

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA POLITÉCNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

GERMANNA DE OLIVEIRA QUEIRÓS

**ANÁLISE QUALITATIVA DA EVOLUÇÃO DA CONTAMINAÇÃO EM
SEDIMENTOS POR HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS NA
BAIXADA SANTISTA COM APLICAÇÃO DE TÉCNICAS DE GEOESTATÍSTICA**

São Paulo

2020

GERMANNA DE OLIVEIRA QUEIRÓS

**ANÁLISE QUALITATIVA DA EVOLUÇÃO DA CONTAMINAÇÃO EM
SEDIMENTOS POR HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS NA
BAIXADA SANTISTA COM APLICAÇÃO DE TÉCNICAS DE GEOESTATÍSTICA**

Versão corrigida

Monografia apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para a obtenção do título de Especialista em Gestão de Áreas Contaminadas, Desenvolvimento Urbano Sustentável e Revitalização de Brownfields.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Monteiro da Rocha

São Paulo

2020

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Catálogo-na-publicação

Queiros, Germanna de Oliveira

Análise qualitativa da evolução da contaminação em sedimentos por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos na Baixada Santista com aplicação de técnicas de geoestatística / G. O. Queiros -- São Paulo, 2020.

49 p.

Monografia (MBA em MBA em Gestão de Áreas Contaminadas, Desenvolvimento Urbano Sustentável e Revitalização de Brownfields) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1.Contaminação 2.Hidrocarbonetos policíclicos 3.Krigagem I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II.t.

À Marina e a seus pulos em minha barriga durante a elaboração deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a meu marido Marcos por me incentivar nessa empreitada tão peculiar e fora da minha zona de conforto.

À Marina por me mostrar que, na modelagem da vida, é possível reajustar os parâmetros e obter resultados muito melhores que os esperados.

À família e aos velhos amigos por se interessarem pelo meu trabalho e sempre acrescentarem novos pontos de vista.

Aos novos amigos da especialização por todo o apoio intelectual e psicológico durante essa caminhada.

Aos professores por apresentarem um novo mundo de conhecimento de forma bastante didática. Em especial, ao professor Doutor Marcelo Monteiro da Rocha, que tornou bela minha visão a respeito de geoestatística.

À USP por proporcionar o acesso a um curso tão rico quanto esse.

RESUMO

QUEIRÓS, Germana de Oliveira. Análise qualitativa da evolução da contaminação em sedimentos por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos na Baixada Santista com aplicação de técnicas de geoestatística. 2020. 49 f. Monografia (MBA em Gestão de Áreas Contaminadas, Desenvolvimento Urbano Sustentável e Revitalização de Brownfields) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2020.

A análise da contaminação em sedimentos nos estuários representa uma importante etapa na avaliação da degradação ambiental desses ambientes. O estuário de Santos e São Vicente, localizado no estado de São Paulo, apresenta uma intensa degradação devido à elevada atividade industrial e portuária do entorno. Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) estão entre os compostos que contribuem para o agravamento dessa situação. O objetivo deste trabalho foi avaliar a evolução temporal da distribuição espacial de HPA nos sedimentos do estuário de Santos e São Vicente no período de 2013 a 2018. Este estudo foi embasado nos dados monitorados pela CETESB no primeiro semestre dos anos considerados. Com base nesses dados, foram realizadas análises estatísticas descritivas e geoestatísticas, gerando mapas de distribuição espacial da contaminação para cada ano. Ao comparar os mapas de todos os anos do estudo, foi possível verificar a importância de alguns pontos de amostragem da área para o monitoramento ambiental, como os pontos do Canal do Piaçaguera, e avaliar se a caracterização da contaminação condiz com o real cenário do local.

Palavras-chave: Contaminação. Hidrocarbonetos policíclicos. Krigagem.

ABSTRACT

QUEIRÓS, Germanna de Oliveira. Qualitative analysis of contamination evolution in sediments by polycyclic aromatic hydrocarbons at Baixada Santista using geostatistical techniques. 2020. 49 p. Monografia (MBA em Gestão de Áreas Contaminadas, Desenvolvimento Urbano Sustentável e Revitalização de Brownfields) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2020.

The analysis of sediments contamination in estuaries represents an important step in assessment of environmental degradation in these areas. Santos and São Vicente estuary, located in state of São Paulo, suffers an intense degradation due to the high industrial and port activity in neighborhood. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) are one of compounds that contribute to worsen this situation. The objective of this work was to evaluate temporal evolution of PAH spatial distribution in sediments at Santos and São Vicente estuary from 2013 to 2018. This study was based on data monitored by CETESB in the first half of the considered years. Based on these data, statistical descriptive and geostatistical analyzes were performed, generating maps of contamination spatial distribution for each year. By comparing all maps of the years, it was possible to verify that some sampling points in area are very important for environmental monitoring, such as points of Piaçaguera's Channel, and to evaluate whether contamination characterization represents the actual scenario of the site.

Keywords: Contamination. Polycyclic hydrocarbons. Kriging.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Mapa dos complexo estuarino de Santos e São Vicente	16
Figura 2 - Parâmetros para cálculo de semivariograma para malha irregular	21
Figura 3 - Exemplo de semivariograma experimental	21
Figura 4 - Mapa da área costeira da Baixada Santista com pontos de monitoramento pela CETESB	25
Figura 5 - Mapa da área selecionada para estudo	26
Figura 6 - Histograma da concentração total de HPA com transformação logarítmica de 2013 a 2018	33
Figura 7 - Diagramas de dispersão da concentração total de HPA nas direções oeste-leste e norte-sul de 2013 a 2018	34
Figura 8 - Mapa de semivariograma da concentração total de HPA de 2013 a 2018 para identificação de anisotropia.....	36
Figura 9 - Semivariograma experimental ajustado de 2013 a 2018	41
Figura 10 - Mapa de concentração total de HPA de 2013 a 2018.....	42
Figura 11 - Volume de chuvas anual e mensal na Baixada Santista em 2015.....	44

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Variáveis medidas pela CETESB para avaliação da qualidade das águas estuarinas.....	17
Quadro 2 - Variáveis medidas pela CETESB para avaliação da qualidade dos sedimentos estuarinos	18
Quadro 3 - Áreas de monitoramento selecionadas para estudo	26
Quadro 4 - Critérios para seleção do modelo teórico do semivariograma experimental	31

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Dados da amostragem e análise de sedimentos do 1º semestre de 2013	28
Tabela 2 - Análise descritiva para concentração total de HPA de 2013 a 2018.....	32
Tabela 3 - Parâmetros da modelagem do semivariograma experimental de 2013 para os modelos teóricos	37
Tabela 4 - Parâmetros da modelagem do semivariograma experimental de 2014 para os modelos teóricos	37
Tabela 5 - Parâmetros da modelagem do semivariograma experimental de 2015 para os modelos teóricos	38
Tabela 6 - Parâmetros da modelagem do semivariograma experimental de 2016 para os modelos teóricos	38
Tabela 7 - Parâmetros da modelagem do semivariograma experimental de 2017 para os modelos teóricos	39
Tabela 8 - Parâmetros da modelagem do semivariograma experimental de 2018 para os modelos teóricos	39
Tabela 9 - Resultados da validação cruzada para os modelos teóricos de 2013.....	40
Tabela 10 - Resultados da validação cruzada para os modelos teóricos de 2014....	40
Tabela 11 - Resultados da validação cruzada para os modelos teóricos de 2015....	40
Tabela 12 - Resultados da validação cruzada para os modelos teóricos de 2016....	40
Tabela 13 - Resultados da validação cruzada para os modelos teóricos de 2017....	40
Tabela 14 - Resultados da validação cruzada para os modelos teóricos de 2018....	40

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CCME	<i>Canadian Council of Ministers of the Environment</i>
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
EMP	Erro Médio Padrão
HPA	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
ISQG	<i>Interim Sediment Quality Guideline</i>
MP	Média Padronizada
PEL	<i>Probable Effect Level</i>
RQMP	Raiz Quadrada Média Padronizada
TEL	<i>Threshold Effect Level</i>
UTM	Universal Transversa de Mercator

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
1.1. OBJETIVOS	14
1.1.1. Objetivos gerais	14
1.1.2. Objetivos específicos	14
2. REVISÃO DA LITERATURA	15
2.1. SISTEMAS ESTUARINOS BRASILEIROS.....	15
2.2. LEGISLAÇÃO E INDICADORES PARA AVALIAÇÃO DA QUALIDADE AMBIENTAL EM AMBIENTES ESTUARINOS	16
2.3. HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS.....	18
2.4. GEOESTATÍSTICA	19
3. MATERIAIS E MÉTODOS	25
3.1. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO.....	25
3.2. BASE DE DADOS	27
3.3. ANÁLISE DOS DADOS.....	29
3.3.1. Análise estatística descritiva e de tendência	29
3.3.2. Análise variográfica e modelagem do semivariograma	30
3.3.3. Seleção do modelo por validação cruzada	30
3.3.4. Interpolação por Krigagem Ordinária	31
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	32
4.1. RESULTADOS.....	32
4.2. DISCUSSÕES	43

5. CONCLUSÕES	46
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	47

1. INTRODUÇÃO

Representando um dos ecossistemas mais importantes da zona costeira brasileira, os estuários figuram como um dos ambientes marinhos mais afetados pela ação antrópica devido à sua proximidade de grandes centros urbanos.

Dois dos principais sistemas estuarinos brasileiros, o de Santos e o de São Vicente, localizados no Estado de São Paulo, estão relacionados à uma elevada atividade industrial e portuária, tornando a degradação desses ambientes ainda mais intensa.

A contaminação nesses estuários ocorre pelo lançamento de grande variedade de contaminantes provenientes de indústrias petroquímicas e de sistemas portuários. O monitoramento dessa contaminação é baseado em amostragens periódicas na região para avaliação da qualidade da água e dos sedimentos através da quantificação da concentração de diversos compostos nestes compartimentos.

Alguns desses compostos apresentam alta toxicidade e elevado potencial carcinogênico, representando um risco para o ser humano. Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) representam uma classe desses compostos.

Observa-se bastante afinidade dos HPA com os sedimentos dos ambientes estuarinos. Essa característica faz com que os sedimentos atuem como fonte contínua desses contaminantes para o ambiente. Assim, o monitoramento desses contaminantes se apresenta como ação essencial para minimizar a degradação ambiental nos estuários.

A análise da distribuição espacial desses contaminantes nos sedimentos possibilita um mapeamento de áreas contaminadas mais críticas, aprimorando o monitoramento ou permitindo uma atuação específica nessas áreas. Além disso, a análise da evolução temporal dessa distribuição também permite uma melhor caracterização da contaminação na área, possibilitando uma atuação mais preventiva.

A geoestatística tem sido amplamente utilizada para elaborar modelos probabilísticos de variabilidade espacial da contaminação. Dentre as ferramentas geoestatísticas, a Krigagem Ordinária se destaca por ser um interpolador que possibilita estimar valores em locais não amostrados, buscando simultaneamente reduzir no erro nas estimativas.

1.1. OBJETIVOS

1.1.1. Objetivos gerais

Comparar qualitativamente a evolução da distribuição espacial da contaminação por HPA observada nos sedimentos da área de estuário da Baixada Santista nos primeiros semestres dos anos 2013 a 2018.

1.1.2. Objetivos específicos

Mapear a concentração de HPA nos sedimentos através da aplicação de técnicas geoestatísticas às amostras dos primeiros semestres dos anos 2013 a 2018.

Destacar a importância do monitoramento de algumas áreas para a caracterização da contaminação.

Analisar eventos históricos relacionados às alterações no comportamento da contaminação entre anos consecutivos.

Avaliar possibilidade de melhorias no atual monitoramento ambiental realizado na região.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. SISTEMAS ESTUARINOS BRASILEIROS

Segundo o Ministério do Meio Ambiente, a Zona Costeira do Brasil é uma unidade territorial que se estende por 17 estados e mais de 400 municípios, abrangendo grande diversidade de ecossistemas (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2020).

Ao classificar essa variedade de ecossistemas em termos de importância e de funções, os estuários e deltas foram indicados como os principais ecossistemas de maior parte da zona costeira brasileira (DIEGUES; ROSMAN, 1998).

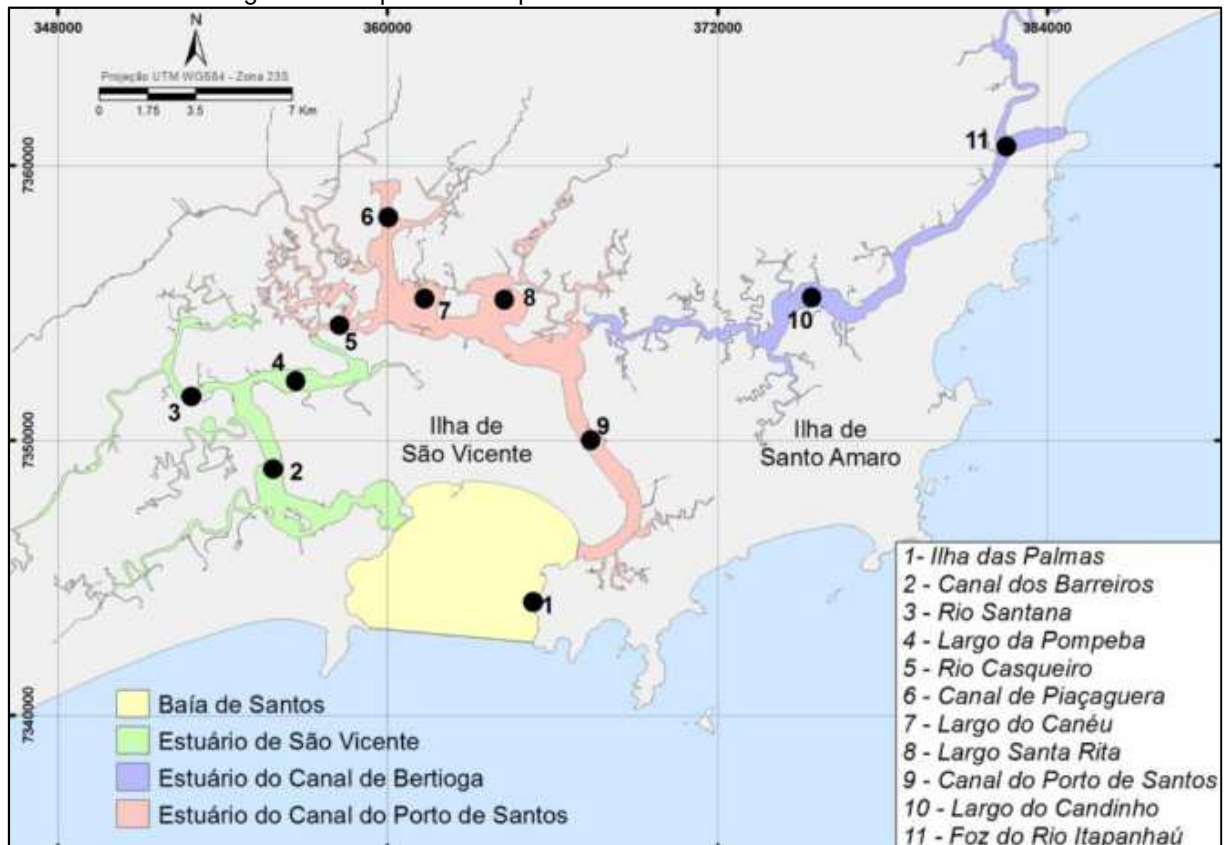
Os estuários são definidos como sendo uma zona de transição, onde o fluxo de água doce proveniente de rios encontra o fluxo de água salgada proveniente do mar. Eles estão entre os ecossistemas mais produtivos devido à alta biodiversidade e às funções essenciais que desempenham para o entorno.

Além da inerente complexidade devido às amplas flutuações ambientais (ciclo das marés, salinidade, temperatura etc.), esses ambientes são muito afetados pela ação antrópica por proverem águas abrigadas e servirem como vias de transportes aquáticas.

Como a maioria dos estuários da costa brasileira se localiza próximo a centros de grandes cidades e abrigam os principais polos petroquímicos e sistemas portuários do país, uma importante função da região estuarina é atuar como barreira física, minimizando a transferência dos contaminantes provenientes do continente diretamente para as águas marinhas.

Dentre os principais sistemas estuarinos brasileiros, figuram os de Santos e São Vicente, localizados na Região Metropolitana da Baixada Santista, Estado de São Paulo, conforme apresentado no mapa da Figura 1.

Figura 1 - Mapa dos complexo estuarino de Santos e São Vicente



Fonte: ROVERSI; ROSMAN; HARARI (2016).

Por ser uma região de elevada atividade industrial e portuária, o ambiente costeiro da Baixada Santista vem sofrendo degradação ambiental intensa. Dentre as atividades representativas para essa degradação, vale destacar o polo industrial de Cubatão e o Porto de Santos, considerados o maior polo industrial do Brasil e o maior porto da América Latina, respectivamente (CETESB, 2001).

2.2. LEGISLAÇÃO E INDICADORES PARA AVALIAÇÃO DA QUALIDADE AMBIENTAL EM AMBIENTES ESTUARINOS

Um importante indicador ambiental necessário para o monitoramento da contaminação e degradação ambiental em ambientes costeiros é a qualidade da água.

Os instrumentos legais que regem a qualidade das águas costeiras são: a Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) nº 357, de 17 de março de 2005, que define as classes de água, seus usos e padrões de qualidade para os principais contaminantes, e a Resolução do CONAMA nº 274, de 29 de

novembro de 2000, que trata especificamente das condições de balneabilidade (CETESB, 2018).

Para a avaliação da qualidade das águas, a Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB) adotou a medição do conjunto de variáveis apresentadas no Quadro 1, que servem como dados de entrada para cálculos dos índices de qualidade.

Quadro 1 - Variáveis medidas pela CETESB para avaliação da qualidade das águas estuarinas

VARIÁVEIS	DESCRIÇÃO	
Físicos	Oxigênio Dissolvido, Temperatura da Água, Transparência, Turbidez, Condutividade, Série de Sólidos.	
Químicos	Nutrientes	Fósforo total, Orto-fosfato solúvel Nitrogênio Kjeldahl total Nitrogênio Amoniacal total Nitrato, Nitrito
	Metais e semimetais	Alumínio, Boro total, Cádmio total, Chumbo total, Cromo total, Cromo Hexavalente, Cobre dissolvido, Estanho total, Ferro dissolvido, Níquel total, Zinco total
	Orgânicos	Fenóis totais Carbono Orgânico Total (COT) Compostos Orgânicos Voláteis (COV)
	Outros	pH Salinidade Óleos e Graxas
Microbiológicos	Enterococos e Coliformes Termotolerantes	
Hidrobiológicos	Clorofila <i>a</i> e feofitina	
Ecotoxicológico	Toxicidade (Microtox)	

Fonte: CETESB (2018).

Entretanto, a avaliação da qualidade das águas em ambientes estuarinos não representa isoladamente o nível de contaminação real do ambiente, pois os contaminantes podem se apresentar diluídos ou ainda serem deslocados devido às correntes marinhas (CETESB, 2018).

Dessa forma, devido à capacidade de incorporar e acumular contaminantes, a avaliação da qualidade dos sedimentos também passou a ser utilizada como importante indicador ambiental no monitoramento desses ambientes (CETESB, 2018).

A legislação brasileira não possui padrões de qualidade para sedimentos. Assim, a CETESB adotou os critérios de qualidade estabelecidos pela Legislação Canadense (CCME, 2002), em que são medidas as variáveis apresentadas no Quadro 2 e comparadas com os valores de referência. Esta Legislação estabelece dois tipos de valores limites para substâncias tóxicas, um para o efeito limiar (ISQG - *Interim*

Sediment Quality Guideline ou TEL – *Threshold Effect Level*) e outro, acima do qual, são observados efeitos severos (PEL – *Probable Effect Level*). (CETESB, 2018).

Quadro 2 - Variáveis medidas pela CETESB para avaliação da qualidade dos sedimentos estuarinos

VARIÁVEIS	DESCRIÇÃO	
Físicos	Granulometria, Umidade, Sólidos.	
Químicos	Nutrientes	Fósforo total Nitrogênio Kjeldahl total
	Metais	Alumínio total, Arsênio total, Cádmio total, Chumbo total, Cobre total, Cromo total, Estanho total, Ferro total, Níquel total, Zinco total
	Orgânicos	Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos (HAPs) Compostos Orgânicos Voláteis Aromáticos (COVar) Óleos e Graxas Fenóis totais Carbono Orgânico total (COT)
	Outros	pH, Potencial Redox (E_H)
Microbiológicos	Coliformes Termotolerantes e <i>Clostridium perfringens</i>	
Ecotoxicológico	Teste de Toxicidade Aguda com <i>Grandidierella bonnieroides</i>	

Fonte: CETESB (2018).

2.3. HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS

Dentre os compostos químicos analisados no sedimento pela CETESB, encontram-se os HPA, que representam uma importante classe de compostos com potencial toxicológico e carcinogênico, e cuja contaminação no ambiente tem origem predominantemente antrópica.

As atividades em ambientes costeiros que mais contribuem para o aumento da contaminação por HPA nos oceanos são (MANOLI; SAMARA, 1999):

- Descargas operacionais de navios-tanque.
- Emissões atmosféricas.
- Esgotos sanitários.
- Lixiviação de áreas urbanas contaminadas por HPA pelas chuvas.

Por apresentarem propriedades hidrofóbicas, os HPA são facilmente adsorvidos pelas partículas em suspensão no ambiente aquático, sendo posteriormente depositados nos sedimentos. Assim, os sedimentos estuarinos servem como um grande depósito destes compostos, atuando com fonte contínua desses contaminantes para o ambiente (POLAKIEWICZ, 2008).

2.4. GEOESTATÍSTICA

O professor Georges Matheron, considerado o criador da Geoestatística, desenvolveu a Teoria das Variáveis Regionalizadas, que analisa a variabilidade espacial e permite a estimativa de uma variável regionalizada com base em uma amostragem (YAMAMOTO; LANDIM, 2013).

A Geoestatística é uma área de Geociências que proporciona um conjunto de métodos baseados na teoria de Matheron para estimar probabilisticamente o comportamento espacial de um fenômeno natural através de um conjunto de observações amostrais, baseando-se na suposição de que dados espacialmente mais próximos entre si apresentam mais semelhanças do que dados espacialmente mais distantes entre si (CAMARGO, 1998).

Uma variável pode ser considerada regionalizada se ela apresenta um valor dependente de sua localização. O valor dessa variável Z é uma função $Z(x)$, onde x representa o vetor em uma, duas ou três dimensões, composta por três elementos: um estrutural, que está associado a uma função determinística, um aleatório, que varia localmente e está espacialmente correlacionado com o primeiro componente, e um erro residual. Para a geoestatística, a análise da continuidade ou variabilidade espacial de uma variável regionalizada é baseada no segundo e no terceiro elemento (BURROUGH, 1987).

Uma das maneiras de se avaliar a dependência espacial entre variáveis regionalizadas é através da análise variográfica. O variograma é a função que permite medir essa dependência espacial em determinada direção, obtendo alguns parâmetros necessários para interpolar os dados e estimar valores em locais não amostrados (CAMARGO, 1998).

Dessa análise, pode-se extrair diversas informações a respeito do comportamento da variável regionalizada, tais como (LANDIM, 2006):

- Zona de influência em torno de uma amostra;
- Presença de anisotropia, representada pelos comportamentos distintos em diferentes direções de análise da amostragem;
- Verificação de continuidade espacial.

A partir dos dados amostrais, a função variograma $2\gamma(h)$ pode ser calculada pela Equação (1) (CAMARGO, 1998):

$$2\gamma(h) = \frac{1}{N(h)} \sum_{i=1}^{N(h)} (Z(x_i) - Z(x_i + h))^2 \quad (1)$$

Onde:

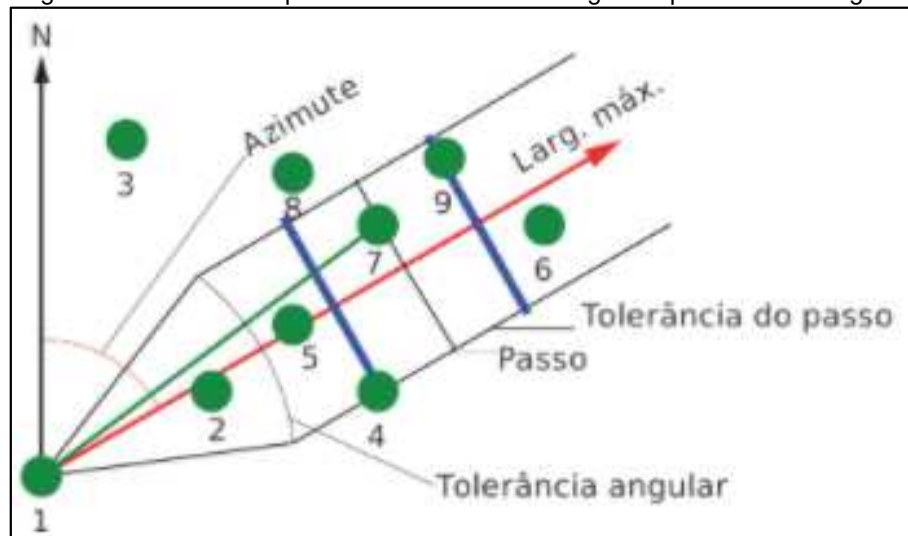
- $N(h)$ é a quantidade de pares de pontos amostrais separados por um vetor de distância h .
- $Z(x)$ e $Z(x + h)$ são os valores observados da variável regionalizada nos pontos x e $x + h$, separados pelo vetor h .

Como o valor desejado é a variância da diferença de pares separados pela distância h , é mais comum o uso do semivariograma, definido como a metade do variograma (YAMAMOTO; LANDIM, 2013).

A função semivariograma é calculada para diferentes direções e diferentes valores de h . Para calcular o semivariograma em uma malha de amostras, define-se uma janela de pesquisa para cada ponto amostral, dentro da qual pode haver um ou mais pontos, ou mesmo nenhum. A obtenção dessa janela é dada pelo conjunto de parâmetros listado abaixo e ilustrado na Figura 2 (YAMAMOTO; LANDIM, 2013):

- Azimute do vetor h : direção ao longo da qual o semivariograma será calculado;
- Tamanho do passo: distância de separação entre amostras;
- Tolerância do passo: tolerância na distância considerada para a pesquisa;
- Número de passos: quantidade máxima de passos que a janela deve ter;
- Tolerância angular: tolerância no ângulo da direção considerada para a pesquisa;
- Largura máxima: limite de abertura da janela de pesquisa dada pela tolerância angular.

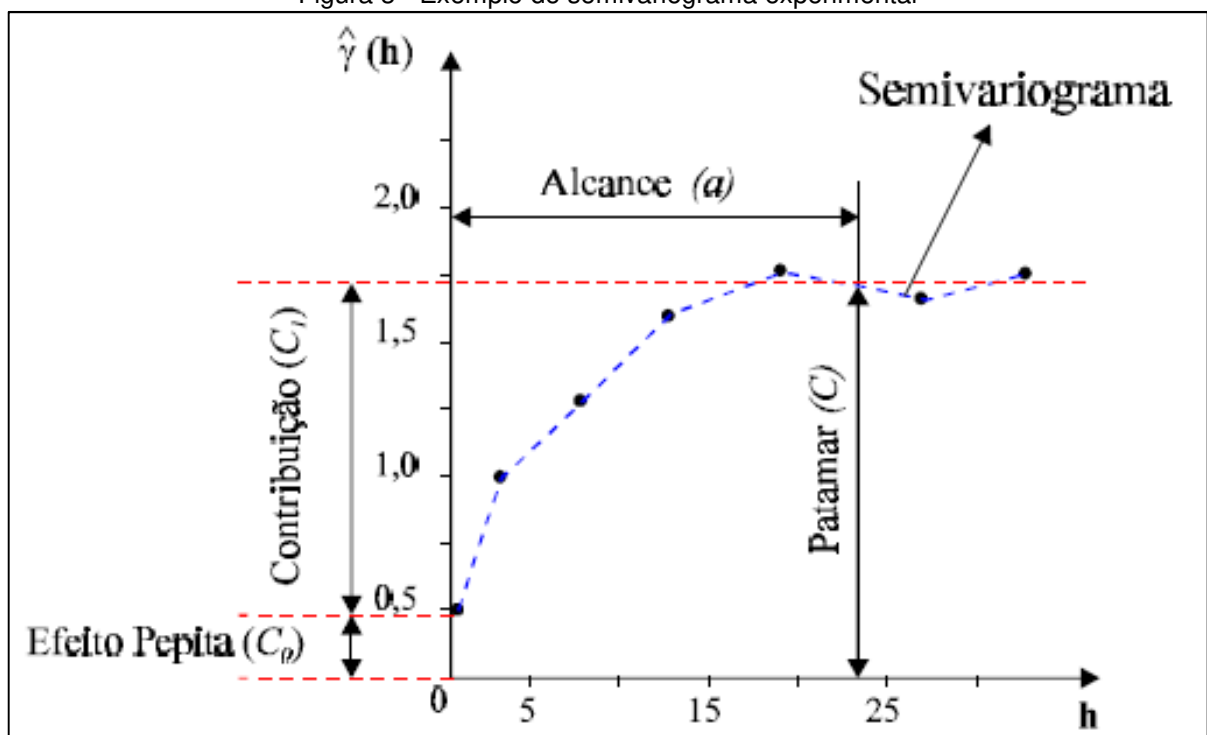
Figura 2 - Parâmetros para cálculo de semivariograma para malha irregular



Fonte: YAMAMOTO; LANDIM (2013).

Com base nesse cálculo, é construído o gráfico do semivariograma experimental discreto conforme ilustrado na Figura 3.

Figura 3 - Exemplo de semivariograma experimental



Fonte: CAMARGO (1998).

As propriedades que definem um semivariograma, indicados na Figura 3, são (CAMARGO, 1998):

- Alcance (a): é a distância máxima em que ainda existe correlação espacial entre as amostras. A partir daí a relação espacial entre as amostras se torna aleatória.
- Patamar (C): é o nível onde o semivariograma se estabiliza quando a distância atingir o alcance. A partir daí, considera-se que não existe mais relação espacial entre as amostras.
- Efeito Pepita (C0): representa uma descontinuidade próximo à origem do semivariograma.

Após o cálculo do semivariograma experimental, é realizado o procedimento de modelagem do semivariograma, em que se parametriza uma função teórica conhecida com parâmetros ajustados para melhor representar o comportamento discreto do gráfico.

Conforme Medeiros (2012), os modelos teóricos mais utilizados para a modelagem estão apresentados abaixo juntamente com sua equação:

- Circular

$$\gamma(h) = \begin{cases} C_0 + C \left(1 - \frac{2}{\pi} \cos^{-1} \frac{h}{a} + \frac{2h}{\pi a} \sqrt{1 - \frac{h^2}{a^2}} \right), & 0 \leq |h| \leq a \\ C_0 + C, & |h| > a \end{cases} \quad (2)$$

- Esférico

$$\gamma(h) = \begin{cases} 0, & |h| = 0 \\ C_0 + C \left(\frac{3|h|}{2a} - \frac{1}{2} \frac{|h|^3}{a^3} \right), & 0 \leq |h| \leq a \\ C_0 + C, & |h| > a \end{cases} \quad (3)$$

- Exponencial

$$\gamma(h) = \begin{cases} 0, & |h| = 0 \\ C_0 + C \left(1 - e^{-\frac{|h|}{a}} \right), & |h| \neq 0 \end{cases} \quad (4)$$

- Gaussiano

$$\gamma(h) = \begin{cases} 0, & |h| = 0 \\ C_0 + C \left(1 - e^{-\left(\frac{|h|}{a}\right)^2} \right), & |h| \neq 0 \end{cases} \quad (5)$$

Alguns fenômenos apresentam complexos semivariogramas, sendo necessário combinar modelos simples para um melhor ajuste. A essa combinação dá-se o nome de estrutura aninhada (CAMARGO, 1998).

Quando os semivariogramas experimentais se comportam de forma distinta de acordo com a direção de análise, caracteriza-se uma distribuição anisotrópica. Quando ocorre essa variação, é necessário corrigir a anisotropia no modelo proposto.

Os tipos mais comuns de anisotropia são (YAMAMOTO; LANDIM, 2013):

- Geométrica: caracterizada pela existência de um único patamar e dois alcances diferentes.
- Zonal: caracterizada pela existência de dois patamares diferentes e um único alcance.
- Mista: caracterizada pela variação tanto de patamar quanto de alcance conforme a direção.

Uma forma de se observar a presença de anisotropia é através da elaboração de mapas de semivariogramas de superfície, gerados por *softwares* com módulos específicos de geoestatística.

O ajuste do melhor modelo teórico ao semivariograma experimental é um trabalho concomitante de ajuste de parâmetros e avaliação por métodos de validação de modelos.

Um desses métodos de validação é a validação cruzada, que consiste em remover cada ponto amostral e estimar seu valor baseado nos valores dos vizinhos mais próximos. Assim, ao comparar os valores estimados e os valores empíricos de cada ponto amostral, é possível quantificar os erros de estimativa e definir a melhor vizinhança a ser considerada na estimativa. O melhor modelo é aquele que apresenta o menor erro de estimativa conforme critérios pré-estabelecidos (YAMAMOTO; LANDIM, 2013).

Após a modelagem do semivariograma, é possível elaborar a superfície interpolada em pontos não amostrados através de técnicas de estimativas geoestatísticas.

Uma dessas técnicas é a krigagem ordinária, que utiliza os valores provenientes de dados da vizinhança próxima para realizar a estimativa em um ponto não amostrado (YAMAMOTO; LANDIM, 2013).

Ressalta-se a importância de estabelecer critérios para escolha da vizinhança a ser utilizada na estimativa. Para evitar resultados enviesados por seleção de vizinhos concentrados em uma região, uma possível estratégia é dividir o espaço ao redor do ponto a ser estimado em quadrantes e selecionar a quantidade de vizinhos

mais próximos desejada por quadrante para a estimativa (YAMAMOTO; LANDIM, 2013).

Na krigagem ordinária, são estabelecidos pesos para as amostras a depender da distância e variabilidade entre elas (YAMAMOTO; LANDIM, 2013).

O estimador da krigagem ordinária em um ponto não amostrado x_o é representado pela Equação (6) (YAMAMOTO; LANDIM, 2013):

$$Z_{KO}^*(x_o) = \sum_{i=1}^n \lambda_i Z(x_i) \quad (6)$$

Onde os pesos ótimos λ_i são calculados de forma a atender duas condições de restrição:

- Diferença entre o valor real e o valor calculado no ponto x_o seja, em média, igual a 0.
- Variância do erro de estimativa no ponto x_o seja mínima.

Em termos matemáticos, atender a essas condições de restrição significa resolver o conjunto de equações (7) (YAMAMOTO; LANDIM, 2013):

$$\begin{cases} \sum_{j=1}^n \lambda_j C(x_i - x_j) - \mu = C(x_i - x_o), \text{ para } i = 1, 2, \dots, n \\ \sum_{j=1}^n \lambda_j = 1 \end{cases} \quad (7)$$

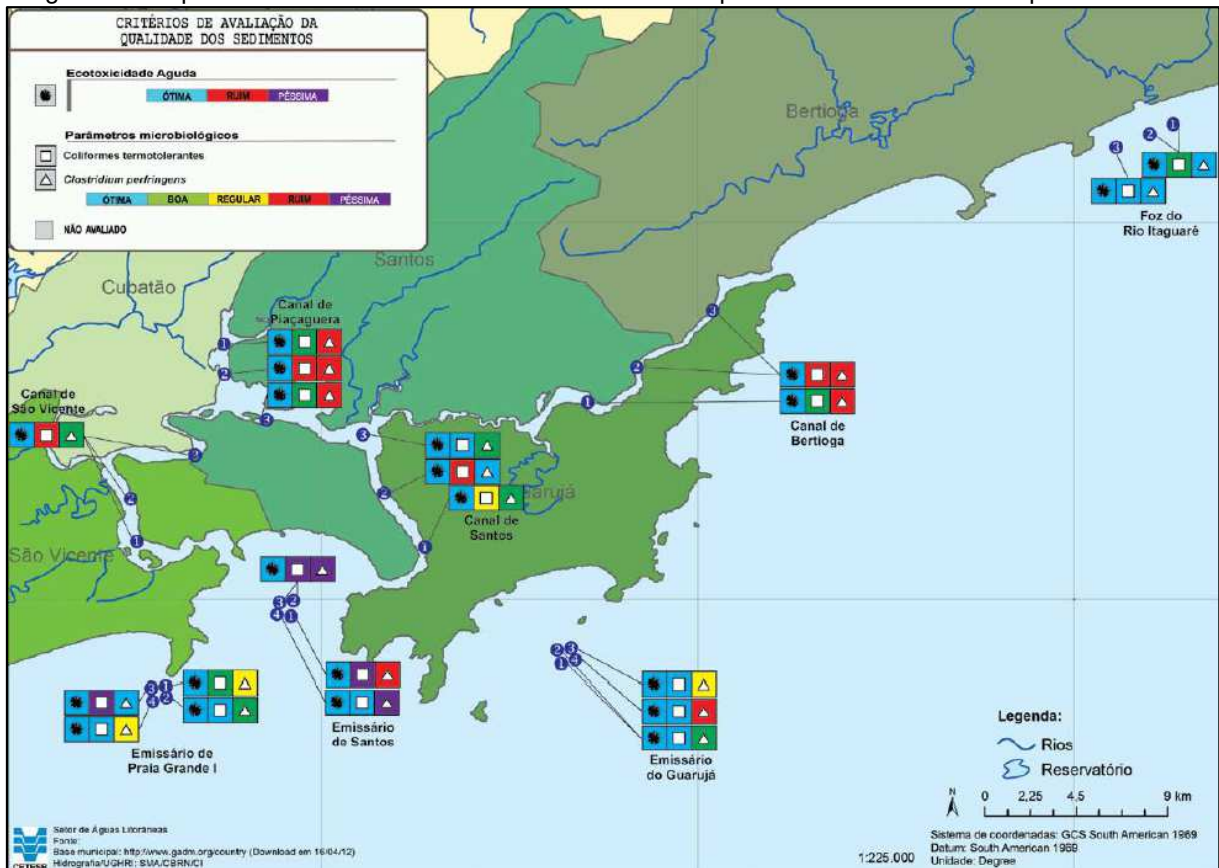
Onde μ é o multiplicador de Lagrange.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

O monitoramento da área costeira da Baixada Santista pela CETESB ocorre em 10 áreas distribuídas entre os municípios de Bertioga, Cubatão, Guarujá, Santos e São Vicente conforme apresentado no mapa da Figura 4. Os pontos de amostragem em cada uma dessas áreas foram selecionados com o objetivo de englobar as diversas fontes potenciais de contaminação (CETESB, 2018).

Figura 4 - Mapa da área costeira da Baixada Santista com pontos de monitoramento pela CETESB



Fonte: CETESB (2018).

Através de análises da qualidade dos sedimentos obtidos nos relatórios da CETESB, foram verificadas concentrações de HPA acima dos valores de referência em vários pontos da extensão da Baixada Santista (norte e sul), cujas concentrações mais elevadas se encontravam na região dos canais entre Santos, Cubatão e São Vicente (CETESB, 2018).

A área deste estudo foi limitada às adjacências imediatas do Município de Santos, compreendendo as áreas de monitoramento com concentrações mais críticas descritas no Quadro 3, e apresentada em vermelho no mapa da Figura 5.

Quadro 3 - Áreas de monitoramento selecionadas para estudo

Município	Local	Sigla da área
Cubatão	Canal de Piaçaguera	CPRC
Santos	Canal de Santos	CSRC
Santos	Emissário de Santos	ESRC
São Vicente	Canal de São Vicente	SVRC

Fonte: Elaborado pela autora com base nos dados da CETESB (2018).

Figura 5 - Mapa da área selecionada para estudo



Fonte: Elaborado pela autora no *software* ArcGIS Pro.

O Canal de Piaçaguera foi incluído como área de monitoramento da CETESB somente a partir de 2014 por sofrer influências de efluentes domésticos e industriais e de atividades portuárias. É uma região considerada crítica em termos de

contaminação, passando constantemente por atividades de dragagem de aprofundamento (CETESB, 2018).

O Canal de Santos abrange a área cuja principal atividade é o Porto de Santos, passando por atividades de dragagem periódicas. Além da atividade portuária intensa, é uma região que sofre impacto do parque industrial da região de Cubatão e dos esgotos domésticos (CETESB, 2018).

O Emissário de Santos está localizado no centro da baía de Santos, constituindo-se numa área de mistura da água do mar com as águas salobras vindas dos Canais de Santos e de São Vicente. É uma região impactada pelo lançamento de efluentes domésticos e pela contaminação produzida pelo Porto de Santos e parque industrial da região de Cubatão (CETESB, 2018).

O Canal de São Vicente se localiza em uma área de manguezal, que recebe águas provindas de rios poluídos da região. Devido ao processo desordenado de ocupação, é uma região impactada pelo lançamento de efluentes domésticos e pela presença de áreas antigamente destinadas a uso como lixão (CETESB, 2018).

3.2. BASE DE DADOS

Os dados que embasaram o estudo em questão foram obtidos a partir dos relatórios anuais de qualidade das águas costeiras no Estado de São Paulo emitidos pela CETESB de 2013 a 2018. Vale ressaltar que o Canal do Piaçaguera passou a ser monitorado somente a partir de 2014, mas o estudo englobou o ano de 2013 para evidenciar a importância da inclusão dessa área no monitoramento.

Foram analisadas nas amostras de sedimentos as concentrações dos seguintes HPA: Acenafteno (Ace), Antraceno (Ant), Benzo(a)antraceno (BaA), Benzo(a)Pireno (BaP), Benzo(b)fluoranteno (BbF), Benzo(g,h,i)perileno (BPer), Benzo(k)fluoranteno (BkF), Criseno (Cri), Dibenzo(a,h)antraceno (DBA), Fenantreno (Fen), Fluoranteno (Fla), Fluoreno (Flu), Indeno(1,2,3-cd)pireno (InP), Naftaleno (Naf) e Pireno (Pir). A partir de 2017, os compostos 2-Metilnaftaleno e Acenaftileno passaram a ser considerados na análise da CETESB. Entretanto, eles foram desconsiderados deste estudo para um comparativo anual dos mesmos compostos.

A frequência de amostragem adotada pela CETESB foi semestral, de forma a verificar a influência sazonal das variáveis ambientais e das atividades antrópicas na zona costeira. Como a média pluviométrica histórica da Baixada Santista é maior no

verão, há maior carreamento dos contaminantes para os estuários. Dessa forma, este estudo foi limitado aos dados coletados no primeiro semestre (verão) de cada ano, que tendem a representar contaminações mais elevadas que no segundo semestre (inverno).

A localização dos pontos de amostragem variou de acordo com o ano da análise, e as coordenadas de cada locação foram levadas em consideração. Foi utilizado o Universal Transversa de Mercator (UTM) como sistema de coordenadas.

O banco de dados foi organizado na forma de tabelas individualizadas para cada ano, contendo em cada uma a descrição do local, as coordenadas dos pontos de amostragem (Datum: SIRGAS 2000 / UTM fuso 23S), as concentrações individualizadas de contaminantes ($\mu\text{g}/\text{kg}$) e a concentração total de HPA ($\mu\text{g}/\text{kg}$), conforme exemplificado na Tabela 1 com os dados de 2013.

Tabela 1 – Dados da amostragem e análise de sedimentos do 1º semestre de 2013

Município	Santos			São Vicente			Santos		
Local	Canal de Santos			Canal de São Vicente			Emissário de Santos		
Sigla	CSRC			SVRC			ESRC		
Ponto	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Coord. X	369107	367145	361864	355832	355575	358418	362700	362600	362800
Coord. Y	7347706	7350411	7353914	7347793	7349873	7352163	7344600	7344600	7344600
HPA	Concentração ($\mu\text{g}/\text{kg}$)								
Ace	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
Ant	20,0	55,9	24,3	20,0	20,0	42,2	63,2	28,3	23,2
BaA	20,0	27,2	24,2	20,0	20,0	53,4	20,0	20,0	20,0
BaP	20,0	98,2	98,0	10,0	10,0	131,0	42,6	20,1	36,7
BbF	24,5	69,5	78,0	20,0	20,0	52,5	20,0	20,0	23,8
Bper	80,0	80,0	80,0	80,0	80,0	89,0	80,0	80,0	80,0
BkF	10,0	29,6	26,4	10,0	12,7	42,3	14,0	10,0	11,7
Cri	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
DBA	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0
Fen	20,0	20,2	20,0	20,0	20,0	20,4	20,0	0,2	23,1
Fla	20,0	93,2	205,0	20,0	20,0	164,0	57,4	29,2	70,6
Flu	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
InP	80,0	80,0	80,0	80,0	80,0	81,3	80,0	80,0	80,0
Naf	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0
Pir	21,6	88,5	120,0	20,0	20,0	125,0	48,5	25,9	57,8
Total HPA	436,1	762,3	875,9	420,0	422,7	921,1	565,7	433,7	546,9

Fonte: Elaborada pela autora.

Como área de background, considerou-se como referência a Foz do Rio Itaguaré, que representa uma área de preservação ambiental no Município de Bertioiga. Considerando a avaliação de 2018, a concentração total de HPA considerados para o estudo obtida no local foi de 327 $\mu\text{g}/\text{kg}$.

Além da concentração na área de background, também foram considerados como referência os valores orientadores de referência estabelecidos na Legislação Canadense e adotados pela CETESB para sedimentos (PEL = 739,9 µg/kg e TEL = 6742 µg/kg).

Alguns dos compostos considerados no estudo não possuem valores orientadores definidos devido à ausência de avaliação do risco, mas são considerados possivelmente carcinogênicos para o ser humano (JAMESON, 2019). São eles: Benzo(b)fluoranteno, Benzo(g,h,i)perileno, Benzo(k)fluoranteno e Indeno(1,2,3-cd)pireno.

Dessa forma, esses compostos foram desconsiderados no cálculo dos valores orientadores de referência mencionados anteriormente (PEL e TEL), justificando a análise deste estudo ser apenas qualitativa, dada a impossibilidade de efetuar uma análise quantitativa fidedigna da contaminação na área.

3.3. ANÁLISE DOS DADOS

Para cada ano da base de dados, foi realizada a análise conforme as seguintes etapas:

- Análise estatística descritiva e de tendência.
- Análise variográfica e modelagem do semivariograma.
- Seleção do modelo por validação cruzada.
- Krigagem ordinária.

Todas essas etapas foram executadas com o auxílio do *software* ArcGIS Pro versão 2.5.2.

3.3.1. Análise estatística descritiva e de tendência

Na análise descritiva dos dados, foram calculadas as principais medidas estatísticas, tais como média, mediana, desvio padrão, valor mínimo, valor máximo, coeficiente de assimetria e coeficiente de curtose.

Além disso, ainda foram construídos de forma gráfica o histograma e a distribuição normal para verificar a normalidade dos dados.

Vale ressaltar que as medidas de assimetria e curtose podem ser utilizadas para comparação da distribuição de frequência dos dados a uma distribuição normal.

Uma distribuição com medida de curtose próxima a 3 indica um grau de achatamento próximo à distribuição normal. Uma distribuição com medida de assimetria próxima à 0 indica um grau de desvio próximo à distribuição normal (BAI; NG, 2005).

As medidas de assimetria e curtose foram calculadas tanto nos dados sem transformação alguma como nos dados com transformação logarítmica para comparar as medidas e verificar quais dados representariam uma distribuição mais próxima da normal, de forma a obter uma melhor estimativa na krigagem.

Na análise de tendência dos dados, foram gerados os diagramas de dispersão nas direções oeste-leste e sul-norte. A partir dessa representação gráfica, foi possível avaliar alguma tendência direcional de aumento na concentração de HPA.

3.3.2. Análise variográfica e modelagem do semivariograma

Os parâmetros iniciais utilizados no cálculo dos semivariogramas experimentais foram calculados para cada ano.

Após ajustar os parâmetros iniciais, foi analisada a presença de anisotropia e determinação do eixo principal da elipse e ângulo com maior variabilidade espacial através do mapa de semivariograma gerado pelo *software* ArcGIS Pro. Devido às dragagens e à influência humana, foi adotada a premissa de avaliar a anisotropia para cada ano.

O tamanho do passo foi obtido através do método dos vizinhos mais próximos pela distância euclidiana aplicado aos pontos de amostragem de cada ano.

Foram construídos semivariogramas na direção do eixo principal da elipse que representa a anisotropia e na direção ortogonal a ela. O ajuste do semivariograma foi realizado através de variações de patamar, maior alcance, menor alcance e efeito pepita para cada um dos modelos geoestatísticos teóricos (Circular, Esférico, Exponencial e Gaussiano).

3.3.3. Seleção do modelo por validação cruzada

Para a escolha da vizinhança a ser utilizada na estimativa, o espaço ao redor do ponto a ser estimado foi dividido em setores e foram definidas a quantidade mínima e máxima desejada de vizinhos mais próximos.

Após estimados os erros entre o modelo teórico e os valores empíricos obtidos na amostragem para cada modelo pela técnica de validação cruzada, os semivariogramas experimentais foram ajustados para cada modelo teórico.

O critério para seleção do modelo com melhor ajuste foi baseado na comparação dos erros de cada modelo de forma a melhor atender aos critérios apresentados no Quadro 4.

Quadro 4 - Critérios para seleção do modelo teórico do semivariograma experimental

Parâmetros	Objetivos
Erro Médio Padrão (EMP)	Valor pequeno
Média Padronizada (MP)	Valor mais próximo de 0
Raiz Quadrada Média Padronizada (RQMP)	Valor mais próximo de 1

Fonte: Elaborado pela autora.

3.3.4. Interpolação por Krigagem Ordinária

Com o melhor modelo teórico selecionado para cada ano e a vizinhança definida, foi gerado o mapa da concentração total de HPA aplicando a técnica de interpolação por Krigagem Ordinária. Foi utilizada a interpolação por bloco com vizinhança conforme definida anteriormente.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. RESULTADOS

Os resultados da análise estatística descritiva estão consolidados na Tabela 2.

Tabela 2 - Análise descritiva para concentração total de HPA de 2013 a 2018

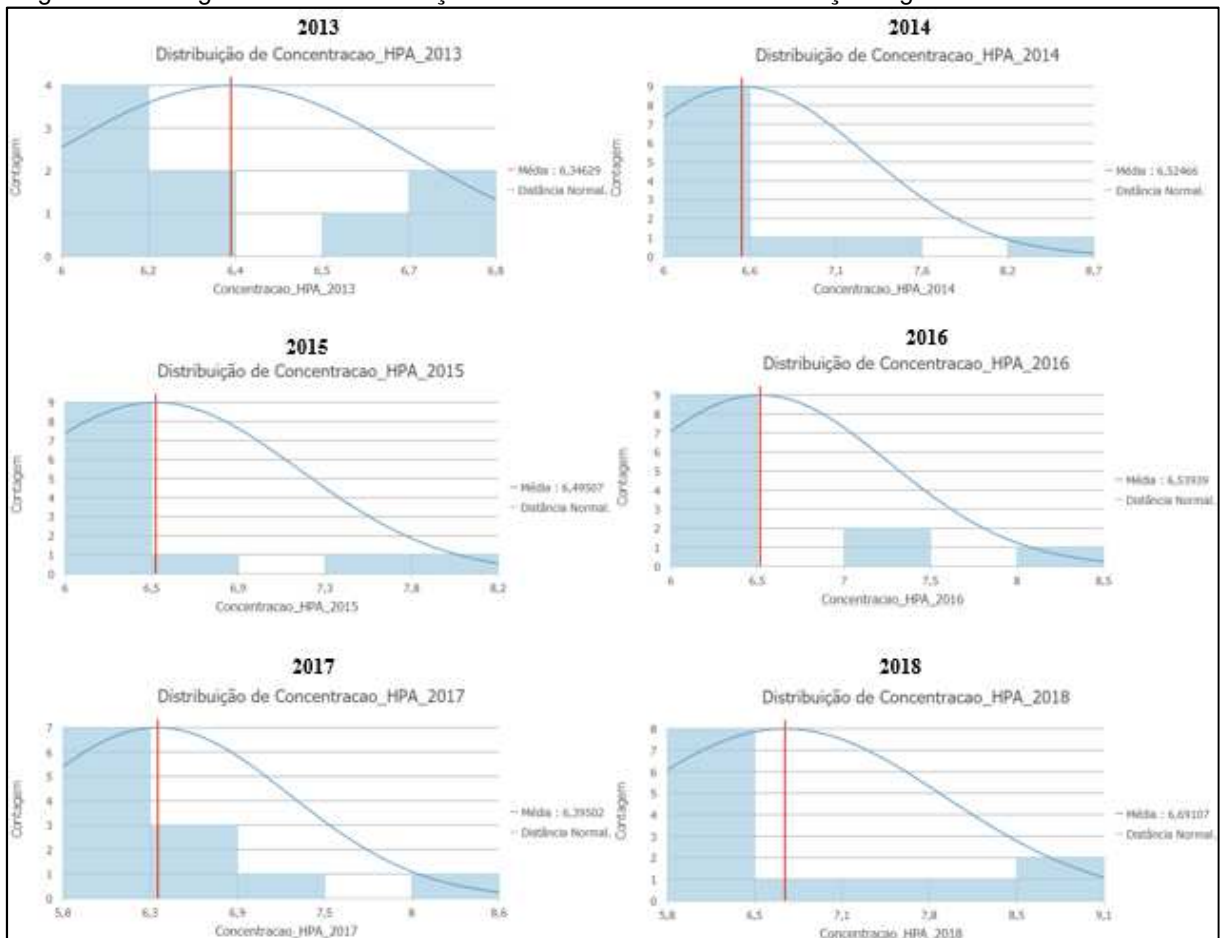
Ano	Número de Amostras	Dados sem transformação							Dados com transformação logarítmica	
		Média	Mediana	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo	Coefficiente de Assimetria	Curtose	Coefficiente de Assimetria	Curtose
2013	9	598,27	546,90	202,45	420,00	921,10	0,63	1,75	0,47	1,58
2014	12	1055,52	526,45	1609,79	420,00	6106,80	2,90	9,63	2,12	6,65
2015	12	917,55	519,10	1022,21	420,00	3690,90	2,07	5,76	1,65	4,17
2016	12	975,11	534,50	1218,67	420,00	4722,30	2,71	8,89	1,76	5,21
2017	13	953,26	439,95	1400,11	327,00	5291,00	2,77	9,16	1,52	4,67
2018	13	1814,38	369,70	2728,01	327,00	9263,60	1,85	5,28	0,98	2,39

Fonte: Elaborada pela autora.

Os valores de assimetria e curtose foram baixos nos dados sem transformação apenas para o ano de 2013. Após a transformação logarítmica dos dados, apresentada também na Tabela 2, houve consistente redução nos valores dessas medidas em todos os anos, indicando uma melhor aderência dos dados transformados à curva de distribuição normal. Dessa forma, toda a análise de dados foi realizada aplicando transformação logarítmica nos mesmos.

Analisando os histogramas apresentados na Figura 6, é possível verificar que a forma da distribuição de frequência não segue uma distribuição normal de probabilidades em nenhum ano.

Figura 6 - Histograma da concentração total de HPA com transformação logarítmica de 2013 a 2018

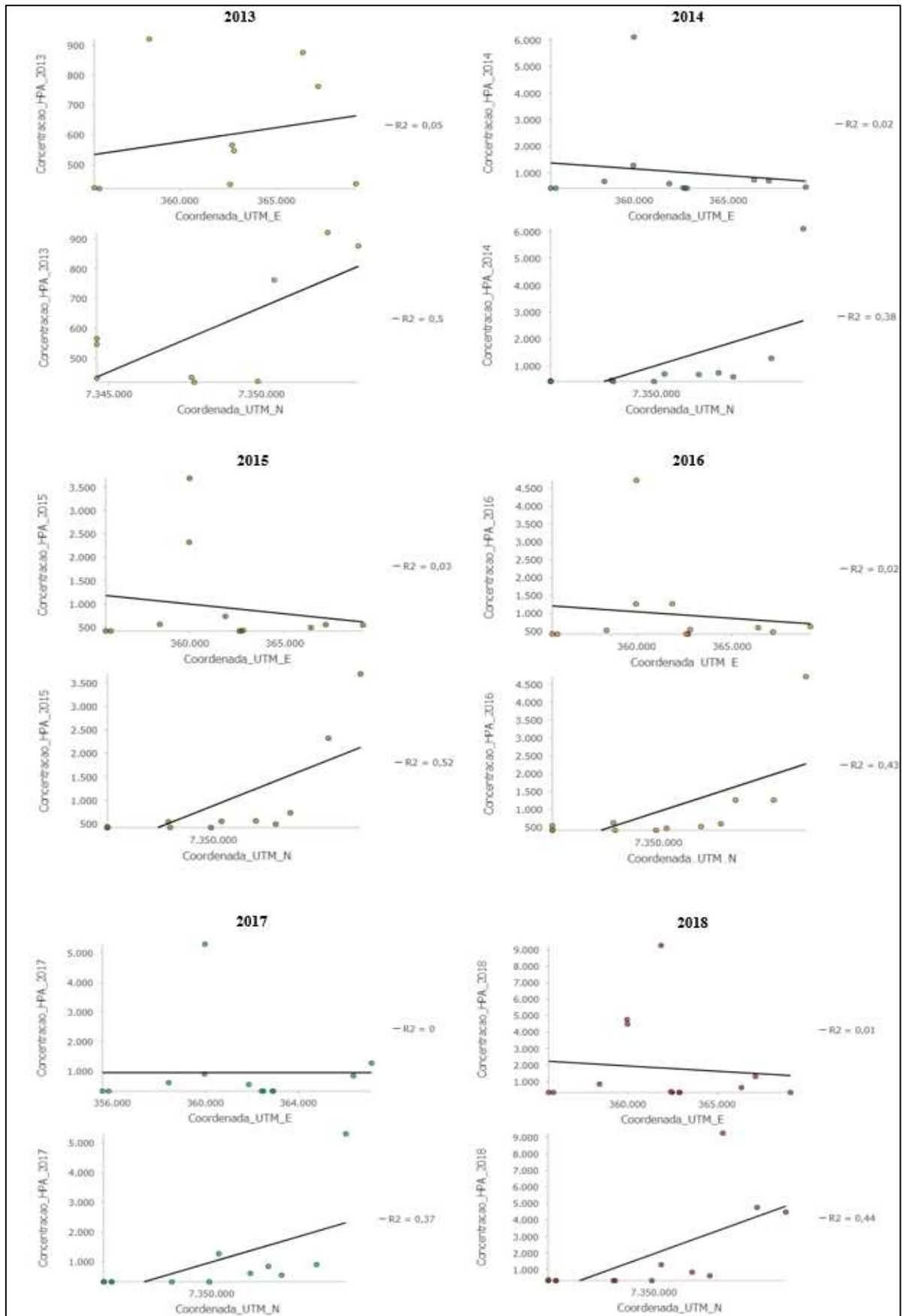


Fonte: Elaborado pela autora no *software* ArcGIS Pro.

Apesar de as distribuições apresentarem assimetria positiva, nenhuma amostra foi desprezada na análise, pois entende-se sua importância na caracterização da variabilidade espacial da concentração de HPA.

Através da análise gráfica dos diagramas de dispersão dos dados nas direções oeste-leste e sul-norte apresentados na Figura 7, é possível obter informações a respeito da tendência direcional de aumento na concentração de HPA.

Figura 7 - Diagramas de dispersão da concentração total de HPA nas direções oeste-leste e norte-sul de 2013 a 2018



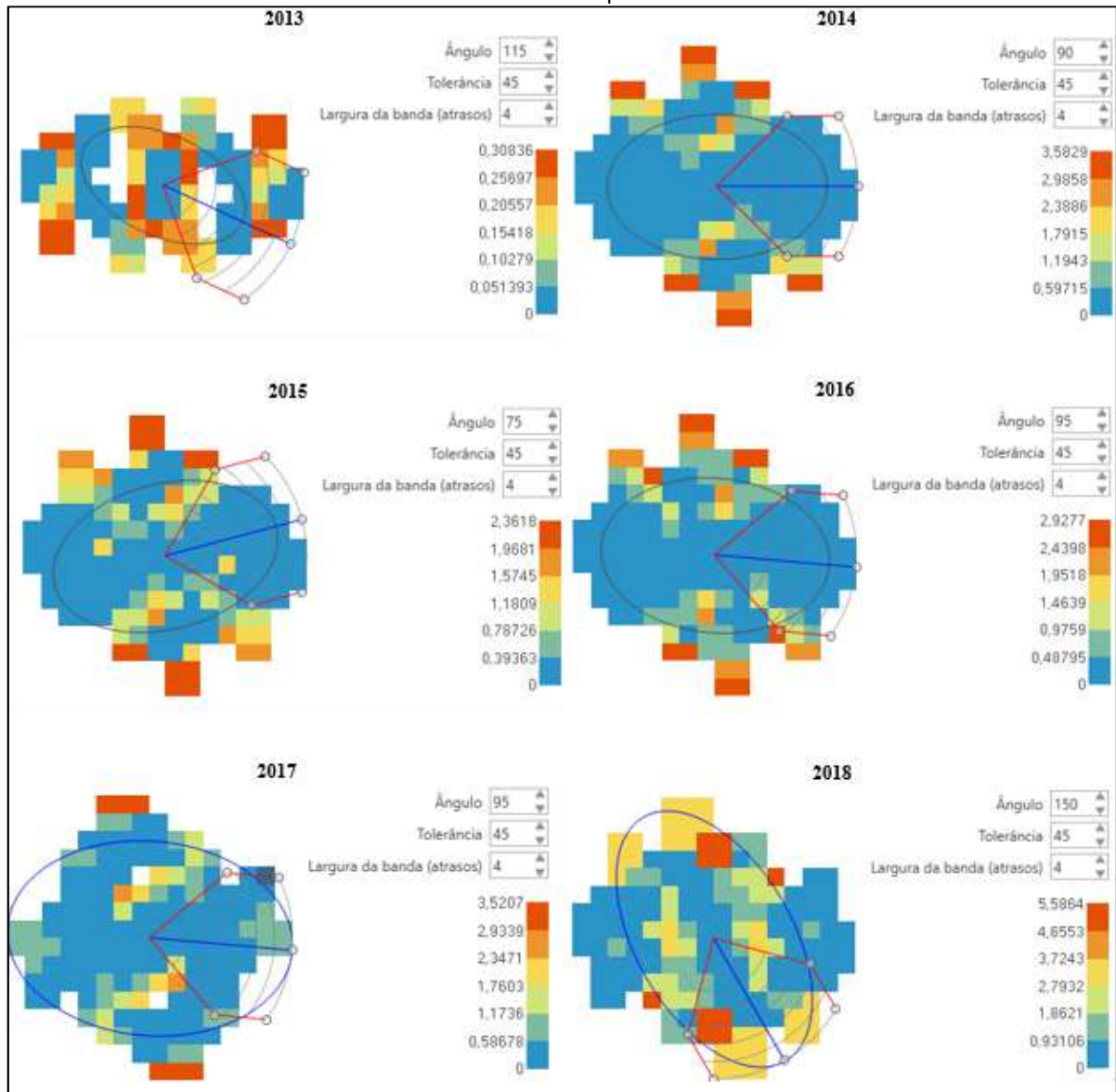
Fonte: Elaborado pela autora no software ArcGIS Pro.

Os diagramas de dispersão de 2013 a 2018 apresentam a mesma tendência direcional na direção norte-sul. Já em relação à direção oeste-leste, o diagrama de 2013 apresentou comportamento diferente aos de 2014 a 2018.

Essa divergência se deve ao fato de que, em 2013, ainda não era realizado o monitoramento do Canal de Piaçaguera, ponto com maiores concentrações de HPA. Dessa forma, a análise para esse ano não é fidedigna à contaminação.

Na Figura 8, são mostrados os mapas de semivariograma com os dados de cada ano. Analisando esses mapas de semivariograma, foi possível verificar a presença de anisotropia nas direções indicadas no canto superior direito do mapa variográfico de cada ano, onde o ângulo definido indica a direção de maior continuidade espacial. Destaca-se que a direção de menor continuidade espacial é ortogonal à primeira.

Figura 8 - Mapa de semivariograma da concentração total de HPA de 2013 a 2018 para identificação de anisotropia



Fonte: Elaborado pela autora no *software* ArcGIS Pro.

Os semivariogramas experimentais na direção de maior continuidade e na direção ortogonal apresentaram o mesmo patamar e diferentes alcances, caracterizando uma anisotropia geométrica.

Após a modelagem da anisotropia geométrica no *software* ArcGIS Pro, os parâmetros utilizados na modelagem do semivariograma experimental de cada ano estão apresentados nas Tabela 3, Tabela 4, Tabela 5, Tabela 6, Tabela 7 e Tabela 8.

Tabela 3 - Parâmetros da modelagem do semivariograma experimental de 2013 para os modelos teóricos

	Circular	Esférico	Exponencial	Gaussiano
Tamanho do passo			1914	
Número de passos			8	
Tolerância do passo			4	
Tolerância angular			45°	
Largura máxima (em número de passos)			4	
Direção de maior continuidade			115°	
Direção de menor continuidade			25°	
Alcance na direção de maior continuidade	9500	9500	9500	9500
Alcance na direção de menor continuidade	5500	5500	5500	5500
Efeito pepita	0,01	0,01	0,01	0,01
Patamar	0,15	0,13	0,13	0,15

Fonte: Elaborada pela autora.

Tabela 4 - Parâmetros da modelagem do semivariograma experimental de 2014 para os modelos teóricos

	Circular	Esférico	Exponencial	Gaussiano
Tamanho do passo			1934	
Número de passos			8	
Tolerância do passo			4	
Tolerância angular			45°	
Largura máxima (em número de passos)			4	
Direção de maior continuidade			90°	
Direção de menor continuidade			0°	
Alcance na direção de maior continuidade	11000	12000	11000	11000
Alcance na direção de menor continuidade	7000	8000	7000	7000
Efeito pepita	0	0	0	0,02
Patamar	1	1	1	1

Fonte: Elaborada pela autora.

Tabela 5 - Parâmetros da modelagem do semivariograma experimental de 2015 para os modelos teóricos

	Circular	Esférico	Exponencial	Gaussiano
Tamanho do passo			1934	
Número de passos			8	
Tolerância do passo			4	
Tolerância angular			45°	
Largura máxima (em número de passos)			4	
Direção de maior continuidade			75°	
Direção de menor continuidade			165°	
Alcance na direção de maior continuidade	12500	12500	12500	13500
Alcance na direção de menor continuidade	8000	8000	8000	7500
Efeito pepita	0,01	0,01	0,01	0,01
Patamar	0,3	0,4	0,3	0,4

Fonte: Elaborada pela autora.

Tabela 6 - Parâmetros da modelagem do semivariograma experimental de 2016 para os modelos teóricos

	Circular	Esférico	Exponencial	Gaussiano
Tamanho do passo			1934	
Número de passos			8	
Tolerância do passo			4	
Tolerância angular			45°	
Largura máxima (em número de passos)			4	
Direção de maior continuidade			95°	
Direção de menor continuidade			5°	
Alcance na direção de maior continuidade	12500	11500	11500	12500
Alcance na direção de menor continuidade	8500	8500	8500	8500
Efeito pepita	0,09	0,09	0,05	0,12
Patamar	0,7	0,7	0,7	0,7

Fonte: Elaborada pela autora.

Tabela 7 - Parâmetros da modelagem do semivariograma experimental de 2017 para os modelos teóricos

	Circular	Esférico	Exponencial	Gaussiano
Tamanho do passo			1768	
Número de passos			8	
Tolerância do passo			4	
Tolerância angular			45°	
Largura máxima (em número de passos)			4	
Direção de maior continuidade			95°	
Direção de menor continuidade			5°	
Alcance na direção de maior continuidade	12000	12000	12000	12000
Alcance na direção de menor continuidade	4500	5000	5500	4500
Efeito pepita	0,01	0,01	0,02	0,1
Patamar	0,8	0,8	0,8	0,8

Fonte: Elaborada pela autora.

Tabela 8 - Parâmetros da modelagem do semivariograma experimental de 2018 para os modelos teóricos

	Circular	Esférico	Exponencial	Gaussiano
Tamanho do passo			1890	
Número de passos			8	
Tolerância do passo			4	
Tolerância angular			45°	
Largura máxima (em número de passos)			4	
Direção de maior continuidade			150°	
Direção de menor continuidade			60°	
Alcance na direção de maior continuidade	11000	11200	11000	12000
Alcance na direção de menor continuidade	8000	8000	8000	7000
Efeito pepita	0,01	0,01	0,01	0,1
Patamar	0,8	0,8	0,8	0,9

Fonte: Elaborada pela autora.

Para a definição da vizinhança, o espaço ao redor do ponto a ser estimado foi dividido em quatro setores com *offset* de 45° e as quantidades mínima e máxima desejada de vizinhos mais próximos para a pesquisa foram estabelecidas em 5 e 2 pontos.

A definição do modelo de melhor ajuste para cada ano de acordo com os resultados da validação cruzada estão apresentados na Tabela 9, Tabela 10, Tabela 11, Tabela 12, Tabela 13 e Tabela 14. Em destaque, estão os modelos escolhidos.

Tabela 9 - Resultados da validação cruzada para os modelos teóricos de 2013

	Circular	Esférico	Exponencial	Gaussiano
MP	-0,04	-0,05	-0,03	-0,07
RQMP	0,99	1,00	0,96	1,07
EMP	212,40	208,09	220,70	192,95

Fonte: Elaborada pela autora.

Tabela 10 - Resultados da validação cruzada para os modelos teóricos de 2014

	Circular	Esférico	Exponencial	Gaussiano
MP	-0,09	-0,08	-0,08	-0,16
RQMP	1,03	1,02	1,17	1,36
EMP	876,74	899,65	1247,73	564,99

Fonte: Elaborada pela autora.

Tabela 11 - Resultados da validação cruzada para os modelos teóricos de 2015

	Circular	Esférico	Exponencial	Gaussiano
MP	-0,03	0,02	-0,06	0,01
RQMP	0,68	0,58	0,94	0,41
EMP	379,39	480,27	440,71	320,86

Fonte: Elaborada pela autora.

Tabela 12 - Resultados da validação cruzada para os modelos teóricos de 2016

	Circular	Esférico	Exponencial	Gaussiano
MP	-0,06	-0,03	-62,73	-0,12
RQMP	1,04	1,00	1,00	1,25
EMP	741,23	839,65	942,62	611,94

Fonte: Elaborada pela autora.

Tabela 13 - Resultados da validação cruzada para os modelos teóricos de 2017

	Circular	Esférico	Exponencial	Gaussiano
MP	-0,12	-0,11	-0,08	-0,10
RQMP	1,04	0,99	1,00	1,02
EMP	825,13	876,76	1037,27	829,16

Fonte: Elaborada pela autora.

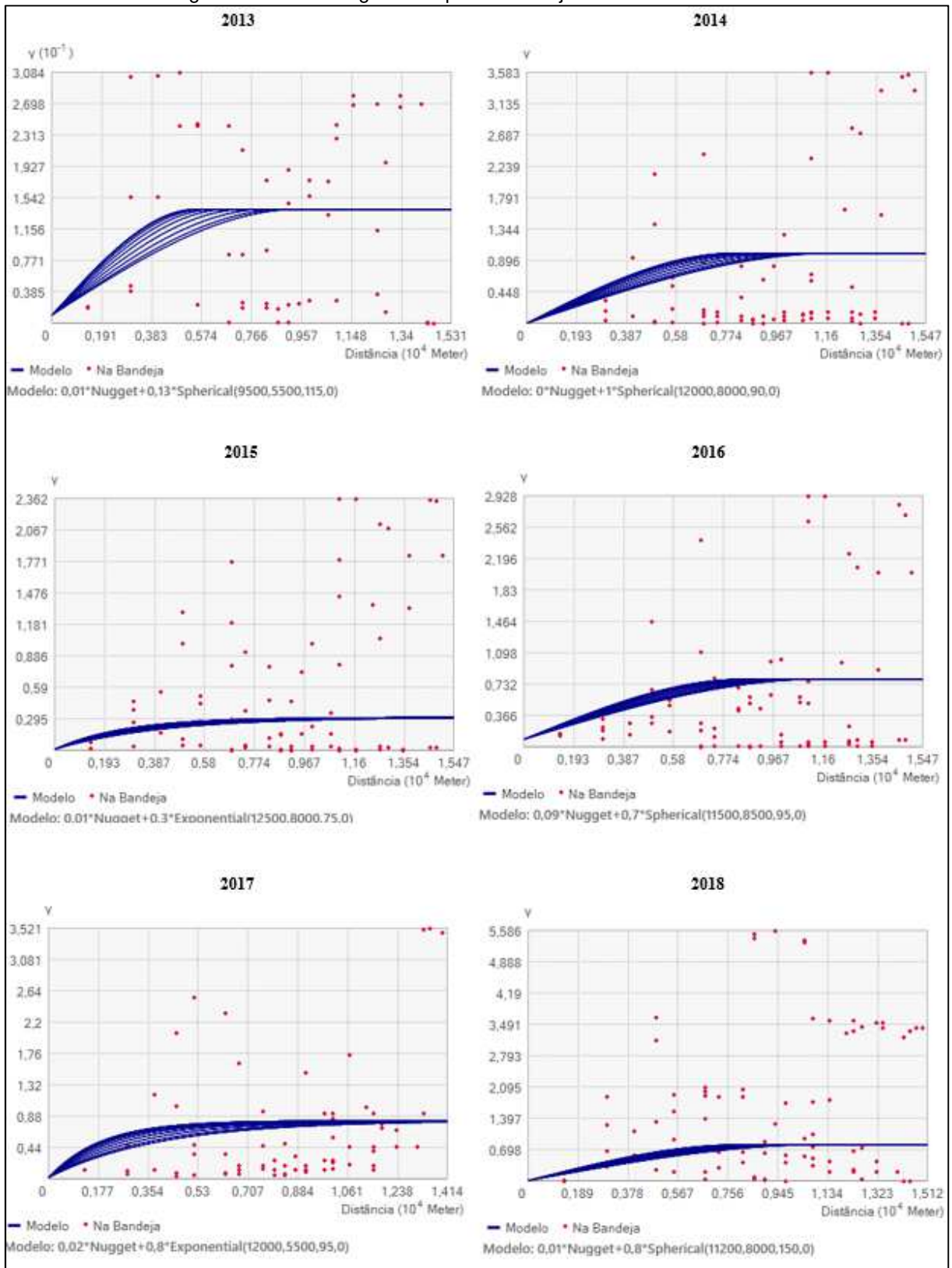
Tabela 14 - Resultados da validação cruzada para os modelos teóricos de 2018

	Circular	Esférico	Exponencial	Gaussiano
MP	-0,08	-0,07	-0,06	-0,05
RQMP	1,05	1,00	1,04	0,99
EMP	1486,39	1612,55	1811,71	1578,37

Fonte: Elaborada pela autora.

Os semivariogramas ajustados conforme o modelo selecionado para cada ano de 2013 a 2018 estão apresentados na Figura 9.

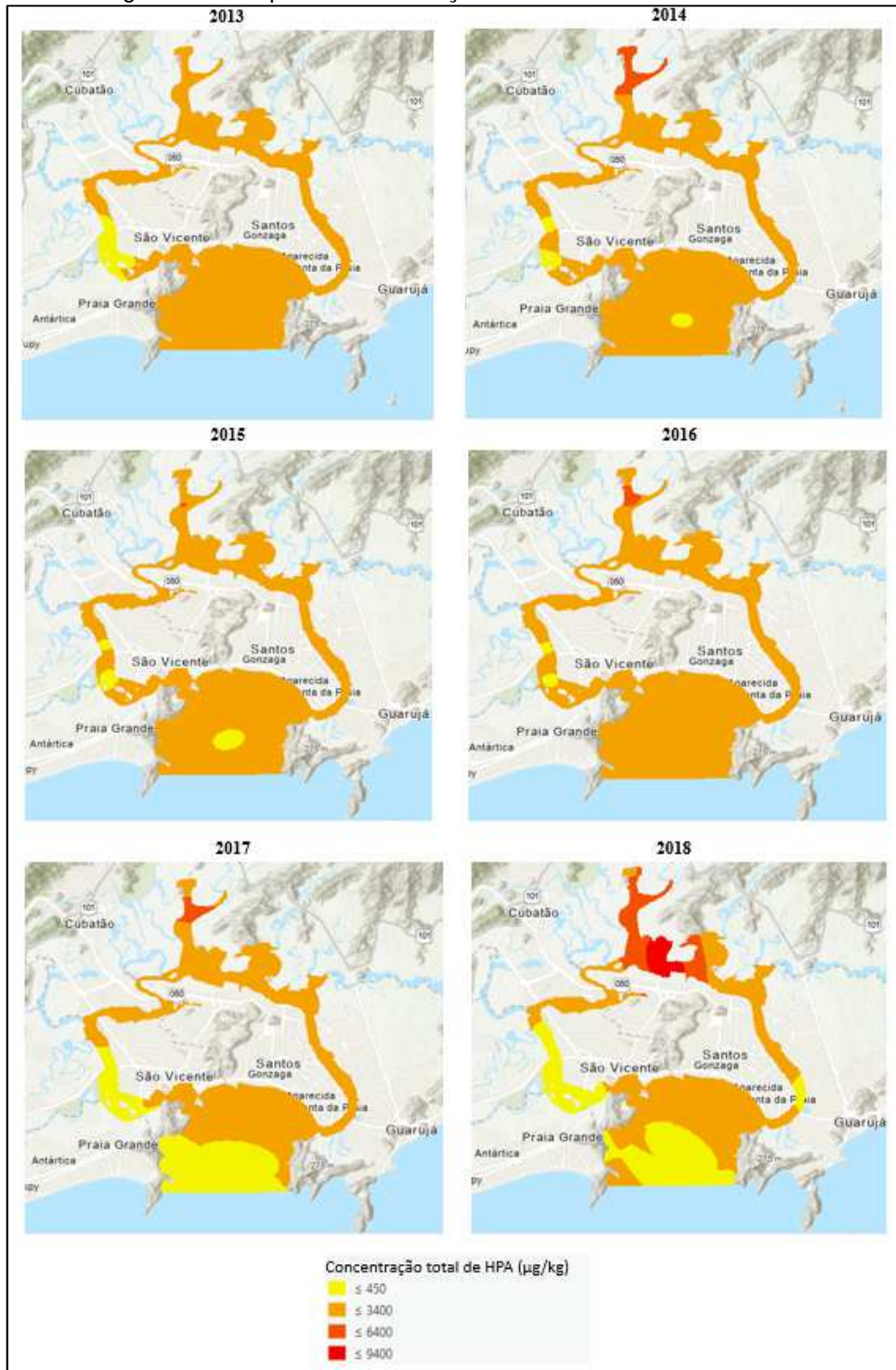
Figura 9 - Semivariograma experimental ajustado de 2013 a 2018



Fonte: Elaborado pela autora no software ArcGIS Pro.

Após o ajuste dos modelos teóricos de semivariograma e aplicação da interpolação por Krigagem Ordinária em que cada bloco foi dimensionado em 50 m. Foram gerados os mapas de variabilidade espacial da concentração total de HPA para os anos de 2013 a 2018 conforme apresentados na Figura 10.

Figura 10 - Mapa de concentração total de HPA de 2013 a 2018



Fonte: Elaborado pela autora no *software* ArcGIS Pro.

Os trechos destacados em amarelo apresentam concentração semelhante ao background da área, os trechos destacados em laranja (claro e escuro) apresentam concentração aproximadamente entre os valores orientador de TEL e o PEL e os trechos destacados em vermelho apresentam concentração acima do valor orientador de PEL.

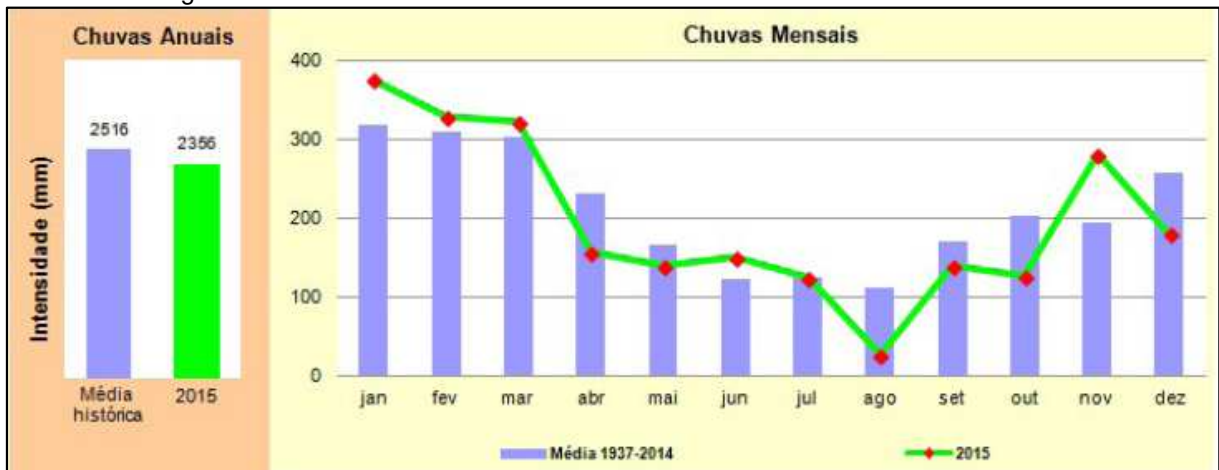
Vale destacar que as equações de krigagem foram aplicadas aos dados com transformação logarítmica, mas os resultados foram apresentados após transformação reversa dos mesmos para a distribuição bruta.

4.2. DISCUSSÕES

Ao comparar os mapas de 2013 e 2014, vale destacar a importância da inclusão da região do Canal do Piaçaguera no monitoramento da área em 2014. Em 2013, a concentração de HPA nos sedimentos aparentava ser relativamente baixa, sendo verificado nos anos seguintes que essa informação não representava o cenário do local, visto que a área não era monitorada. Já em 2014, observa-se o aumento na concentração de HPA a norte. Acredita-se que isto se deva à inclusão dessa área no monitoramento.

Ao comparar os mapas de 2014 e 2015, verifica-se a redução na concentração de HPA mais ao norte do Canal de Piaçaguera. Essa redução foi possivelmente provocada pelo aumento no volume de chuvas entre janeiro e abril de 2015 conforme apresentado na Figura 11, o que acelerou a transferência de contaminante do sedimento para a água devido ao aumento na velocidade de corrente marinha e na renovação da água na região.

Figura 11 - Volume de chuvas anual e mensal na Baixada Santista em 2015



Fonte: CETESB (2015)

Percebe-se pouca variação entre os mapas de 2015 e 2016. Mas, em 2017, já é observado um aumento na concentração de HPA ao norte do Canal de Piaçaguera.

Em 2017, foram executadas operações de dragagem de recuperação do canal de navegação do local, que podem ter ocasionado a movimentação de sedimentos contaminados de outras regiões ou camadas de sedimentos mais profundas e elevado a concentração de HPA em áreas anteriormente pouco contaminadas.

Ao comparar os mapas de 2017 e 2018, é observada uma maior região afetada pelo aumento da concentração de HPA. A princípio, isso seria ainda consequência da dragagem para limpeza do Canal de Piaçaguera em 2017. Ao longo dos anos, espera-se que haja melhoria na qualidade do sedimento e pioria na qualidade das águas estuarinas, dado que os sedimentos poderão atuar como fonte contínua de contaminantes para as águas.

Esse aumento significativo no espalhamento da contaminação leva a crer que há pontos ainda não monitorados no Canal do Piaçaguera com concentrações bastante elevadas de HPA, mostrando que o atual programa de amostragem ainda não mapeia a contaminação de forma efetiva.

É possível também que a causa dessa maior concentração de HPA observada em 2018 seja a exposição de camadas sedimentares com contaminação mais antiga após a dragagem, mostrando a necessidade de monitorar camadas mais inferiores, coletando amostras a diversas profundidades.

Vale destacar também a importância de se elaborar um estudo ambiental criterioso antes da realização de qualquer operação de dragagem na área de estudo,

dadas as elevadas concentrações de HPA não evidenciadas em monitoramento nos anos anteriores a 2017.

5. CONCLUSÕES

A utilização de mapas da distribuição espacial do contaminante nos sedimentos ao longo dos anos permitiu observar a evolução da contaminação na área de estuário da Baixada Santista, demonstrando a importância de monitorar a região do Canal do Piaçaguera, que foi inicialmente desprezada.

O aumento da concentração de HPA observado no mapa de 2018, após a realização da dragagem, mostrou que a malha de amostras para o monitoramento da Baixada Santista ainda pode ser melhorada, investigando tanto novos locais como novas camadas de sedimento abaixo da superficial.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARCGIS Pro. Versão 2.5. [S. l.]: ENVIRONMENTAL SYSTEMS RESEARCH INSTITUTE – ESRI, 2019. Disponível em: <https://arcgis.pro/download-arcgis-pro-2-5/>.

BAI, J.; NG, S. Tests for Skewness, Kurtosis, and Normality for Time Series Data. **Journal of Business & Economic Statistics**. V. 23, p. 49-60, 2005.

BRASIL. **Resolução CONAMA 274**, de 29 de novembro de 2000. Brasília, DF, 2000 Disponível em: <http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=272>. Acesso em: 22 de julho de 2020.

BRASIL. **Resolução CONAMA 357**, de 17 de março de 2005. Brasília, DF, 2005 Disponível em: <http://www2.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>. Acesso em: 22 de julho de 2020.

BURROUGH, P. A. Spatial aspects of ecological data. In: JONGMAN, R. H.; BRAAK, C. J. F.; TONGEREN, O. F. R. **Data analysis in community and landscape ecology**. Wageningen, Pudoc, 1987. p. 213-2517.

CAMARGO, E. C. G. **Geoprocessamento para Projetos Ambientais: GeoEstatística: Fundamentos e Aplicações**. 1998. Disponível em: http://www.dpi.inpe.br/gilberto/tutoriais/gis_ambiente/5geoest.pdf. Acesso em: 22 de julho de 2020.

CARLON et al. Risk based characterisation of contaminated industrial site using multivariate and geostatistical tools. **Environmental Pollution**. V. 111, p. 417–427, 2001.

CCME - Canadian Council of Ministers of the Environment. **Protocol for the derivation of Canadian Sediment quality guidelines for the protection of aquatic life**. Ottawa, CCME, 35 p. 1995.

CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Qualidade das águas costeiras no estado de São Paulo**. Relatório Técnico. São Paulo. 2016.

CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Qualidade das águas costeiras no estado de São Paulo**. Relatório Técnico. São Paulo. 2017.

CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Qualidade das águas costeiras no estado de São Paulo**. Relatório Técnico. São Paulo. 2018.

CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Qualidade das águas salinas e salobras no estado de São Paulo: 2ª Parte do relatório de águas superficiais**. Relatório Técnico. São Paulo. 2013.

CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Qualidade das águas superficiais no estado de São Paulo: Parte 2 - Águas salinas e salobras**. Relatório Técnico. São Paulo. 2014.

CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Qualidade das águas superficiais no estado de São Paulo: Parte 2 - Águas salinas e salobras**. Relatório Técnico. São Paulo. 2015.

CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Sistema Estuarino de Santos e São Vicente**. Relatório Técnico. São Paulo. 2001.

DIEGUES, A. C.; ROSMAN, P. C. C. **Caracterização dos ativos ambientais em áreas selecionadas da Zona Costeira brasileira**. Ministério do Meio Ambiente Recursos Hídricos e Amazônia Legal/GERCO/PNUD. 1998. Disponível em: <http://nupaub.fflch.usp.br/sites/nupaub.fflch.usp.br/files/color/Ativos18.pdf>. Acesso em: 22 de julho de 2020.

EGHBAL, M. Z. K. Spatial distribution of sediment pollution in the Khajeh Kory River using Kriging and GIS. **Earth Sciences Research Journal**. V. 18, n. 2, p. 173-179, 2014. DOI: 10.15446/esrj.v18n2.44491.

GAWEDZKI, A.; FORSYTHE, K. W. Assessing Anthracene and Arsenic Contamination within Buffalo River Sediments. **International Journal of Ecology**. V. 2012, n. 496740, 2012. DOI: 10.1155/2012/496740.

JAMESON, C. W. Workshop on Tumour Site Concordance and Mechanisms of Carcinogenesis: Part 1 - Concordance between cancer in humans and in experimental animals: Chapter 7 – Polycyclic aromatic hydrocarbons and associated occupational exposures. **IARC Scientific Publication**. N. 165, p. 59-63, 2019. Disponível em: <https://publications.iarc.fr/Book-And-Report-Series/Iarc-Scientific-Publications/Tumour-Site-Concordance-And-Mechanisms-Of-Carcinogenesis-2019>.

LANDIM, P. M. B. Sobre Geoestatística e mapas. **Terrae Didatica**. V. 2, p. 19-33, 2006.

MANOLI, E.; SAMARA, C. Polycyclic aromatic hydrocarbons in natural waters: sources, occurrence and analysis. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**. V. 18, n. 6, p. 417-428, 1999. DOI: 10.1016/S0165-9936(99)00111-9.

MEDEIROS, A. D. **Análise geoestatística da distribuição de mercúrio e matéria orgânica em sedimentos de fundo da orla do Rio Negro (Manaus - Amazonas)**. Dissertação (mestrado). Universidade Federal do Amazonas, Instituto de Ciências Exatas, Manaus-AM. 2012.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. Biodiversidade: Biodiversidade Aquática: Zona costeira e marinha. Disponível em: <https://www.mma.gov.br/biodiversidade/biodiversidade-aquatica/zona-costeira-e-marinha.html>. Acesso em: 22 de julho de 2020.

POLAKIEWICZ, L. **Estudo de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos nos estuários de Santos e São Vicente - SP utilizando diatomito como material adsorvente**. Dissertação (mestrado). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares IPEN, São Paulo-SP. 2008.

ROVERSI, F.; ROSMAN, P. C. C.; HARARI, J. Análise da renovação das águas do Sistema Estuarino de Santos usando modelagem computacional. **Revista Ambiente & Água [online]**. v. 11, n. 3, p. 566-585, 2016. DOI: 10.4136/ambi-agua.1770.

VICENTE, J. **Estudo comparativo de métodos geoestatísticos aplicados em agricultura de precisão**. Dissertação (Mestrado). Faculdade de Ciências Tecnológicas - UNESP, Presidente Prudente-SP. 2004.

WANG et al. Kriging and PAH pollution assessment in the topsoil of Tianjin area. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**. V. 71, p. 189-195, 2003. DOI: 10.1007/s00128-003-0148-4.

YAMAMOTO, J. K.; LANDIM, P. M. B. **Geoestatística: conceitos e aplicações**. Edição: 2015. São Paulo: Oficina de Textos. 2013.