



UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

BRUNO DEL RIO CALVO

AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA ANTRÓPICA NA DRENAGEM DO
IGARAPÉ DO QUARENTA E ORLA DE MANAUS

MANAUS
2018

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA ANTRÓPICA NA DRENAGEM DO
IGARAPÉ DO QUARENTA E ORLA DE MANAUS

Dissertação apresentada à Universidade Federal do Amazonas (UFAM) como pré-requisito do Programa de Pós-Graduação em Química para a obtenção do título de Mestre em Química, área de concentração Química Analítica e Estudos Ambientais.

Bruno Del Rio Calvo

Orientadora: Prof^a Dr^a Tereza Cristina Souza de Oliveira

Manaus/AM

2018

“Que diremos, então, quanto a estas coisas? Se Deus é por nós, quem será contra nós?

Romanos 8:31

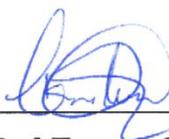
**“AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA ANTRÓPICA NA
DRENAGEM DO IGARAPÉ DO QUARENTA E ORLA
DE MANAUS”**

Bruno Del Rio Calvo

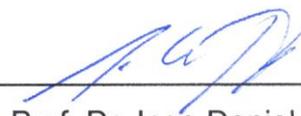
Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal do Amazonas como requisito parcial para a obtenção do Grau de Mestre em Química.

Aprovado, em 31 de agosto de 2018.

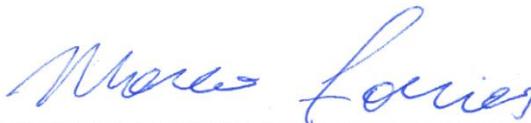
COMISSÃO EXAMINADORA



Prof.ª Dr.ª Tereza Cristina Souza de Oliveira
Universidade Federal do Amazonas
Orientador



Prof. Dr. Ingo Daniel Wahnfried
Membro Externo



Prof. Dr. Marco Antônio dos Santos Farias
Membro Ufam

Ficha Catalográfica

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

C169a	<p>Calvo, Bruno Del Rio Avaliação da influência antrópica na drenagem do igarapé do Quarenta e orla de Manaus / Bruno Del Rio Calvo. 2018 106 f.: 31 cm.</p> <p>Orientador: Tereza Cristina Souza de Oliveira Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Amazonas.</p> <p>1. Bacia do Educandos. 2. Igarapé do Quarenta. 3. Qualidade. 4. Correlações. I. Oliveira, Tereza Cristina Souza de II. Universidade Federal do Amazonas III. Título</p>
-------	--

AGRADECIMENTOS

Esse trabalho contou com o auxílio de muitos, cujas contribuições individuais foram fundamentais.

Agradeço a Deus, garantindo-me saúde para realizar esse sonho, e iluminar-me nos momentos mais difíceis. A minha mãe, exemplo de pessoa, que nunca mediu esforços para auxiliar-me em tudo o que tenho. À minha família, pelo carinho e compreensão.

Sou profundamente grato à minha orientadora, Professora Dr^a Tereza Cristina Souza de Oliveira, por todos os seus valorosos ensinamentos, apoio e caráter. Norteou-me com valorosas opiniões e críticas, e manteve os laboratórios da Central Analítica: o Laboratório de análises de Água e Qualidade Ambiental (LAQUA) e o Laboratório de Métodos Espectroscópicos (LAMESP) e colaboradores de portas abertas à mim.

Ao professor e pesquisador Dr. Ézio Sargentini Júnior (INPA), pelo uso do seu microondas e partilhar conhecimentos para a extração dos filtros.

À Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais (CPRM), por permitir-me a execução desse projeto, liberando-me para a execução das disciplinas e garantindo-me o uso dos laboratórios, equipamentos e reagentes para esta finalidade. Agradeço a coordenadora Maria Alice Ibañes e aos gerentes Srs. Renê Luzardo, Raimundo Gato e Jussara Maciel. Aos colegas CPRM: Luna Gripp, pelos dados hidrológicos disponibilizados, ao Manoelson Silva, Ceel Daniel e Elisson Alarcão, pela amizade e apoio e para a Larissa Torrezani e André Almeida, pelo auxílio na operação dos equipamentos. Ao senhor Aldenir Oliveira, pela síntese dos mapas desse trabalho.

Ao prof. Rogério Ribeiro (Laboratório de Potamologia (LAPA)- UFAM), pela ilustração das Bacias de Manaus.

Aos meus amigos dos laboratórios da Central Analítica (LAQUA e LAMESP) da UFAM, pelo carinho e pela ajuda: Heloisa Caetano, Matheus Carneiro, Evelyn Oliveira, Wagner Picanço, e especialmente, a Karenn Silveira e Milton Viana, pelas dicas com a estatística.

Agradeço a Universidade Federal do Amazonas e o seu programa de pós-graduação em Química, por deixar-me participar de sua grandiosa história.

RESUMO

O intenso crescimento demográfico de Manaus, impulsionado pela zona franca, e inadequadas políticas ambientais têm causado a degradação de seus cursos hídricos urbanos, como a bacia do Educandos. A esse contexto avaliou-se a distribuição dos contaminantes nessa bacia e seus potenciais impactos a um dos maiores afluentes do rio Amazonas, o rio Negro, na orla de Manaus. Nesse estudo ambiental coletou-se em dois períodos sazonais, de estiagem e chuvoso, em 17 pontos: três em nascentes da bacia do Educandos na área de proteção ambiental do campus da UFAM, oito nos igarapés do Quarenta, Mestre Chico e Cachoeirinha, e seis no rio Negro, considerando montantes e jusantes da foz da bacia. Baseou-se este estudo em parâmetros físicos e químicos em amostras de água e sólidos suspensos. Determinou-se em águas: pH, C.E., turbidez, temperatura e SST, ânions (NO_3^- , NO_2^- , F^- , Cl^- , SO_4^{2-} , Br^- , PO_4^{3-} e HCO_3^-) e metais (Ni, Pb, Cr, Cu, Fe, Zn e Al), sendo estes metais também mensurados nos sólidos suspensos. Empregou-se a cromatografia líquida para a análise dos ânions (exceto HCO_3^-), a quantificação dos cátions foi feita por ICP-OES, a extração dos metais nos sólidos suspensos por micro-ondas e demais parâmetros por métodos clássicos de análise. Estatística multiparamétrica foi utilizada para evidenciar esses efeitos da atividade antrópica e a distribuição dos contaminantes.

A contaminação da bacia alterou quase todos os parâmetros quantificáveis nos igarapés, exceto Fe, Zn e Al em sólidos suspensos e a temperatura. O igarapé do Quarenta não alterou significativamente, para os locais utilizados neste trabalho, os níveis dos contaminantes da água do rio Negro na orla de Manaus. Os igarapés estiveram um pouco mais contaminados no período seco. C.E., pH, HCO_3^- , Cl^- , F^- e SO_4^{2-} foram mais elevados nos locais com maior concentração de esgoto doméstico, constantando-se aumento de seus teores nas últimas décadas. Ni, Cr, Pb e Cu e V nos sólidos suspensos predominaram no setor industrial, com alguns teores acima da legislação nesses locais (NOAA, 1999). Metais em água de Pb, Cr, Cu, V e Hg não foram quantificáveis em ponto algum, adequados a resolução 357 do CONAMA (CONAMA, 2005), com teores inferiores aos verificados em trabalhos anteriores, podendo indicar uma redução nas emissões de metais potencialmente tóxicos.

Palavras-chave: Bacia do Educandos, Igarapé do Quarenta, Qualidade, Correlações

ABSTRACT

The intense growth population of Manaus city, driven by a regional free zone, and inadequate environmental policies have caused the degradation of its urban watercourses, such as Educandos basin. In this The distribution and correlations of contaminants, impact of anthropic activity on the urban streams, seasonal effects and potential influences of the basin along the Black river (in Manaus shoreline) were evaluated. This environmental work was made in two seasons, dry and wet, in 17 places: three in the Educandos basin springs (in the environmental protection area of the UFAM campus), eight in the Quarenta, Mestre Chico and Cachoeirinha urban streams, and six on Black river, considering amounts and downstream of the mouth basin. This study was based on physical and chemical parameters in samples of water and suspended solids. Were measured in water: pH, CE, turbidity, temperature, and TSS, anions (NO_3^- , NO_2^- , F^- , Cl^- , SO_4^{2-} , Br^- , PO_4^{3-} and HCO_3^-) and cations (Ni, Pb, Cr, Cu, Fe, Zn and Al), with these metals also measured in suspended solids. Liquid chromatography was used to anions analysis (except HCO_3^-), the cations quantification was made by ICP-OES, the extraction of the suspended metals by microwave and other parameters by classic methods. Multiparametric statistics (PCA and HCA) was used to evidence the effects of anthropic activity and the distribution of contaminants.

Basin contamination altered almost all quantifiable parameters in the urban streams, except Fe, Zn and Al in suspended solids and temperature. Quarenta brook didn't change significantly, for the places used in this work, the Black river water quality levels in Manaus shoreline. The streams were slightly more contaminated in the dry season. C.E., pH, HCO_3^- , Cl^- , F^- and SO_4^{2-} were higher in the places with the highest concentration of domestic sewage, with an increase of their levels in the last decades. Ni, Cr, Pb and Cu and V in the suspended solids predominated in the industrial zone, with some levels, in these places, above NOAA's reference table. Pb, Cr, Cu, V and Hg in water were not quantifiable at any point, suitable to CONAMA's resolution standards for water quality, with lower levels than those verified in previous works, a possible indicator of potentially toxic metals emission reduction.

Keywords: Educandos basin, Quarenta water stream, water quality, Correlations

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Bacia Amazônica brasileira. Fonte: Laboratório de Geoprocessamento-CPRM, 2017.....	18
Figura 2 –Zonas administrativas e bairros de Manaus em 2009. Fonte: Araújo et al, 2014	20
Figura 3 - Médias pluviométricas no município de Manaus entre 1998 e 2016. Fonte: ANA, 2017. Código: 0039005 – CPRM SUREG-MA	21
Figura 4- Histórico das cotas do rio Negro em Manaus no período de 1902 a 2017. Fonte: ANA, 2017. Código: 14990000 – Manaus rio Negro	22
Figura 5 - Bacias Hidrográficas urbanas de Manaus. Fonte: Laboratório de Potamologia Amazônica (LAPA), 2018.	23
Figura 6- Limites da bacia do Educandos. Fonte: Laboratório de Geoprocessamento-CPRM, 2017.	25
Figura 7- Demografia do Município de Manaus (1910-2016). Fonte: IBGE, 2017.....	28
Figura 8- Mapa dos Pontos de coleta. Fonte: Laboratório de Geoprocessamento-CPRM, 2017.....	36
Figura 9- Resultados de condutividade elétrica para as estações chuvosa e seca	46
Figura 10-Resultados de pH para as estações chuvosa e seca	48
Figura 11-Resultados de temperatura para as estações chuvosa e seca.....	49
Figura 12- Resultados de turbidez para as estações chuvosa e seca.....	49
Figura 13-Resultados de sólidos suspensos totais para as estações chuvosa e seca	50
Figura 14-Resultados de bicarbonato para as estações chuvosa e seca.....	51
Figura 15- Resultados de sulfato para as estações chuvosa e seca	52
Figura 16-Resultados de cloreto para as estações chuvosa e seca	53
Figura 17- Resultados de nitrato para as estações chuvosa e seca	54
Figura 18-Resultados de fluoreto para as estações chuvosa e seca.....	55
Figura 19- Resultados de nitrito para as estações chuvosa e seca	56
Figura 20- Resultados de fosfato para as estações chuvosa e seca	56
Figura 21- Resultados de brometo para as estações chuvosa e seca	57
Figura 22- Resultados de níquel em águas para as estações chuvosa e seca	58
Figura 23-Resultados de níquel em sólidos suspensos para as estações chuvosa e seca	58
Figura 24-Resultados de chumbo em sólidos suspensos para as estações chuvosa e seca	59
Figura 25-Resultados de cromo em sólidos suspensos para as estações chuvosa e seca	60
Figura 26-Resultados de cobre em sólidos suspenso para as estações chuvosa e seca ...	61

Figura 27- Resultados de ferro em águas para as estações chuvosa e seca	62
Figura 28-Resultados de ferro em sólidos suspensos para as estações chuvosa e seca ...	63
Figura 29- Resultados de alumínio em águas para as estações chuvosa e seca.....	64
Figura 30-Resultados de alumínio em sólidos suspensos para as estações chuvosa e seca	64
Figura 31- Resultados de zinco em águas para as estações chuvosa e seca	65
Figura 32-Resultados de zinco em sólidos suspensos para as estações chuvosa e seca..	66
Figura 33-Resultados de vanádio em sólidos suspensos para as estações chuvosa e seca	67
Figura 34 - Biplot (Scores x Loadings) na Estação Chuvosa de PC1xPC2 (a), PC1xPC3 (b) e PC1xPC4 (c) e na Estação Seca de PC1xPC2 (b), PC1xPC3 (d) e PC1xPC4 (f).....	76
Figura 35- HCA por ponto de coleta para estação Chuvosa (a) e Seca (b) e por variáveis para a Estação Chuvosa (c) e Seca (d).....	80
Figura 36- Registro Fotográfico dos Pontos de Coleta: N1- Estação Seca (a), N2 – Estação Chuvosa(b), N3 – Estação Chuvosa(c), IQ1 – Estação Seca (d), IQ2 – Estação Chuvosa (e) e IQ3 – Estação Chuvosa (f).....	96
Figura 37- Registro Fotográfico dos Pontos de Coleta: IQ4- Estação Seca (a) e Chuvosa(b), IQ5 – Estação Seca (c) e Chuvosa (e) e IQ6 – Estação Seca (d) e Chuvosa (f)	97
Figura 38- Registro Fotográfico dos Pontos de Coleta: IC1- Estação Seca (a), IM1 - Estação Seca (b) e Chuvosa(c), NM1 – Estação Seca (d), NM2 – Estação Chuvosa (e), NM3 – Estação Chuvosa (f), NJ1 Estação Chuvosa(g), NJ2 – Estação Chuvosa(h) e NJ3 – Estação Chuvosa (i).....	98
Figura 39- Curvas de calibração do ICS-5000 na Estação Chuvosa para Cloreto(a), Sulfato (b) e Nitrato (c) baixos, Fluoreto (d), Brometo (e), Fosfato (f), Nitrito (g) e Cloreto (h), Sulfato (i) e Nitrato (j) altos.	99
Figura 40- Curvas de calibração do ICS-5000 na Estação Seca para Cloreto(a), Sulfato (b) e Nitrato (c) baixos, Fluoreto (d), Brometo (e), Fosfato (f), Nitrito (g) e Cloreto (h), Sulfato (i) e Nitrato (j) altos	100
Figura 41-Curvas de calibração do ICP para ambas estações em águas e sólidos suspensos dos para Níquel (a), Chumbo (b), Cromo (c), Cobre (d), Ferro baixo (e) e alto (f), Alumínio baixo (g) e alto (h), Zinco(i) e Vanádio(j). Curva de mercúrio(DMA-80) para a estação seca (k).....	101
Figura 42 Autovalores x Componentes da estação Seca.....	103
Figura 43- Autovalores x Componentes da estação chuvosa	103

Figura 44- PCA e HCA da Estação Chuvosa para Físico-Química (a e b), ânions cromatografia (c e d) e metais suspensos e em águas (e e f)	104
Figura 45-PCA e HCA da Estação Seca para Físico-Química (a e b), ânions cromatografia (c e d) e metais suspensos e em águas (e e f).....	105
Figura 46- Equipamentos utilizados: ICP-OES Optima 8000 (a), Sistema de Filtração SM 16829 (b), Condutivímetro Ysi 30 (c) , Cromatógrafo Iônico ICS-5000 (d) , Titrino 848 Plus (e) , Microondas XP 1500 Plus (f), DMA-80 (g), pHmetro Oryon 3 Star (h) e Turbidímetro HACH 2100 Q (i).....	106

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Valores máximos de referência da resolução do CONAMA 357/2005	33
Tabela 2- Limites recomendados para sólidos suspensos totais (NOAA, 1999)	33
Tabela 3- Descrição dos pontos de coleta e suas posições georreferenciadas.	35
Tabela 4- Avaliação da normalidade da distribuição dos parâmetros analisados	44
Tabela 5-Comparativo entre médias no rio Negro das Montantes e Jusantes da foz do Igarapé do Quarenta	68
Tabela 6-Comparativo entre médias para cada estação e efeitos da sazonalidade ..	70
Tabela 7- Matriz de Correlação de Spearman para parâmetros de águas e sólidos suspensos a $p < 0,001$ e $p < 0,05$ para a Estação Chuvosa	72
Tabela 8-Matriz de Correlação de Spearman para parâmetros de águas e sólidos suspensos a $p < 0,001$ e $p < 0,05$ para a Estação de Estiagem	73
Tabela 9 – Resultados de média e desvio padrão para os parâmetros físico-químicos para os períodos chuvoso (Abril) e Seco (Setembro).....	91
Tabela 10 - Resultados de média e desvio-padrão dos ânions em águas por Cromatografia Líquida para os períodos Chuvoso (Abril) e Seco (Setembro)	92
Tabela 11 - Resultados de média e desvio-padrão dos metais em águas, em mg/L, para os períodos Chuvoso (Abril) e Seco (Setembro)	93
Tabela 12 - Resultado de média e desvio-padrão para metais em sólidos suspensos, em mg/Kg, para os períodos Chuvoso (Abril) e Seco (Setembro)	94
Tabela 13- Lista de Equipamentos utilizados, limites de quantificação e comparativo com a Resolução 357 do CONAMA	95
Tabela 14-Coefficientes de Scores	102
Tabela 15- Coeficientes de Loadings	102
Tabela 16 - Número de Componentes Principais, Variância e Variância Acumulada	103

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANA-Agência Nacional das águas

BID- Banco Interamericano de Desenvolvimento

CLAE – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

C.E. – Condutividade Elétrica

CETESB- Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental de São Paulo

CONAMA- Conselho Nacional de Meio Ambiente

CPRM- Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais (Serviço Geológico do Brasil)

DMA80- *Direct Mercury Analyzer* (Analisador de Mercúrio)

FAAS-*Flame Atomic absorption spectroscopy*

GEHITE - Gerência de Hidrologia e Gestão Territorial

IBGE-Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

IC1 – Igarapé do Cachoeirinha 1 (ponto de coleta)

ICP-OES- *Optical Emission Spectrometer* (Espectrômetro de Emissão Ótica)

Ig. – Igarapé (Curso d'água amazônico de primeira, segunda ou terceira ordem)

Ig.40- Igarapé do Quarenta

IM1 – Igarapé Mestre Chico 1 (ponto de coleta)

IQ1, IQ2, IQ3, IQ4, IQ5 ou IQ6 – Igarapé do Quarenta 1, 2, 3, 4, 5 ou 6 (pontos de coleta)

LAMIN- Laboratório de Análises Minerais

LQ- Limite de Quantificação

NJ1, NJ2 ou NJ3– Rio Negro Jusante 1, 2 ou 3 (pontos de coleta)

NM1, NM2 ou NM3 – Rio Negro Montante 1, 2 ou 3 (pontos de coleta)

N1, N2 ou N3 – Nascente 1, 2 ou 3 (pontos de coleta)

ND – Resultado não detectado

NIST- *National Institute of Standards Technology*

UNT- Unidade Nefelométrica de Turbidez

pH- Potencial Hidrogeniônico

PIB-Produto Interno Bruto

PIM- Pólo industrial de Manaus

PROSAMIN- Programa Social e Ambiental dos Igarapés de Manaus

SUREG-MA – Superintendência Regional de Manaus

UFAM- Universidade Federal do Amazonas

ZFM- Zona Franca de Manaus

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
2 OBJETIVOS	17
2.1 GERAL.....	17
2.2 ESPECÍFICOS	17
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	18
3.1. A BACIA AMAZÔNICA	18
3.2. MANAUS E SUAS ZONAS ADMINISTRATIVAS	19
3.2.1. <i>Clima e índices pluviométricos</i>	21
3.2.2. <i>Recursos Hídricos de Manaus</i>	23
3.2.3. <i>A bacia de Educandos e seus igarapés</i>	25
3.2.4. <i>Aspectos Históricos do crescimento urbano de Manaus</i>	27
3.2.5. <i>A ZFM e as problemas ambientais no Educandos</i>	28
3.2.6. <i>Estudos bibliográficos da bacia do Educandos</i>	29
3.3. NORMAS DE REFERÊNCIA	32
4 MATERIAIS E MÉTODOS	34
4.1. ÁREA DE ESTUDO	34
4.2. PREPARO E CONSERVAÇÃO DAS AMOSTRAS	37
4.3. MÉTODOS ANALÍTICOS PARA A ANÁLISE DE ÁGUA	38
4.3.1. <i>Parâmetros Físico-Químicos</i>	38
4.3.2. <i>Determinação de metais</i>	39
4.3.4. <i>Análise de Ânions</i>	39
4.3.3. <i>Determinação de Mercúrio</i>	40
4.4. MÉTODOS ANALÍTICOS PARA SÓLIDOS SUSPENSOS TOTAIS (SST).....	41
4.4.1. <i>Concentração de Sólidos Suspensos Totais (SST)</i>	41
4.4.2. <i>Extração dos metais suspensos</i>	41
5 RESULTADOS	43
5.1. TESTE DE NORMALIDADE - SHAPIRO WILK	43
5.2. ANÁLISE DOS RESULTADOS	45
5.2.1. <i>Parâmetros Físicos-Químicos</i>	45
5.2.2. <i>Ânions</i>	51
5.2.3. <i>Metais em águas e sólidos suspensos</i>	57
5.3. AVALIAÇÃO DOS EFEITOS DO IGARAPÉ AO RIO NEGRO	67

5.4. MENSURAÇÃO DOS EFEITOS DA SAZONALIDADE.....	69
5.5. ESTATÍSTICA MULTIVARIADA.....	71
5.5.1. <i>Matriz de Correlação</i>	71
5.5.2. <i>Análise de Componentes principais(PCA)</i>	75
5.5.3 <i>Análise de Agrupamento Hierárquico (HCA)</i>	79
6 CONCLUSÕES.....	83
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	85
8 APÊNDICES	91
APÊNDICE A- MÉDIA E DESVIO PADRÃO DOS RESULTADOS	91
APÊNDICE B- LIMITES DE QUANTIFICAÇÃO DOS PARÂMETROS.....	95
APÊNDICE C - REGISTRO FOTOGRÁFICO DOS PONTOS DE COLETA	96
APÊNDICE D - CURVAS DE CALIBRAÇÃO	99
APÊNDICE E- DADOS COMPLEMENTARES DA ESTATÍSTICA MULTIVARIADA.....	102
APÊNDICE F – PCA E HCA PARA OUTRAS FORMAS DE AGRUPAMENTO.....	104
APÊNDICE G – REGISTRO FOTOGRÁFICO DOS EQUIPAMENTOS.....	106

1- INTRODUÇÃO

Manaus detém o maior PIB municipal do Norte e é capital administrativa do Amazonas. Destaca-se, em seu retrospecto histórico, o ciclo da borracha e a implementação da Zona Franca de Manaus-ZFM (CALDAS, 2003; OLIVEIRA, 2010; MACIEL, 2016). A borracha permitiu transformações econômicas, culturais e arquitetônicas na região norte, iniciando-se ao final do século XIX, e proporcionando intensas imigrações originárias de todo o Brasil. Sua decadência fez com que os seringueiros, incapazes de retornarem ao seu território originário, intensificassem o povoamento da região da Bacia do Educandos e São Raimundo. A recessão econômica perdurou por meio século, encerrando-se com a instituição da ZFM em 1967, inferindo-lhe incentivos fiscais atípicos e garantindo atratividade para a implementação de um parque industrial regional (SANTOS, 2014; OLIVEIRA, 2010; FERREIRA, 2012; TORREZANI, 2016). Consequentemente, Manaus, gozando desse privilégio federal, retomou um contínuo período de amplo crescimento econômico (SILVA e SILVA, 1993; SILVA, 2010). Essa nova dinâmica financeira promoveu um surto demográfico, ampliando-se a pressão sobre o meio ambiente local, devido a expansão da região urbanizada do município e a elevação da densidade populacional (SILVA e SILVA, 1993; IBGE, 2016). Infelizmente, esse crescimento não acompanhou adequadas políticas ambientais. As obras de infraestrutura e saneamento foram aquém da demanda exigida pelo crescimento demográfico, iniciando-se um gradativo processo de degradação dos igarapés urbanos (GEOCIDADES, 2002; QUEIROZ, 2009).

Na área urbana de Manaus concentra-se quatro principais bacias hidrográficas: Tarumã, Puraquequara, Educandos e São Raimundo. A bacia do Educandos localiza-se majoritariamente na zona Sul. Nasce nos bairros do Zumbi, Armando Mendes e Coroadó, escoando às margens do pólo industrial de Manaus (PIM) e vertendo no rio Negro, no bairro Educandos (GEOCIDADES, 2002; MACIEL, 2016). Apenas as bacias do São Raimundo e Educandos localizam-se integralmente em perímetro urbano, com os mais elevados índices de contaminação (SANTOS, 2014; VIANA, 2018). Sua degradação limita atividades de recreação, geram odor fétido, causam mortandade de peixes e seres aquáticos e geram custos para a saúde pública. Além dos danos causados aos habitantes manauaras há a preocupação que esses igarapés gerem impactos ao rio Negro (LAGES, 2007;

PINTO *et al*, 2008; LOPES, 2010) e conseqüentemente o rio Amazonas, rio mais extenso e caudaloso do mundo, com enorme biodiversidade e de valor inestimável para a humanidade. Estudos a partir de 1990 se intensificaram na bacia do Educandos (BILIBIO *et al*, 2011) observando-se diversos teores superiores ao limites estabelecidos pela Resolução nº 357/2005 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (SILVA, 1996; SÁ, 2009; SILVA, 2010; BORGES e PINHEIRO, 2011; NORMANDO, 2014; VIANA, 2018). Nesses igarapés da bacia do Educandos verifica-se altos níveis de oxigênio consumido, amônia, condutividade, coliformes fecais, coliformes totais, nitratos e metais potencialmente tóxicos como níquel, cobre, cádmio, cromo, ferro, chumbo, cobalto, vanádio e alumínio (SILVA, 1996; SAMPAIO, 2000; DIAS, 2001; OLIVEIRA, 2002; SÁ, 2009; TORREZANI, 2016). De maneira geral os estudos concluem que os igarapés do Educandos estão altamente antropizados, com sua contaminação tendo contribuições relevantes tanto do despejo de esgotos sanitários e lixo, devido aos ineficientes serviços de coleta de lixo e tratamento de esgoto nos entornos da bacia, como também da emissão industrial, provinda principalmente do Pólo Industrial de Manaus (WAICHMAN, 1999; GEISSLER, 1999; QUEIROZ, 2009; BATISTA, 2012; NORMANDO, 2014; VIANA, 2018).

Em meados de 2000 obras de melhorias nessa bacia foram realizadas, implantando sistema de água e rede de drenagem, retirando sedimentos e reduzindo emissão de esgotos e industriais (GEOCIDADES, 2002; AZEVEDO, 2008; QUEIROZ, 2009). A esse contexto alinha-se esse trabalho, visando mensurar os atuais teores dos contaminantes na bacia do Educandos após tais obras, comparando-os com dados anteriores. Ampliará a compreensão sobre esta importante bacia, verificando-se os efeitos pontuais das contaminações dos esgotos domésticos com as de emissões industriais, quais variáveis são afetadas pela atividade antrópica na bacia do Educandos, as possíveis correlações entre variáveis físicas e químicas e efeitos dos dois períodos pluviométricos sazonais distintos, chuvoso e estiagem (PRANCE, 1985; CALDAS, 2016), nos parâmetros de qualidade da água dos igarapés. Será estudado também a orla Manaus, no rio Negro, observando-se o nível de degradação do rio nesse local e comparando-se pontas a montante com a jusante da foz da bacia do Educandos, visando verificar se é relevante os impactos causados pelas contaminação desses igarapés antropizados ao rio Negro.

2 - OBJETIVOS

2.1 Geral

-Avaliar efeitos da influência antrópica na drenagem do igarapé do Quarenta e orla de Manaus.

2.2 Específicos

-Mensurar os níveis e alterações de qualidade na bacia do Educandos a partir de parâmetros físico-químicos, ânions e cátions nas águas superficiais e metais em sólidos suspensos, confrontando-os com a legislação vigente e trabalhos anteriores.

-Verificar impactos pontuais às águas e sólidos suspensos da emissão doméstica com a industrial.

-Comparar níveis de poluentes presentes no igarapé do Quarenta com os do rio Negro, na orla de Manaus, a montante e a jusante da foz da bacia do Educandos.

-Observar influência das variações pluviométricas sazonais na qualidade da bacia do Educandos.

3 - FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1. A Bacia Amazônica

Maior bacia hidrográfica do mundo, com impactos sob toda dinâmica e clima da floresta amazônica. É responsável por uma biodiversidade de peixes e outros seres aquáticos de patrimônio inestimável para a humanidade.

Localiza-se entre as latitudes 5° N e 20°S, dispostas em quatro unidades geomorfoestruturais: cordilheira Andina, escudo da Guiana, escudo Brasileiro e planície Fluvial (MARINHO, 2014). Perfaz uma área drenagem de 6,1 milhões de km², demonstrada na Figura 1, contidas no Brasil (63%), Peru (17%), Bolívia (11%), Colômbia (5,8%), Equador (2,2%), Venezuela (0,7%) e Guiana (0,3%) (NETO, 2006). Corresponde por um quinto do escoamento mundial de água doce, desaguando nos oceanos 210.000 m³/s (INGOL, 2008) e deslocando 800 x 10⁶ ton/ano de sedimentos (FILIZOLA, 2011).

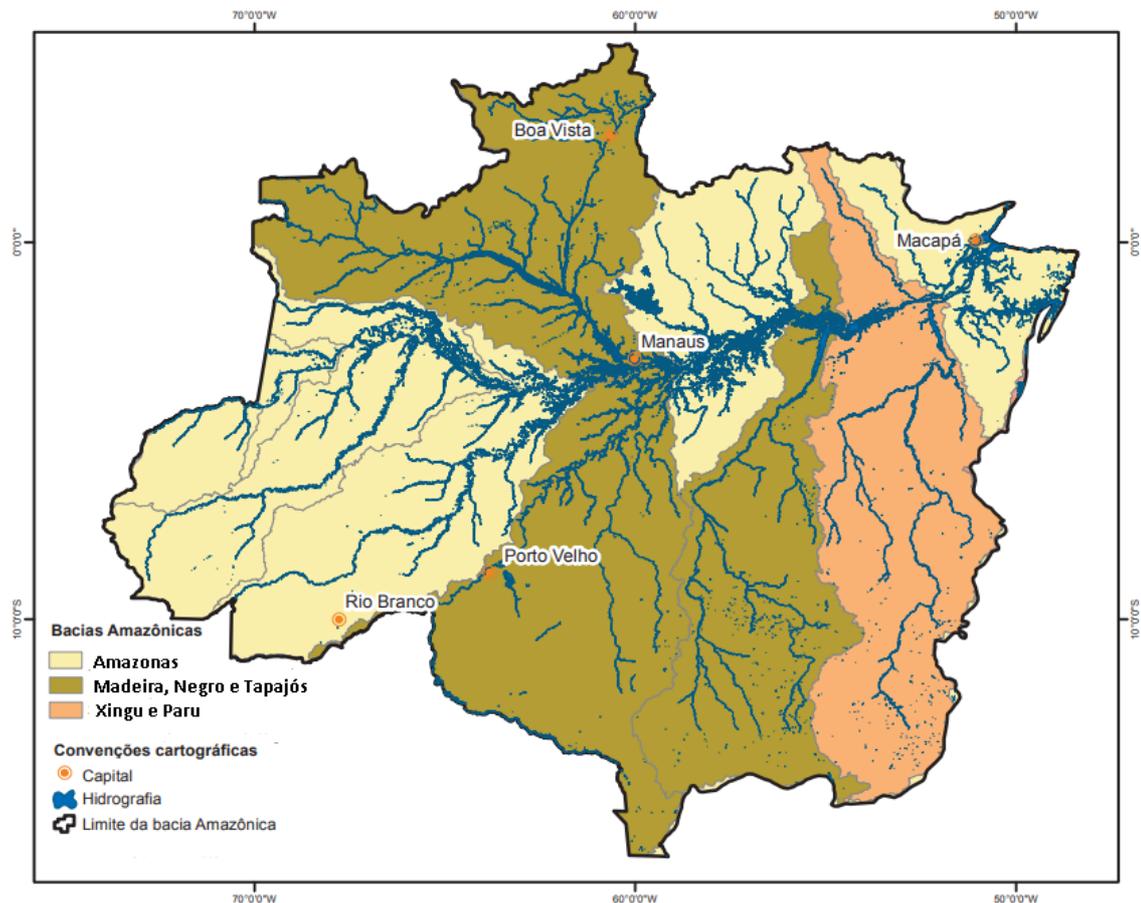


Figura 1 - Bacia Amazônica brasileira. Fonte: Laboratório de Geoprocessamento-CPRM, 2017

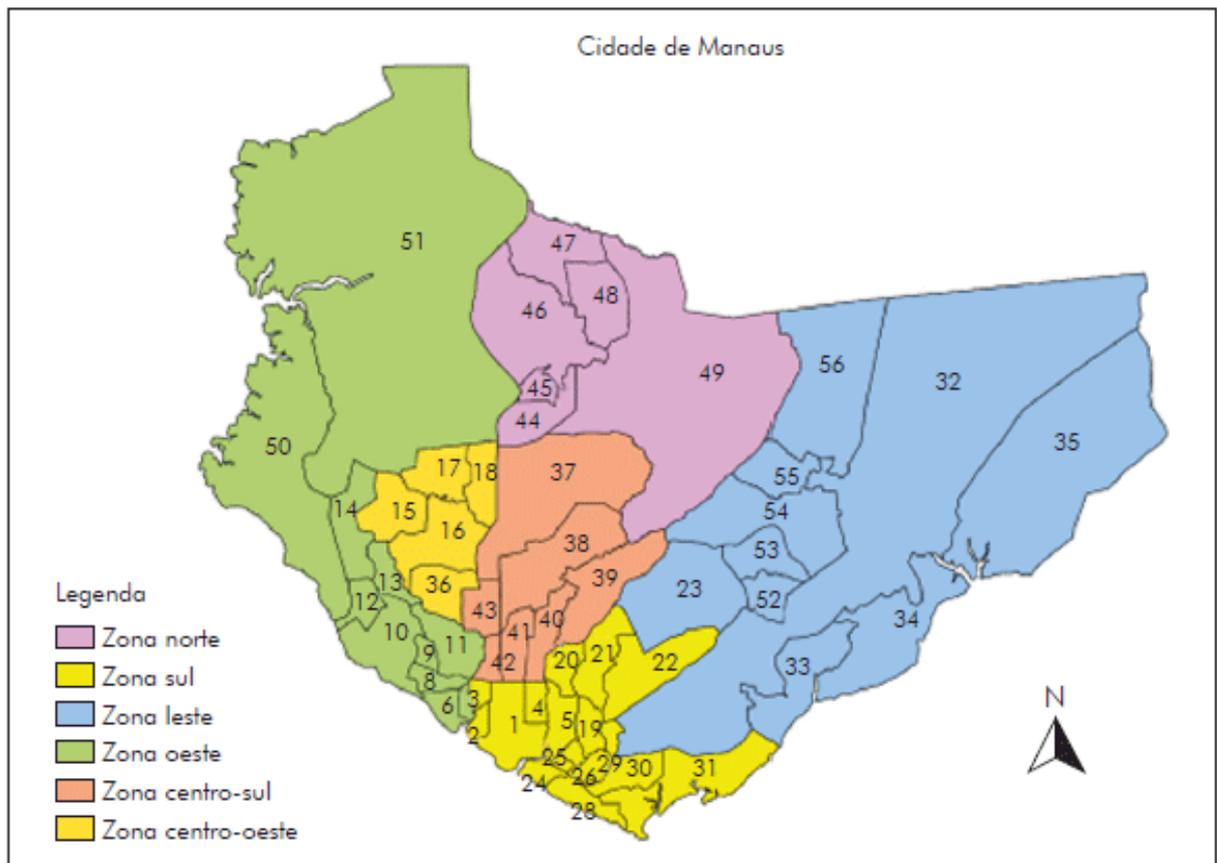
O rio Amazonas, homônimo a bacia, representa o principal curso. É o mais caudaloso e extenso, com aproximados 6.400 km. Nasce nos Andes peruanos, percorrendo o Brasil até desaguar no oceano Atlântico. Seus principais tributários são os rios Solimões, Negro, Madeira, Juruá, Purus, Xingu e Tapajós. O rio Solimões origina-se nos Andes, de coloração marrom claro e abundante em materiais particulados (MARINHO, 2014), escoando cerca de 450×10^6 ton/ano de sedimentos (FILIZOLA, 2011). O rio Negro origina-se na Colômbia, de pigmentação preta, pela dissolução de matéria orgânica em decomposição. Percorre relevos de baixa altitude e velocidade, conferindo-lhe baixa concentração de sólidos suspensos, deslocando apenas 8×10^6 ton/ano de sedimentos (FILIZOLA, 2011). É o rio de maior relevância à Manaus, representando sua limítrofe com Iranduba, ao sul (SANTOS, 2014).

3.2. Manaus e suas zonas Administrativas

Manaus é a capital do estado do Amazonas. Localiza-se no norte brasileiro, no centro geográfico da Amazônia, acerca da confluência do rio Negro com Solimões. Perfaz uma área territorial de 11.401 km², dos quais 377 km² correspondem a sua área urbana (SANTOS, 2014). Delimita-se pelas coordenadas S 2°57' a 3°10' e W 59°53' a 60° 07'. Seus os municípios limítrofes são: Presidente Figueiredo (norte), Rio Preto da Eva (leste), Itacoatiara (leste), Careiro da várzea (sul), Iranduba (sul) e Novo Airão (oeste) (RABELO, 2009; SANTOS, 2011; CPRM, 2012). Possui 2.094.391 habitantes, dos quais 99,5% no perímetro urbano (IBGE, 2016). Localiza-se sob a formação de Alter do Chão. Compõem-se pequenas e médias colinas, com uma altitude média de 21 m, raramente ultrapassando os 100m (CALDAS, 2016).

Consolida-se como o maior PIB municipal da região Norte, e sexto nacional, com um valor calculado de R\$ 67,5 bilhões (IBGE, 2016). Detém IDH de 0,737 (o maior do estado) e índice Gini de 0,72 (elevada concentração de renda) em 2010 (IBGE, 2016). Relata falhas na capilarização de serviços de abastecimento de água, energia, lixo e esgoto, agravados em bolsões de pobreza das Zonas Norte e Leste (MACIEL, 2016), dos quais, apenas 76 % dos domicílios apresentavam acesso à energia elétrica, 64 % de rede de esgoto e 68 % do abastecimento de água (GEOCIDADES, 2002). Subdivide-se

administrativamente em 63 bairros, inclusos dentro das 6 regiões: Norte , Sul, Oeste, Leste , Centro-Oeste e Centro-Sul (Figura 2).



1: Centro; 2: Nossa Senhora Aparecida; 3: Presidente Vargas; 4: Praça 14 de Janeiro; 5: Cachoeirinha; 6: São Raimundo; 7: Glória; 8: Santo Antônio; 9: Vila da Prata; 10: Compensa; 11: São Jorge; 12: Santo Agostinho; 13: Nova Esperança; 14: Lírio do Vale; 15: Planalto; 16: Alvorada; 17: Redenção; 18: Bairro da Paz; 19: Raiz; 20: São Francisco; 21: Petrópolis; 22: Japiim; 23: Coroado; 24: Educandos; 25: Santa Luzia; 26: Morro da Liberdade; 27: Betânia; 28: Colônia Oliveira Machado; 29: São Lázaro; 30: Crespo; 31: Vila Buriti; 32: Distrito Industrial; 33: Mauazinho; 34: Colônia Antônio Aleixo; 35: Puraquequara; 36: Dom Pedro I; 37: Flores; 38: Parque 10 de Novembro; 39: Aleixo; 40: Adrianópolis; 41: Nossa S. das Graças; 42: São Geraldo; 43: Chapada; 44: Colônia S. Antônio; 45: Novo Israel; 46: Colônia Terra Nova; 47: Santa Etelvina; 48: Monte das Oliveiras; 49: Cidade Nova; 50: Ponta Negra; 51: Tarumã; 52: Amando Mendes; 53: Zumbi dos Palmares; 54: São José Operário; 55: Tancredo Neves; 56: Jorge Teixeira.

Figura 2 –Zonas administrativas e bairros de Manaus em 2009. Fonte: Araújo et al, 2014

Essas regiões apresentam grandes distinções econômicas e demográficas entre si: a Zona Leste e Norte são as mais pobres e povoadas de Manaus, enquanto a Centro-oeste a mais rica (NASCIMENTO, 2006; MACIEL, 2016).

A demografia da zona Sul é fundamental para a qualidade da bacia do Educandos, integrando quase a totalidade de bairros sobre influência da bacia. Abriga 18 bairros e população superior a 300 mil habitantes: Centro, Educandos, Aparecida, Colônia Oliveira Machado, Morro da Liberdade, Santa Luzia, São Lázaro, Crespo, Betânia, Vila Buriti, São Francisco, Japiim e o Distrito Industrial I. As atividades comerciais concentram-se no Centro, Praça 14, Cachoeirinha, Educando e Japiim,

enquanto as industriais no Distrito Industrial, Educandos e Japiim (GEOCIDADES, 2002; QUEIROZ, 2009). É a zona administrativa com maior relevância histórica, trazendo diversos resquícios da “*Belle Époque*” (QUEIROZ, 2009). Seu povoamento ocorreu mais antecipadamente que nas outras regiões, sendo a zona mais povoada até 20 anos atrás, atualmente superado pelas zonas Norte e Leste.

3.2.1. Clima e índices pluviométricos

Manaus encontra-se na região central da planície Amazônica e possui clima Equatorial quente e úmido. É um clima tropical, com invernos pouco rigorosos, consequência das baixas altitudes (cerca de 20 m) e a proximidade da linha do Equador (CALDAS, 2016). A temperatura média anual é de 26,7 °C, com médias das máximas mensais superiores a 28 °C em todos os meses (GEOCIDADES, 2002; SANTOS, 2014). Nos meses de Junho e Agosto ocorre a “friagem”: penetração das frentes frias advindas do sul, perdurando poucos dias (MACIEL, 2016). A umidade média anual relativa é de 83%, um pouco maior na estação chuvosa (CALDAS, 2016). Apresenta uma pluviometria média elevada, de 2300 mm/ano (Figura 3), não distribuída uniformemente (ANA, 2017).

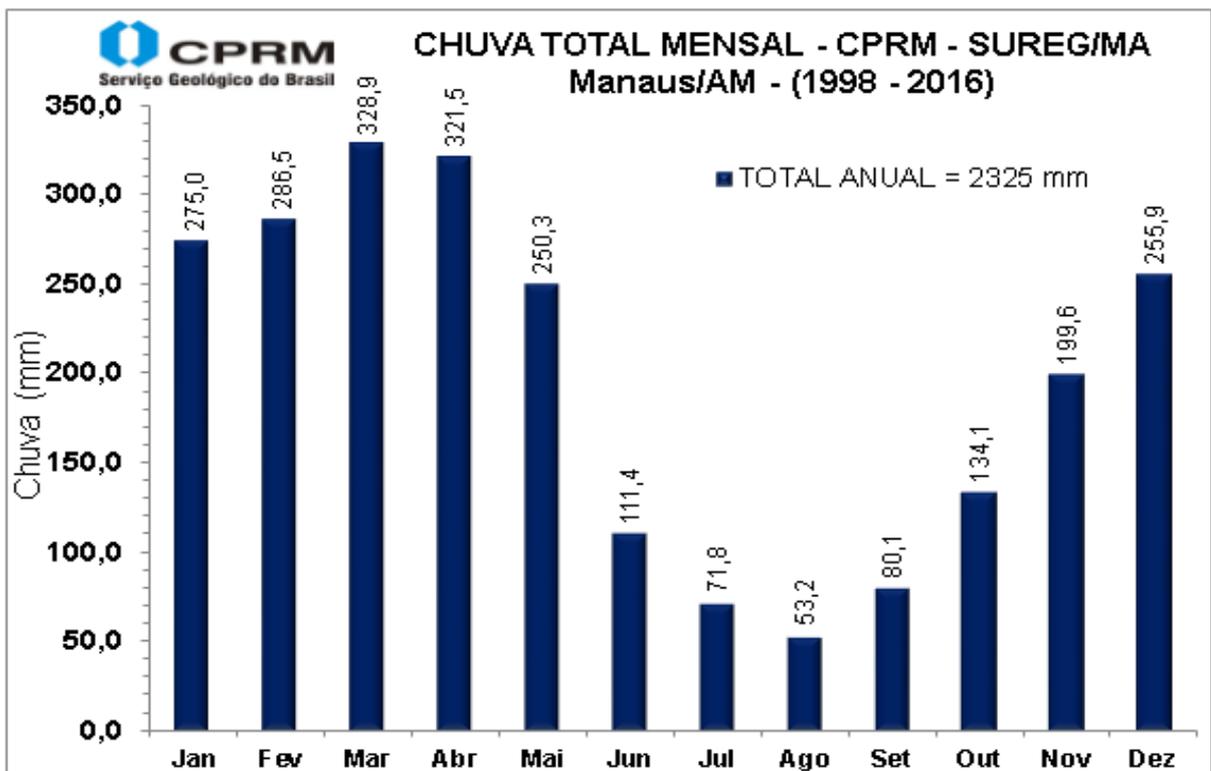


Figura 3 - Médias pluviométricas no município de Manaus entre 1998 e 2016. Fonte: ANA, 2017. Código: 0039005 – CPRM SUREG-MA

Possui dois períodos pluviométricos sazonais bem definidos (PRANCE, 1985; PINTO *et al*, 2008; MACIEL, 2016; CALDAS, 2016). A estação chuvosa compreende-se entre Novembro a Maio, também conhecido por “inverno amazônico”, por apresentar as temperaturas mais amenas. A “estiagem”, ocorre entre Junho a Outubro, o “verão amazônico”, pelas temperaturas mais elevadas, superando os 38 °C. Possui precipitações médias mensais inferiores a 150 mm (MACIEL, 2016).

Essa sazonalidade pluviométrica da região amazônica tem forte influência no regime hídrico. Silva (2010) classifica os ciclos hidrológicos anuais em quatro períodos: As enchentes, as cheias, as vazantes e as secas. A Figura 4 descreve a síntese de um monitoramento feito no período de 1902 a 2017, na região do porto de Manaus, obtido a partir de um cotograma instalado na estação fluviométrica (ANA, 2017).

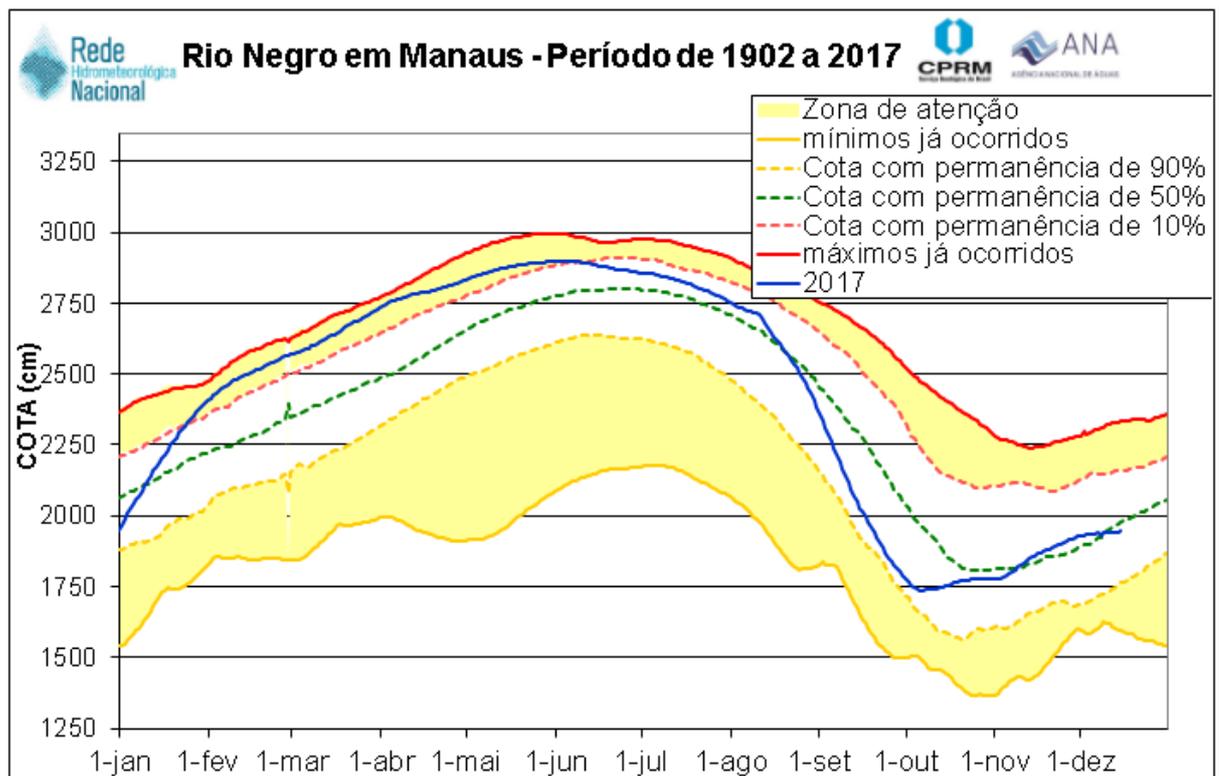


Figura 4- Histórico das cotas do rio Negro em Manaus no período de 1902 a 2017. Fonte: ANA, 2017. Código: 14990000 – Manaus rio Negro

O rio Negro costuma apresentar uma amplitude entre suas vazantes e cheias superior a nove metros. Sua cota nas proximidades de Manaus decorre da pluviometria regional, da cota do período anterior e a vazão do rio Solimões (CPRM, 2012). O rio Negro verte todas as bacias urbanas manauaras e influencia a qualidade e dinâmica de escoamento dos igarapés, ocasionando em corriqueiros

alagamentos pontuais nas bacias do São Raimundo e Educandos no período das cheias. Além disso essas variações dos níveis dos grandes rios na bacia amazônica influenciam diretamente aos habitantes do Norte, pela relevância que o meio fluvial exerce na logística local, a proximidades dos municípios ao percurso dos rios e a elevada amplitude hidrológica.

3.2.2. Recursos Hídricos de Manaus

No território de Manaus constitui-se uma vasta rede de igarapés (SILVA e SILVA, 1993), representado por bacias, sub-bacias e microbacias. Apresenta quatro grandes bacias (Figura 5): Tarumã-Açu e Puraquequara (inclusas parcialmente no território urbano de Manaus) e as bacias do São Raimundo e do Educandos (integralmente no espaço urbano) (RABELO, 2009; SANTOS, 2014). Essas duas últimas encontram-se em regiões de grande densidade populacional desde as suas nascentes até a sua foz, com os maiores níveis médios de contaminação por resíduos sanitários e lixo (PINTO *et al.*, 2008). O maior adensamento urbano ocorre nas zonas sul, leste e centro-oeste e são as que geram os maiores impactos ambientais nos corpos hídricos existentes (MACIEL, 2016).

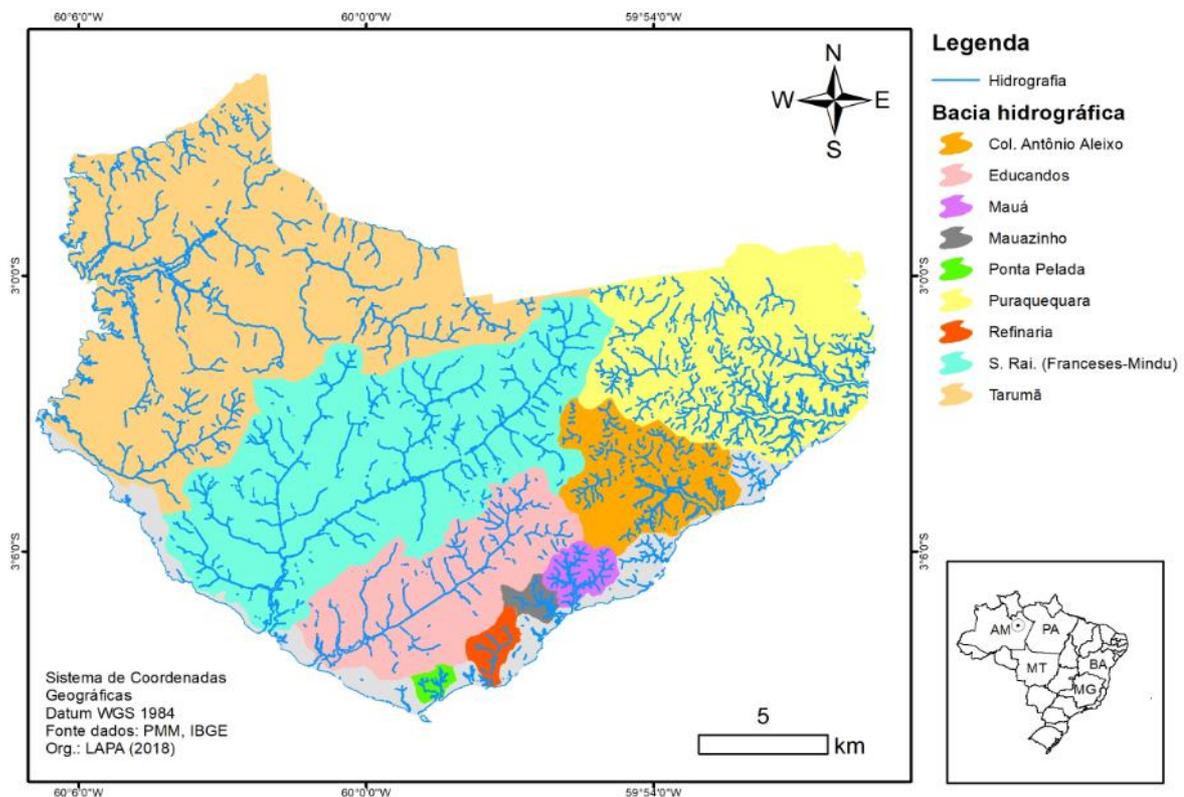


Figura 5 - Bacias Hidrográficas urbanas de Manaus. Fonte: Laboratório de Potamologia Amazônica (LAPA), 2018.

A bacia do Tarumã é localizada parcialmente na área urbana, nas zonas norte e oeste de Manaus, regiões menos densamente povoadas. Dentre seus principais tributários tem-se os igarapés do Gigante, Acará, Barra Branco, Tabatinga e Tarumã. Tem sido foco de recentes estudos, devido ao grande crescimento econômico e populacional da zona Norte e a localização do aterro sanitário, ampliando a pressão antrópica sobre a bacia da região (GEOCIDADES, 2002). Muitas de suas nascentes apresentam-se livres de contaminação antrópica, enquanto os igarapés da Bolívia e Matrinxã possuem altos índices de contaminação há mais de duas décadas (SILVA *et al.*, 1999).

A bacia do Puraquequara situa-se no limite leste do município, na margem esquerda do rio Amazonas, próximo confluência dos rios Negro e Solimões (SANTOS, 2014). Seu principal tributário é um igarapé homônimo à bacia: Puraquequara. A maioria do seu território localiza-se na área de expansão urbana da cidade. Expressa gradativo aumento de contaminações antrópicas, tais como resíduos orgânicos e metais pesados, decorrente crescimento populacional e territorial da área urbanizada da Zona Leste de Manaus. Apresenta um heterogêneo nível de poluição, possuindo regiões com altos índices de contaminação em contraposição a outros praticamente isentos de poluição humana (GEOCIDADES, 2002). Sua contaminação decorre principalmente de despejos de esgotos sanitários, lixos e de atividades agrícolas, como o escoamento de pesticidas e fertilizantes.

A bacia do São Raimundo tem como principais constituintes os igarapés do Bindá, Franceses e Mindu. Suas principais nascentes localizam-se na zona Norte da cidade, como o bairro Jorge Teixeira e na reserva Ducke. Deságua no rio Negro, no bairro São Raimundo. É uma bacia de grande extensão, com influência sob as regiões Leste, Norte, Centro-sul, Centro-oeste e Sul de Manaus (MARQUES *et al.*, 2008). Diversos projetos foram feitos no âmbito do PROSAMIN com o intuito de retirar as moradias precárias dos entornos dos seus igarapés, bem como canalizar e realizar obras de saneamento no local (SANTOS, 2014).

A bacia do Educandos localiza-se principalmente na região Sul de Manaus e, por ser o enfoque do trabalho, será descrito com maior detalhamento.

3.2.3. A bacia de Educandos e seus igarapés

Suas nascentes localizam-se na Reserva Sauim, no Campus da UFAM e nos bairros Zumbi, Armando Mendes e Conjunto Aquaricoara. Convergem para o igarapé do Quarenta, em uma direção N-NE, desaguando no rio Negro (SILVA, 2010; FERREIRA, 2012; MACIEL, 2016). Estende-se por aproximadamente de 40 km², com um perímetro superior a 40 km, cerca de 10,2 % da área total urbana.

Localiza-se no perímetro urbano de Manaus, delimitado pelas latitudes 3°4'00"S a 3°9'00"S e longitudes 60°1'30"W a 59°55'30"W. Percorre áreas densamente povoadas, abrangendo o Centro da Cidade, 80% do Distrito Industrial e 15 bairros, sendo eles: Praça 14, Cachoeirinha, São Francisco, Petrópolis, Raiz, Japiim, Coroado, Educandos, Colônia Oliveira Machado, Santa Luzia, Morro da Liberdade, São Lazaro, Betânia, Crespo e Armando Mendes (RABELO, 2009). Esses bairros, conjuntamente, representam cerca de 25 % da população de Manaus, sendo de grande relevância para o município (VILAÇA, 2012). A bacia do Educandos (Figura 6) compõem-se por 48,5 km de igarapés.

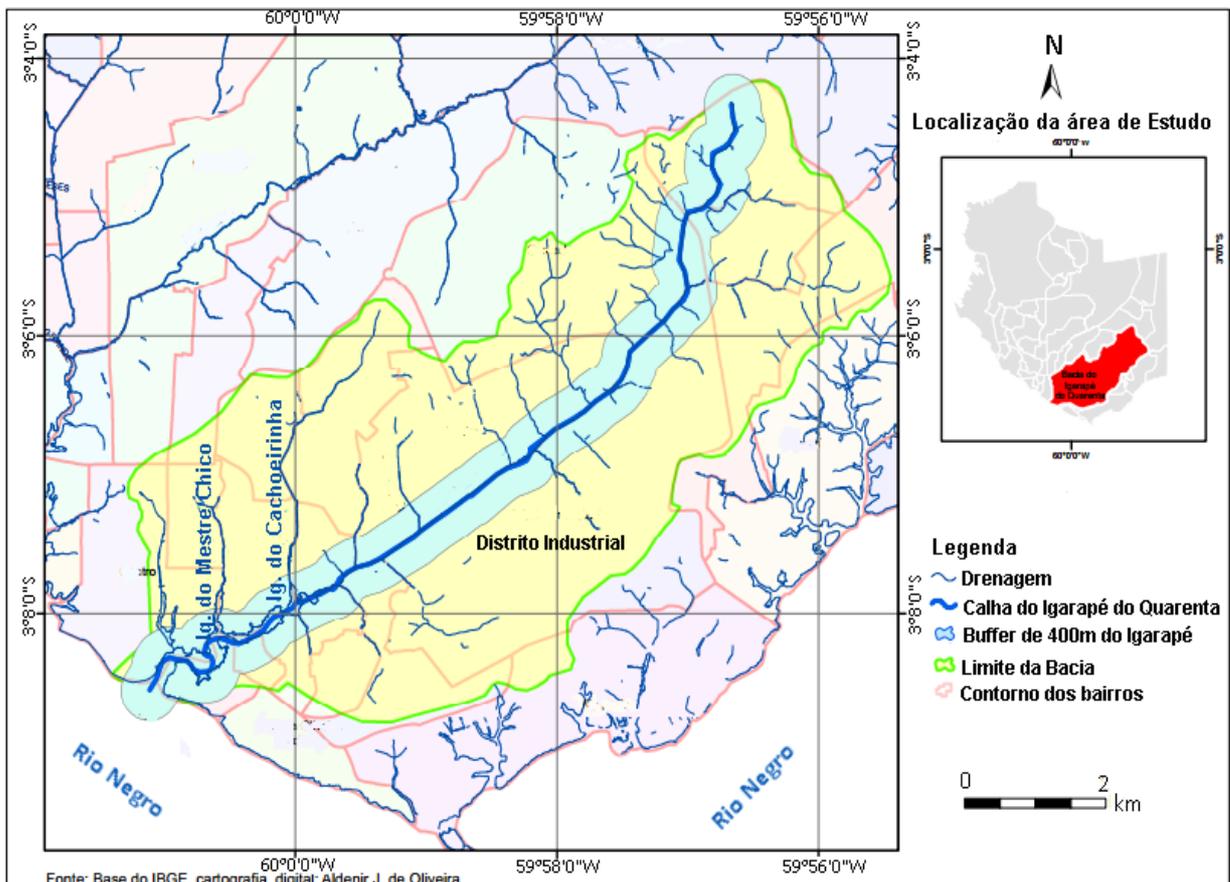


Figura 6- Limites da bacia do Educandos. Fonte: Laboratório de Geoprocessamento- CPRM, 2017.

Na bacia do Educandos há 33 igarapés: Manaus, Bittencourt, Mestre Chico, Cajual, Liberdade, Cachoeirinha, Betânia, Raiz, Vovó, freira, Japiim, Buriti, Semp, 31 de Março, Javari, Campus II, Ibiurana, Campus I, Ipê, Copiúba, Nava República, Porco, Chaminé, Sharp, Acariquara, Zumbi 1 e Zumbi 2 (MACIEL, 2016). Destes, destacam-se a esse trabalho os igarapés do Quarenta, da Cachoeirinha e do Mestre Chico.

O igarapé do Quarenta é o principal da bacia do Educandos. Nasce principalmente no bairro Armando Mendes e na Reserva Sauim Castanheira. Grande parte de suas nascentes estão degradadas, exceto as localizadas em áreas protegidas ambientalmente (APA), como no campus da UFAM. Conflui, no bairro do Educandos, n rio Negro (FERREIRA, 2012). Percorre áreas densamente povoadas, como os bairros do Japiim, Betânia, Raiz e Educandos. Localiza-se em seu entorno bolsões de pobreza, que contam com serviços insuficientes de coleta de lixo e tratamento de esgoto (MACIEL, 2016). Percorre ao lado do Distrito Industrial os quais o contamina com resíduos químicos com altos teores de chumbo, cobre, níquel, cromo e vanádio (GEOCIDADES, 2002; OLIVEIRA, 2002).

O igarapé do Mestre Chico apresenta configuração alongada, estendendo-se por 2,5 km e área de contribuição de 125 hectares. Nasce no bairro do Adrianópolis, cruza importantes vias da região central, e desagua no Igarapé do Quarenta, no bairro do Educandos. Apresenta-se em um avançado estágio de degradação ambiental, encontrando-se por toda sua distribuição emissões de esgoto e lixo. Agrupa adensamentos de palafitas, com população de baixa renda, carentes de serviços de saneamento e coleta de lixo (RABELO, 2009; VILAÇA, 2012).

O Igarapé da Cachoeirinha está na zona sul de Manaus. Nasce no Petrópolis, cruzando os bairros cruzando os bairros da Cachoeirinha, Raiz e São Francisco e desaguando no Quarenta. Distribui-se paralelamente ao Mestre Chico e perpendicular ao igarapé do Quarenta. Sofre com inundações em diversos de seus trechos nos períodos entre Janeiro a Junho. Apresenta elevada contaminação por contaminação doméstica, com emissões por todo seu percurso. Conjuntamente aos igarapés Quarenta, Bittencourt e Mestre Chico, foi foco de obras de revitalização pelo PROSAMIN (GEOCIDADES, 2002).

3.2.4. Aspectos Históricos do crescimento urbano de Manaus

A colonização de Manaus iniciou-se em 1669, com a fortaleza da Barra de São José do rio Negro, motivada por Portugal pela sua localização geopolítica e econômica, próximo a confluência dos rios, facilitando a logística de tropas e alimentos (AZEVEDO, 2008). Formou-se um pequeno povoado, com 200 famílias, majoritariamente indígenas (CALDAS, 2016). Em 1848 elevou-se ao status de cidade, a “Cidade da Barra do rio Negro”, e em 1886 passou a ser designado por “Cidade de Manaós”, uma homenagem aos índios locais (NASCIMENTO, 2006; ARAÚJO, 2011 apud TOCANTINS, 2000).

Em 1850, com a descoberta de seringais na região, iniciou-se o ciclo da borracha, promovendo profundas modificações políticas e sociais em Manaus. A exploração da borracha dinamizou a economia e povoamento da região. Receptou mão-de-obra de todo o Brasil, principalmente paraenses, amazonenses e maranhenses e cearenses. Uma expansão demográfica iniciou-se, quadruplicando sua população em duas décadas. Ao final do período áureo da borracha, em 1910, Manaus contabilizava 80.000 habitantes (ARAÚJO, 2011; CALDAS, 2016).

A prosperidade da “*belle époque*” trouxe grandes modificações culturais e sociais para Manaus. Projetou-se grandes obras para modernização e embelezamento da cidade, como a implementação do *boulevard*, a pavimentação das suas ruas, implementação de bondes elétricos (1894), rede de iluminação pública (1895) e rede de esgoto (1896), o teatro Amazonas, o porto flutuante, o palácio de Justiça e o prédio da alfândega (ARAÚJO, 2011). Sua modernidade e beleza rendeu-lhe alcunhas como “Paris dos Trópicos”, “Cidade da Borracha”, “Cidade Sorriso” (SANTOS, 2014). Tais obras, entretanto, apenas mascaravam a desigualdade social, com grandes bolsões de pobreza em Manaus (NASCIMENTO, 2006).

A derrocada da borracha iniciou-se em 1910, com a competitividade com um novo mercado fornecedor mundial. Os impactos econômicos e sociais ao Município foram devastadores. Os seringueiros desabitaram os seringais e transferiram-se perímetro urbano de Manaus, iniciando o povoamento, com precárias moradias, nos entornos dos igarapés do Educandos e da orla do centro da cidade (PINHEIRO, 2011; SILVA, 2010; ARAÚJO, 2011). Esse período de estagnação econômica e populacional perdurou por meio século (MACIEL, 2016). Em 1967, o governo militar

estabeleceu a implantação da Zona Franca de Manaus (ZFM), como estratégia geopolítica de integração nacional.

3.2.5. A ZFM e as problemas ambientais no Educandos

A ZFM promoveu um impulso no Produto Interno Bruto regional, com enfoque aos setores industriais e de serviços, formando um diversificado parque industrial. Atribuía isenções tributárias específicas para a região, possibilitando sua competitividade econômica (FERREIRA, 2012). Permitiu a formação de um parque industrial regional, gerando empregos diretos e indiretos e garantindo arrecadação de impostos para o governo do Estado do Amazonas. Responde, atualmente, por cerca de 600 indústrias e 100.000 empregos diretos, destacando-se nos segmentos de duas rodas, eletroeletrônicos, bens de informática, termoplástico, químico, metalúrgico e mecânicos.

Por consequência dessa demanda trabalhista, impulsionou-se o fluxo migratório, de todo o Brasil, gerando num grande crescimento demográfico. Expandiu-se território urbano, principalmente das Zonas Norte e Leste, atualmente as mais populosas de Manaus (NASCIMENTO, 2006). O município passou dos 200 mil em 1960 para mais de um milhão em 1990 (Figura 7).

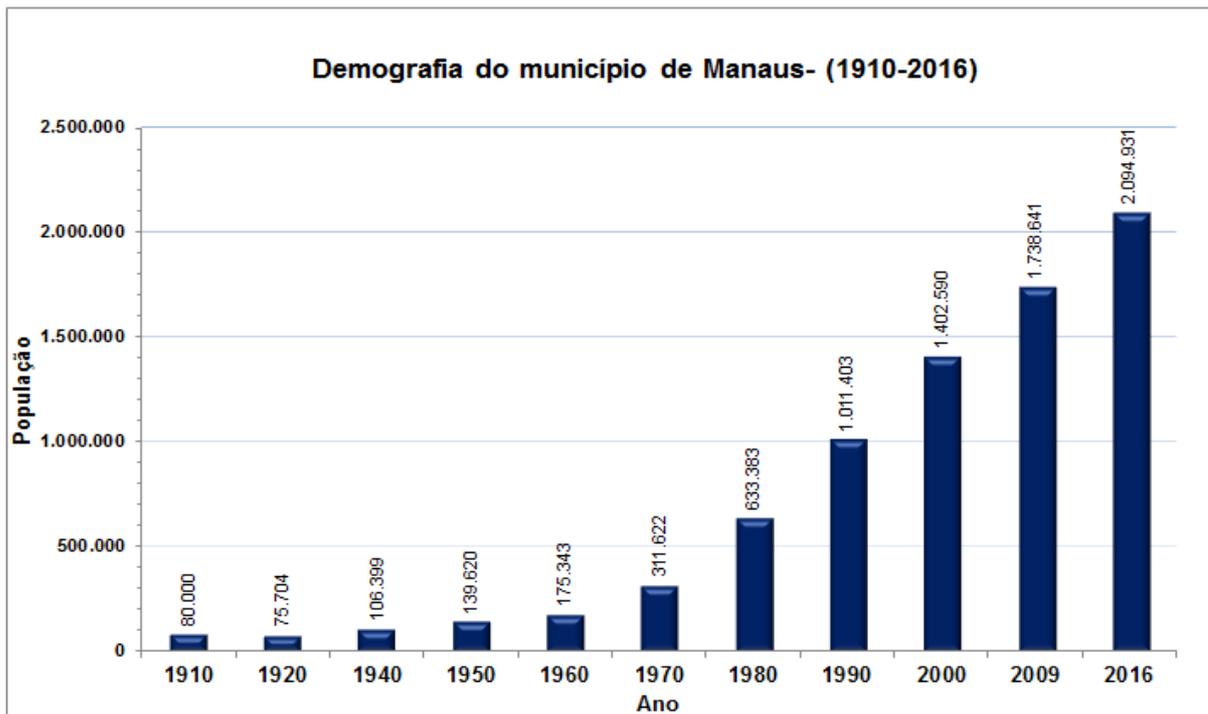


Figura 7- Demografia do Município de Manaus (1910-2016). Fonte: IBGE, 2017

Esse crescimento populacional, entretanto, não esteve a par de medidas adequadas de habitação, malha viária urbana, saneamento básico, lazer, segurança, hospitais, abastecimento de água, coleta de lixo, transporte e habitação (PINHEIRO, 2011).

Em meados de 2000, todos os principais igarapés urbanos de Manaus estavam degradadas. Cerca de 300 mil habitantes nos entornos dos Igarapés, e sua paisagem natural fora substituída por imenso aglomerado de palafitas. Os esgotos domésticos e resíduos industriais do PIM eram lançados nos igarapés, modificando suas características físico-químicas e microbiológicas, com forte odor. Devido ao ineficiente sistema de coleta de resíduos sólidos e de medidas de conscientização da população (GEOCIDADES, 2002; VILAÇA, 2012; MACIEL, 2016), os lixos domésticos eram lançados diretamente nos corpos d'água, agravando problemas de inundações e formando acúmulos de lixo principalmente de garrafas PETs e sacolas plásticas, matéria orgânica, latas e garrafas de vidro e eletrodomésticos (VILAÇA, 2012; QUEIROZ, 2009).

Diante dessa problemática iniciou-se obras do Programa Social e Ambiental dos Igarapés de Manaus (PROSAMIN). Visavam melhoria urbanística, da qualidade de vida dos moradores da região e a geração de renda. Revitalizaram parcialmente as bacias do Educandos e São Raimundo, que contém os igarapés mais impactados (BATISTA, 2012). Focalizou-se principalmente em intervenções nos igarapés Mestre Chico, Bittencourt, Quarenta e Cachoeirinha. Atualmente, mesmo após as obras, tais Igarapés ainda apresentam índices de metais superiores a legislação (CONAMA, 2005; SILVA, 2010).

3.2.6. Estudos bibliográficos da bacia do Educandos

A partir da década de 80, diversos trabalhos ambientais foram publicados sobre a qualidade das águas e sedimentos na região do PIM (BILIBIO et al, 2011). Permitem entender melhor sobre os níveis de contaminação da bacia, os parâmetros físicos e químicos mais alterados pela atividade antrópica, o efeito da sazonalidade na qualidade dos igarapés e seus possíveis impactos ao rio Negro.

Silva (1996) avaliou alguns parâmetros físico-químicos (pH, temperatura, Condutividade, Oxigênio, DQO) e ânions (SO_4^{2-} , Cl^- , HCO_3^-) em águas e metais em sedimentos (Fe, Mn, Cr, Cu, Co, Ni, Cd e Zn) do Igarapé do Quarenta e São

Raimundo. Todos os parâmetros físico-químicos e ânions alteraram-se nos igarapés. Os metais Fe e Mn não apresentaram enriquecimento na área industrial. Há intensa degradação dos igarapés por esgotos domésticos e industriais.

Geissler (1999) estudou a influência dos metais As, Cd, Cr, Ni, Pb, Sr, V, Zn, Al, Ca, Fe, P nas águas e sedimentos de fundo do igarapé do Quarenta. Observou alterações no pH e temperatura, bem como altas concentrações de Cd, Cr, Ni, Pb, Sr, V, Zn e Hg nos sedimentos de fundo. Sugerem que a emissão de esgoto industrial e doméstico para o Igarapé do Quarenta é, provavelmente, a principal causa de sua poluição.

Waichman (1999) estudou as variações de sulfobactérias em dois igarapés de Manaus e sua relação com a qualidade da água e dos sedimentos. Verificou alterações nos parâmetros físicos, ânions e metais no curso do Ig.40, revelando dados mais elevados nos igarapés de pH, C.E., turbidez, cloretos e sulfato.

Sampaio (2000) mensurou pH, temperatura e metais (Zn, Cu, Mn, Fe, Cd e Pb) em águas e sedimentos no Distrito Industrial de Manaus, objetivando avaliar a alteração dos parâmetros físicos e químicos em relação a atividade antrópica. Pb e Cd em águas não foram detectados, enquanto Cu, Fe, Cu e Mn apresentaram altas concentrações em todo o igarapé. Há enriquecimento de alguns metais potencialmente tóxicos nos sedimentos pela atividade industrial.

Dias (2001) estudou metais em três igarapés no pólo industrial de Manaus. Evidenciou altas concentrações de metais potencialmente tóxicos (Zn, Ni, Cu, Mn, Fe, Pb e Cr) em águas acima dos estabelecidos pela resolução 20/86 do CONAMA em diversos pontos. Evidenciou também alterações de pH e temperaturas mais elevadas nos locais de despejos industriais.

Oliveira (2002) observou a distribuição dos metais potencialmente tóxicos em sedimentos pela bacia do Educandos. Evidenciou que a atividade industrial é relevante para os índices de MPT, que a sazonalidade alterou a fração geoquímica dos sedimentos e mensurou a seguinte ordem de concentração de metais nos sedimentos: Fe > Cr > Zn > Cu > Pb > Ni.

Lages (2007) observou os efeitos da atividade antrópica ao rio Negro, na orla de Manaus, distribuídos principalmente próximos à desembocadura dos igarapés do Quarenta e São Raimundo. No período chuvoso os igarapés apresentaram teores

mais reduzidos dos contaminantes. Percebeu-se pouco impacto que o igarapé do Educandos exerce na qualidade do rio Negro.

Pinto *et al.* (2008) estudou as águas no rio Negro, na orla de Manaus. Na estação seca observou-se teores mais elevados de contaminantes. O Ig.40 alterou o pH, C.E., HCO_3^- , nitrito e metais do rio Negro na foz do igarapés, contudo não modificou significativamente o rio Negro a jusante da foz, na orla do amarelinho.

Silva (2010) estudou parâmetros físicos-químicos e bacteriológicos em 25 pontos distribuídos pela bacia do Educandos em dois períodos sazonais distintos. Verificou resultados superiores no período da Seca. Os pHs observados no trabalho são superiores ao de décadas passadas. Os metais potencialmente tóxicos Cu, Pb, Cd, Cr, Co e Ni apresentaram forte correlação entre si e demonstraram que o PIM é a principal fonte de MPT na bacia do Educandos. Ni, Co, Cu e Cd em toda a bacia do Educandos encontraram-se acima dos limites da legislação do CONAMA. Seus dados indicam clara distinção da condutividade entre o período chuvoso e de estiagem após a ponte do PAC, próximo ao rio Negro.

Lopes (2010) estudou metais sedimentos e HPA na orla de Manaus. Verificou que houve um aumento de concentração de Cr, Cu, Pb, Ni, Zn e Cd nos sedimentos na foz do Igarapé do Quarenta. Al e Fe não se alteraram pela atividade industrial, contudo apresentaram ordem de grandeza muito superior aos demais.

Normando (2014) concentrou seu trabalho apenas no igarapé do Mestre Chico, visando avaliar o índice de qualidade das águas (IQA) do curso d'água após as obras do PROSAMIN. Observou baixos teores de oxigênio em águas e altas concentrações de coliformes termotolerantes, demanda bioquímica de oxigênio, fósforo total, nitrogênio amoniacal. Concluiu que mesmo após as obras de revitalização o igarapé ainda encontra-se muito antropizado.

Torrezani (2016) estudou metais potencialmente tóxicos em sedimentos da bacia do Quarenta. Al, Ti e V praticamente não se alteraram pela atividade do antrópica. Fe, Ba, Mn e Mg apresentaram geoacumulação maiores na regiões do início e final do igarapé do Quarenta, enquanto Cr, Cu, Ni, Pb e Zn apresentaram maior enriquecimento ao lado do Pólo Industrial de Manaus.

Viana (2018) avaliou e comparou a qualidade de três igarapés em bacia hidrográficas distintas, determinando-se parâmetros físico-químicos e metais em águas, sólidos suspensos e sedimentos. Concluiu que em geral, os teores de metais

potencialmente tóxicos, em geral, foram maiores no Igarapé do Quarenta, ao lado do PIM. Nesse igarapé os metais Sb, Cd, Cr, Pb e Se em água em geral estiveram dentro da legislação do CONAMA (CONAMA, 2005), com o Ba acima deste, enquanto que nos sedimentos e sólidos suspensos os metais Cd, Cr e Pb apresentaram diversos locais com níveis acima do estabelecido pelo NOAA (1999).

Os trabalhos, de forma geral, configuram uma situação de alto nível de antropização nos Igarapés do Quarenta, Cachoeirinha e Mestre Chico. Os metais potencialmente tóxicos (como Ni, Pb, Cu, Cr, V) em água, sólidos suspensos e sedimentos ocorrem majoritariamente na porção intermediária do Igarapé do Quarenta, por consequência da atividade industrial, e parâmetros como pH, Condutividade, amônia, DBO, Oxigênio em águas e coliformes são típicos em todos os igarapés, por decorrência da emissão de esgotos domésticos. Destarte a contaminação da bacia do Educandos tem contribuições relevantes tanto do despejo de esgotos sanitários e lixo, como da atividade industrial.

3.3. Normas de referência

Trabalhos ambientais cujo interesse é verificar a qualidade de um curso d'água, solos ou sedimentos necessitam de níveis de referência para comparação, sendo comumente utilizada a legislação vigente na época. Atualmente está em vigor, para as águas em território nacional, a resolução N°357 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) de 17 de março de 2005, o qual dispõem acerca da classificação dos corpos de água. O igarapé do Quarenta é um curso d'água de água doce e suas características o fazem ser melhor comparado com a finalidade da classe dois, que delimita padrões para corpos de água onde haja pesca ou cultivo de organismos para fins de consumo intensivo. O CONAMA 357/2005 define os seguintes valores máximos de referência para os parâmetros mensurados neste trabalho (Tabela 1):

Tabela 1- Valores máximos de referência da resolução do CONAMA 357/2005

Parâmetro	Conama 357/2005 (Classe II)
pH	6,0<pH<9,0
Condutividade (C.E.)	-
Temperatura	-
Turbidez	100 UNT
Sólidos Suspensos (SST)	-
Bicarbonato (HCO ₃) ⁻	-
Sulfato (SO ₄) ²⁻	250 mg/L
Cloreto (Cl) ⁻	250 mg/L
Nitrato (NO ₃) ⁻	10,0 mg/L (NO ₃ -N)
Fosfato (PO ₄) ³⁻	-
Nitrito (NO ₂) ⁻	1,0 mg/L
Fluoreto (F) ⁻	1,4mg/L
Brometo (Br) ⁻	-
Mercúrio (Hg)	0,0002 mg/L
Níquel (Ni)	0,025 mg/L
Chumbo (Pb)	0,01 mg/L
Cromo (Cr)	0,05 mg/L
Cobre (Cu)	0,009 mg/L
Ferro (Fe)	0,3 mg/L
Zinco (Zn)	0,18 mg/L
Alumínio (Al)	0,1mg/L
Vanádio (V)	0,1 mg/L

Aos sólidos suspensos utilizou-se os dados de sedimentos da tabela de referência do NOAA (*National Oceanic and Atmospheric Administration*). Classifica em diversos níveis, dos quais destaca-se TEL (*threshold effects level*) e o PEL (*probable effects level*) (Tabela 2):

Tabela 2- Limites recomendados para sólidos suspensos totais (NOAA, 1999)

Metal	TEL (mg/Kg)	PEL (mg/Kg)
Níquel (Ni)	18,0	36,0
Chumbo (Pb)	35,0	91,3
Cromo (Cr)	37,3	90,0
Cobre (Cu)	35,7	197,0
Ferro (Fe)	-	-
Alumínio (Al)	-	-
Zinco (Zn)	123,0	315,0
Vanádio (V)	-	-

4 - MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Área de estudo

Considerando o ambiente estudado como uma bacia hidrográfica localizada em zona urbana, e portanto com diferentes possibilidades de influências antrópicas. Foram escolhidos pontos de coleta visando garantir a representatividade desses impactos à bacia, priorizando-se locais com razoável distância entre si, de adequada vazão por todo ciclo anual, anteriormente utilizados pela literatura e concentrando-se em regiões de maior relevância: igarapés mais antropizados, nascentes e foz.

Os locais foram georeferenciados pelo GPS da marca GARMIN®, modelo GPSmap 60CSx. Utilizou-se como referencial geodésico o Sistema de Referência Geocêntrico para as Américas de 2000 (SIRGAS 2000). Um acervo de fotografias de todos os locais de amostragem está incluso no Apêndice C – “registro fotográfico dos pontos de coleta”. As coletas das amostras ocorreram em dois períodos distintos: início de abril e ao final de setembro de 2017. Representam os dois períodos pluviométricos distintos: um chuvoso (de Novembro até Maio) e outro de estiagem (Junho a Novembro) (PRANCE, 1985; MACIEL, 2016; CALDAS, 2016).

Coletou-se em seis pontos no igarapé do Quarenta, um ponto na foz do igarapé do Cachoeirinha e outro na foz do Mestre Chico. Adotou-se três nascentes distribuídas na floresta do Campus da UFAM, representando o *background* regionalizado. No rio Negro, na orla de Manaus, foram coletadas amostras em seis locais distintos: três a montante da foz da bacia do Educandos e três a jusante. A Tabela 3 descreve as localizações, siglas e descrições sobre pontos de coleta e a Figura 8 apresenta tais locais distribuídos em um mapa.

Tabela 3- Descrição dos pontos de coleta e suas posições georreferenciadas.

Ponto de Coleta (Sigla)	Coordenada	Descrição do Local de Coleta
Nascente 1 (N1)	3°05'54.8"S 59°58'05.5"W	No Campus da UFAM, Igarapé Central, próximo ao “escadão”.
Nascente 2 (N2)	3°05'50.8"S 59°57'37.3"W	No interior do Campus da UFAM, Igarapé Nova República. Próximo a rua L2 do Conjunto Habitacional Nova República I.
Nascente 3 (N3)	3°06'15.9"S 59°58'42.5"W	No interior do Campus da UFAM. Próximo à Estação de Tratamento de Efluentes (ETE) da Zona Sul da UFAM.
Ig. do Quarenta 1 (IQ1)	3°05'45.0"S 59°57'04.5"W	Travessia sob o Ig. do Quarenta na rua de acesso do conjunto dos Industriários (Av. Principal), a partir da Av. Grande Circular.
Ig. do Quarenta 2 (IQ2)	3°06'25.4"S 59°57'38.6"W	Ponte sobre o Ig. do Quarenta na rua de acesso à comunidade Nova República (Rua Alberto Carreira), a partir da Av. Buriti.
Ig. do Quarenta 3 (IQ3)	3°07'09.6"S 59°58'41.9"W	Ponte sobre o Ig. do Quarenta no início da Manaus 2000, próximo ao Hiper DB do Ditrto.
Ig. do Quarenta 4 (IQ4)	3°07'31.2"S 59°59'13.5"W	Ponte sobre o Ig. do Quarenta na Rua Marginal do Quarenta, próximo ao Studio 5.
Ig. do Quarenta 5 (IQ5)	3°07'59.7"S 60°00'06.5"W	Ponte Professor Gilberto Mestrinho, localizada sobre o Ig. do Quarenta e no início da Av. Maués.
Ig. do Quarenta 6 (IQ6)	3°08'10.7"S 60°00'32.7"W	Ponte sobre o Ig. do Quarenta diante do PAC Educandos, na Av. Lourenço da Silva Braga.
Ig. Cachoeirinha (IC1)	3°07'46.5"S 60°00'04.0"W	Travessia para pedestres sobre o Igarapé Cachoeirinha. Ao lado do Parque Residencial Cachoeirinha (PROSAMIN).
Ig. Mestre Chico (IM1)	3°08'01.4"S 60°00'37.3"W	Travessia localizada no Parque Largo do Mestre Chico, próximo da ponte da Av. Sete de Setembro.
Rio Negro Montante 1 (NM1)	3°08'32.3"S 60°01'28.5"W	No rio Negro, a cerca de 200m da Av. Manaus Moderna. Logo após o Mercado Municipal Adolpho Lisboa.
Rio Negro Montante 2 (NM2)	3°08'35.5"S 60°01'20.5"W	No rio Negro, a pouco menos de 200m Av. Manaus Moderna. Diante o final da Feira da Manaus Moderna.
Rio Negro Montante 3 (NM3)	3°08'38.4"S 60°01'14.9"W	No rio Negro, na foz do Educandos. Diante a porção final da Feira da banana, a cerca de 300m do mesmo.
Rio Negro Jusante 1 (NJ1)	3°08'42.3"S 60°01'06.5"W	No rio Negro, na foz do Educandos. Diante do estaleiro Ponta branca.
Rio Negro Jusante 2 (NJ2)	3°08'46.5"S 60°00'56.3"W	No rio Negro. Diante do Bar e restaurante Amarelinho, a aproximadamente 300m a frente.
Rio Negro Jusante 3 (NJ3)	3°08'49.7"S 60°00'49.0"W	No rio Negro. Diante última escadaria ao lado do letreiro "Bem vindo a Manaus", a cerca de 300m

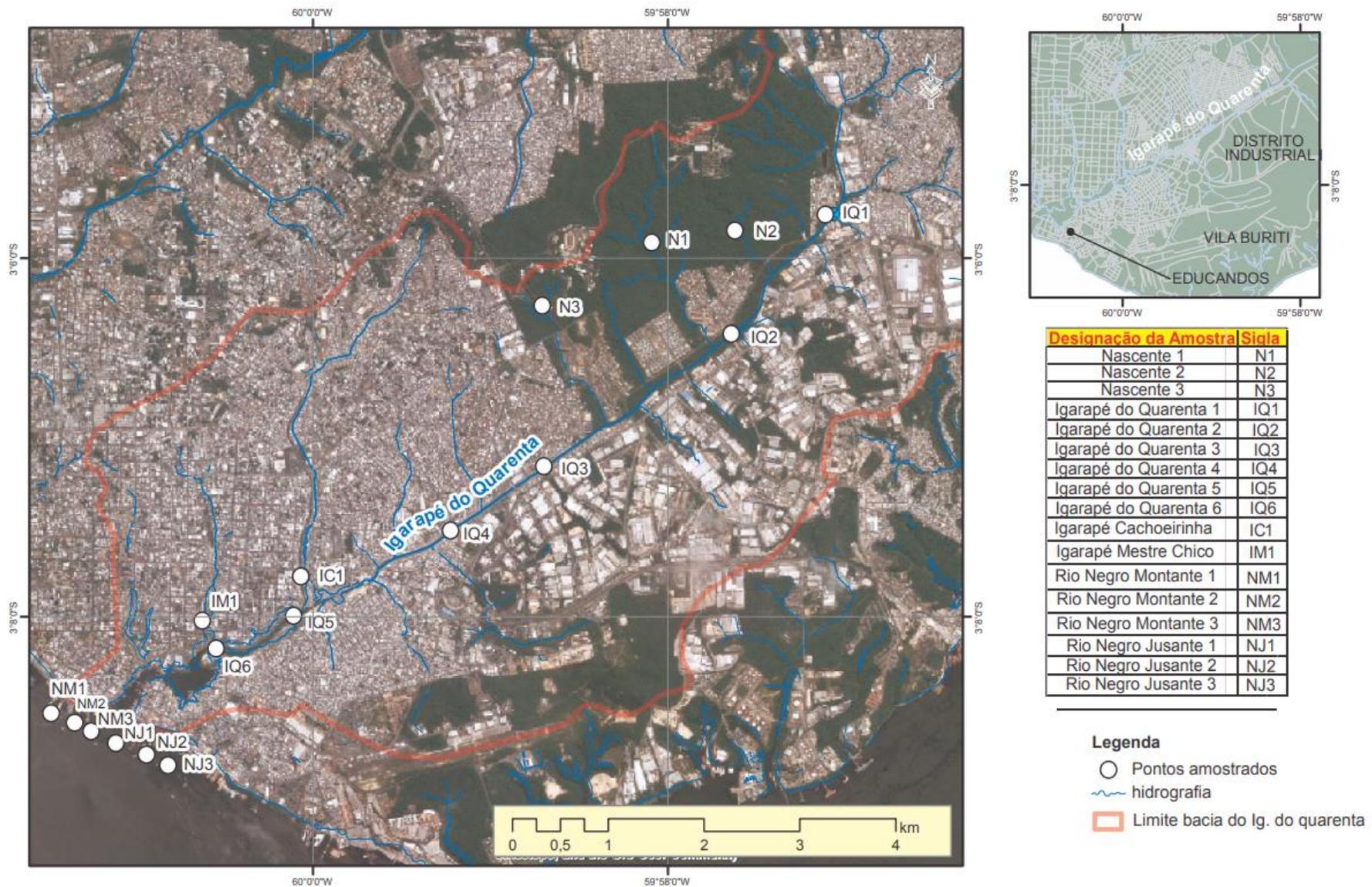


Figura 8- Mapa dos Pontos de coleta. Fonte: Laboratório de Geoprocessamento-CPRM, 2017.

4.2. Preparo e conservação das amostras

Nas coletas de águas utilizou-se um frasco coletor de aço Inox AISI 304, com capacidade de 1,48L da Tramontina[®]. Esse amostrador foi unicamente utilizado para o propósito dessas coletas. Içou-se o frasco com uma corda, coletando-se a amostra a uma profundidade de 30 cm em relação a lâmina d'água. Tomou-se diversas precauções para que o frasco não contaminasse as amostras, como a limpeza constante no interior da garrafa entre cada coleta com água ultrapura, secagem ao ambiente (evitando-se problemas de incrustações e formações de lodo) e não se realizando a abrasão da superfície ou qualquer modificação em sua estrutura. Coletou-se as nascentes diretamente por um béquer de polipropileno, pela sua baixa profundidade (Apêndice C- registro fotográfico do pontos de coleta). A técnica realizada foi realizada conforme o procedimento operacional padrão (POP) n° 2013, *Surface water Sampling* (US EPA, 2013).

Todos os frascos utilizados na coleta, armazenamento e transporte das amostras passaram por rígido processo de limpeza. Lavou-se com água corrente, e emergiu-se os recipientes em um banho de solução de Hextran[®] 2% por 4 horas. Enxaguou-se em água corrente em abundância (até a não observância de Hextran residual), precedido por duas lavagens com água ultrapura MilliQ[®]. Banhou-se os recipientes solução 10% de HNO₃ da *Merck Suprapur*[®], por 12h, lavando-se os frascos com água deionizada, em triplicata e secando naturalmente pelo ambiente.

Para cada ponto de coleta utilizou-se dois frascos de polietileno de 2,5L litros para as análises de pH, turbidez, bicarbonato e concentração de sólidos suspensos (SST). Condutividade e temperatura foram mensurados em campo, pH no mesmo dia da coleta e os demais parâmetros físico-químico na mesma semana da coleta. Três tubos de centrífuga de polipropileno foram utilizados para a determinação de metais em água, mercúrio e ânions. Realizou-se as análises no Laboratório de Análises Minerais (LAMIN), da Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais (CPRM) da Superintendência de Manaus (SUREG/MA).

As amostras de metais, ânions e mercúrio foram filtradas *in situ*, com uma seringa acoplada a um filtro membrana de celulose éster de 0,45 µm de porosidade. Aos metais e mercúrio adicionou-se 1 ml de ácido Nítrico (HNO₃) bidestilado da Merck[®] 1:1 v/v em 49 mL de amostra, garantindo-se pH inferior a 2, e analisando-se dentro do período de validade conforme o *Standard Methods* (APHA, 2012).

Em campo armazenou-se as amostras refrigeradas a aproximadamente 5°C, com bolsas de gelo rígido (“gelox”) e caixas de isopor. Ao final do dia alocou-se os frascos em uma geladeira típica de amostras do LAMIN.

A validade das amostras, as metodologias utilizadas para a coleta, os materiais escolhidos para os frascos, a preparação das soluções e as técnicas de armazenamento seguiram os procedimentos descritos nos métodos “3010.B *Sampling and Sample Preservation*” e “3010C. *General Precautions*” do manual de análise de águas “*Standard Methods for the Examination of water and Wastewater*” (APHA, 2012).

4.3. Métodos analíticos para a análise de água

4.3.1. Parâmetros Físico-Químicos

Listam-se entre os parâmetros de físico-química em águas o pH, condutividade, temperatura, turbidez e sólidos suspensos totais. Incluiu-se um registro fotográfico dos equipamentos no APÊNDICE G, e uma lista com os equipamentos e limites de quantificação no APÊNDICE B.

Mensurou-se o pH pelo pHmetro portátil Orion 3 star, da Thermo®, a partir do método potenciométrico. Calibrou-se o pHmetro com soluções de calibração da SpectroSol® nos níveis 4,01, 7,00 e 10,0, checada por soluções de outro lote da mesma. Analisou-se o pH das amostras no mesmo dia das coletas.

Condutividade e temperatura foram determinadas pelo condutímetro Ysi 30, da Ysi® por método potenciométrico. Calibrou-se em 1413 µS/cm com solução da Qhemis®. Checou-se com solução de 50 µS/cm da Qhemis®. Medições realizadas *in loco*.

O turbidímetro utilizado foi o 2100Q da HACH®, com método turbidimétrico. Calibrou-se pela diluição da solução-padrão de 4000±40 UNT da SpectroSol®, nas concentrações 1, 10, 100 e 1000 UNT. Checagem em 10 UNT, por solução do fabricante.

Todos as análises foram realizadas em triplicatas. Procedimentos, cálculos e princípios da metodologia seguem conforme o *Standard Methods* (APHA, 2012).

4.3.2. Determinação de metais

Determinou-se os metais Cromo, Cobre, Ferro, Alumínio, Zinco, Níquel, Chumbo e Vanádio pelo *Optical Emission Spectrometer* (ICP-OES). Baseia-se no espectro de radiação eletromagnética emitida por íons e átomos quando excitados, com comprimentos de onda emanados específicos por elemento e intensidade proporcional a sua concentração no analito. Compõem-se de bomba, nebulizador, tocha do ICP-OES, gerador de rádio frequência, detector e espectrômetro. Utilizou-se o modelo OPTIMA 8000, da PerkinElmer[®], localizado no LAMIN-MA. Possui monocromador duplo, vista dupla automática de tocha (axial e radial) e detector *backside-illuminated charge-couple device* (DBI-CCD). Estabeleceu-se vazão de Argônio 8 L/min, fluxo laminar de 0,2 L/min, nebulização entre 0,6 e 0,8 L/min e potência de 1300 W. Preferiu-se o Nebulizador *Meinhard* para todos os metais exceto o Chumbo, o qual é recomendado o ultrassônico CETAC U6000AT+. Realizou-se as análises em triplicatas, coletadas pelo software WinLab32.

Os limites de quantificação estão estabelecidos no apêndice A. Preparou-se as curvas analíticas pela diluição de uma solução-padrão 1000 mg/L da *Perkin Elmer*[®] com ISO 17025 e controle da qualidade por solução certificada da Fluka[®]. Calibrou-se de 0 a 1,0 mg/L, para concentrações menores, e 0-50 mg/L para maiores, obtendo-se um coeficiente de correlação (r^2) superior a 0,998. As curvas de calibração do ICP-OES utilizados estão no APÊNDICE D2. Os procedimentos de calibração seguem o preconizado no método 3120 B. do manual de águas (APHA, 2012) e o método 200.7 *Determination of Metals and Trace Elements in Water and Wastes by Inductively Coupled Plasma-atomic Emission spectrophotometry* (US EPA, 1994).

4.3.4. Análise de Ânions

Mensurou-se os ânions Sulfato, Cloreto, Nitrato, Nitrito, Fosfato, Fluoreto e Brometo por Cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). Baseia-se na separação dos ânions pelo diferencial de interação entre os componentes da fase móvel (amostra) e fase estacionária (coluna).

Utilizou-se o Cromatógrafo iônico ICS-5000 da Dionex[®], presente no LAMIN-MA. Estabeleceu-se a faixa 500-3000 psi para a pressão, alíquota de lavagem de 250 μ L, vazão de 0,350 mL/min, 35 °C de temperatura da coluna, 10 mA de corrente

do supressor, 50 µL de volume injetado de amostra, KOH como eluente do sistema e dados coletados pelo software *Chromeleon* 6.8.

Foram realizadas as curvas analíticas pela diluição da solução-padrão multielementar NIST de 1000 mg/L da *Merck*[®] e controle da qualidade pelo padrão certificado *Dionex*[®]. Calibrou-se duas curvas: uma baixa, de 0,01 mg/L a 1,00 mg/L, e uma alta, entre 0,8 mg/L a 20 mg/L. Os limites de quantificação estão localizados no APÊNDICE B, e análises foram realizadas em triplicatas em ambas as curvas. O APÊNDICE D1 demonstra as curvas utilizadas no cromatógrafo. Diluiu-se amostras com condutividade superior a 100 µS/cm ou concentração de íon superior a 20 mg/L. A metodologia e procedimentos utilizados estão de acordo com as recomendações do fabricante, e no método 4110 do manual de métodos padrões para a análise de água (APHA, 2012).

Avaliou-se bicarbonatos pelo Titrimo 848 plus[®] da Metrohm[®]. Determina a alcalinidade por titulação potenciométrica em amostras não filtradas, com H₂SO₄ 0,02 mol/L como titulante. A alíquota é de 100 mL e limite de quantificação de 1,5 mg/L de HCO₃⁻.

4.3.3. Determinação de Mercúrio

O equipamento utilizado na mensuração das concentrações de Hg foi o *Direct Mercury Analyzer 80* (DMA 80[®]) da Milestone[®], do LAMIN-MA, modelo Tri-cell (três cubetas e dois detectores), acoplado a um compressor de ar. Integra princípios de decomposição térmica, amalgamação e absorção atômica. Definiu-se temperatura inicial máxima de 200 °C, 30 s de aquecimento, 3 min de secagem a 200 °C, 1 minuto de aquecimento, decomposição por 2 min a 650°C e amalgamação de 850 °C por 12s. Acondicionou-se as amostras em barcas de quartzo, analisando-se em triplicata, coletadas pelo software MLS GmbH Rev. 02-D

Foi calibrado pela diluição de solução-padrão de 1001±5 ppm de Hg (NO₃) da *Merck*[®], a partir de um coeficiente de correlação (r²) mínimo de 0,99 e controle de qualidade por NIST 3133. O procedimento e metodologias estão descritos no método 7473, “*Mercury in Solids and Solutions by Thermal Decomposition, Amalgamation, and Atomic Absorption Spectrophotometry*” (US EPA, 1998).

4.4. Métodos analíticos para sólidos suspensos totais (SST)

4.4.1. Concentração de Sólidos Suspensos Totais (SST)

Requeriu membranas filtrantes de celulose éster com 0,45 µm de porosidade e 47 mm de diâmetro, um sistema de filtração SM 16829 e uma bomba de vácuo de membrana FB65455 da ILMVAC[®], presentes no LAMIN-MA. Mensurou-se a massa inicial do filtro em uma balança semi-analítica, filtrando-se 300 mL da amostra, em triplicata. Foram secos em uma estufa a 105 °C por 1 h, e transferidos a um dessecador, medindo-se sua nova massa até atingir peso constante, calculando-se a concentração dos sólidos suspensos, conforme a equação abaixo:

$$SST = \frac{(mfs - mf)}{Vf}$$

Em que:

SST = Concentração de sólidos suspensos totais (mg/L)

mfs = massa do filtro com sedimentos (mg)

mf = massa do filtro (mg)

Vf = Volume filtrado (L)

A metodologia e equacionamento estão descritos nos métodos 2540D e 3030B do *Standard Methods* (APHA, 2012).

4.4.2. Extração dos metais suspensos

Obtido a partir dos filtros da concentração de sedimentos, acondicionada em porta-amostras limpos previamente com ácido nítrico e Hextran, numerados e armazenados em um dessecador.

Inseriu-se os filtros nos amostradores de Teflon, no carrossel do micro-ondas XP1500 Plus, da CEM. Adicionou-se 5 mL de água deionizada e 5 mL de HNO₃ bidestilado da Merck[®], considerada uma extração branda para a detecção de metais em fase com maior facilidade de troca iônica. Essa extração mensura apenas os metais ligados a carbonatos, matérias orgânicas, carbonatos, sulfetos e oxi-hidróxidos de Fe e Mn. Realizou-se brancos em triplicata para cada batelada.

A distribuição dos frascos no carrossel foi definido pelo fabricante. Aplicou-se potência de 1600 W a 100%, temperatura de set-point de 180°C, 15 minutos de aquecimento e 10 minutos de tempo de espera.

Após o resfriamento, lavou-se o vaso em quintuplicata, garantindo-se pequena perda de material, transferindo a um tubo falcon identificado. Avolumou-se a 50 mL, com um balão volumétrico e centrifugado a 3000 rpm por 10 minutos e filtrado. Determinou-se a concentração dos metais em um ICP-OES. Possui 6 meses de validade.

O procedimento de manuseio, cuidados a serem tomados e etapas pré e pós extração seguem conforme descrito no método 3051A - *Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils (US EPA, 2007)*

5 – RESULTADOS

As coletas foram realizadas no início de Abril e final de Setembro de 2017, representando os períodos pluviométricos chuvoso e seco, respectivamente. Iniciaram-se pelas nascentes, os igarapés do IQ1 ao IQ6 e no rio Negro nos pontos a montante e a jusante.

Realizou-se teste de Shapiro Wilk, visando avaliar a normalidade dos dados, permitindo-se escolher testes adequados para os dados obtidos.

Interpretou-se individualmente cada parâmetro, mencionando-se brevemente suas características, seus teores na bacia do Educandos em trabalhos anteriores e os níveis máximos permitidos pela legislação compatível. Sua finalidade é discutir se o parâmetro representa bem as atividades antropogênicas, se há predomínio desse contaminante dos setores com maiores emissões de esgoto ou no setor industrial, se sua distribuição na bacia é alterada pela sazonalidade e se houve aumento de seus teores na bacia nos últimos anos.

Testes estatísticos de médias foram utilizados para verificar se há razoável diferença entre os teores por período sazonal e se houve alteração significativa dos parâmetros de qualidade do rio Negro pelo despejo do Igarapé do Quarenta.

A estatística multivariada, composta de análise de componentes principal (PCA), análise de cluster (HCA) e matriz de correlação permitirão obter mais evidências se há variação dos níveis dos contaminantes na orla do rio Negro entre pontos a montante e jusante, os parâmetros que mais representam a atividade antrópica da bacia, os pontos e parâmetros com maior afinidade entre si e os locais e regiões que nessa bacia que são mais afetados esgotos domésticos ou industrial. As conclusões obtidas a partir da estatística multivariada serão confrontadas entre si (HCA, PCA e Matriz de Correlação), com os outros testes estatísticos, com a análise gráfica e com conclusões de estudos anteriores, garantindo-se uma maior robustez nas afirmações.

5.1. Teste de normalidade - Shapiro Wilk

Aplicou-se Shapiro-Wilk para averiguar-se a normalidade dos parâmetros da água e sólidos suspensos. Utilizou-se as médias dos dezessete pontos de coleta, distribuídos nas duas estações, igualmente como será aplicado estatística

multiparamétrica. Consiste em um teste unilateral, comparando-se W_{tabelado} (determinado por n e α) e $W_{\text{calculado}}$. Se $W_{\text{calculado}} > W_{\text{tabelado}}$ configura-se uma distribuição normal e $W_{\text{calculado}} < W_{\text{tabelado}}$ não-normal. A Tabela indica a classificação de normalidade, o W_{tabelado} , o $W_{\text{calculado}}$ e o p-valor.

Tabela 4- Avaliação da normalidade da distribuição dos parâmetros analisados

Parâmetro	W_{tab}	Estação Chuvosa (Abril)			Estação Seca (Setembro)		
		Classificação	W_{calc}	p-Valor	Classificação	W_{calc}	p-Valor
pH	0,892	Não-Normal	0,810	<0,01	Não-Normal	0,877	0,03
Condutividade Elétrica	0,892	Não-Normal	0,793	<0,01	Não-Normal	0,783	<0,01
Temperatura	0,892	Não-Normal	0,802	<0,01	Não-Normal	0,883	0,04
Turbidez	0,892	Não-Normal	0,713	<0,01	Não-Normal	0,709	<0,01
Bicarbonato	0,892	Não-Normal	0,797	<0,01	Não-Normal	0,778	<0,01
Sólidos Suspensos	0,892	Não-Normal	0,821	<0,01	Não-Normal	0,703	<0,01
Sulfato	0,892	Não-Normal	0,779	<0,01	Não-Normal	0,815	<0,01
Nitrato	0,892	Não-Normal	0,819	<0,01	Não-Normal	0,765	<0,01
Cloreto	0,892	Não-Normal	0,788	<0,01	Não-Normal	0,804	<0,01
Fluoreto	0,892	Não-Normal	0,755	<0,01	Não-Normal	0,823	<0,01
Fosfato	0,892	Não-Normal	0,570	<0,01	Não-Normal	0,605	<0,01
Nitrito	0,892	Não-Normal	0,673	<0,01	Não-Normal	0,508	<0,01
Brometo	0,892	-	-	-	Não-Normal	0,782	<0,01
Níquel Em águas	0,892	Não-Normal	0,723	<0,01	Não-Normal	0,497	<0,01
Ferro Em águas	0,892	Normal	0,924	0,22	Não-Normal	0,888	0,04
Zinco Em águas	0,892	Não-Normal	0,883	0,03	Normal	0,941	0,38
Alumínio Em águas	0,892	Normal	0,981	0,95	Normal	0,921	0,20
Níquel Suspenso	0,892	Não-Normal	0,511	<0,01	Não-Normal	0,507	<0,01
Chumbo Suspenso	0,892	Não-Normal	0,778	<0,01	Não-Normal	0,775	<0,01
Cromo Suspenso	0,892	Não-Normal	0,670	<0,01	Não-Normal	0,664	<0,01
Cobre Suspenso	0,892	Não-Normal	0,802	<0,01	Não-Normal	0,784	<0,01
Ferro Suspenso	0,892	Não-Normal	0,775	<0,01	Não-Normal	0,891	0,04
Zinco Suspenso	0,892	Não-Normal	0,786	<0,01	Não-Normal	0,844	<0,01
Alumínio Suspenso	0,892	Não-Normal	0,750	<0,01	Não-Normal	0,887	0,04
Vanádio Suspenso	0,892	Não-Normal	0,673	<0,01	Não-Normal	0,507	<0,01

Calculou-se o p-valor por regressão linear entre 0,01, 0,02, 0,05, 0,1, 0,5, 0,9, 0,95, 0,98 e 0,99. Determinou-se significância de 0,05. P-valor>0,05 indicam não-normalidade e p-valor<0,05 normais.

Os parâmetros de físico-química e ânions: pH, condutividade elétrica, temperatura, turbidez, bicarbonato, sólidos suspensos totais, sulfato, nitrato, cloreto, fluoreto, fosfato, nitrito e brometo foram classificados como não-paramétricos, nas duas estações. A temperatura é a mais próxima da normalidade e seria considerado normal para significância de 0,01. A não normalidade desses dados é consequência da discrepância dos diferentes grupos: baixas concentrações para rio Negro e Nascentes, elevados teores para Igarapés e poucas concentrações próximas da média dos 17 pontos. Não se determinou a normalidade do brometo na estação chuvosa e dos metais em água de Pb, Cr, Cu, V e Hg pela ausência de valores quantificáveis. Ferro, Alumínio e Zinco em águas apresentaram, na maioria, tendências paramétrica, com alguns dados não-paramétricos. Consequência de sua distribuição mais homogênea entre Igarapés, rio Negro e Nascentes.

Realizou-se também testes de Shapiro Wilk para verificar a normalidade de cada triplicata em relação a sua própria média. Ao todo foram feitos 986 testes (29 parâmetros em duas estações e 17 pontos) e todos os dados que foram quantificáveis apresentaram valores NORMAIS em relação a própria média. Tais resultados seguem conforme o esperado, pois medições de um parâmetro de uma mesma amostra devem apresentar tendência ao valor da média, seguindo uma distribuição normal. O baixo quantitativo amostral, também favorece para que o conjunto seja definido como normal, atribuindo-se um W_{tabelado} , para a mesma significância muito inferior ao de um conjunto com grande quantidade de dados. Dessa forma, é permitido o uso de testes paramétricos sempre que se tratar de dados em que as triplicatas forem o conjunto amostral.

5.2. Análise dos Resultados

5.2.1. Parâmetros Físicos-Químicos

Condutividade indica a concentração de substâncias iônicas dissolvidas, diretamente proporcional a quantidade de metais e ânions e temperatura, mensurado pela resistência na passagem de corrente elétrica (SANTOS, 2011). Avalia a disponibilidade de nutrientes ou contaminações. Altas concentrações podem decorrer naturalmente, pela dissolução de minerais e orgânicos ou por

efeitos antrópicos, como despejo de esgotos domésticos e industriais (SODRÉ, 2007; SANTOS, 2011).

Obteve-se médias de 13,0 $\mu\text{S}/\text{cm}$ nas Nascentes, 11,2 $\mu\text{S}/\text{cm}$ para rio Negro e 273,4 $\mu\text{S}/\text{cm}$ nos Igarapés (Figura 9). Apresentou valores mais elevados nos igarapés com predominância de esgotos domésticos (IM1 e IC1). No Ig.40 há redução no curso do setor industrial (IQ2, IQ3 e IQ4) e elevação após a confluência com IM1 e IC1 (IQ5 e IQ6), semelhantemente ao observado por Waichman (1999).

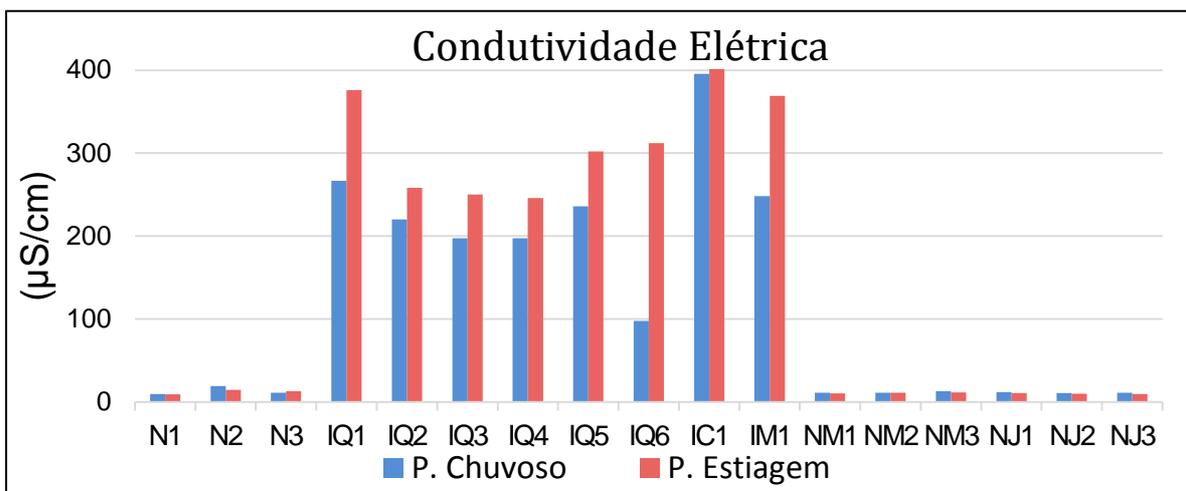


Figura 9- Resultados de Condutividade elétrica para as estações chuvosa e seca

Há forte diluição dos contaminantes período chuvoso no igarapé do Quarenta após a ponte do PAC (IQ6) devido a uma diluição exercida pelo rio Negro (SILVA, 2010). O rio Negro, entre os dois períodos coletados, apresentou uma variação de nível superior a 9,0 metros (ANA, 2017). Na estação chuvosa esses pontos dos igarapés próximos ao rio Negro apresentaram um fluxo mais laminar e maior profundidade (APÊNDICE C- registro fotográfico).

No período seco observou-se médias de condutividade nos igarapés superiores ao chuvoso, com médias 314,3 $\mu\text{S}/\text{cm}$ e 232,4 $\mu\text{S}/\text{cm}$, respectivamente. Isso é consequência de, no período seco, haver menor massa de água para diluição dos contaminantes (SILVA, 1996; COSTA *et al*, 2016).

Silva (1996) observou condutividades nos igarapés do Educandos de 82 $\mu\text{S}/\text{cm}$ a 182 $\mu\text{S}/\text{cm}$, Waichman (1999) de 143,39 a 185,66 $\mu\text{S}/\text{cm}$, Silva (2010) entre de 0,23 a 643 $\mu\text{S}/\text{cm}$, Costa *et al*. (2016) de 92,88 $\mu\text{S}/\text{cm}$ a 283,88 $\mu\text{S}/\text{cm}$ e Viana (2018) de 184,7 $\mu\text{S}/\text{cm}$ a 329,0 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Nesse trabalho as condutividades estiveram

na faixa 98 $\mu\text{S}/\text{cm}$ a 401,3 $\mu\text{S}/\text{cm}$, o que pode indicar um aumento das emissões de esgoto doméstico nas últimas décadas.

As condutividades obtidas para as Nascentes (entre 9,3 a 19,5 $\mu\text{S}/\text{cm}$) estão de acordo com a bibliografia, com Waichman (1999) verificando 21,63 $\mu\text{S}/\text{cm}$, Silva (2010) de 0,23 $\mu\text{S}/\text{cm}$ a 0,26 $\mu\text{S}/\text{cm}$ e Viana (2018) entre 13,3 a 33,2 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

As condutividades mensuradas rio Negro foram muito homogêneas entre si, de 9,7 a 13,1 $\mu\text{S}/\text{cm}$, com tímida elevação no entorno da foz do Educandos (NM3 e NJ1), indicando uma muito pequena contaminação pontual do rio Negro pelo Igarapé do Quarenta (LAGES, 2007; PINTO *et al.*, 2008). As águas naturais do rio Negro apresentam baixas condutividades, com estudos usualmente demonstrando condutividades, para regiões com baixa influencia antrópica, entre 8 a 15 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (LAGES, 2007; PINTO *et al.*, 2008).

O pH indica o grau de acidez de uma solução. Define-se pela escala logarítmica dos íons de hidrogênio. Varia entre zero (ácido) a catorze (alcalino). Importante parâmetro na qualidade de água, interferindo na solubilização de gases e íons na solução (BAIRD, 2002). O pH do corpo hídrico decorre de fatores naturais (geologia, solo, precipitação, das águas do lençol freático) e ação antrópica (esgotos e emissões industriais) (BRAGA, 2002).

Obteve-se médias de pH de 5,0 para as nascentes, 5,2 no rio Negro e 6,7 para os igarapés (Figura 10). Os mais elevados pHs dentre os Igarapés ocorrem nos locais com maior emissão de despejos domésticos, o IM1 e IC1, consequência principalmente pela alta presença da amônia, alcalinizando as águas (SILVA, 1996; NORMANDO, 2014). No igarapé do 40 verifica-se moderada homogeneidade entre os resultados, com pouca diferença sazonal. Segundo a resolução 357 do CONAMA (CONAMA, 2005), as águas devem possuir pH entre 6,0 e 9,0, o que atipicamente (dado as características de acidez da região amazônica) classificaria como adequado apenas os pontos de igarapés, os mais poluídos.

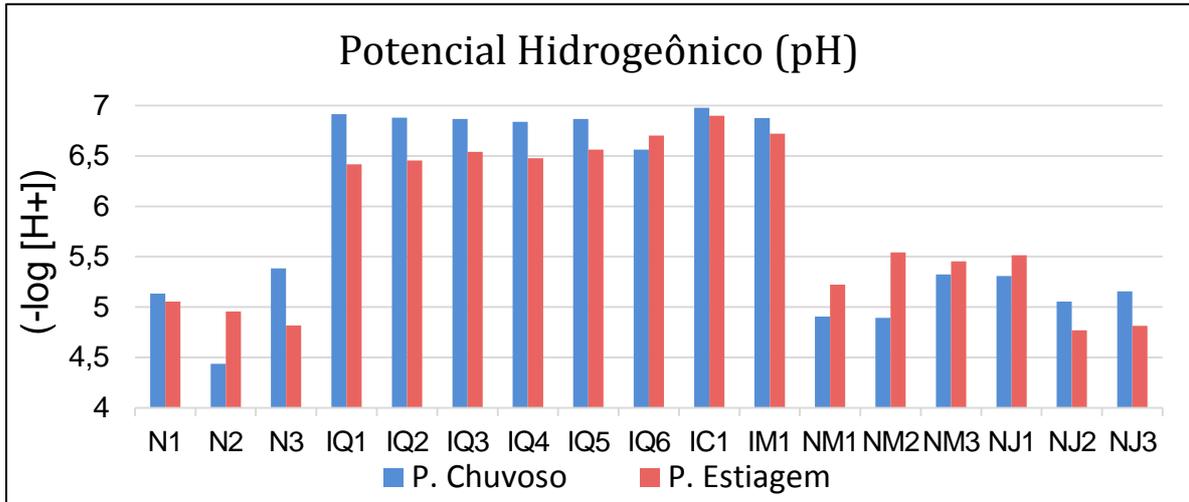


Figura 10-Resultados de pH para as estações chuvosa e seca

Os pH nos igarapés oscilaram entre 6,42 a 6,98. Silva (1996) observou pHs em igarapés de 6,0 a 6,25, Waichman (1999) 6,18 a 6,58, Silva (2010) de 5,5, a 6,9, Normando (2014) de 6,61 a 6,92 e Viana (2018) de 6,37 a 7,01. É crescente os resultados de pHs, indicando um possível aumento no despejo de esgotos domésticos nas últimas duas décadas.

Os pHs das nascentes foram próximos aos observados por Waichman (1999) com 5,2 e Viana (2018) de 4,6 a 6,2. Águas pretas, como a do rio Negro, possuem baixos pHs, entre 4,5 e 5,5, devido a grande quantidade de ácidos em águas (PINTO *et al*, 2008).

Temperatura é fundamental para a migração, desova e incubação de organismos vivos (AZEVEDO, 1999). Modificam parâmetros físico-químicos, como a solubilidade do oxigênio, a viscosidade, calor específico, tensão superficial, constante de ionização e pressão de vapor (GAMA, 2009). Diversos fenômenos influenciam a temperatura de um meio aquático, como latitude, altitude, estação do ano, taxa de fluxo, profundidade, despejos de efluentes industriais (OLIVEIRA, 2010). A temperatura média foi de 25,8 °C nas nascentes, 29,8 °C no rio Negro e 29,9°C nos igarapés (Figura 11). A temperatura é, na bacia do Educandos, pouco influenciada pela atividade antrópica. O menor valor nas Nascentes decorre majoritariamente da reduzida incidência solar, pela cobertura vegetal (SILVA, 1996). As amostras do rio Negro foram muito homogêneas para cada estação, devido suas similares características hidrodinâmicas entre si. Verificou-se médias amostrais superiores na seca, como consequência da estação seca apresentar as temperaturas ambientais mais elevadas.

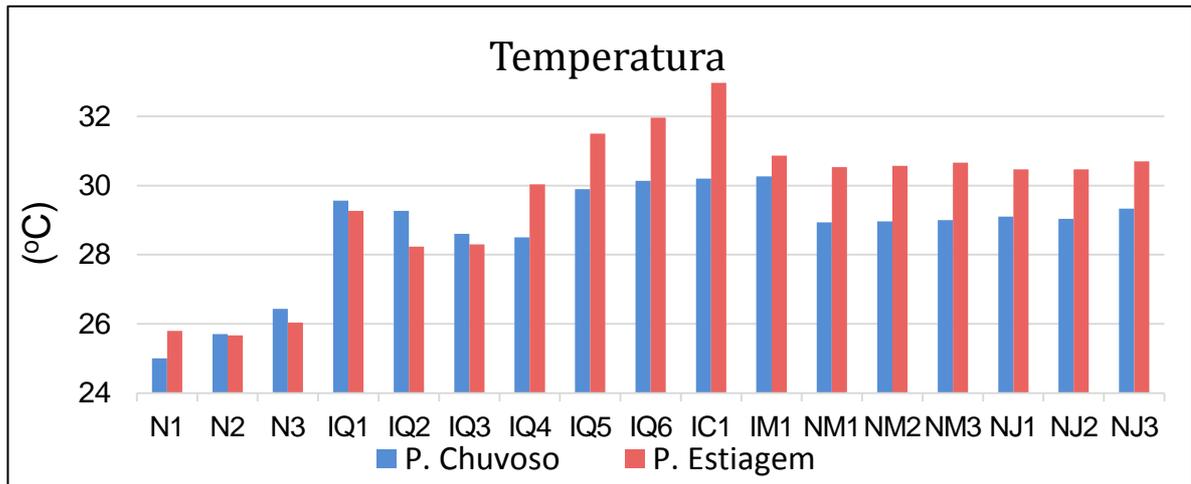


Figura 11-Resultados de Temperatura para as estações chuvosa e seca

Silva (1996) observou temperaturas de cerca de 25°C nas Nascentes do Educandos, Normando (2014) de 28°C e Viana (2018) 26°C. As temperaturas dos igarapés, nos trabalhos anteriores, usualmente oscilam entre 29°C e 30,5°C (SILVA, 1996; NORMANDO, 2014; VIANA, 2018).

Define-se como turbidez o grau de absorção de feixe de luz ao atravessar a água. Indica a concentração de partículas suspensas: areias, argilas, siltes, outros sólidos inorgânicos, detritos orgânicos, plâncton e algas (GAMA, 2009). A turbidez pode indicar influência antrópica, como despejo de esgotos sanitários e industriais ou atividades de mineração.

Obteve-se valor médio de 39,2 UNT para os igarapés, 7,8 UNT para nascentes e 5,4 UNT para o rio Negro (Figura 12).

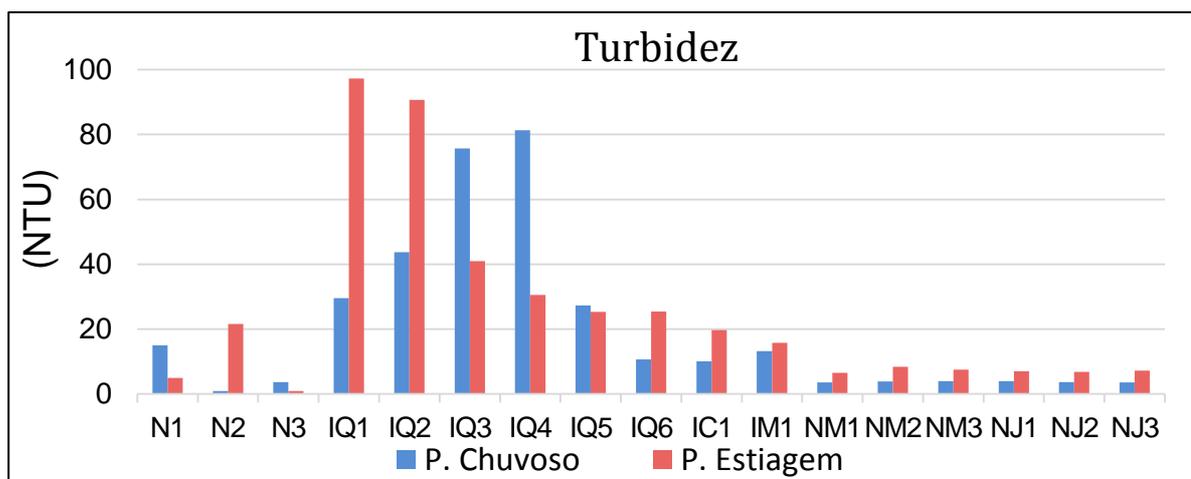


Figura 12- Resultados de Turbidez para as estações chuvosa e seca

Apesar da disparidade entre igarapés e os outros meios, a turbidez na bacia do Educandos atrela-se mais a características hidrodinâmicas do que as atividades antrópicas (Costa *et al*, 2016), confirmados pelas oscilações entre as nascentes e

baixa turbidez em igarapés altamente antropizados (IM1 e IC1). Durante as coletas constatou-se que as águas escuras do Ig. do Cachoeirinha e Mestre Chico apresentavam forte odor, porém com pouco material suspenso, enquanto as do Igarapé do Quarenta era muito turvas, de coloração bege, indicando que sua turbidez era mais característica do arraste de siltes e argilas.

As médias de turbidez nos igarapés foi muito similar entre os dois períodos sazonais. Diferenças pontuais ocorreram na nascente N1 (decorrente da chuva rápida momentos antes de sua coleta na estação chuvosa) e no N2 (na estação seca o baixo nível dificultou a coleta sem o arraste de partículas do fundo). A resolução 357 do CONAMA (CONAMA, 2005) estabelece limite de 100 UNT, acima de todos os teores observados.

Em estudos anteriores as nascentes e rio Negro geralmente possuem teores de turbidez inferiores a 10 UNT (WAICHMAN, 1999; LAGES, 2007; COSTA et al., 2016; PASCOALOTO, 2016; VIANA, 2018). Para os igarapés, observou-se de 43 a 58 UNT (WAICHMAN, 1999), 4,2 a 274,5 FTU (COSTA et al., 2016), 12,6 FTU (PASCOALOTO, 2016) e 37 a 554 UNT (VIANA, 2018).

Os sólidos suspensos compõem-se de material inorgânico (areia, silte e argila) e orgânico. Mede-se pela massa de material retida em uma membrana filtrante. Emissões de esgotos sanitários e atividades de mineração aumentam seus teores no meio. Correlaciona-se com a turbidez (GOONETILLEKE *et al*, 2005). Apresentam média de 10,8 mg/L para as nascentes, 7,6 mg/L no rio Negro e 50,5 mg/L para Igarapés (Figura 13).

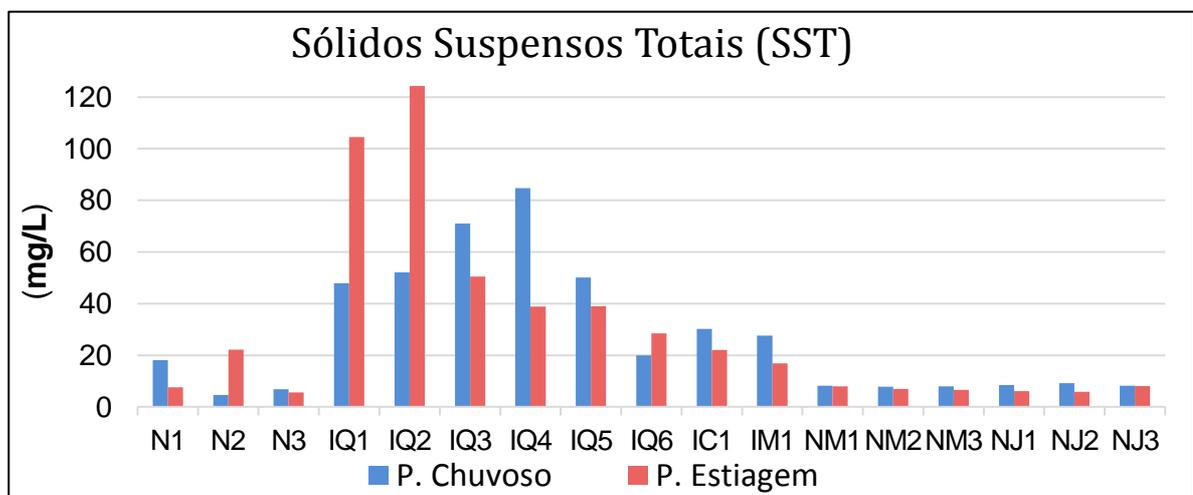


Figura 13-Resultados de Sólidos Suspensos para as estações chuvosa e seca

Os sólidos suspensos apresentam distribuição similar ao da turbidez: grandes oscilações sazonais em N1 e N2, reduzidos teores no IC1 e IM1 e mais elevados no Igarapé do Quarenta. Os teores máximos ocorrem, na estação seca em IQ2, de 124,2 mg/L, e na chuvosa no IQ4, de 84,7 mg/L. Águas do rio Negro apresentam baixos teores de material em suspensão.

5.2.2. Ânions

Os bicarbonatos possuem capacidade tamponante, reduzindo as variações do pH (SILVA, 1996). São importantes para processos industriais, qualidade de águas e tratamento de esgotos. Originam-se da reação do CO_2 na água, dissolução de rochas, queimadas e decomposição de matérias orgânicas (MOTTA, 2015). Correlaciona-se com o pH, predominando em águas alcalinas e com elevada condutividade (SODRÉ, 2007; SANTOS, 2011). Suas médias, nesse trabalho, foram inferiores a 1,5 mg/L para o rio Negro e nascentes e de 83,7 mg/L nos igarapés (Figura 14).

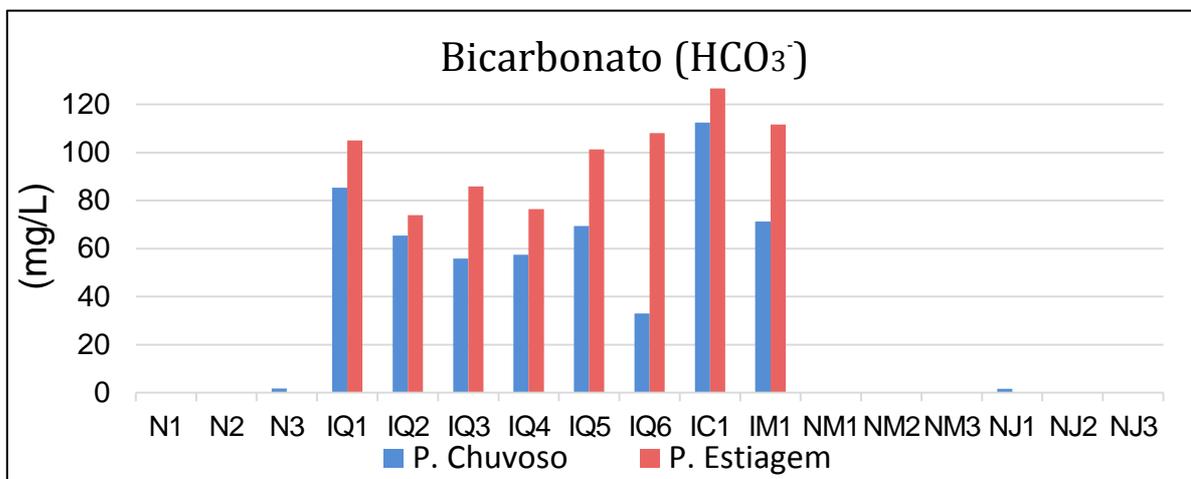


Figura 14-Resultados de Bicarbonato para as estações chuvosa e seca

Os bicarbonatos foram mais típicos, na bacia do Educandos, nas regiões de maior concentração de esgoto doméstico: a foz dos igarapés Mestre Chico e do Cachoeirinha. No igarapé do Quarenta tem concentrações mais reduzidas no setor industrial (IQ2, IQ3 e IQ4), e mais elevadas no seu início (IQ1) e após a confluência com o IC1 e IM1 (IQ5 e IQ6): tendência similar aos dados de Condutividade elétrica e pH. IQ6 e IM1 apresentam acentuadas reduções na estação chuvosa, devido a diluição pelo rio Negro. Pinto *et al.* (2008) mensurou no rio Negro concentrações inferiores a 5 mg/L, com mais de 50 mg/L na foz do Educandos e 15 mg/L na jusante

da foz, na orla do amarelinho, em sintonia com o verificado nesse trabalho, com uma contaminação apenas pontual do rio Negro.

Sulfatos são as formas mais oxidadas do enxofre, abundantes naturalmente em águas superficiais e subterrâneas, pela lixiviação de solos e rochas sedimentares e metamórficas, e das atividades agrícolas e descargas industriais : papel e celulose, química e farmacêutica (FARIAS, 2006; PIVELLI, 2007). Muito ou moderadamente solúveis, excetos sais de bário e estrôncio (PIVELI, 2007). Apresentaram, nesse estudo, médias 16,9 mg/L para igarapés e 0,2 mg/L para o rio Negro e Nascentes (Figura 15).

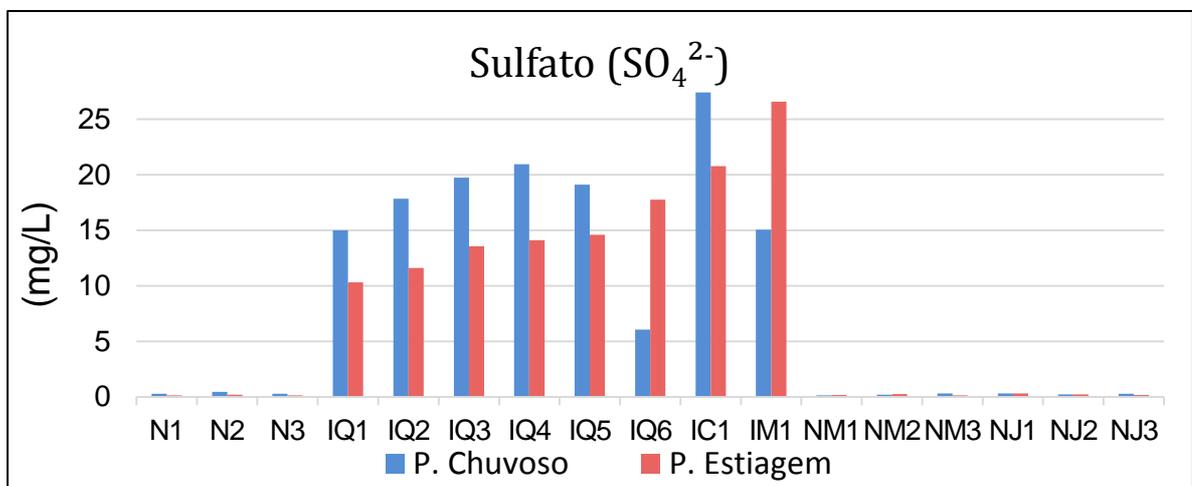


Figura 15- Resultados de Sulfato para as estações chuvosa e seca

Os locais com maiores concentrações de sulfato são o igarapé do Cachoeirinha e o do Mestre Chico, predominantes em esgoto doméstico. No igarapé do Quarenta segue-se uma tendência de elevação no curso do setor industrial (IQ2, IQ3 e IQ4). Não há uma discrepância muito acentuada entre concentrações do IM1 e IC1 com o igarapé do Quarenta, como verificados no bicarbonato e cloreto. Assim o sulfato na bacia do Educandos tem contribuições relevantes principalmente da contaminação doméstica, mas também da industrial. No rio Negro há pequena elevação na foz do Igarapé do Quarenta (NM3 e NJ1). Nos pontos IM1 e IQ6 há a diluição do igarapé na estação chuvosa devido às variações do rio Negro. A Resolução 357 do CONAMA (CONAMA, 2005) estabelece um limite de 250 mg/L para Sulfatos, superior aos resultados observados. Waichman (1999) observou concentrações de sulfatos de 4,0 mg/L para nascentes no Educandos e 7,7 a 14,2 mg/L em igarapés. Os valores atuais, na faixa de 6,0 mg/L a 27,41 mg/L em

igarapés, indicam um possível aumento de alguma das fontes de contaminação por sulfatos, seja de origem doméstica ou industrial.

Cloretos são sais solúveis, originários naturalmente da lixiviação mineral e intrusão salina. Mais abundantes em águas subterrâneas que as superficiais. (ROCHA, 2008). Elevadas concentrações de cloretos são típicas em igarapés urbanos, como consequência da emissão de esgotos domésticos, agricultura e atividades industriais do ramo petrolífero, farmacêutico e curtumes (FARIAS, 2006; PIVELLI, 2007; ROCHA, 2008).

Apresentou médias de 0,73 mg/L nas nascentes, 0,48 mg/L para o rio Negro e 19,94 mg/L aos Igarapés (Figura 16). Concentrações mais elevadas de cloretos ocorreram nos IC1 e IM1, com maior concentração de esgotos. No Igarapé do Quarenta há contínua redução na área industrial (IQ2 a IQ4), e valores mais elevados no IQ5, e IQ6, após confluência com igarapés Cachoeirinha e Mestre Chico. Há notória redução de concentração do IM1 e IQ6 da estação chuvosa por consequência da variação sazonal do rio Negro. A classe II do Conama (CONAMA, 2005) estabelece como limite de 250 mg/L para as águas, superior a qualquer resultado obtido nos igarapés.

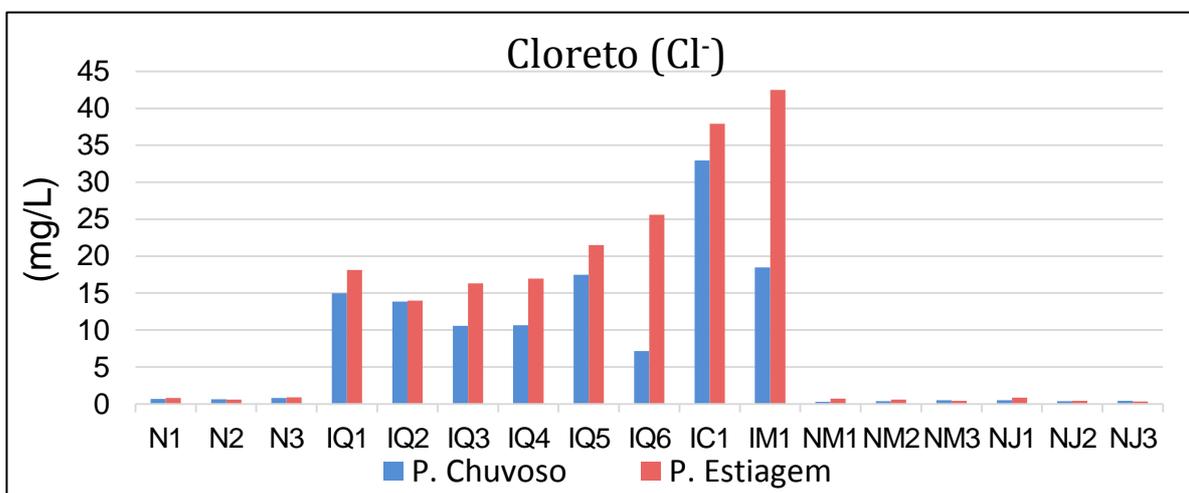


Figura 16-Resultados de cloreto para as estações chuvosa e seca

Waichman (1999) observou concentrações de 1,9 mg/L em Nascentes, e 11,1 mg/L a 15,1 mg/L no igarapé do Quarenta. São valores um pouco menores que os obtidos nesse trabalho, podendo indicar uma progressão da emissão de cloretos, principalmente sob a forma de esgotos domésticos.

Nitratos são a forma mais oxidada do Nitrogênio. Originam-se da lixiviação dos solos, oxidação aeróbica de esgotos domésticos e industriais, contaminação por

aterros sanitários, aplicação de fertilizantes e adubos na atividade agrícola e degradação de matérias orgânicas contidas nos solos, como resíduos de animais (FARIAS, 2006; PIVELLI, 2007; SODRÉ, 2007).

Obteve-se médias de nitrato de 2,0 mg/L nas nascentes, 1,2 mg/L no rio Negro e 3,39 mg/L nos igarapés (Figura 17). Concentrações superiores a 5 mg/L indicam provável atividade humana (SANTOS, 2011). Dos três ânions mais abundantes (Cloretos, Sulfatos e Nitratos) é o que menos representa o teor de antropização da bacia do Educandos (Costa *et al*, 2016), com teores similares entre igarapés, nascentes e rio Negro. A distribuição apresentou-se distinta de acordo com a sazonalidade: na chuvosa mais abundante na região industrial (IQ3 e IQ4), e na seca foi predominante para os setores de grande emissão de esgoto doméstico (IC1 e IM1). A resolução do CONAMA delimita 10 mg/L de N-NO₃, acima de todas as concentrações determinadas.

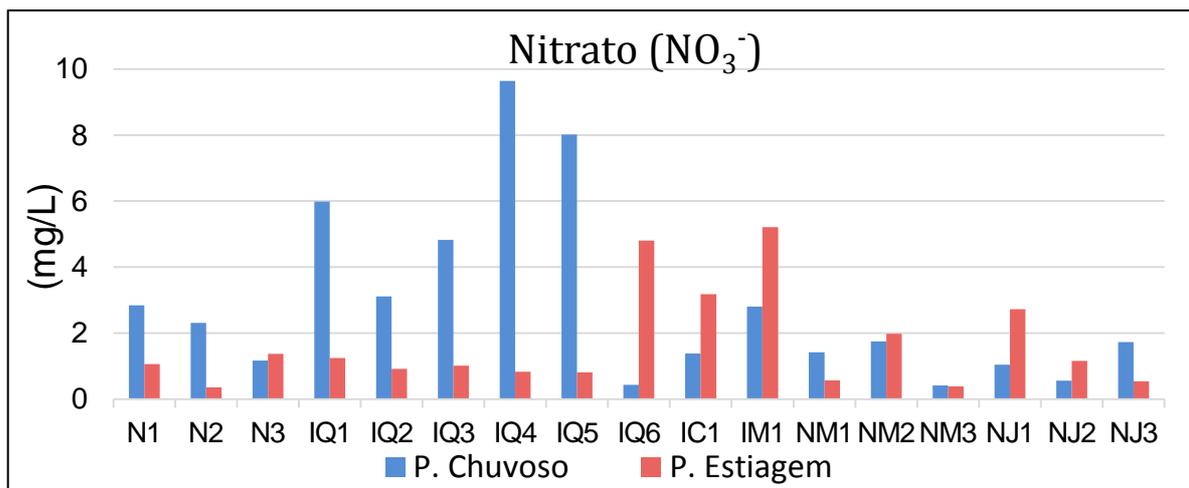


Figura 17- Resultados de nitrato para as estações chuvosa e seca

Silva (1996) e Waichman (1999), vislumbraram concentrações inferiores a 0,10 mg/L para as Nascentes. Lages *et al.* (2009) e Pinto *et al.* (2008) observaram no rio Negro cerca de 0,05 mg/L. Silva (1999) encontrou nos igarapés do Educandos concentrações entre 4 a 6 mg/L, Waichman (1999) entre 1,25 a 1,33 mg/L de N-NO₃ e Normando (2014) entre 1,2 a 2,47 mg/L de N-NO₃. Observa-se, nesse trabalho, concentrações similares aos do passado, não se podendo confirmar se houve um aumento de emissões nos últimos anos de nitratos.

Fluoretos decorrem naturalmente da dissolução de rochas como Fluorita, Fluorapatita e Criolita, mais abundante nas águas subterrâneas que as superficiais.

Cerca de 90% do flúor solúvel ingerido é excretado, sendo comumente abundante encontrado em cursos d'água contaminados com esgotos domésticos.

Sua concentração média nos igarapés foi de 0,40 mg/L, de 0,03 mg/L no rio Negro e <0,01 mg/L para as nascentes (Figura 18). É menos abundante que bicarbonatos, cloretos, nitratos e sulfatos. Sua distribuição mais acentuada em igarapés, principalmente no IM1 e IC1, demonstra que esse parâmetro pode ser um bom indicador da emissão de esgotos domésticos. No Igarapé do Quarenta, seguiu-se essa mesma tendência, com valores reduzidos nas áreas industriais (IQ3 e IQ4) e maiores nas demais, com maior quantidade de esgoto doméstico. No IQ6 há diluições de seus teores no período chuvoso devido a elevação do nível do rio Negro. A resolução 357 do CONAMA (CONAMA, 2005), define como valor máximo permitido de 1,4 mg/L de fluoreto em águas, acima de todos os resultados obtidos.

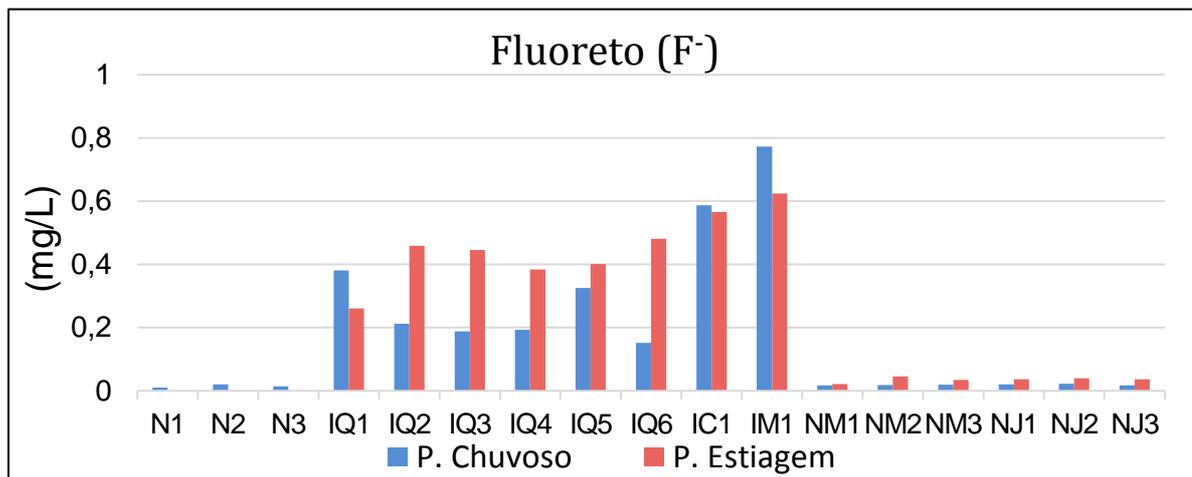


Figura 18-Resultados de fluoreto para as estações chuvosa e seca

O nitrito é uma forma menos oxidada e estável que o Nitrato. Origina-se de esgotos domésticos e industriais, aterros sanitários e degradação de matérias orgânicas (FARIAS, 2006). Dentre os resultados de nitrito houveram poucas concentrações quantificáveis ($[\text{NO}_2^-] > 0,01 \text{ mg/L}$) para o nitrito, com predominância nos Igarapés, evidenciando as atividades antrópicas (Figura 19). Waichman(1999) verificou concentrações não quantificáveis de nitrito nas nascentes do Educandos e de 0,05 mg/L a 0,32 mg/L nos Igarapés. Pinto *et al.* (2008) e verificou concentrações inferiores a 0,05 mg/L no rio Negro, a montante de Manaus. A distribuição dos níveis de nitrito nas águas antropizadas da bacia, neste trabalho, foi muito heterogênea, não se podendo concluir sobre suas principais fontes ou se houve um aumento de nitritos no igarapé

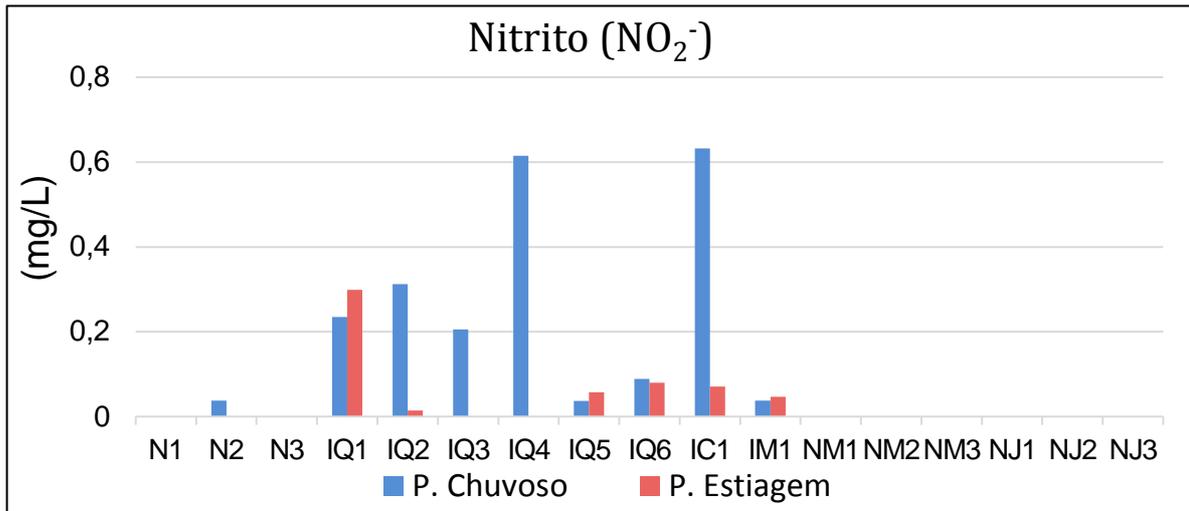


Figura 19- Resultados de nitrito para as estações chuvosa e seca

O fosfato em águas origina-se pela lixiviação de rochas ou emissão de detergentes, fertilizantes, esgotos domésticos e emissões industriais. No ciclo do fósforo, as plantas absorvem fósforo inorgânico, incorporando-o e transformando-o para fosfato orgânico, participando de todos níveis tróficos do ecossistema e retomando a forma inorgânica pela precipitação do fosfato.

Obteve-se poucos locais concentrações quantificáveis de fosfato ($[PO_4^{3-}] > 0,05 \text{ mg/L}$) com grande discrepância entre igarapés e outros meios (Figura 20), indicando correlação com a atividade humana.

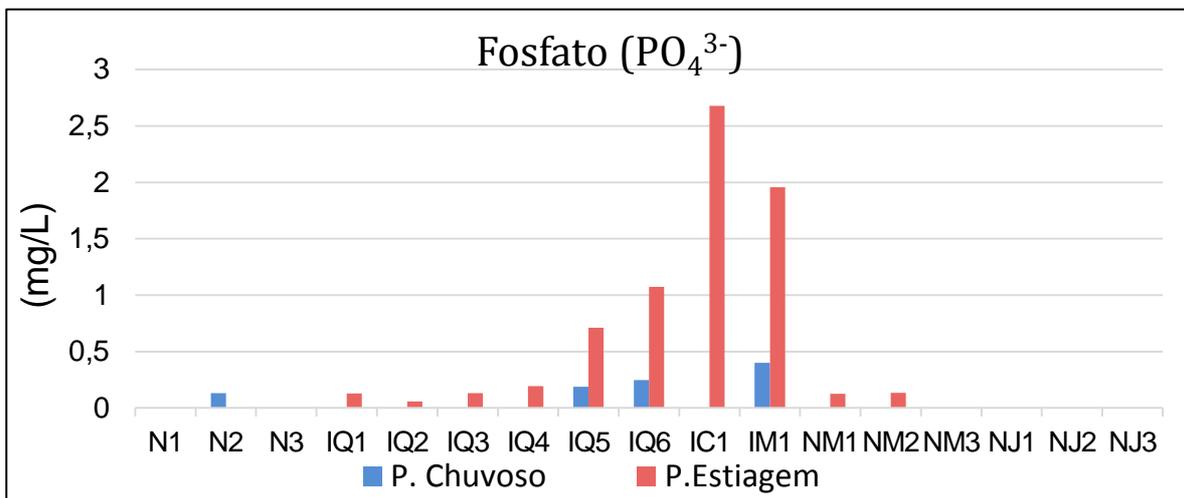


Figura 20 - Resultados de fosfato para as estações chuvosa e seca

Os teores mais altos no período das secas em IM1 e IC1 indica que possivelmente o fosfato na bacia do Educandos seja melhor representado pelas emissões domésticas, consequência do uso de detergentes. O CONAMA estabelece limite de 0,1 mg/L de fósforo total para ambientes lóticos.

Waichman (1999) destaca concentrações de 0,01 mg/L de fosfato em nascentes do Educandos e 0,18 mg/L a 0,35 mg/L em igarapés. Normando (2014) observou concentrações no igarapé do Mestre Chico de 0,1 mg/L a 3,7 mg/L de fósforo total.

Brometos são a forma oxidada do bromo, tipicamente presente em meio marinho e seres aquáticos. Geralmente solúvel em água, exceto os de prata, mercúrio e cobre. Não se determinou teores quantificáveis de brometo ($[Br^-] < 0,01$ mg/L) na estação chuvosa, e, no período de estiagem, obteve-se resultados apenas nos igarapés (Figura 21). Destarte, correlaciona-se com a atividade antrópica na bacia do Educandos, sem grandes distinções entre as áreas de predominância dos despejos domésticos (IM1 e IC1) ou com maior emissão industrial (IQ2 a IQ4). O CONAMA (CONAMA, 2005) não dispõe acerca dos limites de brometo.

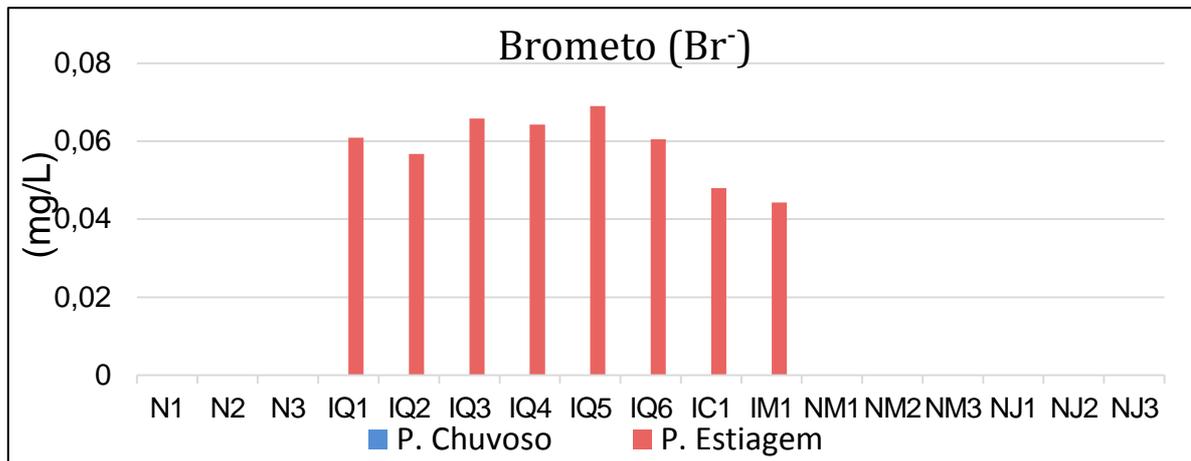


Figura 21- Resultados de brometo para as estações chuvosa e seca

5.2.3. Metais em águas e sólidos suspensos

O níquel encontra-se naturalmente em rochas máficas ou ligado a matéria orgânica, argilas, óxidos e sulfetos. Sua alta presença decorre principalmente de despejos das indústrias de galvanoplastia, derivados do petróleo, fertilizantes, catalizadores, combustão de carvão, fundição, mineração e produção de baterias. (BRAILE E CAVALCANTI, 1979; SILVA, 2010). Costuma naturalmente ocorrer entre 2 a 10 $\mu\text{g/L}$ (MOTTA, 2015).

Mensurou-se concentrações quantificáveis de níquel em águas em alguns pontos dos Igarapés. Concentrou-se no setor industrial (IQ3 e IQ4), com teores mais elevados no período seco (Figura 22). O CONAMA estabelece um limite de 0,025 mg/L de níquel em águas, apresentando teores muito acima do permitido na região

ao lados do pólo industrial. Dias (2001) observou concentrações máximas em Igarapés do Educandos de 9,40 mg/L e Silva (2010) de 8,3 mg/L. Esses teores de trabalhos anteriores são maiores que os observados nesse trabalho, indicando possível redução de emissões industriais.

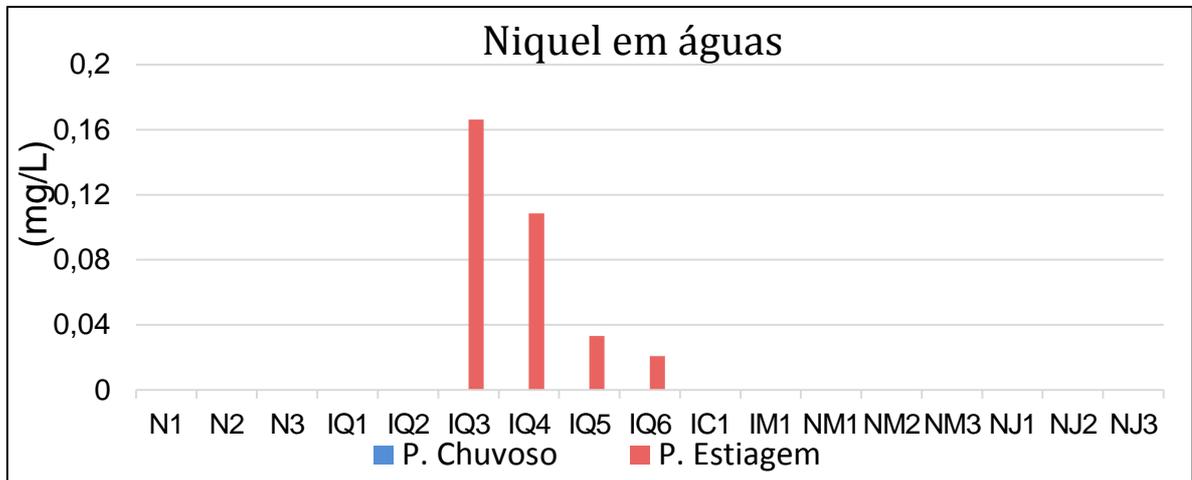


Figura 22- Resultados de níquel em águas para as estações chuvosa e seca

O níquel em sólidos suspensos apresentou distribuição semelhante ao suspenso, com poucos valores quantificados, apenas no Igarapé do Quarenta (Figura 23).

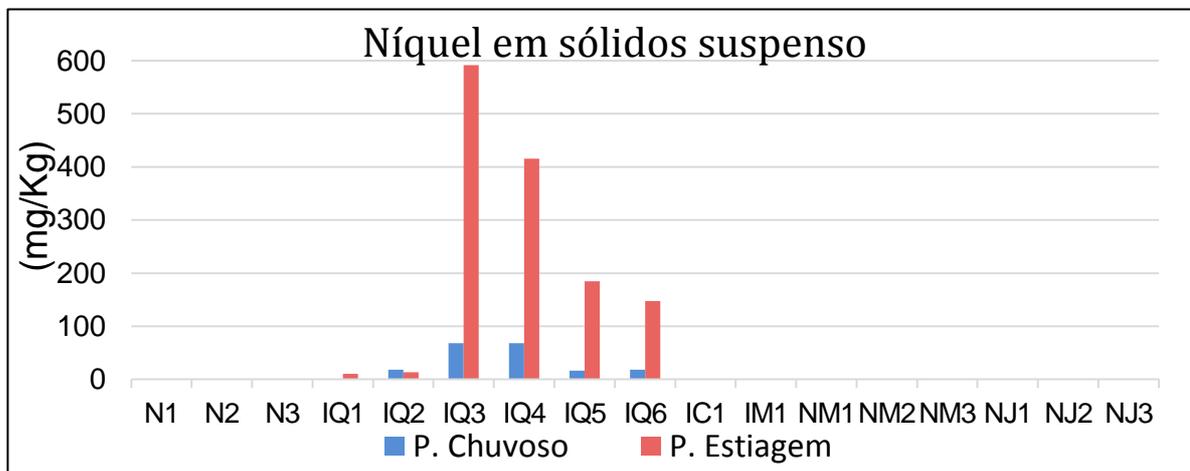


Figura 23-Resultados de níquel em sólidos suspensos para as estações chuvosa e seca

Sua distribuição, concentra-se na região do setor industrial (IQ3 e IQ4). O NOAA (1999) recomenda um limite para sedimentos (PEL) de 35,9 mg/kg, abaixo do IQ3 e IQ4 no período chuvoso e do IQ3 a IQ6 na seca. O maior teor observado ocorreu no ponto IQ3 do período das secas, de 591,6 mg/Kg, cerca de vinte vezes acima do recomendado.

O chumbo é um metal tóxico, cumulativo e em sedimentos naturalmente associado à hidróxidos de ferro, alumínio e manganês, e raramente a sulfetos e carbonatos (BAIRD, 2002). Muito presente em recursos hídricos de perímetros urbanos, por suas aplicações nos setores de tintas e pigmentos, baterias, eletrodeposição, litografia, explosivos e fósforo (BRAILE e CAVALCANTI, 1979).

As concentrações de chumbo em águas para todos os pontos de coleta, em ambas estações, esteve abaixo do limite de quantificação ($Pb_{diss} > 0,005$ mg/L). A legislação (CONAMA, 2005) define como limite de 0,01 mg/L de chumbo, acima de todas as concentrações mensuradas. Dias (2001) obteve em Igarapés concentrações máximas de chumbo em águas de 2,50 mg/L, Silva (2010) de 13,5 mg/L e Viana (2018) de 0,009 mg/L. Verificou-se, assim como Viana (2018), uma notória redução de concentrações de chumbo em água em relação às décadas passadas, representando uma possível redução das emissões de metais potencialmente tóxicos pela indústria.

O chumbo Suspenso foi quantificável apenas nos Igarapés. Os maiores valores ocorrem na faixa IQ2 a IQ4, a região mais industrializada do Igarapé do Quarenta (Figura 24). O teor máximo observado é de 111,5 mg/Kg, no ponto IQ4 no período das secas. Legislação do NOAA(1999) recomenda um limite de 91,3 mg/Kg, classificando como inadequado apenas o IQ4 das Secas.

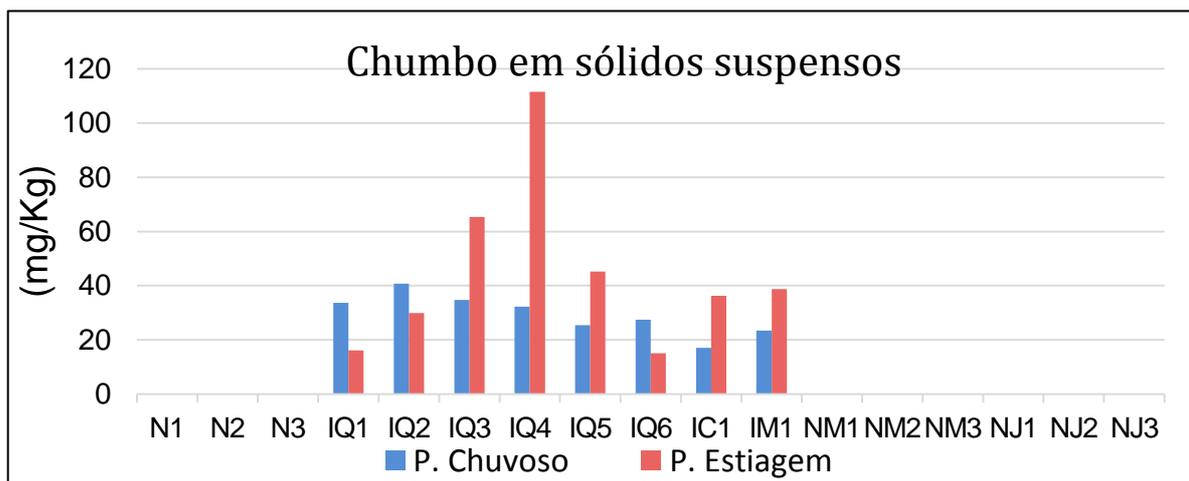


Figura 24-Resultados de Chumbo em sólidos suspensos para as estações chuvosa e seca

O cromo encontra-se sob as formas de Cr (III), Cr (IV) e Cr (VI). Sua forma hexavalente é nociva, em oposição a trivalente. Precipita em pHs ácidos. É largamente utilizado em processos fabris, tais como processos de galvanização,

produção de alumínio, refratários, catalisadores, cortumes, pigmentos, fotografia, papel e explosivos (BRAILE e CAVALCANTI, 1979).

Todos os valores de cromo em águas foram inferiores ao LQ do ICP-OES ($Cr_{diss} < 0,01$ mg/L). A legislação (CONAMA, 2005) estabelece um valor máximo de 0,05 mg/L de cromo em águas. Encontra-se naturalmente em corpos d'água em concentrações inferiores a 1 μ g/L (SILVA, 2010). Dias (2001) observou concentrações máximas de 0,415 mg/L, Silva (2010) de 3,19 mg/L e Viana (2018) de 0,35 mg/L. Há uma provável redução de seus teores, podendo indicar uma melhoria nas emissões industriais.

Quanto aos sólidos suspensos, apenas no Ig.40 obteve-se teores quantificáveis de cromo em sólidos suspensos (Figura 25). Predomina na área industrial do igarapé do Quarenta (IQ2 a IQ4). Observou-se um teor máximo 243,0 mg/Kg, no IQ4 do período das seca. O NOAA (1999) define como limite de cromo para Sedimentos (PEL) de 90,0 mg/Kg, inferior apenas ao IQ3 e IQ4 da estação Seca.

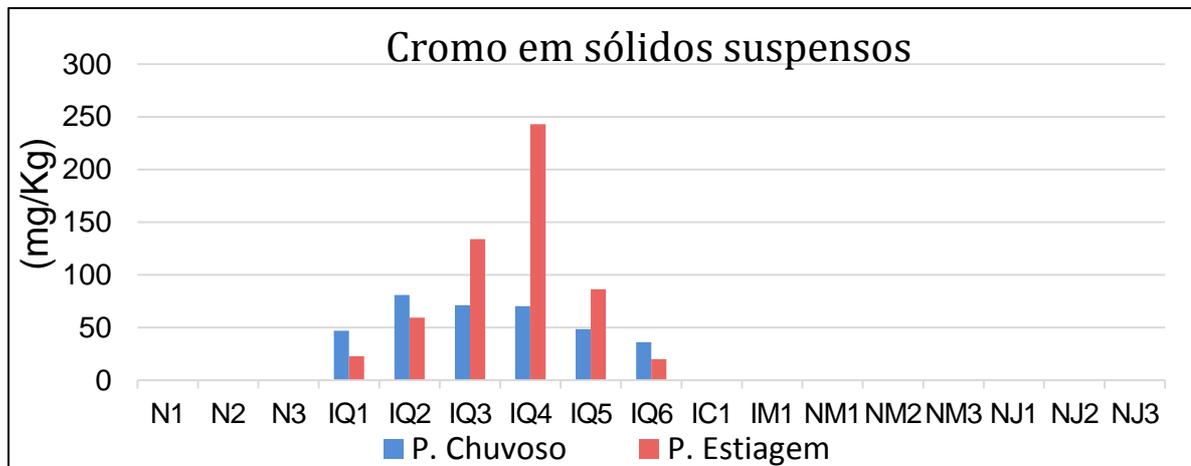


Figura 25-Resultados de cromo em sólidos suspensos para as estações chuvosa e seca

Cobre é um importante mineral na saúde humana. Auxilia o metabolismo e absorção de ferro, com raros casos de intoxicação (LIMA, 2004). Usualmente complexado a matérias orgânicas. Grandes concentrações são típicas em resíduos de galvanoplastia, tinturas, impressões fotográficas, processos industriais, mineração, fundição e usos agrícolas: inseticidas, fertilizantes e fungicidas. Aplicado em moedas, tubulações domésticas e fios condutores (BRAILE e CAVALCANTI, 1979; SILVA, 2010).

Os teores de cobre em águas foram inferiores a 0,015 mg/L. O limite de quantificação do ICP-OES utilizado é um pouco acima da resolução 357/2005 do

CONAMA (CONAMA, 2005), o qual estabelece limite de 0,009 mg/L. Em águas superficiais encontram-se naturalmente inferiores a 20 µg/L (LIMA, 2004). Geissler (1999) observou concentrações máximas em igarapés do Educandos de 2,01 mg/L, Sampaio (2000) de 3,10 mg/L, Dias (2001) de 6,54 mg/L e Silva (2010) de 4,77 mg/L. Os teores nesse trabalho, inferiores aos anteriores, podem indicar uma redução das emissões industriais.

As concentrações de cobre em sólidos suspensos foram quantificáveis apenas nos igarapés, com predomínio nos setores industriais, do IQ2 a IQ4 (Figura 26) . Há uma menor diferença de concentração entre as regiões mais industrializada e as de esgoto doméstico (IM1 e IC1) que diversos outros metais potencialmente tóxicos desse trabalho, provavelmente por sua grande complexação com orgânicos. Apresentou os teores máximos no IM1 da estação seca, de 127,4 mg/Kg. O NOAA (1999) recomenda um limite máximo de 197,0 mg/Kg, acima de todos os resultados obtidos.

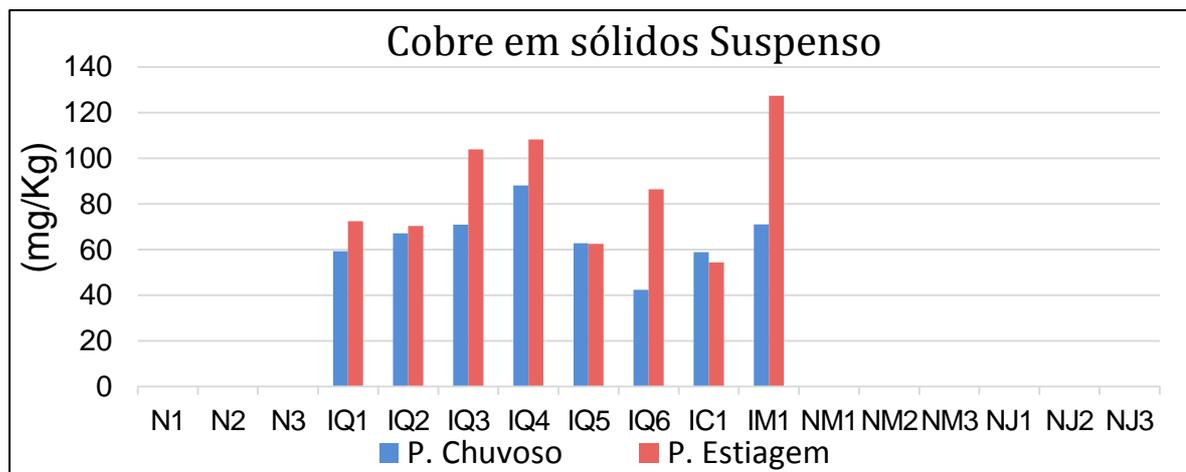


Figura 26-Resultados de Cobre em sólidos suspenso para as estações chuvosa e seca

O ferro é o segundo metal mais abundante na crosta terrestre. Pode ocorrer na forma iônica ou complexada, com carga divalente ou trivalente. Encontra-se naturalmente disperso em água (iônico), em meios ácidos, e suspenso ou precipitado, em meios alcalinos, decorrente do intemperismo de rochas e solos. A concentração de ferro em um meio depende das características naturais do mesmo e de atividades antrópicas (LIMA, 2004; SAMPAIO, 2000).

Os concentrações médias de ferro em águas foram de 0,18 mg/L nas nascentes, 0,46 mg/L nos igarapés e 0,20 mg/L no rio Negro (Figura 27). Predominou nos igarapés, tanto nos setores industriais (IQ2 a IQ4), como de maior esgoto doméstico (IM1 e IC1). IC1 e IM1 contém teores um pouco menores IQ3 e IQ4. A maior concentração foi de 0,80 mg/L no IQ3 do período de estiagem. A resolução 357 do CONAMA (CONAMA, 2005) determina um limite de 0,30 mg/L de ferro em águas, sendo que na estação seca apenas o IQ1, dentre os igarapés, apresentou nível inferior a isso, enquanto na chuvosa apenas os pontos IQ5 e IQ6 estariam acima desse nível.

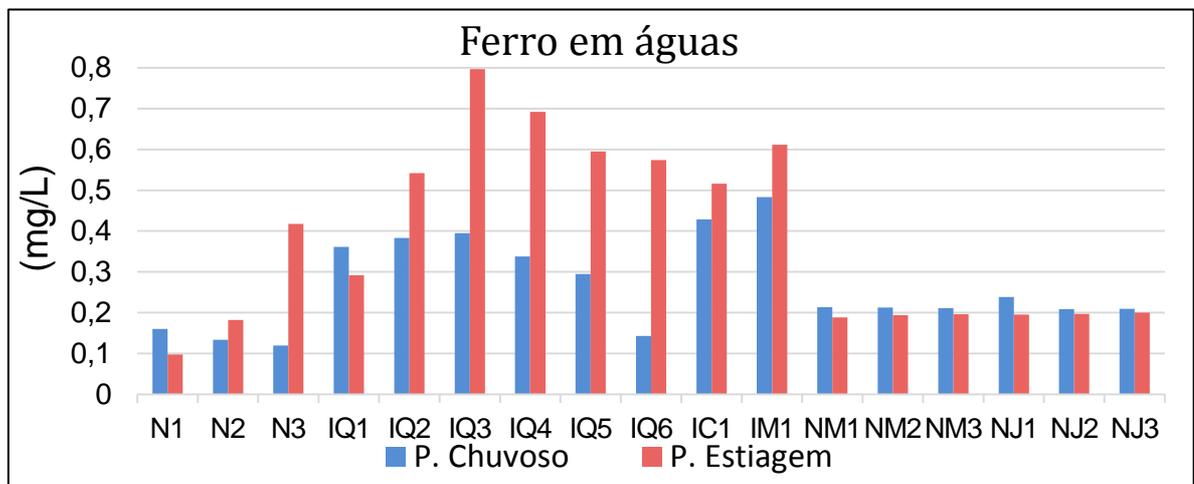


Figura 27- Resultados de ferro em águas para as estações chuvosa e seca

Geissler (1999) obteve concentrações máximas de 21,6 mg/L, Sampaio (2000) de 29,0 mg/L, Dias (2001) de 29,9 mg/L e Silva (2010) de 24,3 mg/L. Verifica-se que os resultados mensurados foram muito inferiores a desses trabalhos anteriores, reforçando a conclusão de redução das emissões industriais na bacia do Educandos nos últimos anos.

Os valores de ferro nos sólidos suspensos não apresentaram notório enriquecimento do solo devido o meio, com médias de 23.800 mg/Kg para Igarapés, 31.200 mg/Kg no rio Negro e 34.500 mg/Kg nas nascentes (Figura 28). Apresentaram grandes oscilações pontuais por estação, principalmente nas nascentes, pela baixa concentração de sólidos suspensos. É um metal muito abundante naturalmente, não sendo um bom indicador da contaminação da bacia, similares aos teores observados Lopes (2010) e Torrezani (2016) em sedimentos tanto em igarapés de Manaus, como no rio Negro. A Legislação do NOAA (1999) não define um limite máximo para Ferro em sedimentos.

Os valores de ferro nos sólidos suspensos não apresentaram notório enriquecimento do solo devido o meio, com médias de 23.800 mg/Kg para Igarapés, 31.200 mg/Kg no rio Negro e 34.500 mg/Kg nas nascentes (Figura 28). Apresentaram grandes oscilações pontuais por estação, principalmente nas nascentes, pela baixa concentração de sólidos suspensos. É um metal muito abundante naturalmente, não sendo um bom indicador da contaminação da bacia, similares aos teores observados Lopes (2010) e Torrezani (2016) em sedimentos tanto em igarapés de Manaus, como no rio Negro. A legislação do NOAA (1999) não define um limite máximo para ferro em sedimentos.

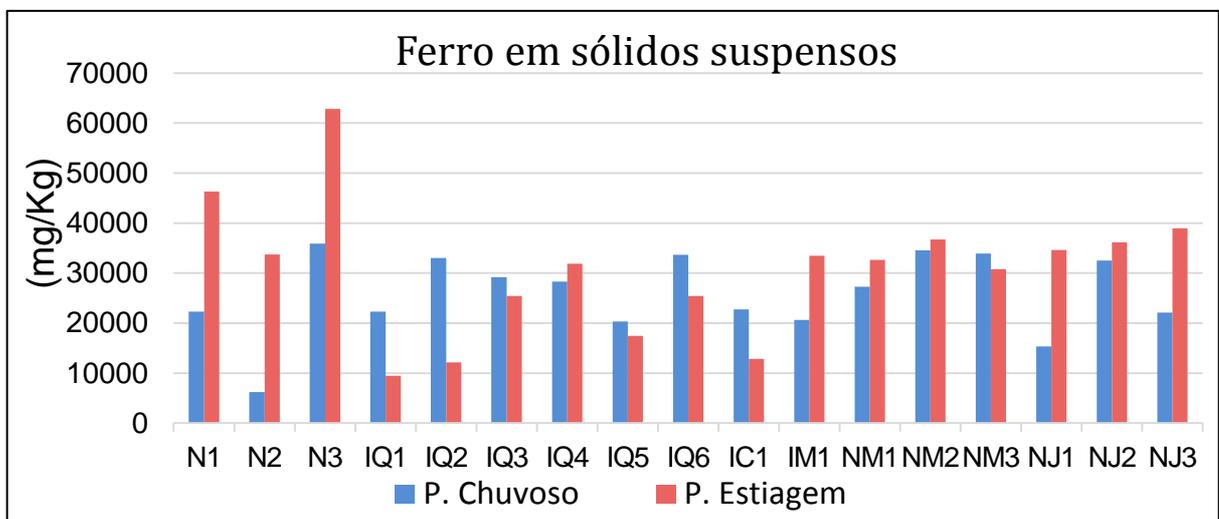


Figura 28-Resultados de ferro em sólidos suspensos para as estações chuvosa e seca

Alumínio é o metal mais abundante na crosta, usualmente sob formas de bauxita, micas, argilominerais e feldspatos. Costuma precipitar entre os pHs de 6,0 a 9,0 (BAIRD, 2002). Possui aplicações em transportes, utensílios domésticos, em ligas metálicas, fios com tores, equipamentos elétricos e no ramo de embalagens (BRAILE e CAVALCANTI, 1979).

Obteve-se concentrações médias de alumínio em águas de 0,18 mg/L em igarapés, 0,14 mg/L no rio Negro e 0,09 mg/L nas nascentes (Figura 29). Apesar da pouca distinção entre a média nos três meios, apresentou predominância no setor industrial (IQ2 a IQ4). Sua precipitação em pHs neutros ocasiona em baixíssimas concentrações no IC1 e IM1 e reforça a influência da atividade industrial no alumínio nas águas das áreas industriais. Não se verificou divergências significativas nos igarapés pela sazonalidade: médias de 0,18 mg/L na Seca e 0,19 mg/L na chuvosa. A distribuição dos dados nos dois períodos foi similar: na Seca o máximo teor foi de

0,34 mg/L no IQ2 e na chuvosa de 0,33 mg/L no IQ3. O CONAMA (CONAMA, 2005) designa 0,1 mg/L como o máximo permitido para águas Classe 2, o que classificaria todos os pontos, exceto o N1 e N3, como inadequados

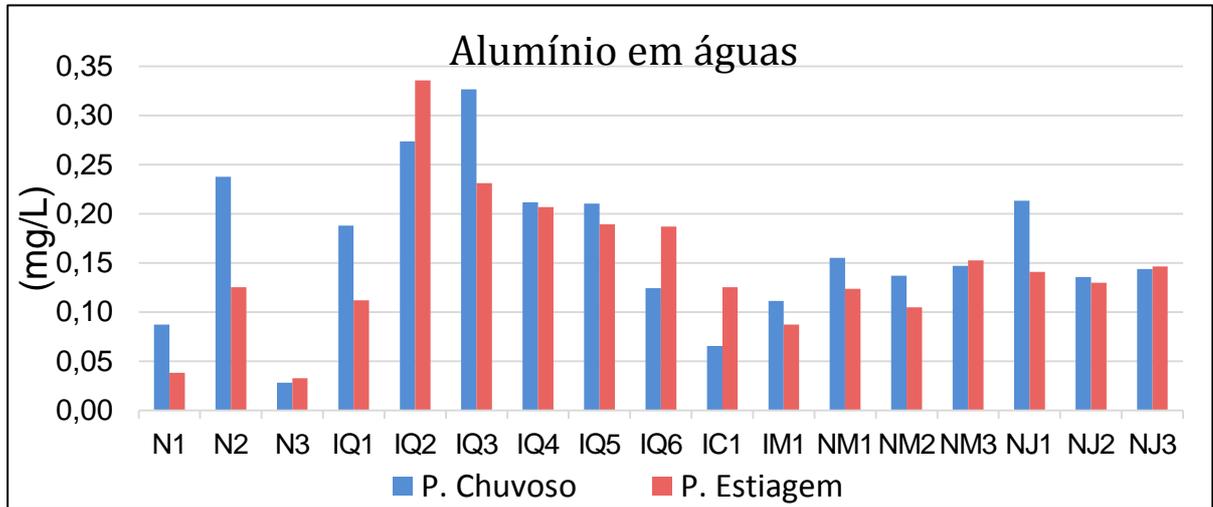


Figura 29- Resultados de alumínio em águas para as estações chuvosa e seca

O alumínio em sólidos suspensos, assim como o ferro, apresenta grandes variações entre os resultados para um mesmo ponto entre as duas estações. As médias foram de 33×10^3 mg/kg nas nascentes, 25×10^3 mg/kg nos igarapés e 25×10^3 mg/Kg para o rio Negro (Figura 30).

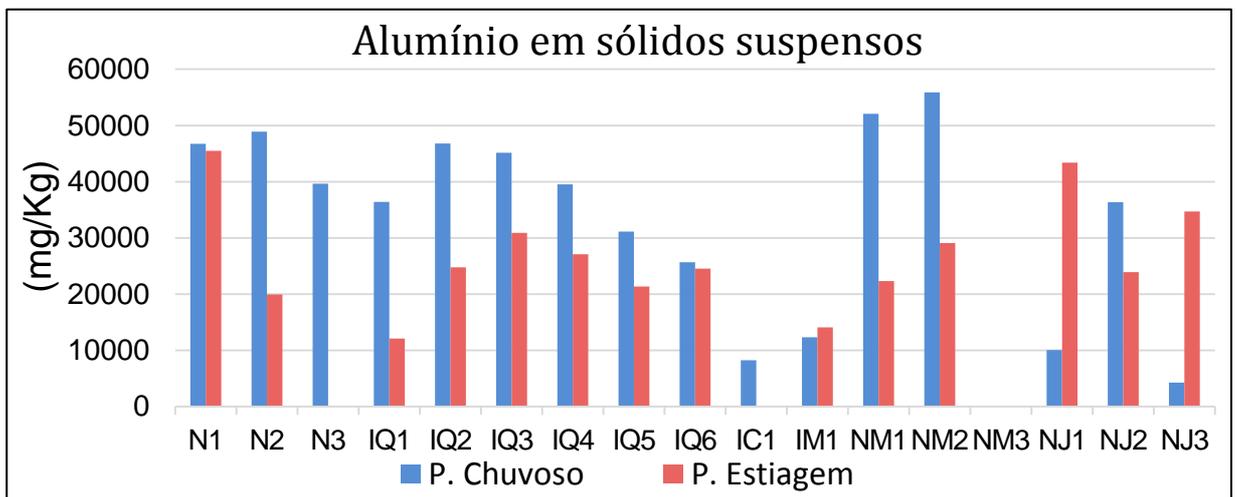


Figura 30-Resultados de alumínio em sólidos suspensos para as estações chuvosa e seca

O alumínio em sólidos suspensos apresentou pouca influência, na bacia do Educandos, da atividade antrópica, com teores similares entre esses diferentes meios. Elevadas concentrações nas nascentes decorrem, da abundância do alumínio naturalmente na composição de argilominerais. Teores de 20×10^3 mg/Kg a 30×10^3 mg/Kg são típicos tanto nos sedimentos de igarapés como no rio Negro

(LOPES, 2010; TORREZANI, 2016). A concentração de alumínio suspenso, por litro de amostra, muito mais elevada nos igarapés do que nas nascentes, pela maior concentração de sólidos suspensos no igarapé do Quarenta. O NOAA (1999) não estabelece limites para o alumínio em sólidos suspensos.

O Zinco é um metal de suma importância na saúde humana e desenvolvimento vegetal e animal (SILVA, 2010; SAMPAIO, 2000). Sua abundância decorre principalmente da incineração de resíduos, despejo de efluentes domésticos e de processos de galvanoplastia, fabricação de aço e celulose (BRAILE e CAVALCANTI, 1979). Diversos resultados de zinco em águas não foram quantificáveis ($Zn < 0,01$ mg/L), com médias de $<0,01$ mg/L em nascentes e rio Negro e $0,013$ mg/L nos igarapés (Figura 31).

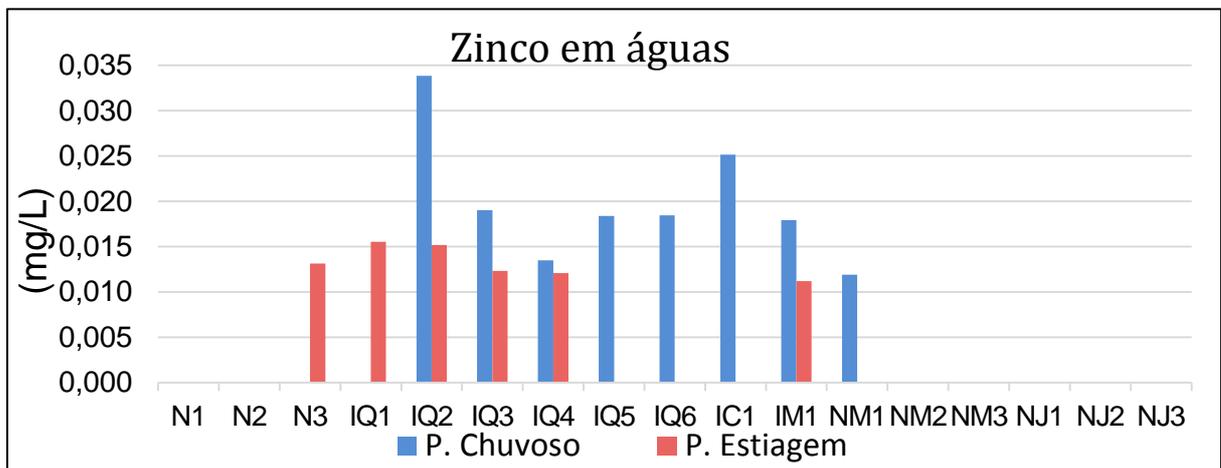


Figura 31- Resultados de zinco em águas para as estações chuvosa e seca

Todos os valores quantificáveis, exceto um, foram em Igarapé, indicando que é um parâmetro alterado pela atividade antrópica. Não há predominância no setor industrial ou de despejos domésticos. As concentrações nos igarapés na estação chuvosa ($0,018$ mg/L) foram maiores na Seca ($[Zn^{2+}] < 0,01$ mg/L). O máxima concentração observada foi de $0,033$ mg/L, no ponto IQ2 do período chuvoso. A resolução 357 (CONAMA, 2005) estabelece como adequado até $0,18$ mg/L de zinco em águas, classificando alguns pontos em igarapés da estação chuvosa (IQ2, IQ5, IQ6 e IC1) como inadequados.

Geissler (1999) observou concentrações máximas de zinco em águas da bacia do Educandos de $14,68$ mg/L, Sampaio (2000) de $19,6$ mg/L e Dias (2001) de $15,07$ mg/L. São teores muito superiores aos observados neste trabalho e que indicam uma redução de concentrações em águas nos últimos anos.

O zinco em sólidos suspensos distribuiu-se de forma quase homogênea entre os três meios: igarapés, rio Negro e nascentes (Figura 32), não sendo, assim, um bom indicador das atividades antrópicas na bacia do Educandos. Os valores médios foram de 390 mg/Kg nos igarapés, 368 mg/Kg no rio Negro e 307 mg/Kg nas Nascentes. Dentre os igarapés não há predomínio para nenhum tipo de emissão pontual. O NOAA (1999) estabelece que, para sedimentos, o limite máximo é de 315 mg/Kg, o que classificaria boa parte dos locais como acima da legislação.

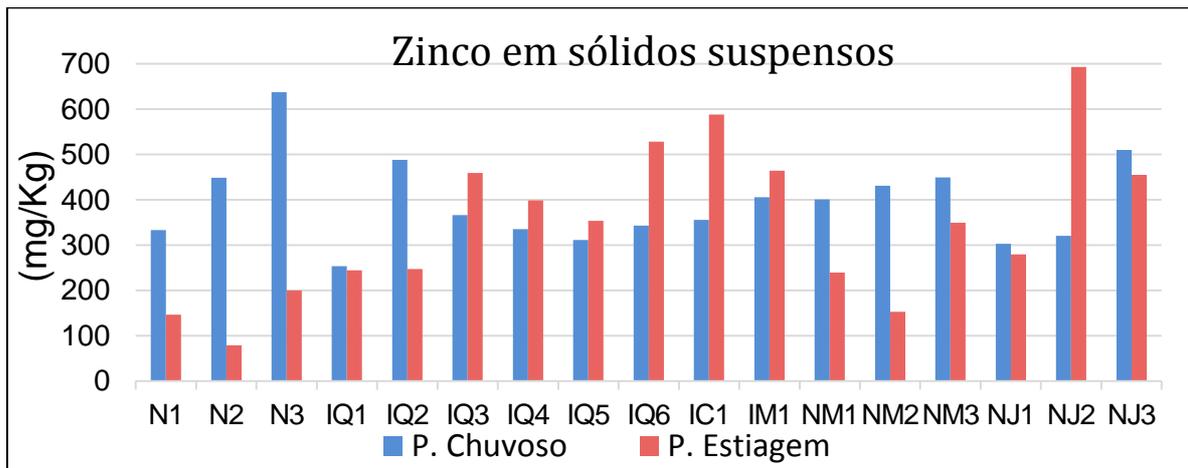


Figura 32-Resultados de zinco em sólidos suspensos para as estações chuvosa e seca

O vanádio é essencial ao corpo humano, é um metal acinzentado de alta ductibilidade. Naturalmente abundante em rochas fosfáticas e de ferro. Possui aplicações para a galvanoplastia, síntese de aços inoxidáveis, catalisadores para a petroquímica, semicondutores e ímãs supercondutores.

Não obteve-se nenhum valor de vanádio em águas quantificável na Bacia do Educandos ($[V^+] < 0,005$ mg/L). O Conama (CONAMA, 2005) define como teores máximos de vanádio em águas de 0,1 mg/L, classificando-se todos os pontos como adequados. O vanádio em sólidos suspensos foi quantificável apenas no igarapé do Quarenta (Figura 33), revelando ápices no setor industrial (IQ2, IQ3 e IQ4). As tendências foram similares, com máxima de 74,8 mg/Kg no IQ4 da estação chuvosa. O NOAA (1999) não define um limite máximo para vanádio em sedimentos

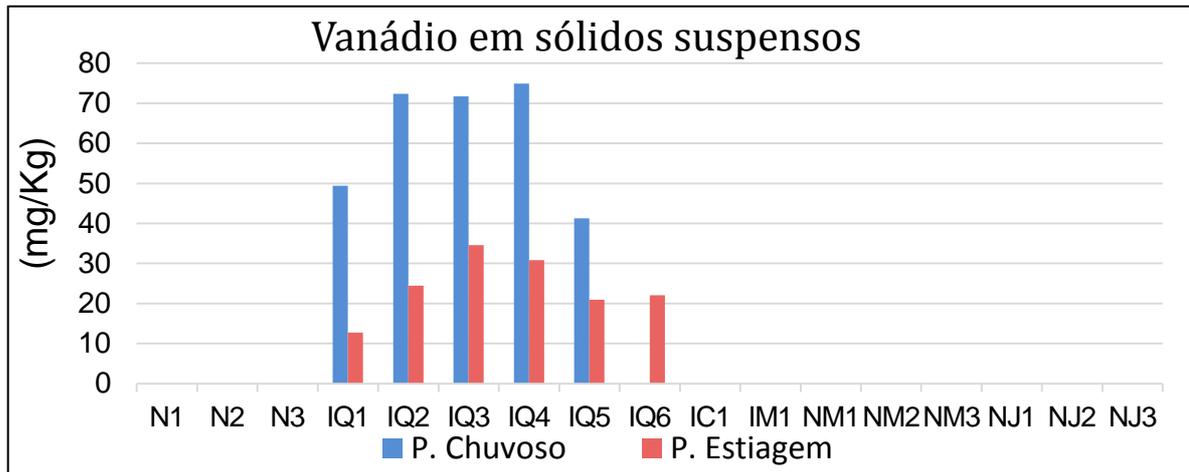


Figura 33-Resultados de vanádio em sólidos suspensos para as estações chuvosa e seca

O mercúrio foi também mensurado nesse trabalho. É um metal tóxico, cumulativo e líquido em temperatura ambiente. Encontrado nas formas metálica, inorgânica e orgânica (mais tóxica). Altas concentrações indicam atividade de garimpo ou contaminações industriais, como pesticidas, células eletrolíticas, produtos fármacos, desinfetantes, produtos medicinais, odontológicos, processos de mineração e fundição e despejos de esgotos domésticos. Obteve-se concentrações em águas em todos os pontos abaixo do limite de quantificação, de 0,0005 mg/L. A legislação 357 do CONAMA (CONAMA, 2005) define como limite a concentração de 0,0002 mg/L em águas de Classe II, não sendo possível afirmar se há teores em alguns pontos superiores à legislação.

5.3. Avaliação dos efeitos do Igarapé ao rio Negro

Verificou-se, pela análise gráfica dos resultados que as concentrações dos contaminantes no rio Negro, em geral, apresentam-se próximas aos teores das nascentes e muito distintas aos igarapés. Os dados do rio Negro são muito homogêneos, com concentrações similares entre a montante e jusante da foz da bacia e leve alteração em NM3 e NJ1, estes por localizarem-se diante da foz do Ig. do Quarenta. É uma forte evidência de que o igarapé do Quarenta praticamente não alterou exerceu influência sob o corpo d'água receptor do rio Negro.

Realizou-se, na Tabela 5, um teste T de diferenças entre médias, utilizando a média e desvio padrão de cada triplicata, por parâmetro e ponto de coleta. Definiu-se o método de duas médias com desvios-padrões distintos, objetivando-se avaliar se as jusantes apresentam teores mais elevados de contaminantes que os na montante. Desconsiderou-se NM3 e NJ1 nesse comparativo, por localizarem-se diretamente na foz do Igarapé do Quarenta. Foram comparados os pontos NM1, NM2, NJ2 e NJ3 nos

períodos chuvosos e seco. O desvio padrão e as médias utilizados são os de cada triplicatas. Utilizou-se apenas parâmetros com concentrações quantificáveis no rio Negro. Aplicou-se significância de 5%, e teste bilateral, simbolizando-se com “ = “ a igualdade entre médias, “ M” as que a montantes é mais elevados e “ J “ para quando a jusante é maior.

Tabela 5-Comparativo entre médias no rio Negro das Montantes e Jusantes da foz do Igarapé do Quarenta

Parâmetro	Estação Chuvosa				Estação Seca			
	NM1	NM1	NM2	NM2	NM1	NM1	NM2	NM2
	vs NJ2	vs NJ3	vs NJ2	vs NJ3	vs NJ2	vs NJ3	vs NJ2	vs NJ3
pH	J	J	J	J	M	M	M	M
C.E.	M	J	M	J	=	M	M	M
Temperatura	J	J	=	J	=	J	=	J
Turbidez	J	=	M	M	J	J	M	M
Sólidos Suspensos	=	=	=	=	=	=	=	=
Sulfato	J	J	J	J	J	M	M	M
Nitrato	M	J	M	=	J	M	M	M
Cloreto	J	J	=	J	M	M	M	M
Fluoreto	=	=	=	M	J	J	=	M
Ferro Em águas	=	M	=	=	J	J	=	=
Zinco Em águas	M	M	M	M	=	=	=	=
Alumínio em águas	M	M	=	J	J	J	J	J
Ferro Suspenso	J	M	M	M	J	M	M	M
Zinco Suspenso	J	M	J	M	M	M	M	M
Alumínio Suspenso	M	M	M	M	J	J	M	J

O comparativo apresentou um menor quantitativo de igualdades que diferenças, devido o baixo desvio-padrão entre cada triplicatas. De todas as 120 combinações, determinou-se apenas 29 igualdades dentre médias. Entretanto a triplicata de cada análise apresenta um desvio-padrão relativo, razão entre o desvio-padrão e a média, muito reduzido, e por isso não deveria apresentar praticamente nenhuma quantidade de igualdades entre médias. Essa quantidade significativa de igualdades é um indicativo que os dados variaram muito pouco. Sólidos suspensos totais, parâmetro com o maior desvio-padrão relativo, apresentou semelhança entre todas as combinações estudadas.

Na análise dos resultados rio Negro, nascentes e igarapés observou-se que a maioria dos parâmetros altera-se pela atividade antrópica, mais elevado nos

igarapés. Se a contaminação do Ig.40 fosse significativa ao rio Negro, apresentaria concentrações significativamente maiores em grande parte dos parâmetros, entretanto, das 91 desigualdades, apenas em 40 as jusantes foram superiores às montantes. Em 51 casos as montantes foram superiores às jusantes. Nenhum parâmetro apresentou médias superiores para a jusantes em todas as comparações ou grande maioria das combinações. A pouca influência da descarga do igarapé na entrada do rio Negro é explicada principalmente pelo rio Negro apresentar vazão muito superior ao igarapé do Quarenta . Segundo a ANA (2017), a vazão média entre as medições de 2000 a 2012 do igarapé do Quarenta para a estação seca (Junho-Outubro) foi de 0,8 m³/s, com valores mínimos de 0,50 m³/s e máximo de 1,7 m³/s, enquanto que na estação chuvosa (Novembro-Maio) obteve-se média de 1,8 m³/s, com mínimo de 0,8 m³/s e máximo de 7,4 m³/s. A vazão do rio Negro foi de 38.500 m³/s para medições de 2008 a 2014, uma proporção entre 10.000 a 100.000 a vazão o igarapé do Quarenta. Para o igarapé do Quarenta utilizou-se o ponto de código 14980000, denominado “Manaus 2000 – igarapé do Quarenta”, enquanto que o rio Negro é o 14990000, “Manaus – Rio Negro”, localizado ao lado do Porto de Manaus (ANA, 2017). A quantidade de montantes maiores que as médias de jusantes, pode ser explicada por uma maior atividade antrópica pontual e presença de barco a montante, entre porto de Manaus até a feira da banana, do que na Orla do Amarelinho, ou da maior proximidade das montantes em relação às drenagens do igarapé do Mindu e São Raimundo, que são outros igarapés degradados na zona urbana de Manaus. É notório que, para os dados obtidos, o rio Negro não foi alterado significativamente pelo igarapé do Quarenta.

5.4. Mensuração dos efeitos da Sazonalidade

Essa etapa objetiva avaliar se a diferença de pluviometria por período altera significativamente a qualidade da bacia do Educandos. Realizou-se uma blocagem dos dados entre os dezessete pontos no período chuvoso com da seca. É uma técnica para fazer comparações emparelhadas (NETO *et al.*, 2011). Consiste em subtrair, ponto a ponto, os resultados entre a estação seca e chuvosa, passando a tratar a diferença entre os resultados como um grupo amostral. Dessa forma evita-se propagar a dispersão típica entre cada período (entre os teores de igarapés com das nascentes) nos desvios padrões de cada período (s_1 e s_2), e suprime-se a diferença

entre os dados das nascentes e rio Negro com os igarapés de cada período. Considerou-se um teste t unilateral, com 95% de confiança. Em alguns metais em sólidos suspensos utilizou-se apenas os teores do igarapé do Quarenta, por não apresentar valores quantificáveis nas nascentes, Rio Negro e outros igarapés. Os resultados das médias, desvios e hipóteses aceitas estão indicads na Tabela 6:

Tabela 6-Comparativo entre médias para cada estação e efeitos da sazonalidade

Parâmetro	μ_{Seca}	μ_{Chuva}	$\mu_{\text{seca}} - \mu_{\text{Chuva}}$	S_{dif}	Hipótese Aceita
pH	5,82	5,9	-0,086	0,358	Seco=Chuvoso
Condutividade Elétrica ($\mu\text{S/cm}$)	153,9	115,9	37,96	60,6	Seco>Chuvoso
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	29,65	28,7	0,947	1,02	Seco>Chuvoso
Turbidez (UNT)	24,49	19,61	4,875	26,34	Seco=Chuvoso
Bicarbonato (mg/L)	46,95	36,89	10,06	20,45	Seco>Chuvoso
Sólidos Suspensos (mg/L)	29,48	27,24	2,248	27,16	Seco=Chuvoso
Sulfato (mg/L)	7,7	7,688	0,012	5,42	Seco=Chuvoso
Nitrato (mg/L)	1,66	2,91	-1,249	3,41	Seco=Chuvoso
Cloreto (mg/L)	11,678	7,688	3,99	6,93	Seco>Chuvoso
Fluoreto (mg/L)	0,225	0,174	0,051	0,130	Seco=Chuvoso
Fosfato (mg/L)	0,429	0,056	0,373	0,722	Seco=Chuvoso
Nitrito (mg/L)	0,033	0,129	-0,096	0,205	Seco=Chuvoso
Brometo (mg/L)	0,029	-	0,029	0,079	Seco=Chuvoso
Ferro Em águas (mg/L)	0,381	0,266	0,115	0,175	Seco>Chuvoso
Zinco Em águas (mg/L)	0,009	0,011	-0,003	0,008	seco=Chuvoso
Alumínio Em águas (mg/L)	0,145	0,164	-0,019	0,052	Seco=Chuvoso
Niquel Suspenso (mg/Kg-Ig.40)	227,2	329	19,4	206,1	Seco=Chuvoso
Chumbo Suspenso(mg/Kg-Ig.40)	47,2	32,4	14,8	37,1	Seco=Chuvoso
Cromo Suspenso (mg/Kg- Ig.40)	94,2	58,9	35,3	76,2	Seco=Chuvoso
Cobre Suspenso (mg/Kg- Ig.40)	83,9	65,1	18,8	17,2	Seco>Chuvoso
Ferro Suspenso (mg/Kg)	30.649,4	25.904,0	4745,4	14.476,2	Seco=Chuvoso
Zinco Suspenso (mg/Kg)	346,1	354,6	-8,5	246,1	Seco=Chuvoso
Alumínio Suspenso (mg/Kg)	21.971,8	31.701,9	9.730,1	35.387,4	Seco=Chuvoso
Vanádio Suspenso(mg/Kg-Ig.40)	24,3	56,2	-31,9	223,8	Seco=Chuvoso

Dos 25 parâmetros demonstrados, para 95% de confiança, a dezessete deles as médias amostrais da estação seca foram iguais aos da estação chuvosa. Condutividade elétrica, bicarbonato, cloretos, temperatura, ferro em águas e cobre em sólidos suspensos foram significativamente maiores na estação seca. Os valores superiores nesse período decorrem da menor vazão de água para diluição dos

contaminantes no período de estiagem (SILVA, 1996; COSTA *et al.*, 2016) e dos teores reduzidos em IQ6 e IM1 na estação chuvosa pela diluição causada pelo rio Negro (SILVA, 2010).

5.5. Estatística Multivariada

Dentre as técnicas utilizadas estão a Análise de Componentes principais (PCA), a análise de *clusters* (HCA) e a matriz de correlação.

Fez-se uma etapa de pré-tratamento de dados. Todas as concentrações foram normalizados entre zero e um, com relação a concentração máxima observada. Apenas dados com valores quantificáveis foram utilizados, excluindo-se os metais chumbo, mercúrio, cromo, cobre e vanádio em águas. Níquel em águas, nitrito, fosfato e brometo, pelos poucos valores quantificáveis ou dados muito discrepantes entre si, também não foram utilizados.

Aplicou-se em dois softwares (Statistica 10 e Originlab 7.1) a estatística multivariada, obtendo-se autovalores iguais entre os mesmos. Os dados da matriz de correlação foram exportados do software Statistica 10, e os gráficos de PCA, HCA e autovalores pelo Originlab 7.1.

5.5.1. Matriz de Correlação

Represa as correlações binárias significativa a certo grau de confiança. Utilizou-se a correlação de *Spearman* para a matriz de correlação devido a quase totalidade dos dados comportar-se de maneira não paramétrica. Os dados da foram obtidos pelo software *Statistica 10*.

Segregou-se as matrizes por estação (seca ou chuvosa), verificando-se os efeitos que a sazonalidade apresenta nas correlações entre as variáveis. Definiu-se, em cada matriz, dois níveis distintos de significância: $p < 0,05$ e $p < 0,001$. Dados a $p < 0,05$ estão expressos em coloração avermelhada e indicam os parâmetros de tendência similar. A $p < 0,001$ destaca-se as correlações cujo comportamento seja muito representativo, destacado em vermelho e negrito. Na matriz obtida alguns valores são negativos, decorrente da quantidade de variáveis (21), ser superior aos pontos de coleta (17), entretanto sem afetar as regressões e discussões. Representou-se as matrizes de correlação para a estação chuvosa e seca nas Tabelas 7 e 8, respectivamente.

Tabela 7- Matriz de Correlação de Spearman para parâmetros de águas e sólidos suspensos a $p < 0,001$ e $p < 0,05$ para a Estação Chuvosa

C.E.	Temp	pH	HCO ₃ ⁻	Turb	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	F ⁻	SST	Fe Diss	Zn Diss	Al Diss	Ni Susp	Pb Susp	Cr Susp	Cu Susp	Fe Susp	Zn Susp	Al Susp	V Susp	
C.E.	1,000																				
Temp	0,600	1,000																			
pH	0,873	0,602	1,000																		
HCO ₃ ⁻	0,914	0,602	0,942	1,000																	
Turb	0,561	0,191	0,720	0,676	1,000																
SO ₄ ²⁻	0,892	0,370	0,820	0,833	0,706	1,000															
NO ₃ ⁻	0,409	-0,100	0,358	0,452	0,647	0,478	1,000														
Cl ⁻	0,892	0,478	0,893	0,927	0,689	0,880	0,507	1,000													
F ⁻	0,895	0,667	0,776	0,858	0,586	0,801	0,397	0,792	1,000												
SST	0,627	0,346	0,757	0,734	0,914	0,750	0,629	0,683	0,705	1,000											
Fe Diss	0,711	0,507	0,721	0,726	0,625	0,640	0,483	0,610	0,762	0,720	1,000										
Zn Diss	0,683	0,404	0,671	0,678	0,654	0,694	0,424	0,683	0,674	0,729	0,663	1,000									
Al Diss	0,228	-0,174	0,023	0,038	0,304	0,294	0,451	-0,017	0,213	0,321	0,289	0,189	1,000								
Ni Susp	0,490	0,100	0,522	0,505	0,780	0,642	0,542	0,473	0,470	0,783	0,344	0,643	0,519	1,000							
Pb Susp	0,564	0,151	0,693	0,648	0,916	0,664	0,679	0,690	0,549	0,875	0,525	0,736	0,305	0,811	1,000						
Cr Susp	0,536	0,118	0,580	0,553	0,806	0,651	0,637	0,516	0,513	0,809	0,430	0,658	0,594	0,963	0,845	1,000					
Cu Susp	0,492	0,097	0,611	0,610	0,880	0,651	0,726	0,721	0,523	0,836	0,559	0,650	0,111	0,606	0,877	0,618	1,000				
Fe Susp	-0,262	-0,194	-0,022	-0,163	0,015	-0,186	-0,346	-0,199	-0,262	-0,105	-0,221	0,089	-0,289	0,141	0,001	0,098	-0,149	1,000			
Zn Susp	-0,167	0,078	0,032	-0,025	0,054	-0,172	-0,316	-0,135	0,010	-0,010	0,172	-0,001	-0,105	-0,112	-0,085	-0,075	-0,041	0,441	1,000		
Al Susp	-0,299	-0,613	-0,376	-0,244	-0,029	-0,279	0,387	-0,235	-0,248	-0,096	-0,157	0,112	0,252	0,120	0,145	0,172	0,067	0,191	0,020	1,000	
V Susp	0,554	0,105	0,672	0,648	0,939	0,697	0,739	0,697	0,551	0,904	0,530	0,712	0,311	0,821	0,981	0,848	0,921	-0,027	-0,114	0,135	1,000

Obs: Todas correlações em vermelho: p -valor $< 0,05$. Correlações em vermelho e negrito: p -valor $< 0,001$.

Tabela 8-Matriz de Correlação de Spearman para parâmetros de águas e sólidos suspensos a $p < 0,001$ e $p < 0,05$ para a estação de Estiagem

C.E.	Temp	pH	HCO ₃ ⁻	Turb	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	F ⁻	SST	Fe Diss	Zn Diss	Al Diss	Ni Susp	Pb susp	Cr Susp	Cu Susp	Fe Susp	Zn Susp	Al Susp	V Susp	
C.E.	1,000																				
Temp	0,316	1,000																			
pH	0,828	0,509	1,000																		
HCO ₃ ⁻	0,716	0,502	0,858	1,000																	
Turb	0,740	0,050	0,640	0,581	1,000																
SO ₄ ²⁻	0,811	0,503	0,887	0,809	0,657	1,000															
NO ₃ ⁻	0,387	0,314	0,468	0,449	-0,010	0,515	1,000														
Cl ⁻	0,853	0,296	0,863	0,831	0,522	0,843	0,578	1,000													
F ⁻	0,759	0,559	0,872	0,833	0,658	0,931	0,523	0,747	1,000												
SST	0,659	-0,009	0,600	0,662	0,914	0,586	-0,135	0,551	0,575	1,000											
Fe Diss	0,669	0,302	0,681	0,615	0,605	0,752	0,262	0,694	0,774	0,556	1,000										
Zn Diss	0,402	-0,281	0,289	0,456	0,353	0,223	0,167	0,512	0,300	0,493	0,529	1,000									
Al Diss	0,201	0,168	0,321	0,208	0,593	0,360	-0,333	0,088	0,428	0,544	0,527	0,010	1,000								
Ni Susp	0,490	-0,020	0,536	0,499	0,780	0,533	-0,066	0,505	0,517	0,783	0,734	0,482	0,705	1,000							
Pb susp	0,236	0,084	0,427	0,617	0,422	0,386	-0,053	0,414	0,433	0,584	0,602	0,541	0,376	0,571	1,000						
Cr Susp	0,488	-0,077	0,508	0,479	0,797	0,510	-0,112	0,488	0,494	0,803	0,717	0,539	0,691	0,987	0,795	1,000					
Cu Susp	0,645	0,099	0,683	0,678	0,729	0,718	0,248	0,707	0,711	0,704	0,822	0,528	0,395	0,767	0,583	0,761	1,000				
Fe Susp	-0,782	-0,286	-0,701	-0,657	-0,816	-0,630	-0,017	-0,586	-0,661	-0,784	-0,505	-0,326	-0,551	-0,622	-0,229	-0,637	-0,534	1,000			
Zn Susp	0,365	0,670	0,586	0,608	0,225	0,598	0,333	0,400	0,644	0,230	0,441	0,086	0,191	0,255	0,201	0,201	0,314	-0,358	1,000		
Al Susp	-0,538	-0,210	-0,165	-0,049	-0,064	-0,130	-0,037	-0,273	-0,086	0,020	-0,133	-0,096	0,248	0,170	0,349	0,149	0,017	0,337	-0,076	1,000	
V Susp	0,181	-0,299	0,342	0,432	0,502	0,213	-0,051	0,369	0,256	0,626	0,402	0,565	0,435	0,780	0,665	0,774	0,575	-0,347	-0,004	0,432	1,000

Obs: Todas correlações em vermelho: p -valor $< 0,05$. Correlações em vermelho e negrito: p -valor $< 0,001$.

Apresentou-se um grande quantitativo de correlações significativas a $p < 0,05$. Decorre da maioria dos parâmetros aumentar em regiões antropizadas, ou, por outras características, elevar-se em igarapés urbanos. O quantitativo de correlações por parâmetro indica quais as variáveis muito influenciadas pelas ações antrópicas (ou elevadas em igarapés). A sazonalidade apresentou poucas alterações nas correlações, similares nos dois períodos. Alumínio em águas e zinco, ferro e alumínio em sólidos suspensos apresentam poucas ou nenhuma correlação a $p < 0,05$, por serem parâmetros pouco alterados pelo meio (nascentes ou igarapés). Nitrato e temperatura possuem algumas, pois a temperatura, por exemplo, é superior nos igarapés que nas nascentes, contudo semelhante ao rio Negro, menos antropizado. Condutividade elétrica, pH, bicarbonatos, sulfatos, cloretos, fluoretos, turbidez, sólidos suspensos totais, ferro e zinco em águas e níquel, chumbo, cromo, cobre e vanádio em sólidos suspensos apresentaram grande quantidade de correlações, variáveis que há ampliação de suas concentrações nos igarapés antropizados em ambos períodos.

As correlações de $p < 0,001$ ocorridas em ambos períodos revelam parâmetros mais intrinsecamente relacionados ou de predomínio em mesma região da bacia.

Correlacionaram-se entre si a $p < 0,001$ e com regiões de maior emissão de esgoto domésticos, a C.E., bicarbonato, pH, sulfato, cloreto e fluoreto. O bicarbonato costuma ser pouco presente em pHs ácidos, e em pHs próximos da neutralidade é usualmente o ânion mais abundante, aumentando a condutividade. Sulfatos e cloretos também são ânions tipicamente muito presentes, e contribuem significativamente para o aumento da condutividade.

Entre os metais potencialmente tóxicos em sólidos suspensos (níquel, cromo, cobre, vanádio e chumbo) apresentaram entre si diversas correlações significativas para $p\text{-valor} < 0,001$. Ocorrem por suas diversas aplicações na indústria, sendo mais abundantes no corpo d'água próximos da região industrial.

Os sólidos suspensos totais apresentaram correlação muito forte com a Turbidez, pois ambos mensuram a quantidade de material particulado. Em menor grau, correlacionaram-se com os metais pesados em sólidos: níquel, cromo e cobre. Essa correlação com os metais é mais por consequência das maiores concentrações de material suspensos ocorrerem zona inicial a intermediária do Ig.40, e não por terem afinidade direta.

5.5.2. Análise de Componentes principais(PCA)

Criado por Pearson e desenvolvido por Hotelling (HOTELLING, 1933), a Análise dos componentes principais (PCA) objetiva reduzir a dimensionalidade dos dados por combinações lineares das variáveis introduzidas. Essa ferramenta permite a projeção dos dados, em sistemas reduzidos, sem afetar as relações originárias das amostras.

Aplicou-se a análise de componentes principais nas estações seca e chuvosa objetivando-se visualizar, sazonalmente, a distribuição dos dados e correlações. Optou-se pela utilização de gráficos *biplot* (*scores x loadings*) facilitando a compreensão do comportamento da dispersão da variáveis com os pontos de coleta.

Seguiu-se o critério de Kaiser (1958) para número de PCs, o qual estabelece como relevante autovalores acima de um. No apêndice E estão tabelados quanto cada PC representa da variância do sistema e autovalores. Conforme tal tabela e o critério estabelecidos definiu-se que o PC1 ao PC4 são relevantes, perfazendo uma variância acumulada, de 84,3% na Seca e 87,62% na estação chuvosa. No apêndice E há também uma tabelas de autovalores de *loadings* e *scores*, permitindo sintetizar os gráficos e indicando os parâmetros mais representativos.

Plotou-se na Figura 34, gráficos biplot do PC1 ao PC4 nas duas estações, fixando-se o PC1, o mais representativo, no eixo das ordenadas. Demais combinações entre as PCs, como PC2 x PC3, PC2 x PC4 e PC3 x PC4, não foram plotados, por não verificar-se informações representativas adicionais aos observados nos gráficos utilizados, contudo são possíveis de serem sintetizadas a partir dos autovalores de *scores* e *loadings* presentes no APÊNDICE E deste trabalho.

A dispersão dos *scores* e *loadings* para o PC1 x PC2 é similar entre os períodos chuvoso e de estiagem, revelando o pouco efeito da sazonalidade na distribuição dos contaminantes na bacia. Esses dois PCs representam grande parcela da variância do sistema: 72,9% da estação chuvosa e 66,2% da seca. O PC1, mais relevante componente principal, representa principalmente os parâmetros e locais mais alterados pelas ações antrópicas.

Os autovalores dos *scores* do PC1 são positivos para os igarapés (entre 2,5 a 5,5) e negativos para o rio Negro (-3,2 a -2,5) e nascentes (-3,5 a -1,5). O rio Negro está muito mais próximo às nascentes que aos igarapés. Os maiores autovalores, para ambas estações, são o IQ3 e IQ4 (zona intermediária e industrial do igarapé do Quarenta), e os menores o N2 e N3 (nascentes do interior do campus da UFAM). O IQ6 apresenta maior discrepância de autovalores de PC1 entre os períodos: na estação chuvosa (0,12) localiza-se entre a faixa dos igarapés (2,5 a 5,5) e o rio Negro (-3 a -2), enquanto que na Seca (3,11) está dentro dos autovalores dos igarapés. Essa alteração do ponto IQ6 representa o efeito do ciclo sazonal do rio Negro, causando a diluição desse ponto do Igarapé na estação chuvosa enquanto não faz o mesmo na Seca. IM1, próximo ao IQ6, apresenta situação análoga, contudo em menor escala.

Os *loadings* de PC1 apresentam discussões similares a matriz de correlação com $p\text{-valor} < 0,05$: segregam parâmetros atrelados à ação antrópica ou mais elevados nos igarapés. Na chuvosa todos os autovalores foram positivos, e na seca apenas alumínio e ferro em sólidos Suspensos foram negativos. Ou seja, quase todos os parâmetros apresentam teores maiores nos igarapés. Entre os parâmetros que mais representam a atividade antrópica nenhum deles destoa dos demais, com autovalores oscilando entre 0,2 a 0,3, sendo eles: pH, C.E., SST, HCO_3^- , F^- , Cl^- , SO_4^{2-} , Fe e Zn em águas e Ni, Cu, Pb e Cr em sólidos suspensos. Al, Fe e Zn em sólidos suspensos foram pouco representativos em ambos os períodos, com concentração quase constante. A temperatura é pouco representativa pois, apesar de inferior nas nascentes é similar entre o rio Negro e igarapés.

Os autovalores do PC2, em ambos períodos, segregam os pontos e parâmetros pela origem da contaminação antrópica. Representam 17,7% da variância total na estação chuvosa e 17,4% da seca.

Dentre os *scores* do PC2 os mínimos autovalores são o igarapé do Cachoeirinha e Mestre Chico (entre -3 e -5), com maior predominância de esgoto doméstico, e os máximos em IQ3 e IQ4 (entre +2 e +3) com maior proporção de emissões industriais que os demais pontos. O IQ2, aparece no gráfico mais próximo ao setores industrializados, o IQ1 e IQ5 equidistantes aos extremos e IQ6 mais próximos aos pontos de maior esgoto doméstico. Os *scores* de PC1 x PC2 demonstram a diferença de homogeneidade entre cada um dos meios (igarapés, nascentes e rio Negro), sendo os igarapés são os mais heterogêneos e os do rio Negro os mais homogêneos.

Os *loadings* de PC2 reforçam conclusões discutidas para a matriz de correlação das variáveis para p -valor $<0,001$. Condutividade elétrica, bicarbonato, pH, fluoretos, cloretos, sulfatos representam melhor os esgotos domésticos. Ni, V, Cr, Pb, Cu em sólidos suspensos, Al em águas, turbidez e SST representam melhor os resíduos industriais (maioria dos metais e sólidos suspensos). Zinco em águas e nitrato variaram seu comportamento e predominância conforme a estação.

O PC3 representam, respectivamente, 9,35% e 10,80% das estações chuvosa e seca. Discutem divergências não explicadas pelo PC1 e PC2. Possui poucos parâmetros com autovalores representativos, porém estes possuem um módulo mais elevados e os maiores autovalores de PC1 e PC2. Há razoável diferença sazonal, o que não indica que a sazonalidade afeta muito os dados, já que essa PC não representa tanto variância do sistema.

Na estação chuvosa, o PC3 representa majoritariamente o ferro e zinco em sólidos suspensos e minoritariamente a temperatura e nitrato. Nos *scores* destaque para N2, IQ6 e IQ2: O N2 tem reduzido teor de ferro e zinco em sólidos suspensos e baixa temperatura, o IQ6 possui o mais alto nitrato, ferro suspenso e temperatura e o IQ2 tem elevado nitrato, ferro e zinco em sólidos suspensos.

Na estiagem, os *scores* do PC3 representaram os SST e turbidez, e, em menor grau, chumbo, níquel, cromo e ferro em sólidos Suspensos. Segregou-se o local IQ2 (e o IQ1) dos demais industriais, por apresentarem elevado elevado SST e Turbidez e menores teores de metais suspensos. O ferro em sólidos suspensos auxiliou ampliou a dispersão das nascentes e rio Negro.

O PC4 representa 5,38% da variação da estação chuvosa. Segregam principalmente as nascentes N1 e N3 do rio Negro. Representado principalmente

pela temperatura e alumínio em águas, e, em menor escala, e alumínio, cobre e chumbo em sólidos suspensos. A temperatura separa todos os pontos do rio Negro das Nascentes e N1 e N3 possuem alumínio em águas mais elevado que rio Negro e o N2.

PC4 representa 5,38% da Seca. Revela dispersões das nascentes, a segregação entre N1 e N3 com o rio Negro e separação do IM1 e IQ1 dos igarapés. Os parâmetros mais representativos foram a alumínio e zinco em águas, ferro em sólidos suspensos e temperatura. A temperatura segrega o rio Negro das nascentes, o N1 e N3 possuem menor alumínio e zinco em águas que o rio Negro e o ferro em sólidos suspensos amplia a dispersão das nascentes, sendo bem homogêneas no rio Negro. IM1 destaca-se pelo reduzido zinco em águas e ferro em sólidos suspensos e o IQ1 pelos módicos teores de alumínio em águas e ferro em sólidos suspensos.

5.5.3 Análise de Agrupamento Hierárquico (HCA)

A análise de *cluster* (HCA) é uma ferramenta focada em visualizar o agrupamento entre as variáveis, verificando-se o agrupamento dos dados e as variáveis mais semelhantes em cada grupo. Utilizou-se a distância Euclidiana. Plotou-se, na Figura 35, os HCA dos dados, para as duas estações coletadas, tanto para os pontos de coleta como para as variáveis.

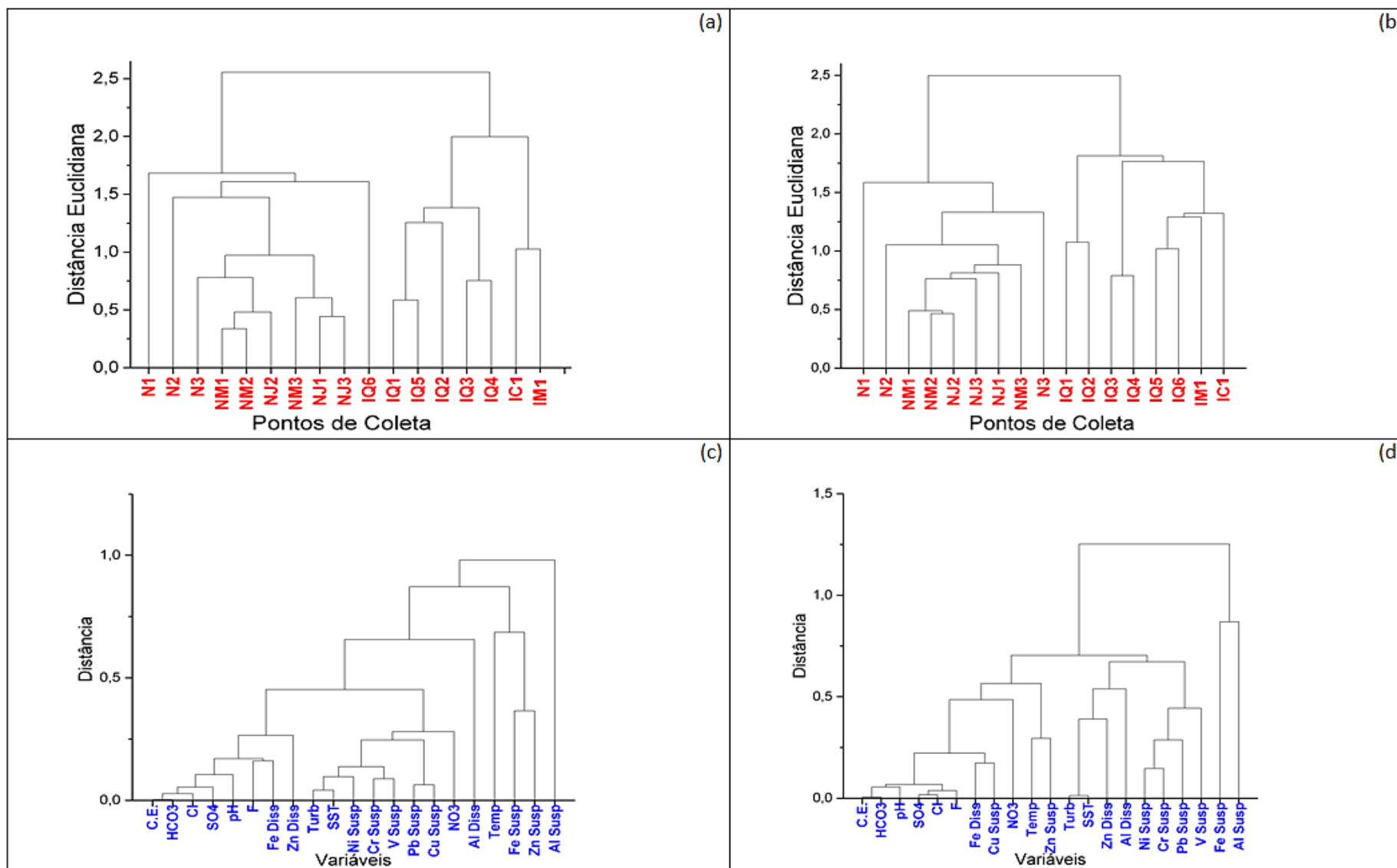


Figura 35- HCA por ponto de coleta para estação Chuvosa (a) e Seca (b) e por variáveis para a Estação Chuvosa (c) e Seca (d)

Todas as conclusões observadas no HCA complementam ou corroboram o estudo da análise de componentes principais. Verifica-se notória separação entre os três grupos: nascentes, rio Negro e Igarapés.

As nascentes apresentam moderada heterogeneidade entre si (distância Euclidiana), com o N1 sendo o mais distinto. Estão mais próximas aos pontos do rio Negro do que aos Igarapés.

O rio Negro é o grupo com dados mais homogêneos. Seus seis pontos nas duas estações apresentam uma distância euclidiana máxima de 1,0. Subdividem-se em dois grupos: NM1, NM2 e NJ2 e o outro NM3, NJ1 e NJ3. NM3 e NJ1 são muito semelhantes no período chuvoso, por estarem sob influência direta do Igarapé.

Os Igarapés são os mais heterogêneos, com a maior distância entre os seus extremos. Subdividem-se em 3 grupos: um de grande quantidade de emissões industriais, um de resíduos majoritariamente doméstico e um intermediário. Os de resíduos industriais, IQ3 e IQ4, são os mais similares entre si. Os de emissão doméstica estão IM1 e IC1, acompanhados IQ5 e IQ6 na estação Seca. Dentre os intermediários, estão o IQ1 e IQ2, complementados pelo IQ5 na chuvosa. IQ6 apresenta grande oscilação sazonal: na Seca próximo ao IM1 e IC1 e na chuvosa quase equidistante ao rio Negro e Igarapés (mais próximo ao rio Negro).

O HCA das variáveis complementa, com dados das distâncias, as discussões realizadas no PCA e matriz de correlação. C.E, HCO_3^- , pH, SO_4^{2-} , Cl^- e F^- são muito próximos entre si, principalmente na seca. Turbidez e sólidos suspensos totais apresentam distribuições muito similares, e aos metais suspensos no período chuvoso. Metais suspensos de Ni, V, Cr e Pb tem baixa distância euclidiana entre si. Fe e Al em sólidos Suspensos apresentam grande dispersão aos demais dados.

Os HCAs por grupo de parâmetros (ânions, físico-químicos e metais) no APÊNDICE F, indicam com funciona a dispersão dos dados por grupo.

Os HCA por ânions e a físico-química tem distribuições semelhantes entre si. Há boa segregação entre Igarapés, nascentes e do rio Negro, com cada meio sendo bem mais homogêneos entre si, com distâncias euclidianas, em geral, menores que a dos metais e a global. As nascentes estão bem próximas ao rio Negro. Os ânions contribuem com as similaridades entre N3 e rio Negro e a correlação entre IM1 e IC1. A distribuição dos Igarapés pela físico-química dos é muito parecida a com todos os parâmetros.

Os metais não apresentam significativas segregações entre Igarapés, nascentes e rio Negro, separando apenas os setores industriais dos demais. Os metais contribuem na maior distinção entre N3 das demais nascentes, na proximidade de IC1 e IM1, e, principalmente, na aproximação entre os setores industriais (IQ3 e IQ4).

6 - CONCLUSÕES

Os igarapés antropizados apresentaram níveis de contaminantes muito superiores às águas naturais, contudo poucos pontos de coleta e parâmetros nas águas excederam os limites da resolução N°357/2005 do CONAMA (CONAMA, 2005). O pH apresentou dados em águas naturais fora da faixa normativa, devido a legislação federal não representar bem a elevada acidez das águas naturais da região amazônica. Os metais potencialmente tóxicos em sólidos suspensos apresentaram parcos locais que sobrepujaram ao recomendado (NOAA, 1999), geralmente ao lado do Pólo Industrial de Manaus (IQ2 a IQ4).

As montantes e jusantes do rio Negro foram muito similares, indicando que, para a distância da foz e profundidade estabelecidas nesse trabalho, a antropização da bacia do Educandos não alterou significativamente a qualidade do rio Negro, para as distâncias da margem dos pontos de coleta estabelecidos, devido sua enorme vazão e capacidade de diluição.

Na estação hidrológica seca observou-se, em geral, teores um pouco mais elevados dos contaminantes. Apenas C.E., HCO_3^- , temperatura, Fe em águas e Cu em sólidos suspensos foram estatisticamente maiores. A sazonalidade não alterou significativamente a distribuição dos contaminantes na bacia. No período chuvoso o rio Negro dilui os igarapés mais próximos de si (IQ6 e IM1), com estes, nesta estação, apresentando bruscas reduções dos níveis C.E., HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- e F^- .

A antropização do igarapé do Quarenta decorre tanto da emissão de esgotos domésticos como de emissões industriais. Os níveis dos poluentes foram heterogêneos na bacia, de acordo com o tipo de atividade antrópica pontual. Apenas Fe, Zn e Al em sólidos suspensos e temperatura não se alteraram significativamente nos igarapés.

O pH, C.E, HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- e F^- predominaram nas regiões com maior emissão de esgoto doméstico. Seus resultados foram acima dos mensurados em trabalhos entre 1990 a 2010, indicando possível ampliação do despejo de esgotos, mesmo após as recentes obras de melhoria da bacia. Os maiores teores desses parâmetros foram observados na foz dos igarapés Mestre Chico e Cachoeirinha.

Ni, Pb, Cr, Cu e V em sólidos suspensos sobressaíram-se no setor industrial do igarapé do Quarenta, observando-se alguns valores acima da legislação (NOAA, 1999). Em águas o Pb, Cr, Cu, V e Hg mantiveram-se abaixo dos limites da resolução 357/2005 (CONAMA, 2005) em todos os pontos de coleta, verificando-se

teores menores que em estudos anteriores, podendo representar, nos últimos anos, uma redução da emissão de metais pesados nos corpos d'água da bacia.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANA (Agência Nacional das Águas). **Base de dados Hidrológicos**. Disponível em <<http://www.snirh.gov.br/hidroweb/>>. Acessado em Março de 2018.

APHA. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. *American Public Health Association*, 22nd ed. Washington D.C., 2012.

ARAÚJO, E. F. S. **Os impactos arquitetônicos e urbanísticos do programa Prosamim na paisagem de Manaus**. Dissertação (Mestrado em Sociedade e Cultura da Amazônia). Universidade Federal do Amazonas, UFAM. Manaus, 2011. 113 p.

AZEVEDO, R. V. **Conflitos socioambientais urbanos: o caso da revitalização de igarapés da cidade de Manaus**. Dissertação (Mestrado em Direito Ambiental). Universidade Federal do Amazonas, UFAM. Manaus, 2008. 139p.

BAIRD, C, CANN, M. **Environmental Chemistry**. Universidade do Tennessee. 3ª Edição. Knoxville, 2006. 217p.

BATISTA, S. P. **O adensamento urbano consolidado em igarapés, como proposta para o desenvolvimento local: o caso do PROSAMIN em Manaus**. GEOUSP - Espaço e Tempo, São Paulo, Nº 31 Especial, 2012. São Paulo, 2012. p33-43.

BILIBIO, C; HENSEL O; SELBACH J.F **Sustainable water management in the tropics and subtropics – and case studies in Brazil**. Universidade Federal do Pampa, UFMA. Jaguarão, 2011. 1.358p.

BRAILE, P. M.; CAVALCANTI, J. E. W. A. **Manual de tratamento de água residuárias industriais**. Companhia Ambiental Do Estado De São Paulo, CETESB. São Paulo, 1979. 764 p.

BRAGA, B. **Introdução à engenharia ambiental**. Editora Prentice Hall. São Paulo, 2002. 336p.

CALDAS, S. R. **Impactos ambientais sobre a floresta da UFAM**. Dissertação (Mestrado em Geografia). Universidade Federal do Amazonas, UFAM. Manaus, 2016. 175 p.

CHAVES E.V. **Absorção de metais pesados de solos contaminados do aterro sanitário e Pólo Industrial de Manaus**. Dissertação (mestrado em Química). Universidade Federal do Amazonas, UFAM. Manaus, 2008. 59p.

CONAMA. **Resolução CONAMA 357 de 17 de março de 2005**. Brasília, DF, 2005.

COSTA, S.S. ; SILVA, M. S. R. ; ALVES, A. K. ; PINTO, A. G. N. ; PASCOALOTO, D. . **Análise estatística dos níveis de poluição em bacias**

hidrográficas de Manaus. In: Ferreira, S.J.F.; Silva, M.L.; Pascoaloto, D.. (Org.). *Amazônia das Águas*. 1ªed. Manaus: Valer, 2016, v. , p. 161-173.

CPRM. **Relatório da Cheia 2013.** Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais – CPRM. Diretoria de Hidrologia e Gestão Territorial – DHT. Departamento de Hidrologia – DEHID. Unidade Regional – SUREG-MA. 2012.

DIAS, C.M. **Estudo físico-químico da água de três igarapés da região do Distrito Industrial de Manaus-AM.** Dissertação (mestrado em química de produtos naturais). Universidade do Amazonas (UA). Manaus, 2001.

FARIAS M.S.S **Monitoramento da qualidade da água na bacia hidrografica do rio Cabelo.** Tese (doutorado em Irrigação e Drenagem). Universidade Federal de Campina Grande, UFbCG. Campina Grande, 2006. 152p.

FERREIRA A.G.O. **Avaliação ambiental de sedimentos de fundo da sub-bacia do igarapé Educandos (Manaus – AM) usando uma técnica de extração sequencial** Dissertação (mestrado em Química). Universidade Federal do Amazonas, UFAM. Manaus, 2012. 63p.

FILIZOLA, N.; Guyot, J.L. 2011. **Fluxo de sedimentos em suspensão nos rios da Amazônia: Revista Brasileira de Geociências**, volume 41(40), 566-576, 211

GOONETILLEKE A.; HERNGREN L; AYOKO G. ***Understanding Heavy Metal and Suspended Solids Relationships in Urban Storm-Water Using Simulated Rainfall.*** Universidade Tecnológica de Queensland. Austrália, 2005. 34p.

GAMA, D.A. **A aplicabilidade da resolução CONAMA nº 357/2005 no enquadramento dos corpos d'água na bacia do rio Purus.** Dissertação (Mestrado em Ciências do Ambiente). Universidade Federal do Amazonas, UFAM. Manaus, 2009. 132 p.

GEISSLER, R.M.O. **Geoquímica Ambiental aplicada à Bacia do Igarapé do Quarenta. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Amazonas, UFAM.** Manaus, 1999. 127p.

GEO CIDADES. **Projeto Geo-cidades: Relatório ambiental urbano integrado. Informe GEO.** Consórcio Parceria 21. Rio de Janeiro, 2002. 188 p.

HOTELLING, H. ***Simplified Calculation of Principal Components,*** Psychometrika, vol 1, No1, p27-35. 1933.

IBGE. **Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística.** Disponibilizado em <http://cidades.ibge.gov.br/xtras/perfil.php?lang=&codmun=1302603>. Acessado em dezembro de 2016.

INGOL, E. ***Amazon River: Transboundary Water Resources***. 2008.

LAGES, A. S. ; SILVA M.S.R; PINTO A.G.N. **Avaliação da pressão poluidora sobre a hidroquímica do rio Negro, orla de Manaus**. In: I Simpósio de Ciências do Ambiente, 2007, Manaus. I Simpósio de Ciências do Ambiente, 2007.

LOPES, A. P. **Estudo de hidrocarbonetos e metais em sedimentos de fundo do rio Negro na orla urbana de Manaus**. 2010. 97 f. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal do Amazonas, Manaus, 2010.

LIMA A.M. **Limnologia e qualidade ambiental de um corpo lêntico receptor de efluentes tratados da indústria de petróleo**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, UFRN. Natal, 2004. p190-210.

MACIEL F.B. **Assentamentos precários: o caso de Manaus. Caracterização e Tipologia de Assentamentos Precários: estudos de caso brasileiros**. Instituto de Pesquisa Economica e Aplicada-IPEA. Brasília, 2016. p249-306.

MARINHO T.P. **Concentração de sedimentos em suspensão na região de confluência dos rios Negro e Solimões, Amazônia, Brasil**. Dissertação (mestrado em Geografia). Universidade Federal do Amazonas, UFAM. Manaus, 2014. 75p.

MARQUES L. M. L; BERBER J; CARVALHO M. R. **Resíduos e águas em uma bacia hidrográfica urbana. Estudo de caso: bacia de São Raimundo, Manaus/AM – Brasil**. VIII Seminário Ibero-americano. Instituto Superior Técnico - IST. Lisboa, 2008.

METCALF; EDDY. ***Wastewater Engineering: Treatment and Resource Recovery***. Editora *McGraw-Hill Education*. 5ª Edição, 2013. 2018p.

MOTTA P.N.S.D. **Bacia do rio Subaé, Bahia: características hidrográficas, geomorfológicas e hidroquímicas**. Dissertação (mestrado em Geociências Aplicadas). Universidade Federal do recôncavo da Bahia, UFRB. Cruz das Almas, 2015. 100p.

NASCIMENTO A.G.O **Mortalidade em Manaus: caracterização e espacialização dos homicídios, diferenciais sócio-econômicos e demográficos**. Dissertação (mestrado em Desenvolvimento Regional). Universidade Federal do Amazonas, UFAM. Manaus, 2006. 125p.

NETO A. R. **Simulação hidrológica na Amazônia: rio Madeira**. Tese (Doutorado em Engenharia Civil). Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ. Rio de Janeiro, 2006. 195p.

NETO B.B; SCARMINIO I.S; BRUNS R.E **Como fazer experimentos: Pesquisa e desenvolvimento na ciência e indústria**. Editora da Unicamp. Campinas, Sp. 2011. 401f.

NOAA - **NATIONAL OCEANIC AND ATMOSPHERIC ADMINISTRATION. Screening Quick Reference Tables- SquiRTs.** Seattle, WA. 1999.

NORMANDO M.N. **Qualidade da água no Igarapé do Mestre Chico.** Dissertação (mestrado profissional em processos construtivos e Saneamento urbano). Universidade Federal do Pará. Belém, 2014

OLIVEIRA E.G; ALVES J.A. **Considerações preliminares sobre as intervenções de infraestrutura em bacias hidrográficas urbanas: estudo de caso do PROSAMIN em Manaus – AM (BR).** II Seminário Ibero-Americano de Geografia Física. Universidade de Coimbra. Coimbra, 2010. 11p.

OLIVEIRA, T.C.S. **Distribuição de metais pesados em sedimentos na região do Distrito Industrial de Manaus - Amazonas.** Manaus: UFAM, 2002. (Dissertação de Mestrado em Química de Produtos Naturais).

PASCOALOTO, D. ; SOARES, C. C. . **Comunidades de algas e qualidade da água em igarapés urbanos de Manaus-AM.** In: Sávio José Filgueiras Ferreira; Márcio Luiz da Silva; Domitila Pascoaloto. (Org.). *Amazônia das Águas qualidade, ecologia e educação ambiental.* 1ªed.Manaus-AM: Valer, 2016, v. , p. 07-272.

PINHEIRO L.A; BORGES J.T. **Avaliação hidroquímica qualitativa das águas do baixo rio Negro.** Revista Eletrônica do Mestrado em Engenharia de Petróleo e Gás. Ano I, n. 2. Universidade Potiguar, Edunp. Natal, 2011. p23-31.

PINTO,A.G.N; HORB, A.M.C; SILVA, M.S.R; MIRANDA, A.F; PASCOALOTO, D; SANTOS, H. M.C **Efeitos da contribuição antrópica sobre as águas do rio Negro, na cidade de Manaus, estado do Amazonas.** Caminhos de Geografia. Universidade Federal de Uberlândia, UFU. Uberlândia, 2008. 26-32p.

PIVELLI R.P; KATO M.T. **Qualidade das Águas e Poluição: Aspectos Físicos- Químicos.** 1ª Ed, Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, ABES. São Paulo, 2005. 285p.

PRANCE G.T; LOVEJOY T.E. **In Amazonia.** Pergamon, Oxford, 1985. 442p.

QUEIROZ S.A.F. **PROSAMIM: Desafios de implantação de infraestrutura de saneamento e ocupação do solo urbano na cidade de Manaus, Amazonas.** Dissertação (mestrado em Ciências do Ambiente e Sustentabilidade da Amazônia). Universidade Federal do Amazonas, UFAM. Manaus, 2009. 146p.

RABELO J.L.N. **Estruturação de um estudo de modelagem de escolha no igarapé do Mestre Chico em Manaus-AM.** Dissertação (mestrado em Política e

Gestão Ambiental). Universidade Federal do Amazonas, UFAM. Manaus, 2009. 119p.

ROCHA T.S. **Avaliação da qualidade das águas dos poços tubulares da bacia do rio do peixe equipados com dessalinizadores.** Dissertação (mestrado em Gerenciamento e Tecnologia Ambientais). Universidade Federal da Bahia, UFBA. Salvador, 2008. 95p.

SÁ J.F.O.F **Efeito da poluição do igarapé do Educandos (Manaus, Amazonas, Brasil) sobre ovos e larvas de osteocephalus taurinus.** Dissertação (mestrado em Diversidade Biológica). Universidade Federal do Amazonas, UFAM. Manaus, 2009. 42p.

SAMPAIO A.Q. **Caracterização Física e Química dos sedimentos n área do distrito industrial de Manaus-AM.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Amazonas, UFAM. Manaus, 2000. 120p.

SANTOS R.A. **Hidrogeoquímica das águas subterrâneas do município de Iraquara, Bahia.** Dissertação (mestrado em Geologia). Universidade Federal da Bahia, UFBA. Salvador, 2011. 114p.

SANTOS F.M.M.S. **A microbacia hidrográfica do Bindá (Manaus/AM) sob a ótica da complexidade ambiental.** Dissertação (mestrado em Geografia). Universidade Federal do Amazonas, UFAM. Manaus, 2014. 167p.

SANTOS K.S; SILVA M.S.R; MIRANDA S.A.F; CUNHA H.B; OLIVEIRA R.C; MIRANDA R.A. **Índice de qualidade da água de Igarapés da bacia do Tarumã-Açu, Manaus/AM.** XXI Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos. Brasília, 2015. 8p.

SAWYER, C.N.; McCARTY, P.L.; PARKIN, G. F. **Chemistry for environmental engineering.** 4º ed. Editora McGraw-Hill Book Company. Nova York, 1994. 658p.

SILVA, E. N. S; SILVA C.P.D. **A expansão de Manaus como Exemplo do processo de Extinção dos Igarapés.** Bases Científicas para estratégias de Preservação e desenvolvimento da Amazônia. Vol 2. Instituto Nacional de Pesquisas, INPA. Manaus, 1993. p25-42.

SILVA, M. S. R. **Metais pesados em sedimentos de fundo de Igarapés (Manaus – AM).** Dissertação de Mestrado em Geologia e Geoquímica. Universidade Federal do Pará, UFPA. Belém , 1996. 109 p.

SILVA M.B. **Análise dos níveis de metais potencialmente tóxicos e análise microbiológica nas águas da bacia do Educandos (Manaus - AM).**

Dissertação (mestrado em Biotecnologia e Recursos Naturais). Universidade Estadual do Amazonas, UEA. Manaus, 2010. 58p.

SILVA, M.S.R; RAMOS J.F; PINTO A.G.N. **Metais de transição nos sedimentos de igarapés de Manaus-AM**. Acta Limnológica Brasiliensia. Vol 11(2), 1999. p89-100.

SODRÉ S.S.V. **Hidroquímica dos lagos Bolonha e Água Preta**. Dissertação (mestrado Ciências Ambientais). Universidade Federal do Pará, UFPA. Belém, 2007. 114p.

SPELLMAN F. R. **Handbook of water and wastewater treatment plant operations**. Lewis publishers. London, 2003. P669

US EPA. **Method 200.7. Determination of Metals and Trace Elements in Water and Wastes by Inductively Coupled Plasma-atomic Emission spectrophotometry**. U.S. Environmental Protection Agency. Revisão 4.4. 1994. 59p.

US EPA. **Method 7473: Mercury in solids and solutions by thermal decomposition, amalgamation and atomic absorption spectrophotometry**. U.S. Environmental Protection Agency. Revisão 0, 1998.

US EPA. **SOP #2013: Surface water Sampling**. U.S. Environmental Protection Agency. Revisão 0. Athens, Geórgia, 2013. 22p.

US EPA. **Method 3005A: Acid Digestion of Waters for Metals - FAA/ICP**. U.S. Environmental Protection Agency. Washington DC. 1992.

US EPA. **Method 3010A: Acid digestion of waters for total recoverable or dissolved metals for analysis by FLAA or ICP spectroscopy**. Environmental Protection Agency. Washington DC. 1992.

VIANA M.C. **Estudo de contaminantes em águas de igarapés da zona urbana de Manaus-Amazonas**. Dissertação (mestrado em Química). Universidade Federal do Amazonas, UFAM. Manaus, 2018.

VILAÇA A.A.N.B. **Habitação e ação pública na contemporaneidade: um estudo de caso na área central de Manaus**. Dissertação (mestrado em Geografia). Universidade de São Paulo, USP. São Paulo, 2012. 124p.

WAICHMAN, A. V. **Variação espacial e temporal da comunidade de sulfobactérias em igarapés da cidade de Manaus e sua relação com a qualidade da água e dos sedimentos**. Tese de Doutorado. Instituto Nacional de pesquisas da Amazônia- INPA. Manaus, 1999. 238p.

WHO. **Guidelines for drinking - water quality, 3ªEd**. World Health Organization. Geneva, 2004. 515p.

8 - APÊNDICES

APÊNDICE A- Média e desvio padrão dos resultados

Tabela 9 – Resultados de média e desvio padrão para os parâmetros físico-químicos para os períodos chuvoso (Abril) e Seco (Setembro)

Ponto de Coleta	Cond. Elétrica (µS/cm)		pH		Bicarbonato (mg/L)		Temperatura (°C)		Turbidez (UNT)		Sólidos Suspensos Totais -SST (mg/L)	
	Período		Período		Período		Período		Período		Período	
	Chuvoso	Seco	Chuvoso	Seco	Chuvoso	Seco	Chuvoso	Seco	Chuvoso	Seco	Chuvoso	Seco
N1	9,9±0,1	9,3±0,1	5,13±0,01	5,05±0,01	<1,50	<1,50	25,0±0,1	25,8±0,1	14,93±0,55	4,92±0,02	18,1±1,3	7,6±0,5
N2	19,5±0,1	14,7±0,1	4,44±0,01	4,96±0,01	<1,50	<1,50	25,7±0,1	25,7±0,1	0,89±0,03	21,53±0,42	4,6±0,7	22,2±1,3
N3	11,4±0,1	13,0±0,1	5,38±0,01	4,82±0,01	<1,50	1,75±0,32	26,4±0,1	26,0±0,1	3,65±0,03	0,95±0,02	6,9±0,3	5,60±1,5
IQ1	266,5±0,2	376,1±0,1	6,91±0,01	6,42±0,03	105,05±2,63	85,30±1,62	29,6±0,1	29,3±0,1	29,5±0,40	97,27±0,68	47,9±3,1	104,5±4,6
IQ2	220,2±0,1	258,1±0,1	6,88±0,01	6,45±0,04	73,92±3,27	65,42±3,50	29,3±0,2	28,2±0,1	43,7±0,60	90,63±0,83	52,1±5,1	124,2±6,8
IQ3	197,6±0,1	250,1±0,2	6,87±0,02	6,54±0,01	85,81±1,37	55,83±1,30	28,6±0,1	28,3±0,2	75,7±0,20	41,0±1,57	71,0±15,2	50,5±6,6
IQ4	197,5±0,1	245,8±0,3	6,84±0,01	6,48±0,01	76,47±1,37	57,49±6,43	28,5±0,1	30,0±0,1	81,33±1,82	30,50±0,46	84,7±6,9	38,8±3,0
IQ5	236,0±0,1	302,0±0,1	6,87±0,01	6,56±0,03	101,27±1,45	69,45±1,38	29,9±0,1	31,5±0,1	27,27±0,76	25,30±0,17	50,1±3,9	38,9±3,5
IQ6	98,0±0,1	312,0±0,3	6,56±0,01	6,70±0,02	108,0±2,70	32,95±0,51	30,1±0,1	32,0±0,1	10,60±0,10	25,37±0,06	20,0±1,6	28,4±5,8
IC1	395,7±0,1	401,3±0,1	6,98±0,01	6,90±0,02	126,72±2,34	112,43±1,71	30,2±0,1	33,0±0,1	10,07±0,15	19,67±0,12	30,2±2,7	22,1±2,5
IM1	248,1±0,1	369,0±0,2	6,88±0,01	6,72±0,01	111,65±1,92	71,22±5,28	30,3±0,2	30,9±0,1	13,2±0,70	15,73±0,40	27,6±1,2	16,8±0,4
NM1	11,1±0,1	10,3±0,1	4,91±0,01	5,22±0,01	<1,50	<1,50	28,9±0,1	30,5±0,1	3,54±0,07	6,52±0,05	8,2±0,3	7,9±1,1
NM2	11,1±0,1	11,3±0,1	4,89±0,01	5,54±0,01	<1,50	<1,50	29±0,1	30,6±0,1	3,86±0,08	8,38±0,06	7,8±0,7	7,0±1,5
NM3	13,1±0,1	11,8±0,1	5,32±0,01	5,45±0,01	<1,50	<1,50	29,0±0,1	30,7±0,1	3,95±0,11	7,54±0,05	8,0±0,7	6,6±1,2
NJ1	12,0±0,1	10,7±0,1	5,31±0,01	5,51±0,01	<1,50	1,55±0,11	29,1±0,1	30,5±0,1	3,97±0,06	7,01±0,12	8,4±1,1	6,1±1,5
NJ2	11,0±0,1	10,3±0,1	5,05±0,01	4,77±0,01	<1,50	<1,50	29,0±0,1	30,5±0,1	3,68±0,02	6,83±0,17	9,2±1,8	5,9±1,7
NJ3	11,4±0,1	9,7±0,1	5,16±0,01	4,81±0,01	<1,50	<1,50	29,3±0,1	30,7±0,1	3,56±0,02	7,15±0,03	8,2±2,0	8,1±1,2

Tabela 10 - Resultados de média e desvio-padrão dos ânions em águas por Cromatografia Líquida para os períodos Chuvoso (Abril) e Seco (Setembro)

Ponto de Coleta	Sulfato (mg/L)		Nitrato (mg/L)		Cloreto (mg/L)		Fluoreto (mg/L)		Fosfato (mg/L)		Nitrito (mg/L)		Brometo (mg/L)	
	Período		Período		Período		Período		Período		Período		Período	
	Chuvoso	Seco	Chuvoso	Seco	Chuvoso	Seco	Chuvoso	Seco	Chuvoso	Seco	Chuvoso	Seco	Chuva	Seco
N1	0,265±0,002	0,122±0,001	2,844±0,027	1,064±0,032	0,679±0,009	0,794±0,006	0,010±0,001	<0,010	<0,050	<0,050	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010
N2	0,453±0,004	0,174±0,001	2,310±0,048	0,356±0,003	0,643±0,011	0,591±0,002	0,021±0,008	<0,010	0,131±0,010	<0,050	0,0374±0,001	<0,010	<0,010	<0,010
N3	0,279±0,034	0,141±0,001	1,173±0,082	1,380±0,006	0,796±0,007	0,896±0,004	0,013±0,005	<0,010	<0,050	<0,050	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010
IQ1	14,977±0,333	10,292±0,147	5,990±0,122	1,245±0,074	14,977±0,333	18,130±0,174	0,380±0,002	0,260±0,029	<0,050	0,128±0,017	0,235±0,129	0,299±0,034	<0,010	0,061±0,006
IQ2	17,823±0,302	11,593±0,020	3,117±0,073	0,921±0,002	13,843±0,189	13,984±0,037	0,212±0,003	0,458±0,004	<0,050	0,057±0,033	0,312±0,150	0,014±0,024	<0,010	0,057±0,033
IQ3	19,740±0,330	13,565±0,222	4,827±0,107	1,018±0,001	10,573±0,306	16,324±0,237	0,188±0,007	0,446±0,007	<0,050	0,131±0,003	0,206±0,071	<0,010	<0,010	0,066±0,001
IQ4	20,943±0,497	14,106±0,111	9,637±0,234	0,836±0,008	10,660±0,246	16,955±0,060	0,193±0,001	0,383±0,005	<0,050	0,195±0,030	0,615±0,029	<0,010	<0,010	0,065±0,001
IQ5	19,097±0,866	14,596±0,088	8,013±0,382	0,818±0,006	17,490±0,724	21,517±0,119	0,325±0,005	0,401±0,002	0,169±0,036	0,711±0,029	0,037±0,009	0,057±0,005	<0,010	0,069±0,002
IQ6	6,047±0,065	17,753±0,902	0,438±0,005	4,810±0,304	7,157±0,038	25,593±0,749	0,151±0,001	0,481±0,016	0,226±0,039	1,074±0,053	0,022±0,001	0,080±0,009	<0,010	0,060±0,003
IC1	27,407±0,418	20,754±0,157	1,383±0,061	3,178±0,041	32,947±0,600	37,929±0,185	0,586±0,046	0,566±0,011	<0,050	2,679±0,040	0,633±0,088	0,071±0,008	<0,010	0,048±0,001
IM1	15,053±0,341	26,587±0,141	2,803±0,074	5,210±0,135	18,490±0,391	42,472±0,292	0,772±0,267	0,624±0,003	0,309±0,159	1,956±0,034	0,037±0,003	0,047±0,001	<0,010	0,044±0,003
NM1	0,138±0,002	0,164±0,001	1,424±0,047	0,576±0,005	0,293±0,003	0,734±0,003	0,018±0,005	0,021±0,003	<0,050	0,008±0,124	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010
NM2	0,187±0,003	0,242±0,007	1,749±0,044	1,982±0,039	0,365±0,009	0,590±0,001	0,019±0,001	0,045±0,006	<0,050	0,134±0,001	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010
NM1	0,308±0,003	0,141±0,001	0,418±0,009	0,391±0,010	0,496±0,006	0,407±0,008	0,020±0,004	0,035±0,001	<0,050	<0,050	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010
NJ1	0,301±0,003	0,295±0,019	1,047±0,023	2,730±0,013	0,495±0,012	0,846±0,008	0,020±0,007	0,037±0,003	<0,050	<0,050	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010
NJ2	0,221±0,018	0,225±0,001	0,560±0,014	1,165±0,010	0,359±0,013	0,410±0,003	0,022±0,004	0,040±0,001	<0,050	<0,050	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010
NJ3	0,276±0,004	0,152±0,003	1,730±0,026	0,544±0,016	0,431±0,007	0,348±0,005	0,017±0,001	0,037±0,001	<0,050	<0,050	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010

Tabela 11 - Resultados de média e desvio-padrão dos metais em águas, em mg/L, para os períodos Chuvoso (Abril) e Seco (Setembro)

Ponto de Coleta	Metais Em águas – Estação Chuvosa - mg/L (ppm)												
	Níquel (mg/L)		Chumbo (mg/L)	Cromo (mg/L)	Cobre (mg/L)	Ferro (mg/L)		Zinco (mg/L)		Alumínio (mg/L)		Vanádio (mg/L)	Mercúrio (mg/L)
	Período		Período	Período	Período	Período		Período		Período		Período	Período
	Chuvoso	Seco	Chuvoso e Seco*	Chuvoso e Seco*	Chuvoso e Seco*	Chuvoso	Seco	Chuvoso	Seco	Chuvoso	Seco	Chuvoso e Seco*	Chuvoso e Seco*
N1	< 0,010	<0,010	< 0,0050	< 0,010	< 0,015	0,160±0,001	0,098±0,001	<0,010	0,0117±0,0003	0,087±0,003	0,038±0,002	< 0,0050	<0,00050
N2	< 0,010	<0,010	< 0,0050	< 0,010	< 0,015	0,134±0,001	0,182±0,001	<0,010	<0,010	0,238±0,007	0,125±0,001	< 0,0050	<0,00050
N3	< 0,010	<0,010	< 0,0050	< 0,010	< 0,015	0,120±0,004	0,417±0,007	<0,010	0,0131±0,0002	0,028±0,001	0,032±0,004	< 0,0050	<0,00050
IQ1	< 0,010	<0,010	< 0,0050	< 0,010	< 0,015	0,362±0,007	0,292±0,004	<0,010	0,0155±0,0001	0,188±0,005	0,112±0,001	< 0,0050	<0,00050
IQ2	< 0,010	<0,010	< 0,0050	< 0,010	< 0,015	0,386±0,008	0,542±0,002	0,0338±0,0006	0,0151±0,0002	0,274±0,010	0,335±0,006	< 0,0050	<0,00050
IQ3	< 0,010	0,1668±0,0030	< 0,0050	< 0,010	< 0,015	0,395±0,023	0,796±0,018	0,0190±0,0006	0,0123±0,0003	0,327±0,003	0,231±0,005	< 0,0050	<0,00050
IQ4	< 0,010	0,1085±0,0045	< 0,0050	< 0,010	< 0,015	0,338±0,001	0,692±0,011	0,0135±0,0004	0,0120±0,0001	0,212±0,004	0,207±0,002	< 0,0050	<0,00050
IQ5	< 0,010	0,0331±0,0045	< 0,0050	< 0,010	< 0,015	0,295±0,004	0,595±0,016	0,0184±0,0005	<0,010	0,210±0,004	0,189±0,001	< 0,0050	<0,00050
IQ6	< 0,010	0,0209±0,0045	< 0,0050	< 0,010	< 0,015	0,143±0,003	0,574±0,010	0,0184±0,0006	<0,010	0,124±0,004	0,187±0,002	< 0,0050	<0,00050
IC1	< 0,010	<0,010	< 0,0050	< 0,010	< 0,015	0,428±0,009	0,516±0,008	0,0251±0,0005	<0,010	0,066±0,001	0,125±0,002	< 0,0050	<0,00050
IM1	< 0,010	<0,010	< 0,0050	< 0,010	< 0,015	0,483±0,009	0,611±0,015	0,0179±0,0004	0,0112±0,0002	0,111±0,002	0,087±0,001	< 0,0050	<0,00050
NM1	< 0,010	<0,010	< 0,0050	< 0,010	< 0,015	0,214±0,002	0,188±0,002	0,0119±0,0005	<0,010	0,155±0,003	0,124±0,001	< 0,0050	<0,00050
NM2	< 0,010	<0,010	< 0,0050	< 0,010	< 0,015	0,213±0,003	0,194±0,003	<0,010	<0,010	0,137±0,004	0,104±0,018	< 0,0050	<0,00050
NM3	< 0,010	<0,010	< 0,0050	< 0,010	< 0,015	0,211±0,004	0,197±0,001	<0,010	<0,010	0,147±0,003	0,152±0,007	< 0,0050	<0,00050
NJ1	< 0,010	<0,010	< 0,0050	< 0,010	< 0,015	0,239±0,005	0,196±0,010	<0,010	<0,010	0,213±0,005	0,141±0,003	< 0,0050	<0,00050
NJ2	< 0,010	<0,010	< 0,0050	< 0,010	< 0,015	0,209±0,005	0,197±0,002	<0,010	<0,010	0,135±0,002	0,130±0,002	< 0,0050	<0,00050
NJ3	< 0,010	<0,010	< 0,0050	< 0,010	< 0,015	0,210±0,003	0,200±0,004	<0,010	<0,010	0,144±0,002	0,146±0,005	< 0,0050	<0,00050

*Ambos períodos apresentaram a mesma concentração em todos os pontos

Tabela 12 - Resultado de média e desvio-padrão para metais em sólidos suspensos, em mg/Kg, para os períodos Chuvoso (Abril) e Seco (Setembro)

Ponto de Coleta	Níquel (mg/Kg)		Chumbo (mg/Kg)		Cromo (mg/Kg)		Cobre (mg/Kg)		Ferro (mg/Kg)		Zinco (mg/Kg)		Alumínio (mg/Kg)		Vanádio (mg/Kg)	
	Período		Período		Período		Período		Período		Período		Período		Período	
	Chuvoso	Seco	Chuvoso	Seco	Chuvoso	Seco	Chuvoso	Seco	Chuvoso	Seco	Chuvoso	Seco	Chuvoso	Seco	Chuvoso	Seco
N1	<LQ*	<LQ*	<LQ*	<LQ*	<LQ*	<LQ*	<LQ*	<LQ*	22.335±430	46.329±1.531	333±2	<LQ*	46.726±1.410	45.468±1.440	<LQ*	<LQ*
N2	<LQ*	<LQ*	<LQ*	<LQ*	<LQ*	<LQ*	<LQ*	<LQ*	6.246±209	33.740±736	449±32	78±3	43.273±2.139	19.933±1.087	<LQ*	<LQ*
N3	<LQ*	<LQ*	<LQ*	<LQ*	<LQ*	<LQ*	<LQ*	<LQ*	35.916±1.134	32.837±4.769	637±15	<LQ*	83.769±2.214	<LQ*	<LQ*	<LQ*
IQ1	<LQ*	10,4±0,2	33,7±0,6	16,1±0,3	46,9±3,3	22,4±0,3	59,2±0,6	72,3±0,3	22.306±834	9.481±56	254±4	245±6	36.406±966	12.096±419	49,3±1,9	12,7±1,4
IQ2	18,1±1,3	13,7±0,4	40,7±0,6	29,9±0,4	80,7±4,7	59,3±1,2	67,1±0,6	70,2±1,2	33.016±863	12.157±717	488±5	247±10	46.808±763	24.767±543	72,3±1,2	24,4±0,2
IQ3	68,3±4,5	591,5±51,2	34,7±0,5	65,4±0,9	71,1±5,4	133,8±10,2	70,8±1,0	103,8±1,0	29.211±355	25.455±301	366±14	459±7	45.147±1.283	30.912±1.259	71,7±0,2	34,5±1,2
IQ4	68,2±2,9	415,2±4,9	32,3±0,2	111,5±0,8	70,3±4,9	243,0±2,1	88,1±1,6	108,2±2,1	28.283±364	31.866±634	335±4	398±14	39.494±1.229	27.074±1.118	74,8±2,5	30,8±0,3
IQ5	16,3±1,7	184,7±4,1	25,4±0,3	45,1±0,5	48,4±1,8	86,2±1,0	62,8±3,0	62,5±1,0	20.310±185	17.447±297	311±4	353±2	31.088±1.161	21.337±301	41,3±1,1	20,9±0,3
IQ6	19,4±1,8	147,3±2,2	27,4±3,3	15,0±1,8	36,1±4,4	19,9±2,5	42,3±1,0	87,5±1,9	33.653±904	25.414±1.405	343±8	528±3	25.661±355	24.550±1.046	<LQ*	22,0±1,2
IC1	<LQ*	<LQ*	17,2±0,4	36,2±0,9	<LQ*	<LQ*	58,9±0,7	<LQ*	22.779±1.045	12.883±698	321±10	692±35	8.195±187	<LQ*	<LQ*	<LQ*
IM1	<LQ*	<LQ*	23,5±0,5	38,7±0,8	<LQ*	<LQ*	71,0±7,2	127,4±3,8	20.625±408	33.497±564	510±5	455±9	12.290±173	14.069±1.029	<LQ*	<LQ*
NM1	<LQ*	<LQ*	<LQ*	<LQ*	<LQ*	<LQ*	<LQ*	<LQ*	27.299±389	32.629±838	355±2	588±12	52.057±2.646	31.199±2.041	<LQ*	<LQ*
NM2	<LQ*	<LQ*	<LQ*	<LQ*	<LQ*	<LQ*	<LQ*	<LQ*	34.564±2.736	36.733±1.777	405±5	464±6	69.499±3.162	40.681±410	<LQ*	<LQ*
NM3	<LQ*	<LQ*	<LQ*	<LQ*	<LQ*	<LQ*	<LQ*	<LQ*	33.905±950	30.805±1.583	<LQ*	<LQ*	<LQ*	3.405±746	<LQ*	<LQ*
NJ1	<LQ*	<LQ*	<LQ*	<LQ*	<LQ*	<LQ*	<LQ*	<LQ*	15.329±122	34.617±994	431±1	<LQ*	10.025±904	51.277±916	<LQ*	<LQ*
NJ2	<LQ*	<LQ*	<LQ*	<LQ*	<LQ*	<LQ*	<LQ*	<LQ*	32.498±1.506	36.178±598	608±5	349±11	49.151±1.060	38.966±1.179	<LQ*	<LQ*
NJ3	<LQ*	<LQ*	<LQ*	<LQ*	<LQ*	<LQ*	<LQ*	<LQ*	22.087±65	38.969±3.296	303±3	280±5	4.254±742	52.050±1.118	<LQ*	<LQ*

* LQ em mg/Kg depende do LQ do ICP-OES (para cada cátion) e a concentração de sólidos (por ponto de coleta).

APÊNDICE B- Limites de quantificação dos parâmetros

Tabela 13- Lista de equipamentos utilizados, limites de quantificação e comparativo com a Resolução 357 do CONAMA

Parâmetro	Equipamento	Fabricante	LQ	Conama Res. Nº 357 (Classe II)
pH	pHmetro Orion 3 Star	Thermo	-	6,0<pH<9,0
Condutividade (C.E.)	Condutivímetro Ysi 30	Ysi	-	-
Temperatura	Condutivímetro Ysi 30	Ysi	-	-
Bicarbonato (HCO ₃ ⁻)	Titrimo 848 Plus	Metrohm	1,5 mg/L	-
Turbidez	Turbidímetro 2100Q	HACH	0,02 UNT	100 UNT
Sólidos Suspensos (SST)	Sistema Filtração SM16829		3,3 mg/L	
Sulfato (SO ₄) ²⁻	Cromatógrafo - ICS 5000	Dionex	0,01 mg/L	250 mg/L
Nitrato (NO ₃) ⁻	Cromatógrafo - ICS 5000	Dionex	0,01 mg/L	10,0 mg/L
Cloreto (Cl) ⁻	Cromatógrafo - ICS 5000	Dionex	0,01 mg/L	250 mg/L
Fosfato (PO ₄) ³⁻	Cromatógrafo - ICS 5000	Dionex	0,05 mg/L	0,05 mg/L
Nitrito (NO ₂) ⁻	Cromatógrafo - ICS 5000	Dionex	0,01 mg/L	1,0 mg/L
Fluoreto (F) ⁻	Cromatógrafo - ICS 5000	Dionex	0,01 mg/L	1,4mg/L
Brometo (Br) ⁻	Cromatógrafo (ICS 5000)	Dionex	0,01 mg/L	-
Mercúrio (Hg)	DMA-80	Milestone	0,0005 mg/L	0,0002 mg/L
Níquel (Ni)	ICP-OES - Optima 8000	PANalytical	0,01 mg/L	0,025 mg/L
Chumbo (Pb)	ICP-OES - Optima 8000	PANalytical	0,005 mg/L	0,01 mg/L
Cromo (Cr)	ICP-OES - Optima 8000	PANalytical	0,01 mg/L	0,05 mg/L
Cobre (Cu)	ICP-OES - Optima 8000	PANalytical	0,01 mg/L	0,009 mg/L
Ferro (Fe)	ICP-OES - Optima 8000	PANalytical	0,01 mg/L	0,3 mg/L
Zinco (Zn)	ICP-OES - Optima 8000	PANalytical	0,01 mg/L	0,18 mg/L
Alumínio (Al)	ICP-OES - Optima 8000	PANalytical	0,01 mg/L	0,1mg/L
Vanádio (V)	ICP-OES - Optima 8000	PANalytical	0,005 mg/L	0,1 mg/L

APÊNDICE C - Registro fotográfico dos pontos de coleta

Figura 36- Registro Fotográfico dos Pontos de Coleta: N1- Estação Seca (a), N2 – Estação Chuvosa(b), N3 – Estação Chuvosa(c), IQ1 – Estação Seca (d), IQ2 – Estação Chuvosa (e) e IQ3 – Estação Chuvosa (f)



Figura 37- Registro Fotográfico dos Pontos de Coleta: IQ4- Estação Seca (a) e Chuvosa(b), IQ5 – Estação Seca (c) e Chuvosa (e) e IQ6 – Estação Seca (d) e Chuvosa (f)



Figura 38- Registro Fotográfico dos Pontos de Coleta: IC1- Estação Seca (a), IM1 - Estação Seca (b) e Chuvosa(c), NM1 – Estação Seca (d), NM2 – Estação Chuvosa (e), NM3 – Estação Chuvosa (f), NJ1 Estação Chuvosa(g), NJ2 – Estação Chuvosa(h) e NJ3 – Estação Chuvosa (i)

APÊNDICE D - Curvas de calibração

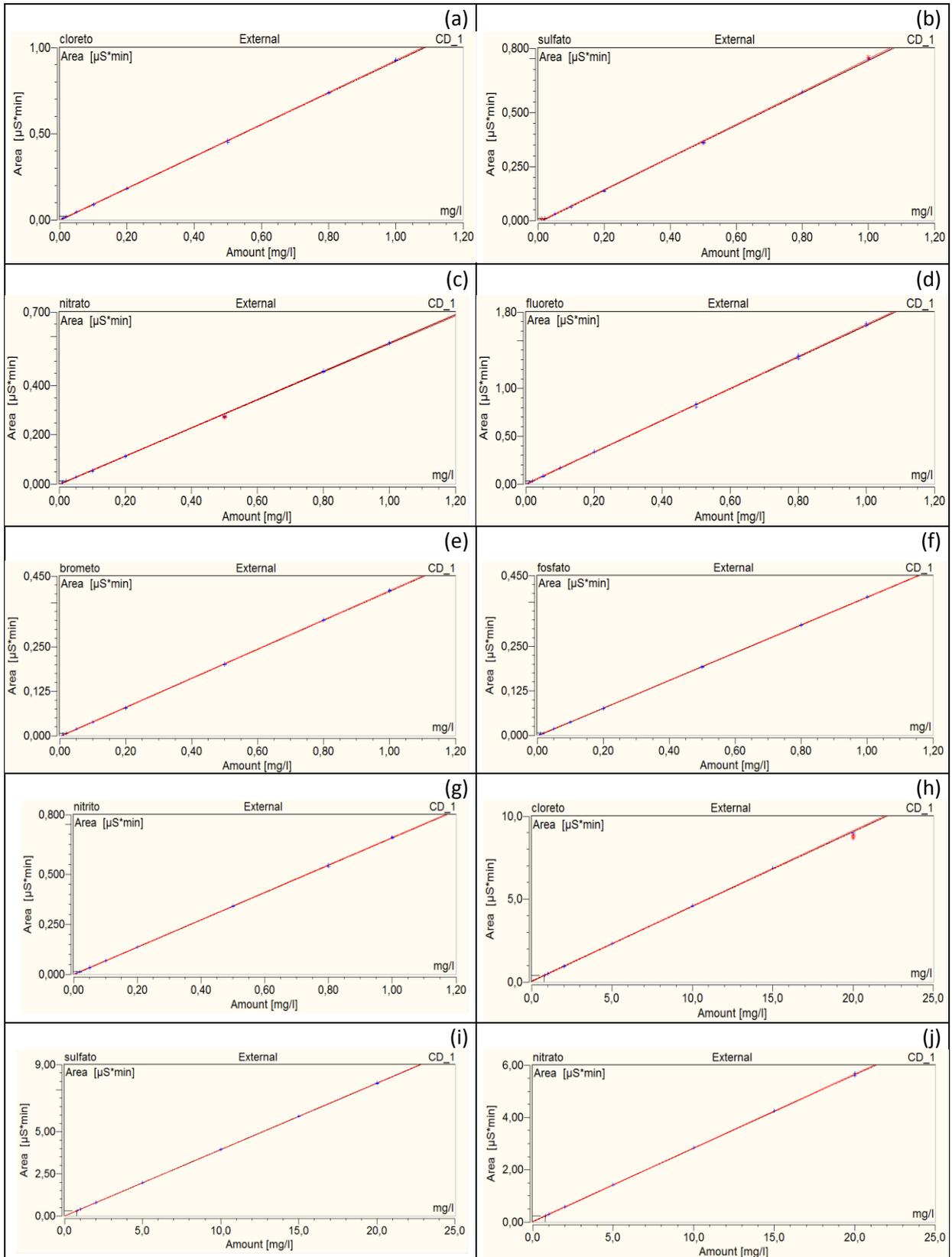


Figura 39- Curvas de calibração do ICS-5000 na Estação Chuvosa para Cloreto(a), Sulfato (b) e Nitrato (c) baixos, Fluoreto (d), Brometo (e), Fosfato (f), Nitrito (g) e Cloreto (h), Sulfato (i) e Nitrato (j) altos.

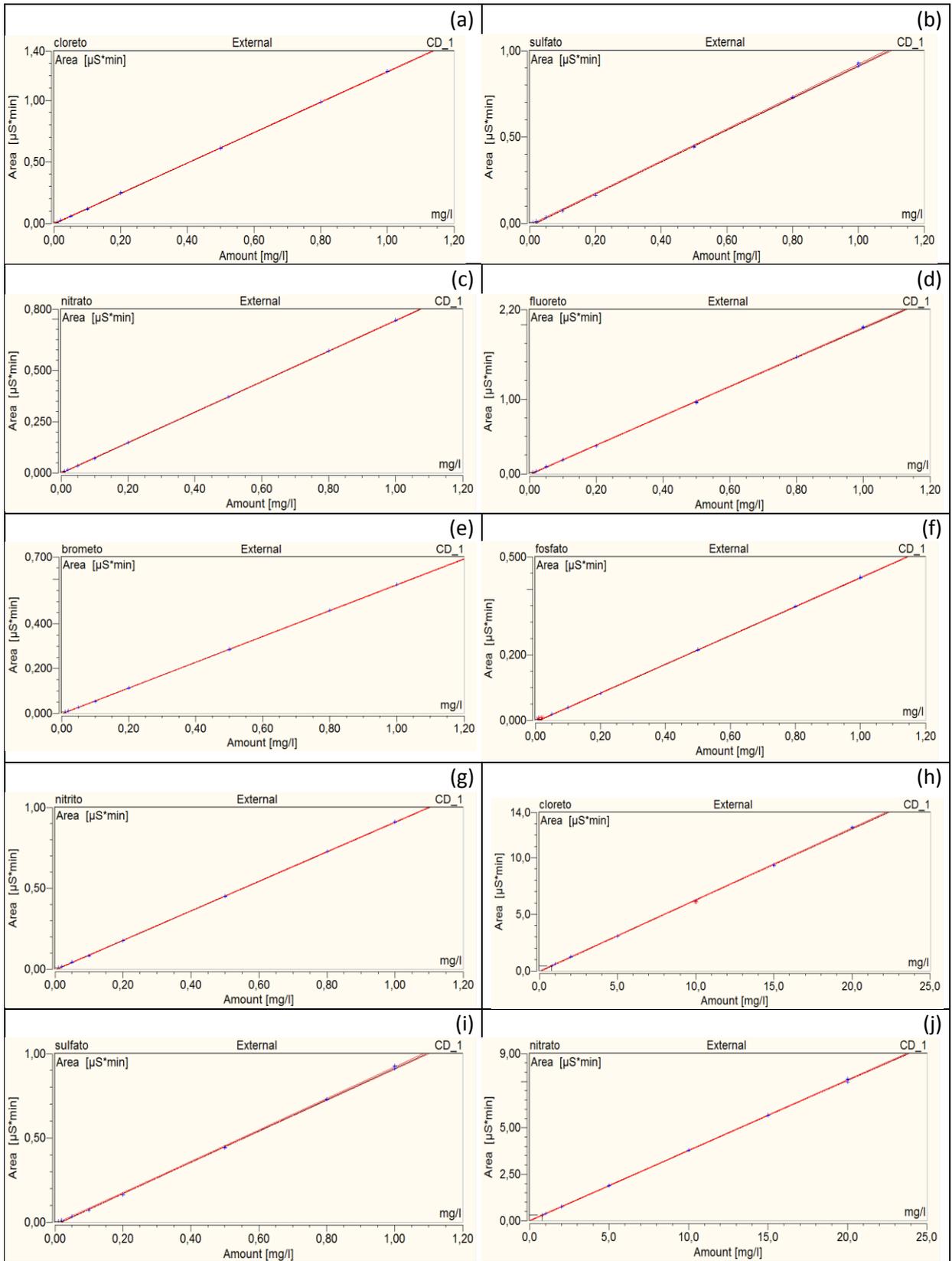


Figura 40- Curvas de calibração do ICS-5000 na Estação Seca para Cloreto(a), Sulfato (b) e Nitrato (c) baixos, Fluoreto (d), Brometo (e), Fosfato (f), Nitrito (g) e Cloreto (h), Sulfato (i) e Nitrato (j) altos

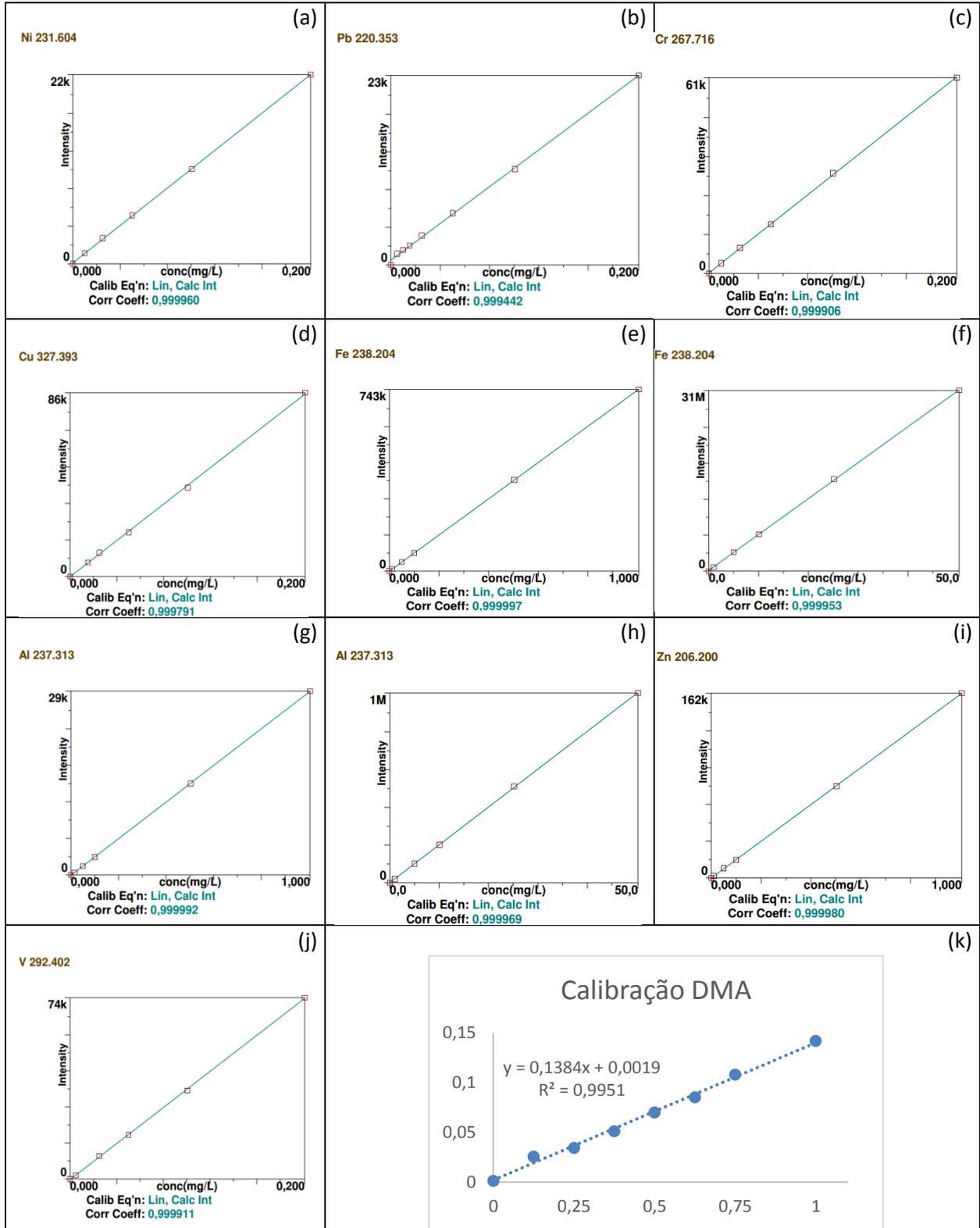


Figura 41-Curvas de calibração do ICP para ambas estações em águas e sólidos suspensos dos para Níquel (a), Chumbo (b), Cromo (c), Cobre (d), Ferro baixo (e) e alto (f), Alumínio baixo (g) e alto (h), Zinco(i) e Vanádio(j). Curva de mercúrio(DMA-80) para a estação seca (k)

APÊNDICE E- Dados complementares da estatística multivariada

Tabela 14-Coeficientes de Scores

Pontos	Estação Chuvosa				Estação Seca			
	PC 1	PC2	PC3	PC4	PC1	PC2	PC3	PC4
N1	-1,68	1,80	-0,77	2,71	-3,00	2,59	1,20	2,25
N2	-3,53	1,79	-4,02	-0,23	-3,50	0,62	-1,06	-0,07
N3	-3,56	0,22	1,13	1,59	-3,39	0,00	0,26	2,68
IQ1	3,14	-0,26	-1,23	0,12	2,47	0,55	-3,51	1,14
IQ2	4,35	0,85	1,57	0,25	3,27	2,34	-3,25	-0,37
IQ3	4,79	2,73	0,60	-0,97	3,86	2,71	1,51	-0,53
IQ4	5,04	2,91	0,11	-0,25	3,69	2,88	2,38	-0,62
IQ5	3,33	-0,13	-1,07	-0,38	2,69	0,19	0,26	-0,91
IQ6	0,12	-0,33	1,26	0,35	3,11	-1,85	0,76	-0,15
IC1	3,24	-4,58	-1,10	0,69	3,32	-3,73	-0,08	-0,23
IM1	2,50	-3,68	-0,07	0,27	3,72	-3,04	1,05	2,10
NM1	-2,82	0,32	0,39	-0,03	-2,50	-0,84	0,06	-1,04
NM2	-2,95	0,38	1,19	0,28	-2,59	-1,07	0,35	-0,84
NM3	-2,96	-0,82	1,26	-1,01	-2,68	-0,79	-0,74	-0,95
NJ1	-2,84	-0,49	-0,27	-1,81	-2,82	-0,43	0,19	-0,86
NJ2	-3,11	-0,14	1,32	-0,23	-2,99	-0,63	0,03	-0,84
NJ3	-3,05	-0,57	-0,31	-1,35	-2,68	0,48	0,60	-0,75

Tabela 15- Coeficientes de Loadings

Parâmetros	Estação Chuvosa				Estação Seca			
	PC1	PC2	PC3	PC4	PC1	PC2	PC3	PC4
C.E.	0,261	-0,203	-0,114	0,053	0,297	-0,100	-0,089	0,102
Temp	0,123	-0,296	0,243	-0,465	0,117	-0,329	0,092	-0,431
pH	0,277	-0,115	0,080	0,005	0,299	-0,080	-0,021	-0,040
HCO ₃	0,263	-0,195	-0,101	0,057	0,299	-0,102	-0,043	0,072
Turb	0,238	0,266	0,079	-0,101	0,187	0,183	-0,461	0,017
SO ₄	0,279	-0,100	-0,069	-0,003	0,290	-0,150	0,074	0,118
NO ₃	0,209	0,207	-0,180	-0,043	0,127	-0,347	0,146	0,233
Cl	0,234	-0,275	-0,125	0,099	0,271	-0,218	0,046	0,158
F	0,202	-0,331	-0,121	0,091	0,300	-0,103	0,033	0,035
SST	0,272	0,169	0,022	-0,069	0,192	0,210	-0,443	0,007
Fe Diss	0,241	-0,191	0,005	-0,147	0,275	0,046	0,172	0,020
Zn Dis	0,235	-0,089	0,084	0,104	0,175	0,198	-0,102	0,422
Al Diss	0,127	0,284	-0,098	-0,540	0,172	0,190	-0,153	-0,474
Ni Susp	0,199	0,293	0,107	-0,192	0,172	0,260	0,316	-0,181
Pb Susp	0,260	0,096	0,023	0,243	0,169	0,259	0,323	0,026
Cr Susp	0,239	0,240	0,118	-0,121	0,180	0,309	0,228	-0,186
Cu Susp	0,257	0,041	-0,055	0,322	0,269	0,094	0,085	0,112
Fe Susp	0,010	0,040	0,655	0,185	-0,215	0,042	0,331	0,334
Zn Susp	0,037	-0,146	0,600	0,021	0,155	-0,269	0,205	-0,222
Al Susp	0,011	0,351	-0,012	0,392	-0,048	0,259	0,206	-0,157
V Susp	0,248	0,241	0,049	0,128	0,110	0,358	0,149	0,180

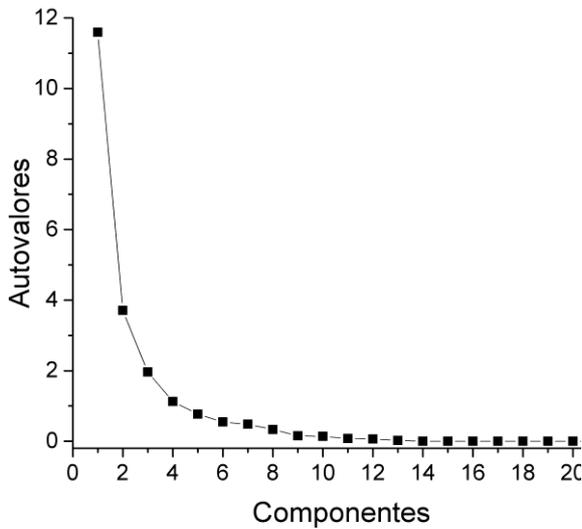


Figura 43- Autovalores x Componentes da estação chuvosa

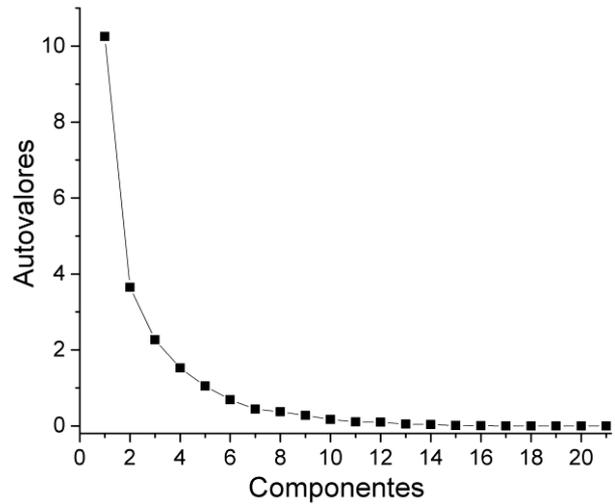


Figura 42 Autovalores x Componentes da estação Seca

Tabela 16 - Número de Componentes Principais, Variância e Variância Acumulada

Componentes	Estação Chuvosa			Estação Seca		
	Autovalores	% Var.	%Var. acumulada	Autovalores	% Var.	%Var. acumulada
1	11,59	55,22%	55,22%	10,25	48,82%	48,82%
2	3,712	17,68%	72,89%	3,650	17,38%	66,20%
3	1,964	9,35%	82,25%	2,268	10,80%	77,00%
4	1,129	5,38%	87,62%	1,524	7,26%	84,26%
5	0,769	3,66%	91,29%	1,052	5,01%	89,27%
6	0,547	2,61%	93,89%	0,686	3,27%	92,54%
7	0,482	2,30%	96,19%	0,443	2,11%	94,65%
8	0,334	1,59%	97,79%	0,374	1,78%	96,43%
9	0,155	0,74%	98,53%	0,276	1,32%	97,75%
10	0,136	0,65%	99,18%	0,167	0,80%	98,55%
11	0,078	0,38%	99,55%	0,105	0,50%	99,05%
12	0,064	0,31%	99,86%	0,097	0,46%	99,51%
13	0,022	0,11%	99,97%	0,048	0,23%	99,74%
14	0,004	0,02%	99,99%	0,037	0,18%	99,92%
15	0,001	0,01%	100,00%	0,013	0,06%	99,98%
16	0,000	0,00%	100,00%	0,003	0,02%	100,00%
17	0,000	0,00%	100,00%	0,000	0,00%	100,00%
18	0,000	0,00%	100,00%	0,000	0,00%	100,00%
19	0,000	0,00%	100,00%	0,000	0,00%	100,00%
20	0,000	0,00%	100,00%	0,000	0,00%	100,00%
21	0,000	0,00%	100,00%	0,000	0,00%	100,00%

APÊNDICE F – PCA e HCA para outras formas de agrupamento

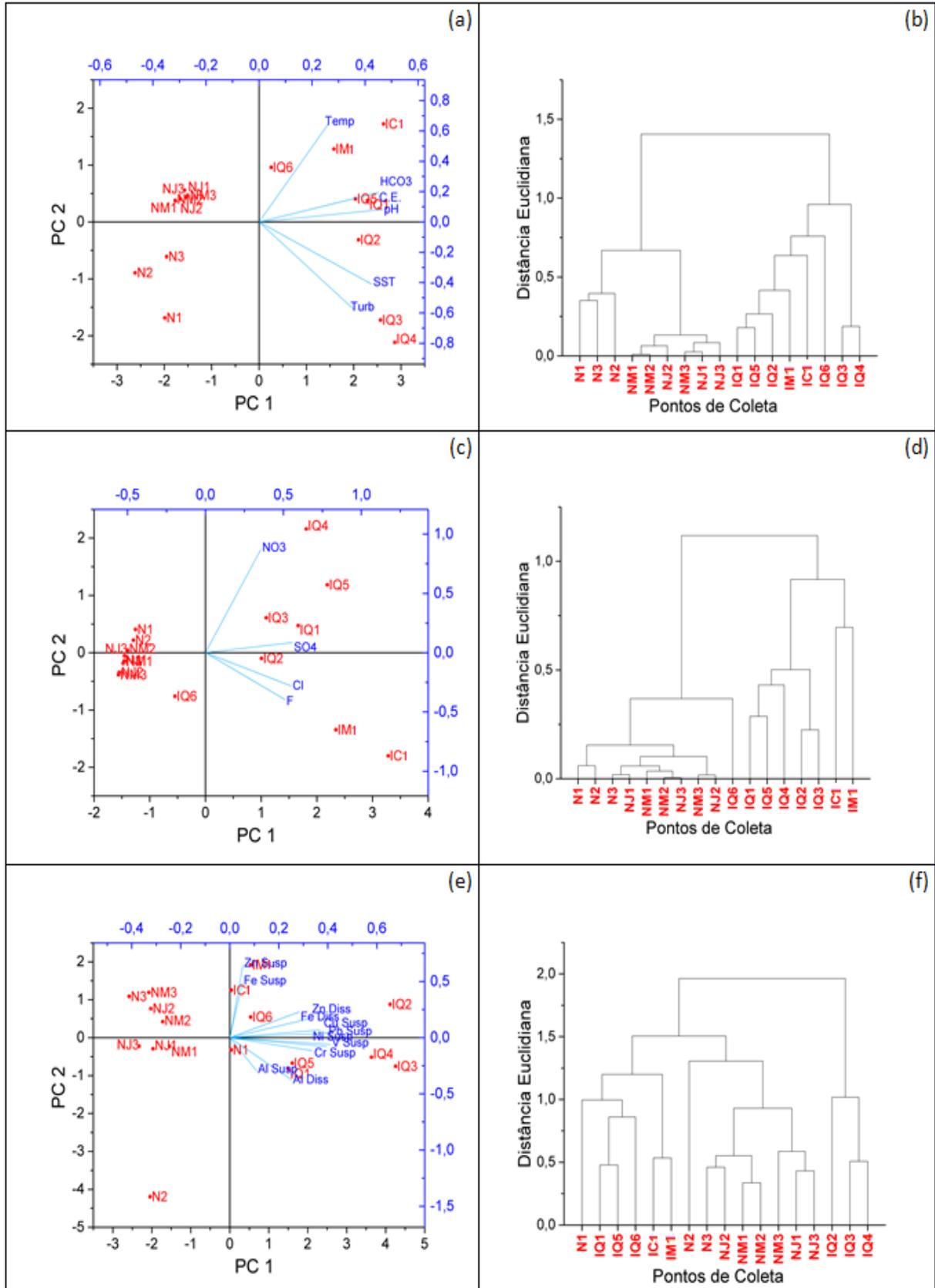


Figura 44- PCA e HCA da Estação Chuvas para Físico-Química (a e b), ânions cromatografia (c e d) e metais suspensos e em águas (e e f)

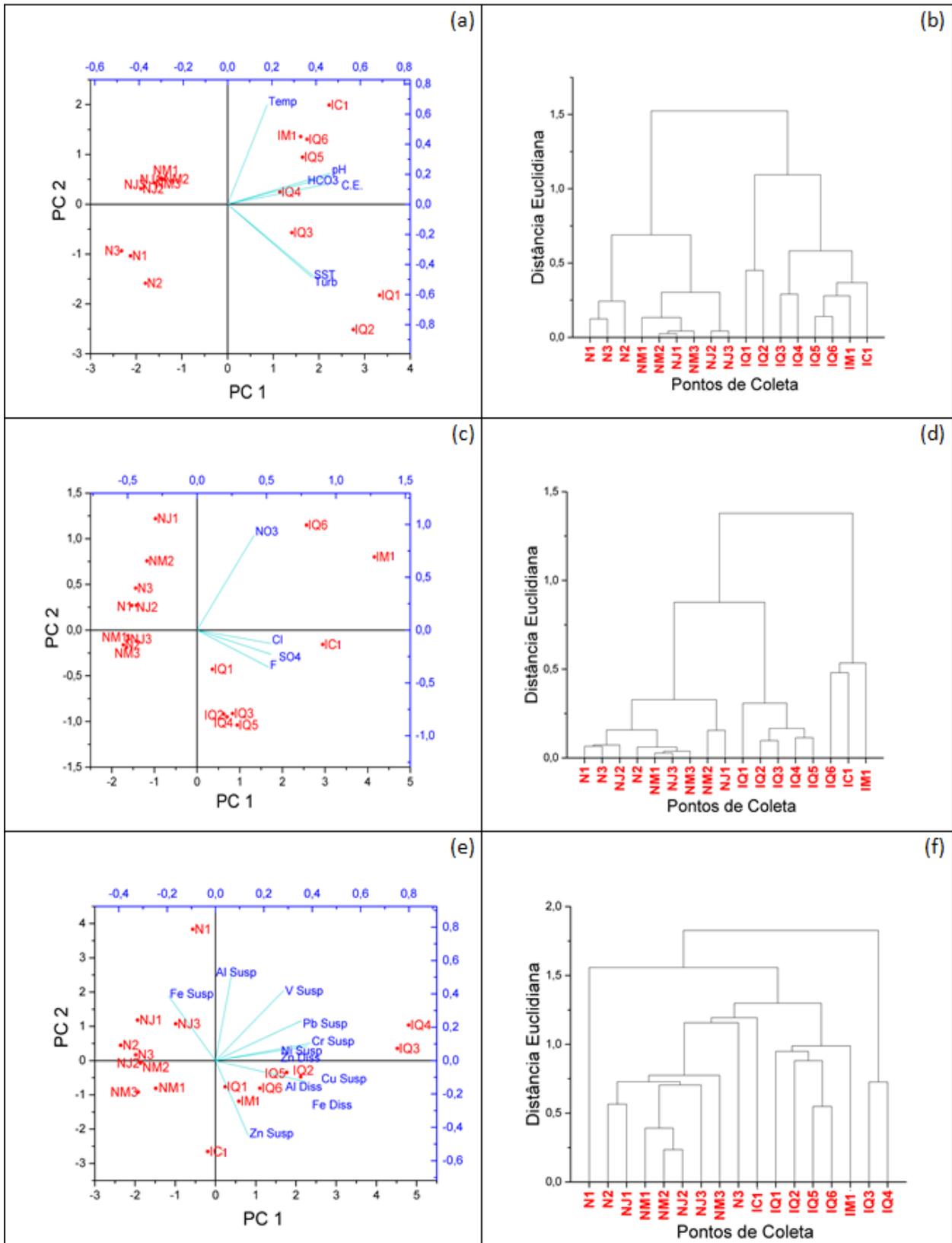


Figura 45-PCA e HCA da Estação Seca para Físico-Química (a e b), ânions cromatografia (c e d) e metais suspensos e em águas (e e f)

APÊNDICE G – Registro fotográfico dos equipamentos



Figura 46- Equipamentos utilizados: ICP-OES Optima 8000 (a), Sistema de Filtração SM 16829 (b), Condutivímetro Ysi 30 (c), Cromatógrafo Iônico ICS-5000 (d), Titrimetro 848 Plus (e), Microondas XP 1500 Plus (f), DMA-80 (g), pHmetro Oryon 3 Star (h) e Turbidímetro HACH 2100 Q (i).