



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

ESTUDO DE CONTAMINANTES EM ÁGUA, SÓLIDOS TOTAIS
SUSPENSOS E SEDIMENTOS DE IGARAPÉS DA ZONA URBANA DE
MANAUS-AMAZONAS

MILTON COSTA VIANA

MANAUS

2018



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

MILTON COSTA VIANA

ESTUDO DE CONTAMINANTES EM ÁGUA, SÓLIDOS TOTAIS
SUSPENSOS E SEDIMENTOS DE IGARAPÉS NA ZONA URBANA DE
MANAUS-AMAZONAS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-
Graduação em Química da Universidade Federal
do Amazonas como parte do requisito para a
obtenção do título de Mestre.

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

MANAUS 2018

Ficha Catalográfica

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

V614e Viana, Milton Costa
Estudo de contaminantes em águas, sólidos totais suspensos e sedimentos de igarapés da zona urbana de Manaus-Amazonas / Milton Costa Viana. 2018
106 f.: il. color; 31 cm.

Orientadora: Tereza Cristina Souza de Oliveira
Dissertação (Mestrado em Química - Analítica) - Universidade Federal do Amazonas.

1. poluentes metálicos. 2. influência urbana. 3. Amazônia. 4. elementos potencialmente tóxicos. I. Oliveira, Tereza Cristina Souza de II. Universidade Federal do Amazonas III. Título

“Quem mediu com seu punho as águas, e tomou a medida dos céus aos palmos, e recolheu numa medida o pó da terra e pesou os montes e os outeiros em balanças?”

Isaías 40:12

AGRADECIMENTOS

Em primeiro de tudo, meu maior agradecimento é, sem dúvida alguma, ao meu Senhor Deus que tanto me dá sabedoria, inteligência, forças para lutar e vencer sempre, em todos os momentos da minha vida. Meu eterno Mestre que me direciona nessa vida de constante aprendizagem guia-me mansamente a águas tranquilas (Salmos 23,2). Obrigado por estar presente em minha vida: Senhor Jesus Cristo.

Especialmente, agradeço a uma pessoa, que me orientou, me ensinou, me direcionou na minha vida de discente. Sou extremamente grato por tê-la como orientadora, uma profissional de exímia, inteligente, dedicada e uma grande amiga: Profa. Dra. Tereza Cristina Oliveira.

À amiga Luana Monteiro que, muitas vezes, me ajudou ao entendimento de práticas e estudos na área ambiental; aconselhando-me sobre melhores formas de armazenamento, tratamento e literaturas. Tenho uma gratidão imensa.

Ao amigo André, que se dispôs a me ajudar nas coletas e extrações de amostras, minha total gratidão.

À minha amiga Heloísa que também esteve junto comigo nas coletas, em locais muitas vezes complexos de acesso.

À minha amiga Carmem Lúcia que me ajudou nas análises ambientais.

Ao amigo Wagner, que é um excelente designer, ajudou-me na construção dos slides da apresentação da qualificação.

À amiga Semira que, com sua experiência no trabalho de sedimentos, me esclareceu dúvidas sobre o tratamento de amostras.

Ao amigo Joelkuison Alves que me ajudou nas coletas em campo e análises ambientais, no período de seca.

À D.^a Tereza da Costa que é a minha maior amiga: minha mãe. Ela quem trabalhou muito para eu estudar e poder chegar à maior Universidade do Amazonas – a UFAM. Atualmente, incentiva-me a buscar novos e grandes desafios.

À FUCAPI-AM que me dispôs seu laboratório de Fluorescência de Raios X para realização das análises de sedimentos.

Aos amigos Alex Maia, Arthur Sadao e Lene que me ajudaram na logística de acesso à FUCAPI. Tenho uma imensa gratidão a esses grandes amigos.

À meu amigo Paulo Sena que muitíssimo me ajudou nas coletas de nitrogênio líquido, no INPA, para as análises de sedimentos por Espectrômetro de fluorescência de raios X.

À Sra. Hyelen Gouvea – Líder do Laboratório da FUCAPI – que permitiu que eu pudesse realizar minhas análises na FUCAPI.

Ao Prof. Admir – Coordenador do Laboratório CELAB – que, com toda disposição, deixou-me realizar as análises de sedimentos na FUCAPI.

Ao INPA, essa instituição de grande valor e mérito não só para a Amazônia mas também para o mundo, que me dispôs seu laboratório de análises de metias em água e STS.

Ao Prof. Dr. Ézio Sargentine, que foi, indiscutivelmente, e é nosso maior parceiro. Graças ao Prof. Dr. Ézio pude realizar a maioria das minhas análises de metais por ICP-OES.

Ao meu amigo Marco Bolson da Coordenação de Dinâmica Ambiental – CDMA-INPA- que, com sua paciência e grandiosíssima ajuda técnica, propôs realizar todas as minhas análises sob suas orientações.

À essa instituição muito parceira que sempre nos ajudou a realizar nossas análises – CPRM.

À minha amiga Nilda Goreth – Supervisora do Laboratório de Análises Química do CPRM – que nos ajudou na aquisição do gás argônio para as análises de metais em água e STS no INPA.

À minha amiga Francijara Araújo que, nesses períodos de coleta, estivemos juntos em campo para coletarmos nossas amostras e sua grande colaboração na aquisição de nitrogênio líquido para utilização no EDX 720.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química – PPGQ e aos meus mestres que os tenho como referência para a minha vida profissional: Prof. Dr. Paulo Cocceiro, Prof. Dr Marco Antônio, Prof. Dr Marcos Machado, Prof. Dr Rodrigo Brambilla, Profa.Dra. Cristine e Profa. Dra. Larissa. Aos meus mestres e minha orientadora Profa.Dra. Tereza Cristina, um agradecimento especial: que Deus esteja na vida de cada um com as todas bênçãos que seus corações ansiarem.

À Universidade Federal do Amazonas que foi e é meu alicerce profissional; foi, muitas vezes, minha segunda casa, onde adquiri conhecimentos de excelente qualidade para minha formação e desenvolvimento profissional.

RESUMO

O estudo realizado nos igarapés contaminados da zona urbana da cidade de Manaus - AM, durante os períodos hidrológicos de seca e cheia, mostrou altas concentrações de elementos potencialmente tóxicos presentes nas amostras de águas, sólidos totais suspensos e sedimentos. O objetivo foi observar a distribuição dos elementos potencialmente tóxicos entre os compartimentos ambientais, além das influências sazonais e antrópicas sobre a presença desses poluentes nos ambientes aquáticos. Esse trabalho foi realizado em 13 pontos distribuídos entre os igarapés do Mindu, Quarenta, Tarumã e na APA - UFAM (Igarapés que nascem na floresta do Campus da UFAM). Os elementos abordados para a discussão sobre contaminantes nesse estudo foram Ba, Cd, Cr, Pb, Sb, e Se. Para a caracterização dos ambientes em estudo, foram realizadas as análises físico-químicas em conjunto com as análises dos elementos em água, sólidos totais suspensos (STS) e sedimentos de fundo, utilizando as técnicas de ICP-OES e EDX 720. Foram realizadas as medições e análises químicas conforme descrito pelo Standard Methods (APHA 2012), executando métodos clássicos de análises para as determinações de: pH, temperatura e condutividade elétrica, turbidez, oxigênio dissolvido, demanda biológica de oxigênio, demanda química de oxigênio, sólidos totais suspensos, nitrogênio e fósforo. A normativa de referência sobre padrão de qualidade da água foi a Resolução 357/2005 do CONAMA, e para os sólidos totais suspensos e sedimentos utilizou-se a NOAA (*National Oceanic and Atmospheric Administration*). Os resultados foram analisados estatisticamente para verificar a distribuição normal dos dados, como os testes de Shapiro-Wilk e Wilcoxon, confrontar os períodos hidrológicos de seca e cheia. Foram observados altos níveis de Ba, Cd, Cr e Pb em todos os compartimentos estudados, água, sólidos totais suspensos e sedimentos, demonstrando a relação de contaminação recente com a acumulação nos sedimentos. A aplicação das análises das componentes principais demonstrou similaridade entre a distribuição dos contaminantes nos diferentes igarapés estudados, devido, em geral, apresentarem elevadas concentrações dos elementos determinados.

Palavras-chave: Poluentes metálicos, influência urbana, Amazônia, elementos potencialmente tóxicos

ABSTRACT

The study carried out in the contaminated igarapés of the urban zone of the city of Manaus - AM, during the hydrologic periods of drought and flood, showed high concentrations of potentially toxic elements present in the water, total suspended solids and sediments. The objective was to observe the distribution of the elements between the environmental compartments, besides the seasonal and anthropic influences on the presence of these pollutants in the aquatic environments. This work was carried out in 13 points distributed among Mindu, Quarenta, Tarumã and APA - UFAM igarapés (streams that are born in the forest of the UFAM Campus). The elements addressed for discussion on contaminants in this study were Ba , Cd , Cr, Pb , Sb, and Se. For the characterization of the environments under study, the physical-chemical analyzes were carried out together with the analysis of elements in water, total suspended solids and bottom sediments, using ICP-OES and EDX 720 techniques. Chemical measurements and analyzes as described by Standard Methods (APHA 2012), performing classical methods of analysis for pH , temperature and electrical conductivity, turbidity, dissolved oxygen, biological oxygen demand, oxygen chemistry, total suspended solids, nitrogen and phosphorus. The reference standard water quality standard was Resolution 357/2005 of CONAMA, and for the total suspended solids and sediment was used NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration). The Results were statistically analyzed to verify the normal distribution of data, such as the Shapiro - Wilk and Wilcoxon tests, to compare the dry and full hydrological periods. High levels of Ba , Cd , Cr and Pb were observed in all sediments, water, total suspended solids and sediments, demonstrating the relationship of recent contamination with sediment accumulation. The analysis of the principal components showed similarity between the distribution of contaminants in the different streams studied, due to the high concentrations of the determined elements.

Keywords: Metal pollutants, urban influence, Amazon, potentially toxic elements

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-Parâmetros Mensais do período de 01 de janeiro a 22 dezembro de 2017. Dados do INMET.	27
Figura 2 - Distribuição os Pontos de Coletas	31
Figura 3 – Registro fotográfico, feito durante as coletas, para apresentação visual dos pontos no igarapé do Mindu, dos períodos seca e cheia do nível dos rios na região.	33
Figura 4 – Registro fotográfico para apresentação visual dos pontos no igarapé do Quarenta, durante as coletas, nos períodos seca e cheia do nível dos rios na região.	34
Figura 5 - Registro fotográfico para apresentação visual dos pontos no igarapé do Tarumã, durante as coletas, nos períodos seca e cheia do nível dos rios na região.	35
Figura 6 – Coleta de amostra de água através de Garrafa de Van Dorn	36
Figura 7 – Retirada da amostra para a designação das análises	37
Figura 8 - Coleta de sedimentos através da draga de Petersen	37
Figura 9- Coleta de amostras para análises de metais	38
Figura 10 - Fixação de Oxigênio Dissolvido	39
Figura 11 – Filtro de celulose com STS	42
Figura 12 – Preservação de amostras em tubos falcon	44
Figura 13 - Processo de digestão do micro-ondas	45
Figura 14-Leitura das amostras por ICP-OES	46
Figura 15 - Quadro de pastilhas das amostras de sedimento dos igarapés de Manaus	47
Figura 16-Calibração do EDX -720	47
Figura 17- - Gráficos das Projeções das Componentes Principais do período hidrológico de seca – PC (1 x 2)	82
Figura 18 -- Gráficos das Projeções das Componentes Principais do período hidrológico de cheia– PC (1 x 3)	85
Figura 19 - Gráficos das Projeções das Componentes Principais dos metais nos STS – PC (1 x 2)	88
Figura 20 - Dendrograma do Período Hidrológico de Seca	90
Figura 21 - Dendrograma do Período Hidrológico de Cheia	91

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Composição dos esgotos domésticos.....	18
Tabela 2 - Fontes antrópicas dos elementos do estudo	22
Tabela 3 – Parâmetros físico-químicos e metais em água propostos pela Resolução N° 357/2005 – CONAMA – classe 2- águas doces.....	25
Tabela 4 -Ordem crescente de níveis de contaminantes em STS totais e sedimentos, segundo NOAA.....	26
Tabela 5 - Identificação dos pontos de coleta.....	30
Tabela 6 - Parâmetros de Análises, procedimentos e referências.....	38
Tabela 7 - Programação do Forno Micro-ondas para digestão dos filtros de celulose	45
Tabela 8 - Resultados das análises físico-químicas	54
Tabela 9 - Resultados das análises dos metais em água no período hidrológico de seca	56
Tabela 10 - Resultados das análises dos metais em água no período hidrológico de cheia	57
Tabela 11 - Resultados das análises dos metais em STS no período hidrológico de seca.....	58
Tabela 12 - Resultados das análises dos metais em STS no período hidrológico de cheia	60
Tabela 13 - Resultados das análises dos metais em sedimentos no período hidrológico de seca	62
Tabela 14 - Resultados das análises dos metais em sedimentos no período hidrológico de cheia	63
Tabela 15 - Teste de Shapiro-Wilk com nível de significância de 0,05 para as Análises Físico-químicas do Período da Seca	65
Tabela 16 - Teste de Shapiro-Wilk com nível de significância de 0,05 para as Análises de Metais.....	66
Tabela 17 - Teste de Shapiro-Wilk com nível de significância de 0,05 para as Análises Físico-químicas do Período Hidrológico de Cheia	67
Tabela 18 - Teste de Shapiro-Wilk com nível de significância de 0,05 para as Análises de Metais do período hidrológico de cheia.....	68
Tabela 19 - Resultados dos Testes de Wilcoxon com nível de significância 0,05 para uma distribuição bicaudal	69
Tabela 20 - Resultados da proposição do teste T combinado pontualmente com nível de significância de 0,05 para análises físico-químicas	71
Tabela 21 – Resultados da proposição do teste T combinado, de modo geral, com nível de significância de 0,05 para as análises físico-químicas.....	72
Tabela 22 - Resultados da proposição do teste T combinado pontualmente para metais em água nos igarapés	73
Tabela 23 - Teste T combinado para as análises de metais em água nos igarapés	74
Tabela 24 - Variação Pontual para os metais nos STS	74
Tabela 25 - Teste T combinado para as análises de metais em STS nos igarapés.....	75
Tabela 26 - Teste T combinado para as análises de metais em sedimentos nos igarapés.....	75
Tabela 27 - Teste T Combinado para as análises de metais em sedimentos.....	76
Tabela 28 – Variações entre os pontos	77
Tabela 29 Variação Pontual entre os pontos TP3 e APAs para os metais em STS	78
Tabela 30 - Variação Pontual entre os pontos TP3 e APAs para os Metais em Sedimentos...	79
Tabela 31 - Matriz de Correlação do Período Hidrológico de Seca	81

Tabela 32 - Matriz de Correlação do Período Hidrológico de Cheia	84
Tabela 33 - Matriz de Correlação das Análises de Nitrogênio e Fósforo com os Metais nos STS do Período de Cheia	87
Tabela 34 - Dispersão dos Níveis dos Metais em Água do Período Hidrológico de Seca	92
Tabela 35- Dispersão dos Níveis dos Metais em Água do Período Hidrológico de Cheia	93
Tabela 36 Dispersão dos níveis dos metais em sólidos totais suspensos do período hidrológico de seca	94
Tabela 37- Dispersão dos níveis dos metais em sólidos totais suspensos do período hidrológico de cheia	94
Tabela 38 - Dispersão dos níveis dos metais em sedimentos do período hidrológico de seca	95
Tabela 39 - Dispersão dos níveis dos metais em sedimentos do período hidrológico de cheia	95

LISTA DE ABREVIATURAS

ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry – Agência de Substâncias Tóxicas e Registro de Doenças.

CONAMA - Conselho Nacional de Meio Ambiente

DBO – Demanda Biológica de Oxigênio

DQO – Demanda Química de Oxigênio

EDX – Energy Disperse X Ray (Energia Dispersiva de Raios X)

EPT – Elementos Potencial Tóxicos

ETE – Estação de Tratamento de Esgoto

IARC - Agência Internacional de Pesquisa em Câncer

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

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

INMET – Instituto Nacional de Meteorologia

MP1 – Mindu Ponto 1 – Ponte Avenida das Flores

MP2 – Mindu Ponto 2 – Ponte da Avenida Paraíba

MP3 – Mindu Ponto 3 – Ponte do São Raimundo

NOAA -National Oceanic and Atmospheric Administration – Agência de Administração Nacional de oceano e atmosfera

OD –Oxigênio Dissolvido

PEL- Probable Effects Levels – Níveis de efeitos prováveis ou Níveis de maior impacto

PIM – Polo Industrial de Manaus

QP1 – Quarenta Ponto 1 – Comunidade da Sharp

QP2 – Quarenta Ponto 2 – Ponte Manaus 2000

QP3 – Quarenta Ponto 3 – PAC Educandos

RoHS - Restriction of Certain Hazardous Substances – Norma Internacional que Restringe Certas Substâncias Perigosas.

STS – Sólidos Totais Suspensos

TEL - threshold effect level- Níveis de efeitos de menor impacto

TP1 – Tarumã ponto 1 – Ponte do Tarumã-Açu

TP2 – Tarumã ponto 2 – Cachoeira das Almas

TP3 - Tarumã ponto 3 – Praia Dourada (matriz de água)

WEEE - Waste Electrical and Electronic Equipment – Norma internacional destinada ao controle dos resíduos gerados por equipamentos eletroeletrônicos

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
2. OBJETIVOS	16
2.1 Geral	16
2.2 Específicos	16
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
3.1 Caracterização de Ambiente Aquático	19
3.1.1 Oxigênio Dissolvido (OD)	19
3.1.2 Demanda Bioquímica de Oxigênio após o quinto dia (DBO ₅)	19
3.1.3 Demanda Química de Oxigênio	19
3.1.4 Medições de temperatura, pH e condutividade elétrica	20
3.1.5 Nitrogênio	21
3.1.6 Fósforo	21
3.2 Metais	21
3.2.2 Metais em STS	23
3.2.3 Metais em sedimentos	24
3.3 Normas de Referências sobre Qualidade Ambiental	25
4 MATERIAIS E MÉTODOS	26
4.1 Área de Estudo	26
4.1.1 Distribuição e descrição de Pontos de Coleta	29
4.2 Descrições das Análises	36
4.2.1 Coletas de amostras	36
4.2.2 Análises Físico-químicas	38
4.2.2.1 Oxigênio Dissolvido	39
4.2.2.2 Demanda Bioquímica de Oxigênio após o quinto dia (DBO ₅)	40
4.2.2.3 pH, Temperatura e Condutividade elétrica	41
4.2.2.4 Demanda Química de Oxigênio (DQO)	41
4.2.2.6 Sólidos Totais Suspensos (STS)	42
4.2.2.7 Fósforo Total	43
4.2.2.8 Nitrogênio	43
4.3 Determinações de Metais em amostras de água e sólidos totais suspensos por espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado - ICP-OES	44
4.3.1 Análise de Metais em Água (Ba, Cd, Cr, Pb, Sb e Se)	44
4.3.2 Análise de Metais em STS (Ba, Cd, Cr, Pb, Sb e Se)	45
4.4 Determinações de Metais em sedimentos de fundo por Espectrometria de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva – EDX 720	46
4.4.1 Preparação das amostras	46
4.4.2 Preparação do equipamento EDX-720 para leitura de amostras	47
4.5 Tratamentos Estatísticos dos Dados	48
4.5.1 Teste de Normalidade de Shapiro-Wilk	48
4.5.2 Teste de Wilcoxon	49
4.5.3 Inferência na Diferença de Médias de Duas Distribuições Normais com Variâncias Desconhecidas (Teste T combinado) para os Períodos Hidrológicos de Seca e Cheia	49

4.5.4 Análises das Componentes Principais (PCA)	50
4.5.4 Análises de Agrupamentos por Métodos Hierárquicos (HCA)	51
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
5.1 Caracterizações a partir de indicadores de qualidade da água dos ambientes aquáticos na zona urbana de Manaus	52
5.1.1 Variáveis Físico-químicas	52
5.1.2 Metais em Água (Ba, Cd, Cr, Pb, Sb e Se)	55
5.1.3 Metais em Sólidos Totais Suspensos (STS)	58
5.1.4 Metais em Sedimentos	61
5.1.5 Teste de Normalidade de Shapiro-Wilk	64
5.1.6 Teste de Wilcoxon do Posto Sinalizado	68
5.1.7 Inferência na Diferença de Médias de Duas Distribuições Normais com Variâncias Desconhecidas (Teste T combinado) para os Períodos Hidrológicos de Seca e Cheia	70
5.1.8 Inferência na Diferença de Médias de Duas Distribuições Normais com Variâncias Desconhecidas (Teste T combinado) para o ponto TP3 (Tarumã-Açu) e APAs	76
5.1.9 Matriz de Correlação e Análises de Componentes Principais do Período de Seca	79
5.1.10 Matriz de Correlação e Análises de Componentes Principais do Período de Cheia	83
5.1.12 ANÁLISES DE CLUSTER	89
5.1.13 Coeficiente de Variação	92
6. CONCLUSÕES	97
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	100
ANEXO I – EQUAÇÕES DA RETA E COEFICIENTE DE DETERMINAÇÃO DOS METAIS EM ÁGUA, STS E SEDIMENTOS	107

1. INTRODUÇÃO

Quando um ambiente é sadio, mostra-se uma segurança satisfatória de saúde às populações daquele lugar (SILVA, 2008). Ao deixarmos de preservar os recursos naturais através da ação humana, permitimos que esses recursos se percam ou que sua capacidade produtiva se reduza, ocasionando, assim, a degradação ambiental (NAKAMOTO, 2014).

Desde há muito tempo, quando o ser humano surgiu, o meio ambiente vem sendo constantemente modificado. No início, as mudanças eram imperceptíveis; porém, com o passar dos anos, a produção de resíduos e sua má destinação causou impactos ambientais. Com o aumento da produção industrial, também surgiu o aumento significativo dos desastres ecológicos (GOMES, *et al.*, 2009), pois a quantidade de substâncias tóxicas lançadas no meio ambiente é cada vez maior. A ação dessas substâncias sobre os organismos depende muito da concentração presente nos ambientes, podendo tornar-se progressivamente letal (GOMES, *et al.*, 2009).

A má destinação dos resíduos, produzidos pela população, é a causa da contaminação dos ecossistemas, alterando a qualidade de vida humana e econômica de um lugar (SILVA, 2008). Os aumentos da concentração dos metais antimônio, bário, chumbo, cádmio, cromo e selênio, num ambiente aquático, podem estar associados, diretamente, à ação antrópica (de OLIVEIRA, *et al.*, 2010)

Os metais cádmio, cromo, chumbo e selênio são considerados elementos potencialmente perigosos (EPT) pela legislação americana (NUVOLARI, *et al.*, 2011). Esses metais podem estar presentes em dispositivos eletroeletrônicos. O problema referente a esses metais é o seu descarte: um longo estudo foi realizado nos meados da década de 1980 sobre a destinação dos resíduos eletroeletrônicos e, em 13 de agosto de 2005, entra em vigor a diretiva europeia *WEEE* (*Waste Electrical and Electronic Equipment*), destinada ao controle dos resíduos gerados por equipamentos eletroeletrônicos. Em julho de 2006, surge a diretiva RoHS (*Restriction on the use of Hazardous Substances*), onde foi aplicada no controle da produção de equipamentos eletroeletrônicos, plásticos, tintas e papéis. Os elementos considerados potencialmente perigosos por essas diretivas são cádmio, cromo, chumbo e mercúrio; os organometálicos derivados dos polibromados compõem a parte orgânica da normativa internacional. Tanto a RoHS como a WEEE são diretivas que se complementam, pois a presença desses metais tóxicos no ambiente podem trazer sérios danos à saúde humana.

Sabe-se que a presença desses contaminantes, nos três compartimentos (água, STS e sedimentos), também tem como, possíveis origens, os pesticidas, produtos farmacêuticos,

detergentes, óleos de cozinha, metais tóxicos de baterias e outros utensílios (SANTANA e BARRONCAS, 2007).

Polo Industrial de Manaus (PIM) trouxe as expansões comercial, industrial e populacional. E, conseqüentemente, a baixa qualidade ou a falta de tratamento dos efluentes industriais e dos esgotos domésticos, trazem-nos impactos insustentáveis nos custos e ofertas de infraestrutura. Um saneamento urbano precário tem como causa uma gestão quase que inviável para uma cidade que teve o crescimento acelerado e o aumento de sua densidade demográfica (KUCK, 2013). Segundo estimativa do IBGE, em 2016, a cidade de Manaus tinha aproximadamente 2,094 milhões de habitantes. E a maioria dessa população tem seus esgotos lançados diretamente nos igarapés, carregando, conseqüentemente, uma grande quantidade de contaminantes (microrganismos, substâncias orgânicas e metais derivados do lixo doméstico).

Outra causa de contaminação ambiental é a destinação de parte do lixo coletado, pois nem sempre os resíduos sólidos são, de fato, coletados pelo sistema de coleta da prefeitura. Assim, indiretamente, parte desse lixo segue para terrenos baldios e corpos d'água (NELSON, *et al.*, 2011), causando contaminação para os ambientes aquáticos.

A zona urbana de Manaus abrange 11.401,092 km², segundo IBGE, e apresenta a drenagem de quatro bacias hidrográficas, sendo elas Tarumã, São Raimundo, Educandos e Puraquequara, as quais sofrem a pressão urbana, predominantemente, por áreas residenciais, e seguidamente pelo PIM. Este estudo realizado sobre a presença de contaminantes metálicos, teve como foco igarapés dessa área urbana, Tarumã, Quarenta, Mindu e alguns dos igarapés da Área de Proteção Ambiental localizados na floresta do Campus da UFAM. Tem o objetivo de correlacionar os níveis das variáveis físico-químicas (pH, condutividade elétrica, temperatura, turbidez, sólidos totais suspensos, N, P, OD, DBO₅ e DQO) e metais (Ba, Cd, Cr, Pb, Sb e Se), nos três compartimentos ambientais, água, STS e sedimentos, e observar o comportamento e níveis sob influência sazonal.

A Resolução do CONAMA 357/2005 e a NOAA (*National Oceanic and Atmospheric Administration*) foram aplicadas como critérios de avaliação dos ambientes do estudo e serviram de base para discussão dos resultados

2. OBJETIVOS

2.1 Geral

- Identificar contaminações recentes a partir da relação de poluentes entre compartimentos ambientais em meio aquático na região urbana de Manaus – AM.

2.2 Específicos

- Identificar padrão de comportamento de ambientes aquáticos urbanos, considerando ambientes antropizados e ambientes com características naturais através da determinação de parâmetros físicos e químicos;
- Identificar os elementos tóxicos Ba, Cd, Cr, Pb, Se e Sb em água e STS através do método de ICP-OES;
- Identificar os elementos tóxicos Ba, Cd, Cr, Pb, Se e Sb em sedimentos através do método de Fluorescências de Raios X de Energia Dispersiva – EDX 720
- Relacionar as concentrações de poluentes entre os compartimentos água, STS e sedimento de fundo, através de testes estatísticos de correlação e de agrupamentos, buscando padrões de comportamento entre os poluentes;
- Indicar regiões da cidade com maiores níveis de contaminantes encontrados e sob a influência dos períodos hidrológicos.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Na zona urbana de Manaus, durante o período hidrológico de cheia e de ocorrências de chuvas, o volume das águas de igarapés aumenta, fazendo com que a drenagem seja maior e carregue os resíduos líquidos e sólidos cujas origens são de esgoto doméstico e efluentes industriais. Essas águas levam muitos contaminantes até a orla de Manaus, no Rio Negro, onde recebe contribuições variadas de contaminantes, oriundos das residências e das indústrias. Com isso, ocorrem as alterações das características físicas e químicas da água (PINTO, *et al.*, 2008; do VALLE, 1998).

Os parâmetros físico-químicos pH – potencial hidrogeniônico, OD – oxigênio dissolvido e N – nitrogênio, são bons indicadores de poluição nos ambientes aquáticos (PINTO, *et al.*, 2008). Através das análises físico-químicas, as características ambientais das águas

podem relacionar diretamente aos contaminantes inorgânicos e orgânicos, oriundos da ação do homem (da SILVA, *et al.*, 2005). Nesse estudo são explorados os contaminantes inorgânicos.

Os contaminantes inorgânicos, nos ambientes aquáticos, podem ter origem de fatores antrópicos e litogênicos. Como exemplo de fatores antrópicos, as microbacias do São Raimundo e do Educandos apresentam um grande potencial de fontes poluidoras por metais tóxicos, pois recebem grande volume de esgoto doméstico e efluente industrial (LOPES, 2010; PINTO, *et al.*, 2008; de OLIVEIRA, 2002). Essas bacias estão localizadas em regiões com grande densidade populacional (LEMOS, 2016). O igarapé do Quarenta, que é o principal tributário da bacia do Educandos, carrega, em suas águas, metais potencialmente tóxicos (NUVOLARI, *et al.*, 2011), pois, além do esgoto doméstico, recebe grande volume de efluentes industriais do PIM, levando até a foz do igarapé do Educandos (PINTO, *et al.*, 2008). Esses contaminantes podem se apresentar com altos níveis na água e no sedimento de fundo (de OLIVEIRA, 2002). Já a bacia do Tarumã, por possuir a menor densidade populacional, ainda apresenta um melhor estado de preservação, com características ambientais mistas, ou seja, apresenta pH ácido e nível de OD característico de ambientes preservados; ainda que se mostre com níveis altos de metais tóxicos nos sedimentos (LOPES, *et al.*, 2008).

Alguns metais presentes no ambiente aquático também podem ter origem natural, que se caracterizam como litogênicos (LOPES, 2010), isso é devido à solubilização das rochas e da lixiviação do solo (MALDONADO, *et al.*, 2009). Alguns desses metais podem estar presentes, em determinados ambientes, na forma iônica ou na forma de óxidos ou sulfetos. Na forma de óxidos ou sulfetos, esses metais podem depositar-se nos sedimentos de fundo. Segundo MARTINELLI, *et al.* (1992) e TARDY (1990), o rio Amazonas é responsável por descarregar, nos anos de 1990 a 1992, quase 7 % dos sedimentos no mundo. No qual, foram identificados sedimentos originados dos Andes sendo escoados na sua foz (MARTINELLI, *et al.*, 1992; JOHNSSON, *et al.*, 1990). Em paralelo, um corpo hídrico em região urbanizada no Brasil, irá receber influências, principalmente, de áreas com erosão e lixiviação de solo de ambiente sem pleno saneamento.

A quantidade e a composição de sólidos totais suspensos e sólidos totais dissolvidos num corpo hídrico podem conter influências da presença tanto de poluentes inorgânicos como de orgânicos (CHAGAS, 2015). Esse compartimento pode aderir às suas partículas diferentes metais adsorvidos por causa de emissões veiculares, atividades industriais e residenciais (SONG, *et al.*, 2010).

A contaminação pontual é grave em áreas densamente povoadas como em certas áreas da cidade de Manaus. Locais com altos níveis de nitrogênio e fósforo tornam um ambiente

aquático muito propício à eutrofização. A eutrofização também consome oxigênio dissolvido e afeta o metabolismo de organismos aquáticos, assim, a deterioração do meio (ZHANG, *et al.*, 2016), por exemplo, quando o esgoto sanitário, coletado nas redes, é lançado *in natura* nos corpos d'água, sem receber um prévio tratamento, dependendo da relação entre as vazões do esgoto lançado e do corpo hídrico receptor, podem-se esperar, na maioria das vezes, a alteração da qualidade dessa água. Além do aspecto visual desagradável, pode haver um declínio dos níveis de oxigênio dissolvido, que afeta diretamente a sobrevivência dos seres da vida aquática; a exalação de gases malcheirosos e a possibilidade de contaminação de animais e seres humanos pelo consumo ou do contato com essa água. A Tabela 1 apresenta uma ideia da constituição qualitativa dos esgotos domésticos e dos inconvenientes do lançamento *in natura* de esgotos nos corpos d'água (NUVOLARI, *et al.*, 2011)

Tabela 1- Composição dos esgotos domésticos

Tipos de Substâncias	Origem	Observações
Cloreto de Sódio	Cozinha e urina humana	Cada ser humano elimina pela urina a 15 gramas/dia
Fosfatos	Detergentes e urina humana	Cada ser humano elimina, em média, pela urina, 1,5 gramas/dia.
Carbonatos/Sulfatos	Urina humana	-
Ureia, amoníaco e ácido úrico	Urina humana	Cada ser humano elimina de 14 a 42 gramas por dia.
Gorduras	Cozinhas e fezes humanas	-
Substâncias córneas, ligamentos da carne e fibras vegetais não digeridas.	Fezes humanas	Vão se constituir na porção de matéria orgânica em decomposição, encontrada nos esgotos.
Porções de amido (glicose) e de proteicos (aminoácidos, proteínas, albumina)	Fezes humanas	Idem
Urobilina, pigmentos hepáticos, etc.	Urina humana	Idem
Mucos, células de descamação epitelial	Fezes humanas	Idem
Vermes, bactérias, vírus, leveduras, etc.	Fezes humanas	Idem
Outros materiais e substâncias: areia, plásticos, cabelos.	Areia: infiltrações nas redes de coleta, banhos em cidades litorâneas, parcelas de águas pluviais etc.	Areias: produções nas ETES: (S. Paulo)

Fonte: Adaptado de NUVOLARI, *et al.*, 2011.

Como visto, são inúmeras as fontes de contaminação do meio aquático, por isso, pretendem-se mostrar, mapear e relacionar ambientes com maiores e menores níveis de contaminação. Para que isso possa ocorrer, é necessário identificar primeiramente a qualidade da água de cada local proposto no trabalho, realizando análises físico-químicas clássicas (AMORIM, *et al.*, 2016; DEVLIN, *et al.*, 2015) para caracterizar o ambiente aquático. Em seguida, encontrar os níveis dos elementos potencialmente tóxicos presentes nas águas, STS e sedimentos. Os metais potencialmente tóxicos desse estudo foram Ba, Cd, Cr, Pb, Sb e Se, que

são causadores de inúmeras patologias, segundo ATSDR (*Agency for Toxic Substances and Disease Registry*). ATSDR é um centro de controle de prevenção de doenças do Departamento de Saúde e Serviços Humanos dos Estados Unidos.

3.1 Caracterização de Ambiente Aquático

3.1.1 Oxigênio Dissolvido (OD)

O teor de oxigênio dissolvido (OD) é o mais importante para a manutenção da vida aquática e verificar a qualidade das águas (NUVOLARI, *et al.*, 2011). As principais fontes de oxigênio para a água são a atmosfera e a fotossíntese. Por outro lado, as perdas são o consumo pela decomposição de matéria orgânica (oxidação), perdas para a atmosfera, respiração de organismos aquáticos e oxidação de íons metálicos como, por exemplo, o ferro e o manganês. (ESTEVEZ, 1998)

O oxigênio dissolvido das águas da bacia do Tarumã e nascentes do Quarenta e Mindu apresentam-se como os maiores valores de concentração, variando de 0,00 a 7,28 mg L⁻¹. Ao longo desses igarapés, os teores diminuem devido à decomposição orgânica oriunda das altas descargas dos esgotos domésticos e efluentes industriais (DA SILVA, *et al.*, 2005).

3.1.2 Demanda Bioquímica de Oxigênio após o quinto dia (DBO₅)

O consumo de Oxigênio Dissolvido num corpo d'água pode ser medido através da Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO). Pode-se correlacionar a quantidade de matéria orgânica exercida acumulada (DBO_E) – matéria orgânica já oxidada – com a quantidade de matéria orgânica remanescente (DBO_r) – matéria orgânica a ser oxidada (NUVOLARI, *et al.*, 2011)

É um índice ambiental para determinar a necessidade de oxigênio das águas residuais, efluentes e águas poluídas. Esse oxigênio se faz necessário para oxidar material inorgânico como sulfetos e íons ferrosos (RASTOGI, *et al.*, 2003).

3.1.3 Demanda Química de Oxigênio

As análises de DQO visam medir o consumo de oxigênio que ocorre durante a oxidação química de compostos orgânicos presentes na água. Mede o consumo de oxigênio para oxidar compostos orgânicos biodegradáveis, realizado exclusivamente por microrganismos. Também

mede o consumo de oxigênio para oxidar compostos orgânicos, bio e não biodegradáveis, como oxidação exclusivamente química, não sendo afetado pela nitrificação (NUVOLARI, *et al.*, 2011).

As análises de DQO servem para indicar o potencial de contaminantes na água de efluentes domésticos e industriais, no caso da impossibilidade de quantificar a demanda de tal oxigênio, o mesmo é convencionalmente substituído por substâncias químicas oxidantes, tendo sua quantidade medida (ZUCARRI, *et al.*, 2005; HANSON, 1973).

3.1.4 Medições de temperatura, pH e condutividade elétrica

Os valores de temperatura das águas podem variar de 25,1 a 30,0 °C, para a bacia do Tarumã. Enquanto que as bacias do Educandos e São Raimundo podem apresentar os maiores valores, ou seja, de 28,0 a 33,0 °C. As variações desses níveis podem estar relacionadas à falta de matar ciliar nesses igarapés, oxidação biológica da matéria orgânica e os lançamentos de despejos industrial e doméstico (DA SILVA, *et al.*, 2005).

A grande maioria dos corpos d'água continentais tem pH variando entre 6 e 8; no entanto, pode-se encontrar ambientes mais ácidos ou mais alcalinos. Em ambos os casos, estes ecossistemas apresentam comunidades vegetais e animais também característicos. Os ecossistemas aquáticos que apresentam mais, frequentemente valores baixos de pH, têm elevadas concentrações de ácidos orgânicos dissolvidos de origem alóctone e autóctone. Não raramente, nestes ecossistemas são encontradas elevadas concentrações de ácido sulfúrico, nítrico, oxálico, acético, além de ácido carbônico, que são formados, principalmente, através da atividade metabólica dos microrganismos aquáticos. Com a dissociação destes ácidos na água, observa-se redução dos valores de pH do meio, devido ao aumento dos íons H⁺ livres, dissociados respectivamente dos íons sulfato, nitrato, oxalato, acetato e bicarbonato (ESTEVES, 1998).

Os maiores níveis de temperatura das águas são encontrados no período de seca, pois os níveis dos STS, turbidez e condutividade elétrica são maiores (DE ALMEIDA, 2008).

A condutividade elétrica está diretamente relacionada com a presença de compostos iônico dissolvidos, como cátions e ânions, oriundos dos sólidos dissolvidos em água. Dos SANTOS, *et al.* (2015), aplicando o IQA (Índice da Qualidade da Água) em seu estudo, cita que a condutividade elétrica acima de 60 $\mu\text{S mL}^{-1}$ pode indicar uma qualidade inadequada ao consumo humano. Esse alto nível de condutividade elétrica é característico de ambientes que recebe ação antrópica elevada.

Segundo Hadlich e Scheibe (2007), a ocupação desordenada por atividades antrópicas alteram os processos biológicos, físicos e químicos dos sistemas naturais. As alterações ocorridas em uma baía podem ser monitoradas através de medidas e determinações dos parâmetros que indiquem a qualidade da água (MIRANDA, *et al.*, 2009).

3.1.5 Nitrogênio

O ar atmosférico é um grande reservatório de nitrogênio; pois, na mistura dos gases, o nitrogênio aparece na proporção de 78,08 % de volume (NUVOLARI, *et al.*, 2011).

O rio Negro possui águas levemente ácidas e de baixa condutividade elétrica, refletindo na baixa quantidade de nutrientes como nitrito, nitrato e fósforo livre (HORBE, *et al.*, 2008).

3.1.6 Fósforo

O fósforo é um elemento primordial na síntese bacteriana. O esgoto doméstico possui em média 20 mgL⁻¹ de fósforo.

Assim como o nitrogênio, o fósforo traz problemas de eutrofização de lagoas (NUVOLARI, *et al.*, 2011). Dessa maneira, as sobrecargas de fósforo trazem uma grande ameaça para os ecossistemas lacustres em todo o mundo (MEINIKMANN, *et al.*, 2015).

3.2 Metais

Os metais têm sua importância na cadeia alimentar, quando se encontram na forma solúvel. Na grande maioria, estão em pequenas concentrações e são necessários ao metabolismo dos seres vivos. No entanto, quando esses se apresentam em concentrações maiores, são geralmente tóxicos (NUVOLARI, *et al.*, 2011).

Segundo LEE, *et al.*(1984), a expressão “metal pesado” foi dada a todo elemento que possui densidade superior a 5,0 g cm⁻³ ou que possui número atômico superior a 20. Suas características são próprias como aparência brilhante, bons condutores de eletricidade e, geralmente, participam de reações químicas com íons positivos de enzimas no metabolismo.

Segundo NUVOLARI, *et al.* (2011), os elementos presentes nesse estudo possuem riscos à saúde pública e à fauna aquática:

- O bário estimula o sistema neuromuscular e cardiovascular, contribuindo com o surgimento da hipertensão;

- O cádmio é tóxico, causa disfunções renais e pode ser cancerígeno;
- O cromo hexavalente é altamente tóxico, afetando seriamente os rins e o sistema respiratório;
- O chumbo causa vários problemas de intoxicação no sangue e no funcionamento dos rins;
- O selênio está associado à hipertensão e agravamento de doenças renais;
- O antimônio, na forma de óxido (trióxido de antimônio), pode causar câncer, segundo a Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC).

Segundo PRAGST, *et al.*(2016), as contaminações ambientais pelos metais bário e chumbo podem ter como fontes os resíduos oriundos de combustível fóssil, através de suas partículas eliminadas na queima incompleta pelos veículos automotores. A gasolina é um forte contribuinte de chumbo no ambiente, pois possui esse metal na sua composição (PRAGST, *et al.*, 2016). Segundo a Agência Canadense, o metal bário é amplamente aplicado nas indústrias de produções de plásticos, borrachas, eletrônicos, têxteis, aditivos lubrificantes, combustíveis e gás, cosméticos e farmacêuticos. Na Tabela 2, observam-se as possíveis fontes antrópicas para os elementos Ba, Cd, Cr, Pb, Sb e Se.

Tabela 2 - Fontes antrópicas dos elementos do estudo

ELEMENTOS	FONTES ANTRÓPICAS
Ba	Óleo combustível; lamas (barite) de perfurações de poços; plásticos e produtos de borracha; alguns selantes e adesivos; cerâmicas; lubrificantes; ligas metálicas; sabões; cimento; eletrônicos, indústrias de vidro; cosméticos, produtos farmacêuticos e tintas.
Cd	Baterias; pigmentos; revestimentos e estabilizadores de plásticos e ligas não ferrosa, fotovoltaicas.
Cr	Indústrias galvanoplásticas, couro e têxtil; eletroeletrônicos.
Pb	Combustão de carvão ; gasolina; tintas; soldas; pesticidas; latas de alimentos; plásticos e eletroeletrônicos.
Sb	Mineração; poeira de pastilhas de freio; pneus e plásticos.
Se	Combustão de carvão; Indústria eletrônica, diodos, transistores para computadores; celulares.

Esses elementos podem estar presentes no ambiente aquático em diversas concentrações, nos três compartimentos desse estudo – água, sólidos totais suspensos e sedimentos. Os níveis desses elementos podem sofrer alterações devido à constante ação antrópica e a drenagem das águas decorrente do período hidrológico de cheia.

Quando se compararam ambientes muito e pouco povoados, como os ambientes próximos ao Polo Industrial de Manaus (PIM) e ao Aterro Sanitário, observa-se que os ambientes aquáticos dos locais podem apresentar diferentes níveis de contaminação: segundo Chaves e Santana (2017), o solo próximo ao PIM apresentou níveis de Cd, Cr e Pb mais elevados (53,3; 638,5 e 2537 mg kg⁻¹) do que o solo do Aterro Sanitário (6,3; 294,3 e 66,6 mg kg⁻¹). Esses metais tóxicos sofrem lixiviação com o aumento da precipitação das águas,

principalmente, no período hidrológico de cheia; assim, carregando esses contaminantes até o ambiente aquático.

3.2.1 Metais em água

Os metais tóxicos, ou também conhecidos como elementos-traços são elementos encontrados na natureza, quase sempre em pequenas concentrações, podem ser oriundos do intemperismo de rochas e transportados por erosão, pela atmosfera ou atividade humana (MALDONADO, *et al.*, 2009). A contaminação por esses metais é considerada atualmente como um dos maiores problemas ambiental, principalmente em área onde ocorre influência de atividades humana (MALDONADO, *et al.*, 2009), esses metais estão presentes em águas, sedimentos e solos (GUILHERME, *et al.*, 2002),

A água é constituída de moléculas polares, que apresentam um dipolo elétrico, que dentro dos campos elétricos criados pelos íons, se alinha para carga de sinal oposto.

Assim, no equilíbrio, ao redor de cada íon, têm-se uma camada de água de densidade diferente em relação à água pura. A camada de moléculas de água em torno do íon chama-se de camada de hidratação e o número de moléculas de água que compõe a identidade “íon hidratado”, denomina-se número de hidratação. Em geral, quanto menor o diâmetro do íon e maior a carga, maior será o número de hidratação (LUCHESE, *at al.*, 2002).

Os metais em água podem interagir com outros solutos, formando complexos e permanecendo na forma dissolvida. Também podem se unir às partículas inorgânicas e orgânicas através da adsorção e assimilação, ficando, neste caso, na forma particulada. Uma vez na forma de partícula, os metais podem precipitar ou sedimentar no fundo do corpo d'água. (MALDONADO, *et al.*, 2009).

Os parâmetros físico-químicos como pH, temperatura e OD influenciam na mobilidade e potencialidade tóxica dos metais cádmio, chumbo e cromo, no meio aquático (CAJUSTE, *et al.*, 1991)

3.2.2 Metais em STS

A origem dos sólidos pode estar relacionada às suas dimensões: aqueles com dimensão abaixo de 2,0 μm são sólidos oriundos dos desgastes das rochas; já os que possuem dimensão superior a 2,0 μm , são oriundos das descargas dos esgotos domésticos e efluentes industriais AGUIAR , *et al.*, 1999). Os sólidos totais suspensos (STS) são aqueles que conseguem ficar

retidos em membranas de fibra de vidro ou de celulose de porosidade entre 0,36 a 100,24 μm e seu diâmetro médio é 22,89 μm (SHUBO, *et al.*, 2008; AGUIAR, *et al.*, 1999).

Quanto à presença dos metais nos STS, os sulfatos e acetatos, no esgoto doméstico, podem levar a altos níveis de metais tóxicos, através de complexações, formando co-precipitações, ou seja, um cristal misto que pode ser encontrado em suspensões coloidais, com os STS (SKOOG, *et al.*, 2014).

Nos lixões, o chorume também pode ser responsável pela presença de metais tóxicos nos STS devido à degradação de substâncias não metabolizadas (KEMERICH, *et al.*, 2014)

3.2.3 Metais em sedimentos

Os sedimentos são compostos minerais consistidos de componentes inorgânicos, partículas minerais e matéria orgânica em vários estágios de decomposição (KUCUKSEZGEIN, *et al.*, 2006). Eles também funcionam como uma reserva de contaminantes. Os sedimentos de zonas úmidas agem como um indicador de poluição (SYROVETNIK, *et al.*, 2007). Nos sedimentos, estão presentes muitos elementos naturais (como por exemplo, Si, Mg, Al, K, Ca, Ti, Fe..), e podem também conter metais tóxicos como Ba, Cd, Cr, Pb, Se e Sb, gerados por ambas as fontes geológicas e sintéticas. Devido a isso, tornam-se difícil determinar as proporções de origens antropogênica (ERGIN, *et al.*, 1993). Os metais, quando na forma solúvel, ou mais propriamente falando, na forma catiônica, podem entrar na cadeia alimentar humana e de outros animais ao serem absorvidos primeiramente por plantas e microrganismos.

Os resíduos domésticos e industriais carregam muitos contaminantes metálicos para coluna d'água, material em suspensão e nos sedimentos do fundo dos rios. Dependendo das condições do ambiente (como por exemplo pH, condutividade elétrica, a presença íons complexantes, teor de matéria orgânica) tais metais podem se associar ao material particulado por adsorção, dessorção, precipitação de cristais mistos por complexação, redissolução, entre outros, e, assim, podem ser levados a outros ambientes (SKOOG, *et al.*, 2014; PINTO, *et al.*, 2008).

3.3 Normas de Referências sobre Qualidade Ambiental

No Brasil, o Ministério do Meio Ambiente foi responsável por elaborar a Resolução 357/2005 – CONAMA, em que foram instituídas as condições e padrões necessários para os lançamentos de efluentes nos corpos receptores.

Nesse estudo, utilizou-se a Resolução 357/2005 - CONAMA, em que se aplicam os limites permitidos para a qualidade da água doce, segunda a classe 2. Na Tabela 3, são mostrados os limites para os parâmetros físico-químicos e metais em água.

Tabela 3 – Parâmetros físico-químicos e metais em água propostos pela Resolução Nº 357/2005 – CONAMA – classe 2- águas doces

FÍSICO-QUÍMICOS	
Condutividade	-
DBO5	≤ 5,0 mg L-1
DQO	-
OD	≥ 5,0 mg L-1
pH	6,00 – 9,00
STS	-
Turbidez	≤ 100 UNT
P total	≤ 0,05 mg L-1
N total	≤ 3,7 mg L-1
METAIS	
Ba	≤ 1,00 mg L ⁻¹
Cd	≤ 0,001 mg L ⁻¹
Cr	≤ 0,05 mg L ⁻¹
Se	≤ 0,01 mg L ⁻¹
Pb	≤ 0,01 mg L ⁻¹
Sb	≤ 0,005 mg L ⁻¹

Os outros compartimentos, STS e sedimentos, tiveram como aporte legislativo para delinear a qualidade desses compartimentos a NOAA (*National Oceanic and Atmospheric Administration*), essa diretiva é aplicada no controle de tolerância dos níveis dos metais tóxicos. Por ser a mais atualizada, é utilizada para derivar outras normas, como a Resolução 454 – CONAMA/2012, em que descreve os parâmetros do Material a ser dragado em águas jurisdicionais brasileiras. A NOAA é um órgão responsável por advertir perigos relacionados a meteorologia, oceanos, atmosfera e clima. Essa instituição faz parte do Departamento de Comércio dos Estados Unidos.

Na NOAA, apresentam-se dois guias que indicam os níveis de contaminação presentes em um ambiente de estudo: TEL e PEL. Em uma ordem crescente, os níveis de contaminação iniciam-se abaixo da guia TEL/NOAA (*threshold effect level*), que representa a concentração

abaixo do nível esperado. No decorrer do tempo, com a persistência dos contaminantes em um ambiente, seus níveis podem ultrapassar o nível da guia TEL/NOAA, chegando ao nível mais elevado de contaminação, PEL (*Probable Effects Levels*). Em ambientes muito contaminados, os níveis chegam a ultrapassar o limite da guia PEL/NOAA, classificando, assim, aquele ambiente em questão como local de risco à saúde humana. Segundo a NOAA, os limites de baixo e alto efeito estão descritos na Tabela 4.

Tabela 4 -Ordem crescente de níveis de contaminantes em STS totais e sedimentos, segundo NOAA

Metal	TEL(mg kg ⁻¹)	PEL(mg kg ⁻¹)
Ba	-	-
Cd	0,596	3,53
Cr	37,3	90
Pb	35	91,3
Se	-	-
Sb	-	-

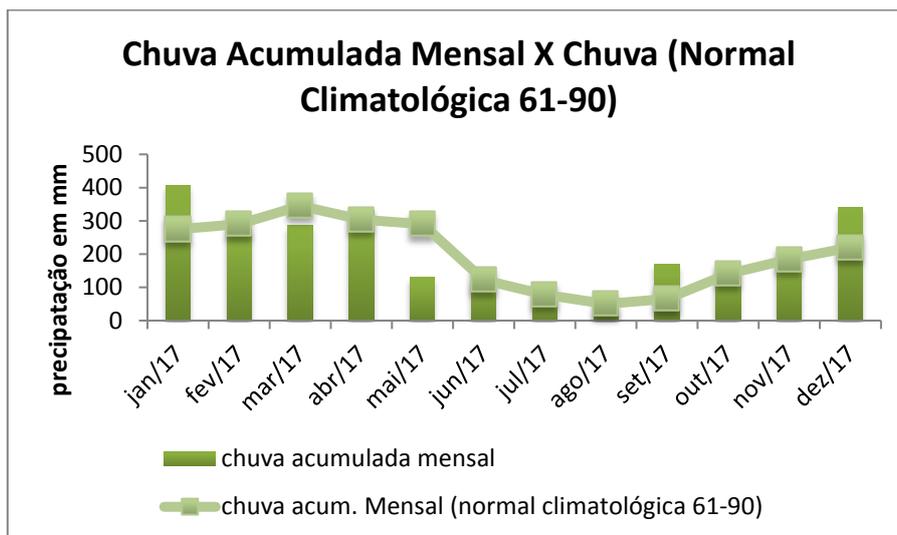
Fonte: BUCHMAN, M.F.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Área de Estudo

A região amazônica possui dois períodos hidrológicos bem definidos (PINTO, *et al.*, 2008). Segundo dados do INMET 2017, o período hidrológico de seca envolve os meses de junho até final de outubro, onde a precipitação acumulada em 2017, no mês de junho esteve entre 100 a 200 mm, em julho ficou abaixo de 100 mm e outubro, entre 100 e 200 mm. O período hidrológico de cheia começou no mês de novembro e vai até maio de 2018. No mês de novembro, a precipitação média, em 2017, foi de 200 mm, conforme Figura 1.

Figura 1-Parâmetros Mensais do período de 01 de janeiro a 22 dezembro de 2017. Dados do INMET.



Fonte: INMET, 2017.

Devido ao período hidrológico de cheia, o volume das águas dos rios e igarapés aumenta e, como consequência, pode diluir os contaminantes pontualmente, mas, em contrapartida, também pode arrastá-los para outros pontos, fazendo com que seus níveis se elevem ao longo de outros pontos no corpo d'água (PINTO, *et al.*, 2008; de OLIVEIRA, 2002). Há mais de 19 anos, do VALLE(1998) já apresentava as variações nos níveis dos contaminantes ocorridos pelos fatores referentes aos pontos de coleta e as épocas de coleta, como os períodos hidrológicos, e curso de drenagem da água: neste estudo, apresentaram-se muitas variações referentes à presença antrópica, pois alguns pontos da cidade de Manaus possuem densidade populacional mais elevada que outros.

A cidade teve um aumento populacional, na década de 1960 com a criação do PIM, onde muitas pessoas vieram do interior do estado e de outros locais do país, e, conseqüentemente, ocorreram muitas construções de moradias próximas às margens dos igarapés da cidade de Manaus..

Segundo dados do IBGE, em 2017, a população estimada de Manaus era de 2.130.264 habitantes, possuindo 63 bairros segundo IMPLURB (Instituto Municipal de Planejamento Urbano); onde se encontram as 4 principais bacias hidrográficas - Tarumã, São Raimundo, Educandos e Puraquequara.

As bacias hidrográficas do Tarumã, Puraquequara, São Raimundo e Educandos têm como características a Formação Álter do Chão e uma floresta ombrófila - caracterizada por vegetação com folhas largas e perenes e chuvas abundantes - (SEGUNDO, 2014; COSTA, *et al.*, 2013;). Essas bacias apresentam as seguintes descrições:

- A bacia hidrográfica do Tarumã possui uma superfície de 1.353.271 km², com perímetro de 229.122 km e comprimento total de 37.612 km, e é considerada grande (COSTA, *et al.*, 2013);
- A bacia hidrográfica do Puraquequara tem uma superfície de 694.834 km², com perímetro de 151.731 km e comprimento total de 19.541 km (COSTA, *et al.*, 2013);
- A bacia do Educandos apresenta uma superfície de 46,14 km², com perímetro de 48,11 km e com comprimento total de 11,97 km (NOGUEIRA, *et al.*, 2015);
- A bacia do São Raimundo tem uma superfície de 117.363 km², com perímetro de 68.331 km e comprimento total de 154.389 km (LEMOS, 2016).

Todas as 4 bacias, na zona urbana de Manaus, possuem influências antrópicas, apresentando descarga de esgoto doméstico, efluente industrial e lixo. Os pontos desse trabalho foram distribuídos por essas bacias, abrangendo seus principais igarapés: Tarumã, Mindu, Quarenta, e os pontos nos igarapés da APA (Área de Proteção Ambiental na floresta do Campus da UFAM). Os igarapés em estudo mostram-se com as seguintes descrições:

- Igarapé do Mindu – apresenta água corrente de cor marrom escura, leito arenoso, com bancos de liteira, raízes e troncos submersos. O igarapé do Mindu tem aproximadamente 22 km de extensão; drena mais de dez bairros da cidade e deságua em seu principal tributário, a bacia do Igarapé do São Raimundo, zona oeste de Manaus (HENRIQUES, 2013). Suas nascentes estão localizadas na Comunidade Santa Bárbara, no bairro Jorge Texeira, na zona leste, próximo ao Jardim Botânico da Reserva Ducke. Atravessa a cidade no sentido nordeste-sudeste, delimitando, assim, inúmeros bairros, como Jorge Texeira, Tancredo Neves, Cidade Nova, Aleixo, Parque 10 de Novembro, Nossa Senhora das Graças e São Geraldo (ROVERE, *et al.*, 2002). Por possuir três nascentes protegidas dentro do Parque, suas nascentes estão livres de impactos como invasões, queimadas, desmatamento e acúmulo de detritos (HENRIQUES, 2013).
- Igarapé do Quarenta – apresenta água corrente de cor marrom. Esse igarapé recebe carga de esgoto doméstico oriundo do Distrito Industrial. É o principal tributário da bacia do Educandos e sua nascente está localizada no bairro Armando Mendes, na Zona Leste da cidade. Esse igarapé possui uma extensão de aproximadamente 8 km de áreas urbanas ocupadas, como o Distrito Industrial, Coroado e Japiim (SEGUNDO, 2014; ROVERE, *et al.*, 2002);
- Igarapé do Tarumã – apresenta água corrente de cor marrom escuro com leito arenoso e mata ciliar preservada, com alguns animais silvestres e uma rica fauna aquática. A

bacia do Tarumã-Açu está localizada na zona Oeste da cidade de Manaus, atravessa os bairros: Colônia Terra Nova, Nova Cidade, Lago Azul, Monte das Oliveiras, Cidade Nova e Cidade de Deus (LEMOS, 2016). Faz limite com as bacias do Tarumã-Mirim e do São Raimundo (dos SANTOS, *et al.*, 2015). Apresenta alguns igarapés contribuintes, onde os da margem esquerda recebem maiores contribuições antrópicas de áreas urbanas de Manaus.

- Igarapés do Campus da UFAM (APA) – possuem suas nascentes dentro da floresta do Campus da Universidade Federal do Amazonas (UFAM) e são drenados até o Igarapé do Quarenta, sendo, portanto, seus contribuintes. A APA UFAM é formada pelos fragmentos florestais do INPA, UFAM, Parque Lagoa do Japiim e área verde do Conjunto Acariquara. Compreende uma superfície de 6,7 milhões de metros quadrados com um perímetro de 16,9 Km de terreno (CAETANO, *et al.*, 2015).

Em todos os igarapés do estudo, os lixos mais encontrados foram embalagens, copos e sacolas plásticas, eletrodomésticos, móveis, entre outros.

O odor presente nesses locais contaminados é muito característico: um mau cheiro devido à liberação de sulfetos de hidrogênio por microrganismos. Segundo definição da norma brasileira NBR 9648 (ABNT, A986), “o esgoto sanitário é o despejo líquido constituído de esgotos domésticos e industriais, água de infiltração e contribuição pluvial parasitária. ”

No período de seca, foram analisados 9 pontos distribuídos entre os igarapés considerados contaminados da cidade de Manaus (Igarapé do Mindu, Quarenta e Tarumã-Açu). No período de cheia, além destes pontos, foram analisados mais 4 pontos localizados nos igarapés da floresta do Campus da UFAM.

4.1.1 Distribuição e descrição de Pontos de Coleta

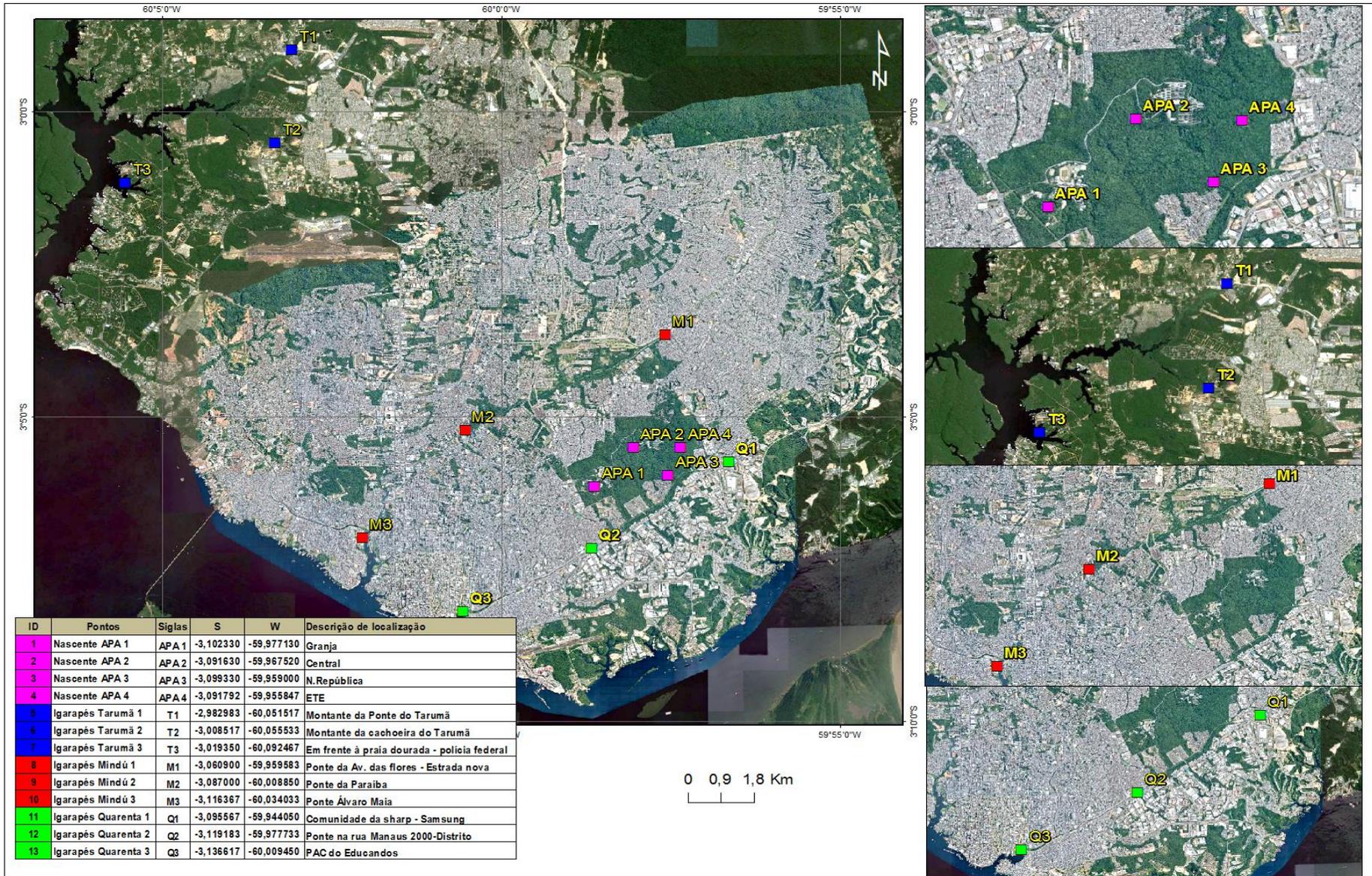
Neste estudo, totalizaram 13 pontos de coleta, que foram identificados e georreferenciados através de GPS, conforme descritos na Tabela 5:

Tabela 5 - Identificação dos pontos de coleta georeferenciados

Ordem	Pontos/Códigos			Coordenadas Geográficas	
	Igarapé	Pontos de Coleta	Código	S	W
1	MINDU	Avenidas das Flores	MP1	-3.060900°	-59.959583°
2	MINDU	Avenida Paraíba	MP2	-3.087000°	-60.008850°
3	MINDU	Ponte Álvaro Maia	MP3	-3.116367°	-60.034033°
4	QUARENTA	Comunidade da Sharp	QP1	-3.095567°	-59.944050°
5	QUARENTA	Ponte Manaus 2000	QP2	-3.119183°	-59.977733°
6	QUARENTA	Educandos	QP3	-3.136617°	-60.009450°
7	TARUMÃ	Ponte do Tarumã-Açu	TP1	-2.982983°	-60.051517°
8	TARUMÃ	Cachoeira das Almas	TP2	-3.008517°	-60.055533°
9	TARUMÃ	Praia Dourada	TP3	-3.019350°	-60.092467°
10	APA	Igarapé ETE Sul	APA1	-3.113333°	-59.972833°
11	APA	Igarapé Central	APA2	-3.088333°	-59.971667°
12	APA	Igarapé Nova República	APA3	-3.093000°	-59.955333°
13	APA	Igarapé ETE Norte	APA 4	-3.088333°	-59.953500°

Esses pontos foram distribuídos ao longo dos 3 igarapés estudados, com representação de 3 pontos distribuídos ao longo de cada igarapé, localizados em áreas com grande concentração populacional. Para identificação no mapa e durante as legendas descritas neste trabalho, a marcação M refere-se aos 3 pontos distribuídos no Igarapé do Mindu, conforme mostrado na Tabelas 5. Da mesma maneira, as marcações Q e T estão relacionadas com os Igarapés do Quarenta e Tarumã-Açu, e APA para os pontos distribuídos em pequenos igarapés localizados na Área de Proteção Ambiental presentes na floresta do Campus da UFAM. A distribuição de todos os pontos de coleta pode ser observada no mapa da Figura 2

Figura 2 - Distribuição os Pontos de Coletas em igarapés da zona urbana de Manaus.



O primeiro ponto de coleta foi na ponte da Avenida das Flores (MP1). A ponte da Avenida das Flores é uma via principal que liga as zonas leste à norte da cidade de Manaus. O segundo ponto de coleta foi na Avenida Paraíba (MP2). Esse ponto está cercado por muitos condomínios e é uma área nobre da cidade de Manaus. O terceiro ponto foi na Ponte Álvaro Maia (MP3), no Bairro de São Raimundo, representando a foz do Mindu. Esse ponto é densamente povoado. Os 3 pontos de coleta do Mindu são mostrados na Figura 3, nos dois períodos hidrológicos.

No igarapé do Quarenta, o primeiro ponto foi na Comunidade da Sharp (QP1). Esse ponto está localizado próximo a muitas residências e indústrias do PIM. O segundo ponto do Igarapé do Quarenta é a ponte da Manaus 2000 (QP2), também recebe muitas influências dos esgotos domésticos e industriais, pois está próximo ao PIM. O terceiro ponto localiza-se próximo ao PAC do Educandos (QP3), representando a bacia do Educandos, em que tem o igarapé do Quarenta como tributário. É um local que recebe contaminantes, intensamente, oriundos dos esgotos domésticos e efluentes industriais que chegam a esse. Além disso, a presença de lixo nas margens e nas águas torna o odor forte. Esses pontos são observados na Figura 4.

A Ponte do Tarumã é o primeiro ponto de coleta (TP1) do igarapé do Tarumã e é ponto mais densamente povoado desse igarapé. Observa-se que a vegetação ainda é nativa, mas próximo a esse ponto existe um lixão que, certamente, leva muitos contaminantes por essas águas. O segundo ponto é na Ponte próximo à Cachoeira das Almas (TP2). Há poucas residências próximas a esse local e é cercado pela vegetação nativa. O terceiro ponto é a Praia Dourada (TP3). Nesse ponto, existem alguns flutuantes, pois se trata de um balneário. Quanto à vegetação, ainda é nativa. As fotos referentes a esses pontos são mostradas na Figura 5.

Figura 3 – Registro fotográfico, feito durante as coletas, para apresentação visual dos pontos no igarapé do Mindu, dos períodos seca e cheia do nível dos rios na região.



Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 4 – Registro fotográfico para apresentação visual dos pontos no igarapé do Quarenta, durante as coletas, nos períodos seca e cheia do nível dos rios na região.



Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 5 - Registro fotográfico para apresentação visual dos pontos no igarapé do Tarumã, durante as coletas, nos períodos seca e cheia do nível dos rios na região.



Fonte: Arquivo próprio & de Oliveira, 2015.

4.2 Descrições das Análises

4.2.1 Coletas de amostras

4.2.1.1 Água

Para a coleta da amostra de água, foi utilizada a garrafa de Van Dorn que é um espécie de dispositivo com duas aberturas na lateral fechadas sob pressão. Através de cordas, as laterais são abertas e engatilhadas e, então, a garrafa é mergulhada até, aproximadamente, 1 m de profundidade, conforme se mostra na Figura 6.

Figura 6 – Coleta de amostra de água através de Garrafa de Van Dorn



Fonte: Arquivo próprio.

Em seguida, um cilindro mensageiro desce pela corda e dispara o engate, fechando as laterais e prendendo a água. Ao recolher a garrafa, faz-se a coleta das amostras de água para as análises de físico-químicas e de metais, conforme a Figura 7.

Figura 7 – Retirada da amostra para a designação das análises



Fonte: Arquivo próprio.

Essa imagem da Figura 7 apresenta a coleta da amostra de água, em um recipiente de poliestileno. Após a coleta da amostra, a mesma foi armazenada e transportada sob refrigeração de 5° C, aproximadamente. Em laboratório, essa amostra foi utilizada para as análises de DQO, nitrogênio, STS totais, fósforo e metais.

4.2.1.2 Sedimentos

A coleta dos sedimentos foi feita com a com a utilização da draga de Petersen (equipamento utilizado para coleta de sedimentos em água). Procurou-se lançar a draga em ponto médio (em relação às margens) e profundo do igarapé para fazer a coleta da amostra, conforme a Figura 8.

Figura 8 - Coleta de sedimentos através da draga de Petersen



Fonte: Arquivo próprio.

Em seguida, com o uso de uma luva nitrílica e uma espátula polimérica, transferiu-se aproximadamente 200 g desse sedimento, segundo se verificam na Figura 9.

Figura 9- Coleta de amostras para análises de metais



Fonte: Arquivo próprio.

Após acondicioná-los, esses ficaram armazenados em um recipiente de poliestireno expandido (EPS), também conhecido como “isopor”, com cubos de gelo para manter a temperatura abaixo de 5 °C. No laboratório, a amostra ficou armazenada, sob refrigeração constante, até a secagem em estufa.

4.2.2 Análises Físico-químicas

A metodologia de análise aplicada para o nitrogênio foi adaptada de ANDERSON, J.M. & INGRAM, J.S.I., - Handbook of Methods , 2nd edition, CAB internacional. Os demais parâmetros tiveram como referência APHA, 22nd, onde estão descritos na Tabela 6.

Tabela 6 - Parâmetros de Análises, procedimentos e referências.

Parâmetro	Método	Referência
DBO5	Winkler	APHA-5210-B
DQO	Análise Química para águas doces	APHA-5220-B
Condutividade	Potenciométrico	APHA-2510-B.
Turbidez	Nefelométrico	APHA-2130-B
pH	Potenciométrico	APHA-4500-H ⁺
Fósforo Total	Colorimétrico Vanalmolibidínico	APHA-4500-P
STS	Granulométrico -	APHA-2540 -B
Nitrogênio Amoniacal	Espectrometria - UV	Handbook of Methods

Cada parâmetro apresentado nessa Tabela, tiveram suas análises feitas no Laboratório de Análises de Água e Qualidade Ambiental (LAQUA), na Central Analítica da UFAM.

Essas primeiras análises serviram para caracterizar a qualidade da água dos ambientes desse estudo.

4.2.2.1 Oxigênio Dissolvido

Para a determinação do oxigênio dissolvido, preencheu-se um frasco de Winkler de 300 mL com a amostra de água em questão. Em seguida, adicionaram-se 3mL de sulfato manganoso e 3 mL de azida sódica, conforme a Figura 10.

Figura 10 - Fixação de Oxigênio Dissolvido



Fonte: Arquivo próprio.

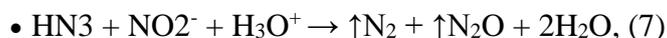
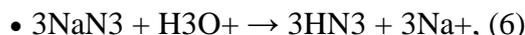
Geralmente, quando se adicionam o sulfato manganoso e a solução de hidróxido de sódio, azida sódica e iodeto de potássio, um precipitado marrom é apresentado, indicando que o manganês foi oxidado e há a fixação do oxigênio. De outro ponto de vista, as reações envolvidas são as equações 1 e 2:

- $\text{MnSO}_4 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Mn(OH)}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$, (1);
- $2\text{Mn(OH)}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \downarrow 2\text{MnO} + 2\text{H}_2\text{O}$, (2).
- $2\downarrow\text{MnO(OH)}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Mn(SO}_4)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$, (3);
- $\text{Mn(SO}_4)_2 + 2\text{KI} \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{I}_2$, (4).

Após a liberação do iodo, titulou-se com tiosulfato de sódio a $0,01 \text{ molL}^{-1}$. E, então, a equação 5 representa a reação envolvida: \



Para eliminação de nitritos, que são interferentes, a azida sódica reage com o hidroxônio da amostra de água até a eliminação do nitrito, segundo as reações das equações 6 e 7:



Ao encontrar o volume, no ponto de viragem, anotou-se tal valor para ser aplicado na fórmula do cálculo da determinação da concentração de oxigênio dissolvido (OD), conforme equação 8:

$$OD = \frac{v * [\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] * 8 * 1000}{V(\text{mL})}, (8)$$

Onde

OD é a concentração de oxigênio dissolvido (mg L^{-1});

v é o volume (mL) encontrado na bureta pela titulação de tiosulfato com a amostra já decantada pela adição de ácido sulfúrico;

$[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]$ é a concentração de tiosulfato padronizada com KIO_3 ;

V(mL) é o volume da amostra.

4.2.2.2 Demanda Bioquímica de Oxigênio após o quinto dia (DBO_5)

A coleta para DBO_5 seguiu semelhantemente ao OD., com exceção de não ser adicionados os reagentes para preservação (sulfato manganoso e azida sódica), no mesmo dia da coleta. O frasco de Winkler com a amostra foi todo envolvido com papel alumínio para não receber incidência de luz. As análises ocorreram após o quinto dia, com a adição do sulfato manganoso e azida sódica para a oxidação do manganês e fixação do oxigênio. Em seguida, adicionaram-se as soluções de iodeto de potássio e ácido sulfúrico para liberação de iodo elementar. Por último, titulou-se com tiosulfato de sódio a $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. Foram calculados a concentração do OD, segundo a equação (8), e o fator de proporção referente ao quinto dia, conforme a equação 9

$$f(\text{DBO}_5) = \frac{5}{\text{dias de incubação}}, (9)$$

Após encontrar o OD do quinto dia e seu fator proporcional, utilizou-se a equação 10 para determinar o DBO_5 . :

$$DBO_5 = (OD_{inicial} - OD_{final}) \times f(DBO_5), \quad (10)$$

Onde $OD_{inicial}$ é o valor encontrado para o OD no primeiro dia de coleta;

OD_{final} é a concentração do oxigênio dissolvido no dia determinado, geralmente, será no quinto dia; porém isso pode variar desde que o fator de proporção seja equivalente ao dia de análise final.

4.2.2.3 pH, Temperatura e Condutividade elétrica

As leituras de pH, temperatura e condutividade elétrica foram realizadas em campo.

Transferiu-se parte da água coletada pela garrafa de Van Dorn para um recipiente de polietileno de 500 mL. Em seguida, realizaram-se as leituras de pH, temperatura e condutividade elétrica.

4.2.2.4. Demanda Química de Oxigênio (DQO)

No laboratório, a amostra de água foi transferida para um erlenmeyer de 50 mL. Adicionam-se 50 mL de água destilada; agitou-se um pouco. Acrescentaram-se 5 mL de ácido sulfúrico a 24 %. Em seguida, adicionaram-se 10 mL do agente oxidante Permanganato de Potássio a 0,01 mol L⁻¹.

A amostra foi levada a uma chapa aquecedora para completa oxidação. E, após a retirada da amostra sobre a chapa, adicionaram-se 10 mL de Ácido Oxálico a 0,01 mol L⁻¹.

Realizou-se, então, a titulação da amostra com solução de Permanganato de potássio a 0,01 mol L⁻¹ até o ponto de viragem. Anotou-se, então, o volume encontrado para aplicar à equação 11 (Equação da concentração da Demanda Química de Oxigênio).

$$DQO = cons.KMnO_4 \times 6,32 \times F, \quad (11)$$

Onde:

DQO – Demanda Química de Oxigênio (mg O₂ L⁻¹);

cons.KMnO₄ - consumo de permanganato de potássio na titulação (mL);

F – fator de correção da solução de Permanganato.

4.2.2.5 Turbidez

Foram calibrados os pontos 0,1, 10, 50, 100 e 1000 UNT (Unidades Nefelométricas de Turbidez) com suas soluções padrões referentes, no turbidímetro.

Após a calibração da curva analítica do Método Nefelométrico, no equipamento, pôs-se a amostra em uma cubeta de vidro de 10 mL e, em seguida, fez-se a leitura.

4.2.2.6 Sólidos Totais Suspensos (STS)

Os filtros de celulose utilizados para essa análise foram previamente secos em estufa, a uma temperatura 101 °C por 1 h. Depois, mediu-se a massa de cada filtro utilizado e repetiu-se o processo de secagem até que a massa ficasse constante.

Ao se tornarem constantes as massas dos filtros, fez-se o cálculo da média aritmética para cada. E cada filtro foi previamente identificado para receber as amostras de água.

Para a filtração, utilizaram-se 100 mL de amostra por filtro. Depois, levou-se o filtro referente à amostra em questão para secar novamente em uma estufa a uma temperatura 101 °C por 1 h. E o processo foi repetido até o que a massa se mantivesse constante. No final, o aspecto do filtro com os STS ficou conforme a Figura 11.

Figura 11 – Filtro de celulose com STS



Fonte: Arquivo próprio

Para calcular a concentração dos STS totais, utilizou-se a equação 12.

:

$$STS = \frac{(m(FCS) - m(FSS)) \times 1000}{V_o(mL)}, \quad (12).$$

Onde:

STS – Sólidos Totais Suspensos (mg L^{-1});

$m(\text{FCS})$ – massa do filtro com os sedimentos (mg);

$m(\text{FSS})$ – massa do filtro sem os sedimentos (mg);

V_a – volume da amostra em mL.

4.2.2.7 Fósforo Total

Em campo, coletou-se a amostra em um recipiente de polipropileno e foi acondicionada em uma caixa de poliestireno expandido (EPS), com cubos de gelo para manter a temperatura a 5°C , aproximadamente.

Em laboratório, foi utilizado o método Colorimétrico de Vanadomolibdato. E os reagentes utilizados para essa análise foram: Ácido Sulfúrico Concentrado, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (Persulfato de Potássio), metavanadato de amônio, HCl Concentrado, Molibdato de Amônio; Molibdato de Amônio e KH_2PO_4 anidro.

O comprimento de onda utilizado foi de 400 nm e os pontos da curva analítica foram 1,25; 2,50; 3,75; 5,0 e 10,0 mg L^{-1} . A leitura das amostras e brancos foi realizada no espectrofotômetro de UV-VIS.

4.2.2.8 Nitrogênio

Para preparação da curva analítica, foi utilizado 4,714g de sulfato de amônio para preparar a solução padrão com concentração de 1000 mg L^{-1} . Em seguida, foram preparados 7 pontos referentes à curva analítica: 0, 2, 6, 10, 14, 18 e 20 mg L^{-1} .

Para a digestão da amostra, foram preparadas duas soluções - N1 e N2.

A solução N1 continha os reagentes: Citrato de Sódio P. A., Nitroprussinato de Sódio P. A., Salicilato de Sódio P. A., Tartarato de Sódio P. A., Sulfato de Amônio, Água Deionizada.

A solução N2 continha os reagentes: Hidróxido de Sódio P. A., Hipoclorito de Sódio (solução a 5%);

A leitura das amostras e brancos foi realizada no espectrofotômetro de UV-VIS, Espectrofotômetro Evolution 220 UV-Visível, THERMO, faixa 190 a 1100 nm.

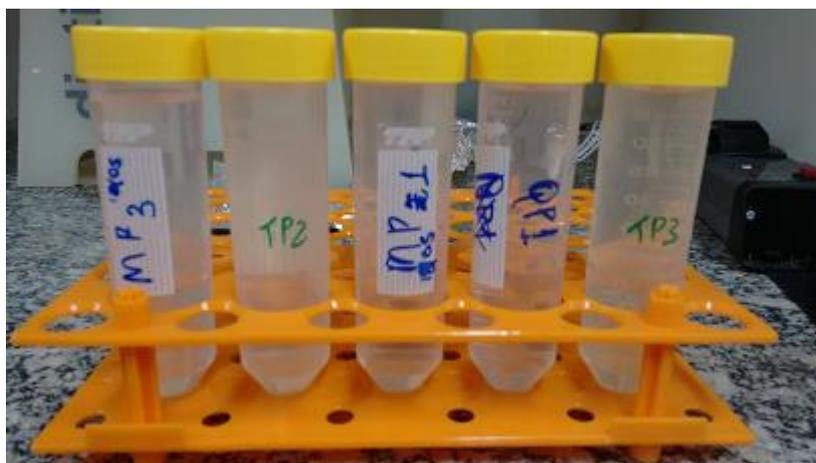
4.3 Determinações de Metais em amostras de água e sólidos totais suspensos por espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado - ICP-OES

4.3.1 Análise de Metais em Água (Ba, Cd, Cr, Pb, Sb e Se)

Antes de coletar todas as mostras, foi feita o processo de bidestilação do ácido nítrico P.A.

As amostras de água foram filtradas em filtros de celulose e dispostas em tubos falcon de 50 mL com 500 μ L de ácido nítrico P.A. bidestilado para preservação das amostras, obedecendo ao método US-EPA 1640 (*Determination of Trace Elements in Water by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry*), conforme se observa na Figura 12.

Figura 12 – Preservação de amostras em tubos falcon



Fonte: Arquivo próprio.

No laboratório da Coordenação de Dinâmica Ambiental – CDAM/INPA, foram criadas as curvas de calibração, no ICP-OES, para os metais Ba, Cd, Cr, Pb, Sb e Se. E, no anexo I, encontram-se as equações e seus coeficientes de determinação.

Para preparação das soluções padrões, utilizou-se um padrão mix de código N° 9300224 – Perkin Elmer Pure, essa solução-padrão é de diversos elementos de 1000 ppm.

Os pontos da curva analítica com seus comprimentos de onda (λ) foram os seguintes:

- Ba ($\lambda=455,403$ nm, radial): 0,04; 0,08; 0,2; 0,4; 1,2; 4,0; 8,0; 12,0 ppm;
- Cd ($\lambda=214,438$ nm, axial): 0,001; 0,002; 0,005; 0,01; 0,03; 0,1; 0,2; 0,3 ppm;
- Cr ($\lambda=267,716$ nm, axial): 0,002; 0,004; 0,01; 0,02; 0,06; 0,2; 0,4; 0,6 ppm;
- Pb ($\lambda=220,353$ nm, axial): 0,0006; 0,0012; 0,003; 0,006; 0,018; 0,06; 0,12; 0,18 ppm;
- Sb ($\lambda=206,833$ nm, axial): 0,012; 0,024; 0,06; 0,12; 0,36; 1,2; 2,4; 3,6 ppm;

- Se ($\lambda=203,985$ nm, axial): 0,001; 0,002; 0,005; 0,01; 0,03; 0,1; 0,2; 0,3 ppm.

4.3.2 Análise de Metais em STS (Ba, Cd, Cr, Pb, Sb e Se)

A metodologia aplicada para digestão ácida em forno micro-ondas obedeceu à US EPA 3051 A: as amostras são introduzidas nos vasos de teflon. Adicionam-se 5 mL de água e ácido nítrico, na proporção 1:1, sobre a amostra. Em seguida, os tubos foram fechados e levados ao forno micro-ondas XP1500 Plus –HP500 Plus – CEM, conforme a Figura 13.

Figura 13 - Processo de digestão do micro-ondas



Fonte: Arquivo próprio

Foi criada uma rampa de temperatura, onde TEMPERATURA vs TEMPO tiveram a programação conforme a Tabela 7.

Tabela 7 - Programação do Forno Micro-ondas para digestão dos filtros de celulose

Estágio	Potência		Tempo de Rampa mm:ss	Pressão Psi - limite	Temperatura (°C)	Agitação	Tempo de Espera mm:ss
	Nível	%					
1	400 W	100	15:00	350	180	Desligado	10:00

No ICP-OES, foram construídas as curvas analíticas dos metais Ba, Cd, Cr, Pb, Se e Sb com padrão mix – N° 9300224 – Perkin Elmer Pure, No anexo I, apresentam-se os registros das equações da reta e os coeficientes de determinação.

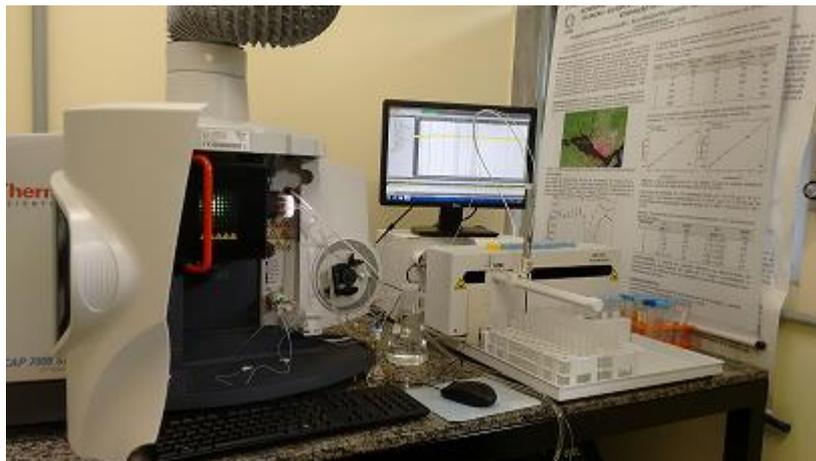
Para as curvas analíticas dos elementos do estudo e seus respectivos comprimentos de onda (λ), foram criados os seguintes pontos:

- Ba ($\lambda=455,403$ nm, radial): 0,008; 0,08; 0,2; 0,4; 1,2; 4,0; 8,0 ppm;
- Cd ($\lambda=214,438$ nm, axial): 0,0002; 0,002; 0,005; 0,01; 0,03; 0,1; 0,2; 0,6 ppm;

- Cr ($\lambda=267,716$ nm, radial): 0,004; 0,1; 0,02; 0,06; 0,2; 0,4; 1,2 ppm;
- Pb ($\lambda=220,353$ nm, axial): 0,006; 0,018; 0,060; 0,120; 0,360 ppm;
- Sb ($\lambda=206,833$ nm, axial): 0,0024; 0,024; 0,06; 0,12; 0,36; 1,2; 2,4; 7,2 ppm;
- Se($\lambda=196,090$ nm, axial): 0,002; 0,005; 0,01; 0,03; 0,1; 0,2; 0,6 ppm.

Em seguida, foram feitas as leituras das amostras no equipamento ICP-OES, sob rádio frequência de 1150 MHz, como se observa na Figura 14.

Figura 14-Leitura das amostras por ICP-OES



Fonte: Arquivo próprio

4.4 Determinações de Metais em sedimentos de fundo por Espectrometria de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva – EDX 720

4.4.1. Preparação das amostras

Todo o processo de tratamento e leitura das amostras de sedimentos tiveram como referências OGAWA (2008) & MAKUNDI (2007). Para os metais Cd, Cr e Pb, a IEC 62321-3-1/Ed.1- foi utilizada também como referência de análise por espectrômetro de fluorescência de raios X de energia dispersiva para elementos da Diretiva RoHS.

As amostras de sedimentos foram retiradas do congelador e descongeladas a temperatura ambiente, no laboratório químico do CELAB/FUCAPI.

Após total descongelamento, as amostras foram submetidas a secagem a 48°C por 48/h (MAKUNDI, 2007), em estufa.

Ao secar todas as amostras de sedimentos, retirou-se aproximadamente 1g das mesmas e macerou-se com pistilo. Também foi feita a maceração do ácido acetilsalicílico. O objetivo da maceração do ácido acetilsalicílico era torná-lo como a camada suporte para receber a amostra

também macerada e, depois, compor uma pastilha. Para construção da pastilha da amostra com o ácido acetilsalicílico, aplicou-se uma pressão de 6 bar por 5 min, em uma prensa. Após o corrido tempo, retirou-se a pastilha. Repetiu-se o processo para todas as amostras dos pontos desse estudo e foi montado o quadro de pastilhas, consoante se verificam na Figura 15.

Figura 15 - Quadro de pastilhas das amostras de sedimento dos igarapés de Manaus



Fonte: Arquivo próprio

As pastilhas foram identificadas sobre folhas de papel ofício até suas leituras no EDX 720.

4.4.2 Preparação do equipamento EDX-720 para leitura de amostras

O equipamento foi previamente calibrado com uma pastilha de alumínio – A750, de acordo como mostrado na Figura 16.

Figura 16-Calibração do EDX -720



Fonte: Arquivo próprio

Após a calibração, confirmou-se que o estado de energia do alumínio se encontrava acima de 80%, que significa estado favorável a realizar qualquer leitura.

Com as pastilhas dos metais Ba, Cd, Cr, Pb, Sb e Se foram criadas as curvas analíticas do estudo e, no anexo I, são apresentados os registros das equações da reta e seus coeficientes de determinação. Os pontos das curvas foram:

- Pontos do Ba (ppm): 0,0; 120,0; 230,0; 330,0; 570,0 e 1200,0;
- Pontos do Cd (ppm): 0,0; 28,0; 66,0; 120,0 e 180,0;
- Pontos do Cr (ppm) 0,0; 26,0; 59,0; 110,0 e 150,0;
- Pontos do Pb (ppm): 0,0; 56,0; 120,0; 360,0; 740,0 e 1400,0;
- Pontos do Sb (ppm); 0,0; 27,0; 53,0; 120,0; 230,0 e 450,0;
- Pontos do Se (ppm): 0,0; 32,0; 66,0; 120,0; 240,0 e 500,0.

A análise desses metais, nos sedimentos, revela-nos o quanto os níveis de contaminação se propagam entre os seres bentônicos, que podem, de certa forma, entrar na rede alimentar de outros animais e, conseqüentemente, ao homem (AHMED EL NEM, *et al.*, 2016).

4.5 Tratamentos Estatísticos dos Dados

4.5.1 Teste de Normalidade de Shapiro-Wilk

Foram aplicados os testes de Shapiro-Wilk para identificar todas as distribuições normais relativas às análises físico-químicas, metais água, STS e sedimentos. O teste de Shapiro-Wilk baseia-se na estatística de teste W através da equação 13.

$$W = \frac{b^2}{\sum (x_{(i)} - \mu)^2}, \quad (13)$$

W – Estatística de Teste;

b – Constante de Shapiro-Wilk;

μ - Média da variável;

$x(i)$ – Valor medido da variável.

A hipótese nula (H_0) será rejeitada quando a estatística de teste (W) for menor que o valor crítico Tabelado de Shapiro-Wilk, com o nível de significância de 0,05 para uma distribuição uni caudal direito (ESTATCAMP, 1997).

4.5.2 Teste de Wilcoxon

As leituras ou análises que tiveram distribuição não normal receberam o tratamento do teste de Wilcoxon do Posto Sinalizado (MONTGOMERY, *et al.*, 2015), em que se baseia em distribuições contínuas simétricas. Nesse caso, a média (μ) é igual à mediana (μ_0). Supondo-se nessa observação, a hipótese nula (H_0) é $\mu = \mu_0$.

A estatística de teste é $W = \text{mínimo}(W^+; W^-)$. Em que W^+ refere-se a todos os postos ordenados e sinalizados positivamente; W^- relaciona-se aos postos ordenados e sinalizados negativamente. As sinalizações dos postos variam entre -1 e +1. Ao compor o ponto de W , a estatística de teste será o menor valor referente a uma das coordenadas do vetor. Esse valor será confrontado com a Tabela de Wilcoxon do Posto Sinalizado, com o nível de significância 0,05 para uma distribuição bicaudal. Logo, se o valor observado da estatística de teste (W) for menor e igual ao valor crítico Tabela do Wilcoxon, com nível de significância de 0,05, bicaudal, a hipótese nula (H_0) será rejeitada e as médias referentes aos períodos hidrológicos serão diferentes; demonstrando que um dos períodos hidrológicos influenciou no nível da variável em questão (MONTGOMERY, *et al.*, 2015).

4.5.3 Inferência na Diferença de Médias de Duas Distribuições Normais com Variâncias Desconhecidas (Teste T combinado) para os Períodos Hidrológicos de Seca e Cheia

O teste T combinado foi aplicado sobre as variáveis que tiveram distribuição normal. A aplicação desse teste combinado tem como especificidades as variâncias que, devido às altas dispersões ocasionadas pelas variações das ações antrópica e dos períodos hidrológicos, se tornam diferentes ($\theta_1^2 \neq \theta_2^2$), contudo são possíveis fazer as aproximações, através do teste combinado, entre as médias dos períodos de seca e cheia (MS=MC).

Para se determinar os graus de liberdade, utilizou-se a equação 14:

$$v = \frac{\left(\frac{s_1^2}{n_1}\right) + \left(\frac{s_2^2}{n_2}\right)^2}{\frac{\left(\frac{s_1^2}{n_1}\right)^2}{n_1-1} + \frac{\left(\frac{s_2^2}{n_2}\right)^2}{n_2-1}}, \quad (14)$$

v – Graus de liberdade;

S_1^2 e S_2^2 – variâncias dos período de seca e de cheia; respectivamente;

n_1 – número de réplicas das amostras do período de seca;

n_2 – número de réplicas das amostras do período de cheia.

Ao encontrar o número de graus de liberdade, utilizou-se a Tabela t-student para determinar o valor crítico, $T_{\alpha/2}$. E, em seguida, comparar com o valor calculado da estatística de teste T_0 , segundo a equação 15:

$$T_0 = \frac{(X_1 - X_2)}{\left(\left(\frac{s_1^2}{n_1} \right) + \left(\frac{s_2^2}{n_2} \right) \right)^{-2}}, \quad (15)$$

T_0 – Estatística de Teste;

X_1 e X_2 – Médias das variáveis dos Períodos de Seca e Cheia, respectivamente;

n_1 – número de réplicas das amostras do período de seca;

n_2 – número de réplicas das amostras do período de cheia.

Segundo (MONTGOMERY, *et al.*, 2015; p. 215), os critérios tomados para rejeitar a hipótese nula (H_0), em que as médias entre seca e cheia são iguais, foram :

- Distribuição bicaudal com nível de significância 0,05;
- Hipótese Alternativa (H_1) : $X_1 \neq X_2$, em que $T_0 > T_{\alpha/2, \nu}$; $T_0 < -T_{\alpha/2, \nu}$

4.5.4 Análises das Componentes Principais (PCA)

Primeiramente, geram-se as matrizes de correlação para identificar os elementos que se correlacionam. É possível, através dessas observações, mapear determinado contaminante em um ambiente que possua qualquer outro elemento ou variável físico-química que se correlacionem com tal elemento em questão.

A análise exploratória de dados fará o uso da PCA (Análise de Componentes Principais). O cálculo de tratamento formal do método foi desenvolvido por Hotelling (HOTELLING, 1933). É um método utilizado para projetar os dados multivariados em um espaço original do conjunto dos dados, sem que as relações entre as amostras sejam afetadas (FERREIRA, 2015).

Os dados encontrados pelas medições e análises físico-químicas e de metais em água, STS e sedimentos serão submetidos às análises estatísticas através do software STATISTICA.6,1 para gerar os gráficos de pesos e escores. Todos os resultados receberão pré-processamento de dados pelo método de autoescalamento, onde cada coluna da matriz de dados ficará centrada na média e escalada pelo desvio-padrão (FERREIRA, 2015).

4.5.4 Análises de Agrupamentos por Métodos Hierárquicos (HCA)

Esse outro método “não-supervisionado” é capaz de reunir o universo amostral em estudo e reduzir sua dimensão, proporcionando a visualização multidimensional que as amostras exercem uma sobre as outras, facilitando o entendimento através dos grupos formados por suas semelhanças (FERREIRA, 2015).

Os critérios utilizados para a construção dos dendrogramas foram:

- Cálculo da distância de Manhattan: aplicado entre dois pontos;
- Método da Média Ponderada: aplicado entre os pontos de ambos os grupos.

4.5.5 Coeficiente de Variação

O coeficiente de variação é o desvio padrão expresso em porcentagem da média (GOMES,1985).

Segundo GOMES (1985), os coeficientes de variação estão classificados em 4 grupos:

- Baixos: coeficientes de variação abaixo de 10%;
- Médios: coeficientes de variação entre 10 e 20%;
- Altos: coeficientes de variação entre 20 e 30%;
- Muito Altos: coeficientes de variação acima de 30%.

As médias calculadas dos elementos tóxicos em água, STS e sedimentos de todos os pontos dos igarapés do Mindu, Quarenta, Tarumã e APAs foram utilizados para gerar os coeficientes de variação dos três igarapés, nos dois períodos hidrológicos. Esses valores de coeficiente de variação serão classificados como baixo, médio, altos e muitos altos, dependendo dos valores encontrados.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterizações a partir de indicadores de qualidade da água dos ambientes aquáticos na zona urbana de Manaus

As coletas de amostras de água, STS e sedimentos foram feitas nos meses de novembro de 2015 e maio de 2016, respectivamente, representando os períodos hidrológicos de seca e cheia.

A apresentação dos resultados das amostras de água ajudou a sequência de registros dos parâmetros determinados a caracterizar a qualidade atual da água dos igarapés, nos ambientes estudados, sendo possível comparar com a legislação ambiental. Os tipos seguintes irão demonstrar os resultados dos períodos hidrológicos de seca e cheia, nos três compartimentos estudados.

Posteriormente, foi feito o tratamento estatístico com aplicação de teste específico para:

- Identificar a distribuição em relação à normalidade dos dados;
- A influência dos períodos hidrológicos sobre a concentração dos metais; influência de compartimentos dos igarapés poluídos em relação aos igarapés de características mais naturais;
- Correlações entre as variáveis físico-químicas e os metais em água, STS e sedimentos buscando conhecer interação no ambiente aquático;
- E a relação da presença dos metais com os pontos estudados.

5.1.1 Variáveis Físico-químicas

❖ Período Hidrológico de Seca

Em novembro de 2015, o volume das águas estava baixo e, por isso, quase todos os parâmetros físico-químicos se distanciaram, estando fora dos limites permitidos pela Resolução 357/2005 do CONAMA - como turbidez (MP1, MP3, QP1, QP2, QP3 e TP1), fósforo e nitrogênio para quase todos os pontos, OD (MP1, MP3, QP1, QP2 e TP2) e DBO₅ (MP2), como são observados em destaque na Tabela 8.

Os maiores níveis de pH, turbidez (TURB) e temperatura (TEMP), são do ponto QP3 (Igarapé do Quarenta). Próximo a esse ponto, existem muitas residências que, liberam suas descargas de esgoto direto no igarapé, além de receber as águas dos efluentes do PIM. Há,

também, muitos objetos de plásticos, madeira, eletrônicos, entre outros nas águas e na orla do igarapé do Educandos.

O segundo e o terceiro maior nível de pH e turbidez são do ponto QP2 (Igarapé do Quarenta). É um ponto cercado por muitas residências e próximo às indústrias do Distrito Industrial de Manaus.

O ponto MP3 (Igarapé do Mindu) apresentou o terceiro e quinto maiores níveis de pH e turbidez. Esse ponto está referente à jusante do Igarapé do Mindu. Localiza-se no bairro do São Raimundo.

Os menores níveis de pH, turbidez (TURB) e condutividade elétrica (COND) para o período de seca, foram no ponto TP3 (Igarapé do Tarumã). Esse ponto é mais a jusante em relação aos braços do igarapé do Tarumã que recebe maiores influências antropogênicas, aonde estão localizados os pontos TP1 e TP2. No TP3 está localizada a Praia Dourada; possui baixa densidade demográfica e há ainda uma vegetação nativa.

❖ Período Hidrológico de Cheia

Em maio de 2016, o volume das águas dos igarapés de Manaus aumentou. A drenagem da água influenciou na baixa variação dos parâmetros físico-químicos em relação ao período hidrológico de seca, como se observa na Tabela 8.

Primeiramente, pode-se destacar a diferença nos níveis dos parâmetros registrados, nesta coleta, nas águas dos igarapés dos pontos APA em relação aos demais pontos localizados em áreas urbanas. Sugerindo que esses pontos podem ser considerados preservados e servirem de referência ou controle para avaliação de igarapés poluídos.

No período hidrológico de cheia, os maiores níveis de pH, condutividade elétrica (COND) e nitrogênio (N) foram do ponto MP1 (Igarapé do Mindu).

O maior nível de OD foi do ponto APA 4 (Igarapé do Campus da UFAM) e o segundo foi do ponto TP3 (Tarumã). Os pontos do Tarumã (TP1, TP2 e TP3) e dos pontos APAs (APA1, APA 2, APA 3 e APA4) tiveram características similares para o pH: o ponto da Praia Dourada (TP3) mostrou-se com pH baixo nos dois períodos hidrológicos, similar aos pontos APAs. Esse pH baixo é característica natural do Rio Negro e de igarapés presentes na floresta amazônica, pois é decorrente de ácidos que decompõem a matéria orgânica da região, como os vegetais.

A Condutividade Elétrica (COND) apresentou-se bastante elevada para todos os pontos dos igarapés do Mindu e Quarenta; no Tarumã e nos APAs, os pontos tiveram os menores níveis.

A Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO₅) teve variação através dos períodos hidrológicos, pois os pontos como MP2 e QP3 apresentam-se com nível alto de DBO₅ no período hidrológico de seca; enquanto que na cheia, mostram-se abaixo de 5 mg L⁻¹ (valor máximo permitido segundo a Resolução 357/2005 – CONAMA).

A Demanda Química de Oxigênio (DQO) variou também em todos os pontos pela influência hidrológica; mas os pontos dos igarapés do Mindu e Quarenta se sobressaem com maiores níveis.

Tabela 8 - Resultados das análises físico-químicas nas águas dos igarapés nos períodos de seca e cheia.

PERÍODO HIDROLÓGICO DE SECA										
PONTO	pH	TURB (NTU)	COND(μSmL ⁻¹)	TEMP (° C)	OD (mgL ⁻¹)	DBO 5 (mgL ⁻¹)	DQO (mgL ⁻¹)	P (mgL ⁻¹)	N (mgL ⁻¹)	STS(mg L ⁻¹)
MP1	6,66±0,02	543,00±15,36	296,33±1,55	29,73±0,23	1,03±0,00	0,23±0,10	63,65±3,43	4,30±0,00	10,13±0,00	100,03±0,30
MP2	6,32±0,08	69,28±6,71	218,00±0,71	29,63±0,15	6,97±0,10	6,06±0,10	3,86±0,39	4,10±0,00	17,99±0,00	833,78±1,67
MP3	6,71±0,01	151,50±3,39	24,33±0,06	29,63±0,12	1,49±0,10	0,63±0,10	6,64±0,39	3,60±0,00	4,14±0,00	114,89±0,51
QP1	6,37±0,01	230,00±0,00	184,75±0,50	28,20±0,17	3,54±0,10	4,80±0,00	3,54±0,09	2,50±0,00	7,60±0,00	15,89±5,10
QP2	6,78±0,01	420,67±0,58	271,40±0,10	28,98±0,10	2,29±0,10	1,54±0,00	3,64±0,39	1,50±0,00	0,00±0,00	20,67±0,33
QP3	6,83±0,24	554,67±4,62	329,00 ±0,06	32,80±0,10	6,11±8,07	1,49±0,10	45,01±4,47	2,80±0,00	5,40±0,00	33,00±1,73
TP1	6,00±0,18	103,25±4,35	34,75±1,26	26,93±0,39	5,15±0,62	3,77±0,62	44,56±5,95	2,50±0,00	1,10±0,00	33,00±0,57
TP2	5,71±0,67	63,40±0,22	45,58±9,67	27,23±3,44	3,31±0,26	0,74±0,26	22,96±3,43	4,20±0,00	0,00±0,00	25,89±0,19
TP3	5,53±0,55	49,07±0,12	11,75±1,26	29,48±0,67	5,83±0,00	1,03±0,00	26,94±0,48	4,60±0,00	2,70±0,00	19,67±2,18
PERÍODO HIDROLÓGICO DE CHEIA										
MP1	7,33±0,01	238,00±14,31	300,25±12,51	29,10±0,00	2,17±0,01	0,39±0,10	41,81±1,99	0,01±0,00	34,00±0,00	107,00±2,65
MP2	7,08±0,00	35,80±6,18	309,2±0,00	29,10±0,00	6,14±0,02	4,27±0,03	43,72±2,41	0,02±0,00	15,00±0,00	314,3±13,3
MP3	6,98±0,03	80,50±3,69	422,42±1,77	31,30±0,00	0,51±0,00	0,41±0,00	54,58±1,65	0,04±0,00	30,00±0,00	109,33±1,15
QP1	6,66±0,03	37,83±0,57	113,80±0,66	28,33±0,50	6,40±0,19	5,14±0,21	74,69±0,00	0,11±0,00	12,00±0,00	38,0±4,40
QP2	7,01±0,01	30,98±0,39	292,98±0,31	28,55±0,06	3,77±0,45	3,77±0,45	54,26±1,11	0,03±0,00	15,00±0,00	50,3±0,60
QP3	6,4±0,01	65,33±7,19	257,13±0,61	33,67±0,06	1,37±0,00	1,37±0,00	19,15±0,00	0,12±0,02	14,00±0,00	263,7±3,20
TP1	7,18±0,15	31,65±0,38	23,70±0,08	25,80±0,00	1,54±0,00	1,42±0,00	4,47±0,55	0,03±0,00	12,33±0,58	5,00±1,73
TP2	7,04±0,09	61,60±0,07	45,83±0,05	27,20±0,09	7,71±0,00	6,86±0,00	5,11±0,55	0,03±0,00	11,67±0,58	51,67±0,58
TP3	4,83±0,02	8,15±0,07	6,27±0,06	30,00±0,00	8,06±0,00	8,06±0,00	63,20±6,28	0,03±0,00	12,00±0,00	31,33±1,15
APA 1	5,29±0,02	2,37±0,00	13,3±0,00	26,58±0,04	2,13±0,06	1,03±0,15	17,96±2,19			2,57±0,06
APA 2	6,26±0,10	5,88±0,04	11,22±0,04	25,40±0,00	7,67±0,15	7,03±0,15	7,42±0,38			4,27±0,06
APA 3	4,62±0,01	1,49±0,00	33,2±0,00	27,30±0,00	2,13±0,15	2,12±0,06	37,99±1,13			1,67±1,15
APA 4	5,11±0,04	9,21±0,09	14,84±0,09	26,00±0,00	8,27±0,25	6,75±0,07	19,65±0,00			6,47±0,50
RES. 357/2005		6,00 - 9,00	≤100 UNT		≥ 5 mgL ⁻¹	≤ 5 mgL ⁻¹		≤ 0,05 mgL ⁻¹	≤ 3,70 mgL ⁻¹	

A drenagem das águas torna as características físico-químicas principais aliadas da persistência de contaminantes em determinados ambientes. Alguns metais podem estar firmes

nos sedimentos de fundo e, assim, independem do período hidrológico para a mudança de seus níveis.

Mas, pode haver outros casos em que contaminantes são levados a outros pontos, como a foz dos igarapés, trazendo altos níveis de metais tóxicos.

5.1.2 Metais em Água (Ba, Cd, Cr, Pb, Sb e Se)

❖ Período Hidrológico de Seca

No laboratório de Dinâmica Ambiental do INPA, foram determinados os metais em água pela técnica de ICP-OES. Na Tabela 9, apresentam-se os resultados obtidos pela técnica analítica, evidenciando os pontos que ficaram acima do limite permitido pela Resolução 357/2005 - CONAMA. Alguns valores de concentração tiveram resultados abaixo do limite de detecção (LD) e outros, abaixo do limite de quantificação (LQ).

Tabela 9 - Resultados das análises dos metais em água no período hidrológico de seca

MINDU						
mg L ⁻¹	MP1	MP2	MP3	LD	LQ	RESOLUÇÃO 357/2005
Sb	ND	ND	ND	0,0009	0,0011	≤0,005mg L ⁻¹
Cd	ND	0,00013±0,0001	0,047±0,001	0,00009	0,0001	≤0,001 mg L ⁻¹
Cr	0,00024±0,00002	0,00043±0,00001	0,61±0,01	0,00009	0,00014	≤0,05 mg L ⁻¹
Pb	<LD	0,003±0,001*	3,183±0,001	0,002	0,004	≤0,01mg L ⁻¹
Ba	ND	0,059±0,01	ND	0,00007	0,00683	≤0,7mg L ⁻¹
Se	ND	ND	ND	0,0003	0,0059	≤0,01 mg L ⁻¹
QUARENTA						
mg L ⁻¹	QP1	QP2	QP3	LD	LQ	RESOLUÇÃO 357/2005
Sb	0,00128±0,0003	ND	ND	0,0009	0,0011	≤0,005mg L ⁻¹
Cd	<LD	0,0005±0,0001	ND	0,00009	0,0001	≤0,001 mg L ⁻¹
Cr	0,0003±0,00007	0,004±0,001	0,001±0,001	0,00009	0,00014	≤0,05 mg L ⁻¹
Pb	0,005±0,002	0,004±0,001	0,003±0,001*	0,002	0,004	≤0,01mg L ⁻¹
Ba	52,910±0,544	0,04±0,01	0,03±0,01	0,00007	0,00683	≤0,7mg L ⁻¹
Se	ND	ND	ND	0,0003	0,0059	≤0,01 mg L ⁻¹
TARUMÃ						
mg L ⁻¹	TP1	TP2	TP3	LD	LQ	RESOLUÇÃO 357/2005
Sb	ND	ND	ND	0,0009	0,0011	≤0,005mg L ⁻¹
Cd	<LD	0,002±0,001	ND	0,00009	0,0001	≤0,001 mg L ⁻¹
Cr	0,0005±0,0001	0,0002±0,0001	ND	0,00009	0,00014	≤0,05 mg L ⁻¹
Pb	0,020±0,001	0,002±0,001	ND	0,002	0,004	≤0,01mg L ⁻¹
Ba	0,020±0,001	0,0003±0,0001*	0,02±0,01	0,00007	0,00683	≤0,7mg L ⁻¹
Se	0,0008±0,0001*	0,008±0,001*	0,004±0,001*	0,0003	0,0059	≤0,01 mg L ⁻¹

<LD – valores abaixo do limite de detecção (LD); * - valores abaixo do limite de quantificação (LQ); ND – não detectado

Os pontos MP3, QP1, TP1 e TP2 apresentaram níveis elevados para os metais Ba, Cd, Cr e Pb e no período de seca, apresentando-se acima do limite da Resolução 357- CONAMA.

O metal Ba esteve com nível alto apenas no ponto QP1. Embora esse metal tenha se apresentado em quase todos os pontos do estudo, suas concentrações ficaram abaixo do limite permitido pela Resolução 357/2005.

❖ Período Hidrológico de Cheia

Na Tabela 10, observam-se os resultados dos metais presentes em água no período hidrológico de cheia. Nesse período hidrológico, houve a inclusão dos pontos APA no estudo. Esses pontos serviram para comparar os ambientes antropizados (Mindu, Quarenta e Tarumã) com os preservados (APA).

Tabela 10 - Resultados das análises dos metais em água no período hidrológico de cheia

MINDU							
mg L ⁻¹	MP1	MP2	MP3	LD	LQ	RESOLUÇÃO 357/2005	
Sb	<LD	<LD	<LD	0,0009	0,0011	≤0,005mg L ⁻¹	
Cd	<LD	0,0004± 0,0001	0,04± 0,01	0,00009	0,0001	≤0,001 mg L ⁻¹	
Cr	0,0003± 0,0001	0,0002± 0,0001	0,24± 0,06	0,00009	0,00014	≤ 0,05 mg L ⁻¹	
Pb	0,003± 0,001	0,002± 0,001*	0,98± 0,01	0,002	0,004	≤ 0,01mg L ⁻¹	
Ba	<LD	0,01± 0,01	<LD	0,00007	0,00683	≤ 0,7mg L ⁻¹	
Se	<LD	<LD	<LD	0,0003	0,0059	≤ 0,01 mg L ⁻¹	
QUARENTA							
mg L ⁻¹	QP1	QP2	QP3	LD	LQ	RESOLUÇÃO 357/2005	
Sb	<LD	<LD	<LD	0,0009	0,0011	≤0,005mg L ⁻¹	
Cd	0,0002± 0,00002	0,0002± 0,0001	<LD	0,00009	0,0001	≤0,001 mg L ⁻¹	
Cr	0,00010± 0,00001*	0,0010± 0,0001*	0,40± 0,01	0,00009	0,00014	≤ 0,05 mg L ⁻¹	
Pb	0,009± 0,001	0,012± 0,002	<LD	0,002	0,004	≤ 0,01mg L ⁻¹	
Ba	56,40± 7,51	0,04± 0,01	0,02± 0,01	0,00007	0,00683	≤ 0,7mg L ⁻¹	
Se	<LD	<LD	<LD	0,0003	0,0059	≤ 0,01 mg L ⁻¹	
TARUMÃ							
mg L ⁻¹	TP1	TP2	TP3	LD	LQ	RESOLUÇÃO 357/2005	
Sb	<LD	<LD	<LD	0,0009	0,0011	≤0,005mg L ⁻¹	
Cd	<LD	<LD	<LD	0,00009	0,0001	≤0,001 mg L ⁻¹	
Cr	0,00050± 0,00002	0,0004± 0,0002	0,0002± 0,0001	0,00009	0,00014	≤ 0,05 mg L ⁻¹	
Pb	<LD	0,0030± 0,00005	<LD	0,002	0,004	≤ 0,01mg L ⁻¹	
Ba	<LD	<LD	<LD	0,00007	0,00683	≤ 0,7mg L ⁻¹	
Se	<LD	<LD	<LD	0,0003	0,0059	≤ 0,01 mg L ⁻¹	
APA							
mg L ⁻¹	APA 1	APA 2	APA 3	APA 4	LD	LQ	RESL 357/2005
Sb	<LD	<LD	<LD	<LD	0,0009	0,0011	≤0,005mg L ⁻¹
Cd	<LD	<LD	0,00010± 0,0001*	0,00010± 0,00001*	0,00009	0,0001	≤0,001 mg L ⁻¹
Cr	<LD	0,0001± 0,0001*	0,0005± 0,0001	0,00010 ± 0,00001*	0,00009	0,00014	≤ 0,05 mg L ⁻¹
Pb	0,004, ± 0,001*	<LD	0,006± 0,001	0,002 ± 0,001*	0,002	0,004	≤ 0,01mg L ⁻¹
Ba	0,00010± 0,00001*	<LD	<LD	<LD	0,00007	0,00683	≤ 0,7mg L ⁻¹
Se	<LD	<LD	<LD	<LD	0,0003	0,0059	≤ 0,01 mg L ⁻¹

<LD – VALORES ABAIXO DO LIMITE DE DETECÇÃO

Os igarapés do Mindu e Quarenta apresentaram maiores níveis de contaminantes na água, pois os metais Cd, Cr e Pb estiveram acima do limite permitido pela Resolução 357/2005 – CONAMA, no ponto MP3. Nos pontos QP1, QP2 e QP3, os elementos Ba, Cr e Pb estiveram acima do limite da diretiva, destacando-se ao ponto QP1 que apresentou elevada concentração de Ba.

Nos APAs, os metais encontrados estiveram abaixo do limite de quantificação (LQ), sendo apenas qualificados.

5.1.3 Metais em Sólidos Totais Suspensos (STS)

❖ Período Hidrológico de Seca

Todas as análises das amostras de STS tiveram resultados acima do LD e LQ, e em geral apresentaram concentrações muito elevadas sobre a avaliação da qualidade ambiental.

Os elementos Cd, Cr e Pb se mostraram com altos níveis nos três igarapés contaminados de Manaus, estando acima das guias TEL (de menor impacto) e PEL (de maior impacto), como se observam na Tabela 11.

Tabela 11 - Resultados das análises dos metais em STS no período hidrológico de seca

	MINDU					NOAA	
	MP1	MP2	MP3	LD	LQ	TEL (mg kg ⁻¹)	PEL (mg kg ⁻¹)
Sb	2,19±2,13	<LD	4,27±0,4	0,00133	0,002	-	-
Cd	3,08±0,01	0,12±0,01	2,05±0,03	0,00025	0,000125	0,596	3,53
Cr	200,92±1,27	15,08±0	119,99±1,35	0,001	0,0015	37,3	90
Pb	264,98±7,18	6,03±0,88	154,41±0,79	0,003	0,005	35	91,3
Ba	102,13±4,86	26,49±0,06	<LD	0,001	0,0012	-	-
Se	<LD	0,12±0,33	<LD	0,0011	0,0015	-	-
	QUARENTA					NOAA	
	QP1	QP2	QP3	LD	LQ	TEL (mg kg ⁻¹)	PEL (mg kg ⁻¹)
Sb	<LD	3,57±0,12	<LD	0,00133	0,002	-	-
Cd	3,410±0,002	2,42±0,04	1,23±0,01	0,00025	0,000125	0,596	3,53
Cr	43,7±0,04	289,4±0,2	29,9±0,1	0,001	0,0015	37,3	90
Pb	376,73±0,13	227,1±3,1	141,7±0,1	0,003	0,005	35	91,3
Ba	2442,5±0,1	667,9±1,1	469,2±0,3	0,001	0,0012	-	-
Se	<LD	<LD	<LD	0,0011	0,0015	-	-
	TARUMÃ					NOAA	
	TP1	TP2	TP3	LD	LQ	TEL (mg kg ⁻¹)	PEL (mg kg ⁻¹)
Sb	<LD	<LD	48,74±0,28	0,00133	0,002	-	-
Cd	1,65±0,12	1,31±0,08	3,12±0,03	0,00025	0,000125	0,596	3,53
Cr	45,01±0,01	55,46±0,41	85,15±0,25	0,001	0,0015	37,3	90
Pb	77,98±1,22	69,97±0,7	225,27±0,58	0,003	0,005	35	91,3
Ba	316,26±1,22	1152,68±6,24	498,16±2,83	0,001	0,0012	-	-
Se	<LD	<LD	6,48±0,17	0,0011	0,0015	-	-

Ao comparar os níveis de contaminação entre os três igarapés, no período de seca, observou-se que todos os pontos do igarapé do Quarenta se destacaram com níveis bem elevados dos elementos Cd, Cr, Pb e Ba.

O elemento Ba se mostrou com nível mais elevado no ponto QP1, como foi observado na Tabela 11. Esse elemento pode estar presente em resíduos plásticos, borrachas, sabões, cosméticos, cimentos e eletrônicos, como descritos na Tabela 2. O ponto QP1 está localizado próximo ao Polo Industrial de Manaus (PIM) e possui uma área bem povoada; esses fatores podem influenciar para as presenças desses elementos tóxicos, no ambiente aquático, ou seja, as descargas dos esgotos e efluentes industriais podem contribuir massivamente para esses níveis elevados.

Os elementos Cd e Pb também se destacaram no ponto QP1 com nível mais elevado entre todos os pontos analisados, no período hidrológico de seca.

O segundo ponto mais contaminado do igarapé do Quarenta foi o ponto QP2. Nesse ponto, além dos elementos Ba, Cd, Cr e Pb, também foi apresentado o elemento Sb. Esse elemento pode estar ligado aos resíduos plásticos e pneus, como descritos na Tabela 2.

As presenças desses elementos potencialmente tóxicos, no ponto QP2, podem ser oriundos das descargas dos esgotos domésticos e efluentes industriais, também. Pois, trata-se de um ponto que está localizado em uma área densamente povoada e próximo ao PIM.

Logo, os elementos Ba, Cd, Cr e Pb podem ser oriundos de resíduos tecnológicos, como eletrônicos ou plásticos.

❖ Período Hidrológico de Cheia

Todos os resultados das análises de metais em STS no período hidrológico de cheia estiveram acima o limite de detecção (LD) e de quantificação (LQ).

Segundo a Tabela 12, devido à influência hidrológica do período de cheia, os metais Cr e Pb se apresentaram com níveis um pouco menores em relação ao período hidrológico de seca para os pontos dos igarapé do Mindu e Quarenta.

No igarapé do Tarumã, os pontos TP1 e TP3 se mostraram com mais elevação dos níveis de Cr e Pb em STS, no período hidrológico de cheia, como se observa na Tabela 12.

Tabela 12 - Resultados das análises dos metais em STS no período hidrológico de cheia

	MINDU			NOAA				
	MP1	MP2	MP3	LD	LQ	TEL (mg kg ⁻¹)	PEL (mg kg ⁻¹)	
Sb	0,695±0,286	<LD,069	<LD,269	0,00133	0,002	-	-	
Cd	0,797±0,002	0,413±0,001	<LD	0,00025	0,000125	0,596	3,53	
Cr	45,569±0,084	16,49±0,024	45,288±0,188	0,001	0,0015	37,3	90	
Pb	28,555±0,164	9,071±0,054	6,119±0,604	0,003	0,005	35	91,3	
Ba	37,758±0,085	24,665±0,021	15,885±0,208	0,001	0,0012	-	-	
Se	2,754±0,182	0,975±0,048	1,837±0,131	0,0011	0,0015	-	-	
	QUARENTA			NOAA				
	QP1	QP2	QP3	LD	LQ	TEL (mg kg ⁻¹)	PEL (mg kg ⁻¹)	
Sb	<LD	<LD	7,606±0,483	0,00133	0,002	-	-	
Cd	0,081±0,002	<LD	0,336±0,048	0,00025	0,000125	0,596	3,53	
Cr	136,008±0,016	105,781±0,342	18,994±0,116	0,001	0,0015	37,3	90	
Pb	42,709±0,117	5,351±2,294	0,839±0,077	0,003	0,005	35	91,3	
Ba	86,085±0,034	3,939±0,196	25,41±1,193	0,001	0,0012	-	-	
Se	6,566±0,059	7,347±0,348	1,445±0,136	0,0011	0,0015	-	-	
	TARUMÃ			NOAA				
	TP1	TP2	TP3	LD	LQ	TEL (mg kg ⁻¹)	PEL (mg kg ⁻¹)	
Sb	<LD	<LD	<LD	0,00133	0,002	-	-	
Cd	<LD	0,251±0,015	<LD	0,00025	0,000125	0,596	3,53	
Cr	230,00±0,05	65,506±0,733	174,572±0,687	0,001	0,0015	37,3	90	
Pb	189,466±0,121	54,284±0,401	64,861±0,472	0,003	0,005	35	91,3	
Ba	39,251±0,314	45,647±0,213	35,605±0,095	0,001	0,0012	-	-	
Se	41,552±0,099	<LD	<LD	0,0011	0,0015	-	-	
	APA			NOAA				
	APAI	APA2	APA3	APA4	LD	LQ	TEL (mg kg ⁻¹)	PEL (mg kg ⁻¹)
Sb	<LD	<LD	<LD	<LD	0,00133	0,002	-	-
Cd	<LD	0,039±0,018	<LD	1,85±0,005	0,00025	0,000125	0,596	3,53
Cr	7,782±0,6	3,513±0,8	2,994±0,042	12,056±0,1	0,001	0,0015	37,3	90
Pb	0,761±0,1	2,203±0,2	0,114±0,033	<LD	0,003	0,005	35	91,3
Ba	<LD	<LD	<LD	<LD	0,001	0,0012	-	-
Se	0,389±1,531	<LD	0,599±0,313	<LD	0,0011	0,0015	-	-

Os níveis de Cr e Pb se destacam para quase todos os pontos, pois estão acima do guia TEL/NOAA e alguns pontos já estão bem acima da guia PEL/NOAA (maior impacto ambiental).

O ponto APA 4, no Campus da UFAM, pode estar sofrendo alguma influência externa, pois está próximo a um conjunto residencial.

O elemento Se se mostrou com maior nível no ponto TP1 que é mais suscetível a maiores contaminantes, pois está próximo a um lixão.

Os elementos Cd, Cr e Pb vem se destacando muito em vários ambientes desse trabalho, Os igarapés do Mindu, Quarenta e Tarumã mostram-se com níveis acima da guia TEL, ultrapassando o guia PEL. A decorrência desses metais, segundo a diretiva RoHS, nesses igarapés está associada aos lixos eletrônicos, baterias, tintas e plásticos que podem estar sendo descartados de maneira irresponsável.

5.1.4 Metais em Sedimentos

❖ Período Hidrológico de Seca

Os resultados encontrados dos metais, nos sedimentos, tiveram concentrações acima do LQ, como se observam na Tabela 13, ou seja, todos os níveis desse elemento foram quantificados devidamente.

O elemento Cd apresentou altos níveis, nos sedimentos de fundo, para os três igarapés desse estudo, estando acima do limite de maior impacto ambiental – PEL/NOAA.

Outro elemento que se destacou com nível mais elevado foi o metal Ba. Esse elemento esteve presente em todos os pontos. Mas, foi no ponto QP2 que esse elemento se mostrou com o maior nível, se comparado a outros pontos desse estudo, no período hidrológico de seca. Os pontos TP1 e TP2 também se mostraram com nível elevados para esse elemento.

Tabela 13 - Resultados das análises dos metais em sedimentos no período hidrológico de seca

		MINDU			NOAA			
mg kg ⁻¹	MP1	MP2	MP3	LD	LQ	TEL (mg kg ⁻¹)	PEL (mg kg ⁻¹)	
Sb	<LD	<LD	<LD	0,1	0,5	-	-	
Cd	3,800±0,100	46,833±6,872	54,000±0,828	0,1	0,5	0,596	3,53	
Cr	0,867±0,305	4,600±0,781	21,867±1,626	0,1	0,5	37,3	90	
Pb	13,167±0,777	16,367±1,815	12,800±0,872	0,1	0,5	35	91,3	
Ba	269,700±0,300	166,634±0,115	622,828±2,325	0,1	0,5			
Se	11,867±0,961	13,800±2,921	18,733±0,451	0,1	0,5	-	-	
		QUARENTA			NOAA			
mg kg ⁻¹	QP1	QP2	QP3	LD	LQ	TEL (mg kg ⁻¹)	PEL (mg kg ⁻¹)	
Sb	<LD	<LD	<LD	0,1	0,5	-	-	
Cd	45,233±5,020	48,700±2,192	55,500±1,273	0,1	0,5	0,596	3,53	
Cr	5,133±0,513	12,200±0,778	24,633±0,707	0,1	0,5	37,3	90	
Pb	12,633±0,611	12,100±0,636	27,833±0,141	0,1	0,5	35	91,3	
Ba	160,3±0,283	680,200±0,071	572,42±0,028	0,1	0,5			
Se	13,9±1,249	12,100±0,707	11,933±0,283	0,1	0,5	-	-	
		TARUMÃ			NOAA			
mg kg ⁻¹	TP1	TP2	TP3	LD	LQ	TEL (mg kg ⁻¹)	PEL (mg kg ⁻¹)	
Sb	<LD	<LD	<LD	0,1	0,5	-	-	
Cd	51,733±0,919	3,233±1,379	43,7±1,697	0,1	0,5	0,596	3,53	
Cr	0,517±0,071	2,9±0,001	15,3±0,566	0,1	0,5	37,3	90	
Pb	17,1±0,707	13,833±0,152	15,3±0,566	0,1	0,5	35	91,3	
Ba	627,678±0,542	628,044±1,752	264,857±1,223	0,1	0,5	-	-	
Se	12,933±0,071	13,267±0,251	12,100±0,071	0,1	0,5	-	-	

No período hidrológico de seca, os igarapés do Tarumã e Quarenta apresentaram maiores níveis dos elementos potencialmente tóxicos, destacando maiores níveis para os metais Pb e Ba, além do Cd que esteve presente nos três igarapés.

❖ Período Hidrológico de Cheia

Os pontos MP1, MP2, MP3, QP1, QP3, TP1 e TP3, no período hidrológico de cheia, mostraram-se com altos níveis do elemento Cd, acima da guia PEL/NOAA. O ponto QP2 apresentou altíssimo nível de Cr no sedimento, estando muito acima do guia PEL/NOAA. Essas informações são observadas na Tabela 14.

Tabela 14 - Resultados das análises dos metais em sedimentos no período hidrológico de cheia

MINDU				NOAA				
mg kg ⁻¹	MP1	MP2	MP3	LD	LQ	TEL (mg kg ⁻¹)	PEL (mg kg ⁻¹)	
Sb	<LD	<LD	<LD	0,1	0,5	-	-	
Cd	54,767±0,045	44,450±7,350	44,450±7,350	0,1	0,5	0,596	3,53	
Cr	10,867±0,929	2,500±0,400	2,500±0,400	0,1	0,5	37,3	90	
Pb	15,367±0,750	17,550±0,650	17,550±0,650	0,1	0,5	35	91,3	
Ba	242,200±0,045	544,500±0,500	544,500±0,500	0,1	0,5	-	-	
Se	15,567±0,321	14,150±0,750	14,150±0,750	0,1	0,5	-	-	
QUARENTA				NOAA				
mg kg ⁻¹	QP1	QP2	QP3	LD	LQ	TEL (mg kg ⁻¹)	PEL (mg kg ⁻¹)	
Sb	<LD	1,297±0,001	<LD	0,1	0,5	-	-	
Cd	57,967±0,929	0,541±0,219	72,1±0,656	0,1	0,5	0,596	3,53	
Cr	12,633±0,990	208,993±3,851	23,333±0,306	0,1	0,5	37,3	90	
Pb	12,833±3,912	5,662±25,867	27,803±0,176	0,1	0,5	35	91,3	
Ba	521,433±0,001	34,365±2,206	3083,167±0,971	0,1	0,5	-	-	
Se	13,767±0,001	14,471±3,929	16,733±0,950	0,1	0,5	-	-	
TARUMÃ				NOAA				
mg kg ⁻¹	TP1	TP2	TP3	LD	LQ	TEL (mg kg ⁻¹)	PEL (mg kg ⁻¹)	
Sb	<LD	<LD	<LD	0,1	0,5	-	-	
Cd	50,033±0,212	<LD	52,567±1,626	0,1	0,5	0,596	3,53	
Cr	10,200±0,212	1,933±0,001	3,750±0,247	0,1	0,5	37,3	90	
Pb	17,300±0,001	12,467±0,001	12,7±0,354	0,1	0,5	35	91,3	
Ba	407,1±0,001	784,1±0,001	158,8±0,354	0,1	0,5	-	-	
Se	16,267±0,001	11,4±0,005	16,733±0,707	0,1	0,5	-	-	
APA				NOAA				
mg kg ⁻¹	APA I	APA 2	APA 3	APA 4	LD	LQ	TEL (mg kg ⁻¹)	PEL (mg kg ⁻¹)
Sb	<LD	<LD	<LD	<LD	0,1	0,5	-	-
Cd	<LD	<LD	<LD	<LD	0,1	0,5	0,596	3,53
Cr	8,233±0,001	15,033±0,001	4,467±0,001	24,100±0,001	0,1	0,5	37,3	90
Pb	<LD	<LD	<LD	<LD	0,1	0,5	35	91,3
Ba	<LD	<LD	<LD	<LD	0,1	0,5	-	-
Se	<LD	<LD	<LD	<LD	0,1	0,5	-	-

O elemento Cd tem estado presente em todos os compartimentos dos pontos dos igarapés contaminados, mostrando-se com grande biodisponibilidade. Nos sedimentos, esse elemento esteve presente em ambos os períodos hidrológicos com nível acima da guia PEL/NOAA.

Nos sedimentos dos 4 pontos APAs, apresentou-se o elemento Cr com os níveis abaixo da guia TEL/NOAA – nível de menor impacto. Embora o ponto APA 4 apresente nível de Cr abaixo da guia TEL/NOAA, deve-se manter um monitoramento constante para esse ponto, pois

já demonstra uma concentração que se aproxima do limite de menor impacto da guia TEL/NOAA.

O elemento Ba apresentou uma concentração muito alta, quando comparado aos outros pontos desse estudo, no ponto QP3. Embora a diretiva NOAA não apresente nenhum limite a esse elemento, sabe-se que o mesmo pode trazer sérios riscos à saúde humana, quando se apresentado em altas concentrações, segundo ATSDR.

5.1.5 Teste de Normalidade de Shapiro-Wilk

Foi utilizada a ferramenta estatística de Shapiro-Wilk, com o nível de significância 0,05, para identificar quais variáveis tiveram distribuição normal. Esse teste é unilateral direito, onde a estatística de teste deverá provar se a hipótese nula será descartada ou não, comparando com os valores críticos da estatística W de Shapiro-Wilk Tabelado: $W_{\text{calculado}} > W_{\alpha}$, toma a hipótese nula como verdadeira, distribuição normal; $W_{\text{calculado}} < W_{\alpha}$, toma a hipótese alternativa verdadeira, distribuição não-normal e descarta a hipótese nula.

Todas as leituras e análises foram feitas em quadruplicatas.

❖ Período Hidrológico de Seca

Os testes aplicados nas variáveis físico-químicas pH, TURB, COND e N apresentaram uma estatística de Teste menor que o valor crítico Tabelado de Shapiro-Wilk ($W_{\text{calculado}} < W_{\alpha}$) e tiveram distribuições não-normais. As variáveis marcadas, na Tabela 15, com N-N representam distribuições não-normais.

Tabela 15 - Teste de Shapiro-Wilk com nível de significância de 0,05 para as Análises Físico-químicas do Período da Seca

	MINDU			QUARENTA			TARUMÃ		
	MP1	MP2	MP3	QP1	QP2	QP3	TP1	TP2	TP3
pH	N	N-N	N	N	N	N	N	N	N
TURB	N-N	N	N	N	N	N	N	N	N
COND	N	N	N	N	N	N	N	N-N	N
TEMP	N	N	N	N	N	N	N	N	N
OD	N	N	N	N	N	N	N	N	N
DBO5	N	N	N	N	N	N	N	N	N
DQO	N	N	N	N	N	N	N	N	N
STS	N	N	N	N	N	N	N	N	N
N	N	N	N	N	N-N	N	N	N-N	N
P	N	N	N	N	N	N	N	N	N

N: Distribuição normal;

N-N: Distribuição não-normal.

Por apresentarem distribuição não normal, nos pontos MP1, MP2, QP2 e TP2, as variáveis pH, COND e N foram analisadas pelo Teste de Wilcoxon.

Para os metais em água, sólidos totais suspensos e sedimentos, todos tiveram distribuição normal, no período hidrológico de seca, segundo a Tabela 16.

Tabela 16 - Teste de Shapiro-Wilk com nível de significância de 0,05 para as Análises de Metais

ÁGUA									
	MINDU			QUARENTA			TARUMÃ		
	MP1	MP2	MP3	QP1	QP2	QP3	TP1	TP2	TP3
Sb	0	0	0	N	0	0	0	0	0
Cd	0	N	N	N	N	0	N	N	N
Cr	N	N	N	N	N	N	N	N	N
Pb	N	N	N	N	N	N	N	N	N
Ba	0	N	0	N	N	N	N	N	N
Se	0	0	0	0	0	0	N	N	0

SÓLIDOS TOTAIS SUSPENSOS									
	MINDU			QUARENTA			TARUMÃ		
	MP1	MP2	MP3	QP1	QP2	QP3	TP1	TP2	TP3
Sb	N	-	-	N	N	N	-	-	N
Cd	N	N	N	N	N	N	N	N	N
Cr	N	N	N	N	N	N	N	N	N
Pb	N	N	N	N	N	N	N	N	N
Ba	N	N	-	N	N	N	N	N	N
Se	N	N	-	N	N	N	N	-	N

SEDIMENTOS									
	MINDU			QUARENTA			TARUMÃ		
	MP1	MP2	MP3	QP1	QP2	QP3	TP1	TP2	TP3
Sb	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cd	N	N	N	N	N	N	N	N	N
Cr	N	N	N	N	N	N	N	N	N
Pb	N	N	N	N	N	N	N	N	N
Ba	N	N	N	N	N	N	N	N	N
Se	N	N	N	N	N	N	N	N	N

N: Distribuição normal;

N-N, Distribuição não-normal

❖ Período Hidrológico de Cheia

Os pontos MP1, QP1, QP2, QP3, TP1 e TP2 apresentaram as variáveis pH, COND, TEMP, N e P com distribuição não-normal, como se verifica na Tabela 17.

Tabela 17 - Teste de Shapiro-Wilk com nível de significância de 0,05 para as Análises Físico-químicas do Período Hidrológico de Cheia

	MINDU			QUARENTA			TARUMÃ			APA			
	MP1	MP2	MP3	QP1	QP2	QP3	TP1	TP2	TP3	APA 1	APA 2	APA 3	APA 4
pH	N	N	N	N	N	N	N-N	N-N	N	N	N	N	N
TURB	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N
COND	N-N	N	N	N	N	N	N	N-N	N	N	N	N	N
TEMP	N	N	N	N-N	N-N	N	N	N	N	N	N	N	N
OD	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N
DBO5	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N
DQO	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N
SS	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N
N	N	N	N	N	N	N-N	N	N	N	-	-	-	-
P	N	N	N	N	N-N	N	N-N	N	N	-	-	-	-

N: Distribuição normal;

N-N: Distribuição não-normal

O teste de Wilcoxon foi aplicado as variáveis que tiveram distribuição não-normal (N-N) para substituir o teste T e, assim, tentar compará-las entre os períodos hidrológicos: a possível influência do período hidrológico sobre os níveis.

Para as análises de metais em água, STS e sedimentos, todos os elementos que apresentaram algum nível tiveram distribuição normal (N), conforme a Tabelas 18.

Tabela 18 - Teste de Shapiro-Wilk com nível de significância de 0,05 para as Análises de Metais do período hidrológico de cheia

ÁGUA													
MINDU			QUARENTA			TARUMÃ			APA				
MP1	MP2	MP3	QP1	QP2	QP3	TP1	TP2	TP3	APA 1	APA 2	APA 3	APA 4	
Sb	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cd	-	N	N	N	N	-	N	N	N	-	-	N	N
Cr	N	N	N	N	N	N	N	N	N	-	N	N	N
Pb	N	N	N	N	N	N	N	N	N	-	-	-	-
Ba	N	N	-	N	N	N	-	-	-	-	-	-	-
Se	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

STS													
MINDU			QUARENTA			TARUMÃ			APA				
MP1	MP2	MP3	QP1	QP2	QP3	TP1	TP2	TP3	APA 1	APA 2	APA 3	APA 4	
Sb	N	-	N	-	N	N	-	-	N	-	-	-	-
Cd	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N
Cr	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N
Pb	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N
Ba	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N
Se	N	N	N	N	N	N	-	N	N	-	N	-	-

SEDIMENTOS													
MINDU			QUARENTA			TARUMÃ			APA				
MP1	MP2	MP3	QP1	QP2	QP3	TP1	TP2	TP3	APA 1	APA 2	APA 3	APA 4	
Sb	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cd	N	N	-	-	N	N	-	N	-	-	-	-	-
Cr	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N
Pb	N	N	N	N	N	N	N	N	N	-	-	-	-
Ba	N	N	N	N	N	N	N	N	N	-	-	-	-
Se	N	N	N	N	N	N	N	N	N	-	-	-	-

N – Distribuição Normal.

5.1.6 Teste de Wilcoxon do Posto Sinalizado

O teste de Wilcoxon é baseado em distribuições contínuas simétricas; em que a média e a mediana são iguais.

O objetivo de aplicar esse teste, em algumas das distribuições das análises realizadas, é descobrir, de fato, se o período hidrológico influenciou no aumento ou diminuição dos níveis daquelas variáveis que tiveram distribuição não-normal, como foram observados as Tabelas 15 e 17.

Os critérios aplicados para o teste foram:

- Método Sinalizado;

- Nível de Significância: 0,05;
- Número total de amostras para cada variável: 13;
- Utilização da Tabela de Teste de Valores Críticos de Wilcoxon do Posto Sinalizado.
- Se a Hipótese Alternativa (H1) for verdadeira, as médias dos períodos hidrológicos da seca e cheia são diferentes, em que o valor observado da estatística de teste é $W \leq W_{0,05}$

Após esses critérios, foram ordenadas as leituras e análises em ordem crescente e identificados seus sinais. Os sinais variam de -1 a +1. A soma dos produtos das ordens pelos seus respectivos sinais positivos gerou os valores da soma dos POSITIVOS (W^+) e a soma dos produtos das ordens pelos sinais negativos geraram a soma dos NEGATIVOS (W^-). E, assim, gerou-se o vetor $W = \text{mínimo}(W^+; W^-)$ e, em seguida, encontrou-se o valor mínimo para comparar com $W_{0,05} = 13$ (valor Tabelado). Então, os resultados encontrados foram dispostos na Tabela 19.

Tabela 19 - Resultados dos Testes de Wilcoxon com nível de significância 0,05 para uma distribuição bicaudal

	PARÂMETRO	W=MIN(W ⁺ ;W ⁻)	W	HIPÓTESE
MP1	TURBIDEZ	W=MIN(42;34)	34	H ₀
MP1	COND ELÉTRICA	W=MIN(32;40)	32	H ₀
MP2	pH	W=MIN(50;26)	26	H ₀
TP2	COND	W=MIN(25;47)	25	H ₀
QP1	TEMP	W=MIN(34;36)	34	H ₀
QP2	TEMP	W=MIN(44;29)	29	H ₀
QP2	NITROGÊNIO	W=MIN(0;12)	0	H ₁
QP3	NITROGÊNIO	W=MIN(37;38)	37	H ₀
TP1	pH	W=MIN(28;40)	28	H ₀
TP1	P	W=MIN(38;33)	33	H ₀
TP2	pH	W=MIN(30;41)	30	H ₀
TP2	NITROGÊNIO	W=MIN(31;30)	30	H ₁
QP2	P	W=MIN(31;41)	31	H ₀

Em todos os parâmetros testados, o nitrogênio dos pontos QP2 e TP2 apresentaram diferenças entre as médias, pois, entre os dois períodos hidrológico, apenas no período de cheia foi observado.

Os demais parâmetros apresentaram médias entre seca e cheia iguais, não havendo diferenças entre elas: a hipótese nula (H₀) não foi rejeitada para essas variáveis.

5.1.7 Inferência na Diferença de Médias de Duas Distribuições Normais com Variâncias Desconhecidas (Teste T combinado) para os Períodos Hidrológicos de Seca e Cheia

As variáveis que tiveram distribuição normal foram confrontadas entre si, sob a influência dos respectivos períodos hidrológicos – seca e cheia, com o nível de significância de 0,05, de maneira a inferir as possíveis alterações causadas pela variação de chuvas. A descrição para aceitação da hipótese nula foi se as médias da seca e cheia são iguais e suas variâncias desconhecidas sejam iguais ($H_0: \mu_{seca} = \mu_{cheia}$ e $\theta_1^2 = \theta_2^2$): as estatísticas de teste foram testadas em distribuições bicaudais, em que o nível de significância é tomado por 0,05/2. Os critérios para rejeitar a hipótese nula foram provar que a estatística de teste (t_0) é maior ou menor do que os valores críticos encontrados pela Tabela de T-student (t_α): $t_0 > t_{\alpha/2}$ e $t_0 < -t_{\alpha/2}$; dessa forma, se a hipótese alternativa for verdadeira, há alteração nas médias pelas mudanças dos períodos hidrológicos. Sabe-se que, na cheia, o volume e a vazão das águas se alteram, podendo carregar mais contaminantes para outros locais. E, na seca, podem-se aumentar os níveis dos contaminantes pelo baixo volume das águas, mais concentrados.

5.1.7.1 Teste T para as variáveis físico-químicas

Na Tabela 20, apresentam-se os resultados das proposições aplicadas para as médias das variáveis físico-químicas que rejeitaram a hipótese nula. Essas médias provaram suas diferenças pela mudança do período hidrológico, assim, aceitando a hipótese alternativa (H_1): os aumentos dos níveis ocorreram em um dos períodos hidrológicos. Os resultados que tiveram a hipótese nula (H_0) como verdadeira, ou seja, as médias entre os períodos hidrológicos se equivaleram, apresentaram $MS=MC$.

Tabela 20 - Resultados da proposição do teste T combinado pontualmente com nível de significância de 0,05 para análises físico-químicas

	MINDU			QUARENTA			TARUMÃ		
	MP1	MP2	MP3	QP1	QP2	QP3	TP1	TP2	TP3
pH	CHEIA	CHEIA	CHEIA	CHEIA	CHEIA	SECA	-	-	SECA
TURB	-	MS=MC	SECA	SECA	SECA	SECA	SECA	SECA	SECA
COND	-	CHEIA	CHEIA	SECA	CHEIA	SECA	SECA	-	SECA
TEMP	SECA	SECA	CHEIA	-	-	CHEIA	SECA	MS=MC	MS=MC-
OD	CHEIA	SECA	SECA	CHEIA	CHEIA	MS=MC	SECA	CHEIA	CHEIA
DBO5	CHEIA	SECA	SECA	CHEIA	CHEIA	MS=MC-	SECA	CHEIA	CHEIA
DQO	SECA	CHEIA	CHEIA	CHEIA	CHEIA	SECA	SECA	SECA	CHEIA
STS	SECA	SECA	CHEIA	CHEIA	CHEIA	MS=MC-	SECA	CHEIA	CHEIA
N	-	SECA	CHEIA	CHEIA	-	-	CHEIA	-	CHEIA
P	SECA	SECA	SECA	SECA	-	SECA	SECA	SECA	SECA

MS=MC – as médias dos períodos hidrológicos se equivalem

Observa-se que, no período hidrológico de seca, as variáveis físico-químicas TEMP, DQO, STS e P tiveram maiores níveis nos pontos MP1, MP2, QP3, TP1 e TP2.

No período hidrológico de cheia, os pontos MP3, QP1, QP2 e TP3 apresentaram maiores níveis nas variáveis pH, OD, DBO₅, DQO, STS e N. Com exceção do ponto TP3, os demais pontos possuem uma grande presença antrópica nas proximidades, lançando muito esgoto doméstico e industrial. Na proximidade do ponto TP3, existem alguns flutuantes, estaleiros e marinas que podem contribuir com as descargas de esgoto doméstico e com a inserção de contaminantes no ambiente. Esse ponto também pode receber contaminantes de outros locais mais antropizados do Tarumã, que são drenados com maior frequência no período hidrológico de cheia.

Ao considerar as médias ponderadas de todos os pontos dos Igarapés do Mindu (MP1, MP2 e MP3), do Quarenta (QP1, QP2 e QP3) e do Tarumã (TP1, TP2 e TP3), de modo geral, aplicando o teste T combinado, observou-se que as maiores variações físico-químicas ocorreram no período hidrológico de cheia, em todos os igarapés, como se observam na Tabela 21.

Tabela 21 – Resultados da proposição do teste T combinado, de modo geral, com nível de significância de 0,05 para as análises físico-químicas

	MINDU	QUARENTA	TARUMÃ
pH	CHEIA	CHEIA	CHEIA
TURB	SECA	SECA	SECA
COND	MS=MC	SECA	MS=MC
TEMP	CHEIA	CHEIA	MS=MC
OD	SECA	MS=MC	MS=MC
DBO5	SECA	MS=MC	CHEIA
DQO	CHEIA	CHEIA	MS=MC
STS	SECA	CHEIA	CHEIA
N	CHEIA	MS=MC	CHEIA
P	SECA	MS=MC	SECA

MS=MC – as médias dos períodos hidrológicos se equivalem

No igarapé do Mindu, os altos níveis físico-químicos ocorreram em ambos os períodos hidrológico. Mas é, no período hidrológico de seca, que se mostram os níveis mais elevados para as variáveis turbidez (TURB), STS e P; a variável OD apresentou-se, em pontos como MP1 e MP3, nível muito baixo, devido ao alto consumo por metais e microrganismos presentes nesses locais. Enquanto isso, o DBO₅ apresentou um grande consumo de oxigênio no período de 5 dias, provando, assim, a grande ação de microrganismos no consumo do oxigênio dissolvido. As variáveis pH, TEMP, DQO e N tiveram maiores níveis no período hidrológico de cheia porque a drenagem das águas carrega muitos contaminantes do esgoto doméstico, que desaguam diretamente no igarapé. A maior parte desses contaminantes é composta por sabões; e, assim, elevam-se o pH e a quantidade de matéria orgânica no ambiente.

No igarapé do Quarenta, os maiores níveis físico-químicos foram no período hidrológico de cheia. Não obstante, no igarapé do Quarenta, as variáveis OD, DBO₅, N e P apresentam níveis fora do permitido pela Resolução 357/2005-CONAMA, em ambos os períodos hidrológicos, caracterizando um ambiente bastante contaminado.

No igarapé do Tarumã, assim como no Quarenta, mostrou-se com maiores níveis no período hidrológico de cheia. As variáveis pH, DBO₅, STS e N tiveram seus níveis fora do limite permitido pela Resolução 357/2005 – CONAMA: o fluxo das águas aumenta, carregando os contaminantes com maior intensidade através de sua extensão. As variáveis COND, TEMP, OD e DQO não sofreram alterações com o aumento do volume das águas, permanecendo equivalentes nos dois períodos hidrológicos.

É, também, nos igarapés do Quarenta e Tarumã que a maioria das variáveis físico-químicas se mantém inalterada entre ambos os períodos hidrológicos (MS=MC), conforme se observam na Tabela 21.

5.1.7.2 Teste T para as análises dos elementos tóxicos

Na Tabela 22, observa-se que estão dispostos os pontos dos três igarapés, relacionando-os com os respectivos resultados do teste T combinado dos elementos potencialmente tóxicos (EPT) em água. Os resultados SECA, CHEIA e MS=MC estão em negrito, indicando os pontos que apresentaram maiores níveis dos EPTs, entre ambos os períodos hidrológicos.

No período hidrológico de seca, os igarapés do Mindu e do Tarumã apresentaram maiores níveis dos elementos potencialmente tóxicos em água.

Porém, no igarapé do Quarenta, os níveis dos EPTs em água foram maiores em ambos os períodos hidrológicos.

Tabela 22 - Resultados da proposição do teste T combinado pontualmente para metais em água nos igarapés

	MINDU			QUARENTA			TARUMÃ		
	MP1	MP2	MP3	QP1	QP2	QP3	TP1	TP2	TP3
Sb	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cd	-	MS=MC	MS=MC	CHEIA	CHEIA	-	CHEIA	CHEIA	SECA
Cr	MS=MC	SECA	SECA	SECA	SECA	CHEIA	CHEIA	SECA	CHEIA
Pb	CHEIA	SECA	SECA	CHEIA	CHEIA	SECA	SECA	CHEIA	CHEIA
Ba	-	SECA	-	CHEIA	SECA	SECA	SECA	SECA	-
Se	-	-	-	-	-	-	SECA	SECA	-

MS=MC – as médias dos períodos hidrológicos se equivalem

Todos os pontos do Mindu (MP1, MP2 e MP3), Quarenta (QP1, QP2 e QP3) e Tarumã (TP1, TP2 e TP3) tiveram suas variáveis submetidas às médias ponderadas para serem aplicadas ao teste T combinado. Assim, foram obtidos os resultados gerais das concentrações desses elementos encontrados nos igarapés do Mindu, Quarenta e Tarumã, caracterizando de maneira geral e não pontual, conforme a Tabela 23.

Tabela 23 - Teste T combinado para as análises de metais em água nos igarapés

	MINDU	QUARENTA	TARUMÃ
Sb	-	-	-
Cd	-	CHEIA	CHEIA
Cr	SECA	CHEIA	CHEIA
Pb	SECA	CHEIA	SECA
Ba	SECA	CHEIA	SECA
Se	-	-	SECA

MS=MC – as médias dos períodos hidrológicos se equivalem

Segundo se verificam na Tabela 23, o igarapé do Mindu apresentou os níveis mais elevados dos metais Ba, Cr e Pb em água, entre os três pontos desse estudo, no período hidrológico de seca. No igarapé do Quarenta, embora tenha apresentado níveis elevados em ambos os períodos hidrológicos – quando se compara entre os pontos, sua maior predominância, de maneira geral, foi no período hidrológico de cheia, sendo distribuídos entre os três pontos desse trabalho. No igarapé do Tarumã, a predominância está no período hidrológico de seca para os elementos Ba, Pb e Se; e no período de cheia, os elementos Cd e Cr se mostraram mais elevados seus níveis, de modo geral.

Observou-se que, no igarapé do Tarumã, os maiores níveis dos metais Cr e Pb em água foram no período hidrológico de seca; enquanto que o metal Cd foi no de cheia.

Na Tabela 24, os elementos presentes nos STS se mostraram com maiores níveis no período hidrológico de seca.

Tabela 24 - Variação Pontual para os metais nos STS

	MINDU			QUARENTA			TARUMÃ		
	MP1	MP2	MP3	QP1	QP2	QP3	TP1	TP2	TP3
Sb	SECA	-	SECA	-	SECA	CHEIA	-	-	SECA
Cd	SECA	MS=MC	SECA						
Cr	SECA	MS=MC	SECA	CHEIA	SECA	SECA	CHEIA	CHEIA	CHEIA
Pb	SECA	MS=MC	SECA	SECA	SECA	SECA	CHEIA	SECA	SECA
Ba	SECA	MS=MC	CHEIA	SECA	SECA	SECA	SECA	SECA	SECA
Se	CHEIA	-	SECA						

Os elementos Cd, Pb e Ba, unanimemente em todos os pontos dos igarapés, apresentaram níveis elevados no período hidrológico de seca; enquanto que o elemento Se em STS se mostrou com maior nível no período hidrológico de cheia.

O elemento Cr em STS se mostrou presente em ambos os períodos hidrológicos, considerando todos os pontos da Tabela 24; sendo que os pontos do igarapé do Tarumã tiveram maiores níveis no período hidrológico de cheia, como são observados.

Na Tabela 25, considerando as médias ponderadas, observa-se que os maiores níveis dos elementos em STS ocorreram no período hidrológico de seca. Verifica-se apenas que o elemento Se se apresentou com o maior nível no período hidrológico de cheia, nos três igarapés.

Tabela 25 - Teste T combinado para as análises de metais em STS nos igarapés

	MINDU	QUARENTA	TARUMÃ
Sb	SECA	CHEIA	SECA
Cd	SECA	SECA	SECA
Cr	SECA	SECA	CHEIA
Pb	SECA	SECA	SECA
Ba	MS=MC	SECA	SECA
Se	CHEIA	CHEIA	CHEIA

MS=MC – as médias dos períodos hidrológicos se equivalem

Nota-se que o elemento Sb também esteve presente nos três igarapés; mas é, no igarapé do Mindu, que esse elemento se mostrou em ambos os períodos hidrológicos.

Na Tabela 26, observa-se que é, no período hidrológico de cheia, que se apresentaram os maiores níveis dos elementos potencialmente tóxicos.

Tabela 26 - Teste T combinado para as análises de metais em sedimentos nos igarapés

	MINDU			QUARENTA			TARUMÃ		
	MP1	MP2	MP3	QP1	QP2	QP3	TP1	TP2	TP3
Sb	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cd	CHEIA	MS=MC	MS=MC	MS=MC	MS=MC	CHEIA	MS=MC	SECA	CHEIA
Cr	CHEIA	CHEIA	SECA	CHEIA	SECA	MS=MC	CHEIA	MS=MC	SECA
Pb	CHEIA	MS=MC	CHEIA	MS=MC	MS=MC	MS=MC	MS=MC	SECA	SECA
Ba	MS=MC	MS=MC	SECA	CHEIA	SECA	CHEIA	SECA	CHEIA	SECA
Se	CHEIA	MS=MC	SECA	MS=MC	CHEIA	CHEIA	CHEIA	SECA	CHEIA

MS=MC – as médias dos períodos hidrológicos se equivalem

O elemento Cd em sedimentos esteve presente em ambos os períodos hidrológicos, nos pontos dos igarapés do Mindu, Quarenta e Tarumã, com níveis elevados, estando acima da guia PEL/NOAA (nível de maior impacto ambiental).

O metal Pb também se mostrou em ambos os períodos hidrológicos, nos três igarapés, mas seu nível foi abaixo da guia TEL/NOAA (nível de menor impacto ambiental).

Nota-se, na Tabela 27, que os níveis dos elementos potencialmente tóxicos (Cd, Cr e Pb) nos igarapés do Quarenta e Tarumã estão presentes nos dois períodos hidrológicos nos sedimentos de fundo, mantendo-se persistente nesses locais. Enquanto isso, os elementos Ba e Se apresentaram os níveis mais elevados no período hidrológico de cheia: os pontos do igarapé do Quarenta tiveram as maiores concentrações de Ba e Se, em sedimentos. É, no ponto QP3, que se observa a concentração de Ba em sedimentos mais elevada entre todos os pontos -3083 mg kg⁻¹, conforme a Tabela dos metais em sedimentos (Tabela 14).

Tabela 27 - Teste T Combinado para as análises de metais em sedimentos

	MINDU	QUARENTA	TARUMÃ
Sb	-	-	-
Cd	MS=MC	MS=MC	MS=MC
Cr	SECA	MS=MC	MS=MC
Pb	MS=MC	MS=MC	MS=MC
Ba	SECA	CHEIA	CHEIA
Se	MS=MC	CHEIA	CHEIA

MS=MC – as médias dos períodos hidrológicos se equivalem

Isso mostra que esses metais são persistentes nesse compartimento em todos os pontos, sendo o elemento Cd de maior relevância, pois está muito acima da guia PEL/NOAA.

5.1.8 Inferência na Diferença de Médias de Duas Distribuições Normais com Variâncias Desconhecidas (Teste T combinado) para o ponto TP3 (Tarumã-Açu) e APAs

O ponto TP3 (Praia Dourada) é o ponto com características visuais mais próximas aos pontos APAS do Campus da UFAM. Por isso, houve a necessidade de testá-lo, de fato, para conhecer até que nível essas características podem ser similares ou não.

Aplicou-se o teste T combinado entre o ponto TP3 com os 4 pontos APAs. Primeiramente, o teste T foi aplicado às análises físico-químicas realizadas em amostras coletadas no período de cheia.

No teste T, a hipótese nula (H_0) é verdadeira quando a estatística de teste for menor que o valor crítico Tabelado na Tabela de T-studente, com o nível de significância de 0,05, numa distribuição bicaudal. A proposição para a hipótese nula são as médias das variáveis do ponto TP3 e os pontos APAS sejam equivalentes ($\mu_{TP3} = \mu_{APA}$).

Por outro lado, a hipótese alternativa (H_1) é verdadeira quando a estatística de teste for maior do que o valor crítico Tabelado, com nível de significância de 0,05 e distribuição normal

bicaudal, rejeitando-se a hipótese nula (H_0): nesse caso, as médias são diferentes ($\mu_{TP3} \neq \mu_{APA}$).

As variáveis TURB, TEMP e DQO do ponto TP3 apresentaram maiores níveis diante das mesmas variáveis dos pontos APAs. Isso indica a presença de muita matéria orgânica oriunda da vegetação nativa e da presença antrópica que, apesar de ainda ser pouca, mas já contribuiu para alterar as características ambientais. Quando comparado com os pontos APA 1 e APA 3, sobressaiu-se com o alto nível de OD. Os pontos APA 1 e APA 3 podem sofrer alguma influência externa, pois o primeiro ponto se localiza próximo à ETE sul; enquanto que o segundo, está próximo ao Conjunto Nova República, como são observados na Tabela 28.

Tabela 28 – Variações entre os pontos TP3 e APAs

	TP3 vs APA 1	TP3 vs APA 2	TP3 vs APA 3	TP3 vs APA 4
pH	-	APA 2	TP3	-
TURB	TP3	TP3	TP3	TP3
COND	APA 1	-	APA 3	TP3
TEMP	TP3	TP3	TP3	TP3
OD	TP3	APA 2	TP3	APA 4
DBO5	APA 1	APA 2	APA 3	APA 4
DQO	TP3	TP3	TP3	TP3
STS	TP3	APA 2	APA 3	APA 4

Quanto ao DBO_5 , todos os pontos APAs mostraram-se com os maiores níveis, provando que o consumo de oxigênio dissolvido é baixo em todos os pontos. Isso acontece porque a presença de microrganismos e metais, em ambientes preservados, é muito baixa, levando a pouco consumo de oxigênio dissolvido. A variável COND (condutividade elétrica) mostrou-se muito baixa nos pontos TP3 e APAs, apesar dos pontos APAs apresentarem mais elevados que o ponto TP3.

Quanto aos metais em água, os pontos APA 1, APA 2, APA 4 e TP3 não apresentaram resultados quantitativos, pois seus valores ficaram abaixo do limite de quantificação. Apenas o ponto APA 3 se mostrou com maior nível do elemento Pb ($0,0005 \pm 0,0001 \text{ mg L}^{-1}$) em relação ao ponto TP3; contudo, ficou abaixo do limite permitido pela Resolução 357/2005 – CONAMA ($0,05 \text{ mg L}^{-1}$).

Quando se confrontaram os resultados dos STS dos APAs com TP3, verificou-se que os pontos APA 2 e APA 4 se mostraram com nível de Cd ($0,04$ e $1,85 \text{ mg kg}^{-1}$) maior que o ponto TP3. O ponto APA 2 se mostra com nível baixo se comparado ao guia TEL/NOAA ($0,596 \text{ mg kg}^{-1}$), nível de menor impacto. Porém, o ponto APA 4 já apresenta um nível acima da guia

TEL/NOAA, em que há a necessidade de uma atenção maior para esse local. O ponto APA 3 mostrou-se com nível do elemento Se em STS maior que o ponto TP3, pois não foi detectado esse elemento para o período de cheia, nesse ponto. Os resultados encontrados pelos teste T estão dispostos na Tabela 29.

Tabela 29 Variação Pontual entre os pontos TP3 e APAs para os metais em STS

	TP3 vs. APA 1	TP3 vs. APA 2	TP3 vs. APA 3	TP3 vs. APA 4
Sb	-	-	-	-
Cd	-	APA 2	-	APA 4
Cr	TP3	TP3	TP3	TP3
Pb	TP3	TP3	TP3	-
Ba	TP3	TP3	TP3	-
Se	-	-	APA 3	-

Observa-se que as presenças dos metais tóxicos nos STS como Ba, Cd, Cr e Pb, no ponto TP3, indicam que o local está sofrendo grande ação antrópica, embora se mostre com características de ambientes preservados, devido à vegetação e à presença de animais silvestres que lá se encontram. O ponto TP3 apresentou a concentração de Cr ($174,6 \text{ mg kg}^{-1}$) em STS acima da guia PEL/NOAA (90 mg kg^{-1}). Quando o metal Cr (VI) é reduzido em ambientes com pH tendendo à alcalinidade, não traz nenhum risco à saúde humana. Porém, o pH nesse ponto do Tarumã ($\text{pH} = 4,86$) é ácido e possui nível alto de oxigênio dissolvido ($8,06 \text{ mg L}^{-1}$), ou seja, a presença de óxidos é muito baixa nos sedimentos de fundo. Quanto aos STS, esse metal pode estar adsorvido nos particulados. Outro metal que apresentou nível elevado, acima da guia TEL/NOAA, foi o elemento Pb em STS no ponto TP3 ($64,9 \text{ mg kg}^{-1}$), podendo indicar a possível contaminação por resíduos plásticos, eletrônicos, alguns tipos de papéis ou tintas.

O teste T foi realizado nos resultados das análises de metais em sedimentos e, mais um vez, confrontaram-se os pontos APAs e TP3.

O ponto TP3 destacou-se sobre os pontos APAS nos sedimentos, pois apresentou o metal Cr com baixa concentração ($3,75 \text{ mg kg}^{-1}$), estando abaixo da guia TEL/NOAA, conforme se observa na Tabela 30.

Tabela 30 - Variação Pontual entre os pontos TP3 e APAs para os Metais em Sedimentos

	TP3 vs APA 1	TP3 vs APA 2	TP3 vs APA 3	TP3 vs APA 4
Sb	--	-	-	-
Cd	-	-	-	-
Cr	TP3	-	TP3	-
Pb	-	-	-	-
Ba	-	-	-	-
Se	-	-	-	-

Agora é possível dizer que o ponto TP3, em nenhum momento, se assemelha aos pontos APAs, pois há muitos contaminantes tóxicos como Ba, Cd, Cr e Pb presentes nesse ambiente, principalmente nos STS.

A presença dos metais tóxicos nos STS é uma característica observada, nesse trabalho, nos pontos do Tarumã, em ambos os períodos hidrológicos.

5.1.9 Matriz de Correlação e Análises de Componentes Principais do Período de Seca

Todos os dados físico-químicos, metais (Cd, Cr e Pb) em água, STS e sedimentos do período hidrológico de seca foram reunidos para formar uma matriz de dados do período de seca. Esses dados, primeiramente, sofreram transformação logarítmica, pois o período hidrológico de seca apresentou altíssimos níveis e outras baixíssimos em algumas variáveis. Para geração dos gráficos das PCs, essa mesma matriz foi autoescalada, ou seja, os dados foram centrando nas médias.

Calculou-se a matriz de correlação de Pearson para identificar e caracterizar as similaridades nas PCs, como se observa na Tabela 31,

Em seguida, foram plotados os gráficos de escores e pesos (Figura 17) para as análises de componentes principais.

Para não gerar ambiguidade no entendimento da representação dos metais, em água será representado apenas com o símbolo do elemento químico, em STS e sedimentos, foram atribuídos, no final de cada elemento químico, as letras X e Y, identificando o seguinte:

- X para metais em STS: Metal_X;
- Y para metais em sedimentos: Metal_Y.

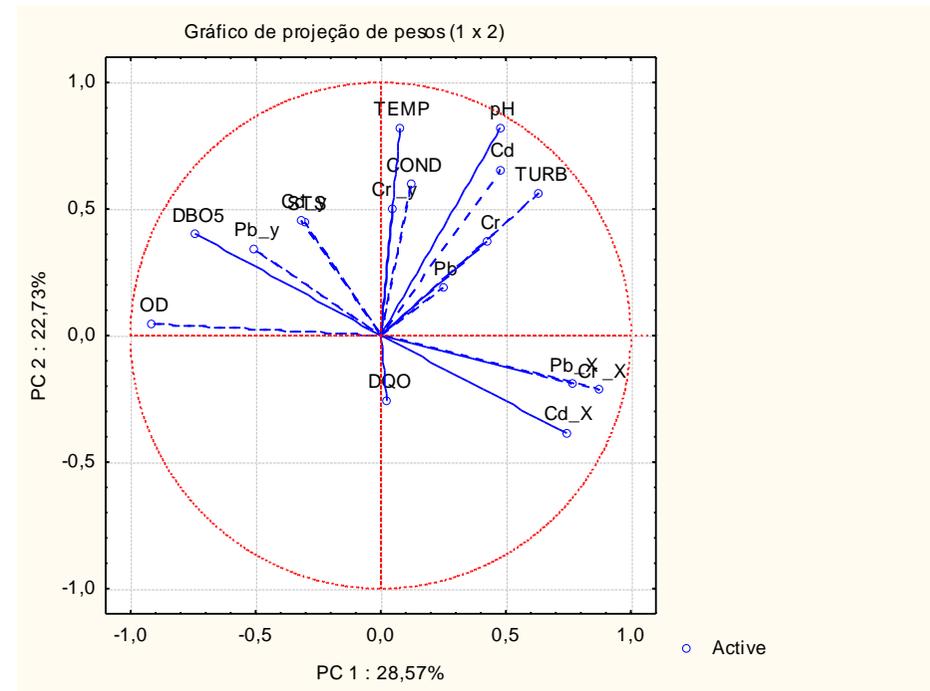
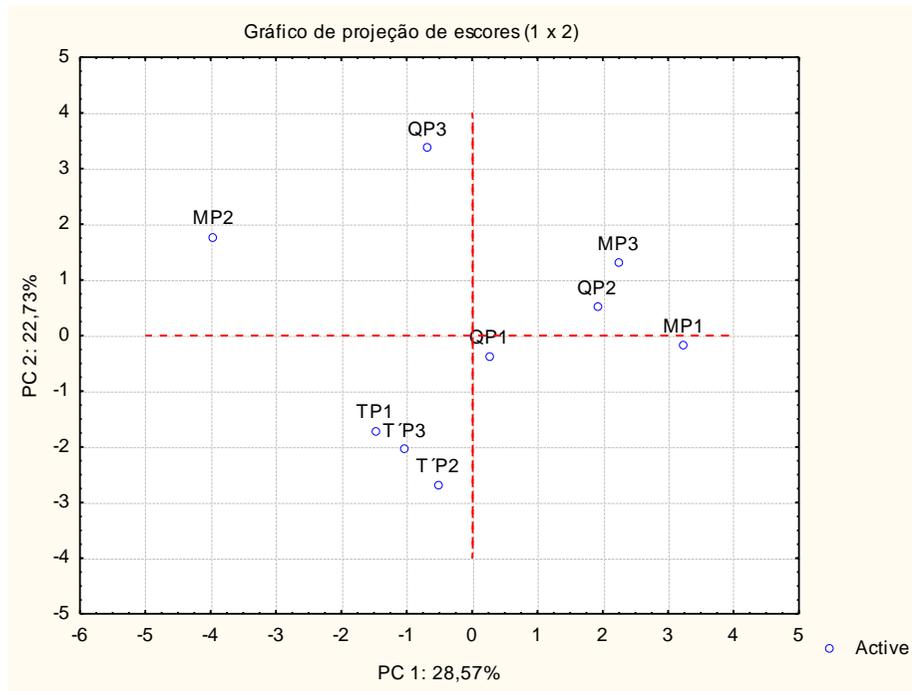
Segundo se observam, na matriz de correlação do período hidrológico de seca (Tabela 31), o pH correlacionou-se positivamente com a turbidez (TURB), a condutividade elétrica

(COND) e o metal Cd em água. Essas variáveis se mostraram com linearidades dependentes entre si ou proporções equivalentes. A variável turbidez (TURB), assim como pH, apresentou correlações positivas com a COND e Cd em água. Essas características estão presentes nos pontos QP1, QP2 e MP3, como se verificam nos gráficos de escores e pesos (Figura 17). Nos gráficos de escores pesos, nas PC 1, verifica-se que os pontos MP1, QP1 e QP2 apresentaram altos níveis de Cd, Cr e Pb (Cd_X, Cr_X e Pb_X) nos STS e DQO. Esses elementos se mostram com altíssimas correlações entre si, como se pode observar na matriz de correlação do período hidrológico de seca. Os pontos QP1 e MP1 também apresentaram as mesmas características físico-químicas como pH e TURB, como são observados nas PC 1 dos gráficos de escores e pesos do período de seca, na Figura 17. O ponto MP3 apresentou altos níveis de metais Cd, Cr e Pb na água, estando acima do limite permitido pela Resolução 357/2005 – CONAMA. Logo, os pontos MP1, MP3, QP1 e QP2 formaram o primeiro grupo.

O segundo grupo formado são pelos os pontos MP2 e QP3 – conforme se observam na PC 2, onde possuem os maiores níveis de Cd, Cr e Pb (Cd_Y, Cr_Y e Pb_Y) em sedimentos, conforme se observam nos gráficos de escores e pesos. Outra característica importante é a físico-química, pois apresentam os maiores níveis de OD e DBO₅ do período hidrológico de seca. Essas variáveis possuem altíssima correlação, como se verifica na matriz de correlação, na Tabela 31.

Os pontos TP1, TP3 e TP2 apresentaram, como características físico-químicas, níveis elevados de OD e, em trânsito, a variável DQO e os elementos Cd, Cr e Pb (Cd_X, Cr_X e Pb_X) em STS, como se observam nas PC 2 e PC1 dos gráficos de escores e pesos; identificando, assim, a influência da presença antrópica nesses lugares.

Figura 17 - - Gráficos das Projeções das Componentes Principais do período hidrológico de seca – PC (1 x 2)



5.1.10 Matriz de Correlação e Análises de Componentes Principais do Período de Cheia

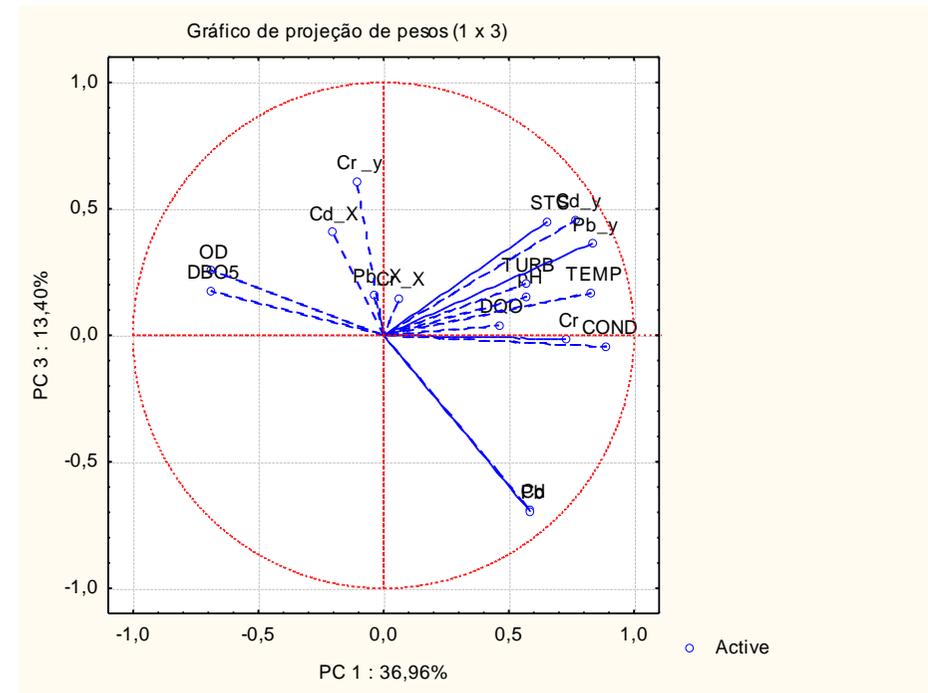
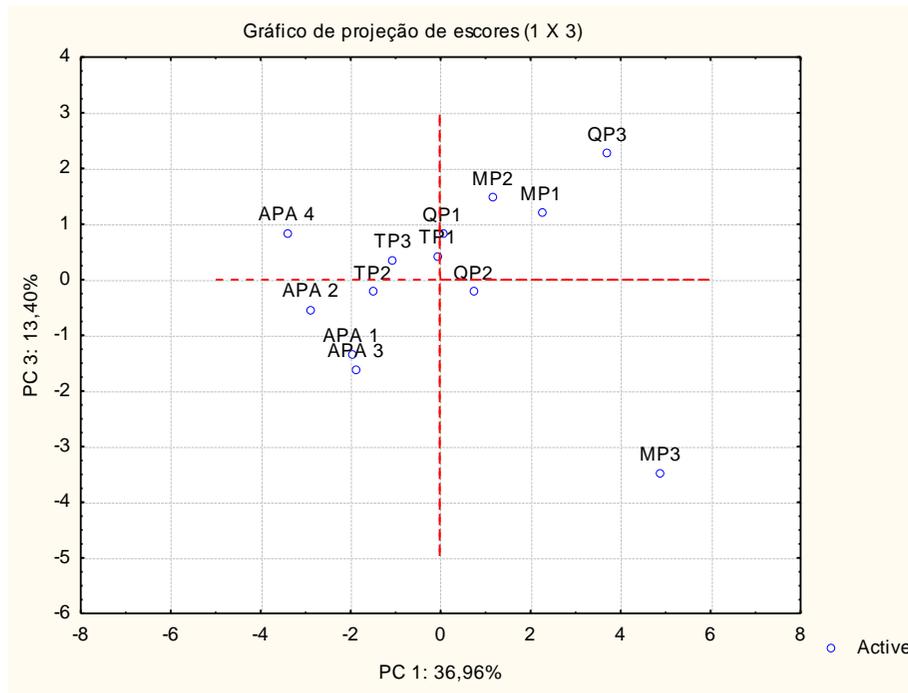
Todos os dados aplicados para as análises quimiométricas foram autoescalados e, conseqüentemente, foram geradas a matriz de correlação de Pearson (Tabela 32) e os gráficos de escores e pesos, numa projeção 1 X 3 (Figura 18).

Ao analisar a matriz de correlação de Pearson, observou-se que a variável pH se correlacionou positivamente com as variáveis TURB (turbidez), COND (condutividade elétrica) e Pb_y (chumbo em sedimentos), ou seja, a proporção com que o pH aumentava a turbidez e a condutividade elétrica também aumentavam. O metal Pb (Pb_Y) sofria deposição no sedimento de fundo nos pontos MP1, MP2, MP3, QP1, QP2 e QP3 (esse com maior nível), com essas características físico-químicas, como se observam na Figura 18, gráficos de escores e pesos (PC 1). Devido à presença de muitas partículas, como as que formam os STS, fez com que a turbidez fosse mais elevada para esses pontos, colaborando também para o aumento da condutividade elétrica. A alta condutividade elétrica, nesses locais, pode ter sido como consequência de altos níveis de STS e as presenças dos metais Cd, Cr e Pb em água, tendo, assim, correlações positivas, como destacadas na matriz de correlação. O ponto MP3 apresentou maiores níveis de Pb e Cd em água, mostrando uma fortíssima correlação positiva (0,99) entre esses metais. Uma outra característica para esses pontos são as altas temperaturas que tiveram correlações positivas com seus respectivos STS, cádmio e chumbo em sedimentos (Cd_y e Pb_y). O elemento Cd em sedimento (Cd_Y) teve correlações positivas com DQO e STS. Com isso, os pontos MP1, MP2, MP3, QP1, QP2 e QP3 formaram o primeiro grupo do período hidrológico de cheia, como se observam no gráfico de escores, na PC 3.

O segundo a ser formado foi pelos pontos TP1, TP2 e TP3, como são verificados na PC 3, no gráfico de escores. Esses pontos tiveram como características a maior presença de metais (Cd, Cr e Pb) em STS, segundo o gráfico de pesos (PC 3). O elemento Pb em STS (Pb_X) apresentou fortíssima correlação com o metal Cr em STS (Cr_X), como são observados na matriz de correlação (Tabela 32).

Os pontos APAs representam o terceiro grupo, como são observados na PC 3, gráfico de escores. Ao verificar o gráfico de pesos (PC 3), identificam-se que esses pontos se destacam com os maiores níveis de OD e DBO₅, onde essas variáveis se apresentam com maiores correlações positivas, segundo a Tabela 32. Essas características físico-químicas identificam esses locais como mais preservados desse trabalho.

Figura 18 -- Gráficos das Projeções das Componentes Principais do período hidrológico de cheia- PC (1 x 3)



5.1.11 Matriz de Correlação e Análises de Componentes Principais das Análises de Nitrogênio e Fósforo e Metais em STS.

As análises de Nitrogênio e Fósforo ocorreram nos dois períodos hidrológicos do estudo, nos Igarapés do Mindu, Quarenta e Tarumã, devido à grande presença de contaminantes nesses igarapés.

Foram dispostos, em uma planilha, os resultados encontrados para nitrogênio e fósforo referente ao período de seca para aplicá-los juntamente com os resultados dos STS, mas observou-se que a matriz de correlação não gerou correlações que envolvessem nitrogênio ou fósforo. Novamente, gerou-se uma nova Tabela para o período de cheia e, então, verificou-se que ocorreram correlações, como se observam na Tabela 33.

A turbidez (TURB) correlacionou-se positivamente com a condutividade elétrica (COND) e nitrogênio (N), como se observa na matriz de correlação (Tabela 33). Essas características físico-química são diretamente proporcionais e estão atribuídas aos pontos MP1, MP e MP3, conforme se verifica nos gráficos de escores e pesos na PC1. O elemento Cd em sedimentos (Cd_Y) também é uma característica desses pontos. O elemento Se (Se_y) em sedimentos correlacionou-se positivamente com o metal Cd (Cd_y) em sedimentos. Essa correlação está presente na PC1 dos gráficos de escores e pesos, em que se relaciona com os pontos igarapé do Mindu.

O ponto QP3 apresentou alto nível do elemento Ba em sedimentos (Ba_y). Nesse ponto é observado que esse metal se correlaciona positivamente com o fósforo (P). Também se destaca, nesse ponto, a presença elevada do nível de Cr (Cr_y) em sedimentos, segundo se verifica nos gráficos de escores e pesos (Figura 19), na PC 1.

Na PC 2, verifica-se que os pontos TP2 e QP1 possuem como característica a presença elevada do metal Ba (Ba_X) em STS.

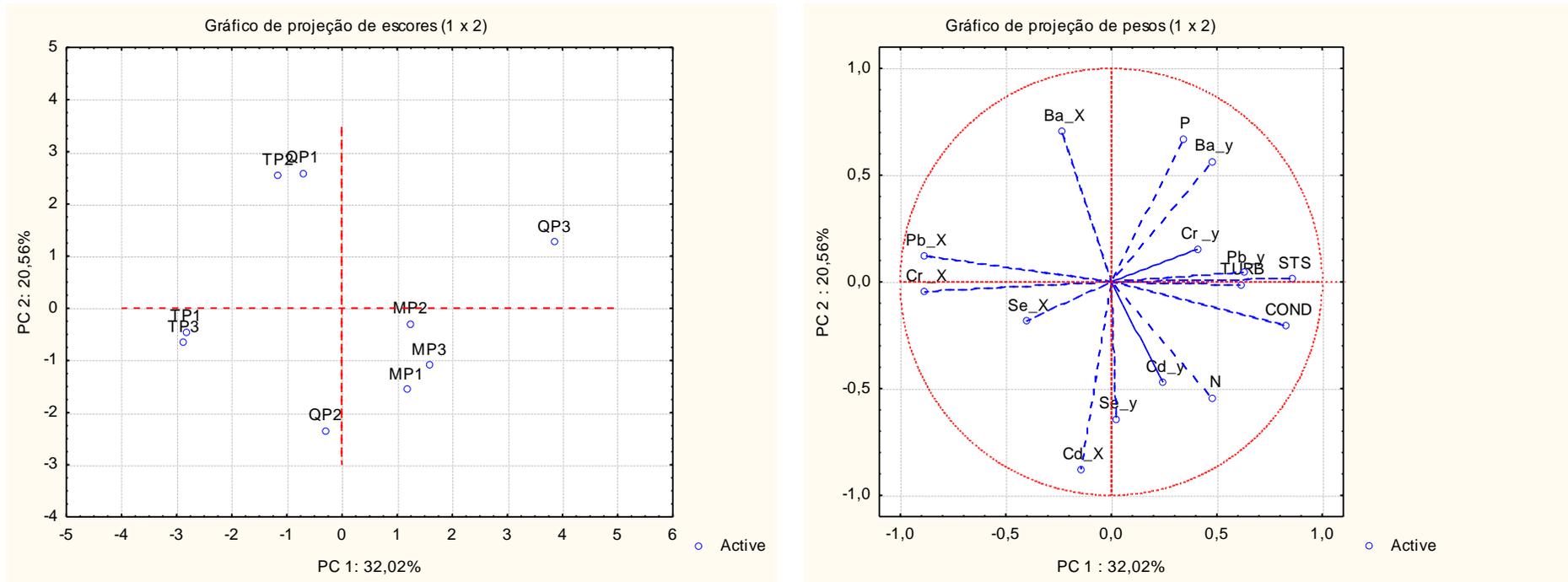
Os pontos TP1 e TP3 caracterizam-se com os maiores níveis dos elementos Cr e Pb (Cr_X e Pb_X) em STS, como se observam na PC 2 (Tabela 33), nos gráficos de escores e pesos. O elemento Se apresenta-se com maior nível no ponto TP1.

Tabela 33 - Matriz de Correlação das Análises de Nitrogênio e Fósforo com os Metais nos STS do Período de Cheia

	TURB	COND	STS	N	P	Cd_X	Cr_X	Pb_X	Ba_X	Se_X	Cd_y	Cr_y	Pb_y	Ba_y	Se_y
TURB	1,00	0,69	0,39	0,72	-0,07	-0,08	-0,49	-0,27	0,05	-0,03	-0,11	0,18	0,34	0,33	-0,26
COND		1,00	0,69	0,60	0,12	-0,10	-0,70	-0,71	-0,42	-0,11	0,22	0,24	0,28	0,17	-0,05
STS			1,00	0,38	0,14	-0,18	-0,93	-0,79	-0,20	-0,75	0,10	0,22	0,24	0,15	-0,16
N				1,00	-0,40	0,41	-0,36	-0,26	-0,22	-0,12	0,26	-0,05	0,20	-0,12	0,07
P					1,00	-0,68	-0,10	-0,40	0,24	0,02	0,11	0,37	0,47	0,76	-0,05
Cd_X						1,00	0,14	0,01	-0,58	0,13	0,24	-0,32	0,10	-0,38	0,56
Cr_X							1,00	0,75	0,15	0,62	-0,04	-0,32	-0,40	-0,25	0,21
Pb_X								1,00	0,54	0,40	-0,28	-0,24	-0,56	-0,43	-0,24
Ba_X									1,00	-0,04	-0,16	0,31	-0,04	0,17	-0,48
Se_X										1,00	0,28	0,21	0,05	-0,03	0,37
Cd_y											1,00	0,62	0,34	-0,18	0,74
Cr_y												1,00	0,50	0,22	0,33
Pb_y													1,00	0,76	0,36
Ba_y														1,00	-0,11
Se_y															1,00

Os pontos do igarapé do Mindu e QP3 tem como características gerais maiores níveis de STS e turbidez (TURB), como se observa na PC1 do gráfico de pesos; em contra partida, os pontos do igarapé do Tarumã possuem menores níveis.

Figura 19 - Gráficos das Projeções das Componentes Principais dos metais nos STS – PC (1 x 2)



5.1.12 ANÁLISES DE CLUSTER

❖ Período hidrológico de seca

Para facilitar o entendimento das ações tomadas quimiometricamente sobre os dados, aplicou-se a ferramenta de análises de Agrupamentos por Métodos Hierárquicos (HCA), de maneira a reduzir o dimensionamento dos dados e encontrar as similaridades entre eles. Os critérios utilizados foram:

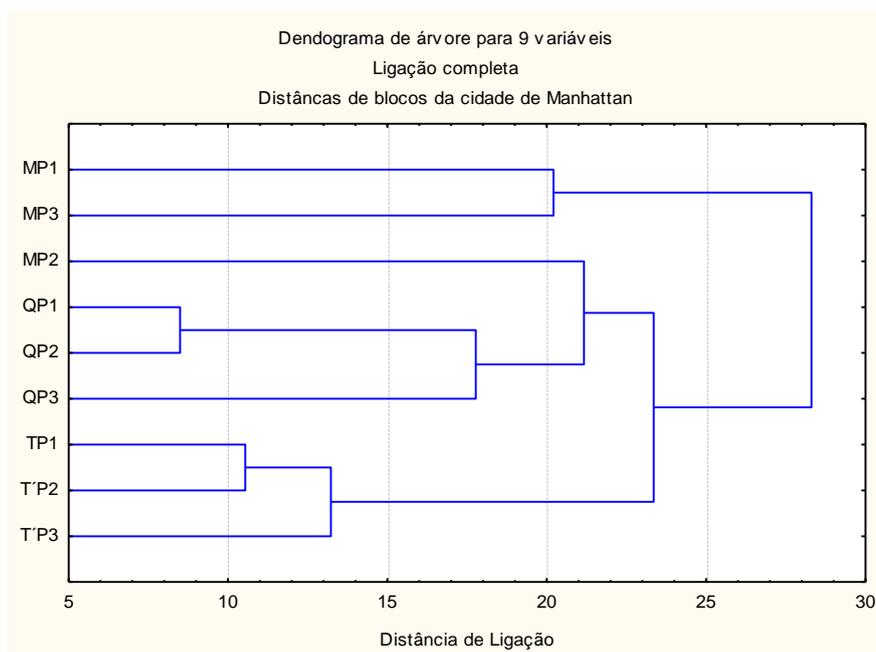
1. O cálculo de distância entre os pontos aplicados foi MANHATTAN;
2. O método de agrupamento aplicado foi o Método da Média Ponderada que é baseada na soma das distâncias entre os pontos multiplicados pelos seus respectivos pesos.

Para o período de seca, foi construído o dendrograma, conforme a Figura 20, para descrever as similaridades existentes entre os pontos e os grupos formados.

O primeiro grupo teve os pontos QP1 (Comunidade da Sharp) e QP2 (Ponte Manaus 2000) com a menor distância de ligação entre os pontos. Isso indica que esses pontos apresentaram características ambientais muito próximas, no período de seca. Essas características são altos níveis de pH, condutividade elétrica e temperatura; quanto aos elementos potencialmente tóxicos, destacam-se com os maiores níveis de Cd, Cr e Pb em STS. Os pontos QP1 e QP2 são pontos que podem receber contaminantes não somente do esgoto doméstico mas também de efluentes industriais, pois há muitas indústrias próximas a esses locais.

O segundo grupo apresentou os pontos TP1 (Ponte do Tarumã) e TP2 (Cachoeira das Almas) com a segunda maior similaridade entre os pontos. Esses locais mostraram os maiores níveis de oxigênio dissolvido, menor nível de pH e condutividade elétrica; em contra partida, também apresentaram altos níveis de Cd, Cr e Pb em STS.

Figura 20 - Dendrograma do Período Hidrológico de Seca



Esses pontos confirmaram suas aproximações, através de suas características físico-químicas e metais em água, STS e sedimentos, ocorridas nos gráficos de pesos e escores das PC 1 X PC 2 do período hidrológico de seca, na Figura 17.

❖ Período Hidrológico de cheia

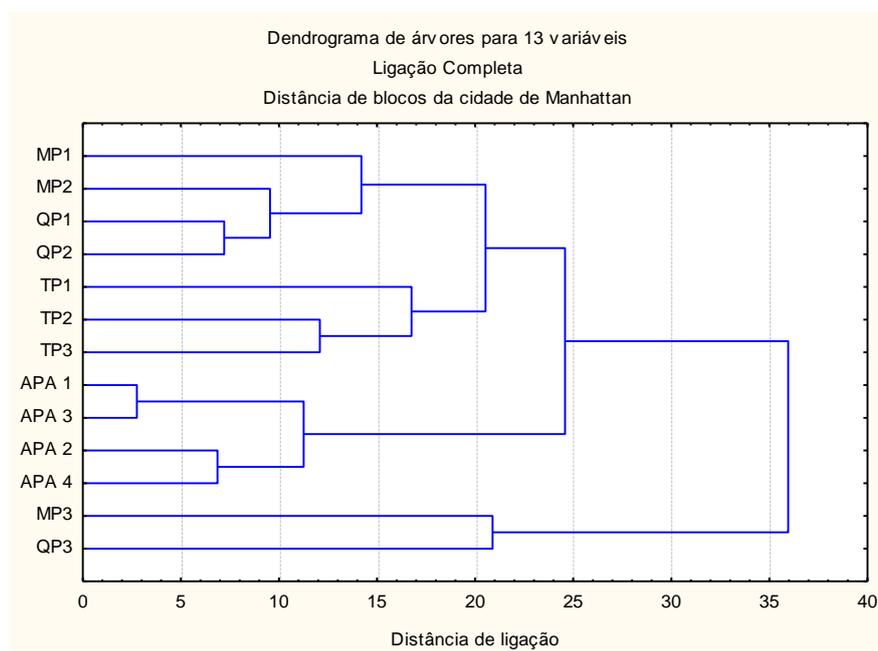
No período hidrológico de cheia, observou-se que alguns pontos do estudo tiveram maiores similaridades por apresentarem características físico-químicas, metais em STS e sedimentos muito peculiares. Na Figura 21, foi construído o dendrograma referente a todos os pontos desse estudo, como é o caso dos pontos APAs que foram inclusos. O que se notou é que os pontos APA 1 e APA 3 tiveram a maior similaridade, pois a distância de ligação entre eles foi menor. Em seguida, Os pontos APA 2 e APA 4 tiveram a segunda menor distância de ligação. Logo, os pontos APAs apresentaram similaridades em as suas características ambientais, como as maiores concentrações de oxigênio dissolvido e baixo consumo de demanda bioquímica de oxigênio.

Os pontos QP1 e QP2 também tiveram suas similaridades, pois apresentaram maiores níveis de STS, pH, condutividade elétrica (COND) e metais (Cd e Pb) em sedimentos, formando o terceiro grupo com maiores similares e distâncias de ligações entre si.

Os pontos TP2 e TP3 tiveram a quarta maior distância de ligação entre si, pois se assemelharam devido aos níveis altos dos metais Cr e Pb em STS (Cr_x e Pb_x), mostrando-se acima da guia PEL/NOAA, nível de maior impacto ambiental.

A quinta maior distância de ligação mostra os pontos MP3 e QP3 com suas similaridades físico-químicas, como altos níveis de pH, turbidez, condutividade elétrica, temperatura e STS; quanto ao metais tóxicos, destacam-se os elementos Cd e Pb em água. O ponto MP3 apesentou maiores níveis desses metais em água, estando acima dos limites permitidos pela Resolução 357/2005- CONAMA.

Figura 21 - Dendrograma do Período Hidrológico o de Cheia



O dendrograma do período hidrológico de cheia confirmou com os resultados obtidos pelas análises de componente principal (PC1 X PC 3). Ou seja, os grupos formados pelos pontos foram:

- MP1, MP2, MP3, QP1, QP2 e QP3 (primeiro grupo nas PCs de escores);
- TP3, TP2 e TP1 (segundo grupo nas PCs de escores);
- APA1, APA3, APA2 e APA4 (terceiro grupo nas PCs de escores);

5.1.13 Coeficiente de Variação

As dispersões ocorridas no período hidrológico de seca para as análises de metais em água são mostradas na Tabela 34. Segundo PIMENTEL-GOMES (1985), os coeficientes de variação que se apresentam com valores entre 20 a 30% compreendem dispersões altas. Enquanto que os coeficientes que se mostrarem acima de 30% podem ser considerados de altíssimas variações.

Observa-se que todas as médias das concentrações dos elementos, nos três igarapés contaminados, tiveram os coeficientes de variação muito elevados, apresentando-se com altíssimas dispersões dos dados nos igarapés do estudo. Essas dispersões ocorrem porque existem locais com maiores atividades antrópicas em relação a outros pontos. A influência hidrológica sobre o volume das águas também atua, juntamente com a ação antrópica, levando a uma razão entre o desvio padrão e a média aritmética de cada concentração do metal medido mais elevada – isso pode caracterizar os ambientes que sofrem pela ação antrópica pontualmente.

No período de seca, os igarapés do Quarenta e Tarumã apresentaram níveis em água de Pb e Ba, respectivamente, mais uniformes entre seus pontos, como se observam na Tabela 34. Os pontos do igarapé do Mindu tiveram altas dispersões, pois se verificou que o ponto MP3 se mostrou com maiores níveis de metais Cd, Cr e Pb em água, em relação aos pontos MP1 e MP2, elevando, assim, as razões entre os desvios padrões e as médias aritméticas das concentrações medidas, nos três pontos em cada igarapé.

Tabela 34 - Dispersão dos Níveis dos Metais em Água do Período Hidrológico de Seca

METAIS (mg L ⁻¹)	MINDU		QUARENTA		TARUMÃ	
	MÉDIA	CV	MÉDIA	CV	MÉDIA	CV
Ba	0,02	300	17,6	173	0,02	29,112
Cd	0,02	172	-	-	-	-
Cr	0,20	173	0,002	107	-	-
Pb	1,06	173	0,004	22	0,009	120,285
Sb	-	-	-	173	-	-
Se	-	-	-	173	0,001	86,603

No igarapé do Quarenta, o ponto QP1 se destacou com maior nível do elemento Ba na água, principalmente, no período hidrológico de cheia (56,40 mgL⁻¹). Esse ponto pode ter influência de efluentes industriais, pois se localiza no PIM, além da presença de diferentes

resíduos domésticos, como plásticos e eletroeletrônicos, entre outros. Os demais pontos do igarapé do Quarenta também se mostram com níveis do metal Ba, mas com concentrações menores como QP2 (0,04 mgL⁻¹) e QP3 (0,02 mgL⁻¹), na água. Logo, a razão do desvio padrão pela média aritmética aumenta, entre os três pontos ao longo deste igarapé. Também, pode-se dizer que os igarapés do Quarenta e Tarumã mostraram os elementos Pb e Ba em água com distribuição mais uniforme entre os três pontos.

Na Tabela 35, apesar dos coeficientes de variação serem elevados por causa dos diferentes níveis dos metais pelas ação antrópica e influência hidrológica, é, no igarapé do Mindu, que os elementos Cd, Cr e Pb se mostraram com níveis mais elevados: o ponto MP3 destacou-se em relação aos demais pontos com as presenças desses elementos. Por isso, observa-se uma alta dispersão que pode estar mais concentrada no ponto MP3 cuja água se mostrou com níveis altos desses contaminantes, confirmado pelo alto nível de condutividade elétrica (421,65 µS mL⁻¹), visto na Tabela 8.

Tabela 35- Dispersão dos Níveis dos Metais em Água do Período Hidrológico de Cheia

METAIS (mg L ⁻¹)	MINDU		QUARENTA		TARUMÃ		APA	
	MÉDIA	CV	MÉDIA	CV	MÉDIA	CV	MÉDIA	CV
Ba	0,01	75,0	18,8	173	-	-	-	-
Cd	0,02	171	-	-	-	-	-	-
Cr	0,08	172	0,12	172	-	-	-	-
Pb	0,30	171	0,01	77,7	0,006	55,4	0,004	68,4
Sb	-	-	-	-	-	-	-	-
Se	-	-	-	-	-	-	-	-

Na Tabela 36, apresentam-se as razões entre os desvios padrões e as médias tomadas pelos pontos dos três igarapés, no período de seca para os STS. Observa-se que os coeficientes de variação são altos para todos os elementos dos três igarapés. Segundo PIMENTEL-GOMES (1985), coeficientes de variação acima de 30 % possuem altíssimas dispersões. Mas é, no período hidrológico de seca, que os elementos em STS apresentaram maiores níveis no igarapé do Quarenta. O ponto QP1 destacou-se por apresentar níveis elevados de Ba, Cd e Pb em STS (2442, 47; 3,41; 376,72 mg kg⁻¹); enquanto que o ponto QP3 apresentou os menores níveis do igarapé do Quarenta (469,23; 1,23; 141,77 mg kg⁻¹), respectivamente. Por isso, observa-se na Tabela 36 uma alta dispersão entre os pontos nos três igarapés.

Tabela 36 Dispersão dos níveis dos metais em sólidos totais suspensos do período hidrológico de seca

METAIS (mg Kg ⁻¹)	TAURMÃ		QUARENTA		MINDU	
	MÉDIA	CV	MÉDIA	CV	MÉDIA	CV
Ba	654,637	67,387	1193,184	91,055	42,874	61,785
Cd	2,023	47,685	2,351	46,564	1,749	85,695
Cr	61,721	34,041	120,967	120,681	111,995	83,200
Pb	124,142	70,606	248,533	47,855	141,805	91,629
Sb	16,247	173,205	1,189	173,205	2,154	99,069
Se	2,160	173,205	0,000		0,040	173,205

Na Tabela 37, observa-se que, no igarapé do Tarumã, o elemento Ba em STS no período de cheia se mostrou com desvio padrão médio quase uniforme entre os três pontos. Isso pode indicar que o elemento Ba em STS nos pontos desse estudo, no igarapé do Tarumã, se encontra com concentrações bem próximas entre si, quase uniforme entre os pontos, tendendo a uma distribuição normal com uma concentração média de 40,17 mg kg⁻¹.

Tabela 37- Dispersão dos níveis dos metais em sólidos totais suspensos do período hidrológico de cheia

METAIS (mg Kg ⁻¹)	TAURMÃ		QUARENTA		MINDU		APA	
	MÉDIA	CV	MÉDIA	CV	MÉDIA	CV	MÉDIA	CV
Ba	40,168	12,655	38,478	110,721	26,103	94,491		
Cd	0,084	173,205	0,139	125,981	0,403	98,856	0,47243	194,47987
Cr	156,693	53,412	86,927	69,878	35,782	46,695	6,58616	64,23480
Pb	102,870	73,083	16,300	140,998	14,582	83,603		
Sb			2,535	173,205	0,232	173,205		
Se	13,851	173,205	5,119	62,626	1,855	47,952	0,24698	120,56048

Os metais nos sedimentos apresentaram menores coeficientes de variação em relação aos metais em água e STS, conforme se observa na Tabela 38, demonstrando suas persistências nos sedimentos de fundo, nos três pontos dos igarapés do Mindu, Quarente e Tarumã.

Tabela 38 - Dispersão dos níveis dos metais em sedimentos do período hidrológico de seca

METAIS (mg kg ⁻¹)	MINDU		QUARENTA		TARUMÃ	
	MÉDIA	CV	MÉDIA	CV	MÉDIA	CV
Ba	353	47,2	471	58,2	506	79,1
Cd	34,9	77,9	49,8	10,5	32,8	
Cr	9,11	122	13,9	70,6	6,23	127
Pb	14,1	13,9	17,5	50,9	16,8	16,8
Sb	-	-	-	-	-	-
Se	14,8	23,9	12,6	8,62	12,8	4,71

Os coeficientes de variação dos elementos Cd e Pb nos sedimentos, no período de seca, apontam que brevemente os níveis desses elementos poderão se encontrar respectivamente iguais entre cada igarapé, caracterizando-os com níveis peculiarmente iguais entre os sedimentos.

O elemento Se apresentou uma característica mais definida nos pontos dos igarapés do Quarenta e Tarumã, no período hidrológico de seca, pois os CVs são os mais baixos, estando mais próximos de uma distribuição normal entre os pontos.

Na Tabela 39, verifica-se que, no igarapé do Mindu, o elemento Cd em sedimentos de fundo, no período hidrológico de cheia, apresentou um baixo CV: isso significa que, considerando os três pontos analisados do Mindu, todos eles se mostraram com concentrações que tenderam a uma distribuição normal, ou seja, os três locais analisados tenderam a uma concentração de 51,3 mg kg⁻¹. No igarapé do Tarumã, observa-se que os elementos Pb e Se também apresentaram concentrações que tenderam a uma distribuição normal, abaixo de 10 %, segundo PIMENTEL-GOMES. Já nos igarapés do Mindu e Quarenta, esses elementos apresentaram CV acima de 10%, por causa das contaminações pontual nesses ambientes.

Tabela 39 - Dispersão dos níveis dos metais em sedimentos do período hidrológico de cheia

METAIS (mg kg ⁻¹)	MINDU		QUARENTA		TARUMÃ		APA	
	MÉDIA	CV	MÉDIA	CV	MÉDIA	CV	MÉDIA	CV
Ba	450	69,9	1276	123	443	122	-	-
Cd	51,3	3,49	57,4	25,9	47,9	12,4	-	-
Cr	5,29	82,059	13,1	74,8	5,29	91,3	12,9	66,5
Pb	14,2	19,3	17,8	48,577	16,8	7,49	-	-
Sb	-	-	-	-	-	-	-	-
Se	14,8	19,9	16,1	12,8	14,6	5,59	-	-

A ação pontual antrópica e influência hidrológica são as responsáveis pelos aumentos dos CVs.

O nível de Cd em sedimento pode provar que o desenvolvimento tecnológico, que aplica esse elemento em suas composições, precisa de maior cuidado com o descarte dos resíduos no ambiente.

6. CONCLUSÕES

Os igarapés do Mindu, Quarenta, Tarumã e APAs apresentaram as seguintes características ambientais:

- No igarapé do Mindu, os maiores níveis de elementos tóxicos foram no período hidrológico de seca. Os elementos que se mostraram presentes foram Ba, Cd, Cr e Pb. O ponto MP3 (Ponte Álvaro Maia – São Raimundo) apresentou os maiores níveis de Cd, Cr e Pb em água, em ambos os períodos hidrológicos; sempre mostrando níveis acima da Resolução 357/2005-CONAMA. Nos STS, os elementos Cr e Pb, apresentaram níveis altos no período de seca, estando muito acima da guia PEL/NOAA (nível de maior impacto ambiental). O elemento Cd em STS apresentou nível acima da guia TEL/NOAA (nível de menor impacto ambiental), no período hidrológico de seca. Porém, nos sedimentos, o metal Cd se mostrou com nível acima da guia PEL/NOAA, em ambos os períodos hidrológicos. A fontes de contaminação do elemento Cd pode ser os resíduos plásticos. E quanto ao metal Pb, pode ter, como fonte de contaminação, óleo combustível, plásticos e tintas, principalmente no ponto MP3.
- No igarapé do Quarenta, os maiores níveis de contaminação por elementos potencialmente tóxicos foram no período hidrológico de cheia: a água e os sedimentos foram os compartimentos que mais receberam contaminações por Ba, Cr, Pb e Se. Em contrapartida, os STS tiveram os maiores níveis dos elementos Ba, Cr, Pb e Cd no período hidrológico de seca. Os pontos QP2 e QP3 apresentaram os maiores níveis dos metais Ba e Cd, nos três compartimentos. No geral, os maiores níveis de elementos potencialmente tóxicos foram apresentados no igarapé do Quarenta: os pontos analisados desse igarapé se localizam próximos a locais densamente povoados e próximos às indústrias do PIM, como os pontos QP1 e QP2.
- No igarapé do Tarumã, os maiores níveis de contaminação, por elementos potencialmente tóxicos, estiveram nos STS, no período hidrológico de seca. Os elementos presentes foram Ba, Cd, Cr, Pb e Se. Os pontos TP1 e TP2 se mostraram com os maiores níveis dos metais para esse igarapé, estando acima da guia TEL e PEL/NOAA. O ponto TP3, no período hidrológico de seca, também se mostrou com níveis altos para os metais Cd, Cr e Pb, nos STS e sedimentos, estando acima das guias TEL/NOAA e PEL/NOAA – esses metais também podem ter origem de óleo

combustível, tintas, resíduos eletrônicos ou plásticos. Pode ser possível que o lixão esteja influenciando na presença desses elementos, principalmente no ponto TP1.

- No período de cheia, observou-se que o pH, na maioria dos pontos dos igarapés do Mindu, Quarenta e Tarumã, apresentou nível mais elevado. Com o aumento da drenagem das águas e um ambiente mais alcalino, devido aos sabões e excrementos dos esgotos domésticos, os elementos Ba, Cd, Cr, Pb e Se apresentaram seus níveis mais elevados nos sedimentos de fundo, principalmente nos igarapés do Mindu e Quarenta, chegando a mais de 80 % da presença desses metais nesse compartimento. No Tarumã, a presença desses elementos em sedimentos chegou acima de 60 %, no período de cheia. O metal Ba foi o elemento que mostrou níveis elevados, principalmente nos pontos do igarapé do Quarenta. A presença desse elemento, em maior quantidade no igarapé do Quarenta, pode estar relacionada à grande quantidade de materiais plásticos nas margens dos pontos analisados, principalmente, no ponto QP3 – próximo ao PAC do Educandos, onde apresentou a maior concentração desse metal. Segundo ATSDR, esse metal em grandes concentrações pode se tornar tóxico aos seres humanos.
- Quanto às similaridades entre os locais de estudo, em ambos os períodos hidrológicos, os pontos TP1 e TP2 e QP1 e QP2 apresentaram muitas similaridades físico-químicas. No caso dos pontos QP1 e QP2, esses mostraram com baixo nível de OD e uma grande presença de microrganismos para o consumo desse oxigênio dissolvido, levando um DBO5 mais elevado e maiores níveis de nitrogênio e fósforo; os metais Cd, Cr e Pb estiveram presentes nos STS em ambos períodos hidrológicos. Os pontos TP1 e TP2 apresentaram os parâmetros oxigênio dissolvido, temperatura e condutividade elétrica similares. Quanto aos metais Cd, Cr e Pb, estiveram presentes em ambos os períodos hidrológicos nos STS, com concentrações similares.
- Quanto aos níveis de contaminação por elementos tóxicos entre os três compartimentos, os maiores níveis apresentados foram Cr e Pb em STS e Cd, Ba e Se em sedimentos de fundo em todos os pontos dos três igarapés de Manaus, considerando ambos os períodos hidrológicos.
- Quanto aos APAs (Campus da UFAM), tiveram suas características de ambientes preservadas, como OD e DBO5 mais elevados, pH mais ácidos e menores níveis de turbidez. Apenas o ponto APA 4 apresentou o maior nível de cádmio nos STS (1,85 mg kg⁻¹): esse nível está abaixo da guia TEL/NOAA. As similaridades entre esses pontos ficaram: APA1/AP3 e APA 2/APA4.

- Quanto às disposições dos metais em água, STS e sedimentos, em ambos os períodos hidrológicos, foram:
 - MP1 – Cr e Pb;
 - MP2 – Cd, Cr e Pb;
 - MP3 - Cr e Pb;
 - QP1 – Ba, Cd, Cr, Pb;
 - QP2 – Ba, Cr e Pb;
 - QP3 – Ba, Cr e Pb;
 - TP1– Cr e Pb;
 - TP2 – Cr e Pb;
 - TP3 – Cr e Pb.

Todos esses metais se apresentaram com níveis altos em algum dos ambientes estudados, ficando acima dos limites da Resolução 357/2005 – CONAMA ou TEL/PEL – NOAA. Todos esses elementos podem estar relacionados à composição de muitos dispositivos tecnológicos (eletroeletrônicos), derivados de petróleo e resíduos domésticos, entre outros, que podem de alguma forma serem lançados nos ambientes aquáticos.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AMORIM, DIRANNEIDE GOMES, PAULO ROBERTO SARAIVA CAVALCANTE, LEONARDO SILVA SOARES, E PATRÍCIA ELEN COSTA AMORIM. Enquadramento e avaliação do índice de qualidade da água dos igarapés Rabo de Porco e Precuá, localizados na área da Refinaria Premium I, município de Bacabeira (MA). 03 de junho de 2016, p. 252.
- ANDERSON, J. M.; INGRAM, J. S. I. – Tropical soil biology and fertility. A handbook of methods. Second Edition. CAB International, 1993. 221p.
- AHMED EL NEM, G., EL-SAID, S. R., RAGAB, S., AZZA, K., & EL-SIKAILY, A. Chemosphere. The distribution, contamination and risk assessment of heavy metals in sediment and shellfish from the Red Sea coast, Egypt, Safaga city, 12 setembro 2016.
- AGUIAR, J. d., AGUIAR, V. d., SPÓSTIO, R. D., BRTO, M. F., SENA, H. C., NOVAIS, F., . . . MIKI, M. K. (1999). *Norma técnica interna SABESP NTS 013 - sólidos*. São Paulo.
- BUCHMAN, M. F. NOAA Screening Quick Reference Tables, NOAA OR&R Report 08-1, Seattle WA, Office of Response and Restoration Division, National Oceanic and Atmospheric Division, 34 p., 2008.
- CAETANO, M.; DE OLIVEIRA, T. C. S. Avaliação da qualidade da água em corpos hídricos na floresta do campus da ufam, 2015. Manaus-AM, p. 1-2.
- CAJUSTE, L. J., CARRILLO, G. R., COTA, G. E., & LAIRD, R. J... The distribution of metals from wastewater in the Mexican Valley of Mezquital. Water, Air, and Soil Pollution, Cidade del Mexico, 1991.
- CHAGAS, S. Relação entre concentração de sts e turbidez da água medida com sensor de retroespalhamento óptico. Cruz Das Almas - BA. 2015.
- CHAVES, E. V., & SANTANA, G. P. DISTRIBUIÇÃO DE METAIS PESADOS EM SOLOS DO ATERRO SANITÁRIO E DO POLO INDUSTRIAL DE MANAUS. Manaus/AM, novembro de 2017, p. 44.
- COMISSÃO EUROPÉIA. EC.COMISSÃO EUROPÉIA, 14 set. 2017. Disponível em: <<https://ec.europa.eu>>.
- COSTA, E. B. D. S.; DA SILVA, C. L.; DA SILVA, L. CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DE BACIAS HIDROGRÁFICAS NA REGIÃO DE MANAUS – AM, Manaus-AM, janeiro 2013.
- CUI, B., ZHANG, Q., ZHANG, K., LIU, X., & ZHANG, H.. Analyzing trophic transfer of heavy metals for food webs in the newly-formed wetlands of the Yellow River Delta, China. Environmental Pollution, Alberta, Canada, 15 January 2011.

- DA SILVA, M. D. S. R.; MELO, E. G. ; MIRANDA, S. Á. F. Influência Antrópica Sobre Águas De Igarapés Na Cidade De Manaus – Amazonas., Manaus, 18 setembro 2005, p. 41.
- DE ALMEIDA, F.F. “FITOPLÂNCTON DE UM LAGO DE INUNDAÇÃO AMAZÔNICO (LAGO CATALÃO, AMAZONAS - BRASIL).”Manaus-AM, 28 de fevereiro de 2008:p. 60-61.
- DE OLIVEIRA, D. ; SANTANA, P. Influência Do Aterro Municipal De Manaus Sobre As Águas Superficiais Da Circunvizinhança: Um Enfoque Ao Estudo De Metais Pesados, Manaus-AM, 15 julho 2015, p.75-78.
- DE OLIVEIRA, T. C. S. Distribuição De Metais Pesados Em Sedimento Na Região Do Distrito Industrial De Manaus - AM, Manaus, Setembro 2002, p. 1-75.
- DEVLIN, M. J., MASSOUD, M., HAMID, S., AL-ZAIDAN, A., AL-ENEZI, M., AL-GHOFRAN, L., SMITH, A.J.,BARRY, J., STENTIFORD, G.D.,MORRIS,S., da SILVA, E.T., LYONS, B. (11 de outubro de 2015). Changes in the water quality conditions of Kwait's marine waters: long term impacts of nutrient enrichment. p. 4.
- DO VALLE, M. IMPACTO AMBIENTAL: Avaliação Física E Química Dos Solos Da Bacia Do Igarapé Do Quarenta (MANAUS-AM). Manaus, 1998, p; 73-74 .
- DOS SANTOS, K., da SILVA , M. R., MIRANDA , S. F., da CUNHA, H. B., & de OLIVERIA, R. d.. Índice da Qualidade da Água de Igarapés da Bacia do Tarumã-Açu, Manaus- AM, 22 Novembro 2015, p. 1-4.
- ERGIN, M.; EDIGER, V.; EDIGER, D. Organic carbon distribution in the surface sediments of the Sea of Marmara and its control by the inflows from adjacent water masses, Turquia, 1993.
- ESTEVEZ, F. D. A. Fundamentos de Limnologia. In: ESTEVES, F. D. A. Fundamentos de Limnologia. Rio de Janeiro, 1998. p. 36-100.
- EUROPEAN COMISSION. EUROPEAN COMISSION - ENVIRONMENT, 20 jun. 2017. Disponível em: <http://ec.europa.eu/environment/waste/rohs_eee/legis_en.htm>. Acesso em: 08 out. 2017.
- FERREIRA, M. M. C. QUIMIOMETRIA - Conceitos, Métodos e Aplicações. 1. ed. Campinas: UNICAMP, Campinas-SP, v. 1, 2015.
- FILHO, V. F.. Técnicas analíticas nucleares de fluorescência de raios x por dispersão de energia (ed-xrf) e por reflexão total. Depto de Ciências Exatas/ESALQ - Lab. de Instrumentação Nuclear/CENA. Campinas - SP. 1999.
- FREIRE, R. J. S. Determinação de Metais Traços em Sedimentos: Caso da Bahia, Itajaí-Acu, 2001.

- GOMES, P. V. S. Poluição do solo causada pelo uso excessivo de agrotóxicos e fertilizantes – zona rural, Viçosa - MG. 10 Setembro 2009.
- GOMES, F. P. Curso de Estatística Experimental. Piracicaba/SP, 1985, p. 7.
- GUILHERME, L. R. G. Elementos-traço em solos, sedimentos e água. Elementos-traço em solos, sedimentos e água., Ouro Preto, 2002.
- HADLICH, G. M.; SCHEIBE, L. F. Dinâmica físico-química de águas superficiais em região de intensa criação de suínos: exemplo da bacia hidrográfica do Rio Coruja-Bonito, Município De Braço do Norte, SC, Salvador - BA, 2007.
- HANSON, N. W. Standardized Methods of Analysis. Official, Standardized and recommended methods of Analysis, London, 1973. 323 - 327.
- HENRIQUES, C. Monitoramento tenta preservar nascentes de igarapé de Manaus. G1-AMAZONAS, 2013. Disponível em: <<http://g1.globo.com/am/amazonas/noticia/2013/03/monitoramento-tenta-preservar-nascentes-de-igarape-de-manaus.html>>. Acesso em: 25 Novembro 2016.
- HORBE, A. M. ; OLIVEIRA, L. G. D. S. Química de igarapés de água preta do nordeste do Amazonas - Brasil. Química de igarapés de água preta do nordeste do Amazonas - Brasil, Manaus-AM, 01 Setembro 2008.
- HOTELLING, H. Analysis of a Complex of Statistical Variables into Principal Components. In: HOTELLING, H. J. Edu. Psychol, Washington- USA ,1933.
- IEC 62321-3-1/Ed.1- Determination of certain substances in electrotechnical products - Part 3-1: Screening test methods - Screening of electrotechnical products for lead, mercury, cadmium, total chromium and total bromine using X-ray fluorescence spectrom. *DIN*. [Online] 27 de novembro de 2009. [Citado em: 26 de dezembro de 2017.] <https://www.din.de/en/getting-involved/standards-committees/dke/projects/wdc-proj:din21:133254033>.
- JOHANSSON, M. F.; MEADE, R. H. Chemical weathering of fluvial sediments during alluvial storage: the Macupanin Island point bar, Solimões river, New Jersey; Denver, Colorado, 1990.
- KEMERICH, P. d., FLORES, C. B., de BORBA, W. F., GERHARDT, A. E., FLORES, B. A., RODRIGUES, A. C., & GUILHERME, B. (19 de junho de 2014). Indicativo de contaminação ambiental por metais pesados em aterro sanitário. pp. 3744-3754
- KUCK, J. CAU/AM. CONSELHO DE ARQUITETURA E URBANISMO DA AMAZÔNIA, 2013. Disponível em: <http://www.cauam.org.br/wp-content/uploads/2013/07/CARTA_CAU_AM2.pdf>. Acesso em: 23 NOVEMBRO 2016.
- KUCUKSEZGEIN, F., BLAHA, L., DAMODARAN, T., HILSCHEVÁ, K., JHA, S. K., MISHRA, V. K., . . . RAMAKHRISHNAN, B. (2006). *Reviews of Environmental*

- Contamination and Toxicology* LEE, Y. H.; HULTBERG, H.; ANDERSSON, I. Catalytic effect of various metal ions on the. *Water, Air, and Soil Pollution*, Gothenburg, Sweden , 31 December 1984.
- LEMOS, L. S. M. ÁREAS DE RISCO NAS BACIAS HIDROGRÁFICAS URBANIZADAS DE MANAUS. Manaus-AM, 2016, p. 191.
- LOPES, A. P. Estudo de hidrocarbonetos e metais em sedimentos de fundo do rio negro na orla urbana de manaus, Manaus, 2010, p. 77.
- LUCHESE, E. B.; FAVERO, L. O. B.; LENZI, E. Fundamentos da Química do Solo. 1. ed. Rio de Janeiro: Freitas Bastos Editora, v. 1, 2002.
- MAKUNDI, N. A study of heavy metal pollution in lake victoria sediments by energy dispersive x-ray fluorescence. *Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, Dar es Salaam, Tanzania, feb 2007, p. 910 – 911.
- MALDONADO, A. C. D.; WENDLING, B. Manejo De Ecossistemas Aquáticos Contaminados Por Metais Pesados, Uberlândia-MG, 2009, p. 1.
- MARTINELLI, L. A., VICTORIA, R. L., DEMATTE, J. I., RICHEY, J. E., & DEVOL, A. H.. Chemical and mineralogical composition of Amazon River floodplain sediments, Brazil , Seattle, , 25 september 1992, p. 392.
- MEINIKMANN, K.; HUPFER, M.; LEWANDOWSKI ,. Phosphorus in groundwater discharge – a potential source for lake eutrophication. *Phosphorus in groundwater discharge – a potential source for lake eutrophication* , Berlin , 16 February 2015.
- MIRANDA, R. G., PEREIRA, S. P., ALVES, D. P., & Oliveira, G. F. Qualidade dos Recursos Hídricos da Amazônia - Rio Tapajós: avaliação de caso em relação aos elementos químicos e parâmetros físico-químicos. *Qualidade dos Recursos Hídricos da Amazônia - Rio Tapajós: avaliação de caso em relação aos elementos químicos e parâmetros físico-químicos*, Santarém - PA, 06 agosto 2009.
- MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. C. ESTATÍSTICA. In: MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. C. *Estatística Aplicada E Probabilidade Para Engenheiros*. Arizona, USA: LTC, 2015.
- NELSON, P., LUCIVALDO, J. Dados estatísticos – Igarapés Manaus. Equipe Vencer, 2011. Disponível em: <<http://equipevencer.blogspot.com.br/2011/08/dados-estatisticos-igarapes-manaus.html>>. Acesso em: 08 novembro 2016.
- NAKAMOTO, R. D. C. F. Meio Ambiente: recursos naturais e sua finitude. *Meio Ambiente: recursos naturais e sua finitude*, São Paulo/SP, 15 fevereiro 2014.
- NUVOLARI, A., MARTINELLI, A., TELLES, D. D., RIBEIRO, J. T., MIYASHITA, N. J., RODRIGUES, R. B., & DE ARAÚJO, R. Esgoto Sanitário - Coleta, Transporte,

- Tratamento e Reúso Agrícola. In: NUVOLARI, A. Esgoto Sanitário. 2. ed. São Paulo: Blucher, 2011.
- OGAWA, R., OCHI, H., ICHIMARU, N., YAMATO, R., NAKAMURA, H., WATANABE, S., & NAKAO, T.. X-ray fluorescence Analysis of Lead in Thin Plating Using Theoretical intensity of Scattered X-rays - Analysis of RoHS Regulated Elements by Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometer (EDX). X-ray fluorescence Analysis of Lead in Thin Plating Using Theoretical intensity of Scattered X-rays - Analysis of RoHS Regulated Elements by Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometer (EDX), Kyoto, Japan, 2008.
- PASCOALOTO, D. Características ambientais de cinco igarapés de terra-firme em reservas florestais no Estado do Amazonas., Manaus-AM, 07 agosto 2001.
- PIMENTEL-GOMES, FREDERICO. *Curso de Estatística Experimental*. Piracicaba, São Paulo: Nobel, 1985, p. 7.
- PINTO, A. N., HORBE, A. C., da SILVA, M. R., MIRANDA, S. F., PASCOALOTO, D., & SANTOS, H. dl. Efeitos da ação antrópica sobre a hidrogeoquímica do rio Negro na orla de Manaus/AM., Manaus, 01 Janeiro 2008.
- PRAGST, F., STIEGLITZ, K., RUNGE, H., RUNOW, K.-D., QUIG, D., OSBORNE, R., . . . ARIKI, J.. High concentrations of lead and barium in hair of the rural population caused by water pollution in the Thar Jath oilfields in South Sudan, Berlin, 17 December 2016.
- RASTOGI, S., RATHEE, P., SAXENA, T., MEHRA, N., & KUMAR, R.. BOD analysis of industrial effluents: 5 days to 5 min.. Physics, chemistry and materials science., Delhi, India, 2003.
- ROVERE, A. L. N.; VELLOSO, R.; CRESPO, S. Estado do Meio Ambiente. Biblioteca virtual e desarrollo sostenible y salud ambiental, 2002. Disponível em: <<http://www.bvsde.paho.org/bvsacd/cd65/geomanaus/cap4.pdf>>. Acesso em: 25 Novembro 2016.
- SALVADOR, V. L. R. Espectrometria de Fluorescência de Raios X. Shimadzu. São Paulo - SP. 2014.
- SANTANA, G. P.; BARRONCAS, D. S. R. Estudo de metais pesados (Co, Cu, Fe, Cr, Ni, Mn, Pb e Zn) na Bacia do Tarumã-Açu Manaus – (AM). Acta Amazonica, Manaus-AM, v. 37, n. 1, fevereiro 2007, p. 111.
- SEGUNDO, R. F. Impactos do programa prosamim para os ribeirinhos do igarapé do quarenta na cidade de Manaus, Belém, 14 Maio 2014.
- SHUBO, D., GANGA, Y., ZHONGXI, C., Di, W., FUJUN, X., & NENG, J . Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. Characterization of suspended solids in produced water in Daqing oilfield, Beijing, China, 09 september 2008.

- SILVA, M. Resolução N° 357, de 17 de Março de 2005. Ministério do Meio Ambiente, 2005. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>>. Acesso em: 02 Outubro 2016.
- SILVA, S. T. D. Meio Ambiente e Saúde: convergências e desafios em matéria de políticas públicas, Manaus, 2008.
- SKOOG, Douglas A., JAMES, Holler F. e WEST, Donald M. 2014. *Fundamentos de química analítica*. Oregon : Pioneira Thomson Learning, 2006, 2014. p. 307.
- SOFOWOTE, U. M.; MCCARRY, B. E.; MARVIN, C. H. Source Apportionment of PAH in Hamilton Harbour Suspended Sediments: Comparison of Two Factor Analysis Methods. Hamilton Harbour Suspended Sediments: Comparison of Two Factor Analysis Methods., Ontario - Canada, 8 february 2008, p. 6009.
- SONG, Y., JI, J., MAO, C., YANG, Z., YUAN, X., AYOKO, G. A., & FROST, R. L. I. Heavy Metal contamination in suspended solids of Changjiang River — environmental implications, Nanjing, Jiangsu Province, China, 23 february 2010, p. 293.
- SYROVETNIK, K.; MALMSTRÖM, M. E. Accumulation of heavy metals in the Oostriku peat bog, Estonia: determination of binding processes by means of sequential leaching. Environmental Pollution. , Stockholm, Sweden, 2007.
- TARDY, Y. Erosion. Encyclopaedia Universali, 1990.
- TESTE DE SHAPIRO-WILK. PORTAL ACTION, 1997. Disponível em: <<http://www.portalaction.com.br/inferencia/64-teste-de-shapiro-wilk>>. Acesso em: 06 out. 2017.
- TEXEIRA,. RESOLUÇÃO CONAMA N° 454, DE 1° DE NOVEMBRO DE 2012. www.icmbio.gov.br, 2012. Disponível em: <http://icmbio.gov.br/cepsul/images/stories/legislacao/Resolucao/2012/res_conama_454_2012_materialserdragadoemaguasjurisdicionaisbrasileiras.pdf>. Acesso em: 02 Outubro 2016.
- ZHANG, J., XUE, W., ZHANG, M., Li, H., ZHANG, T., Li, L., & Xin, X. Climate impacts of stochastic atmospheric perturbations on the ocean. Climate impacts of stochastic atmospheric perturbations on the ocean, Beijing, 16 Janeiro 2014.
- ZHANG, W., JIN, X., LIU, D., LANG1,3, LANG, C., & SHAN, B. (13 de July de 2016).. Temporal and spatial variation of nitrogen and phosphorus and eutrophication assessment for a typical arid river — Fuyang River in northern China. Temporal and spatial variation of nitrogen and phosphorus and eutrophication assessment for a typical arid river — Fuyang River in northern China, Beijing. China, 13 July 2016.

ZUCARRI, L.; GRANER, C. A. F.; LEOPOLDO, R. Determinação de demanda química de oxigênio (dco) em águas e efluentes por método colorimétrico alternativo., Botucatu-SP, 2005, p. 69-82.

**ANEXO I – EQUAÇÕES DA RETA E COEFICIENTE DE DETERMINAÇÃO DOS
METAIS EM ÁGUA, STS E SEDIMENTOS**

METAIS EM ÁGUA		
ELEMENTO	EQUAÇÃO DA RETA	R ²
Ba	$y = 478782x + 25663$	0,9997
Cd	$y = 150022x + 247,24$	0,9994
Cr	$y = 106490x + 409,19$	0,9994
Pb	$y = 2144,8x - 0,0374$	0,9999
Sb	$y = 2858,3x + 53,818$	0,9994
Se	$y = 2258,2x + 7,0721$	0,9981
METAIS EM STS		
Ba	$y = 509569x + 12908$	0,9996
Cd	$y = 148024x + 625,53$	0,999
Cr	$y = 12073x + 83,921$	0,9993
Pb	$y = 2183,4x + 2,3043$	0,9994
Sb	$y = 2818,2x + 144,4$	0,999
Se	$y = 2410,4x + 22,445$	0,9966
METAIS EM SEDIMENTOS		
Ba	$y = 0,0006x + 0,0076$	0,9981
Cd	$y = 0,0014x + 0,0089$	0,988
Cr	$y = 0,0036x - 0,0023$	0,9991
Pb	$y = 0,0213x + 0,4158$	0,9987
Sb	$y = 0,0005x + 0,027$	0,9937
Se	$y = 0,012x - 0,1175$	0,9972