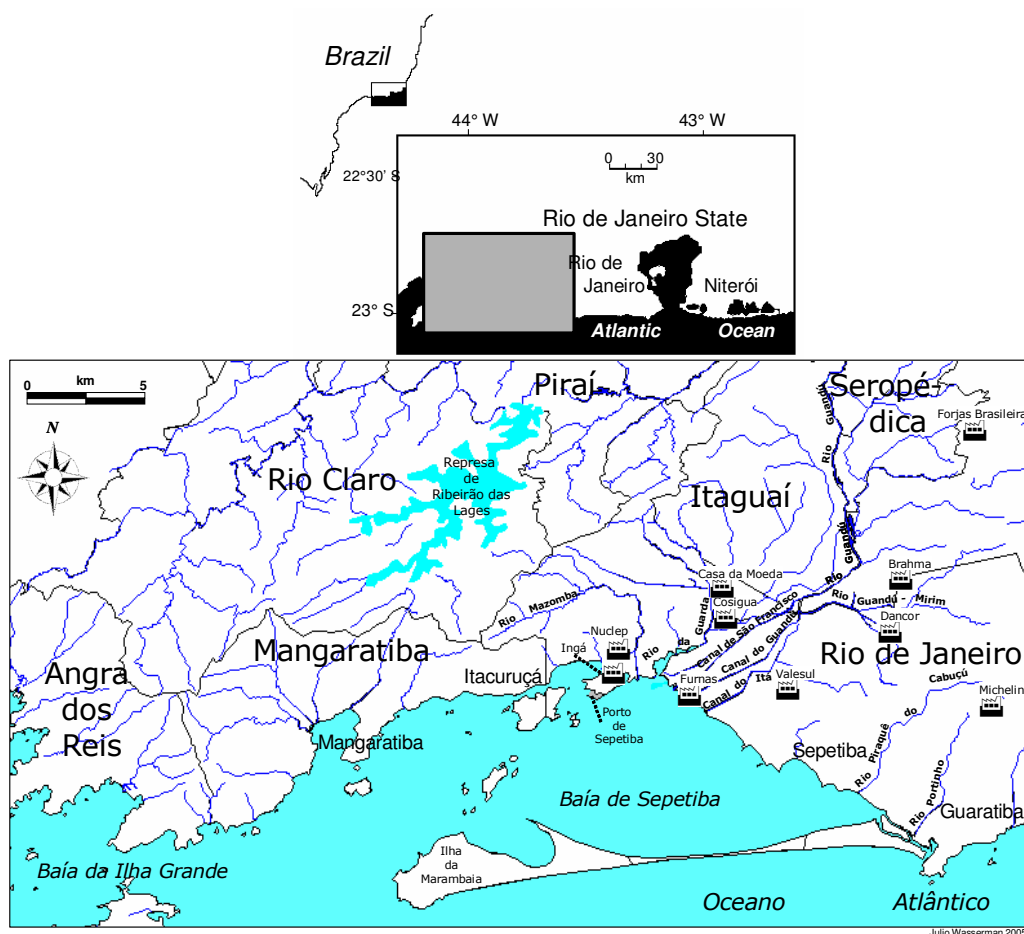


Figura 1: Mapa da região, indicando os principais rios e principais fontes de poluição por metais.

3 – MÉTODOS GEOESTATÍSTICOS

A geoestatística baseia-se na teoria das variáveis regionalizadas, as quais apresentam distribuição espacial autocorrelacionada com as posições no espaço de interesse (Matheron, 1963). Uma variável regionalizada $Z(x_i)$, para qualquer x_i dentro de uma área S , pode ser considerada uma realização do conjunto de variáveis aleatórias $\{Z(x_i), \text{ para qualquer } x_i \text{ dentro de } S\}$.

Este conjunto de variáveis aleatórias é chamado de função aleatória e é simbolizado por $Z(x_i)$ (Journel, 1978). Para a predição de valores em locais não amostrados, é preciso introduzir restrições à variável regionalizada, admitindo no mínimo, a hipótese de uma estacionaridade restrita (Matheron, 1971). O variograma é utilizado para avaliar o comportamento da variável regionalizada, estimar os parâmetros e, posteriormente, interpolar o atributo por processos de krigagem (Krige, 1951). O variograma relaciona a semivariância com a distância entre os pontos (h). A relação entre a semivariância e o valor esperado nos pontos pode ser expressa por

$$\gamma(h) = \frac{1}{2} E[z(x) - z(x+h)]^2 \quad \text{Equação (1)}$$

que pode ser estimada de acordo com a relação

$$\gamma(h) = \frac{1}{2N(h)} \sum_{i=1}^N [z(x_i) - z(x_i+h)]^2 \quad \text{Equação (2)}$$

De acordo com a equação (2) pode-se obter uma curva $\gamma(h)$ em função de h , denominada de variograma experimental. A este variograma experimental é ajustada uma curva denominada de variograma teórico, a qual segue determinado modelo, e assim é possível estimar os parâmetros que caracterizam a estrutura espacial dos dados (Burgess, 1980).

Para interpolar os pontos, tem sido utilizada, amplamente, a krigagem. A krigagem é um método de interpolação linear, não tendencioso e de variância mínima. O preditor (Z) de krigagem é expresso pela equação (3):

$$\hat{Z} = \sum_{i=1}^n \lambda_i z(x_i) \quad \text{Equação (3)}$$

Para garantir que o preditor tem variância mínima exige-se que $\sum_{i=1}^n \lambda_i = 1$.

Tendo em vista a subjetividade na obtenção dos parâmetros espaciais por inspeção dos variogramas, têm-se recorrido às estimativas baseadas em modelos geoestatísticos, os quais são fundados em teorias de probabilidade (Diggle et al, 2000). Um modelo geoestatístico básico é apresentado na equação (4), e é composto de um processo estocástico, associado a $S(x)$ e um modelo estatístico, de forma que Y seja condicional ao processo S (Cressie, 1993).

$$Y_i = S(x_i) + z_i \quad \text{Equação (4)}$$

Onde S é um processo estocasticamente estacionário e z variável aleatória de distribuição normal ($N(0, \tau^2)$), sendo τ denominado efeito pepita.

Sob a suposição de um modelo geoestatístico gaussiano, $S(x)$ é um processo multivariado estacionário com média μ e matriz de variância $\sigma^2 R$, onde R é a matriz de correlação, cujos elementos são dados pela função de correlação $\rho(u) = \text{Corr}[S(x), S(x0)]$, onde u é a distância euclidiana entre os pontos preditos e amostrados. Neste modelo os valores dos Y_i são dados por uma distribuição condicional a S , de forma que os mesmos são considerados mutuamente independentes.

Para predição dos pontos no modelo geoestatístico gaussiano, com sinal gerado por meio de uma função de distribuição gaussiana multivariada, é utilizada a equação (5) quando se deseja obter erros mínimos quadrados:

$$\hat{S} = \mu + r'(\tau^2 I + R)^{-1}(y - \mu) \quad \text{Equação (5)}$$

onde r' é dado pela função de correlação entre o ponto predito e o ponto amostrado e I uma matriz identidade. Na geoestatística tradicional a equação 5 é denominada de krigagem simples (Diggle et al, 1998).

Para reduzir as imprecisões nas estimativas dos parâmetros têm sido propostos métodos menos subjetivos, como por exemplo, método dos mínimos quadrados. Todavia, alguns autores têm indicado que estes métodos são sensíveis para propósitos de ajustes, em virtude de não ser fidedigno à estimativa de parâmetros do semivariograma. Assim, têm sido utilizados métodos de estimativas de parâmetros independentes do variograma, como os métodos baseados nas funções de máxima verossimilhança e verossimilhança restrita (Diggle et al, 1998).

O método de estimativa de parâmetros por máxima verossimilhança (ML) consiste em maximizar a função de probabilidade, em relação aos efeitos fixos e aos componentes de variância dos efeitos aleatórios (Oliveira, 2003). Estas estimativas por verossimilhança produzem estimadores não enviesados e eficientes quando aplicados para grandes amostragens. Considerando-se que os dados $Y = (Y_1, Y_2, \dots, Y_n)$ são gerados por um modelo gaussiano linear, tal que $Y \sim MVN\{F\beta, G(\theta)\}$, onde $F\beta = E(Y)$ está relacionado com a média e $G(\theta) = \tau^2 I + \sigma^2 R(\phi)$ está associado à variância dos dados, a função logarítmica de verossimilhança é dada pela equação 6.

$$l(\beta, \theta) = -\frac{1}{2} \{ \log |G(\theta)| + (y - F\beta)' \{G(\theta)\}^{-1} (y - F\beta) \} \quad \text{Equação (6)}$$

cuja maximização fornece os parâmetros para interpolação.

Um caso particular da estimação paramétrica por máxima verossimilhança, o qual fornece um estimador menos enviesado para pequenas amostras, é a máxima verossimilhança restrita (REML). Neste caso os dados sofrem uma transformação linear, denominada de incrementos generalizados, resultando em dados sem tendências e dependendo somente dos parâmetros de covariância (Kalbfleish, 1970), sendo que o estimador para o vetor de parâmetros θ é obtido pela aplicação da máxima verossimilhança nos dados transformados. Quando é assumido um modelo de média constante, o estimador obtido REML tem uma relação direta com a krigagem ordinária (Oliveira, 2003).

Embora o estimador por máxima verossimilhança restrita seja amplamente recomendado para modelos geoestatísticos, deve-se observar que este estimador é mais sensível que o estimador por máxima verossimilhança visto que o primeiro não apresenta uma especificação para o modelo de média (Cressie, 1996). De uma forma geral, na seleção do modelo, alguns autores têm utilizado critérios seguros como o de informação de Akaike e o teste de razão de verossimilhanças (Akaike, 1996).

Neste trabalho foi aplicada modelagem geoestatística, por meio da função de verossimilhança associada à krigagem, com o objetivo de aumentar a precisão e confiabilidade nas predições espaciais dos pontos não amostrados e na obtenção dos locais onde as concentrações de zinco em sedimentos está acima dos valores recomendados.

4 – Materiais e Métodos

4.1. Coleta e análise química

Foram coletadas 64 amostras de sedimentos (Figura 2), utilizando-se um amostrador busca-fundo tipo Van Veen (Rubio e Ure, 1993). As amostras foram, então, acondicionadas em sacos de polietileno e congeladas a -20°C .

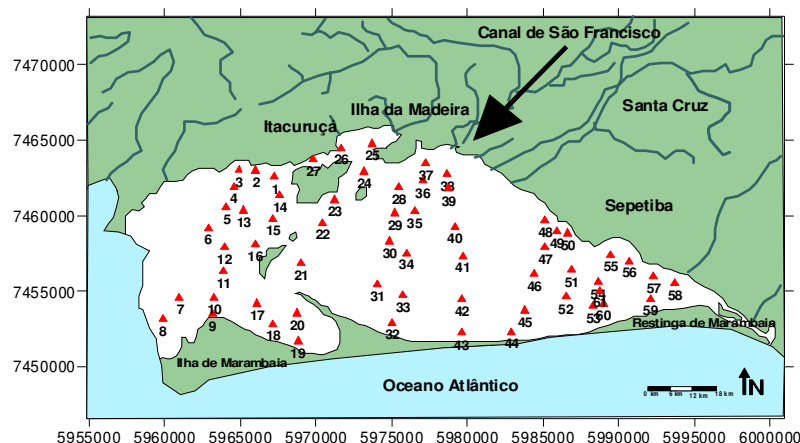


Figura 2: Estações de amostragem dos sedimentos de fundo da baía de Sepetiba.

A determinação das concentrações totais dos elementos estudados foi obtida utilizando-se a técnica de análise por ativação com nêutrons instrumental (INAA). Foram pesados cerca de 150 mg de amostra e do material de referência *Buffalo River Sediment*, em sacos de polietileno selados a quente. Amostras e o material de referência foram irradiados por 16 horas sob fluxo de nêutrons térmicos de $10^{13} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, no reator nuclear IEA-R1 do IPEN. As medidas de radiação gama induzida foram realizadas em um espectrômetro de raios gama, consistindo de um detector de germânio hiperpuro modelo GMX2019. Foram realizadas duas séries de medidas, sendo a primeira cerca de 5 dias e a segunda cerca de 15 dias após a irradiação.

4.2. Análise estatística

Neste trabalho, foram realizadas análises exploratórias, obtendo-se valor médio da concentração de Zn, variância, coeficiente de assimetria, bem como outros indicadores da distribuição dos valores encontrados. Após este procedimento, foram realizados testes para verificação da dependência espacial dos dados. Em seguida foram realizados ajustes de variogramas por métodos não paramétricos para obtenção dos valores iniciais para estimativas por meio da função de verossimilhança. Em seguida, foram gerados os mapas de média de concentração de Zn na baía de Sepetiba, bem como mapas de erro padrão e de probabilidade de exceder o valor de referência para o Zn. Todas as análises geoestatísticas foram conduzidas com o auxílio da biblioteca geoR (Ribeiro Júnior e Diggle, 2001) do programa estatístico R versão 1.6.0.

5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para diagnosticar o comportamento da variabilidade das concentrações de Zn (em mg kg^{-1}) ao longo da baía de Sepetiba, foi realizada a análise estatística descritiva dos dados (Tabela 1). Na Tabela 1, observa-se que há uma diferença significativa entre a média e a mediana, indicando que há uma assimetria positiva nos dados, como indicado pelo segundo coeficiente de assimetria de Pearson. Detectou-se ainda uma elevada dispersão nos valores de concentração, como indicado pelo coeficiente de variação (CV) das concentrações de zinco, 77,59%, o que é razoável para sedimentos localizados próximos a áreas de atividade industrial intensa.

Tabela 1 – Análise descritiva da concentração de zinco

ESTATÍSTICA	VALORES
Nº de observações	30
Média	965 mg kg^{-1}
Mediana	842 mg kg^{-1}
Amplitude	2857 mg kg^{-1}
Variância	615412
Desvio padrão	785
Coeficiente de assimetria	0,47
Coeficiente de curtose	0,51
C.V(%)	77,59

Apesar das estatísticas descritivas fornecerem uma idéia geral da dispersão dos dados, as mesmas fornecem pouca informação sobre a distribuição do atributo no espaço, pois a média e variância não são suficientes para avaliar as hipóteses de continuidade espacial. Assim, para estudar a questão da estacionaridade espacial foi realizada uma análise exploratória incluindo-se as coordenadas geográficas dos pontos no modelo. Na Figura 3, pode-se visualizar que os dados não apresentam tendência explícita com as coordenadas, indicando que a correlação entre os dados e as coordenadas tem valor baixo.

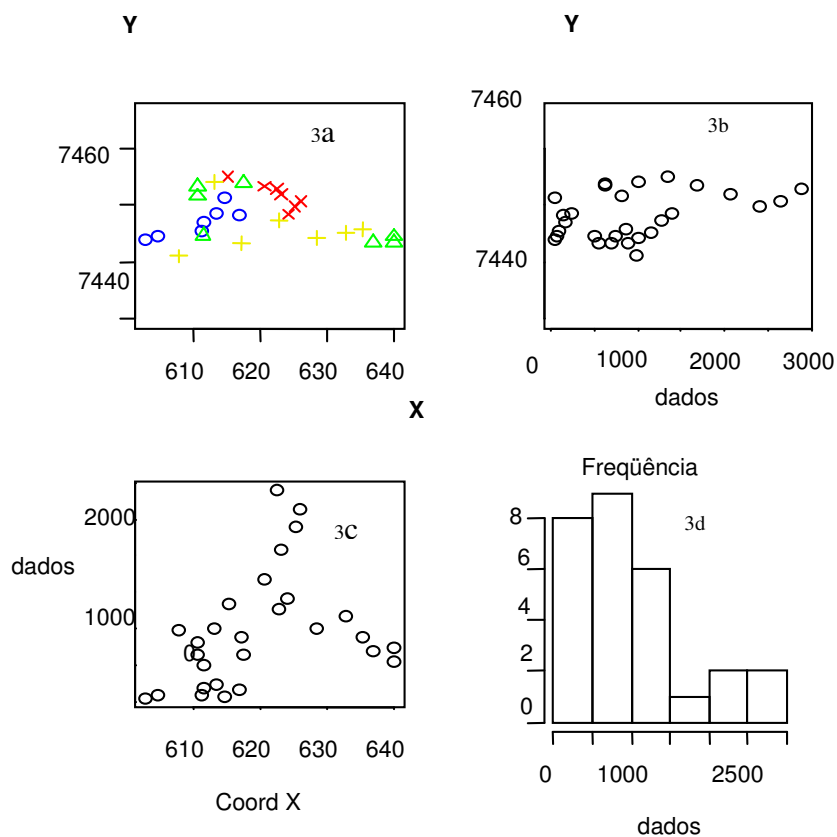


Figura 3 – Análise exploratória dos dados

Na Figura 3a podemos observar que as concentrações de zinco apresentam um padrão de distribuição espacial, visto que há transições suaves nos valores de concentração conforme a região. Em virtude da assimetria positiva, conforme visto na figura 3d, foi necessário realizar uma transformação Box-Cox (Box et al, 1964), com $\lambda=0,38$, diminuindo significativamente esta assimetria (Figura 4) O valor de λ foi determinado pela inspeção do perfil da função logarítmica da verossimilhança para este parâmetro (Figura 5)

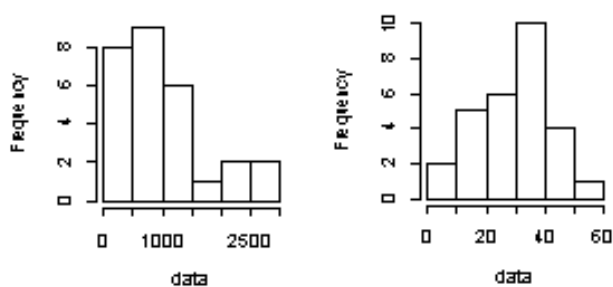


Figura 4 – Histogramas antes e após a transformação Box-Cox

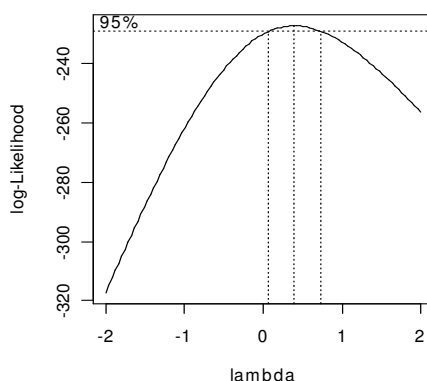


Figura 5 – Perfil da função de verossimilhança para parâmetro da transformação Box-Cox

Para identificar a presença de valores discrepantes foram obtidos variogramas empíricos pelos métodos Matheron e de Cressie (Figura 6). Embora nos dois casos existam pontos que se divirjam do conjunto principal dos pontos, não é possível afirmar se os mesmos se caracterizam como aberrantes, visto que os variogramas empíricos são bastante erráticos em função dos números de pares utilizados para geração dos pontos. Assim, para a estimativa dos parâmetros de correlação espacial foram utilizados métodos mais precisos como as estimativas por máxima verossimilhança e máxima verossimilhança restrita.

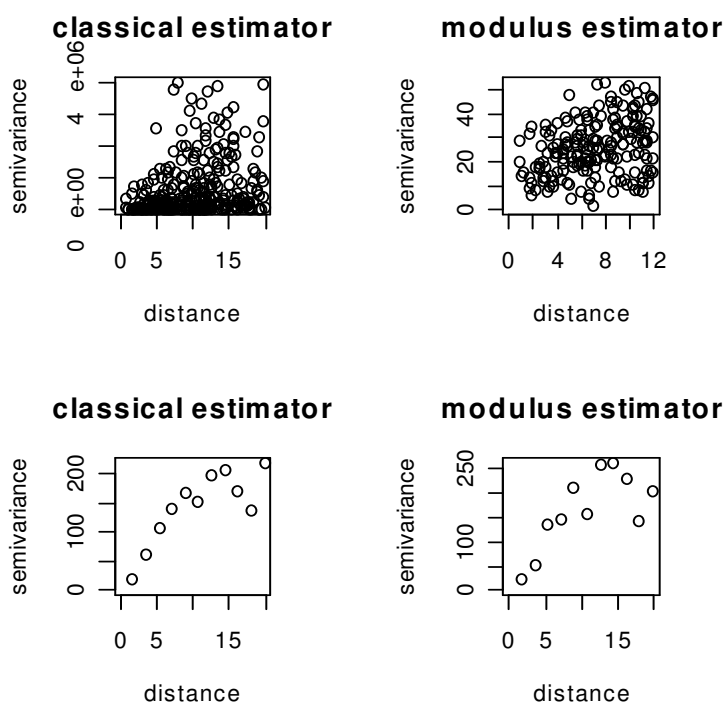


Figura 6 – Variogramas empírico

Para verificação da normalidade e da dependência espacial dos variogramas pontuais apresentados na figura anterior foram obtidos, respectivamente, o boxplot (Figura 7) e envelopes de variogramas (Figura 8). Através destes gráficos pode-se verificar que os pontos dos variogramas pontuais distribuem-se normalmente e que a hipótese que não há dependência espacial foi rejeitada.

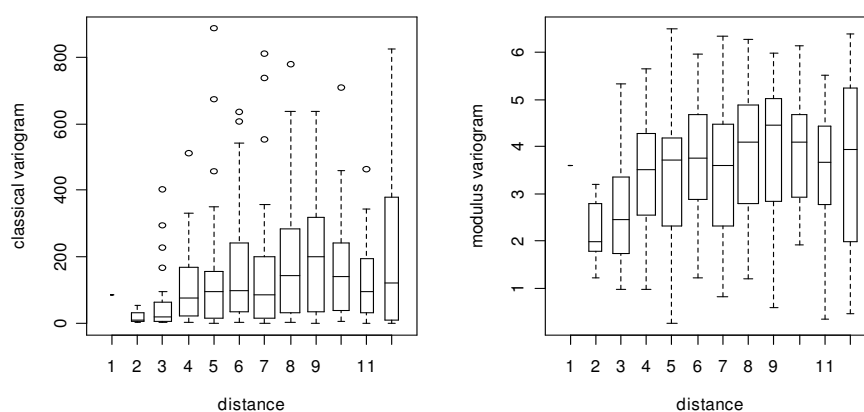


Figura 7 – Box Plot para intervalos de classes

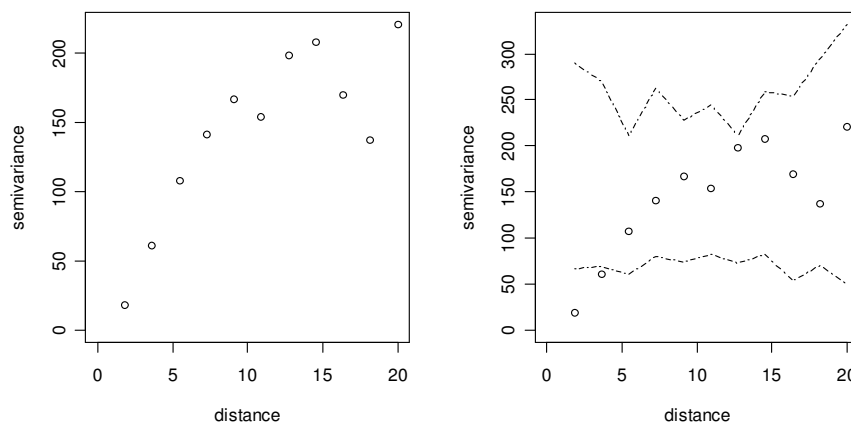


Figura 8 – Envelopes de variogramas para testar dependência espacial

Para obtenção dos valores iniciais foi realizado um ajuste paramétrico dos variogramas teóricos aos variogramas empíricos (Figura 9), utilizando-se o método dos mínimos quadrados ordinários (OLS) e mínimos quadrados ponderados (WLS). O melhor ajuste foi obtido com um modelo de Matérn com patamar igual a 189,86 efeito pepita 0, parâmetro de alcance 2,86 e $\kappa = 1,5$, o qual está relacionado com a variabilidade da função de correlação. Não foi possível

observar as questões referentes à isotrofia dos variogramas em virtude do pequeno número de pontos amostrados (Isaaks et al, 1989).

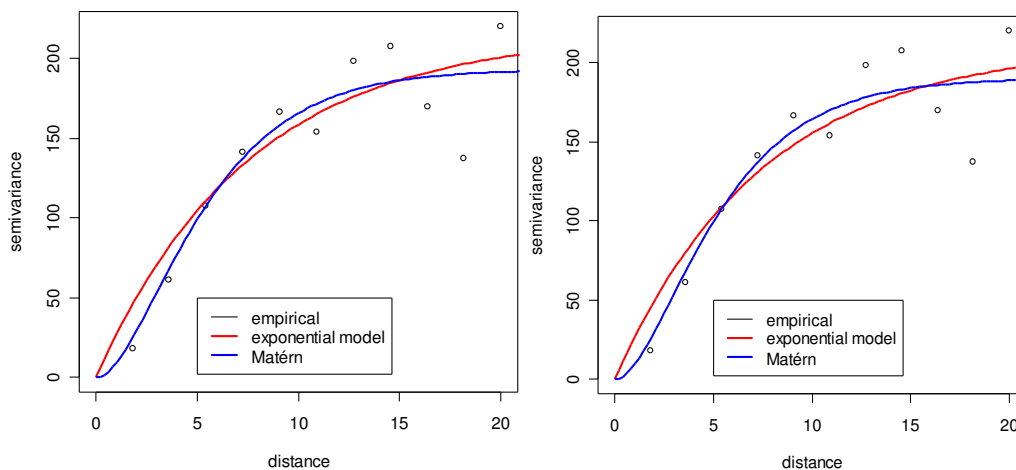


Figura 9 – Variogramas ajustados por mínimos quadrados

Os resultados dos parâmetros obtidos estão resumidos na Tabela 2. De acordo com a tabela, pode-se observar que o melhor ajuste, aquele que apresenta menor soma dos resíduos quadráticos, é o modelo de Matérn quando aplicado o método de ajuste por mínimos quadrados ordinários.

Estimadores	WLS		OLS	
	Exp.	Mat.	Exp.	Mat.
Efeito pepita (τ^2)	0,00	0,00	0,00	0,00
Patamar (σ^2)	215,93	193,00	210,61	189,96
Parâmetro de alcance (ϕ)	7,56	2,91	7,49	2,86
Soma dos resíduos	144400,30	110088,30	6953,54	5302,52

Tabela 2 – Parâmetros estimados por mínimos quadrados

O estudo dos ajustes paramétricos, por máxima verossimilhança e máxima verossimilhança restrita, foi conduzido com o modelo Matérn, com $\kappa=1,5$, sendo que os valores iniciais são fornecidos na tabela anterior. Os resultados das estimativas paramétricas por máxima verossimilhança e máxima verossimilhança restrita são apresentados na Tabela 3.

Resultados	ML	REML
Efeito pepita (τ^2)	14,60	15,47
Patamar (σ^2)	135,69	210,20
Parâmetro de alcance (ϕ)	3,38	4,55
Param. de média (β)	31,12	32,00
AIC	426,20	417,4
Log L	-209,10	-204,7
n° de parâmetros	4	4

Tabela 3 – Parâmetros estimados por função de verossimilhança

Com base nos testes de validação apresentados, considerou-se que os parâmetros que melhor explicam a estrutura de distribuição espacial de zinco na baía de Sepetiba, são os parâmetros obtidos por estimadores de máxima verossimilhança restrita. Os teste de validação foram realizados com o objetivo de avaliar as estimativas dos parâmetros obtidos por máxima verossimilhança restrita (Figura 10).

Na Figura 10, são apresentados os testes de validação para as estimativas e predições efetuadas por máxima verossimilhança restrita. Observa-se que os resíduos apresentam uma distribuição simétrica, esperado para o modelo. Assim, para geração de mapas de predições utilizou-se os estimadores obtidos por máxima verossimilhança restrita.

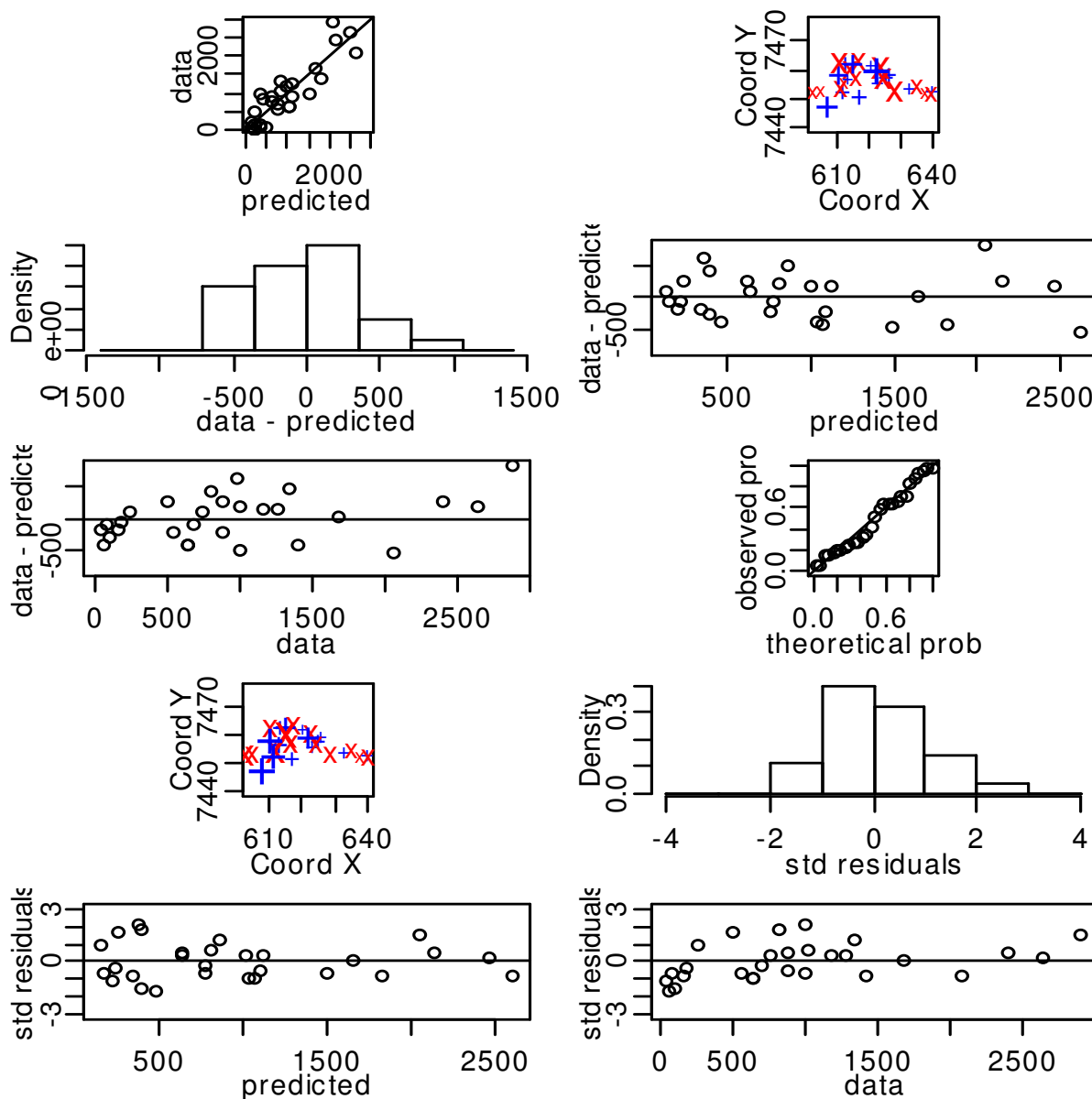


Figura 10 – Testes de validação para previsões efetuadas por REML

Os variogramas experimental e ajustado, com parâmetros estimados por verossimilhança restrita, estão indicados na Figura 11. Apesar de que estes podem diferir significativamente, visto que os paradigmas de obtenção dos mesmos são distintos um do outro, houve uma boa concordância entre o variograma empírico e teórico.

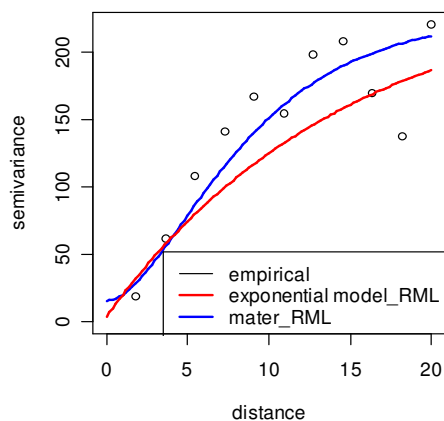
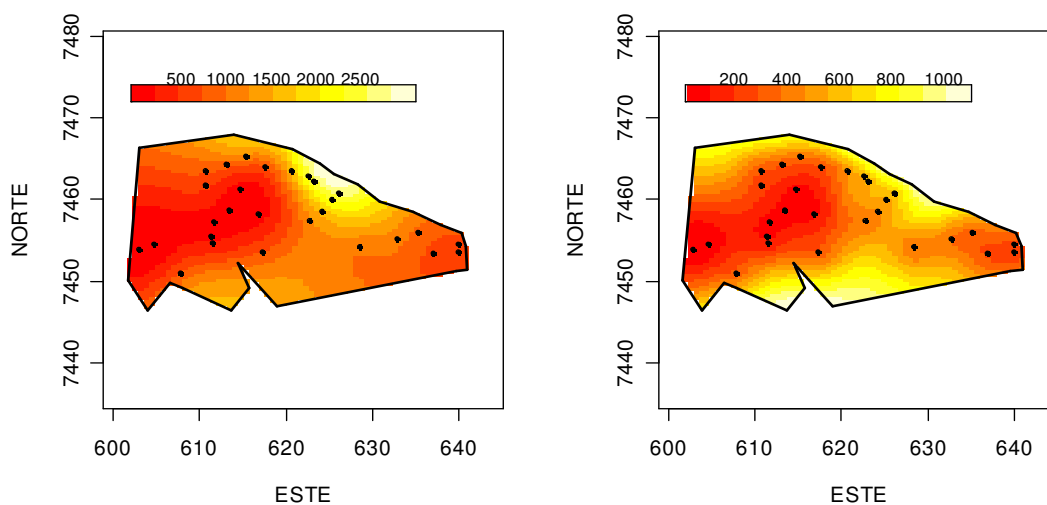


Figura 11 – Variogramas ajustados por verossimilhança

Uma vez estimados os parâmetros da estrutura espacial da concentração de zinco na baía de Sepetiba, por REML, apresenta-se na Figura 12 o mapa de média e de erro padrão das predições, respectivamente.



Figuras 12 – Mapas de média e de erro padrão com base nas predições por verossimilhança restrita

Observando-se o mapa de predição das concentrações de zinco na baía de Sepetiba fica evidente que os maiores valores se concentram na costa norte da baía, especificamente, na desembocadura dos rios Guandu e São Francisco, que é uma conhecida região de deposição fluvial na área (Lacerda et al, 1987). Observa-se, também, que há um aumento da concentração de zinco em direção ao norte da baía, indicando que, se a origem deste zinco é o parque

industrial localizado ao norte da baía, parece haver uma mobilização desse elemento para o centro da região. O mapa de erro padrão indica que as predições são menos precisas nas bordas em virtude da ausência de informações coletadas nestas regiões.

Em virtude da falta de valores de referência para avaliação da contaminação com Zn em sedimentos de áreas costeiras, no Brasil e em todo mundo, e da grande variabilidade dos ‘valores’ dos parâmetros de qualidade para metais e metalóides em sedimentos (Lacerda, 1983), o limiar admitido ou de referência utilizado no trabalho foi de 1000 ppm, visto que este número está no limiar dos valores encontrados em amostras testemunhais coletadas próximas à área em estudo

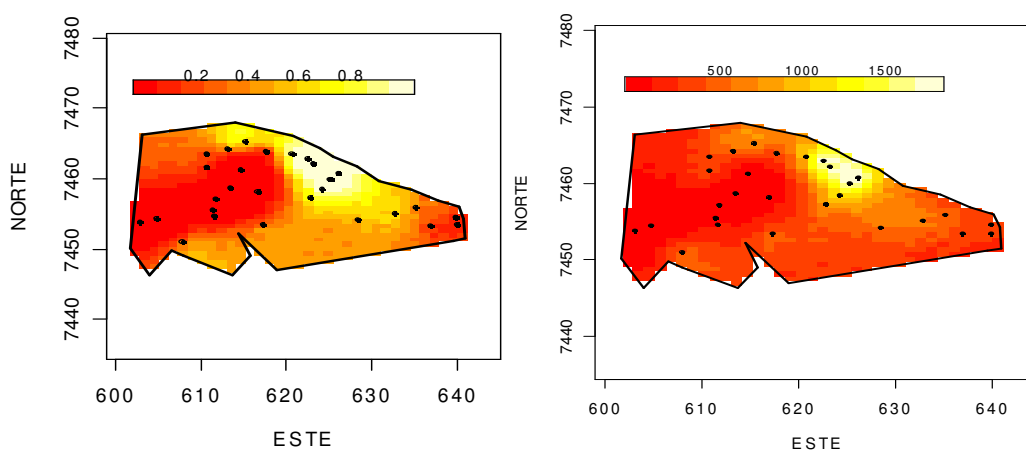


Figura 13 – Mapas de probabilidades da concentração exceder 1000 ppm e do quantil 0,1

Observa-se que a contaminação com o zinco tem maior probabilidade de ser mais acentuada na costa norte da baía, de maneira consistente com o posicionamento das possíveis fontes. Os mapas de probabilidade e de quartil (Figura 13) mostram ainda que em toda a área norte, as concentrações de zinco são significativamente maiores que os valores de referência.

As predições efetuadas neste trabalho referentes à distribuição de Zn na baía de Sepetiba, evidenciam que os níveis de concentração deste metal são mais elevados na região norte da baía, onde a atividade industrial é mais intensa. Embora esta conclusão já era esperada, é interessante notar como o modelo geoestatístico corrobora o processo e atribui uma margem de insegurança nas medições.

Verifica-se, ainda, que a distância em relação às possíveis fontes é fator relevante para a distribuição de Zn na região. Devido às características hidrodinâmicas da baía e das predi-

ções efetuadas aqui, é possível observar que o metal proveniente das fontes industriais é mobilizado, dentro da baía, para região nordeste, sendo, portanto, uma boa base para o estudo da contaminação da área por outros metais como o arsênio, que recentemente tem apresentado valores um pouco mais elevados.

6 – CONCLUSÕES

Neste trabalho foi identificada a estrutura de dependência espacial da concentração de Zn na baía de Sepetiba utilizando diferentes métodos geoestatísticos. De acordo com os testes de validação, o modelo mais adequado para descrever a estrutura espacial da concentração do metal foi um modelo gaussiano, com função de correlação igual à função de Matérn. Pode-se verificar que a utilização do modelo resultou em predições precisas com relação à distribuição do metal. Identificou-se que a região que apresenta as maiores concentrações de Zn está localizada na costa norte da baía, ultrapassando, inclusive, valores de referência (TEL do Canadá). A aplicação do modelo se mostrou uma ferramenta interessante para a identificação de fontes e sobretudo para a aferição da informação apresentada nos mapas de distribuição de concentrações. Neste tipo de mapa, muitas vezes o número de amostras pode ser inferior ao necessário para o estabelecimento de um quadro realista da distribuição. Contudo, a apresentação de mapas de isolinhas consiste em uma prática que não permite tal avaliação. Assim, a ferramenta descrita neste estudo pode ser um valioso instrumento para validar os mapas de distribuição da concentração de poluentes em sedimentos..

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AKAIQUE, H. **Information theory and an extension of the maximum likelihood principle.** In: Second International Symposium on information. Akadem. Kind, Budapest, p. 267-281, 1973.
- BARCELLOS, C., LACERDA, L.D., CERADINI, S. **Metal scavenging and cycling in a tropical coastal region.** In: J.C. Wasserman, Silva-Filho, E.V., Villas-Boas, R. (Editor), Environmental Geochemistry in the Tropics. Lecture Notes in Earth Sciences. Springer-Verlag, Heidelberg, pp. 157-169, 1998.

- BOX, G. E., COX, D. R. An analysis of transformations. *Journal of the Royal Statistical, s. B*, v. 26, pag. 211-252, 1964.
- BRYAN, G. W., LANGSTON, W. J. Bioavailability, accumulation and effects of heavy metals in sediments to United Kingdom estuaries. *Environmental Pollution*, v. 76, p. 89-131, 1992.
- BURGESS, T.M., WEBSTER, R. Optimal interpolation and isarithmic mapping of soil properties. I. The semivariogram and punctual kriging. *The Journal of Soil Science, Oxford*, v. 31, p. 315-331, 1980.
- COELHO, V. M. B., FONSECA, M. R. M. B. (coord). **Projeto regional sobre avaliação e controle do lançamento de substâncias tóxicas em águas superficiais. Estudo do Rio Paraíba do Sul** (CEPIS-OPS/FEEMA/CETESB), 1996.
- CRESSIE, N. A. C. **Statistics for Spatial data**, New York:2nd ed. Wiley, 1993.
- CRESSIE, N., LAHIRI, S. N. Asymptotics for REML estimation of spatial covariance parameters. *Journal of Statistical Planning and Inference*, v. 50, p. 327-341, 1996.
- DIGGLE, P. J., RIBEIRO JUNIOR, P. J. Bayesian inference in Gaussian model-based geostatistics. *Geographical and Environmental Modelling*, v. 6, n. 2, p. 131-148, 2002.
- DIGGLE, P. J., TAWN, J. A. Model-based geostatistics. *Applied Statistical*, v. 47, p. 299-350, 1998.
- DIGGLE, P.J., RIBEIRO Jr, P.J. **Model-based geostatistics**. Caxambu: Associação Brasileira de Estatística. (XIV SINAPE - Simpósio Nacional de Probabilidade e Estatística). P. 129, 2000.
- EPA (Environmental Protection Agency, US). **Methods for Measuring the Toxicity and Bioaccumulation of Sediment-associated Contaminants with Freshwater Invertebrates**. EPA/600/R-99/064, 2000.
- HANDCOCK, M. S., STEIN, M. L. A Bayesian analysis of Kriging. *Technometrics*, vol. 35, pag. 403-410, 1993.
- ISAAKS, G. E, SRIVASTAVA, R. M. **Applied Geostatistical**. Oxford University Press, New York, p. 561, 1989.

- JAPENGA, W., WAGENAR, W.T., SALOMONS, W., LACERDA, L.D., Patchineelam, S.R., Leitão-Filho, C.M.. Organic micropollutants in the Rio de Janeiro coastal region, Brazil. *Sci. Tot. Environ.*, v. 75, p. 249-259, 1988.
- JOURNEL, A.G. & HUIJBREGTS, CH.J. *Mining geostatistics*. Academic Press, London., p. 600, 1978.
- JUNIOR, L. S. G. R., ARAÚJO, G. F., MAIA, M. F., PINTO, B. S. S. A. Evolution of heavy metals in fish of the Sepetiba and Ilha Grande Bays, Rio de Janeiro, Brazil. *Environmental Research*, v.89, pag. 171-179, 2002.
- KALBFLEISH, J. D. SPROTT, D. A. Application of likelihood methods to models involving large numbers of parameters. *Journal of the Royal Statistics Society*, s. B, v. 32, p. 157-208, 1970.
- KRIGE, D.G. A statistical approach to some basic mine evaluation problems on the witwatersrand. *J. Chem. Metall. Min. Soc. S. Afri.*, Johannesburg, v. 52, p. 119-139, 1951.
- LACERDA, L. D., REZENDE, C. E., SILVA, C. A. R., WASSERNAN, J. C. **Metallic composition of sediments from magroves of the S. E. Brazilian coast**. In: Internation conference on heavy metals in the environmental, São Francisco, p. 464-466, 1987.
- Lacerda, L.D. **Aplicação da metodologia de abordagem pelos parâmetros críticos no estudo da poluição por metais pesados na baía de Sepetiba**, Rio de Janeiro. Rio de Janeiro-RJ, tese de doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1983.
- MATHERON, G. Principles of geostatistics. *Econ. Geology*, v. 58, p. 1246-1266, 1963.
- MATHERON, G. Principles of geostatistics. *Econ. Geo.*, v. 58, p. 1246-1266, 1963.
- OLIVEIRA, M. C. N. **Métodos de estimação de parâmetros em modelos geoestatísticos com diferentes estruturas de covariâncias: Uma aplicação ao teor de cálcio no solo**. Piracicaba-SP: Tese de doutorado - ESALQ/USP, 2003.
- PELLEGATTI F, FIGUEIREDO, AMG, WASSERMAN, JC. Neutron activation analysis applied to the determination of heavy metals and other trace elements in sediments from Sepetiba bay (RJ), Brazil. *Geostandards Newslwetter, The Journal of Geostandards and Geoanalysis*, v. 25, p. 307-315, 2001.

QUEVAUVILLER, P., DONARD, O.F.X., WASSERMAN, J.C., MARTIN, F.M. AND SCHNEIDER, J. Occurrence of methylated tin and dimethyl mercury compounds in a mangrove core from Sepetiba Bay, Brazil. Appl. *Organomet. Chem.*, v. 6, p. 221-228, 1992.

RIBEIRO JÚNIOR, P. J., DIGGLE, P. J. GeoR. *A package for geostatistical analysis*. Lancaster, R. News, 2001.

STONE, C. J. Cross-validation choice and assessment of statistical predictions. **Journal of the Statistical Society B**, v. 36, p. 111-133, 1974.

VERNETTE, G. (1970). Contribution de l'Analyse Factorielle à l'Étude Géochimique des Vases de l'Estuaire de la Gironde. **Thèse de l'Université de Bordeaux I**. 125 p.

Wasserman, M. A. M., C. Latouche, e Wasserman, J.C.. (1997). Metal distribution in a subtropical coastal lagoon: an statistical approach. Les Colloques. Paris: INRA Editions, v.85, p.contr. n° 76 (CD-ROM), 1997.

WASSERMAN, J. C. FIGUEIREDO, A. M. G. PELLEGATTI, F., FILHO, E. V. S. Elemental composition of sediment cores from a mangrove environment using neutron activation analysis. *Journal of Geochemical Exploration*, vol. 72, pag. 129-146, 2001.

Wasserman, J. C. e E. L. Queiroz. The attenuation of concentrations model: A new method for assessing mercury mobility in sediments. *Química Nova*, v.27, n.1, Jan-Feb, p.17-21. 2004.

WIESE, S. B. O.; MACLEAD, C. L., LESTER, J. N. A recent history of metal accumulation in the sediments of the Thames estuary. *Estuaries*, v. 20, p. 483-493, 1997.