

**CENTRO DE ESTATÍSTICA APLICADA****RELATÓRIO DE ANÁLISE ESTATÍSTICA – 02P03**

**TÍTULO:** Relatório de análise estatística sobre o projeto: "Avaliação da eficiência de um "wetland" no controle da poluição dos solos e das águas por metais pesados - O caso da Plumbum no Estado da Bahia".

**PESQUISADOR:** José Ângelo Sebastião Araujo dos Anjos

**ORIENTADOR:** Luis Enrique Sánchez

**INSTITUIÇÃO:** Escola Politécnica – Departamento de Engenharia de Minas (USP)

**FINALIDADE:** Tese de Doutorado

**RESPONSÁVEIS PELA ANÁLISE:** Clélia Maria de Castro Tolo

Marcos Magalhães

Cátia Petri

Renata Aguem

**REFERÊNCIA DESTE TRABALHO:**

TOLOI, C.M.C.; MAGALHÃES, M.; PETRI, C. e AGUEMI, R. **Relatório de análise estatística sobre o projeto: "Avaliação da eficiência de um "wetland" no controle da poluição dos solos e das águas por metais pesados – O caso da Plumbum no Estado da Bahia".** São Paulo, IME-USP, 2002.

## FICHA TÉCNICA

### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

ANJOS, J.A.S.A. (1998). **Estratégias para remediação de um sítio contaminado por metais pesados – estudo de caso**. São Paulo. 157p. Dissertação (Doutorado). Escola Politécnica. Departamento de Engenharia de Minas - USP.

BOX, G.E.P.; JENKINS, G.M. and REINSEL, G.C. (1994). **Time Series Analysis: forecasting and control**. 3<sup>rd</sup> ed. Englewood-Cliffs: Prentice Hall. 598p.

CUNHA, D.M.S. (1997). **Causalidade entre séries temporais**. São Paulo, 95p. Dissertação (Mestrado). Instituto de Matemática e Estatística - USP.

JOHNSON, R.A. and WICHERN, D.W. (1998). **Applied multivariate statistical analysis**. 4<sup>rd</sup> ed. Englewood Cliffs : Prentice Hall. 799p.

MAGALHÃES, M e LIMA, A.C.P. (2002). **Noções de probabilidade e estatística**. 4<sup>a</sup> ed. São Paulo: EDUSP Editora. 375p.

### PROGRAMAS COMPUTACIONAIS UTILIZADOS

Excel for Windows (versão 97);

Minitab for Windows (versão 11.12);

Word for Windows (versão 97);

SPSS for Windows (versão 11.01);

E-views (versão 3);

## **TÉCNICAS ESTATÍSTICAS UTILIZADAS**

Análise Descritiva (03:010)

Análise de Séries Temporais (11:010)

## **ÁREA DE APLICAÇÃO**

Engenharia de Minas (14:990)

**ÍNDICE**

Resumo .....	6
1.Introdução .....	7
2.Descrição do Estudo .....	8
3.Descrição das Variáveis .....	10
4.Análise Descritiva .....	11
5.Análise Inferencial .....	16
6.Conclusão .....	20
Apêndice A - “Boxplots” .....	22
Apêndice B - Gráficos das séries nos Pontos 1 e 2 e limites de tolerância para as concentrações dos metais .....	25
Apêndice C - Gráficos das séries originais e suavizadas .....	30
Apêndice D - Testes de comparação de médias das concentrações dos metais nos Pontos 1 e 2 .....	33
Apêndice E - Funções de autocorrelação e autocorrelação parcial .....	36
Apêndice F - Ajustes de modelos de séries temporais .....	40
Apêndice G - Gráficos das funções de correlação cruzada .....	45

## Resumo

De janeiro a dezembro de 2001, nas proximidades das instalações da Plumbum Mineração e Metalurgia Ltda., foram colhidas amostras semanais da precipitação pluviométrica e das águas superficiais de uma área alagadiça (“wetland”), em dois pontos diferentes: o ponto em que a água surge da terra, após atravessar um barramento de escória contaminada com metais pesados, designado Ponto 1, e o ponto em que a água é recolhida pelo sistema de escoamento, após atravessar a zona alagadiça, designado Ponto 2.

O objetivo do trabalho é avaliar a eficiência do “wetland” na retenção de metais pesados, ou seja, deseja-se verificar se a concentração desses metais diminui após a água atravessar a zona alagadiça. Também é de interesse verificar se as concentrações dos metais que entram neste sistema estão relacionadas com o volume e o pH da precipitação.

Na análise descritiva observa-se que a concentração dos metais de interesse no estudo (Cádmio, Cobre, Chumbo e Zinco) diminui bastante quando a água passa do Ponto 1 para o Ponto 2, o que significa que o “wetland” parece ser eficiente em relação à retenção dos metais.

Para verificar se as concentrações dos metais diminuem quando a água atravessa o “wetland” e se há relação linear entre as concentrações nos Pontos 1 e 2 foram utilizados, na análise inferencial, testes de comparação de médias (testes t-pareados) e análise de causalidade, respectivamente. Através dos resultados dos testes t-pareados, verificou-se que as concentrações médias dos metais nos Pontos 1 e 2 diferem entre si. Utilizando a análise de causalidade, constatou-se que a concentração dos quatro metais no Ponto 1 parece não ter relação linear com o Volume de Precipitação. O mesmo ocorreu com a concentração de Zinco no Ponto 1 e o pH da Precipitação. No entanto, há evidências de que as concentrações de Cádmio, Cobre e Chumbo no Ponto 1 possuem relação linear com o pH da Precipitação da semana anterior.

## 1.Introdução

No ano de 1960, em Santo Amaro da Purificação, estado da Bahia, a Companhia Brasileira de Chumbo (COBRAC) começou a funcionar como usina produtora de lingotes de Chumbo. Vinte e nove anos depois, a COBRAC foi incorporada à empresa Plumbum Mineração e Metalurgia Ltda.

A metalúrgica, desativada em 1993, motivou, desde o início de seu funcionamento, uma série de reclamações por parte dos moradores da área rural do município. A insatisfação devia-se aos primeiros sinais de contaminação da área, evidenciada pela morte do gado bovino e eqüino nas regiões próximas ao empreendimento. O processo de degradação ambiental contínuo contribuiu para a contaminação, por metais pesados, das águas, do ar, solo, flora, fauna e, conseqüentemente, da população.

A empresa, durante seu funcionamento, produziu e depositou, sem nenhum tipo de controle, 490.000 toneladas de escória contaminada com metais pesados, principalmente Chumbo e Cádmiio. A escória foi utilizada na cidade para pavimentar jardins, pátios de casas, escolas e praças, sendo que ainda hoje é usada pela prefeitura e pela população para a pavimentação de ruas e aterros.

Com o intuito de verificar a contaminação do sistema aquático da região em que a Plumbum estava instalada, sistema esse que acaba migrando para o Rio Subaé e seu estuário, foi utilizado para estudo um pequeno “wetland” (zona alagadiça), com cerca de 70m de comprimento, localizado nas proximidades da empresa. O “wetland” encontra-se inserido em um pequeno vale, perpendicular ao desenvolvimento do fluxo do rio Subaé, tendo à sua montante o barramento da escória produzida pela Plumbum e à jusante uma área de aterro com tubulação submersa que direciona as águas para o rio [Anjos, 1998].

O presente estudo tem como objetivo principal avaliar se o “wetland” é eficiente na retenção dos metais pesados, ou seja, deseja-se verificar se a concentração desses metais diminui após a água atravessar a zona alagadiça. Também é de interesse verificar se a concentração dos metais neste sistema está relacionada com o volume e o pH da precipitação pluviométrica.

## 2. Descrição do Estudo

Para a realização do experimento, foram coletadas amostras semanais, de janeiro a dezembro de 2001, das águas superficiais do “wetland” e da precipitação pluviométrica.

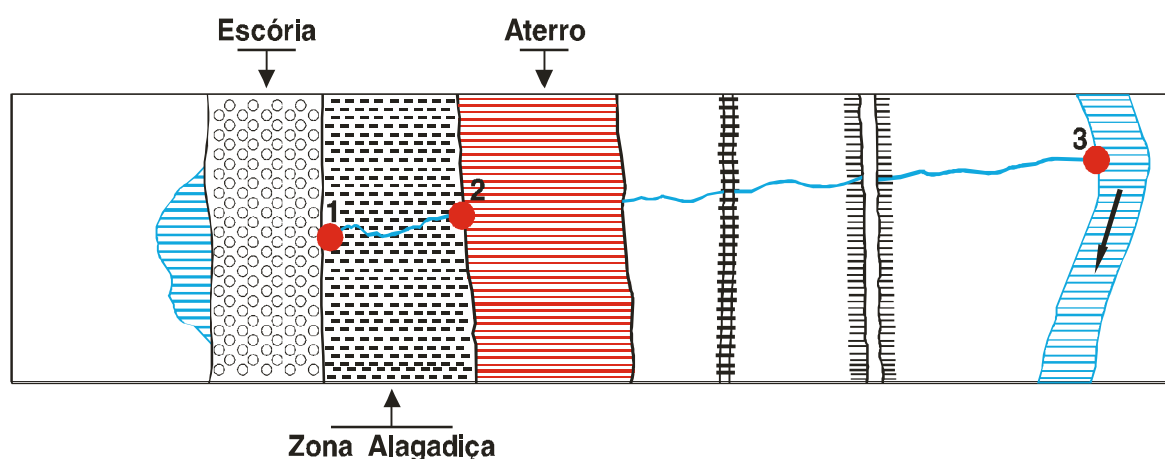
A escolha do local de instalação da estação de amostragem das águas pluviais, composta por um pluviômetro, foi determinada pela sua proximidade com o sítio em estudo, tomando-se o cuidado de que a instalação da base estivesse em uma área desmatada, para que as amostras não sofressem influência da vegetação. A coleta da precipitação pluviométrica, acumulada durante uma semana, é feita através de uma proveta calibrada de vidro “Pyrex”, na qual é possível medir o volume de chuvas durante este período. A proveta é lavada com água dionizada antes e depois da coleta. Para medir o pH não há necessidade de nenhum método de preservação das águas pois, devido ao fato do pH ser um parâmetro físico-químico (que varia de forma rápida e significativa), a medição foi feita *in situ* (no local de coleta) com um medidor portátil de qualidade de água.

Em cada ponto de coleta das águas superficiais foram retiradas duas amostras: uma para a análise dos parâmetros físico-químicos e outra para a análise química dos metais. A amostra para medir os parâmetros físico-químicos foi colhida com o próprio copo coletor de plástico do medidor de qualidade de água e sua análise foi feita *in situ*. Para a análise química (concentração dos metais na água), as amostras foram coletadas em frascos de vidro de um litro de capacidade e preservadas em solução de 1% de ácido nítrico concentrado, até serem enviadas ao laboratório responsável pela análise.

Inicialmente, desejava-se coletar amostras semanais das águas superficiais em dois pontos da área alagadiça: o ponto de surgência de água no “wetland”, após atravessar o barramento da escória, e o ponto em que a água é recolhida pelo sistema de escoamento, após atravessar a zona alagadiça. No entanto, após a 22ª semana de coleta, com o intuito de diminuir os danos ambientais causados pelo depósito de metais no local, o governo mandou fazer o encapsulamento da escória. Em outras palavras,

houve um aterramento da escória e, junto dela, do ponto de surgência de água no “wetland”, não sendo mais possível retirar amostras de água do mesmo. Sete semanas depois, para fins de controle, decidiu-se, então, coletar amostras das águas superficiais no ponto em que estas se dissipam no rio Subaé. Os três pontos de coleta de água foram assim denominados:

- **Ponto 1:** ponto de surgência de água no “wetland”;
- **Ponto 2:** ponto em que a água é recolhida pelo sistema de escoamento, após atravessar a zona alagadiça;
- **Ponto 3:** ponto em que as águas superficiais, que surgiram no início do “wetland”, se dissipam com as águas do rio Subaé.



**Figura 1:** Visualização dos pontos de coleta de dados.

Pode-se dividir o estudo em três etapas diferentes:

- **Primeira etapa** – “Eficiência da zona úmida”: corresponde as 22 semanas anteriores ao encapsulamento da escória, em que eram retiradas amostras semanais das águas superficiais para análise nos Pontos 1 e 2;
- **Segunda etapa** – “Encapsulamento da escória”: corresponde ao período que vai da 23<sup>a</sup> à 30<sup>a</sup> semana, em que retirou-se apenas uma amostra semanal das águas superficiais no Ponto 2;

- **Terceira etapa** – “Monitoramento”: corresponde às últimas 22 semanas do ano em que se decidiu, além da coleta que continuava sendo feita no Ponto 2, coletar amostras das águas superficiais no Ponto 3.

A iniciativa de colher amostras de um terceiro ponto teve como intuito verificar e quantificar a contaminação do estuário por metais pesados, oriundos da escória contaminada.

### 3. Descrição das variáveis

#### *Precipitação Pluviométrica*

- pH da Precipitação: potencial hidrogeniônico - o pH tem uma escala que varia de 0 a 14 (sem unidade), tendo como ponto neutro o valor 7, abaixo desse valor tem-se o pH ácido e acima, básico;
- Volume de Precipitação (mm).

#### *Águas superficiais*

- pH das águas superficiais;
- Condutividade elétrica(mS/cm): índice de fluxo de corrente elétrica na água;
- Temperatura (°C);
- Oxigênio dissolvido (mg/L);
- Salinidade (%): quantidade total de sais dissolvidos em um certo volume de água;
- Potencial de oxi-redução (mV) - é uma medida de pressão elétrica na água, a escala pode variar de -900 (mais redutor) a +900 (mais oxidante).

#### *Metais (mg/L)*

- Alumínio;
- Cádmiu;
- Cálcio;
- Chumbo;
- Cobalto;

- Cobre;
- Cromo;
- Ferro;
- Magnésio;
- Manganês;
- Níquel;
- Prata;
- Vanádio;
- Zinco.

#### **4. Análise Descritiva**

Como a escória foi encapsulada na 22<sup>a</sup> semana do estudo, a partir da 23<sup>a</sup> semana o pesquisador deixou de medir as variáveis condutividade, oxigênio dissolvido e salinidade das águas superficiais, pois já não seria possível observar a relação entre estas mesmas variáveis em pontos diferentes do “wetland”, como era de interesse inicialmente.

Na sétima semana do estudo, um dos aparelhos usados para medir as características físico-químicas da água quebrou e teve que ser consertado. Este procedimento levou algum tempo e, por isso, o potencial de oxi-redução não foi medido no Ponto 1 nas semanas 7 e 8 e, no Ponto 2 nas semanas 7, 8 e 9.

Nas semanas 7, 10, 13, 43, 45, 51 e 52 não choveu na região e portanto, o Volume de Precipitação foi igual a zero e, conseqüentemente, não há medida para o pH da Precipitação. Para resolver este problema, foi feita uma interpolação para obter valores de pH para as semanas em que não choveu. Para as semanas 7, 10, 13, 43 e 45 foi utilizada a média aritmética dos pH das semanas anterior e posterior à que não choveu. Para as semanas 51 e 52, duas últimas semanas do estudo, foi utilizada a média aritmética dos valores de pH das últimas cinco semanas.

Nas quatro semanas finais do experimento, o volume de água no sistema foi muito baixo, de modo que o Ponto 3 secou e, portanto, não há medida para nenhuma das variáveis, tanto metais quanto características das águas.

Inicialmente, desejava-se estudar apenas a presença de determinados metais nas águas do “wetland”, no entanto, como o laboratório responsável por fazer a análise da concentração de metais na água poderia analisar a presença de outros metais, além dos desejados, decidiu-se por verificar a concentração da maior quantidade possível de metais na água. Entretanto, alguns dos metais estão presentes na água em quantidades tão pequenas que o aparelho medidor do laboratório não consegue detectá-los. Com isso, os metais cobalto, vanádio, cromo, níquel e prata apresentaram, nas 52 semanas, concentrações inferiores aos limites de detecção. Para os fins desejados, estas concentrações podem ser consideradas iguais a zero e, então, estes cinco metais foram retirados de antemão da análise.

Neste estudo, vamos nos concentrar apenas na etapa 1, acima descrita, em que temos dados das coletas tanto das águas pluviais quanto das águas superficiais nos Pontos 1 e 2 nas 22 primeiras semanas.

Conforme interesse do pesquisador, apenas Cádmio (Cd), Chumbo (Pb), Cobre (Cu) e Zinco (Zn) serão analisados, pois são considerados os metais mais importantes para o estudo. Para cada um destes metais existe um limite de tolerância para sua concentração nas águas de um rio, estabelecido pela Comissão Nacional do Meio Ambiente, a CONAMA. A Tabela 1 apresenta estes limites:

**Tabela 1.** Limites de tolerância dos metais

Metal	Limite (mg/L)
Cádmio	0,001
Chumbo	0,030
Cobre	0,020
Zinco	0,180

De acordo com os limites acima, foram feitas, para cada metal, tabelas com as frequências de observações que ultrapassam estes limites em cada ponto:

**Tabela 2.** Classificação da concentração de Cádmiu nos Pontos 1 e 2, segundo o limite de tolerância

	Ultrapassou o limite		Total
	Sim	Não	
Ponto 1	22 (100%)	0 (0%)	22 (100%)
Ponto 2	6 (27%)	16 (73%)	22 (100%)

**Tabela 3.** Classificação da concentração de Chumbo nos Pontos 1 e 2, segundo o limite de tolerância

	Ultrapassou o limite		Total
	Sim	Não	
Ponto 1	22 (100%)	0 (0%)	22 (100%)
Ponto 2	4 (18%)	18 (82%)	22 (100%)

**Tabela 4.** Classificação da concentração de Cobre nos Pontos 1 e 2, segundo o limite de tolerância

	Ultrapassou o limite		Total
	Sim	Não	
Ponto 1	18 (82%)	4 (18%)	22 (100%)
Ponto 2	0 (0%)	22 (100%)	22 (100%)

**Tabela 5.** Classificação da concentração de Zinco nos Pontos 1 e 2, segundo o limite de tolerância

	Ultrapassou o limite		Total
	Sim	Não	
Ponto 1	20 (91%)	2 (9%)	22 (100%)
Ponto 2	0 (0%)	22 (100%)	22 (100%)

Para os quatro metais, verifica-se que a porcentagem de amostras que ultrapassam o limite tolerado diminui sensivelmente quando passamos do ponto de coleta 1 para o 2. Para os metais Cobre e Zinco, no Ponto 2, todas as amostras apresentaram concentração dentro dos limites estabelecidos pela CONAMA.

Outro interesse é verificar a correlação entre pH, Volume de Precipitação e Cádmio, Chumbo, Cobre e Zinco nos Pontos 1 e 2. Para isso, foi calculada a matriz de correlações de Pearson [Johnson e Wichern, 1998] que segue na Tabela 6:

**Tabela 6:** Matriz de correlações de Pearson entre Volume (mm) e pH da Precipitação e concentração (mg/L) de Cádmio, Chumbo, Cobre e Zinco nos Pontos 1 e 2.

<b>Variáveis</b>	<b>Cd1</b>	<b>Cd2</b>	<b>Pb1</b>	<b>Pb2</b>	<b>Cu1</b>	<b>Cu2</b>	<b>Zn1</b>	<b>Zn2</b>	<b>Volume</b>
Cd2	-0,272								
Pb1	0,730	-0,032							
Pb2	-0,158	0,630	0,000						
Cu1	0,703	-0,081	0,853	-0,038					
Cu2	0,320	-0,476	0,087	-0,172	0,167				
Zn1	0,574	-0,147	0,693	-0,103	0,624	0,210			
Zn2	-0,084	0,884	0,024	0,614	-0,020	-0,563	-0,106		
Volume	0,137	0,013	0,077	-0,126	-0,002	0,077	0,172	0,048	
pH	0,330	-0,453	-0,010	-0,201	0,056	0,091	0,090	-0,303	0,039

Na Tabela 6, os algarismos 1 e 2 foram incorporados ao final do nome das variáveis para indicar a coleta nos Pontos 1 e 2, respectivamente.

O objetivo da construção da matriz de correlações é verificar se há relação linear entre:

- pH e Volume de Precipitação;
- pH da Precipitação e concentração dos metais no Ponto 1;
- Volume de Precipitação e concentração dos metais no Ponto 1;
- Concentração dos metais nos Pontos 1 e 2.

As demais relações não são de interesse na análise.

Esperava-se, segundo o pesquisador, que quanto maior fosse o Volume de Precipitação, maior seria o valor do pH. No entanto, a correlação direta entre estas duas séries foi baixa.

As correlações entre o Volume de Precipitação e os metais nos Pontos 1 e 2 foram todas muito baixas. Entre pH e metais pode-se verificar uma correlação um pouco maior com o Cádmio nos Pontos 1 e 2 e com o Zinco no Ponto 2 mas, ainda assim, nenhuma delas é muito alta. As correlações entre um mesmo metal nos Pontos 1 e 2

também foram baixas, sendo que a correlação entre Chumbo no Ponto 1 e Chumbo no Ponto 2 foi igual a zero, ou seja, não existe nenhuma relação linear entre as concentrações deste metal nos dois pontos durante as 22 semanas estudadas.

O Apêndice A contém os Boxplots [Magalhães e Lima, 2002] das variáveis Volume e pH da Precipitação (52 semanas) e concentração de Cádmio, Chumbo, Cobre e Zinco nos Pontos 1 e 2 (22 semanas). O objetivo desses gráficos é observar possíveis “outliers” (pontos discrepantes) no conjunto de dados.

O Gráfico A1 mostra claramente que, no ano de 2001, o Volume de Precipitação apresentou alguns valores muito altos, os dois mais discrepantes ocorreram nas semanas 38 e 42, que correspondem, respectivamente, a terceira semana de setembro e a terceira de outubro. No Gráfico A2 verifica-se um valor muito baixo para o pH da Precipitação, que corresponde à primeira semana de janeiro. Pelos Gráficos A3 e A5 é possível ver que os metais Cádmio e Cobre, respectivamente, não apresentaram nenhum valor de concentração discrepante em relação aos demais, tanto no Ponto 1 quanto no Ponto 2. No Gráfico A4 observa-se que, para o Chumbo no Ponto 1 houve um valor para a concentração bem acima dos demais, que corresponde à observação da 16ª semana; já no Ponto 2, 14 das 22 observações (64%) foram consideradas nulas, logo, as concentrações diferentes de zero acabaram aparecendo como valores discrepantes. Para o Zinco no Ponto 1 também há um valor excepcional, muito alto em relação aos demais, correspondente à última semana de maio e, no Ponto 2, todas as concentrações foram nulas, como se verifica no Gráfico A6.

Cada figura do Apêndice B contém dois gráficos: um com as séries de cada metal nos Pontos 1 e 2, com seu respectivo limite de tolerância, e outro apenas com a série do metal no Ponto 2 acompanhado de seu limite de tolerância. Isso se deve ao fato das concentrações de um mesmo metal apresentarem valores muito diferentes do Ponto 1 para o Ponto 2, dificultando a visualização do gráfico. Nas quatro figuras é possível verificar o quanto a concentração dos metais diminui quando a água passa do Ponto 1 para o Ponto 2, o que torna os resultados já apresentados nas Tabelas 2 a 5 mais claros. Pode-se observar também, através dos gráficos dos metais, que parece não existir um padrão entre os valores da concentração de um mesmo metal nos Pontos 1 e 2.

O Apêndice C apresenta os gráficos das séries originais do Volume e pH da Precipitação (52 semanas) e de cada um dos metais no Pontos 1 e 2 (22 semanas), com sua respectiva série suavizada. A série suavizada foi obtida tirando-se a média aritmética de cada quatro observações consecutivas. O objetivo dessa suavização é verificar uma possível tendência na série, através da diminuição da variabilidade dos dados.

De acordo com o Gráfico C1, verifica-se que o ano de 2001 foi atípico em relação ao Volume de Precipitação pois, na região em que o estudo foi realizado, o período de chuva vai da 20<sup>a</sup> à 32<sup>a</sup> semana do ano mas, pelo gráfico, vê-se claramente que as semanas em que houve volume de chuva maior foram a 38<sup>a</sup> e 42<sup>a</sup>. Mesmo construindo a curva suavizada, observam-se dois picos no Volume de Precipitação durante o ano, apesar do esperado ser apenas um pico durante o período chuvoso.

O Gráfico C2 mostra a variação do pH da Precipitação ao longo do ano. Pode-se dizer, a partir deste gráfico, que o pH das águas de chuva está mudando de levemente ácido para levemente básico, do início até o final do ano.

Os Gráficos C3, C5, C7 e C9 mostram que as concentrações dos quatro metais no Ponto 1 parecem aumentar no período que vai da 8<sup>a</sup> à 20<sup>a</sup> semanas, tendendo a diminuir nas semanas anteriores e posteriores a este período.

Os Gráficos C4, C6 e C10 mostram que as concentrações dos metais Cádmio, Chumbo e Zinco, respectivamente, no Ponto 2, tendem a diminuir com o decorrer do tempo. Já o Gráfico C8, para o Cobre no Ponto 2, mostra que a concentração deste metal se comporta de forma bastante instável ao longo do tempo, variando apenas entre as concentrações 0,00 e 0,02 mg/L.

## **5. Análise Inferencial**

Para verificar se as concentrações médias dos metais são menores no Ponto 2 do que no Ponto 1, supondo que as diferenças entre as concentrações observadas nos Pontos 1 e 2, para o mesmo metal na mesma semana, seguem distribuição normal, utilizou-se o teste t-pareado [Magalhães e Lima, 2002]. As hipóteses testadas foram as seguintes:

$H_0 : \mu_1 = \mu_2$  (ou seja, a concentração média no Ponto 1 é igual à concentração média no Ponto 2, para um mesmo metal)

$H_1 : \mu_1 > \mu_2$  (ou seja, a concentração média no Ponto 1 é maior que a concentração média no Ponto 2, para um mesmo metal)

Os resultados dos testes para os quatro metais estão apresentados nas Tabelas D1 a D4 do Apêndice D. Conforme pode-se observar, a concentração no Ponto 1 pode ser considerada maior do que a concentração no Ponto 2 para os quatro metais ( $p\text{-value} < 0,001$ ).

Para verificar se há relação linear entre as concentrações dos metais nos Pontos 1 e 2 e entre o Volume e o pH da Precipitação e as concentrações dos metais no Ponto 1, a técnica estatística utilizada será a análise de causalidade [Cunha, 1997].

O conceito de causalidade consiste no seguinte: dadas  $X_t$  e  $Y_t$  duas séries temporais, diz-se que  $X_t$  causa  $Y_t$  se o presente de  $Y_t$  pode ser melhor previsto usando-se valores passados de  $X_t$ , do que não utilizando esta informação.

Para analisar a causalidade é necessário calcular a função de correlação cruzada [Cunha, 1997] entre as duas séries em estudo, avaliando-se, assim, se há dependência linear entre elas. No entanto, não pode haver, dentro de cada série, nenhuma autocorrelação [Box et al., 1994] significativa, pois isto pode influenciar a interpretação da correlação cruzada obtida, levando a resultados enganosos. Logo, para as séries em que houver alguma significância nas funções de autocorrelação, será necessário o ajuste de modelos de séries temporais com a finalidade de eliminar todas as autocorrelações significantes.

O Apêndice E contém as funções de autocorrelação e autocorrelação parcial para Volume e pH da Precipitação (22 e 52 semanas) e concentração de metais nos Pontos 1 e 2 (22 semanas). São estes gráficos que constituirão as ferramentas de identificação de modelos auto-regressivos de médias móveis (ARMA) [Box et al., 1994].

A Figura E1 mostra que ocorreram autocorrelação e autocorrelação parcial significantes para o Volume de Precipitação (52 semanas) no "lag" 4, o que nos levaria a dizer que o volume de chuva de uma semana está correlacionado com o que choveu há quatro semanas atrás. Não existe nenhuma explicação razoável para este comportamento, entretanto não se pode esquecer que o ano de 2001 foi

completamente atípico no que se refere a volume de precipitação na região em que o estudo foi realizado, de acordo com dados geográficos da região. Já para o Volume de Precipitação, nas 22 primeiras semanas (Figura E3), não há nenhuma autocorrelação significativa.

Na Figura E2, para o pH da Precipitação das 52 semanas, pode-se identificar autocorrelação significativa no “lag” 1 e autocorrelação parcial significativa nos “lags” 1 e 3. Isto significa que o pH da Precipitação de uma semana está relacionado com o pH da semana anterior e com o pH de três semanas atrás, eliminando-se o efeito dos valores de pH observados entre estas semanas. Não houve nenhuma autocorrelação significativa para a mesma variável considerando-se apenas as 22 primeiras semanas (Figura E4).

As funções de autocorrelação e autocorrelação parcial para o Cádmiu no Ponto 1 (Figura E5) e Cobre no Ponto 2 (Figura E10), apresentaram valores significantes no “lag” 1, o que indica que a concentração de cada um desses metais observada em uma semana está correlacionada com a concentração da semana anterior.

Para as demais variáveis não foi observada nenhuma autocorrelação significativa (Figuras E6 a E9, E11 e E12).

Com base nos resultados do Apêndice E, foram ajustados os seguintes modelos:

- AR(1) para Cádmiu no Ponto 1:

$$Cd1_t = 0,0022 + 0,6824 * Cd1_{t-1} + a_t, t = 2, 3, \dots, 22$$

$$a_t \sim N(0, \sigma_a^2), \text{independentes}, \hat{\sigma}_a^2 = 0,0000067$$

- AR(1) para Cobre no Ponto 2:

$$Cu2_t = 0,0043 + 0,6542 * Cu2_{t-1} + a_t, t = 2, 3, \dots, 22$$

$$a_t \sim N(0, \sigma_a^2), \text{independentes}, \hat{\sigma}_a^2 = 0,0000662$$

- AR(4) para Volume de Precipitação (52 semanas):

$$Volume_t = 28,5318 + 0,3369 * Volume_{t-4} + a_t, t = 5, 6, \dots, 52$$

$$a_t \sim N(0, \sigma_a^2), \text{independentes}, \hat{\sigma}_a^2 = 1042,40$$

- AR(3) para pH da Precipitação (52 semanas):

$$pH_t = 7,7909 + 0,4060 * pH_{t-1} + 0,2965 * pH_{t-3} + a_t, t = 4, 5, \dots, 52$$

$$a_t \sim N(0, \sigma_a^2), \text{independentes}, \hat{\sigma}_a^2 = 0,28011$$

A seqüência  $a_t$  é denominada ruído branco.

O Apêndice F contém os ajustes dos modelos e as funções de autocorrelação e autocorrelação parcial dos resíduos dos respectivos modelos. Podemos observar que, em todos os casos, as autocorrelações significantes foram excluídas (Figuras F1 a F4), o que significa que os modelos estão bem ajustados.

Para as demais variáveis não foi necessário ajustar nenhum modelo, pois estas não apresentaram autocorrelação significativa, o que indica que não é necessário o ajuste de modelos para estas séries.

Ajustados os modelos, o próximo passo é calcular as funções de correlação cruzada (Apêndice G) de interesse do pesquisador. São elas:

- Correlação cruzada entre um mesmo tipo de metal nos Pontos 1 e 2 para os quatro metais de interesse, para verificar se o “wetland” é ou não eficiente na retenção dos metais;
- Correlação cruzada entre Volume de Precipitação e cada um dos metais no Ponto 1, para verificar se a concentração do metal no Ponto 1 depende do Volume de Precipitação;
- Correlação cruzada entre pH da Precipitação e cada um dos metais no Ponto 1, para verificar se a concentração do metal no Ponto 1 depende do pH da Precipitação;
- Correlação cruzada entre Volume e pH da Precipitação (52 semanas), para verificar se o pH da Precipitação depende do Volume de Precipitação.

Observando-se as correlações cruzadas entre as concentrações de um mesmo metal nos Pontos 1 e 2, para os quatro metais (Figuras G1, G2, G3 e G4), nota-se que nenhuma causalidade foi detectada. Portanto, a concentração de um metal no Ponto 2 não possui dependência linear, positiva ou negativa, com sua concentração no Ponto 1, o que indica que o “wetland” parece ser eficiente na retenção dos metais.

Através das Figuras G5, G6, G7 e G8 nota-se que a concentração dos metais no Ponto 1 não possui relação linear com o Volume de Precipitação, pois novamente nenhuma causalidade foi detectada. Convém ressaltar, porém, que ocorreram algumas correlações cruzadas altas nestes gráficos, mas, como o intervalo de confiança é

razoavelmente grande devido ao número pequeno de observações, nenhuma correlação amostral ultrapassou os limites do intervalo de confiança.

Analisando as Figuras G9, G10 e G11 conclui-se que há causalidade entre o pH da Precipitação e os metais Cádmio, Chumbo e Cobre no Ponto 1. Nos três casos houve correlação significativa no “lag” 1, o que permite concluir que a concentração de Cádmio, Chumbo e Cobre neste ponto é influenciada linearmente pelo pH da Precipitação da semana anterior. Como estas três correlações são positivas, pode-se ainda concluir que quanto maior o valor do pH da Precipitação, maior a concentração destes três metais no Ponto 1.

A concentração de Zinco no Ponto 1 não tem dependência linear como pH da Precipitação, conforme a Figura G12.

Considerando as variáveis Volume e pH da Precipitação, tanto para as 22 primeiras semanas como para as 52 semanas do estudo, nota-se que as funções de correlação cruzada amostral entre elas (Figuras F13 e F14, respectivamente) não apresentaram nenhum valor significativo. Assim, pode-se dizer que não há dependência linear entre Volume e pH da Precipitação no decorrer do ano de 2001. Convém notar que o intervalo de confiança da Figura F14 foi menor que todos os outros, pois, neste caso, havia 52 observações e não apenas 22, como no restante do estudo. Vale a pena ressaltar que um número maior de observações poderia levar à conclusões diferentes.

## **6. Conclusão**

O Volume e o pH da Precipitação, aparentemente, não se correlacionam instantaneamente. Além disso, pode-se verificar também, que parece não haver correlação entre as concentrações de um mesmo metal nos Pontos 1 e 2.

A concentração dos metais diminui quando a água passa do Ponto 1 para o Ponto 2. Além disso, pode-se também dizer que as concentrações de cada metal no Ponto 1 e no Ponto 2 não se relacionam de forma linear.

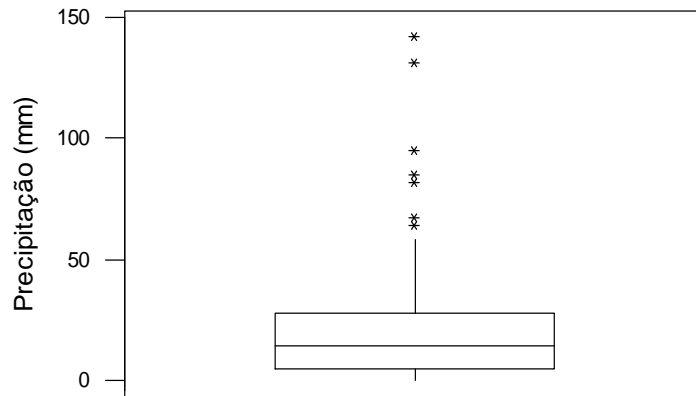
Considerando as funções de correlação cruzada amostral entre Volume de Precipitação e cada um dos metais no Ponto 1, verifica-se, com as 22 observações

coletadas, que a variável Volume de Precipitação não se relaciona linearmente com a concentração dos metais no Ponto 1.

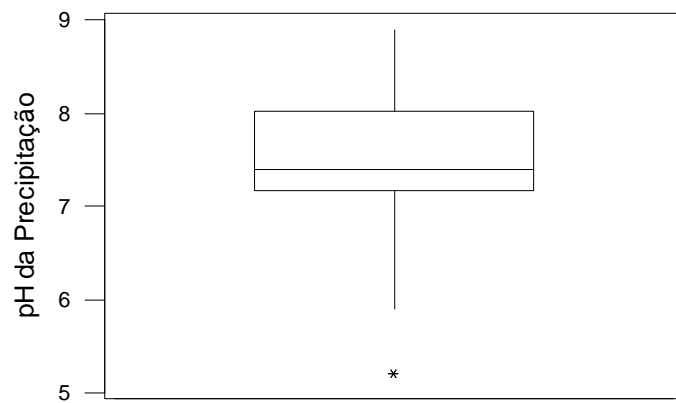
Outra conclusão é que o pH da Precipitação tem relação linear com a concentração de cada um dos seguintes metais no Ponto 1: Cádmio, Chumbo e Cobre. Essa relação ocorre de tal forma que um aumento no pH da Precipitação em uma semana ocasiona um aumento na concentração de cada um dos três metais na semana seguinte. Já a concentração de Zinco no Ponto 1 não tem relação linear com o pH da Precipitação.

## **Apêndice A**

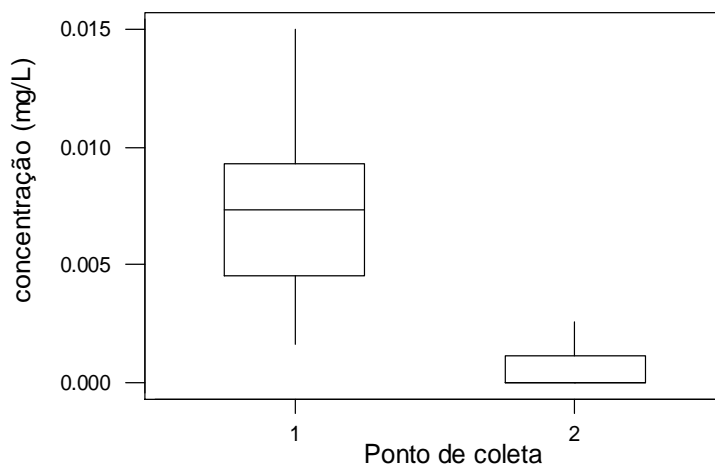
### **“Boxplots”**



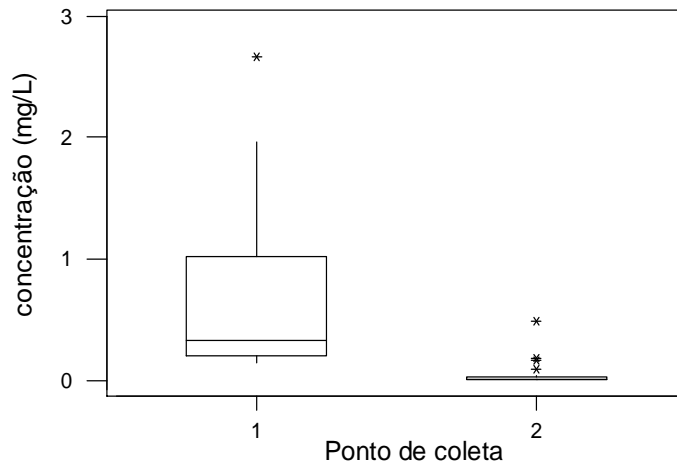
**Gráfico A1.** Box Plot do Volume da Precipitação



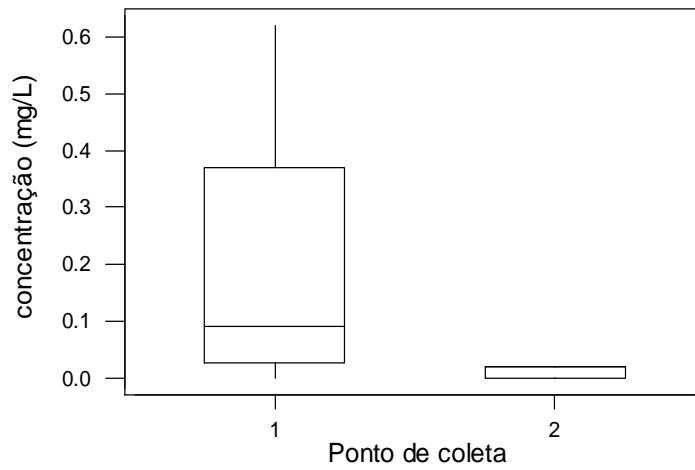
**Gráfico A2.** Box Plot do pH da Precipitação



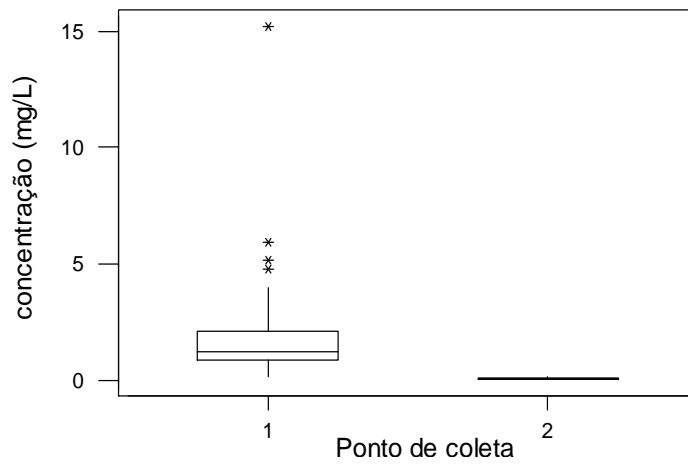
**Gráfico A3.** Box Plot da Concentração de Cádmi



**Gráfico A4.** Box Plot da Concentração de Chumbo



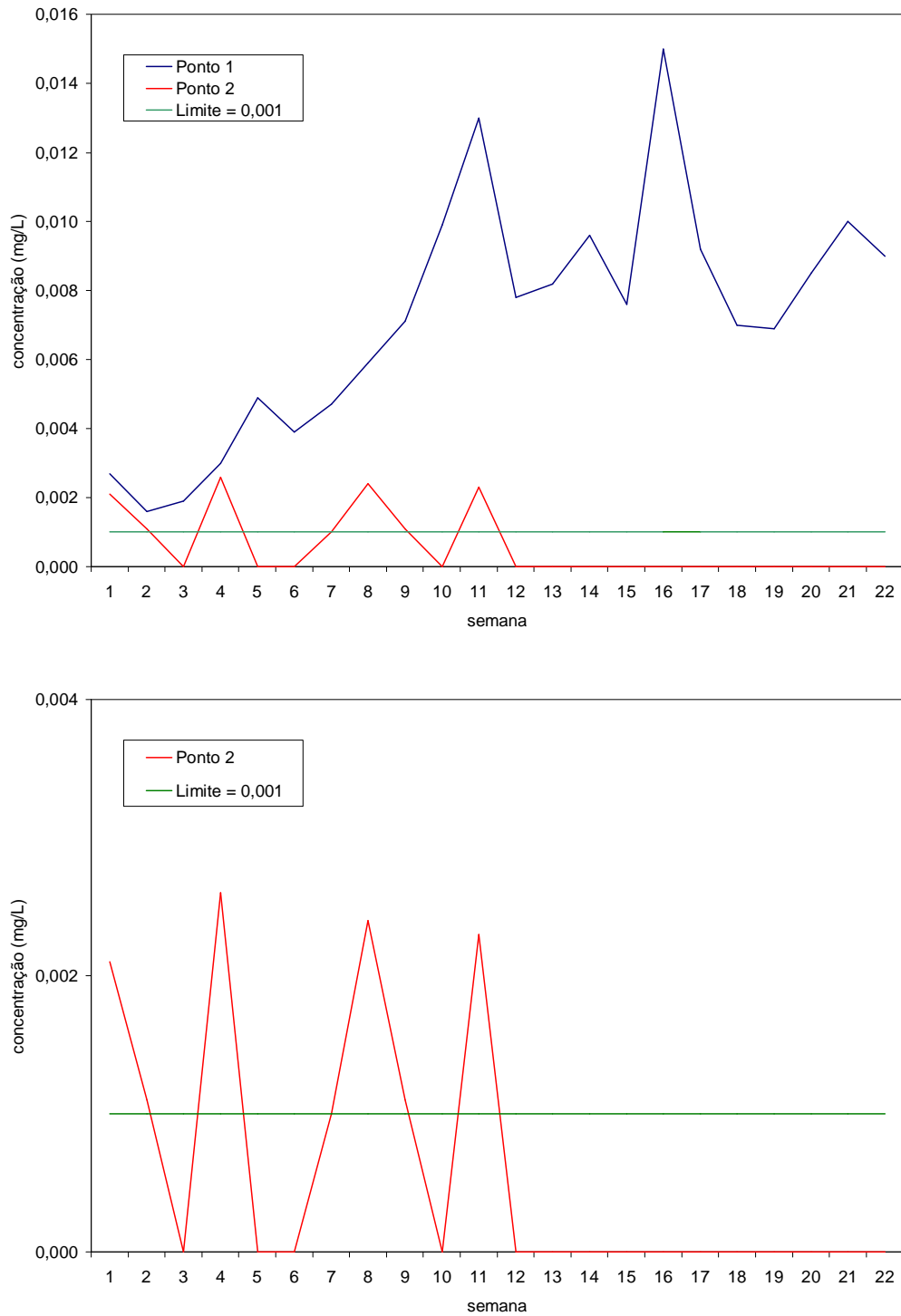
**Gráfico A5.** Box Plot da Concentração de Cobre



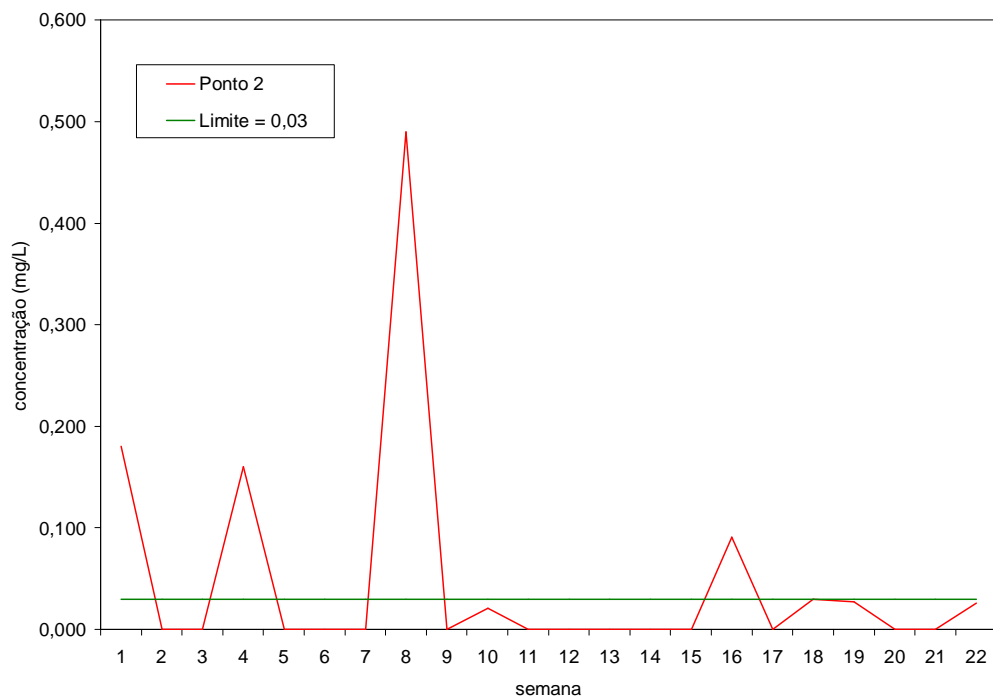
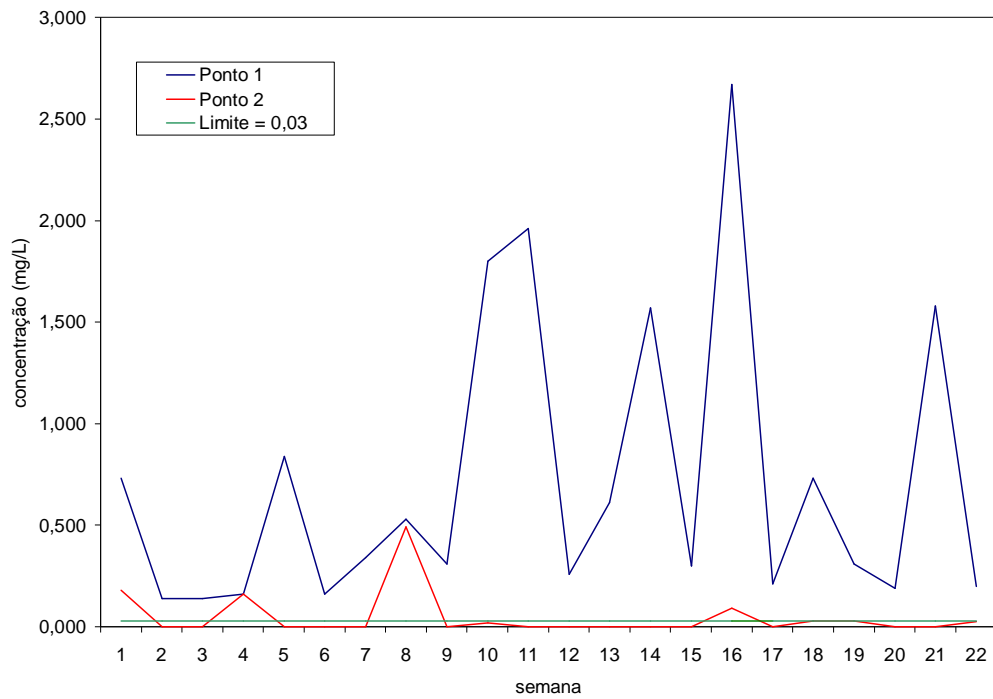
**Gráfico A6.** Box Plot da Concentração de Zinco

## **Apêndice B**

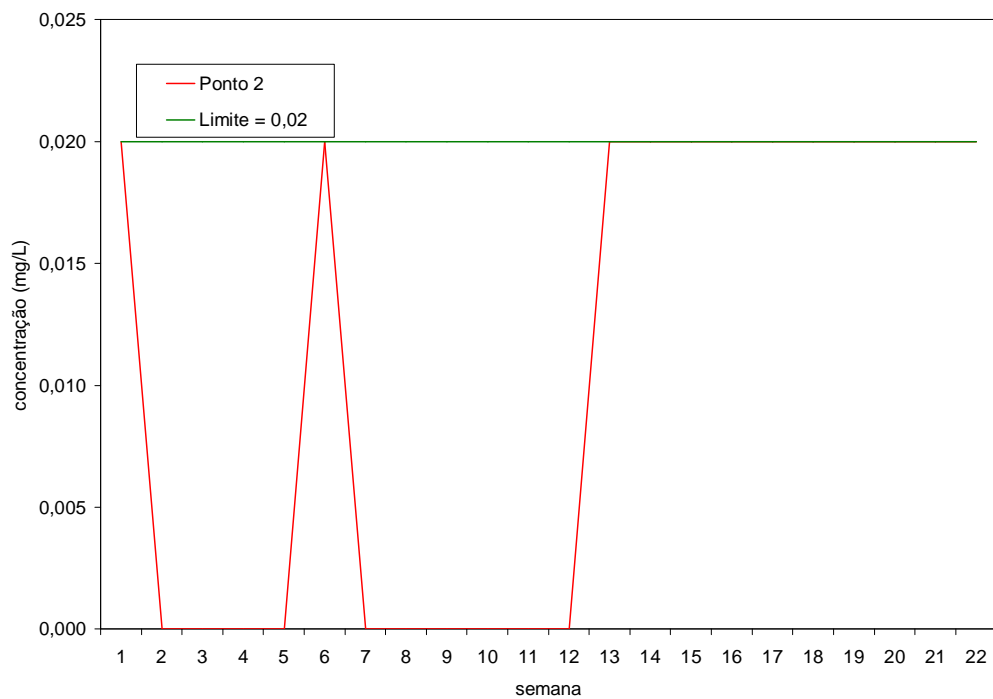
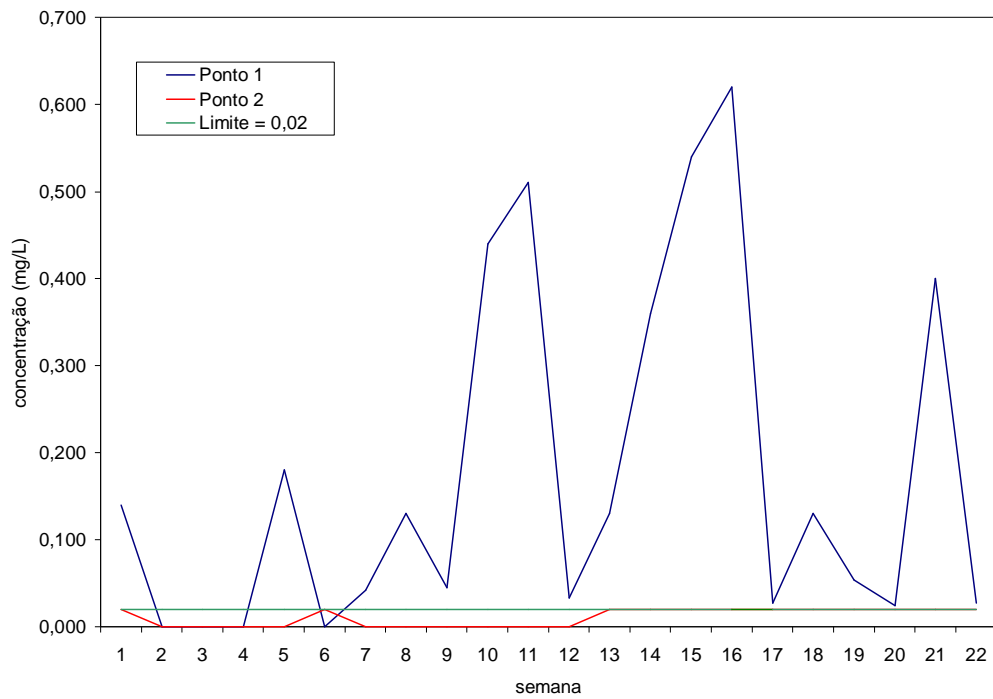
**Gráficos das séries nos pontos 1 e 2 e limite de tolerância para a concentração de metais**



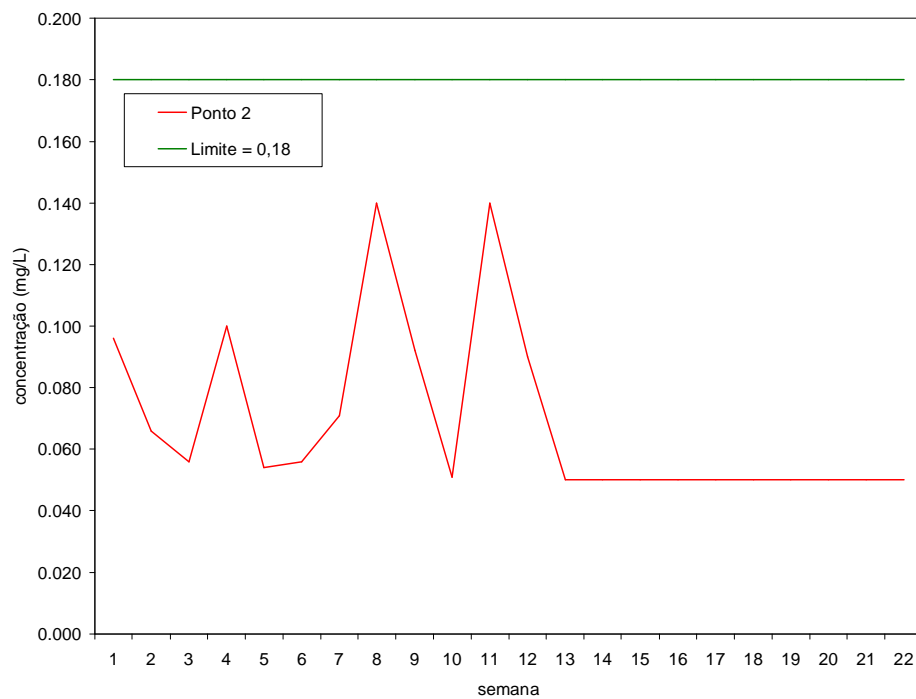
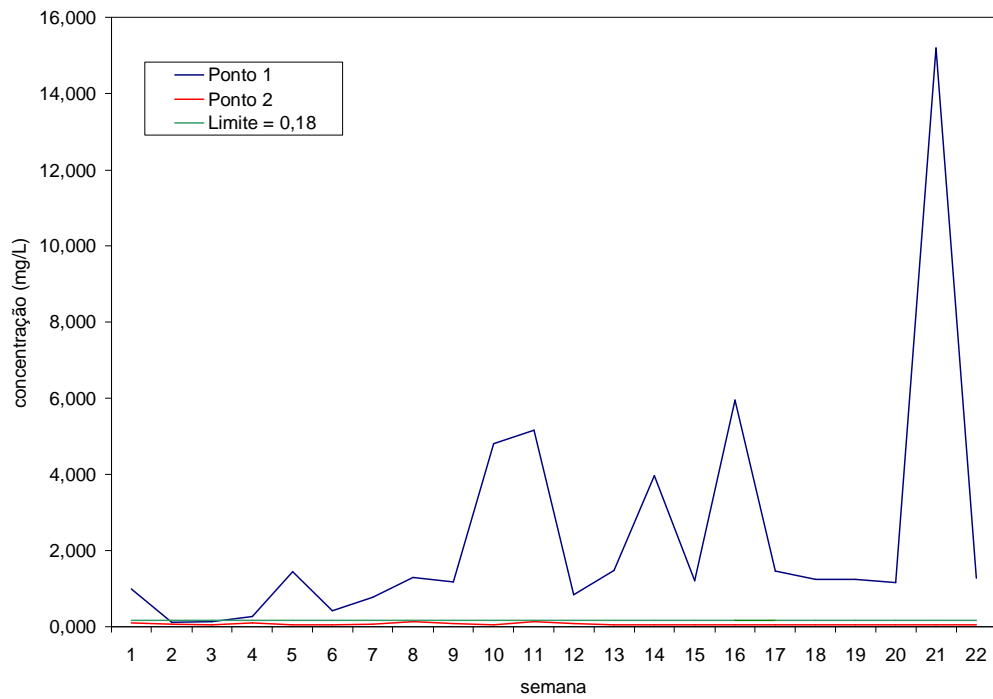
**Figura B1.** Concentração de Cádmiu nos Pontos 1 e 2 com o correspondente limite de tolerância



**Figura B2.** Concentração de Chumbo nos Pontos 1 e 2 com o correspondente limite de tolerância



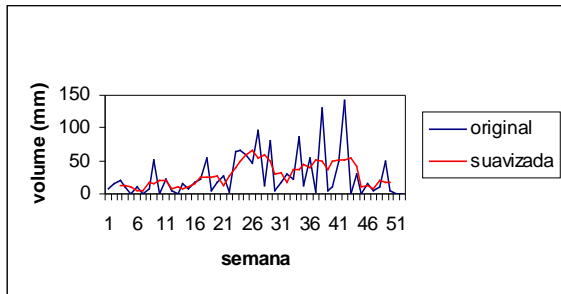
**Figura B3.** Concentração de Cobre nos Pontos 1 e 2 com o correspondente limite de tolerância



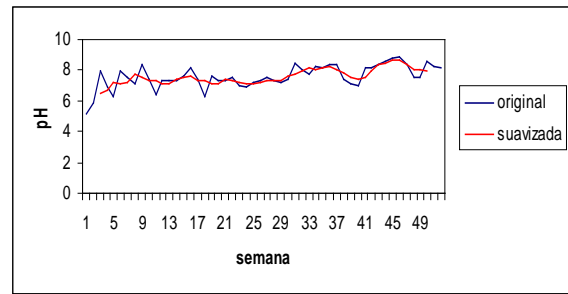
**Figura B4.** Concentração de Zinco nos Pontos 1 e 2 com o correspondente limite de tolerância

## **Apêndice C**

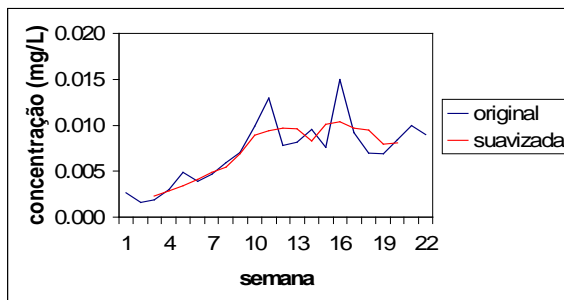
### **Gráficos das séries originais e suavizadas**



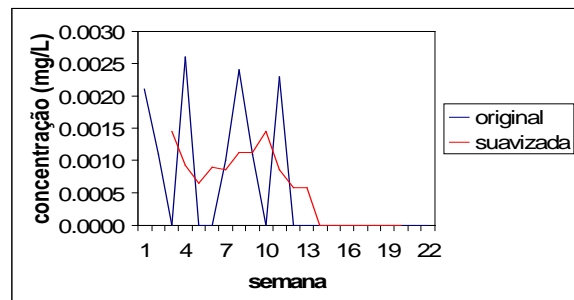
**Gráfico C1.** Volume da Precipitação



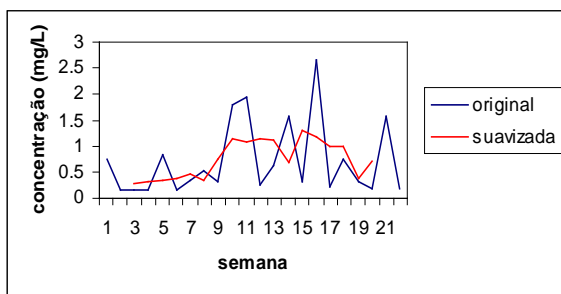
**Gráfico C2.** pH da Precipitação



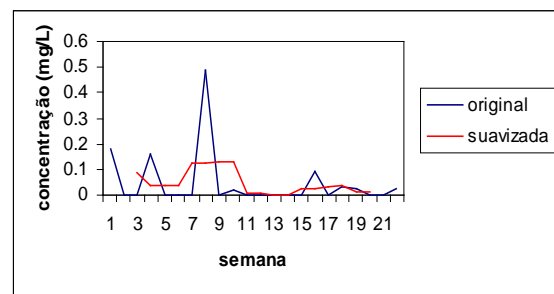
**Gráfico C3.** Concentração de Cádmio no Ponto 1



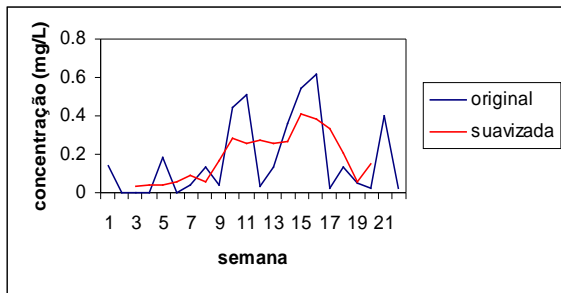
**Gráfico C4.** Concentração de Cádmio no Ponto 2



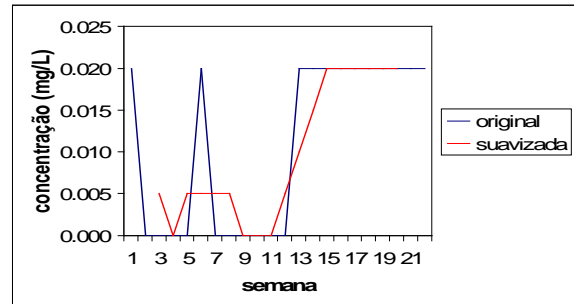
**Gráfico C5.** Concentração de Chumbo no Ponto 1



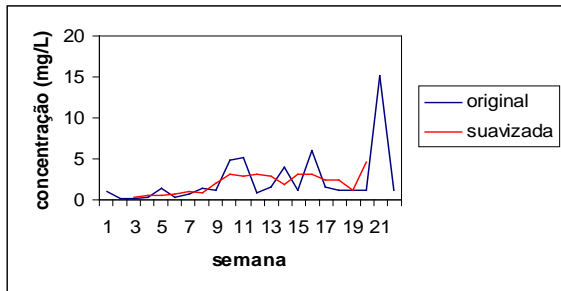
**Gráfico C6.** Concentração de Chumbo no Ponto 2



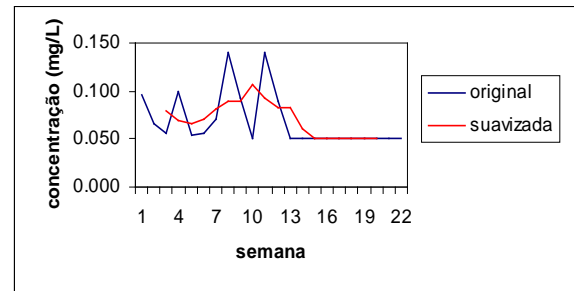
**Gráfico C7.** Concentração de Cobre no Ponto 1



**Gráfico C8.** Concentração de Cobre no Ponto 2



**Gráfico C9.** Concentração de Zinco no Ponto 1



**Gráfico C10.** Concentração de Zinco no Ponto 2

## **Apêndice D**

**Testes de comparação de médias das  
concentrações dos metais nos Pontos 1 e 2**

**Tabela D1.** Teste de comparação das concentrações médias de Cádmio (mg/L) nos Pontos 1 e 2

Cádmio	Ponto 1	Ponto 2
Média	0,0072	0,0006
Variância	0,00001178	0,00000088
Número de observações	22	22
Graus de liberdade	21	
Estatística t	8,13	
P-valor	<0,001	
t crítico	1,72	

**Tabela D2.** Teste de comparação das concentrações médias de Chumbo (mg/L) nos Pontos 1 e 2

Chumbo	Ponto 1	Ponto 2
Média	0,7255	0,0466
Variância	0,5243	0,0125
Número de observações	22	22
Graus de liberdade	21	
Estatística t	4,28	
P-valor	<0,001	
t crítico	1,72	

**Tabela D3.** Teste de comparação das concentrações médias de Cobre (mg/L) nos Pontos 1 e 2

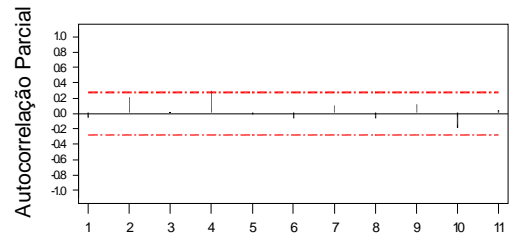
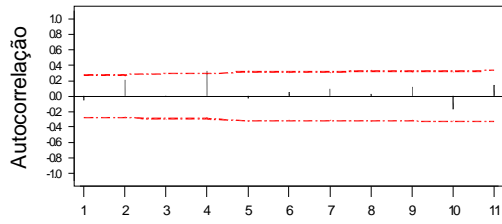
Cobre	Ponto 1	Ponto 2
Média	0,1742	0,0110
Variância	0,0412	0,0001
Número de observações	22	22
Graus de liberdade	21	
Estatística t	3,80	
P-valor	<0,001	
t crítico	1,72	

**Tabela D4.** Teste de comparação das concentrações médias de Zinco (mg/L) nos Pontos 1 e 2

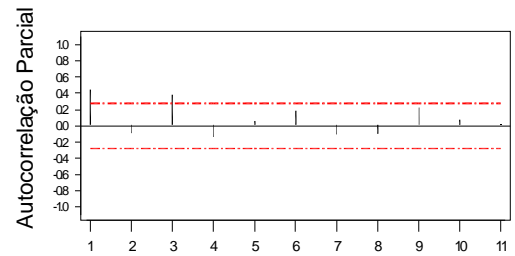
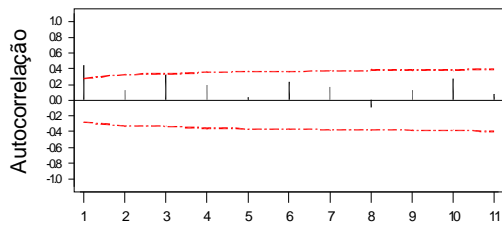
Zinco	Ponto 1	Ponto 2
Média	2,3505	0,0687
Variância	10,9630	0,0008
Número de observações	22	22
Graus de liberdade	21	
Estatística t	3,23	
P-valor	<0,001	
t crítico	1,72	

## **Apêndice E**

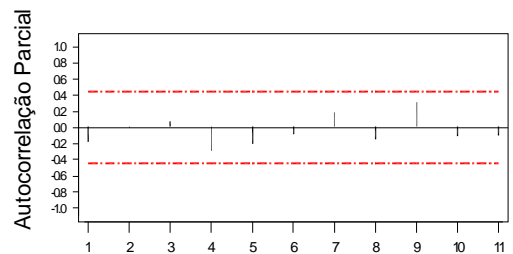
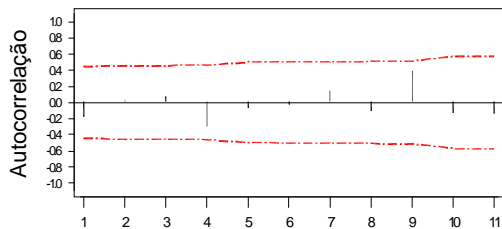
### **Gráficos das Funções de Autocorrelação e Autocorrelação Parcial**



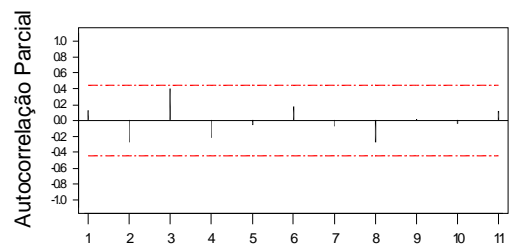
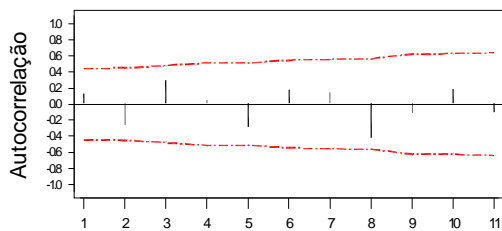
**Figura E1.** Autocorrelação e autocorrelação parcial do Volume da Precipitação (mm),  $n = 52$  semanas



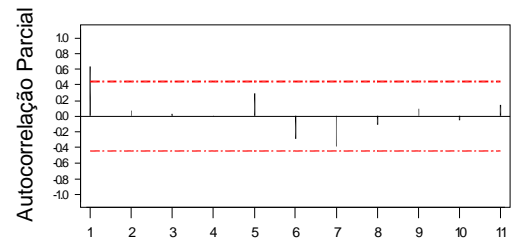
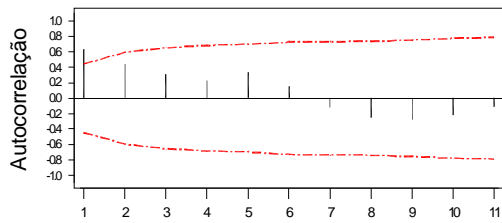
**Figura E2.** Autocorrelação e autocorrelação parcial do pH da Precipitação,  $n = 52$  semanas



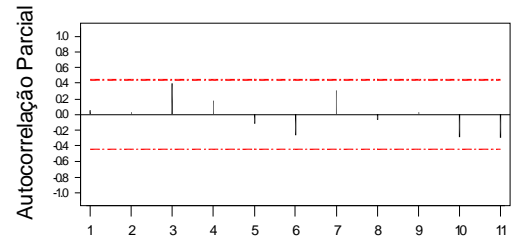
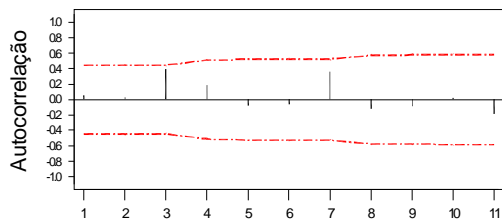
**Figura E3.** Autocorrelação e autocorrelação parcial do Volume da Precipitação (mm),  $n = 22$  semanas



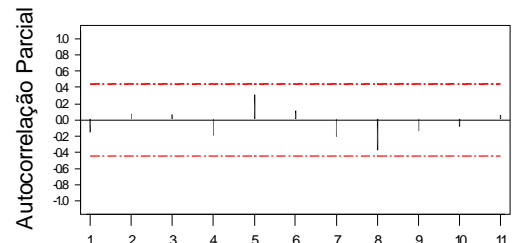
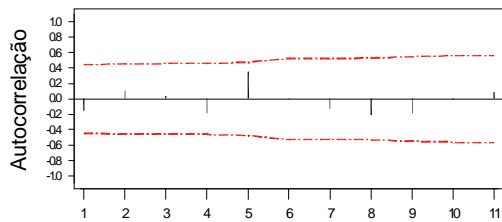
**Figura E4.** Autocorrelação e autocorrelação parcial do pH da Precipitação,  $n = 22$  semanas



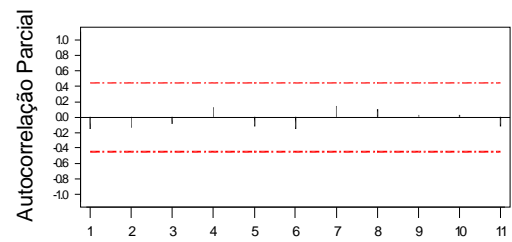
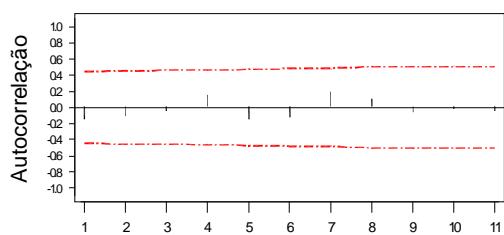
**Figura E5.** Autocorrelação e autocorrelação parcial da concentração de Cádmio (mg/L) no Ponto 1



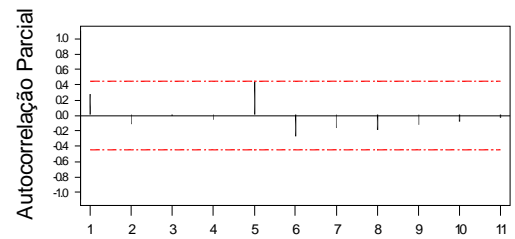
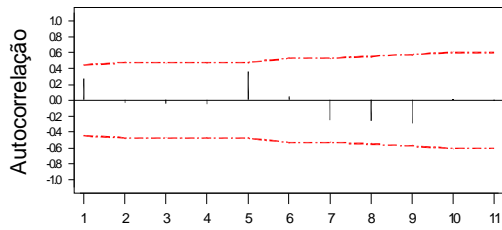
**Figura E6.** Autocorrelação e autocorrelação parcial da concentração de Cádmio (mg/L) no Ponto 2



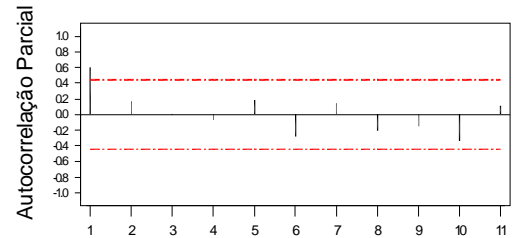
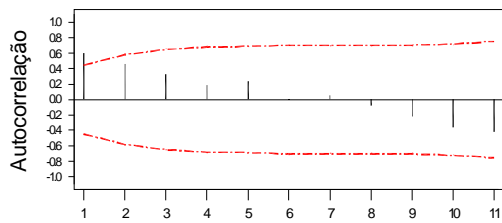
**Figura E7.** Autocorrelação e autocorrelação parcial da concentração de Chumbo (mg/L) no Ponto 1



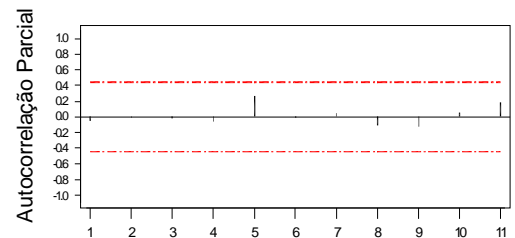
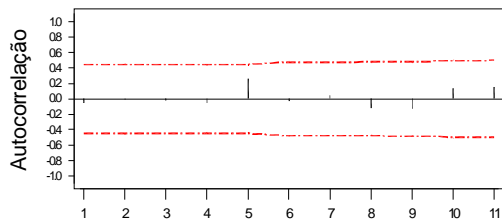
**Figura E8.** Autocorrelação e autocorrelação parcial da concentração de Chumbo (mg/L) no Ponto 2



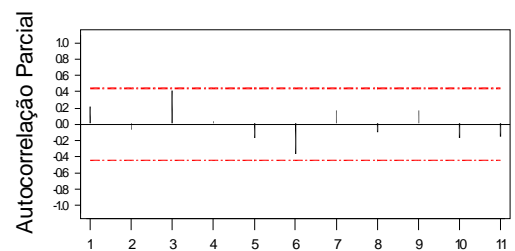
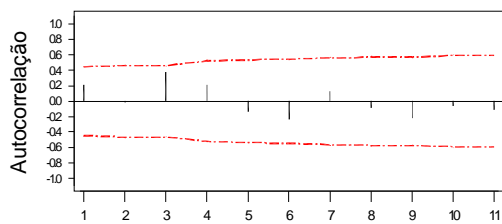
**Figura E9.** Autocorrelação e autocorrelação parcial da concentração de Cobre (mg/L) no Ponto 1



**Figura E10.** Autocorrelação e autocorrelação parcial da concentração de Cobre (mg/L) no Ponto 2



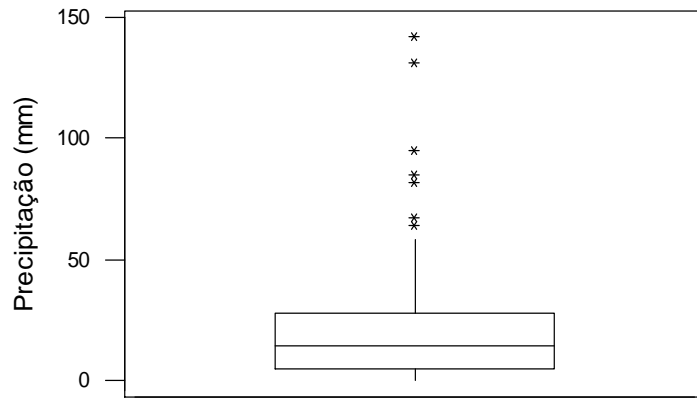
**Figura E11.** Autocorrelação e autocorrelação parcial da concentração de Zinco (mg/L) no Ponto 1



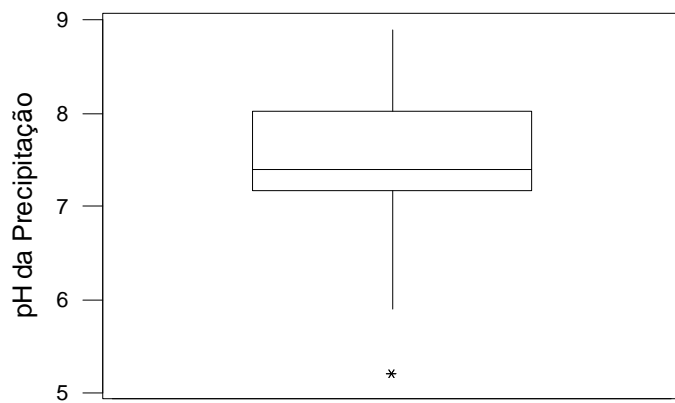
**Figura E12.** Autocorrelação e autocorrelação parcial da concentração de Zinco (mg/L) no Ponto 2

## **Apêndice A**

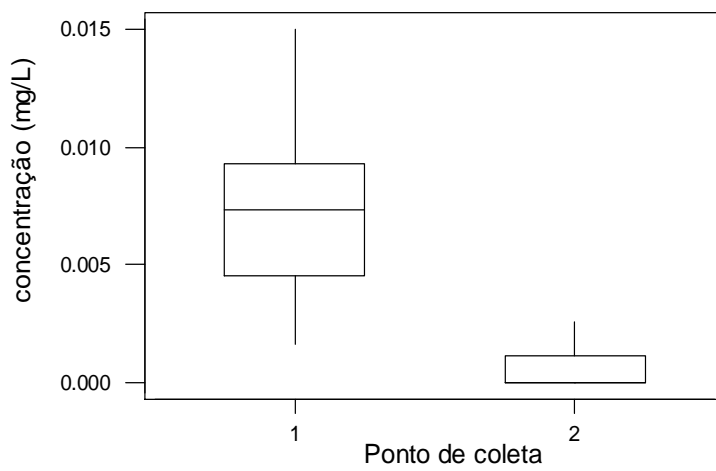
### **“Boxplots”**



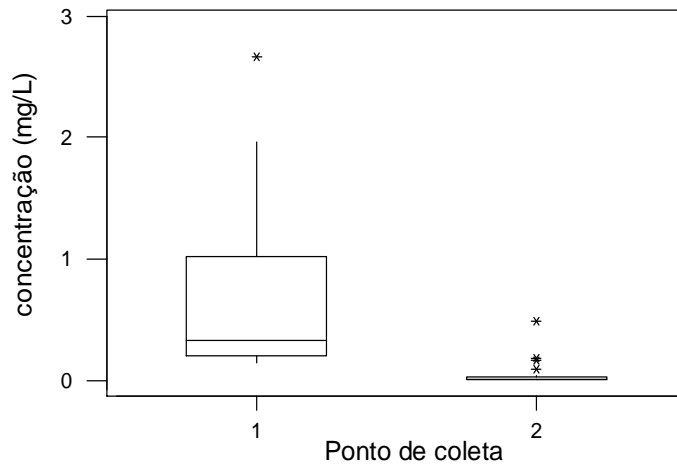
**Gráfico A1.** Box Plot do Volume da Precipitação



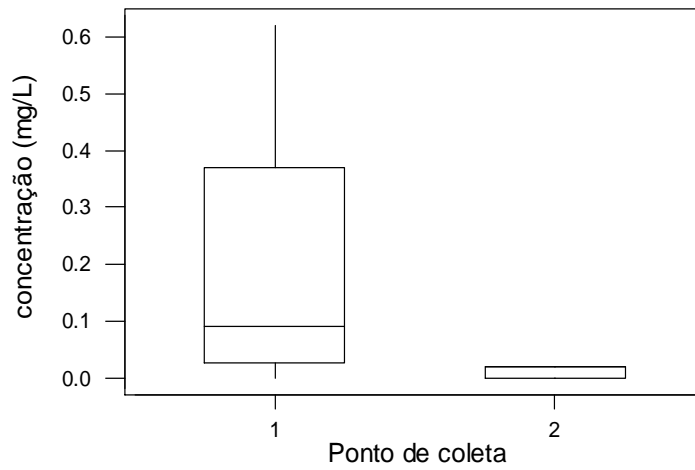
**Gráfico A2.** Box Plot do pH da Precipitação



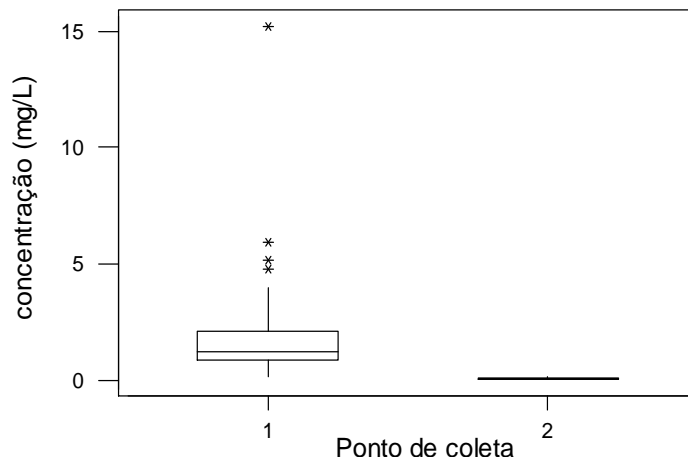
**Gráfico A3.** Box Plot da Concentração de Cádmi



**Gráfico A4.** Box Plot da Concentração de Chumbo



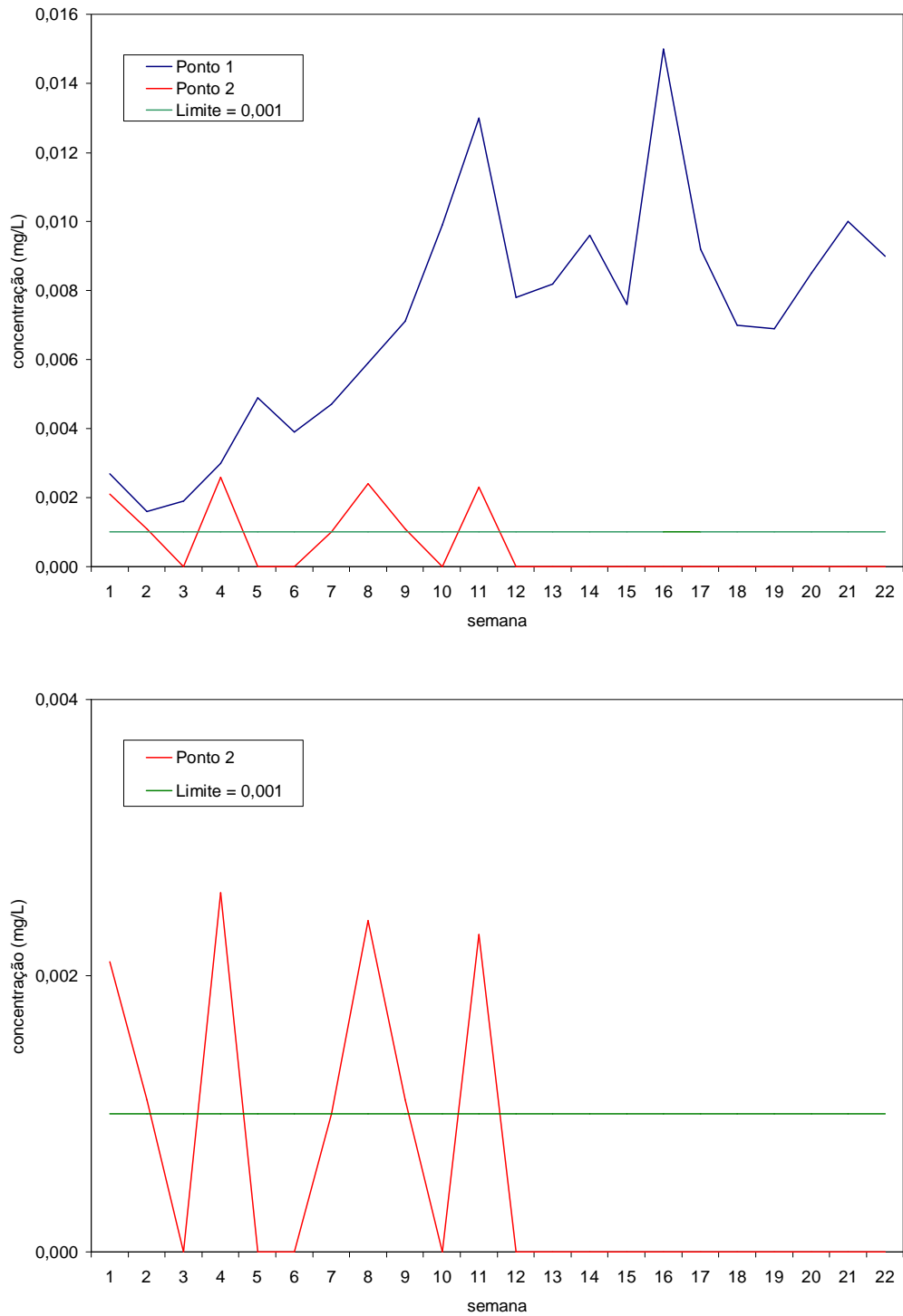
**Gráfico A5.** Box Plot da Concentração de Cobre



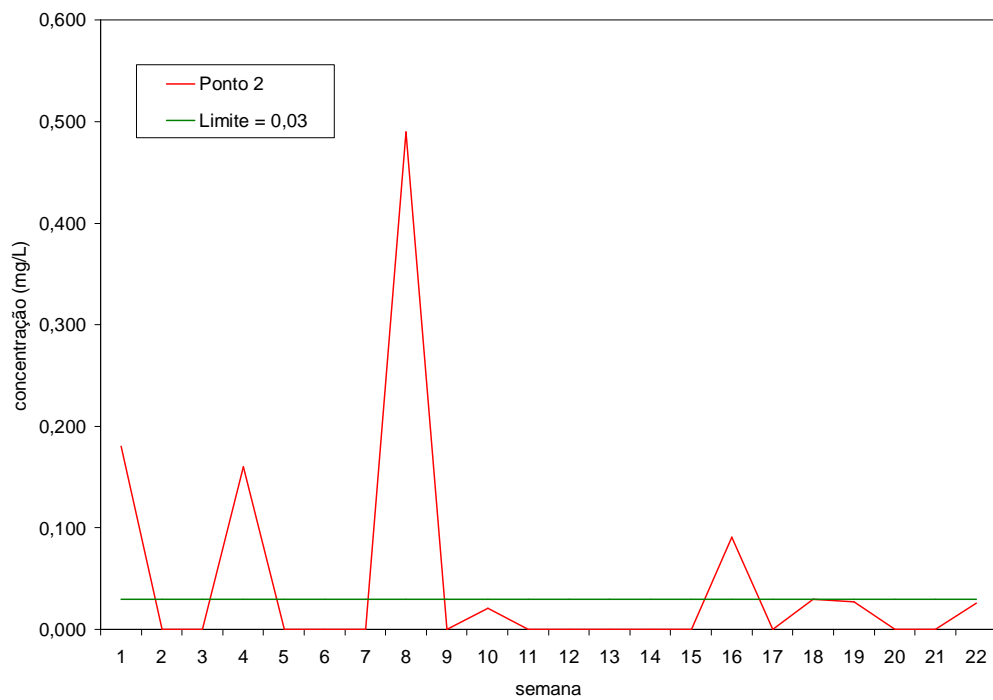
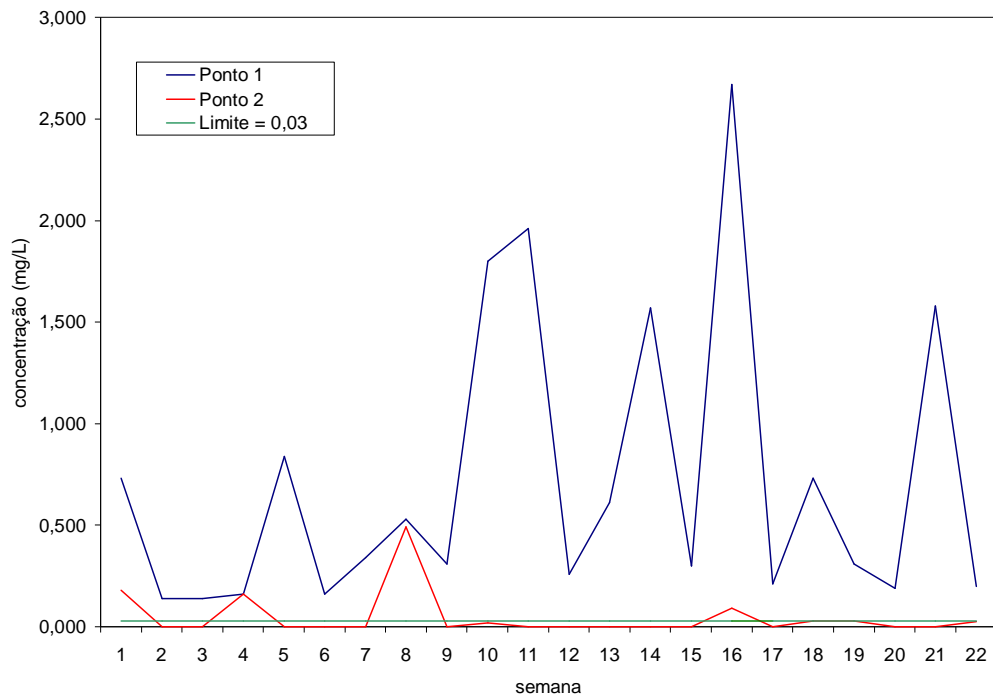
**Gráfico A6.** Box Plot da Concentração de Zinco

## **Apêndice B**

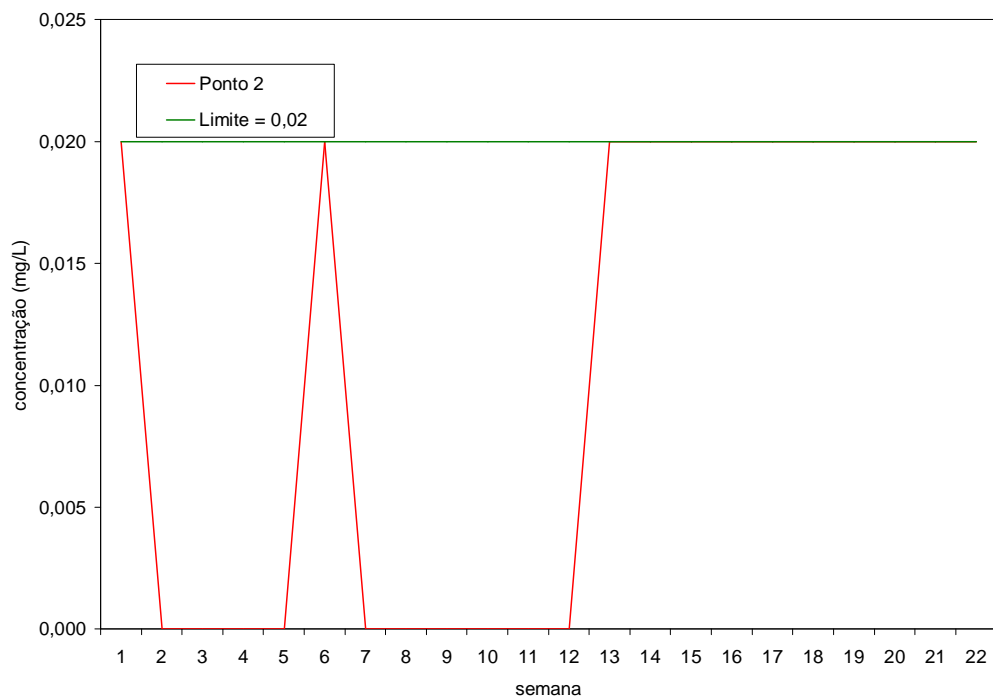
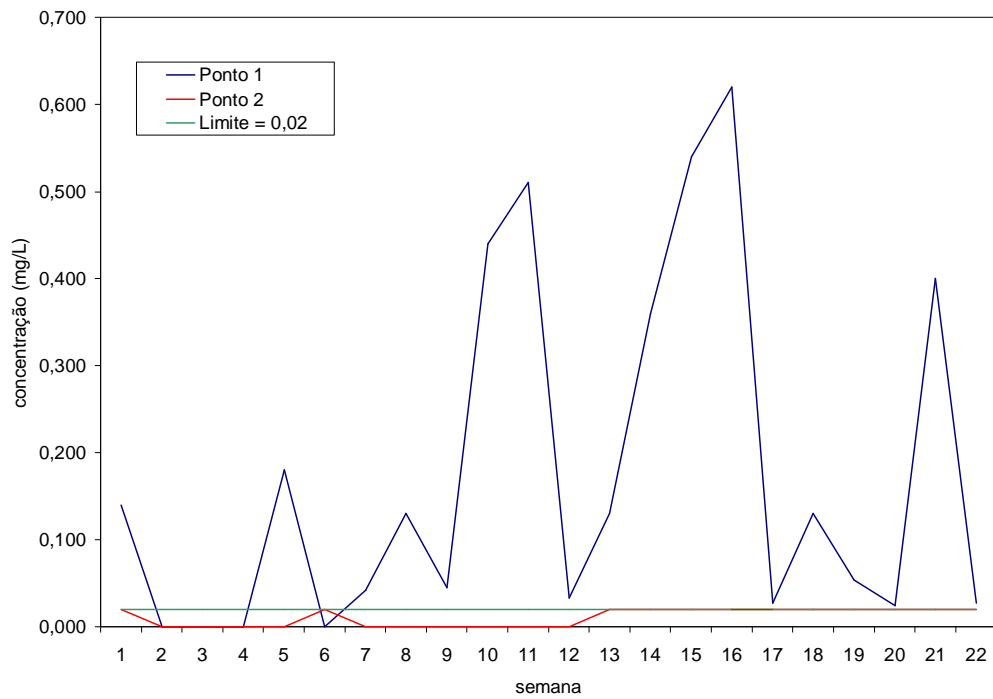
**Gráficos das séries nos pontos 1 e 2 e limite de tolerância para a concentração de metais**



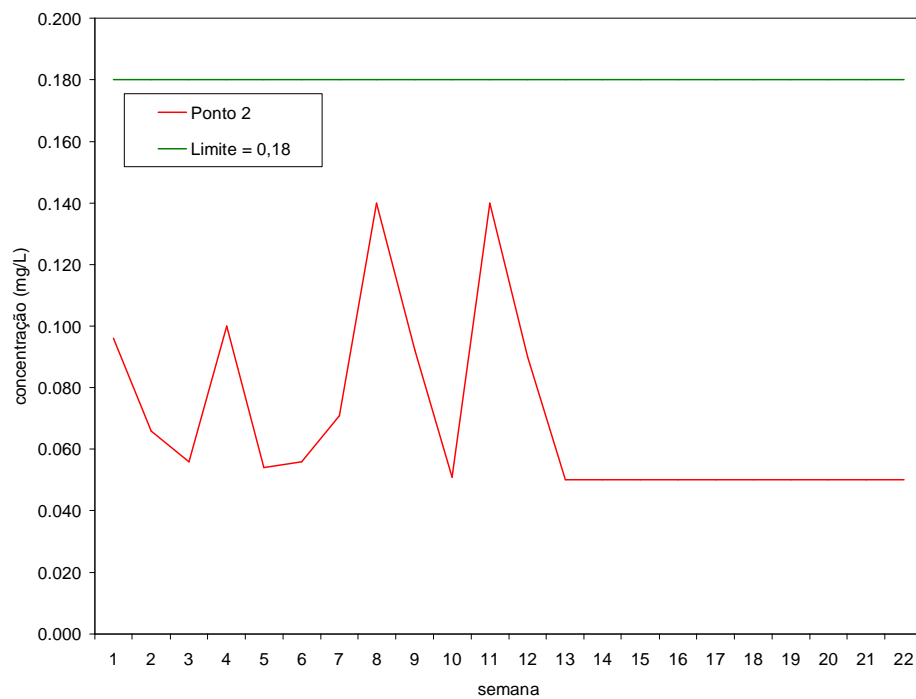
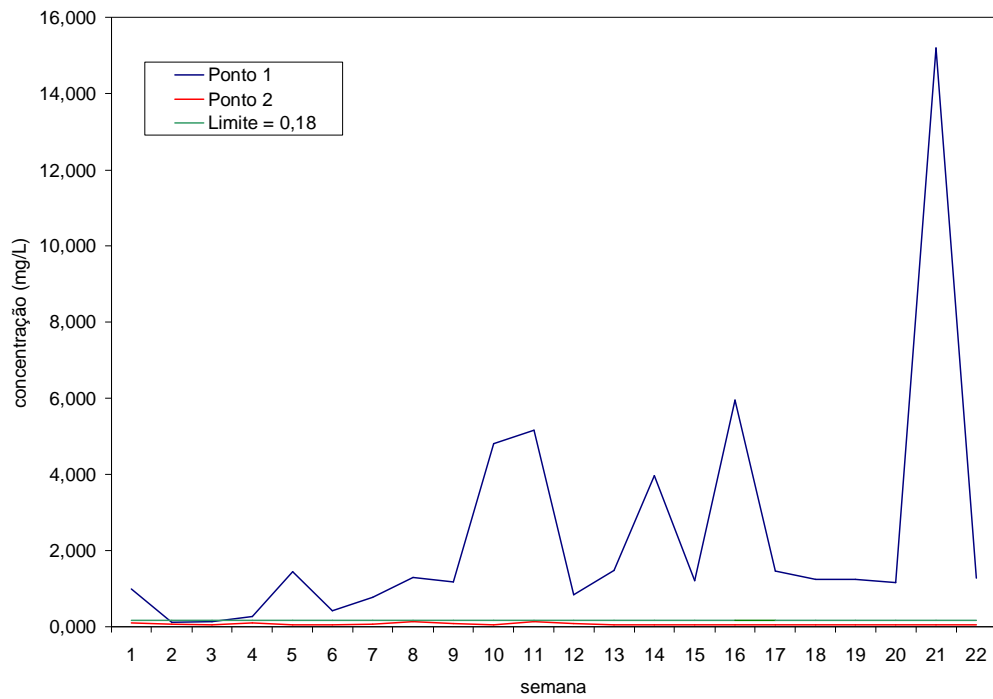
**Figura B1.** Concentração de Cádmiu nos Pontos 1 e 2 com o correspondente limite de tolerância



**Figura B2.** Concentração de Chumbo nos Pontos 1 e 2 com o correspondente limite de tolerância



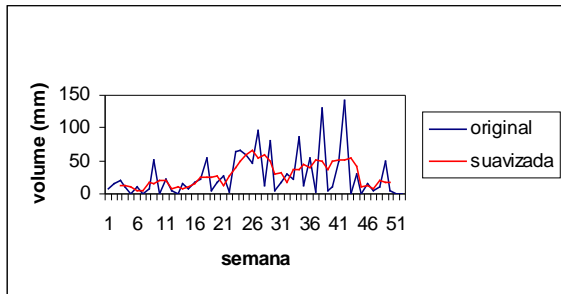
**Figura B3.** Concentração de Cobre nos Pontos 1 e 2 com o correspondente limite de tolerância



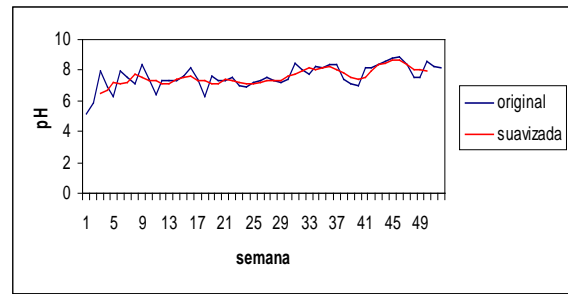
**Figura B4.** Concentração de Zinco nos Pontos 1 e 2 com o correspondente limite de tolerância

## **Apêndice C**

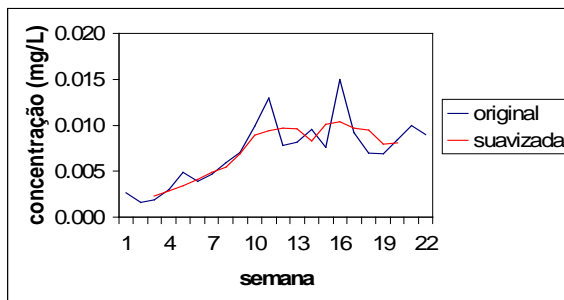
### **Gráficos das séries originais e suavizadas**



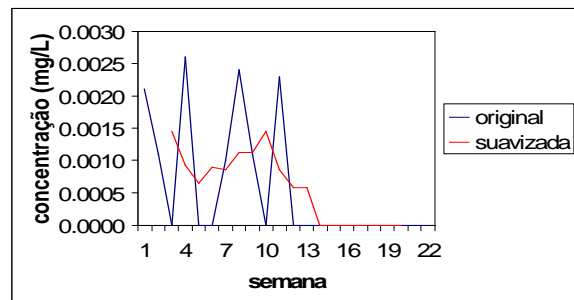
**Gráfico C1.** Volume da Precipitação



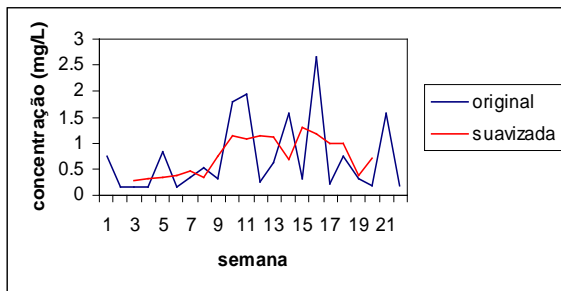
**Gráfico C2.** pH da Precipitação



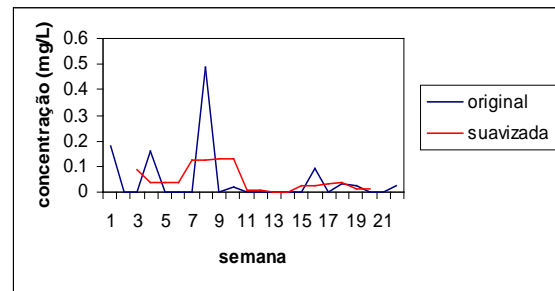
**Gráfico C3.** Concentração de Cádmio no Ponto 1



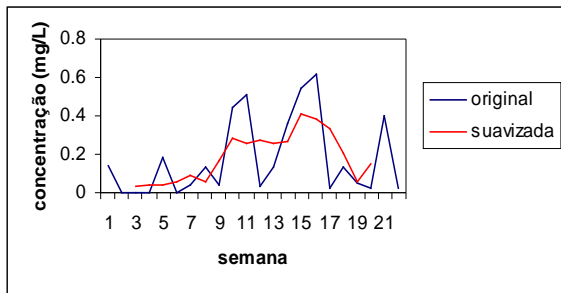
**Gráfico C4.** Concentração de Cádmio no Ponto 2



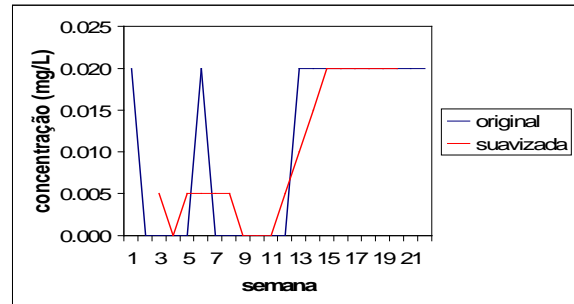
**Gráfico C5.** Concentração de Chumbo no Ponto 1



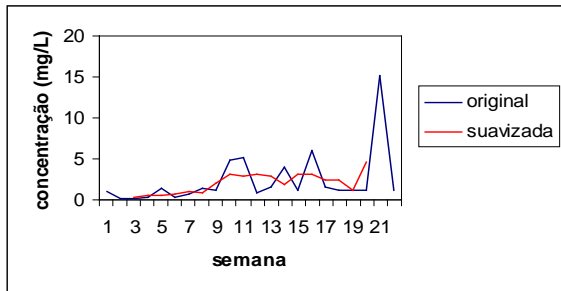
**Gráfico C6.** Concentração de Chumbo no Ponto 2



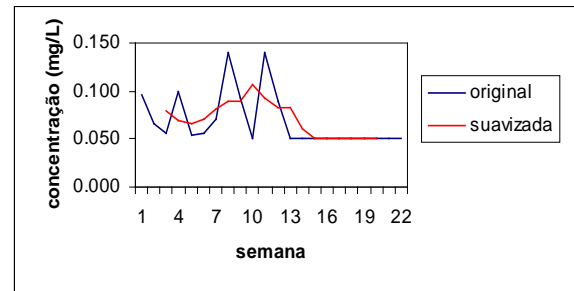
**Gráfico C7.** Concentração de Cobre no Ponto 1



**Gráfico C8.** Concentração de Cobre no Ponto 2



**Gráfico C9.** Concentração de Zinco no Ponto 1



**Gráfico C10.** Concentração de Zinco no Ponto 2

## **Apêndice D**

**Testes de comparação de médias das  
concentrações dos metais nos Pontos 1 e 2**

**Tabela D1.** Teste de comparação das concentrações médias de Cádmio (mg/L) nos Pontos 1 e 2

Cádmio	Ponto 1	Ponto 2
Média	0,0072	0,0006
Variância	0,00001178	0,00000088
Número de observações	22	22
Graus de liberdade	21	
Estatística t	8,13	
P-valor	<0,001	
t crítico	1,72	

**Tabela D2.** Teste de comparação das concentrações médias de Chumbo (mg/L) nos Pontos 1 e 2

Chumbo	Ponto 1	Ponto 2
Média	0,7255	0,0466
Variância	0,5243	0,0125
Número de observações	22	22
Graus de liberdade	21	
Estatística t	4,28	
P-valor	<0,001	
t crítico	1,72	

**Tabela D3.** Teste de comparação das concentrações médias de Cobre (mg/L) nos Pontos 1 e 2

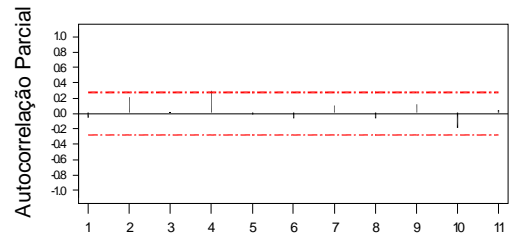
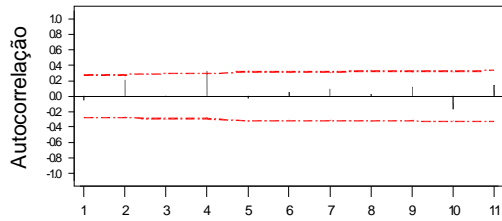
Cobre	Ponto 1	Ponto 2
Média	0,1742	0,0110
Variância	0,0412	0,0001
Número de observações	22	22
Graus de liberdade	21	
Estatística t	3,80	
P-valor	<0,001	
t crítico	1,72	

**Tabela D4.** Teste de comparação das concentrações médias de Zinco (mg/L) nos Pontos 1 e 2

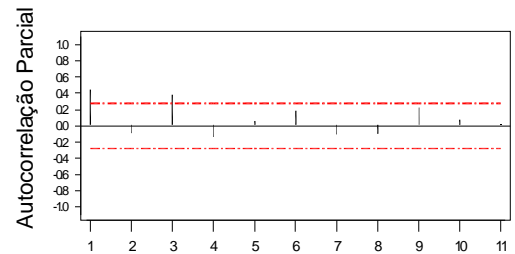
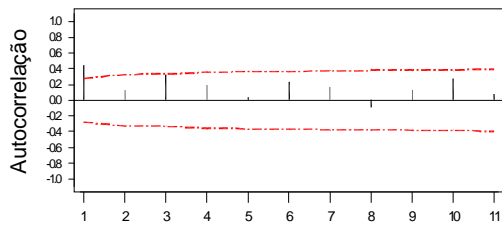
Zinco	Ponto 1	Ponto 2
Média	2,3505	0,0687
Variância	10,9630	0,0008
Número de observações	22	22
Graus de liberdade	21	
Estatística t	3,23	
P-valor	<0,001	
t crítico	1,72	

## **Apêndice E**

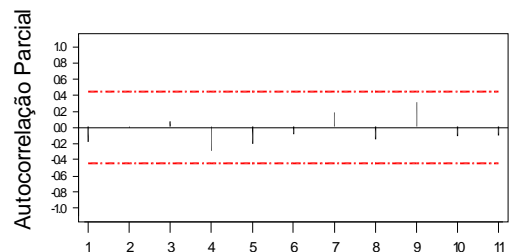
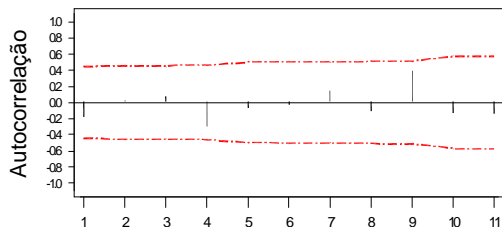
### **Gráficos das Funções de Autocorrelação e Autocorrelação Parcial**



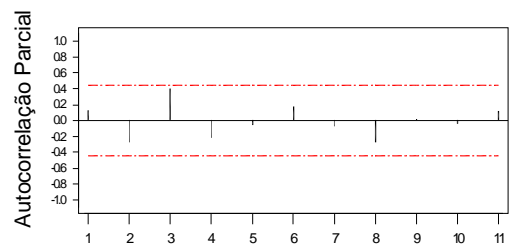
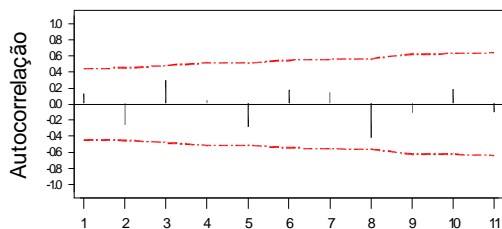
**Figura E1.** Autocorrelação e autocorrelação parcial do Volume da Precipitação (mm),  $n = 52$  semanas



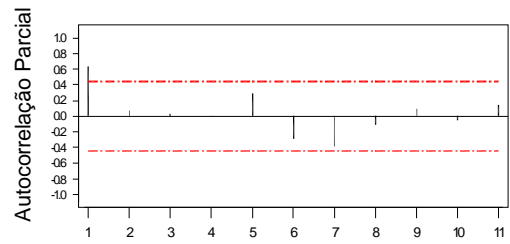
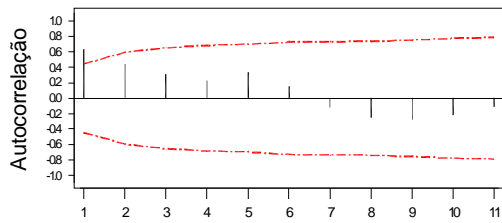
**Figura E2.** Autocorrelação e autocorrelação parcial do pH da Precipitação,  $n = 52$  semanas



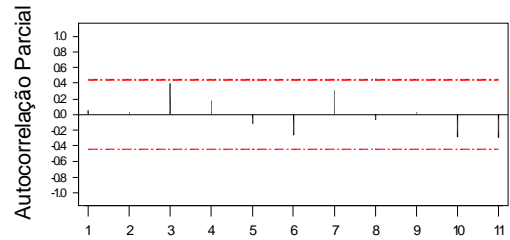
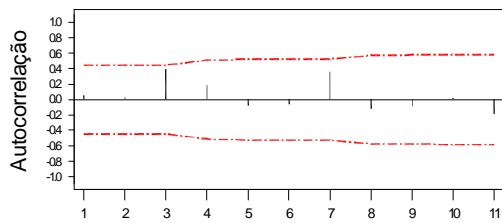
**Figura E3.** Autocorrelação e autocorrelação parcial do Volume da Precipitação (mm),  $n = 22$  semanas



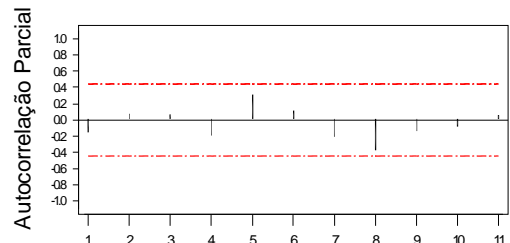
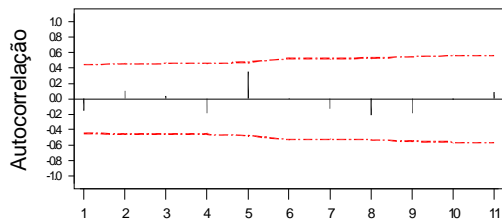
**Figura E4.** Autocorrelação e autocorrelação parcial do pH da Precipitação,  $n = 22$  semanas



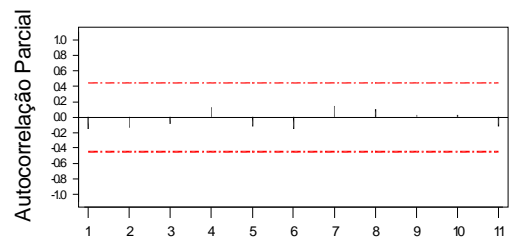
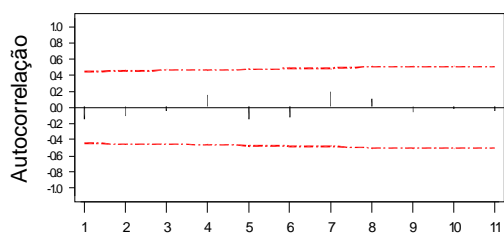
**Figura E5.** Autocorrelação e autocorrelação parcial da concentração de Cádmio (mg/L) no Ponto 1



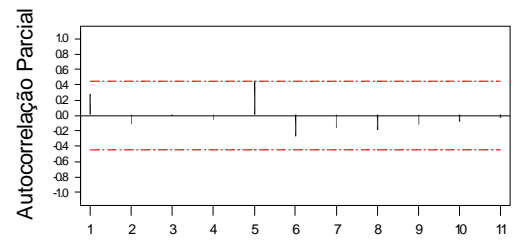
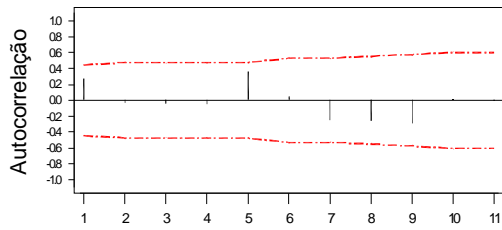
**Figura E6.** Autocorrelação e autocorrelação parcial da concentração de Cádmio (mg/L) no Ponto 2



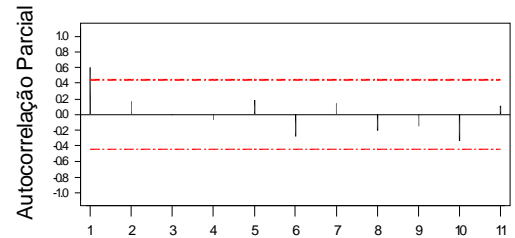
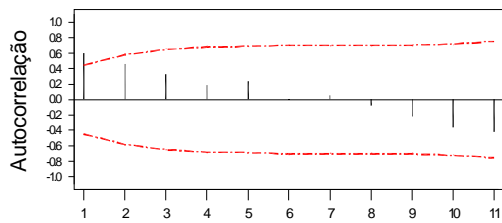
**Figura E7.** Autocorrelação e autocorrelação parcial da concentração de Chumbo (mg/L) no Ponto 1



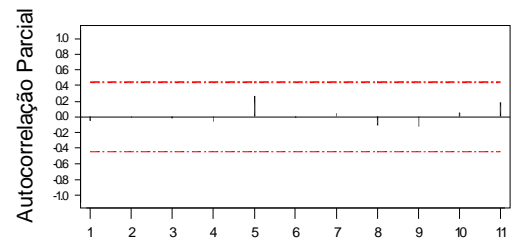
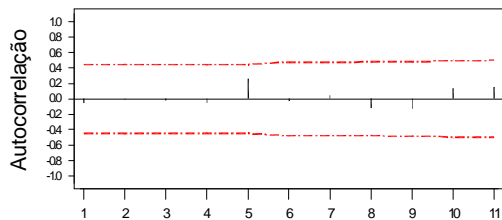
**Figura E8.** Autocorrelação e autocorrelação parcial da concentração de Chumbo (mg/L) no Ponto 2



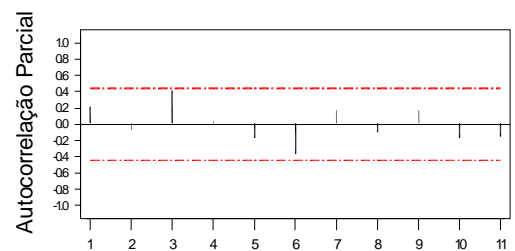
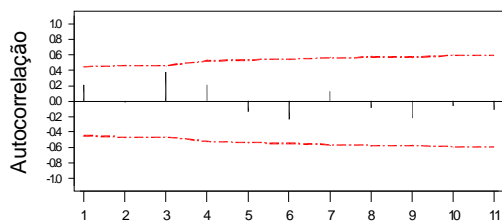
**Figura E9.** Autocorrelação e autocorrelação parcial da concentração de Cobre (mg/L) no Ponto 1



**Figura E10.** Autocorrelação e autocorrelação parcial da concentração de Cobre (mg/L) no Ponto 2



**Figura E11.** Autocorrelação e autocorrelação parcial da concentração de Zinco (mg/L) no Ponto 1



**Figura E12.** Autocorrelação e autocorrelação parcial da concentração de Zinco (mg/L) no Ponto 2