



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

BRUNO DEL RIO CALVO

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

MANAUS  
2018

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

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

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

**Bruno Del Rio Calvo**

**Orientadora: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Tereza Cristina Souza de Oliveira**

Manaus/AM

2018

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

Romanos 8:31

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

**Bruno Del Rio Calvo**

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

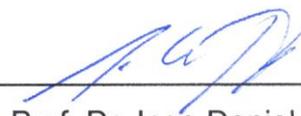
Aprovado, em 31 de agosto de 2018.

COMISSÃO EXAMINADORA



---

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



---

Prof. Dr. Ingo Daniel Wahnfried  
Membro Externo



---

Prof. Dr. Marco Antônio dos Santos Farias  
Membro Ufam

## Ficha Catalográfica

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

C169a Calvo, Bruno Del Rio  
Avaliação da influência antrópica na drenagem do igarapé do Quarenta e orla de Manaus / Bruno Del Rio Calvo. 2018  
111 f.: il. color; 31 cm.

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

1. Bacia do Educandos. 2. Igarapé do Quarenta. 3. Qualidade. 4. Correlações. I. Oliveira, Tereza Cristina Souza de II. Universidade Federal do Amazonas III. Título

## AGRADECIMENTOS

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

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

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

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

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

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

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

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

## RESUMO

O intenso crescimento demográfico de Manaus, impulsionado pela zona franca e das inadequadas políticas ambientais, tem causado a degradação de seus cursos hídricos urbanos, como a bacia do Educandos. A esse contexto foi avaliada a distribuição de diversos contaminantes nessa bacia e seus potenciais impactos a um dos maiores afluentes do rio Amazonas, o rio Negro, na orla de Manaus. Nesse estudo ambiental coletou-se em dois períodos sazonais, de estiagem e chuvoso, em 17 pontos: três em nascentes da bacia do Educandos na área de proteção ambiental do campus da UFAM, oito nos igarapés do Quarenta, Mestre Chico e Cachoeirinha, e seis no rio Negro, considerando montante e jusante da foz da bacia. Baseou-se este estudo em parâmetros físicos e químicos em amostras de água e sólidos suspensos. Determinou-se em águas: pH, C.E., turbidez, temperatura e SST, ânions ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  e  $\text{HCO}_3^-$ ) e metais ( $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Al}^{3+}$ ), sendo estes metais também mensurados nos sólidos suspensos. Empregou-se a cromatografia líquida para a análise dos ânions (exceto  $\text{HCO}_3^-$ ), a quantificação dos cátions foi feita por ICP-OES, a extração dos metais nos sólidos suspensos por micro-ondas e demais parâmetros por métodos clássicos de análise. Estatística multiparamétrica foi utilizada para evidenciar esses efeitos da atividade antrópica e a distribuição dos contaminantes.

A contaminação da bacia alterou quase todos os parâmetros quantificáveis nos igarapés, exceto  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Al}^{3+}$  em sólidos suspensos e a temperatura. A antropização do igarapé do Quarenta não alterou significativamente, para os locais utilizados neste trabalho, os níveis dos contaminantes na água do rio Negro na orla de Manaus. Os igarapés estiveram um pouco mais contaminados no período seco. C.E., pH,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  foram mais elevados nos locais com maior concentração de esgoto doméstico, constatando-se aumento de seus teores nas últimas décadas.  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{V}^+$  nos sólidos suspensos predominaram no setor industrial, com alguns teores acima da legislação nesses locais (NOAA, 1999). Os metais  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{V}^+$  e  $\text{Hg}^{2+}$  analisados em água não foram quantificáveis em ponto algum, adequados à resolução 357 do CONAMA (CONAMA, 2005), com teores inferiores aos verificados em trabalhos anteriores, podendo indicar uma redução nas emissões de metais potencialmente tóxicos.

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

## ABSTRACT

The intense growth population of Manaus city, driven by a regional free zone, and inadequate environmental policies have caused the degradation of its urban watercourses, such as Educandos basin. In this The distribution and correlations of contaminants, impact of anthropic activity on the urban streams, seasonal effects and potential influences of the basin along the Black river (in Manaus shoreline) were evaluated. This environmental work was made in two seasons, dry and wet, in 17 places: three in the Educandos basin springs (in the environmental protection area of the UFAM campus), eight in the Quarenta, Mestre Chico and Cachoeirinha urban streams, and six on Black river, considering amounts and downstream of the mouth basin. This study was based on physical and chemical parameters in samples of water and suspended solids. Were measured in water: pH, CE, turbidity, temperature, and TSS, anions ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  and  $\text{HCO}_3^-$ ) and cations (Ni, Pb, Cr, Cu, Fe, Zn and Al), with these metals also measured in suspended solids. Liquid chromatography was used to anions analysis (except  $\text{HCO}_3^-$ ), the cations quantification was made by ICP-OES, the extraction of the suspended metals by microwave and other parameters by classic methods. Multiparametric statistics (PCA and HCA) was used to evidence the effects of anthropic activity and the distribution of contaminants.

Basin contamination altered almost all quantifiable parameters in the urban streams, except Fe, Zn and Al in suspended solids and temperature. Quarenta brook didn't change significantly, for the places used in this work, the Black river water quality levels in Manaus shoreline. The streams were slightly more contaminated in the dry season. C.E., pH,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  were higher in the places with the highest concentration of domestic sewage, with an increase of their levels in the last decades.  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  and  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{V}^+$  in the suspended solids predominated in the industrial zone, with some levels, in these places, above NOAA's reference table.  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{V}^+$  and Hg in water were not quantifiable at any point, suitable to CONAMA's resolution standards for water quality, with lower levels than those verified in previous works, a possible indicator of potentially toxic metals emission reduction.

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

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Bacia Amazônica brasileira. Fonte: Laboratório de Geoprocessamento-CPRM, 2017.....	18
Figura 2 –Zonas administrativas e bairros de Manaus em 2009. Fonte: Araújo et al, 2014 .....	20
Figura 3 - Médias pluviométricas no município de Manaus entre 1998 e 2016. Fonte: ANA, 2017. Código: 0039005 – CPRM SUREG-MA .....	21
Figura 4- Histórico das cotas do rio Negro em Manaus no período de 1902 a 2017. Fonte: ANA, 2017. Código: 14990000 – Manaus rio Negro .....	22
Figura 5 - Bacias Hidrográficas urbanas de Manaus. Fonte: Laboratório de Potamologia Amazônica (LAPA), 2018. ....	23
Figura 6- Limites da bacia do Educandos. Fonte: Laboratório de Geoprocessamento-CPRM, 2017.....	25
Figura 7- Demografia do Município de Manaus (1910-2016). Fonte: IBGE, 2017....	28
Figura 8- Mapa dos Pontos de coleta. Fonte: Laboratório de Geoprocessamento-CPRM, 2017.....	36
Figura 9- Resultados de Condutividade elétrica para as estações chuvosa e seca..	46
Figura 10-Histórico de valores mínimos e máximos de C.E. em igarapés na bacia do Educandos .....	47
Figura 11-Resultados de pH para as estações chuvosa e seca.....	48
Figura 12- Histórico de valores mínimos e máximos de pH em igarapés na bacia do Educandos .....	48
Figura 13-Resultados de Temperatura para as estações chuvosa e seca.....	49
Figura 14-Histórico de valores mínimos e máximos de temperatura em igarapés na bacia do Educandos.....	50
Figura 15- Resultados de Turbidez para as estações chuvosa e seca .....	50
Figura 16- Histórico de valores mínimos e máximos de turbidez em igarapés na bacia do Educandos.....	51
Figura 17-Resultados de Sólidos Suspensos para as estações chuvosa e seca.....	52
Figura 18-Resultados de Bicarbonato para as estações chuvosa e seca .....	53
Figura 19- Resultados de Sulfato para as estações chuvosa e seca .....	54
Figura 20-Resultados de cloreto para as estações chuvosa e seca .....	55
Figura 21- Resultados de nitrato para as estações chuvosa e seca .....	56

Figura 22-Resultados de fluoreto para as estações chuvosa e seca .....	57
Figura 23-Resultados de nitrito para as estações chuvosa e seca .....	57
Figura 24-Resultados de fosfato para as estações chuvosa e seca .....	58
Figura 25- Resultados de brometo para as estações chuvosa e seca .....	59
Figura 26-Resultados de níquel em águas para as estações chuvosa e seca.....	59
Figura 27- Histórico de valores máximos de níquel em águas em igarapés na bacia do Educandos .....	60
Figura 28-Resultados de níquel em sólidos suspensos para as estações chuvosa e seca	60
Figura 29-Histórico de valores máximos de chumbo em águas em igarapés na bacia do Educandos .....	61
Figura 30-Resultados de chumbo em sólidos suspensos para as estações chuvosa e seca .....	62
Figura 31 - Histórico de valores máximos de cromo em águas em igarapés na bacia do Educandos .....	63
Figura 32-Resultados de cromo em sólidos suspensos para as estações chuvosa e seca	63
Figura 33 - Histórico de valores máximos de cobre em águas em igarapés na bacia do Educandos .....	64
Figura 34-Resultados de Cobre em sólidos suspenso para as estações chuvosa e seca ..	64
Figura 35 - Resultados de ferro em águas para as estações chuvosa e seca .....	65
Figura 36 - Histórico de valores máximos de ferro em águas em igarapés na bacia do Educandos .....	65
Figura 37-Resultados de ferro em sólidos suspensos para as estações chuvosa e seca.....	66
Figura 38 - Resultados de alumínio em águas para as estações chuvosa e seca ....	67
Figura 39-Resultados de alumínio em sólidos suspensos para as estações chuvosa e seca .....	67
Figura 40- Resultados de zinco em águas para as estações chuvosa e seca.....	68
Figura 41-Resultados de zinco em sólidos suspensos para as estações chuvosa e seca..	69
Figura 42 - Resultados de vanádio em sólidos suspensos para as estações chuvosa e seca.....	69
Figura 43 - Biplot (Scores x Loadings) na Estação Chuvosa de PC1xPC2 (a), PC1xPC3 (b) e PC1xPC4 (c) e na Estação Seca de PC1xPC2 (b), PC1xPC3 (d) e PC1xPC4 (f) .....	80

Figura 44- HCA por ponto de coleta para estação Chuvosa (a) e Seca (b) e por variáveis para a Estação Chuvosa (c) e Seca (d) .....	84
Figura 45- Registro Fotográfico dos Pontos de Coleta: N1- Estação Seca (a), N2 – Estação Chuvosa(b), N3 – Estação Chuvosa(c), IQ1 – Estação Seca (d), IQ2 – Estação Chuvosa (e) e IQ3 – Estação Chuvosa (f).....	101
Figura 46- Registro Fotográfico dos Pontos de Coleta: IQ4- Estação Seca (a) e Chuvosa(b), IQ5 – Estação Seca (c) e Chuvosa (e) e IQ6 – Estação Seca (d) e Chuvosa (f).....	102
Figura 47- Registro Fotográfico dos Pontos de Coleta: IC1- Estação Seca (a), IM1 - Estação Seca (b) e Chuvosa(c), NM1 – Estação Seca (d), NM2 – Estação Chuvosa (e), NM3 – Estação Chuvosa (f), NJ1 Estação Chuvosa(g), NJ2 – Estação Chuvosa(h) e NJ3 – Estação Chuvosa (i) .....	103
Figura 48- Curvas de calibração do ICS-5000 na Estação Chuvosa para Cloreto(a), Sulfato (b) e Nitrato (c) baixos, Fluoreto (d), Brometo (e), Fosfato (f), Nitrito (g) e Cloreto (h), Sulfato (i) e Nitrato (j) altos.....	104
Figura 49- Curvas de calibração do ICS-5000 na Estação Seca para Cloreto(a), Sulfato (b) e Nitrato (c) baixos, Fluoreto (d), Brometo (e), Fosfato (f), Nitrito (g) e Cloreto (h), Sulfato (i) e Nitrato (j) altos.....	105
Figura 50-Curvas de calibração do ICP para ambas estações em águas e sólidos suspensos dos para Níquel (a), Chumbo (b), Cromo (c), Cobre (d), Ferro baixo (e) e alto (f), Alumínio baixo (g) e alto (h), Zinco(i) e Vanádio(j). Curva de mercúrio(DMA-80) para a estação seca (k).....	106
Figura 51 Autovalores x Componentes da estação Seca.....	108
Figura 52- Autovalores x Componentes da estação chuvosa .....	108
Figura 53- PCA e HCA da Estação Chuvosa para Físico-Química (a e b), ânions cromatografia (c e d) e metais suspensos e em águas (e e f).....	109
Figura 54-PCA e HCA da Estação Seca para Físico-Química (a e b), ânions cromatografia (c e d) e metais suspensos e em águas (e e f).....	110
Figura 55- Equipamentos utilizados: ICP-OES Optima 8000 (a), Sistema de Filtração SM 16829 (b), Condutivímetro Ysi 30 (c) , Cromatógrafo Iônico ICS-5000 (d) , Titrimo 848 Plus (e) , Microondas XP 1500 Plus (f), DMA-80 (g), pHmetro Oryon 3 Star (h) e Turbidímetro HACH 2100 Q (i).....	111

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Valores máximos de referência da resolução do CONAMA 357/2005 .....	33
Tabela 2- Limites recomendados para sólidos suspensos totais (NOAA, 1999).....	33
Tabela 3- Descrição dos pontos de coleta e suas posições georreferenciadas.....	35
Tabela 4- Avaliação da normalidade da distribuição dos parâmetros analisados .....	44
Tabela 5-Comparativo entre médias no rio Negro das Montantes e Jusantes da foz do Igarapé do Quarenta .....	71
Tabela 6-Comparativo entre médias para cada estação e efeitos da sazonalidade ..	73
Tabela 7- Matriz de Correlação de Spearman para parâmetros de águas e sólidos suspensos a $p<0,001$ e $p<0,05$ para a Estação Chuvosa .....	76
Tabela 8-Matriz de Correlação de Spearman para parâmetros de águas e sólidos suspensos a $p<0,001$ e $p<0,05$ para a Estação de Estiagem .....	77
Tabela 9 – Resultados de média e desvio padrão para os parâmetros físico-químicos para os períodos chuvoso (Abril) e Seco (Setembro).....	96
Tabela 10 - Resultados de média e desvio-padrão dos ânions em águas por Cromatografia Líquida para os períodos Chuvoso (Abril) e Seco (Setembro) .....	97
Tabela 11 - Resultados de média e desvio-padrão dos metais em águas, em mg/L, para os períodos Chuvoso (Abril) e Seco (Setembro) .....	98
Tabela 12 - Resultado de média e desvio-padrão para metais em sólidos suspensos, em mg/Kg, para os períodos Chuvoso (Abril) e Seco (Setembro) .....	99
Tabela 13- Lista de Equipamentos utilizados, limites de quantificação e comparativo com a Resolução 357 do CONAMA .....	100
Tabela 14-Coeficientes de Scores .....	107
Tabela 15- Coeficientes de Loadings .....	107
Tabela 16 - Número de Componentes Principais, Variância e Variância Acumulada ....	108

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANA-Agência Nacional das águas

BID- Banco Interamericano de Desenvolvimento

CLAE – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

C.E. – Condutividade Elétrica

CETESB- Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental de São Paulo

CONAMA- Conselho Nacional de Meio Ambiente

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

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

FAAS-*Flame Atomic absorption spectroscopy*

GEHITE - Gerência de Hidrologia e Gestão Territorial

IBGE-Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

IC1 – Igarapé do Cachoeirinha 1 (ponto de coleta)

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

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

Ig.40- Igarapé do Quarenta

IM1 – Igarapé Mestre Chico 1 (ponto de coleta)

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

LAMIN- Laboratório de Análises Minerais

LQ- Limite de Quantificação

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

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

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

ND – Resultado não detectado

NIST- *National Institute of Standards Technology*

UNT- Unidade Nefelométrica de Turbidez

pH- Potencial Hidrogeniônico

PIB-Produto Interno Bruto

PIM- Pólo industrial de Manaus

PROSAMIN- Programa Social e Ambiental dos Igarapés de Manaus

SUREG-MA – Superintendência Regional de Manaus

UFAM- Universidade Federal do Amazonas

ZFM- Zona Franca de Manaus

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>15</b>
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	<b>17</b>
2.1 GERAL.....	17
2.2 ESPECÍFICOS .....	17
<b>3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	<b>18</b>
3.1. A BACIA AMAZÔNICA .....	18
3.2. MANAUS E SUAS ZONAS ADMINISTRATIVAS .....	19
3.2.1. <i>Clima e índices pluviométricos</i> .....	21
3.2.2. <i>Recursos Hídricos de Manaus</i> .....	23
3.2.3. <i>A bacia de Educandos e seus igarapés</i> .....	24
3.2.4. <i>Aspectos Históricos do crescimento urbano de Manaus</i> .....	26
3.2.5. <i>A ZFM e as problemas ambientais no Educandos</i> .....	27
3.2.6. <i>Estudos bibliográficos da bacia do Educandos</i> .....	29
3.3. NORMAS DE REFERÊNCIA .....	32
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>34</b>
4.1. ÁREA DE ESTUDO .....	34
4.2. PREPARO E CONSERVAÇÃO DAS AMOSTRAS .....	37
4.3. MÉTODOS ANALÍTICOS PARA A ANÁLISE DE ÁGUA .....	38
4.3.1. <i>Parâmetros Físico-Químicos</i> .....	38
4.3.2. <i>Determinação de metais</i> .....	39
4.3.4. <i>Análise de Ânions</i> .....	39
4.3.3. <i>Determinação de Mercúrio</i> .....	40
4.4. MÉTODOS ANALÍTICOS PARA SÓLIDOS SUSPENSOS TOTAIS (SST).....	41
4.4.1. <i>Concentração de Sólidos Suspensos Totais (SST)</i> .....	41
4.4.2. <i>Extração dos metais suspensos</i> .....	41
<b>5 RESULTADOS</b> .....	<b>43</b>
5.1. TESTE DE NORMALIDADE - SHAPIRO WILK .....	44
5.2. ANÁLISE DOS RESULTADOS .....	45
5.2.1. <i>Parâmetros Físicos-Químicos</i> .....	45
5.2.2. <i>Ânions</i> .....	52
5.2.3. <i>Metais em águas e sólidos suspensos</i> .....	59
5.3. AVALIAÇÃO DOS EFEITOS DO IGARAPÉ AO RIO NEGRO .....	70

5.4. MENSURAÇÃO DOS EFEITOS DA SAZONALIDADE.....	72
5.5. ESTATÍSTICA MULTIVARIADA.....	74
5.5.1. <i>Matriz de Correlação</i> .....	75
5.5.2. <i>Análise de Componentes principais(PCA)</i> .....	79
5.5.3 <i>Análise de Agrupamento Hierárquico (HCA)</i> .....	83
<b>6 CONCLUSÕES.....</b>	<b>87</b>
<b>7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>89</b>
<b>8 APÊNDICES .....</b>	<b>96</b>
APÊNDICE A- MÉDIA E DESVIO PADRÃO DOS RESULTADOS .....	96
APÊNDICE B- LIMITES DE QUANTIFICAÇÃO DOS PARÂMETROS.....	100
APÊNDICE C - REGISTRO FOTOGRÁFICO DOS PONTOS DE COLETA .....	101
APÊNDICE D - CURVAS DE CALIBRAÇÃO .....	104
APÊNDICE E- DADOS COMPLEMENTARES DA ESTATÍSTICA MULTIVARIADA.....	107
APÊNDICE F – PCA E HCA PARA OUTRAS FORMAS DE AGRUPAMENTO.....	109
APÊNDICE G – REGISTRO FOTOGRÁFICO DOS EQUIPAMENTOS.....	111

## 1- INTRODUÇÃO

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

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

(LAGES *et al.*, 2007; PINTO *et al.*, 2008; LOPES, 2010) e conseqüentemente ao rio Amazonas, rio mais extenso e caudaloso do mundo, com enorme biodiversidade e de valor inestimável para a humanidade.

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

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

## **2 - OBJETIVOS**

### **2.1 Geral**

-Este estudo tem por objetivo avaliar os efeitos da influência antrópica na drenagem do igarapé do Quarenta e orla de Manaus a partir de parâmetros físico-químicos, ânions e cátions nas águas superficiais e metais em sólidos suspensos.

### **2.2 Específicos**

-Mensurar os níveis e alterações de qualidade na bacia do Educandos confrontando-os com a legislação vigente e trabalhos anteriores.

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

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

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

### 3 - FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1. A Bacia Amazônica

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

Essa bacia localiza-se entre as latitudes 5° N e 20°S, apresentando quatro unidades geomorfoestruturais: cordilheira Andina, escudo da Guiana, escudo Brasileiro e planície Fluvial (MARINHO, 2014). Perfaz uma área drenagem de 6,1 milhões de km<sup>2</sup>, demonstrada na Figura 1, contidas no Brasil (63%), Peru (17%), Bolívia (11%), Colômbia (5,8%), Equador (2,2%), Venezuela (0,7%) e Guiana (0,3%) (NETO, 2006). Corresponde a um quinto do escoamento mundial de água doce, desaguando nos oceanos 210.000 m<sup>3</sup>/s (INGOL, 2008) e deslocando 800 x 10<sup>6</sup> ton/ano de sedimentos (FILIZOLA, 2011).

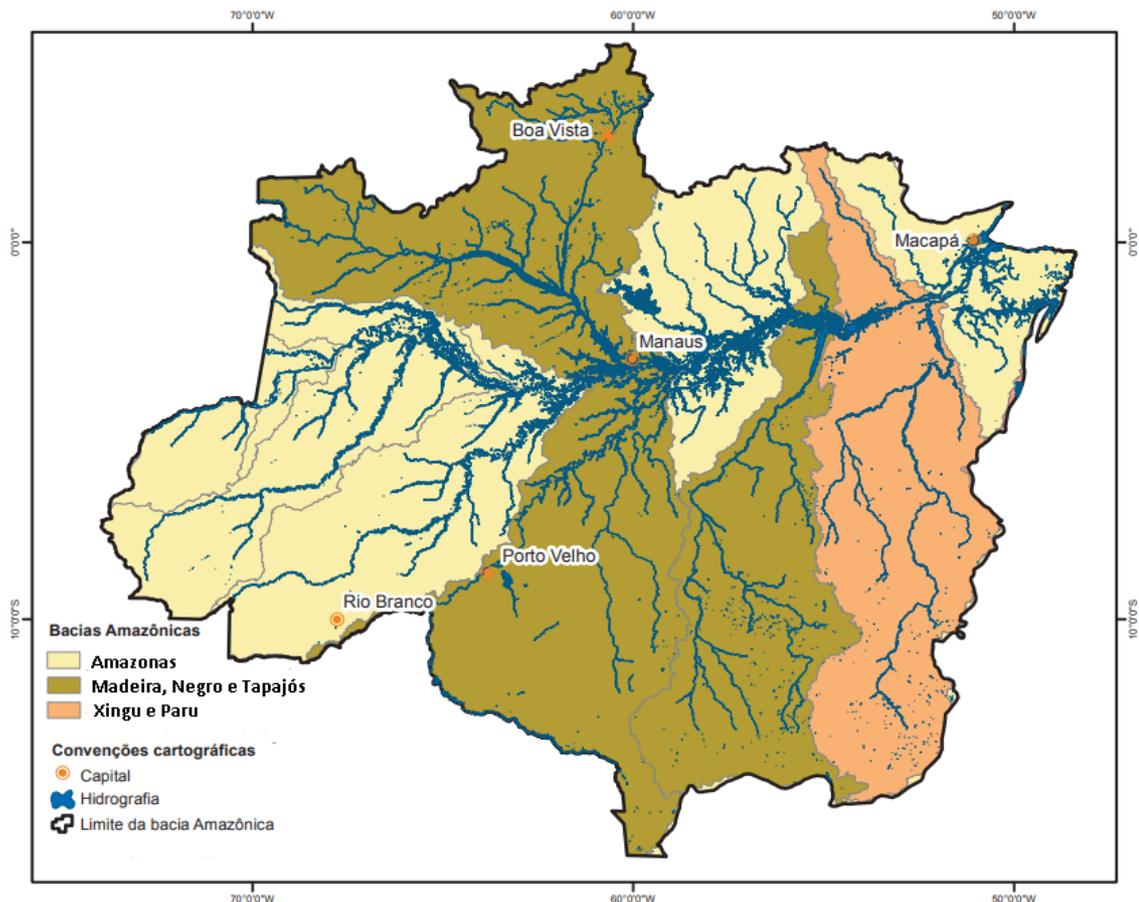


Figura 1 - Bacia Amazônica brasileira. Fonte: Laboratório de Geoprocessamento-CPRM, 2017

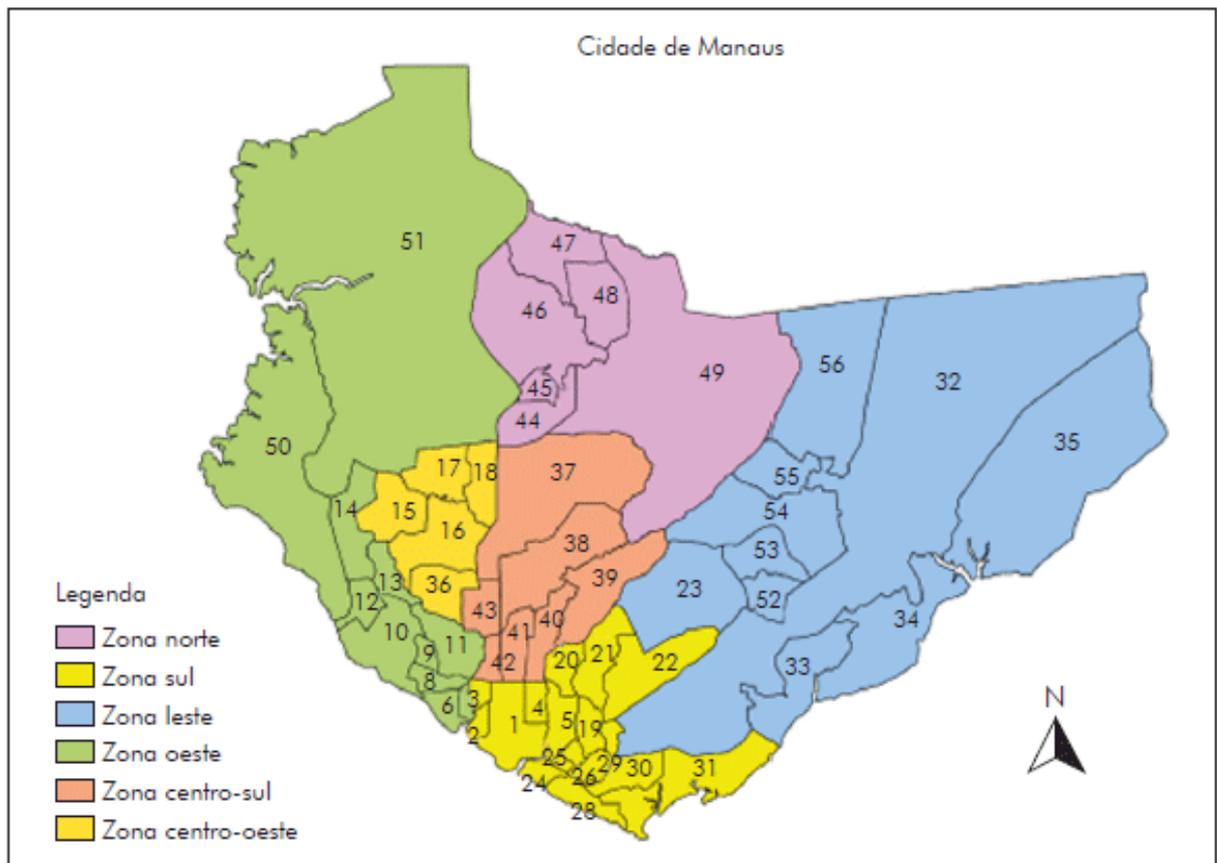
O rio Amazonas, homônimo à bacia, representa o principal curso da bacia Amazônica. É o rio mais caudaloso e extenso do mundo, com aproximadamente 6.400 km. Nasce nos Andes peruanos, percorrendo o Brasil até desaguar no oceano Atlântico. Seus principais tributários são os rios Solimões, Negro, Madeira,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

### **3.2. Manaus e suas zonas Administrativas**

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

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

2002). Subdivide-se administrativamente em 63 bairros, inclusos dentro das 6 regiões: Norte, Sul, Oeste, Leste, Centro-Oeste e Centro-Sul (Figura 2).



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

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

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

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

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

### 3.2.1. Clima e índices pluviométricos

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

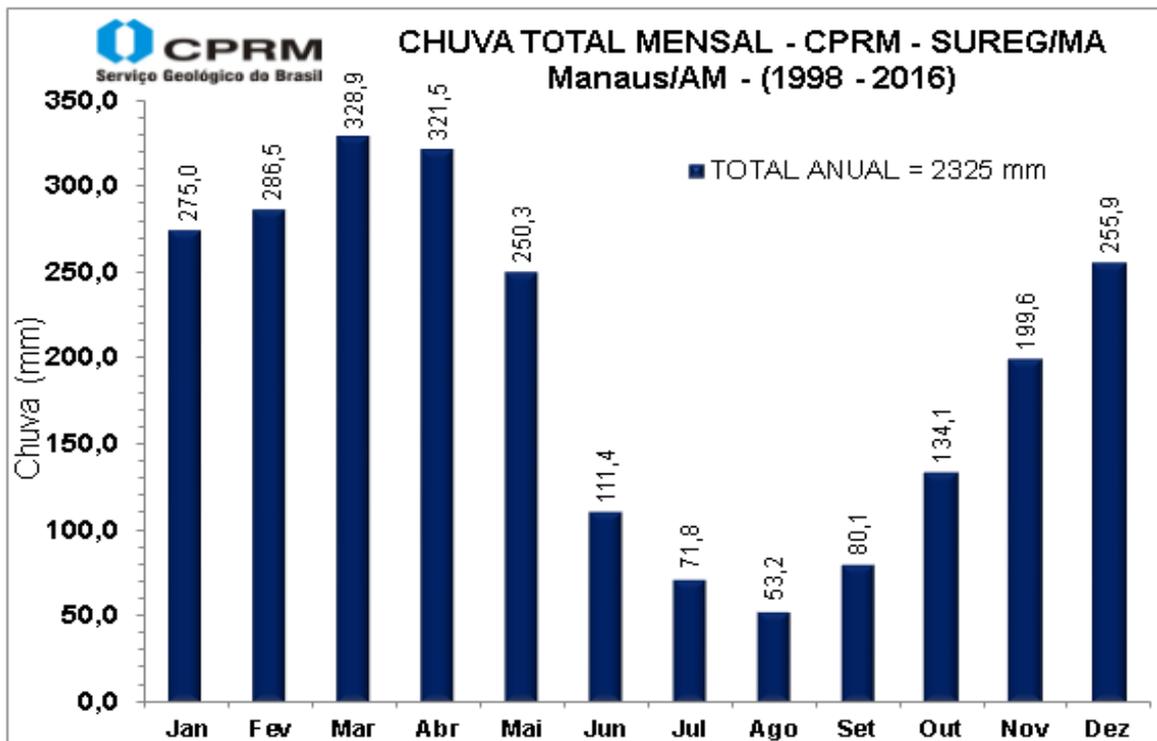


Figura 3 - Médias pluviométricas no município de Manaus entre 1998 e 2016. Fonte: ANA, 2017. Código: 0039005 – CPRM SUREG-MA

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

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

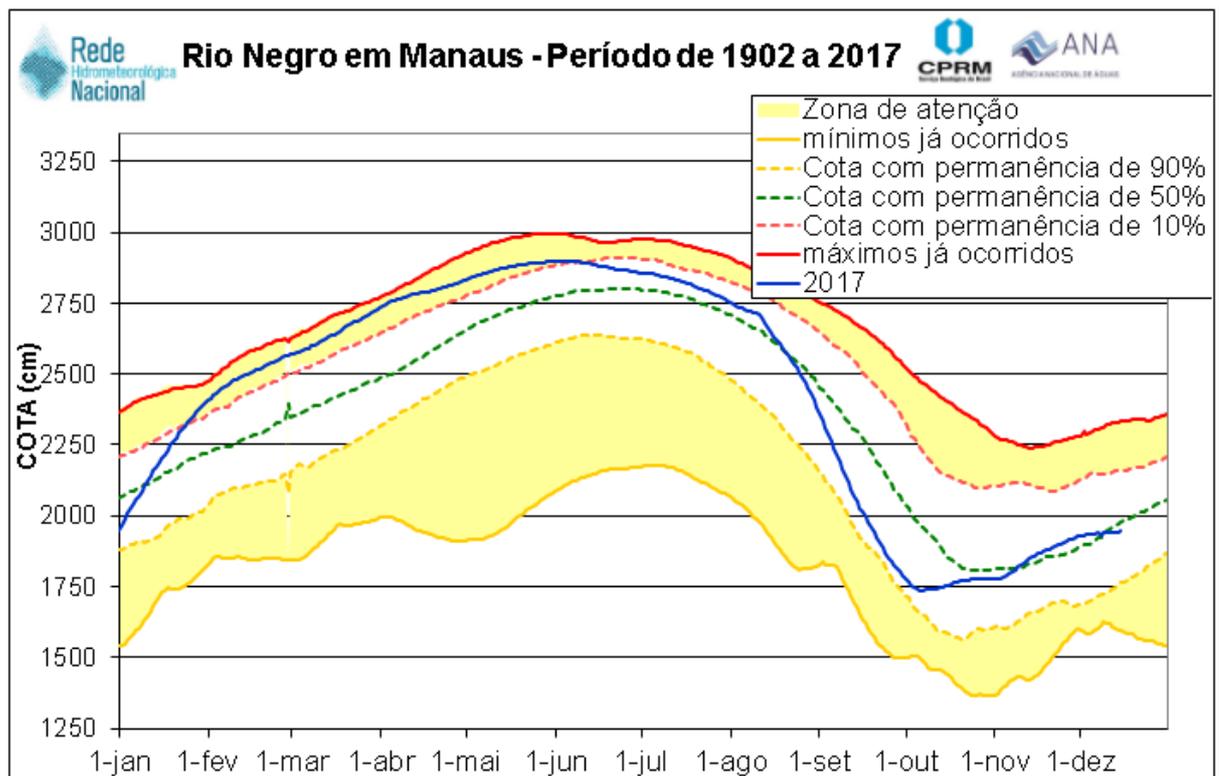


Figura 4- Histórico das cotas do rio Negro em Manaus no período de 1902 a 2017. Fonte: ANA, 2017. Código: 14990000 – Manaus rio Negro

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

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

### 3.2.2. Recursos Hídricos de Manaus

No território de Manaus constitui-se uma vasta rede de igarapés, representada por bacias, sub-bacias e microbacias (SILVA e SILVA, 1993). Manaus apresenta quatro grandes bacias (Figura 5): Tarumã-Açu e Puraquequara (inclusas parcialmente no território urbano de Manaus) e as bacias do São Raimundo e do Educandos (integralmente no espaço urbano) (RABELO, 2009; SANTOS, 2014). Essas duas últimas encontram-se em regiões de grande densidade populacional desde as suas nascentes até a sua foz, apresentando os maiores níveis de contaminação por resíduos sanitários e lixo (PINTO *et al.*, 2008).

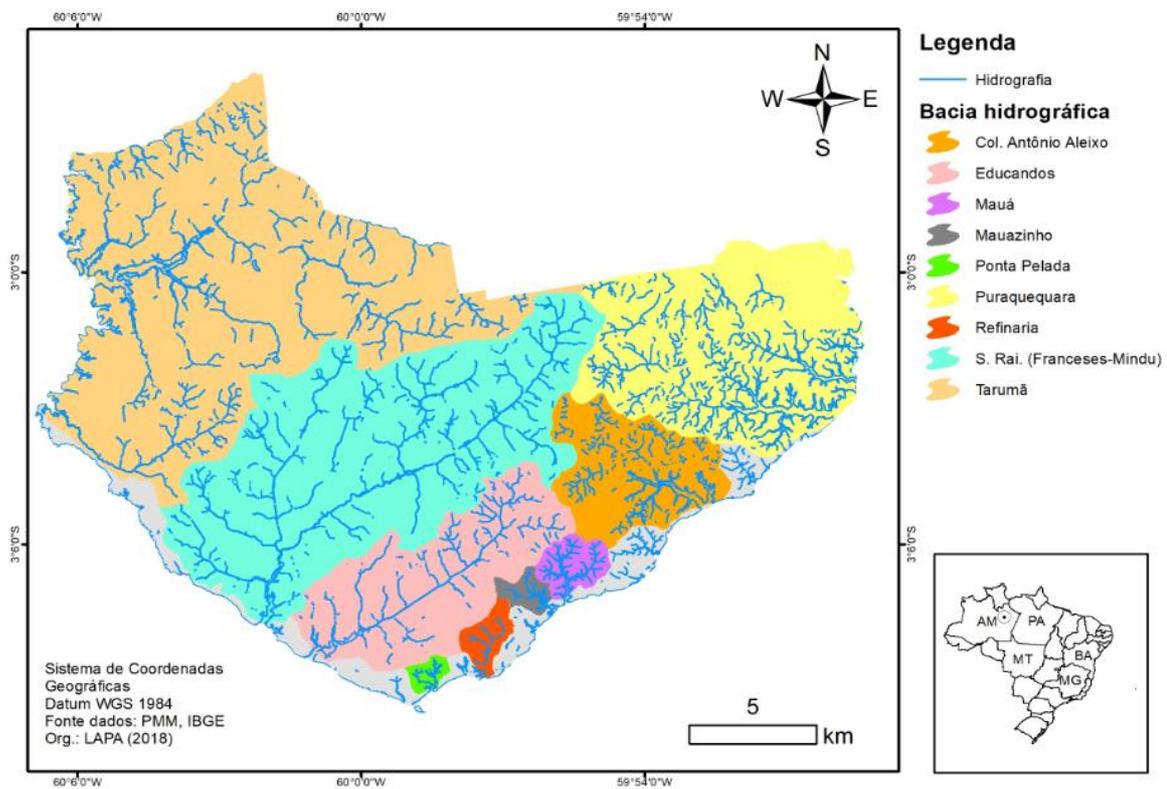


Figura 5 - Bacias Hidrográficas urbanas de Manaus. Fonte: Laboratório de Potamologia Amazônica (LAPA), 2018.

A bacia do Tarumã é localizada parcialmente na área urbana, nas zonas norte e oeste de Manaus, regiões menos densamente povoadas. Dentre seus principais tributários tem-se os igarapés do Gigante, Acará, Barra Branco, Tabatinga e Tarumã. Tem sido foco de estudos principalmente pelo grande crescimento econômico e populacional da zona administrativa Norte e a localização do aterro sanitário (GEOCIDADES, 2002). Algumas de suas nascentes apresentam-se livres de contaminação antrópica, enquanto os igarapés Tarumã, Bolívia e Matrinxã possuem altos índices de contaminação (SILVA *et al.*, 1999; VIANA, 2018).

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

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

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

### **3.2.3. A bacia de Educandos e seus igarapés**

As nascentes da bacia do Educandos localizam-se na Reserva Sauim, no *campus* da UFAM e nos bairros Zumbi, Armando Mendes e Conjunto Aquaricoara. Convergem para o igarapé do Quarenta, em uma direção N-NE, desaguando no rio

Negro (SILVA, 2010; FERREIRA, 2012; MACIEL, 2016). Estende-se por aproximadamente de 40 km<sup>2</sup>, com um perímetro superior a 40 km, cerca de 10,2 % da área total urbana.

Essa bacia localiza-se totalmente no perímetro urbano de Manaus, delimitado pelas latitudes 3°4'00"S a 3°9'00"S e longitudes 60°1'30"W a 59°55'30"W. Percorre áreas densamente povoadas, abrangendo o Centro, Distrito Industrial e 15 bairros: Praça 14, Cachoeirinha, São Francisco, Petrópolis, Raiz, Japiim, Coroadó, Educandos, Colônia Oliveira Machado, Santa Luzia, Morro da Liberdade, São Lázaro, Betânia, Crespo e Armando Mendes (RABELO, 2009). Esses bairros, conjuntamente, representam cerca de 25 % da população de Manaus, sendo de grande relevância para o município (VILAÇA, 2012). A bacia do Educandos (Figura 6) compõem-se por 48,5 km de igarapés de extensão em 33 igarapés: Manaus, Bittencourt, Mestre Chico, Cajual, Liberdade, Cachoeirinha, Betânia, Raiz, Vovó, freira, Japiim, Buriti, Semp, 31 de Março, Javari, Campus II, Ibiurana, Campus I, Ipê, Copiúba, Nava República, Porco, Chaminé, Sharp, Acariquara, Zumbi 1 e Zumbi 2 (MACIEL, 2016). Destes, destacam-se a esse trabalho os igarapés do Quarenta, da Cachoeirinha e do Mestre Chico.

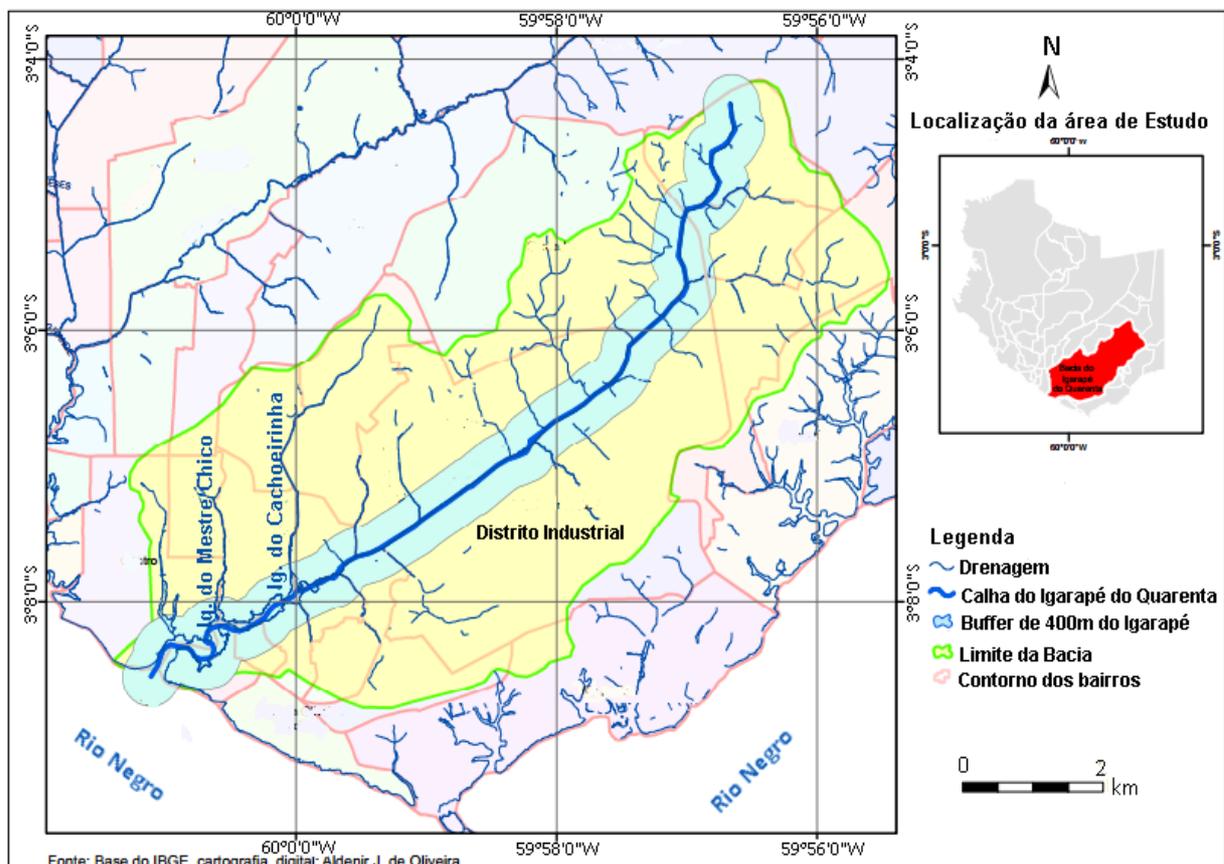


Figura 6- Limites da bacia do Educandos. Fonte: Laboratório de Geoprocessamento- CPRM, 2017.

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

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

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

#### **3.2.4. Aspectos Históricos do crescimento urbano de Manaus**

A colonização de Manaus iniciou-se em 1669, com a fortaleza da Barra de São José do rio Negro, construída por Portugal devido a sua localização geopolítica e econômica: próximo à confluência dos rios, facilitando a logística de tropas e alimentos (AZEVEDO, 2008). Formou-se um pequeno povoado, com 200 famílias, majoritariamente indígenas (CALDAS, 2016). Em 1848 elevou-se ao *status* de cidade, a “cidade da Barra do rio Negro”, e em 1886 passou a ser designado por

“Cidade de Manaós”, uma homenagem aos índios locais (NASCIMENTO, 2006; ARAÚJO, 2011 apud TOCANTINS, 2000).

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

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

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

### **3.2.5. A ZFM e as problemas ambientais no Educandos**

A ZFM promoveu um impulso no Produto Interno Bruto regional, com enfoque aos setores industriais e de serviços, formando um diversificado parque industrial. Atribuía isenções tributárias específicas para a região, possibilitando sua

competitividade econômica (FERREIRA, 2012). Permitiu a formação de um parque industrial regional, gerando empregos diretos e indiretos e garantindo arrecadação de impostos para o governo do Estado do Amazonas. Responde, atualmente, por cerca de 600 indústrias e 100.000 empregos diretos, destacando-se nos segmentos de duas rodas, eletroeletrônicos, bens de informática, termoplástico, químico, metalúrgico e mecânicos (GEOCIDADES, 2002).

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

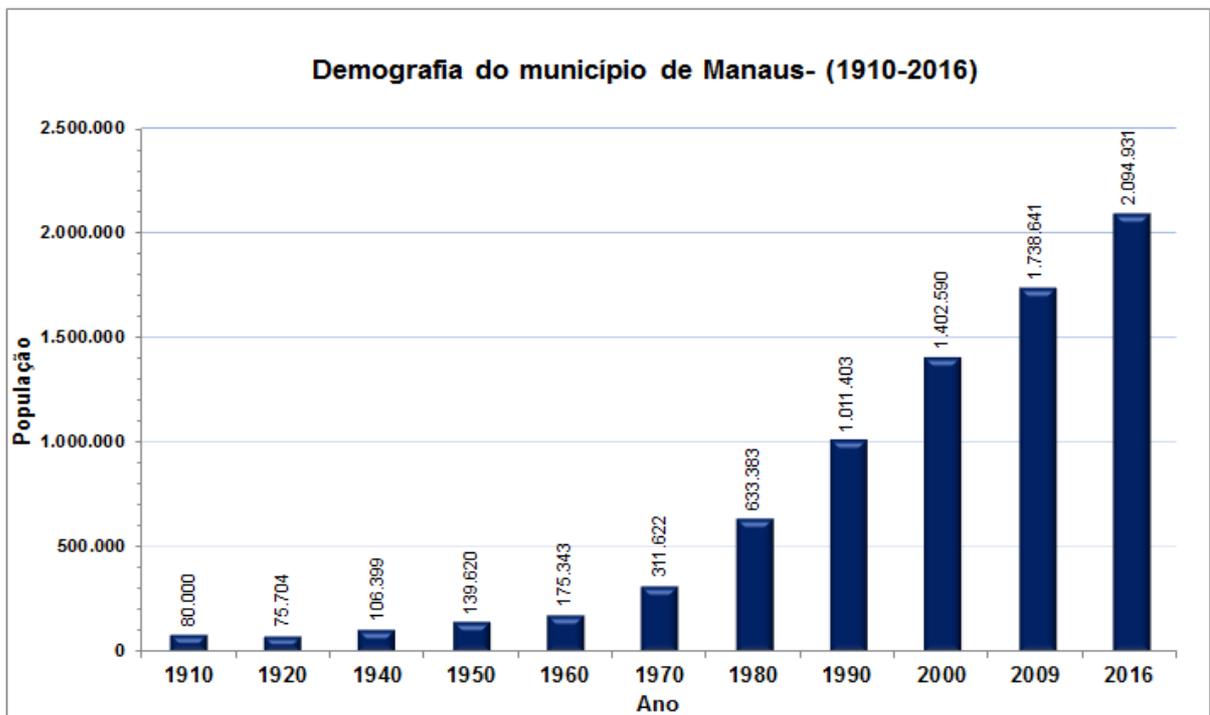


Figura 7- Demografia do Município de Manaus (1910-2016). Fonte: IBGE, 2017

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

Em meados de 2000, todos os principais igarapés urbanos de Manaus estavam degradados. Cerca de 300 mil habitantes viviam nos entornos desses igarapés, transformando sua paisagem natural em um imenso aglomerado de

palafitas. Devido ao ineficiente sistema de coleta de resíduos sólidos e de medidas de conscientização da população (GEOCIDADES, 2002; VILAÇA, 2012; MACIEL, 2016), os lixos domésticos eram lançados diretamente nos corpos d'água, agravando problemas de inundações e formando acúmulos de lixo principalmente de garrafas PETs e sacolas plásticas, matéria orgânica, latas e garrafas de vidro e eletrodomésticos (VILAÇA, 2012; QUEIROZ, 2009). Esses lançamentos, conjuntamente às emissões industriais do pólo industrial de Manaus, modificavam as características físico-químicas e microbiológicas dos cursos hídricos.

Diante dessa problemática iniciou-se obras do Programa Social e Ambiental dos Igarapés de Manaus (PROSAMIN). Visavam melhoria urbanística, da qualidade de vida dos moradores da região e a geração de renda. Revitalizaram parcialmente as bacias do Educandos e São Raimundo, que contém os igarapés mais impactados (BATISTA, 2012). Focalizou-se principalmente em intervenções nos igarapés Mestre Chico, Bittencourt, Quarenta e Cachoeirinha. Atualmente, mesmo após as obras, tais igarapés da ainda apresentam metais potencialmente tóxicos em águas, sólidos suspensos, solos e sedimentos superiores a legislação, principalmente nos entornos do pólo industrial de Manaus (SILVA, 2010; VIANA, 2018).

### **3.2.6. Estudos bibliográficos da bacia do Educandos**

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

Silva (1996) avaliou alguns parâmetros físico-químicos (pH, temperatura, Condutividade, Oxigênio, DQO) e ânions ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ) em águas e metais em sedimentos (Fe, Mn, Cr, Cu, Co, Ni, Cd e Zn) do igarapé do Quarenta e São Raimundo. Quase todos os parâmetros físico-químicos e ânions foram maiores nos igarapés. Os metais Fe e Mn não apresentaram enriquecimento na área industrial. Verificou-se elevada degradação dos igarapés por esgotos domésticos e industriais.

Geissler (1999) estudou a influência dos metais As, Cd, Cr, Ni, Pb, Sr, V, Zn, Al, Ca, Fe, P nas águas e sedimentos de fundo do igarapé do Quarenta. Observou alterações no pH e temperatura em águas, bem como altas concentrações de Cd,

Cr, Ni, Pb, Sr, V, Zn e Hg nos sedimentos de fundo. Sugerem que a emissão de esgoto industrial e doméstico para o igarapé do Quarenta é, provavelmente, a principal causa de sua poluição.

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

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

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

Oliveira (2002) observou a distribuição dos metais potencialmente tóxicos em sedimentos pela bacia do Educandos. A atividade industrial aumentou a concentração de diversos metais em sedimentos, observando-se a seguinte ordem de metais em relação a sua abundância  $Fe > Cr > Zn > Cu > Pb > Ni$ .

Lages *et al.* (2007) observaram os efeitos da atividade antrópica nos igarapés do Quarenta e São Raimundo causa ao rio Negro, na orla de Manaus. No período chuvoso os igarapés apresentaram teores mais reduzidos dos contaminantes. Percebeu-se que o igarapé do Educandos exerce pouco impacto na qualidade do rio Negro.

Pinto *et al.* (2008) estudaram as águas no rio Negro, na orla de Manaus. Na estação seca observou-se teores mais elevados de contaminantes. Verificou-se que o igarapé do Quarenta exerceu impacto apenas pontual no rio Negro, sendo diluído pelo rio Negro. No local da confluência do igarapé do Quarenta com o rio Negro, o rio apresentou teores mais elevados de pH, C.E.,  $HCO_3^-$ , nitrito e metais, contudo a

poucos metros a jusante da foz (na orla do amarelinho) os níveis de contaminantes do rio Negro estavam similares aos da montante da foz.

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

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

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

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

Viana (2018) avaliou e comparou a qualidade de três Igarapés em bacias hidrográficas distintas, determinando-se parâmetros físico-químicos e metais em águas, sólidos suspensos e sedimentos. Concluiu que em geral os teores de metais potencialmente tóxicos foram maiores no Igarapé do Quarenta, ao lado do PIM. No Igarapé do Quarenta os metais Sb, Cd, Cr, Pb e Se em água em geral estiveram dentro da legislação do CONAMA (CONAMA, 2005), com o Ba acima deste,

enquanto que nos sedimentos e sólidos suspensos os metais Cd, Cr e Pb apresentaram diversos locais com níveis acima do estabelecido pelo NOAA (1999).

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

### **3.3. Normas de referência**

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

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

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

Para os sólidos suspensos utilizou-se os dados de sedimentos da tabela de referência do NOAA (*National Oceanic and Atmospheric Administration*), por ser uma organização de grande reconhecimento mundial e pela ausência de normas brasileiras acerca de sedimentos. Classifica os teores máximos em diversos níveis, dos quais destaca-se TEL (*threshold effects level*) e o PEL (*probable effects level*) (Tabela 2):

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

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

## 4 - MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. Área de estudo

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

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

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

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

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

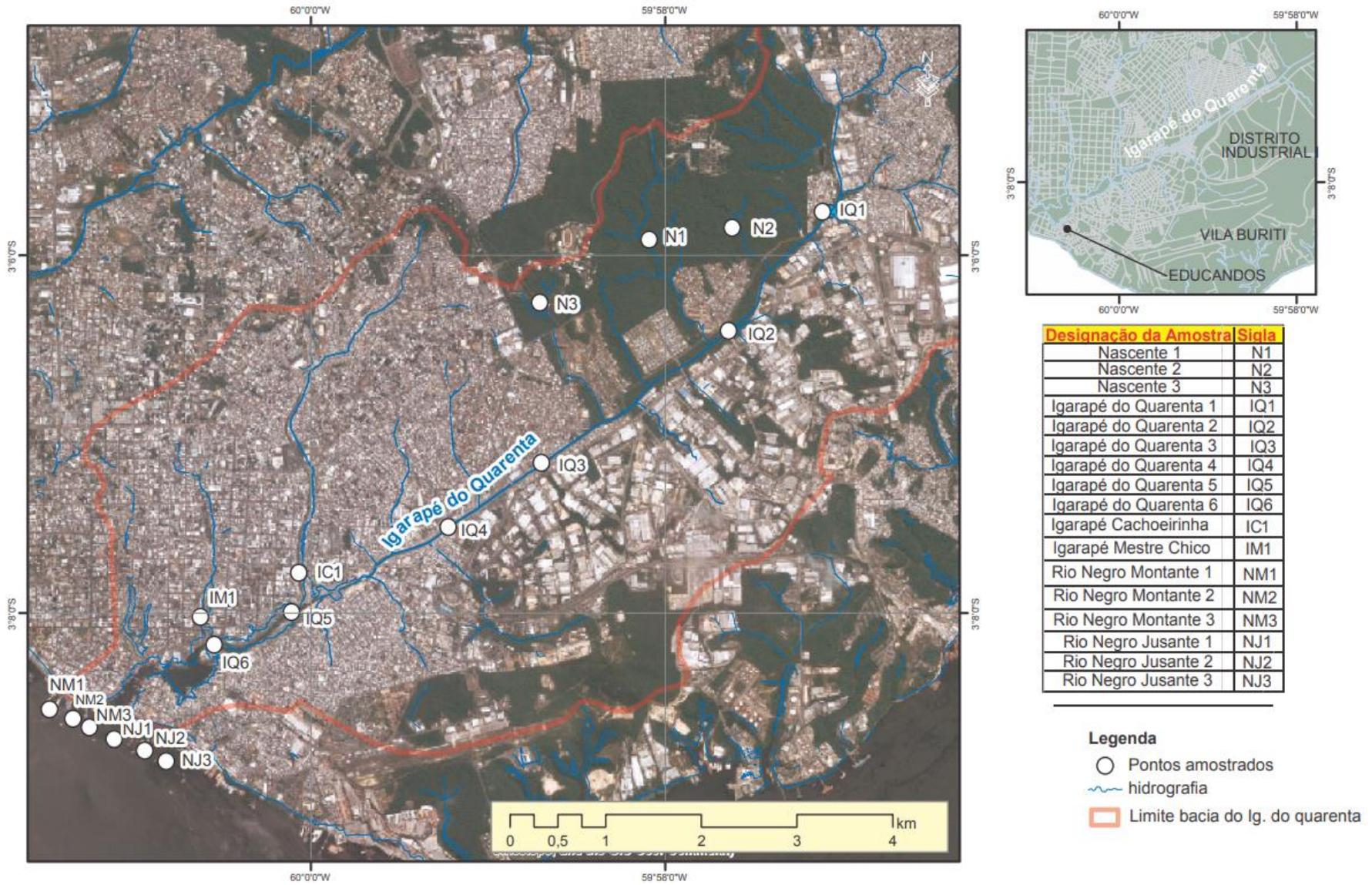


Figura 8- Mapa dos Pontos de coleta. Fonte: Laboratório de Geoprocessamento-CPRM, 2017.

## 4.2. Preparo e conservação das amostras

Nas coletas de águas foi utilizado um frasco coletor de aço Inox AISI 304, com capacidade de 1,48L da Tramontina<sup>®</sup>. Esse amostrador foi unicamente utilizado para o propósito dessas coletas. Içou-se o frasco com uma corda e foi coletada a amostra a uma profundidade de 30 cm em relação à lâmina d'água. Coletou-se as nascentes diretamente por um béquer de polipropileno, pela sua baixa profundidade (Apêndice C- registro fotográfico do pontos de coleta). A técnica foi realizada conforme o procedimento operacional padrão (POP) n° 2013, *Surface water Sampling* (US EPA, 2013).

Entre a coleta de cada ponto realizou-se a limpeza do interior do frasco com água ultrapura em abundância. No início de cada campanha todos os frascos utilizados na coleta, armazenamento e transporte passaram pelo processo de limpeza descrito a seguir: Lavagem com água corrente, imersão dos recipientes em um banho de solução de Hextran<sup>®</sup> 2% por 4 horas, enxágue em água corrente em abundância (até a não observância de Hextran residual), duas lavagens com água ultrapura MilliQ<sup>®</sup>, imersão dos recipientes solução 10% de HNO<sub>3</sub> da Merck Suprapur<sup>®</sup> por 12h e lavagem frascos em triplicata com água deionizada, secando-se naturalmente no ambiente.

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

As amostras de metais, ânions e mercúrio foram filtradas *in situ*, com uma seringa acoplada a um filtro membrana de celulose éster de 0,45 µm de porosidade. Aos metais e mercúrio adicionou-se 1 mL de ácido Nítrico (HNO<sub>3</sub>) bidestilado da Merck 1:1 v/v em 49 mL de amostra, garantindo-se pH inferior a 2, e analisando-se dentro do período de validade conforme o *Standard Methods* (APHA, 2012).

Em campo armazenou-se as amostras refrigeradas a aproximadamente 5°C, com bolsas de gelo reutilizável rígido (recipiente de polipropileno com gel de

celulose vegetal e água) e caixas de isopor. Ao final do dia alocou-se os frascos em uma geladeira típica de amostras do LAMIN.

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

### **4.3. Métodos analíticos para a análise de água**

#### **4.3.1. Parâmetros Físico-Químicos**

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

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

Condutividade e temperatura foram determinadas pelo condutivímetro Ysi 30, da Ysi<sup>®</sup> por método potenciométrico. O condutivímetro foi calibrado em 1413  $\mu\text{S}/\text{cm}$  com solução da Qhemis<sup>®</sup>. Checou-se a calibração com uma solução de 50  $\mu\text{S}/\text{cm}$  da Qhemis<sup>®</sup>. Medições realizadas *in loco*.

O turbidímetro utilizado foi o 2100Q da HACH<sup>®</sup>, com método turbidimétrico. Calibrou-se pela diluição da solução-padrão de  $4000 \pm 40$  UNT da Spectrosol<sup>®</sup>, nas concentrações 1, 10, 100 e 1000 UNT. A checagem da calibração foi feita em 10 UNT, por solução do fabricante.

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

#### 4.3.2. Determinação de metais

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

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

#### 4.3.4. Análise de Ânions

Mensurou-se os ânions Sulfato, Cloreto, Nitrato, Nitrito, Fosfato, Fluoreto e Brometo por Cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). A cromatografia líquida baseia-se na separação dos ânions pelo diferencial de interação entre os componentes da fase móvel (amostra) e fase estacionária (coluna). Utilizou-se o Cromatógrafo iônico ICS-5000 da Dionex<sup>®</sup>, presente no LAMIN-MA. Estabeleceu-se a faixa 500-3000 psi para a pressão, alíquota de lavagem de 250  $\mu$ L, vazão de

0,350 mL/min, 35 °C de temperatura da coluna, 10 mA de corrente do supressor, 50 µL de volume injetado de amostra, KOH como eluente do sistema e dados coletados pelo software *Chromeleon* 6.8.

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

Avaliou-se bicarbonatos pelo Titrino 848 plus<sup>®</sup> da Metrohm<sup>®</sup>. Determina a alcalinidade por titulação potenciométrica em amostras não filtradas, com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,02 mol/L como titulante. A alíquota é de 100 mL e limite de quantificação de 1,5 mg/L de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

#### 4.3.3. Determinação de Mercúrio

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

Foi calibrado pela diluição de solução-padrão de 1001±5 ppm de Hg (NO<sub>3</sub>) da *Merck*<sup>®</sup>, a partir de um coeficiente de correlação (r<sup>2</sup>) mínimo de 0,99 e controle de qualidade por NIST 3133. O procedimento e metodologias estão descritos no método 7473: “*Mercury in Solids and Solutions by Thermal Decomposition, Amalgamation, and Atomic Absorption Spectrophotometry*” (US EPA, 1998).

#### 4.4. Métodos analíticos para sólidos suspensos totais (SST)

##### 4.4.1. Concentração de Sólidos Suspensos Totais (SST)

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

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

Em que:

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

mfs = massa do filtro com sedimentos (mg)

mf = massa do filtro (mg)

Vf = Volume filtrado (L)

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

##### 4.4.2. Extração dos metais suspensos

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

Inseriu-se os filtros nos amostradores de teflon no carrossel do micro-ondas XP1500 Plus, da CEM<sup>®</sup>. Adicionou-se 5 mL de água deionizada e 5 mL de HNO<sub>3</sub> bidestilado da Merck<sup>®</sup>, considerada uma extração branda para a detecção de metais em fase com maior facilidade de troca iônica. Essa extração mensura apenas os metais ligados a carbonatos, matérias orgânicas, carbonatos, sulfetos e oxi-hidróxidos de Fe e Mn. Realizou-se brancos em triplicata para cada batelada.

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

Após o resfriamento, lavou-se o vaso de teflon por cinco vezes seguidas, garantindo-se uma pequena perda de material, transferindo o líquido a um tubo falcon identificado. Avolumou-se a amostra a 50 mL, com um balão volumétrico, e centrifugou-se a 3000 rpm por 10 minutos. Determinou-se a concentração dos metais em sólidos suspensos em um ICP-OES. Possui 6 meses de validade.

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

## 5 – RESULTADOS

As coletas foram realizadas no início de Abril e final de Setembro de 2017, representando os períodos pluviométricos chuvoso e seco, respectivamente. As coletas iniciaram-se pelas nascentes, seguida pelos igarapés (na ordem do IQ1 ao IQ6) e no rio Negro (da montante até a jusante da foz do Educandos).

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

Interpretou-se individualmente cada parâmetro, mencionando-se brevemente suas características, seus teores na bacia do Educandos em trabalhos anteriores e os níveis máximos permitidos pela legislação compatível. Todas as médias e desvios-padrões dos resultados desse trabalho estão tabelados no APÊNDICE A. Essa etapa tem a finalidade de discutir se o parâmetro representa bem as atividades antropogênicas, se há predomínio desse contaminante dos setores com maiores emissões de esgoto ou no setor industrial e se sua distribuição na bacia é alterada pela sazonalidade. Será feito um comparativo histórico dos dados, comparando-se com trabalhos anteriores, visando verificar se houve aumento de seus teores na bacia nos últimos anos. Em alguns parâmetros essa representação histórica foi apresentada graficamente, em que último dado demonstrado na imagem refere-se aos teores observados nesse trabalho.

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

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

### 5.1. Teste de normalidade - Shapiro Wilk

O teste de Shapiro-Wilk foi utilizado para averiguar a normalidade dos parâmetros da água e sólidos suspensos. Utilizou-se as médias dos dezessete pontos de coleta, distribuídos nas duas estações, igualmente como será aplicado estatística multiparamétrica. Consiste em um teste unilateral, comparando-se  $W_{\text{tabelado}}$  (determinado por  $n$  e  $\alpha$ ) e  $W_{\text{calculado}}$ . Se  $W_{\text{calculado}} > W_{\text{tabelado}}$  configura-se uma distribuição normal e  $W_{\text{calculado}} < W_{\text{tabelado}}$  não-normal. A Tabela 4 indica a classificação de normalidade, o  $W_{\text{tabelado}}$ , o  $W_{\text{calculado}}$  e o p-valor.

Tabela 4- Avaliação da normalidade da distribuição dos parâmetros analisados

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

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

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

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

## **5.2. Análise dos Resultados**

### **5.2.1. Parâmetros Físicos-Químicos**

Condutividade indica a concentração de substâncias iônicas dissolvidas, diretamente proporcional a quantidade de metais e ânions e temperatura, mensurado pela resistência na passagem de corrente elétrica (SANTOS, 2011). Avalia a disponibilidade de nutrientes ou contaminações. Altas concentrações podem decorrer naturalmente (pela dissolução de minerais e orgânicos) ou por efeitos antrópicos, como despejo de esgotos domésticos e industriais (SODRÉ, 2007; SANTOS, 2011).

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

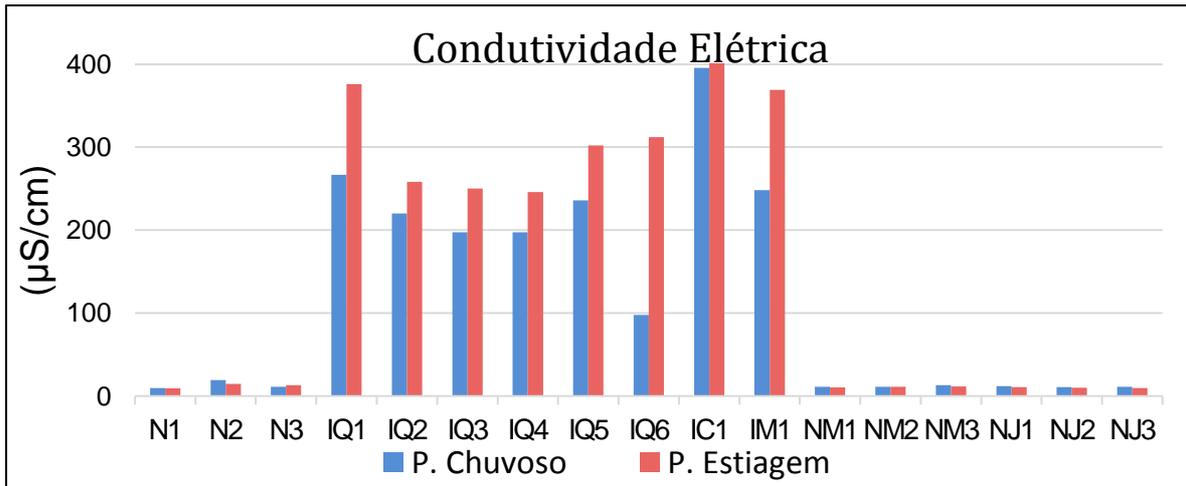


Figura 9- Resultados de Condutividade elétrica para as estações chuvosa e seca

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

As médias das condutividades foram mais elevadas nos igarapés: médias de 314,3  $\mu\text{S}/\text{cm}$  no período seco e de 232,4  $\mu\text{S}/\text{cm}$  no período chuvoso. As médias mais elevadas na seca é consequência da menor massa de água para diluição dos contaminantes (SILVA, 1996; COSTA *et al.*, 2016).

A Figura 10 compila os teores mínimos e máximos de Condutividade elétrica em igarapés da bacia do Educandos. Nesse trabalho as condutividades estiveram na faixa 98  $\mu\text{S}/\text{cm}$  a 401,3  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (último trabalho apresentado na Figura), acima do observado em trabalhos anteriores, o que pode indicar um aumento das emissões de esgoto doméstico nas últimas décadas.

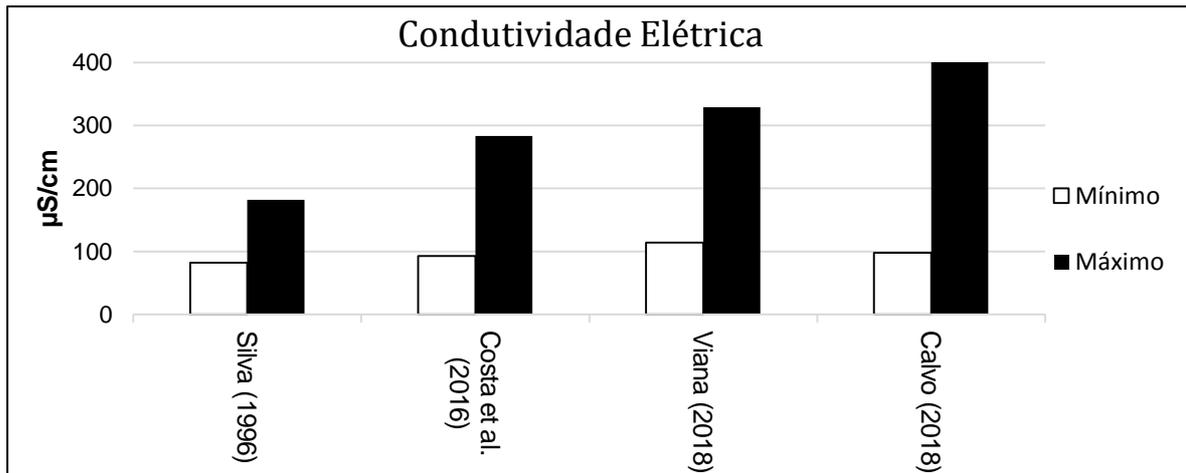


Figura 10-Histórico de valores mínimos e máximos de C.E. em igarapés na bacia do Educandos

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

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

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

Obteve-se médias de pH de 5,0 para as nascentes, 5,2 no rio Negro e 6,7 para os igarapés (Figura 11). Os mais elevados pHs dentre os igarapés ocorrem nos locais com maior emissão de despejos domésticos, o IM1 e IC1, consequência principalmente pela alta presença da amônia, alcalinizando as águas (SILVA, 1996; NORMANDO, 2014).

Segundo a resolução 357 do CONAMA (CONAMA, 2005), as águas devem possuir pH entre 6,0 e 9,0, o que atipicamente (dado as características de acidez da

região amazônica) classificaria como adequado apenas os pontos de igarapés, os mais poluídos.

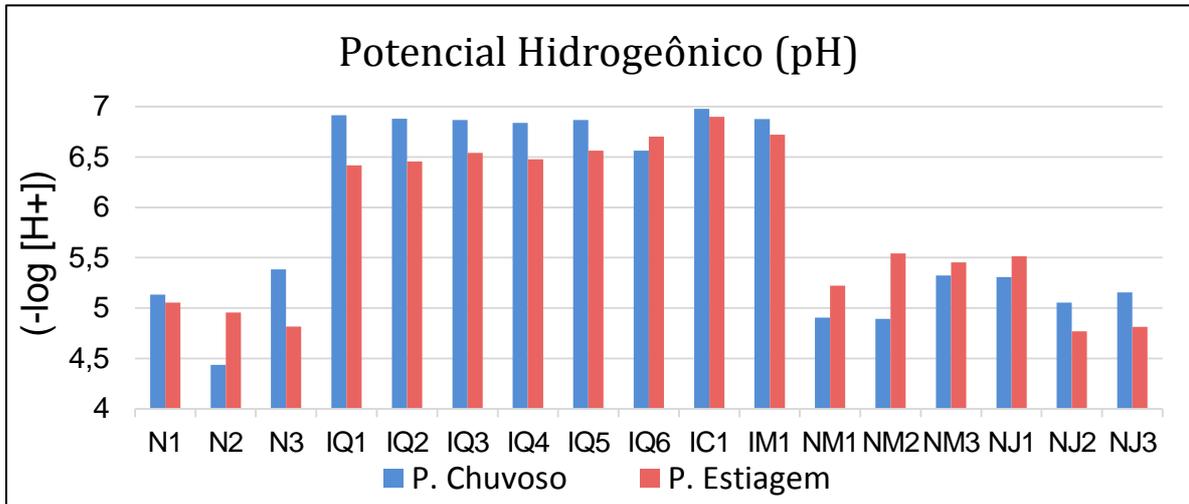


Figura 11-Resultados de pH para as estações chuvosa e seca

A Figura 12 indica a os valores mínimos e máximos de pH em igarapés na bacia do Educandos. É perceptível um tendência crescente nos pHs, tornando-se menos ácidos, indicando um possível aumento no despejo de esgotos domésticos nas últimas duas décadas.

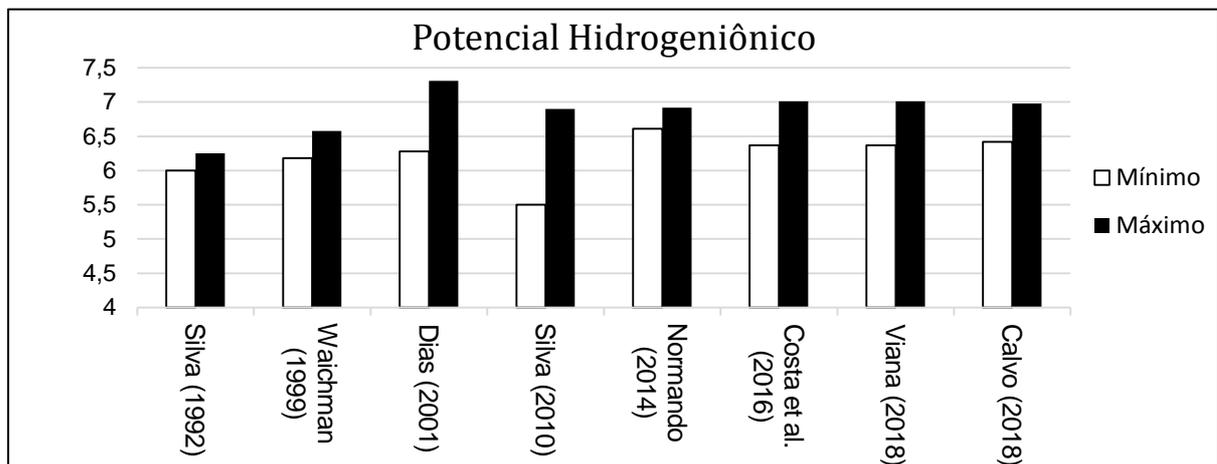


Figura 12- Histórico de valores mínimos e máximos de pH em igarapés na bacia do Educandos

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

A temperatura é um parâmetro muito importante no estudo da qualidade das águas. A temperatura pode alterar característica físico e químicas da água, como a solubilidade do oxigênio, a viscosidade, calor específico, tensão superficial, constante de ionização e pressão de vapor (GAMA, 2009). A temperatura da água é fundamental para os seres vivos de um certo curso hídrico, sendo importante para a sua migração, desova e incubação de organismos vivos (AZEVEDO, 1999). Diversos fenômenos influenciam a temperatura de um meio aquático, como latitude, altitude, estação do ano, taxa de fluxo, profundidade, despejos de efluentes industriais (OLIVEIRA, 2010).

A temperatura média foi de 25,8 °C nas nascentes, 29,8 °C no rio Negro e 29,9°C nos igarapés (Figura 13).

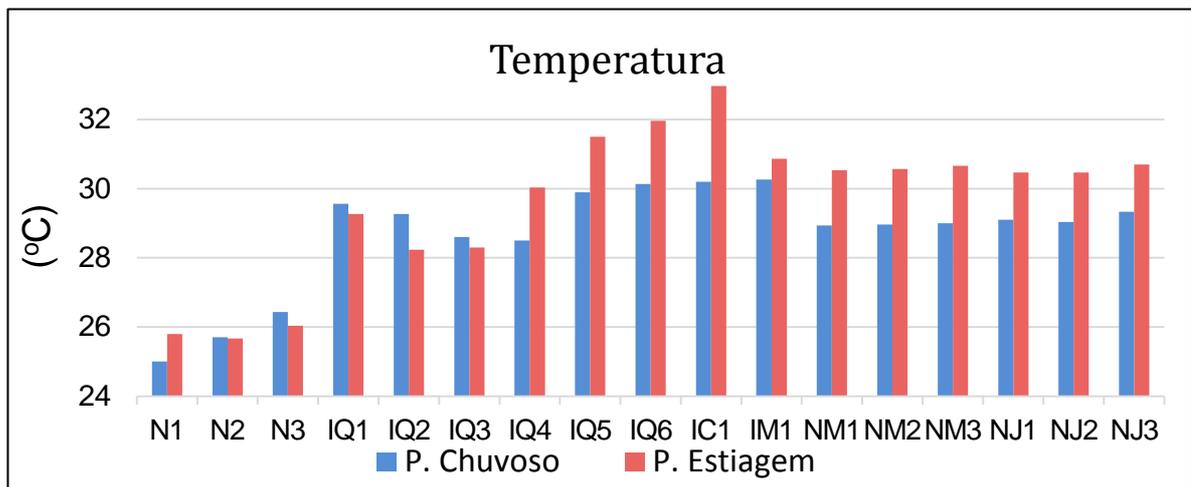


Figura 13-Resultados de Temperatura para as estações chuvosa e seca

A temperatura é, na bacia do Educandos, pouco influenciada pela atividade antrópica. O menor valor nas nascentes decorre majoritariamente da reduzida incidência solar, pela presença de cobertura vegetal (SILVA, 1996). As amostras do rio Negro foram muito homogêneas para cada estação, devido suas similares características hidrodinâmicas entre si. Verificou-se médias amostrais superiores de temperatura nos igarapés na estação seca, como consequência da estação seca apresentar as temperaturas ambientais mais elevadas.

Silva (1996) observou temperaturas de cerca de 25°C nas nascentes do Educandos, Normando (2014) de 28°C e Viana (2018) 26°C. A partir do estudo das temperaturas mínimas e máximas demonstradas em trabalhos anteriores (Figura 14) é perceptível uma grande homogeneidade dos resultados. Essa pouca variação dos

dados ocorre principalmente pela pouca amplitude de temperatura na região amazônica durante todo o ano.

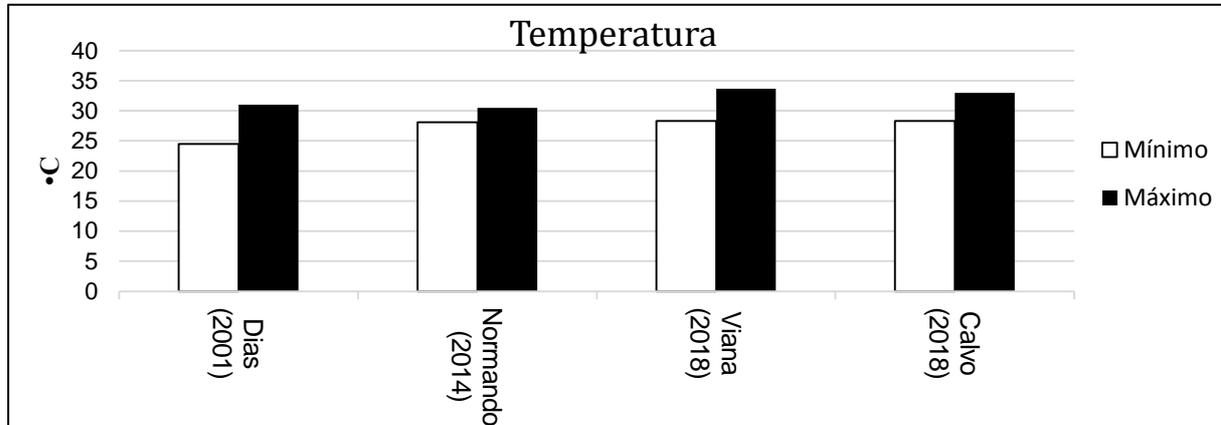


Figura 14-Histórico de valores mínimos e máximos de temperatura em igarapés na bacia do Educandos

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

Obteve-se valor médio de 39,2 UNT para os igarapés, 7,8 UNT para nascentes e 5,4 UNT para o rio Negro (Figura 15).

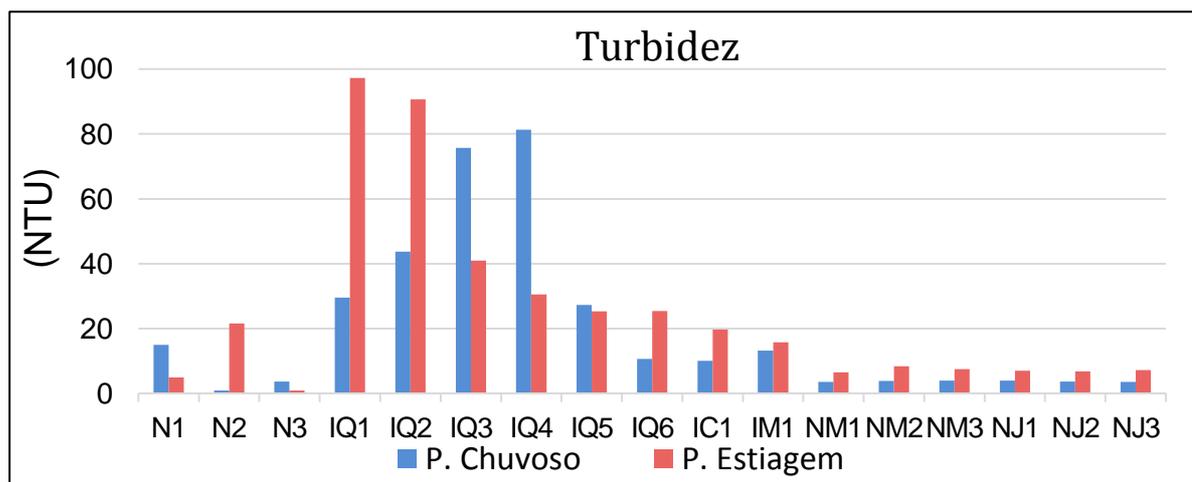


Figura 15- Resultados de Turbidez para as estações chuvosa e seca

É possível perceber que a turbidez é muito mais elevada nos igarapés do que no rio Negro e nascentes. Como os igarapés são mais antropizados isso levaria a crer que esse parâmetro é um bom indicativo da atividade antrópica na bacia.

Entretanto, segundo Costa *et al.* (2016) a turbidez, na bacia do Educandos, atrela-se mais a características hidrodinâmicas do que as atividades antrópicas. Algumas características, no entanto evidenciam que, de fato, a turbidez pouco representam a atividade antrópica, como as oscilações entre as nascentes e baixa turbidez em igarapés altamente antropizados (IM1 e IC1). Durante as coletas constatou-se que as águas escuras do Ig. do Cachoeirinha e Mestre Chico apresentavam forte odor, porém com pouco material suspenso, enquanto as do Igarapé do Quarenta era muito turvas, de coloração bege, indicando que sua turbidez era mais característica do arraste de siltes e argilas.

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

Em estudos anteriores verificou-se que as nascentes e rio Negro geralmente possuem teores de turbidez inferiores a 10 UNT (WAICHMAN, 1999; LAGES, 2007; COSTA *et al.*, 2016; PASCOALOTO, 2016; VIANA, 2018). Dentre os valores observados em igarapés da Bacia do Educandos (Figura 16) é perceptível uma grande variação dos teores mínimos e máximos num retrospecto temporal pequeno (de 2014 a 2018), contudo sem nenhuma tendência aparente. Acredita-se que obras recentes do PROSAMIN podem ter interferido em alguns dos altos teores nos trabalhos anteriores.

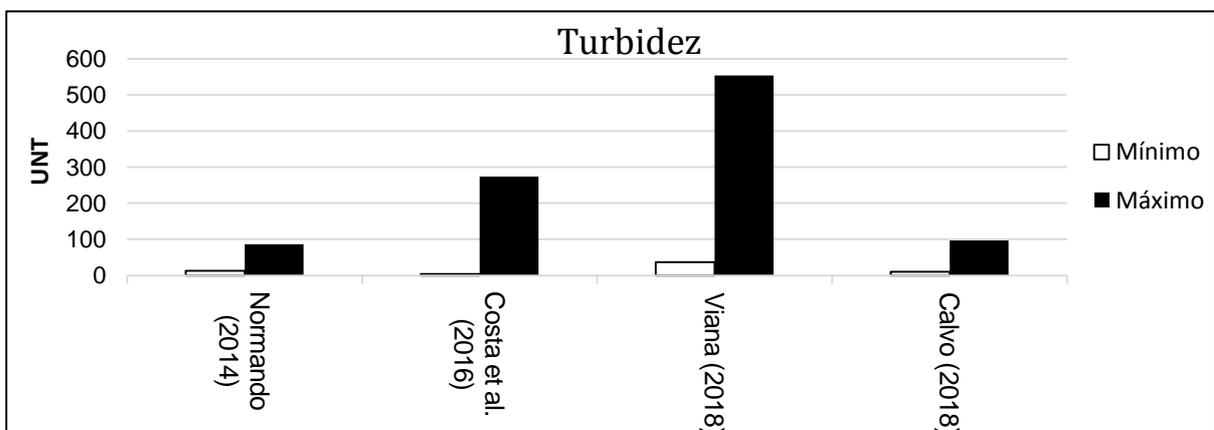


Figura 16- Histórico de valores mínimos e máximos de turbidez em igarapés na bacia do Educandos

Os sólidos suspensos compõem-se de material inorgânico (areia, silte e argila) e orgânico. São medidos a partir da massa de material retida em uma membrana filtrante. Emissões de esgotos sanitários e atividades de mineração aumentam os teores de sólidos suspensos em um meio. Esse parâmetro correlaciona-se com a turbidez (GOONETILLEKE *et al.*, 2005). Nesse trabalho verificou-se média de 10,8 mg/L de sólidos suspensos para as nascentes, 7,6 mg/L no rio Negro e 50,5 mg/L para igarapés (Figura 17).

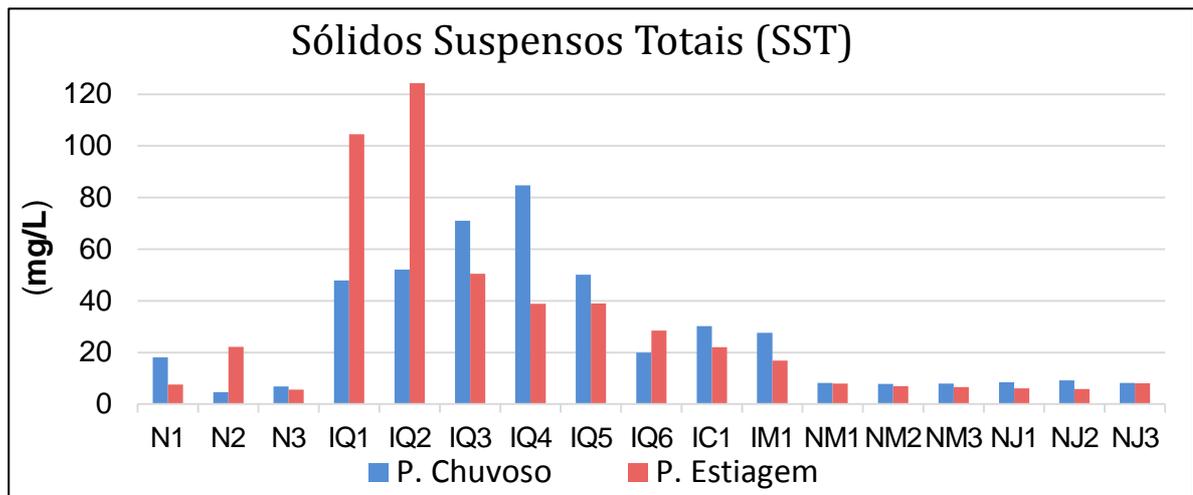


Figura 17-Resultados de Sólidos Suspensos para as estações chuvosa e seca

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

### 5.2.2. Ânions

Os bicarbonatos possuem capacidade tamponante, reduzindo as variações do pH (SILVA, 1996). Os bicarbonatos são importantes para processos industriais, qualidade de águas e tratamento de esgotos. Originam-se da reação do CO<sub>2</sub> na água, dissolução de rochas, queimadas e decomposição de matérias orgânicas (MOTTA, 2015). Os bicarbonatos tem correlação com o pH, predominando em águas alcalinas e com elevada condutividade (SODRÉ, 2007; SANTOS, 2011). Suas médias, nesse trabalho, foram inferiores a 1,5 mg/L para o rio Negro e nascentes e de 83,7 mg/L nos igarapés (Figura 18).

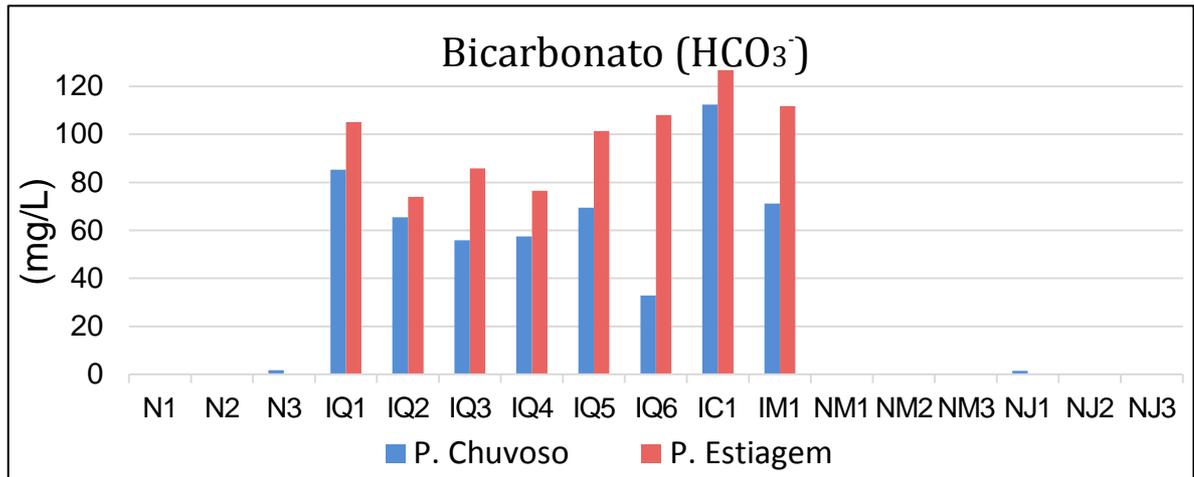


Figura 18-Resultados de Bicarbonato para as estações chuvosa e seca

Os bicarbonatos, na bacia do Educandos, estão mais presentes nas regiões de maior concentração de esgoto doméstico: a foz dos igarapés Mestre Chico e do Cachoeirinha. No igarapé do Quarenta tem concentrações mais reduzidas no setor industrial (IQ2, IQ3 e IQ4), e mais elevadas no seu início (IQ1) e após a confluência com o IC1 e IM1 (IQ5 e IQ6): tendência similar aos dados de Condutividade elétrica e pH. IQ6 e IM1 apresentam acentuadas reduções na estação chuvosa, devido a diluição causada pelo rio Negro.

Quanto ao efeito do igarapé do Quarenta ao rio Negro verificou-se o pouco efeito, e apenas pontual, causado ao rio. Pinto *et al.* (2008) mensuraram no rio Negro, a montante de Manaus, concentrações de bicarbonato inferiores a 5 mg/L, com mais de 50 mg/L na foz do Educandos e 15 mg/L na jusante da foz, na orla do amarelinho.

Sulfatos são as formas mais oxidadas do enxofre, abundantes naturalmente em águas superficiais e subterrâneas, pela lixiviação de solos e rochas sedimentares e metamórficas, e das atividades agrícolas e descargas industriais : papel e celulose, química e farmacêutica (FARIAS, 2006; PIVELLI, 2007). Os sulfatos geralmente são muito ou moderadamente solúveis, excetos sais de bário e estrôncio (PIVELI, 2007).

Nesse estudo os sulfatos apresentaram médias 16,9 mg/L para igarapés e 0,2 mg/L para o rio Negro e Nascentes (Figura 19).

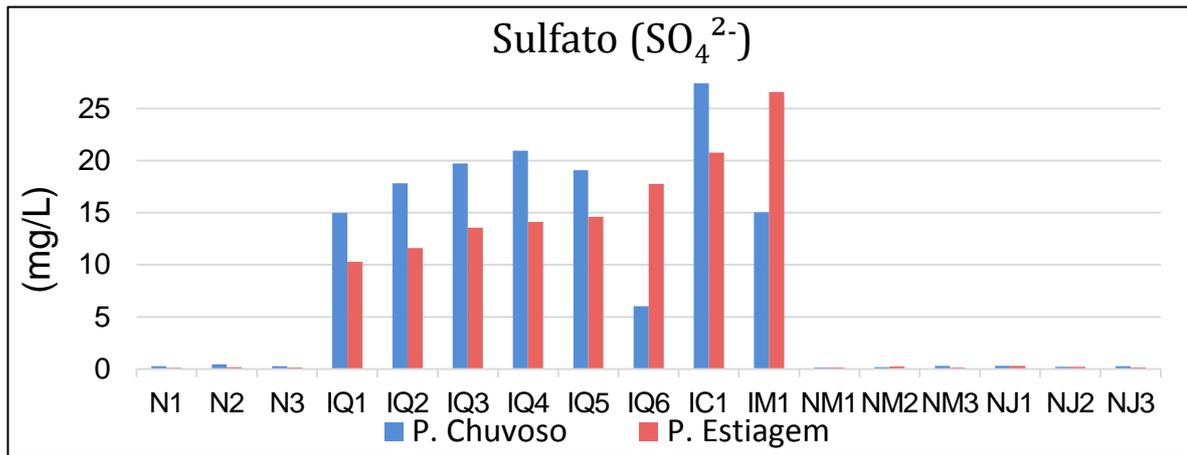


Figura 19- Resultados de Sulfato para as estações chuvosa e seca

Os locais com maiores concentrações de sulfato são o igarapé do Cachoeirinha e o do Mestre Chico, predominantes em esgoto doméstico. No igarapé do Quarenta segue-se uma tendência de elevação no percurso ao lado do setor industrial (IQ2, IQ3 e IQ4). Não há uma discrepância muito acentuada entre concentrações do IM1 e IC1 com o igarapé do Quarenta, como verificados no bicarbonato e cloreto. Assim o sulfato, na bacia do Educandos, tem contribuições relevantes principalmente da contaminação doméstica, mas também das emissões industriais. Nos pontos IM1 e IQ6 há a diluição do igarapé na estação chuvosa devido às variações do rio Negro. Quanto aos impactos do igarapé ao rio Negro, verifica-se uma pequena elevação na foz do igarapé do Quarenta (NM3 e NJ1).

A Resolução 357 do CONAMA (CONAMA, 2005) estabelece um limite de 250 mg/L para Sulfatos, valor superior a todos os resultados observados. Waichman (1999) observou concentrações de sulfatos de 4,0 mg/L para nascentes no Educandos e 7,7 a 14,2 mg/L em igarapés. Os valores atuais, na faixa de 6,0 mg/L a 27,41 mg/L em igarapés, indicam um possível aumento de alguma das fontes de contaminação por sulfatos, seja de origem doméstica ou industrial.

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

Nesse estudo verificou-se médias de cloreto de 0,73 mg/L nas nascentes, 0,48 mg/L para o rio Negro e 19,94 mg/L aos igarapés (Figura 20). Concentrações mais

elevadas de cloretos ocorreram nos IC1 e IM1, com maior concentração de esgotos. No Igarapé do Quarenta percebe-se a mesma tendência (com maiores teores onde maior for a presença de esgotos domésticos), com uma contínua redução nos teores de sulfato durante o percurso na área industrial (IQ2 a IQ4) e valores mais elevados no IQ5 e IQ6, após confluência com igarapés Cachoeirinha e Mestre Chico. Há notória redução de concentração do IM1 e IQ6 na estação chuvosa por consequência da variação sazonal do rio Negro. A classe II do Conama (CONAMA, 2005) estabelece como limite de 250 mg/L para as águas, superior a qualquer resultado obtido nos igarapés.

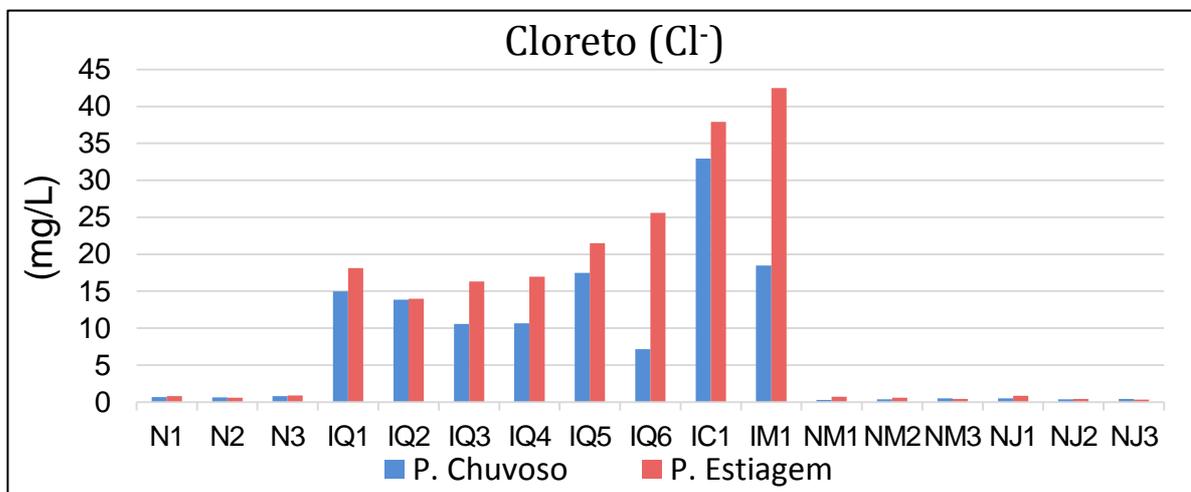


Figura 20-Resultados de cloreto para as estações chuvosa e seca

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

Os nitratos, nos cursos hídricos, originam-se da lixiviação dos solos, oxidação aeróbica de esgotos domésticos e industriais, contaminação por aterros sanitários, aplicação de fertilizantes e adubos na atividade agrícola e degradação de matérias orgânicas contidas nos solos, como resíduos de animais (FARIAS, 2006; PIVELLI, 2007; SODRÉ, 2007). Os nitratos representam a forma mais oxidada do nitrogênio.

Obteve-se médias de nitrato de 2,0 mg/L nas nascentes, 1,2 mg/L no rio Negro e 3,39 mg/L nos igarapés (Figura 21). Concentrações de nitratos superiores a 5 mg/L indicam provável atividade humana (SANTOS, 2011). Dos três ânions mais abundantes (Cloretos, Sulfatos e Nitratos) este ânion é o que menos representa o teor de antropização da bacia do Educandos (Costa *et al.*, 2016), com teores similares entre

igarapés, nascentes e rio Negro. A distribuição apresentou-se distinta de acordo com a sazonalidade: na chuvosa mais abundante na região industrial (IQ3 e IQ4), e na seca foi predominante para os setores de grande emissão de esgoto doméstico (IC1 e IM1). A resolução do CONAMA delimita 10 mg/L de  $\text{N-NO}_3$ , acima de todas as concentrações determinadas.

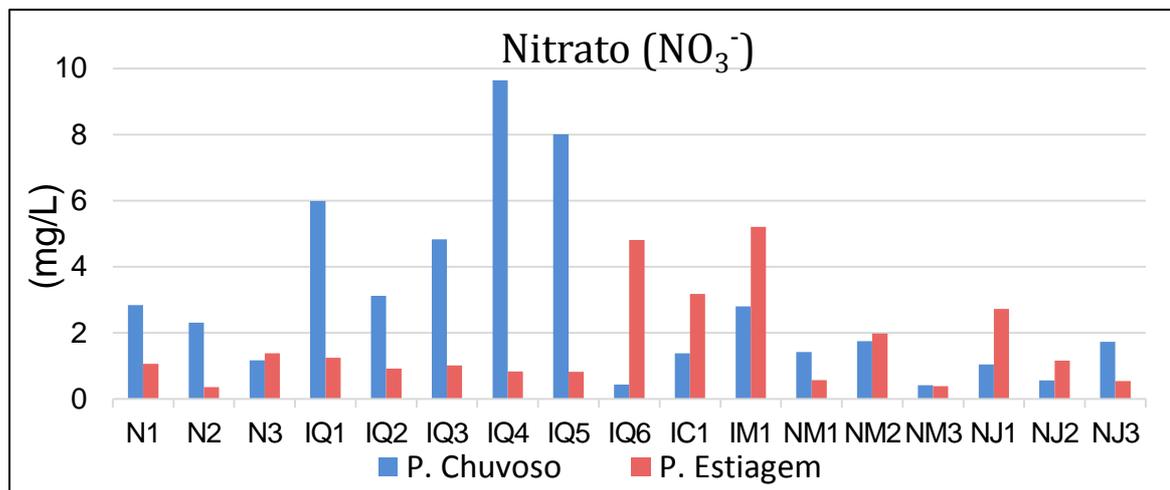


Figura 21- Resultados de nitrato para as estações chuvosa e seca

Silva (1996) e Waichman (1999), vislumbraram concentrações inferiores a 0,10 mg/L para as Nascentes. Lages (2007) e Pinto *et al.* (2008) observaram no rio Negro cerca de 0,05 mg/L de nitratos. Silva (1999) encontrou nos igarapés do Educandos concentrações entre 4 a 6 mg/L, Waichman (1999) entre 1,25 a 1,33 mg/L de  $\text{N-NO}_3$  e Normando (2014) entre 1,2 a 2,47 mg/L de  $\text{N-NO}_3$ . Observa-se, nesse trabalho, concentrações similares aos do passado, não se podendo confirmar se houve um aumento de emissões nos últimos anos de nitratos.

Fluoretos decorrem naturalmente da dissolução de rochas como Fluorita, Fluorapatita e Criolita, sendo um ânion usualmente mais abundante nas águas subterrâneas que nas superficiais. Cerca de 90% do flúor solúvel ingerido é excretado, sendo comumente abundante encontrado em cursos d'água contaminados com esgotos domésticos.

Sua concentração média nos igarapés foi de 0,40 mg/L, de 0,03 mg/L no rio Negro e <0,01 mg/L para as nascentes (Figura 22). É um ânion menos abundante que bicarbonatos, cloretos, nitratos e sulfatos. Sua concentração mais acentuada em igarapés, principalmente no IM1 e IC1, demonstra que esse parâmetro pode ser um bom indicador da emissão de esgotos domésticos. No Igarapé do quarenta, seguiu-se essa mesma tendência de predominância em esgotos domésticos, com valores

reduzidos nas áreas industriais (IQ3 e IQ4) e maiores nas demais, com maior quantidade de esgoto doméstico. No IQ6 há diluições de seus teores no período chuvoso devido a elevação do nível do rio Negro. A resolução 357 do CONAMA (CONAMA, 2005), define como valor máximo permitido de 1,4 mg/L de fluoreto em águas, acima de todos os resultados obtidos.

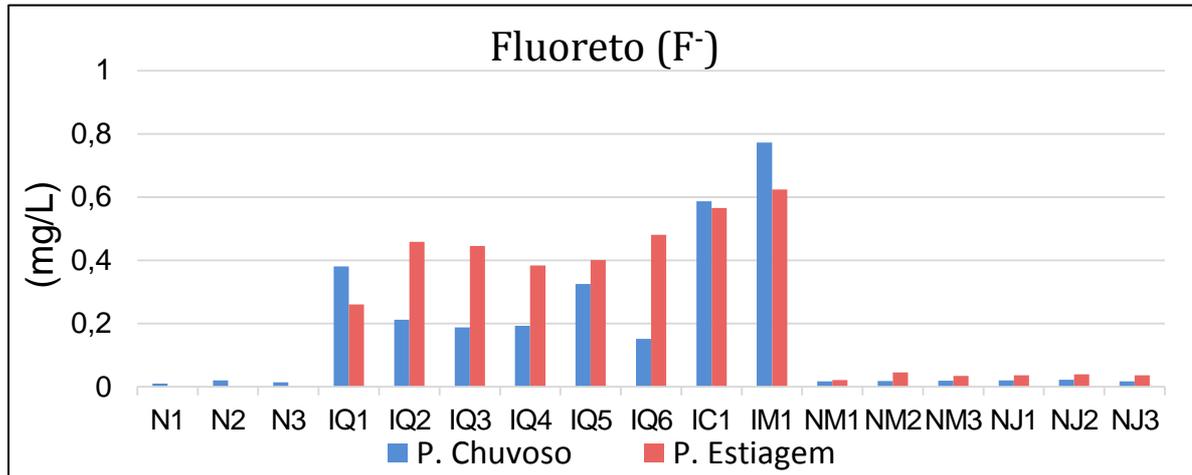


Figura 22-Resultados de fluoreto para as estações chuvosa e seca

O nitrito é uma forma menos oxidada e estável que o Nitrato. O nitrito origina-se de esgotos domésticos e industriais, aterros sanitários e degradação de matérias orgânicas (FARIAS, 2006). Dentre os resultados de nitrito houveram poucas concentrações quantificáveis ( $[\text{NO}_2^-] > 0,01 \text{ mg/L}$ ), com predominância nos igarapés, evidenciando as atividades antrópicas (Figura 23).

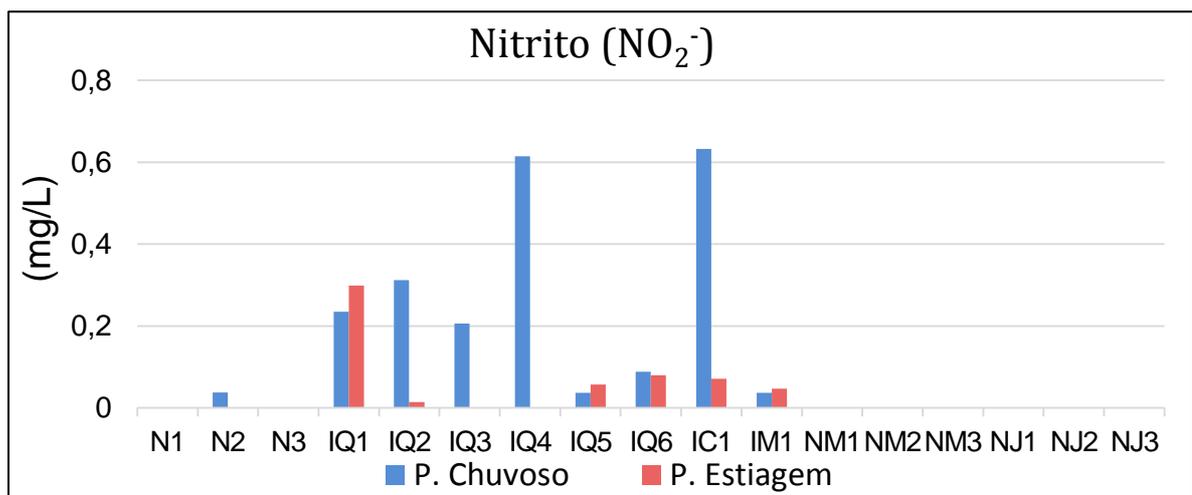


Figura 23-Resultados de nitrito para as estações chuvosa e seca

Waichman (1999) verificou concentrações não quantificáveis de nitrito nas nascentes do Educandos e de 0,05 mg/L a 0,32 mg/L nos igarapés. Pinto *et al.* (2008) verificou concentrações inferiores a 0,05 mg/L no rio Negro, a montante de Manaus. A

distribuição dos níveis de nitrito nas águas antropizadas da bacia, neste trabalho, foi muito heterogênea, não se podendo concluir sobre suas principais fontes ou se houve um aumento de nitritos no igarapé.

O fosfato em águas origina-se pela lixiviação de rochas ou emissão de detergentes, fertilizantes, esgotos domésticos e emissões industriais. No ciclo do fósforo, as plantas absorvem fósforo inorgânico, incorporando-o e transformando-o para fosfato orgânico, participando de todos níveis tróficos do ecossistema e retomando a forma inorgânica pela precipitação do fosfato. Obteve-se poucos locais concentrações quantificáveis de fosfato ( $[\text{PO}_4^{3-}] > 0,05 \text{ mg/L}$ ) com grande discrepância entre igarapés e outros meios (Figura 24), indicando correlação com a atividade humana.

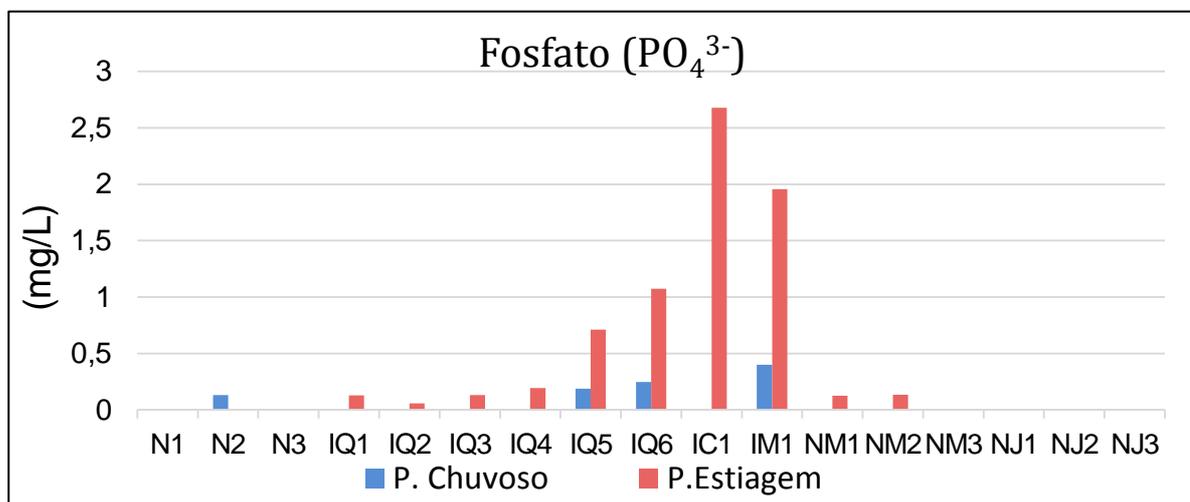


Figura 24-Resultados de fosfato para as estações chuvosa e seca

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

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

Brometos são a forma oxidada do bromo, tipicamente presente em meio marinho e seres aquáticos. Geralmente solúvel em água, exceto os de prata, mercúrio e cobre. Não se determinou teores quantificáveis de brometo ( $[\text{Br}^-] < 0,01 \text{ mg/L}$ ) na estação chuvosa, e, no período de estiagem, obteve-se resultados apenas nos igarapés (Figura 25). Destarte, correlaciona-se com a atividade antrópica na bacia do Educandos, sem

grandes distinções entre a áreas de predominância dos despejos domésticos (IM1 e IC1) ou com maior emissão industrial (IQ2 a IQ4). O CONAMA (CONAMA, 2005) não dispõe acerca dos limites de brometo.

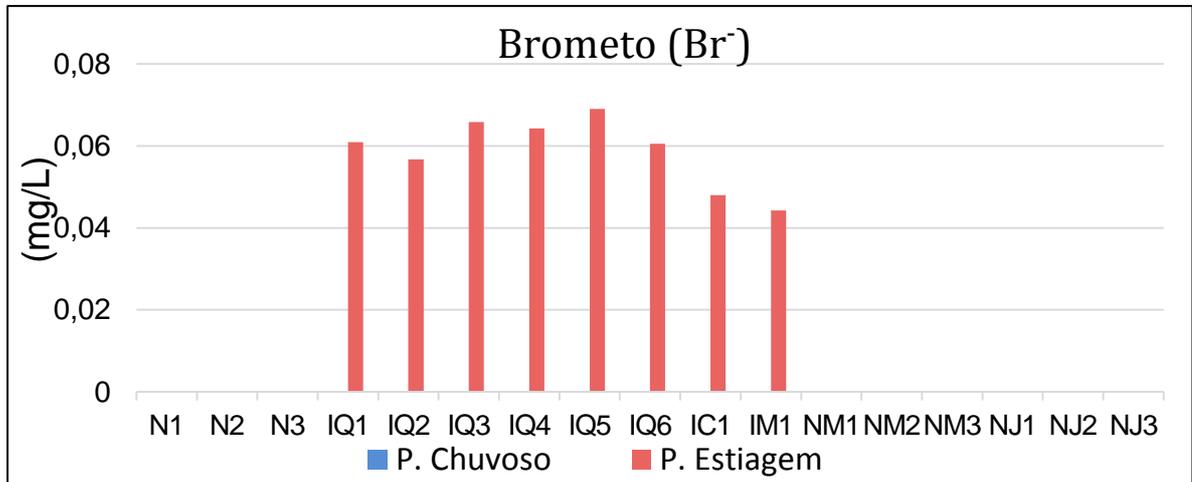


Figura 25- Resultados de brometo para as estações chuvosa e seca

### 5.2.3. Metais em águas e sólidos suspensos

O níquel encontra-se naturalmente em rochas máficas ou ligado a matéria orgânica, argilas, óxidos e sulfetos. Sua alta presença decorre principalmente de despejos da indústrias de galvanoplastia, derivados do petróleo, fertilizantes, catalizadores, combustão de carvão, fundição, mineração e produção de baterias. (BRAILE E CAVALCANTI, 1979; SILVA, 2010). O níquel em águas costuma naturalmente ocorrer na faixa de concentração entre 2 a 10 µg/L (MOTTA, 2015).

Mensurou-se concentrações quantificáveis de níquel em águas em alguns pontos dos igarapés. Concentrou-se no setor industrial (IQ3 e IQ4), com teores mais elevados no período seco (Figura 26).

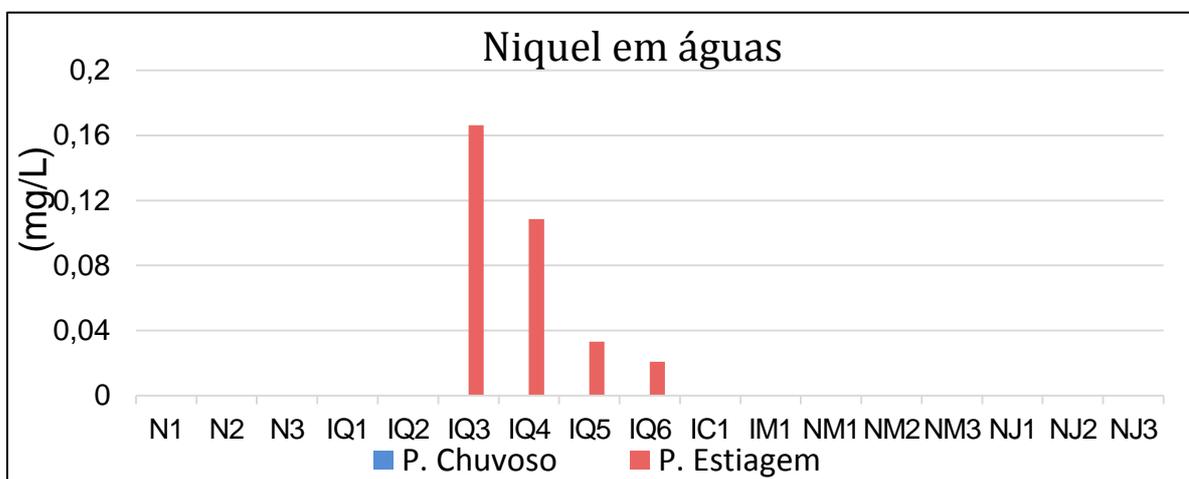


Figura 26-Resultados de níquel em águas para as estações chuvosa e seca

O CONAMA estabelece um limite de 0,025 mg/L de níquel em águas, apresentando teores muito acima do permitido na região ao lados do pólo industrial. Comparando-se os teores de níquel em águas em relação às concentrações máximas observadas em trabalhos anteriores sobre os igarapés da bacia do Educandos (Figura 27) é nítida a redução de seus teores.



Figura 27- Histórico de valores máximos de níquel em águas em igarapés na bacia do Educandos

Cada trabalho definiu uma metodologia, equipamentos utilizados, quantitativo de pontos de coleta e área de enfoque (dentro da bacia do Educandos) distintos, contudo a grande diferença entre os teores máximos observados nesse trabalho e os anteriores são um bom indicativo de uma possível redução de emissões industriais. Tal redução, se de fato ocorre, pode ser devido a uma maior fiscalização dos órgão governamentais, maior conscientização ambiental de diversas indústrias do pólo industrial de Manaus ou consequência da redução da atividade industrial por consequência da recente crise econômica.

O níquel em sólidos suspensos apresentou distribuição semelhante ao em águas, com poucos valores quantificados, apenas no igarapé do Quarenta (Figura 28).

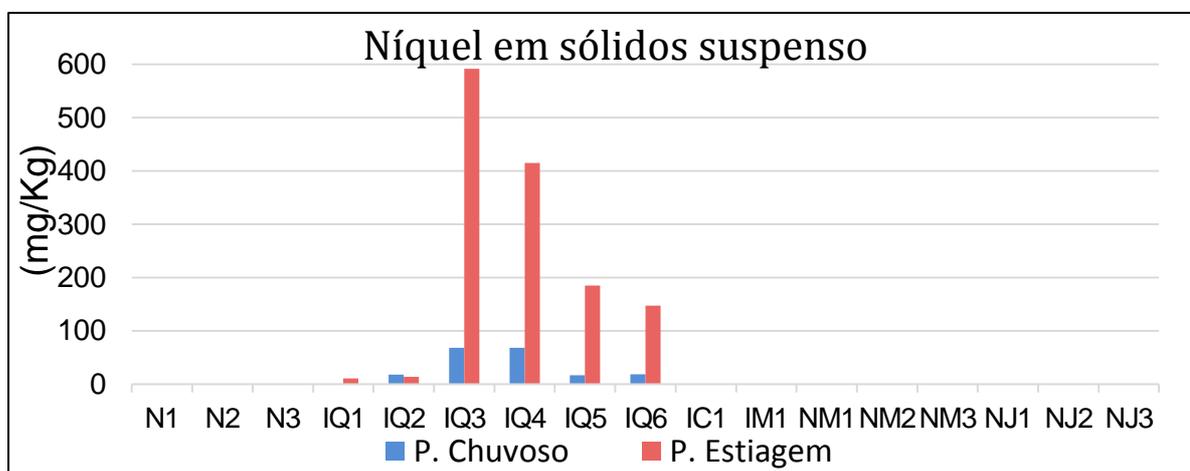


Figura 28-Resultados de níquel em sólidos suspensos para as estações chuvosa e seca

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

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

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

Alguns trabalhos anteriores avaliaram as concentrações de Chumbo em águas na bacia do Educandos (Figura 29). Há uma histórica redução nos teores mensurados, podendo indicar uma melhoria nas emissões industriais.

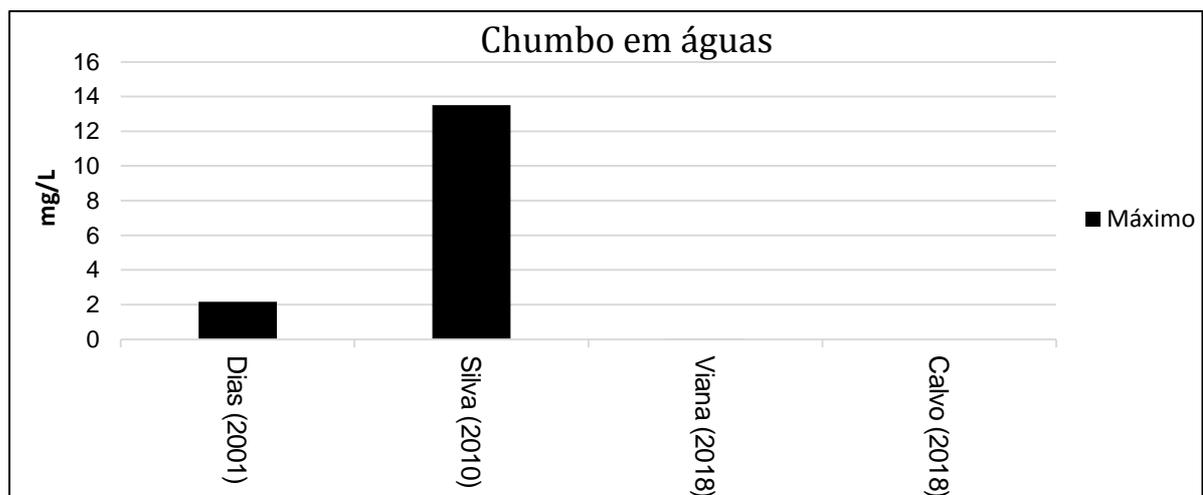


Figura 29-Histórico de valores máximos de chumbo em águas em Igarapés na bacia do Educandos

O chumbo em sólidos suspensos foi quantificável apenas nos igarapés. Os maiores valores ocorrem na faixa IQ2 a IQ4, a região mais industrializada do igarapé do Quarenta (Figura 30). Dessa forma esse parâmetro representa bem as emissões industriais na bacia do Educandos. O teor máximo observado é de 111,5 mg/Kg, no ponto IQ4 no período das secas. Legislação do NOAA (1999) recomenda um limite de 91,3 mg/Kg, classificando como inadequado apenas o ponto IQ4 do período seco.

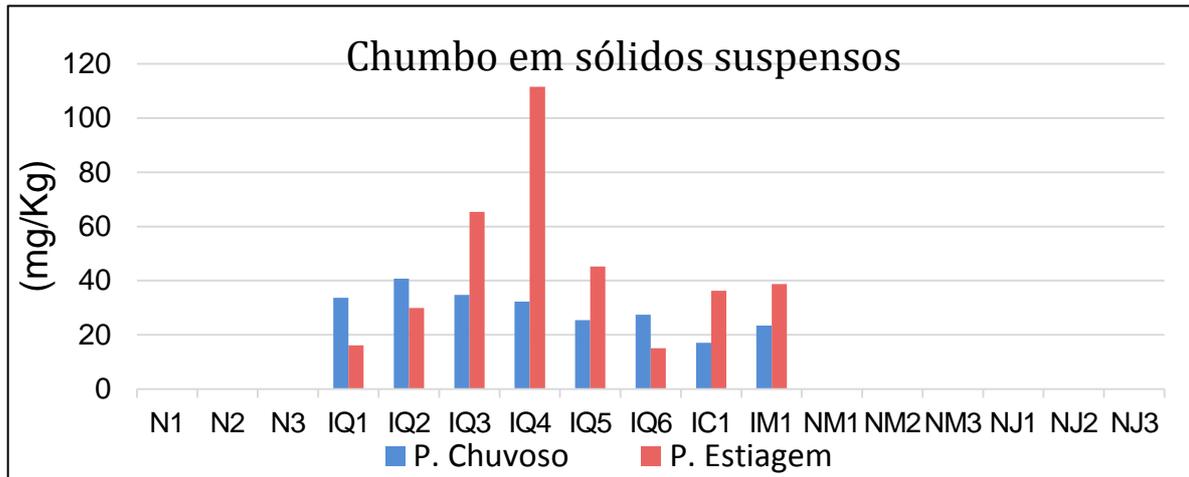


Figura 30-Resultados de Chumbo em sólidos suspensos para as estações chuvosa e seca

O cromo encontra-se sob as formas de Cr (III), Cr (IV) e Cr (VI). Sua forma hexavalente é nociva, em oposição a trivalente. Precipita em pHs ácidos. É largamente utilizado em processos fabris, tais como processos de galvanização, produção de alumínio, refratários, catalisadores, cortumes, pigmentos, fotografia, papel e explosivos (BRAILE e CAVALCANTI, 1979).

Todos os valores de cromo em águas foram inferiores ao LQ do ICP-OES ( $Cr_{diss} < 0,01$  mg/L). A legislação (CONAMA, 2005) estabelece um valor máximo de 0,05 mg/L de cromo em águas. Encontra-se naturalmente em corpos d'água em concentrações inferiores a 1 µg/L (SILVA, 2010). Os teores de cromo em água mensurados nesse trabalho foram inferiores aos obtidos em trabalhos anteriores (Figura 31), o que pode indicar uma redução das emissões industriais, nos últimos anos, na bacia do Educandos.

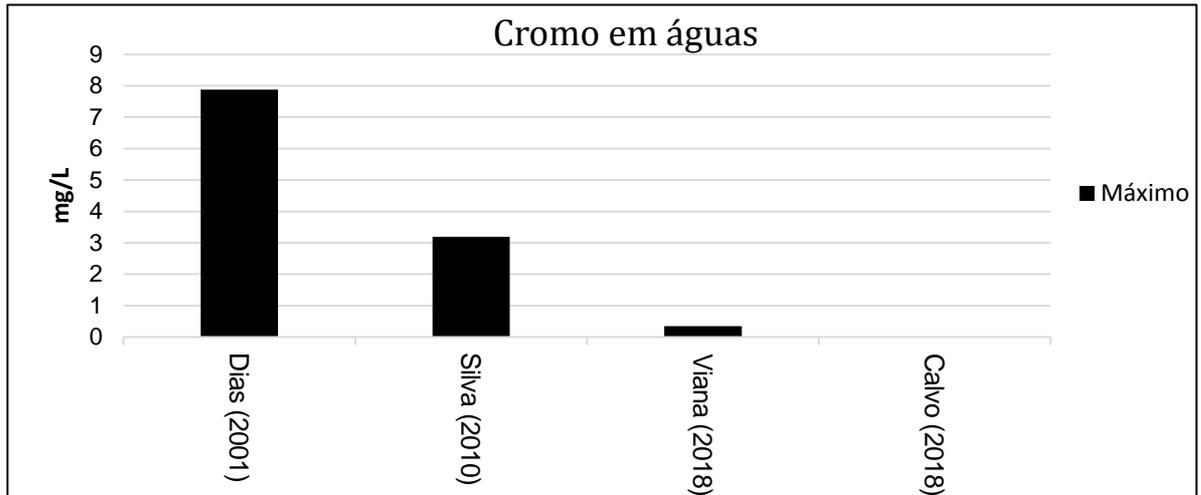


Figura 31 - Histórico de valores máximos de cromo em águas em igarapés na bacia do Educandos

Quanto aos sólidos suspensos, apenas no igarapé do Quarenta obteve-se teores quantificáveis de cromo em sólidos suspensos (Figura 32). Predomina na área industrial do igarapé do Quarenta (IQ2 a IQ4). Observou-se um teor máximo 243,0 mg/Kg, no IQ4 do período das seca. O NOAA (1999) define como limite de cromo para Sedimentos (PEL) de 90,0 mg/Kg, inferior apenas ao IQ3 e IQ4 da estação seca.

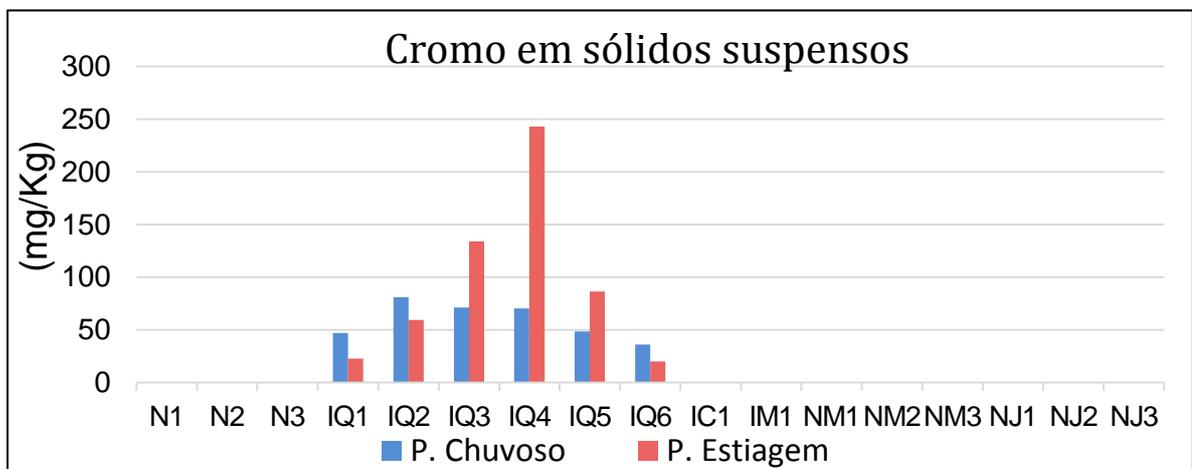


Figura 32-Resultados de cromo em sólidos suspensos para as estações chuvosa e seca

Os teores de cromo em águas foram inferiores a 0,015 mg/L. O limite de quantificação do ICP-OES utilizado é um pouco acima da resolução 357/2005 do CONAMA (CONAMA, 2005), o qual estabelece limite de 0,009 mg/L. Em águas superficiais o cobre encontra-se naturalmente abaixo de 20 µg/L (LIMA, 2004).

As concentrações máximas de cobre em águas nesse trabalho foi muito inferior ao observado em trabalhos anteriores (Figura 33), o que pode indicar uma redução das emissões industriais.

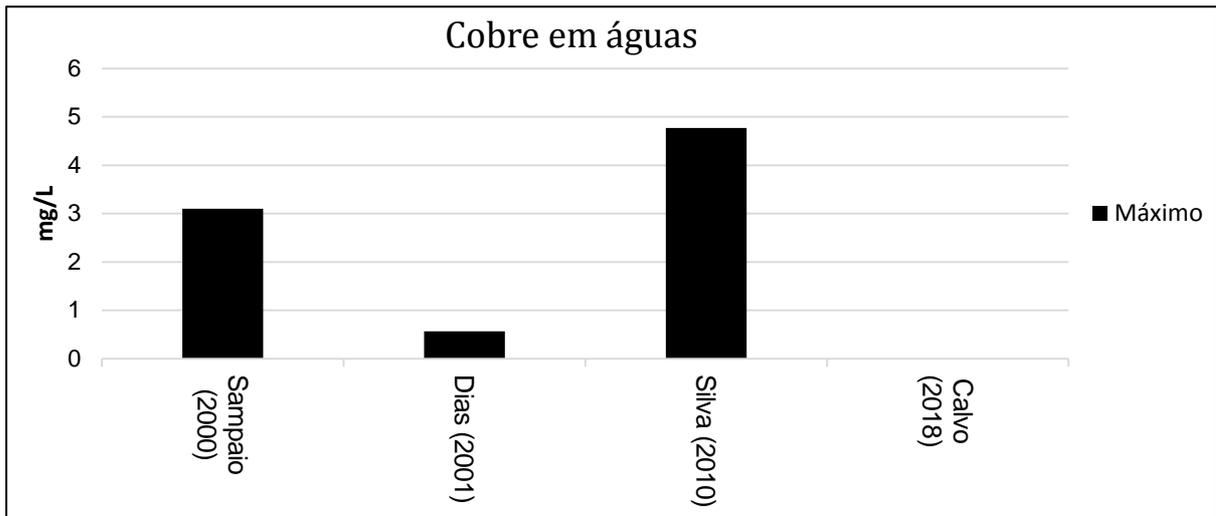


Figura 33 - Histórico de valores máximos de cobre em águas em igarapés na bacia do Educandos

As concentrações de cobre em sólidos suspensos foram quantificáveis apenas nos igarapés, com predomínio nos setores industriais, do IQ2 a IQ4 (Figura 34).

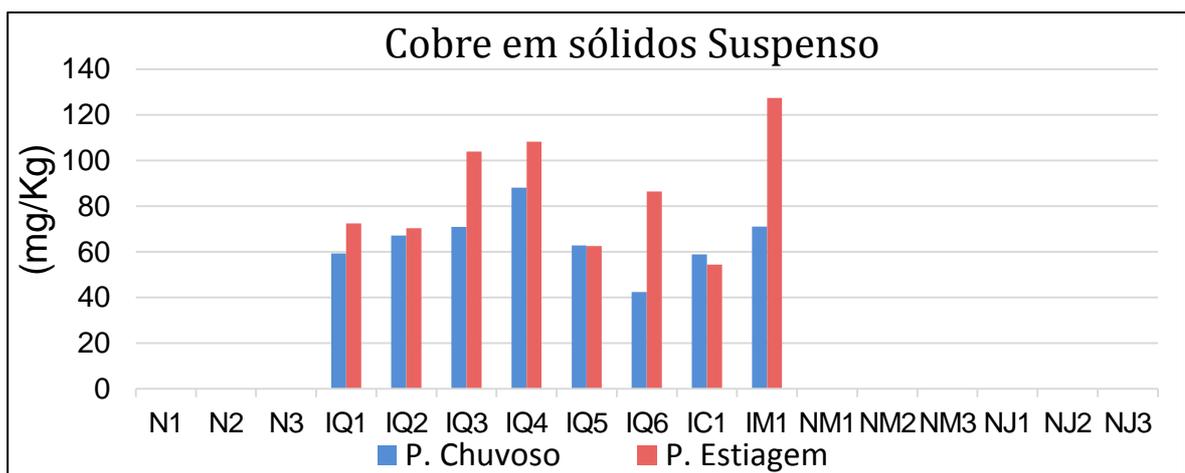


Figura 34-Resultados de Cobre em sólidos suspenso para as estações chuvosa e seca

Há uma menor diferença de concentração entre as regiões mais industrializada e as de esgoto doméstico (IM1 e IC1) que diversos outros metais potencialmente tóxicos desse trabalho, provavelmente por sua grande complexação com orgânicos. Apresentou os teores máximos no IM1 da estação seca, de 127,4 mg/Kg. O NOAA (1999) recomenda um limite máximo de 197,0 mg/Kg, acima de todos os resultados obtidos. O ferro é o segundo metal mais abundante na crosta terrestre. Pode ocorrer na forma iônica ou complexada, com carga divalente ou trivalente. Encontra-se naturalmente disperso em água (iônico), em meios ácidos, e suspenso ou precipitado, em meios alcalinos, decorrente do intemperismo de rochas e solos. A concentração de ferro em um meio depende das características naturais do mesmo e de atividades antrópicas (LIMA, 2004; SAMPAIO, 2000).

Os concentrações médias de ferro em águas foram de 0,18 mg/L nas nascentes, 0,46 mg/L nos igarapés e 0,20 mg/L no rio Negro (Figura 35).

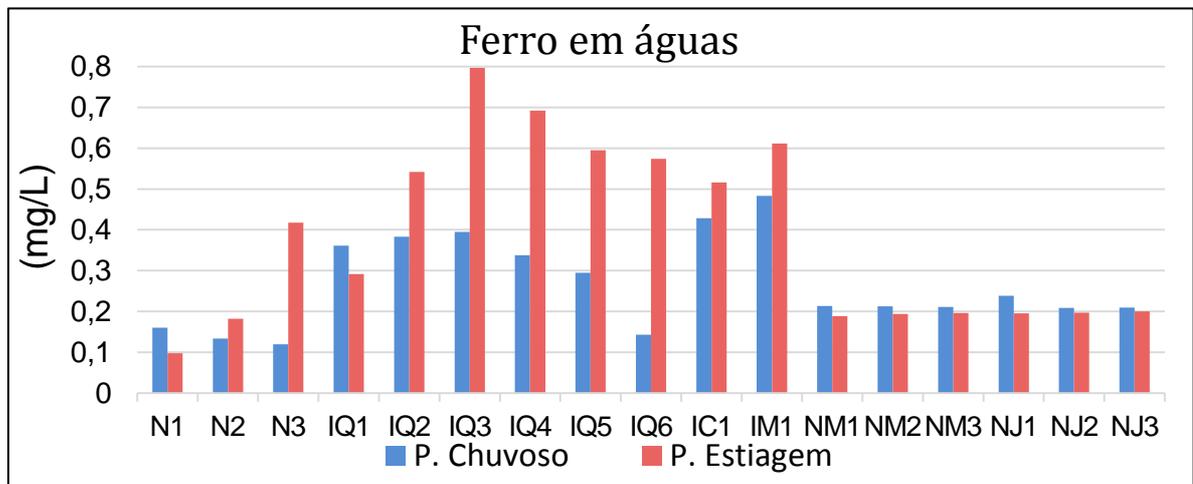


Figura 35 - Resultados de ferro em águas para as estações chuvosa e seca

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

Comparando-se as concentrações de ferro em águas com as observadas em trabalhos anteriores sobre a bacia do Educandos verifica-se que os resultados mensurados nesse trabalho foram muito menores (Figura 36), reforçando a conclusão de redução das emissões industriais na bacia do Educandos nos últimos anos.

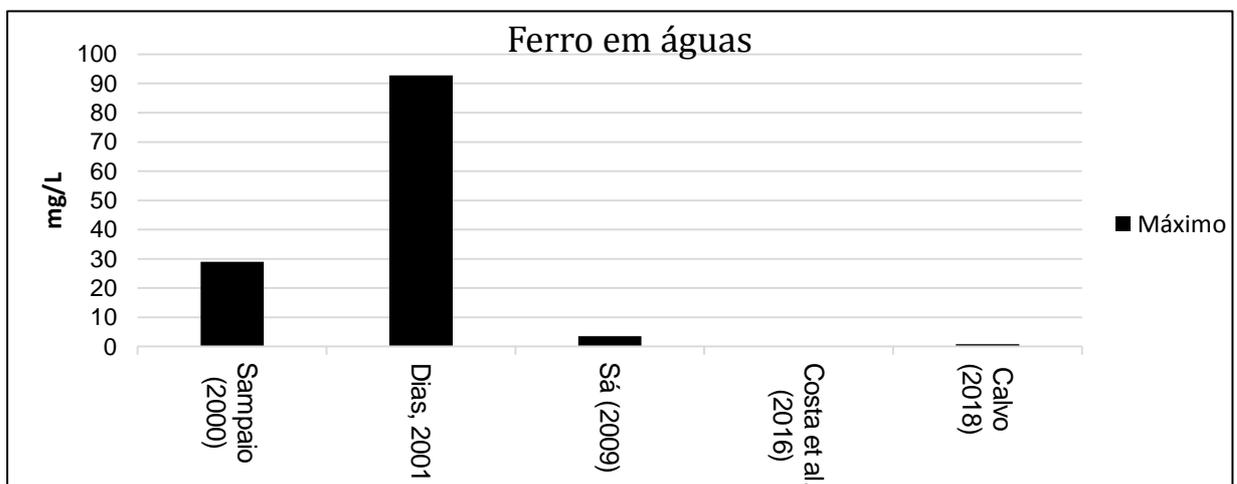


Figura 36 - Histórico de valores máximos de ferro em águas em igarapés na bacia do Educandos

Os valores de ferro nos sólidos suspensos não apresentaram notório enriquecimento do solo devido o meio, com médias de 23.800 mg/Kg para Igarapés, 31.200 mg/Kg no rio Negro e 34.500 mg/Kg nas nascentes (Figura 37). Apresentaram grandes oscilações pontuais por estação, principalmente nas nascentes, por sua baixa concentração de sólidos suspensos. É um metal muito abundante naturalmente, não sendo um bom indicador da contaminação da bacia, observando-se nesse trabalho teores similares aos observados por e Torrezani (2016) e Lopes (2010) em sedimentos de igarapés e no rio Negro, respectivamente. A legislação do NOAA (1999) não define um limite máximo para ferro em sedimentos.

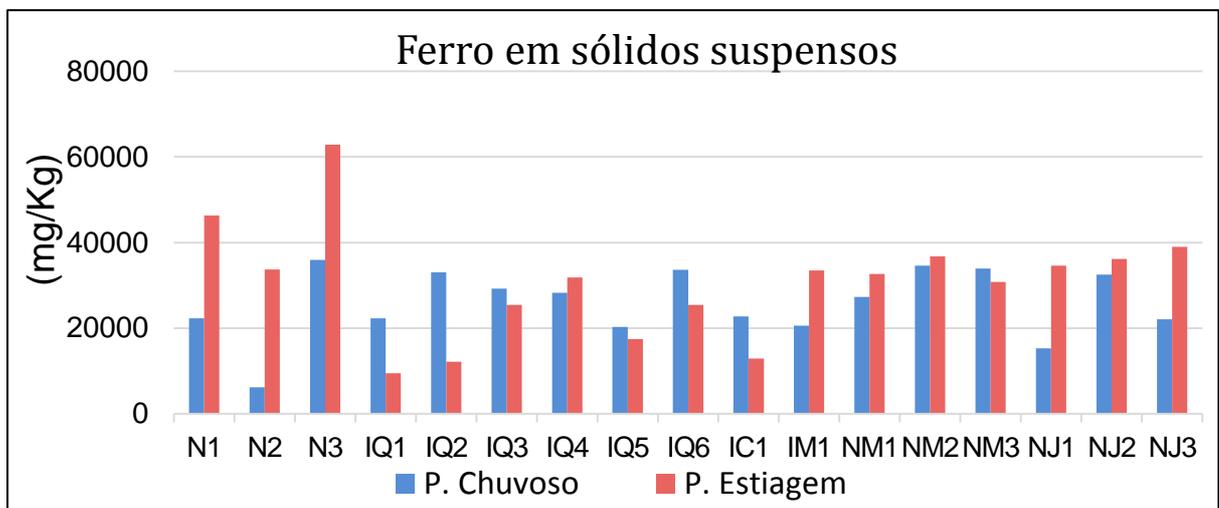


Figura 37-Resultados de ferro em sólidos suspensos para as estações chuvosa e seca

Alumínio é o metal mais abundante na crosta, usualmente sob formas de bauxita, micas, argilominerais e feldspatos. Costuma precipitar entre os pHs de 6,0 a 9,0 (BAIRD, 2002). Possui aplicações em transportes, utensílios domésticos, em ligas metálicas, fios com tores, equipamentos elétricos e embalagens (BRAILE e CAVALCANTI, 1979).

Obteve-se concentrações médias de alumínio em águas de 0,18 mg/L em igarapés, 0,14 mg/L no rio Negro e 0,09 mg/L nas nascentes (Figura 38). Apesar da pouca distinção entre a média nos três meios, apresentou predominância no setor industrial (IQ2 a IQ4). Sua precipitação em pHs neutros ocasiona em baixíssimas concentrações no IC1 e IM1 e reforça a influência da atividade industrial no alumínio nas águas das áreas industriais. Não se verificou divergências significativas nas concentrações de alumínio nos igarapés, com teor máximo de 0,34 mg/L no IQ2 no período seco e de 0,33 mg/L no IQ3 no chuvoso. O CONAMA (CONAMA, 2005)

designa 0,1 mg/L como o máximo permitido para águas Classe 2, o que classificaria todos os pontos, exceto o N1 e N3, como inadequados.

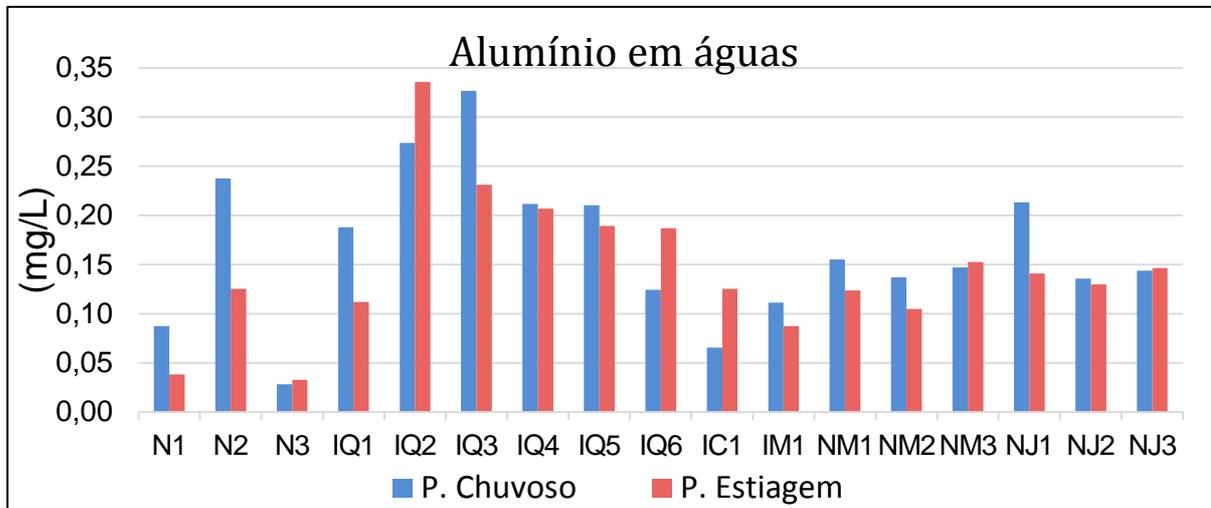


Figura 38 - Resultados de alumínio em águas para as estações chuvosa e seca

O alumínio em sólidos suspensos, assim como o ferro, apresenta grandes variações entre os resultados para um mesmo ponto entre as duas estações. As médias foram de  $3,3 \times 10^4$  mg/kg nas nascentes,  $2,5 \times 10^4$  mg/kg nos igarapés e  $2,5 \times 10^4$  mg/Kg para o rio Negro (Figura 39).

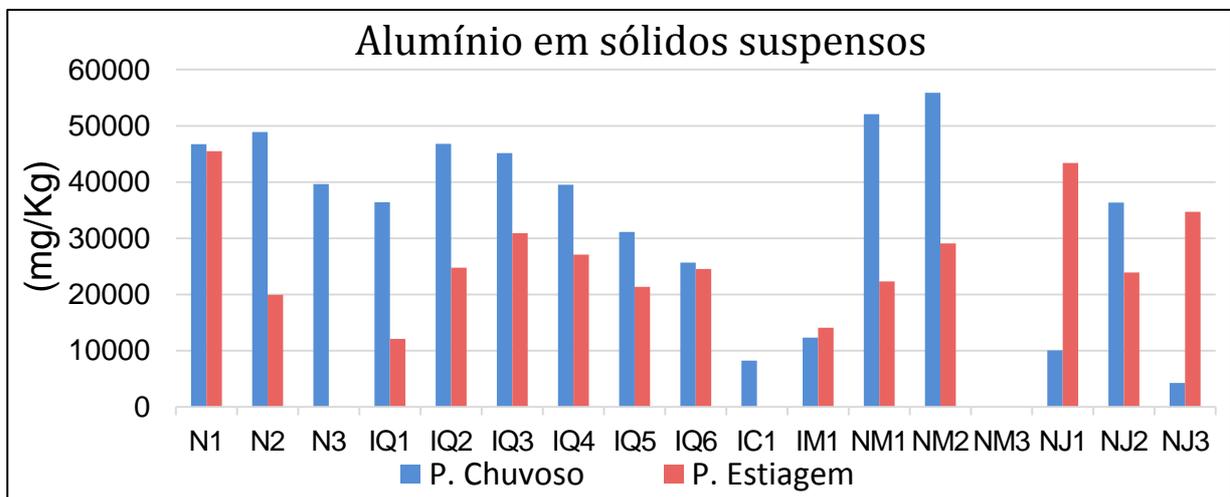


Figura 39-Resultados de alumínio em sólidos suspensos para as estações chuvosa e seca

O alumínio em sólidos suspensos apresentou pouca influência, na bacia do Educandos, da atividade antrópica, com teores similares entre esses diferentes meios. Elevadas concentrações nas nascentes decorrem, da abundância do alumínio naturalmente na composição de argilominerais. Teores de  $2,0 \times 10^4$  mg/Kg a  $4,0 \times 10^4$

mg/Kg são típicos tanto nos sedimentos de igarapés como no rio Negro (LOPES, 2010; TORREZANI, 2016).

O zinco é um metal de suma importância na saúde humana e desenvolvimento vegetal e animal (SAMPAIO, 2000; SILVA, 2010). Sua abundância decorre principalmente da incineração de resíduos, despejo de efluentes domésticos e de processos de galvanoplastia e fabricação de aço (BRAILE e CAVALCANTI, 1979). Diversos resultados de zinco em águas não foram quantificáveis ( $Zn < 0,01$  mg/L), com médias de  $<0,01$  mg/L em nascentes e rio Negro e  $0,013$  mg/L nos igarapés (Figura 40).

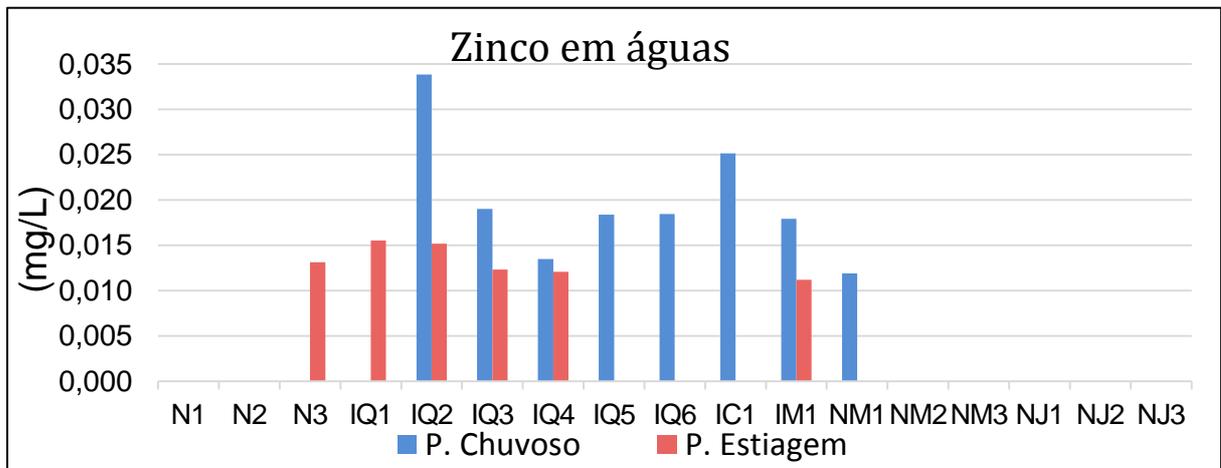


Figura 40- Resultados de zinco em águas para as estações chuvosa e seca

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

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

O zinco em sólidos suspensos distribuiu-se de forma quase homogênea entre os três meios: igarapés, rio Negro e nascentes (Figura 41), não sendo, assim, um bom indicador das atividades antrópicas na bacia do Educandos. Os valores médios foram

de 390 mg/Kg nos igarapés, 368 mg/Kg no rio Negro e 307 mg/Kg nas Nascentes. Dentre os igarapés não há predomínio para nenhum tipo de emissão pontual. O NOAA (1999) estabelece que, para sedimentos, o limite máximo é de 315 mg/Kg, o que classificaria boa parte dos locais como acima da legislação.

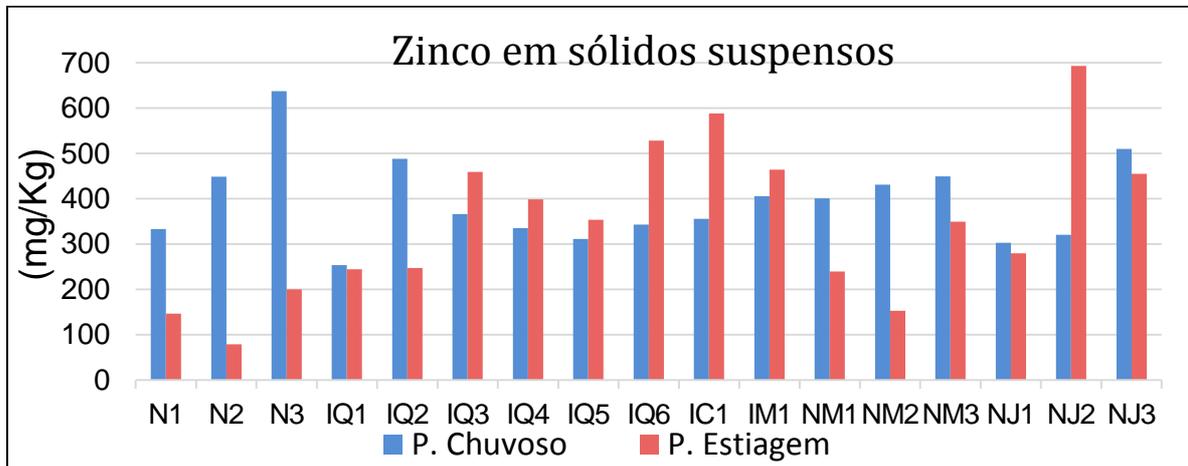


Figura 41-Resultados de zinco em sólidos suspensos para as estações chuvosa e seca

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

Não obteve-se nenhum valor de vanádio em águas quantificável na bacia do Educandos ( $[V^+] < 0,005$  mg/L). O Conama (CONAMA, 2005) define como teores máximos de vanádio em águas de 0,1 mg/L, classificando-se todos os pontos como adequados. O vanádio em sólidos suspensos foi quantificável apenas no igarapé do Quarenta (Figura 42), revelando ápices no setor industrial (IQ2, IQ3 e IQ4). As distribuições do vanádio na bacia entre cada período foram similares, com máxima de 74,8 mg/Kg no IQ4 da estação chuvosa.

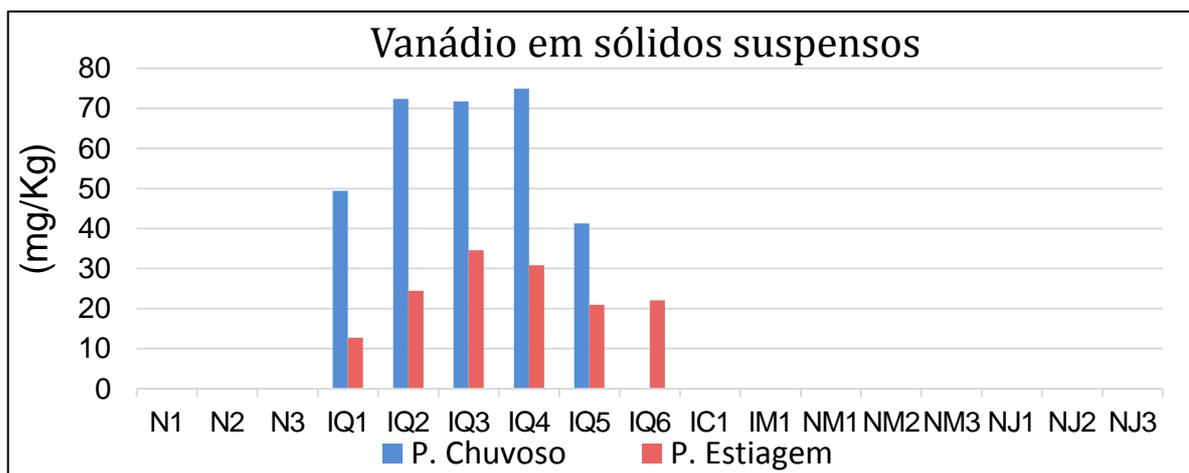


Figura 42 - Resultados de vanádio em sólidos suspensos para as estações chuvosa e seca

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

### **5.3. Avaliação dos efeitos do igarapé ao rio Negro**

A discussão sobre os possíveis efeitos do igarapé ao rio Negro iniciou-se na distribuição dos resultados. Verificou-se, pela análise gráfica de cada parâmetro, que as concentrações dos contaminantes no rio Negro em geral apresentam-se próximas aos teores das nascentes e muito distintas aos igarapés. Os dados do rio Negro são muito homogêneos, com concentrações similares entre a montante e jusante da foz da bacia e leve alteração em NM3 e NJ1, estes por localizarem-se diante da foz do igarapé do Quarenta. É uma forte evidência de que o igarapé do Quarenta praticamente não exerceu influência, dentre os pontos coletas, sobre o corpo d'água do rio Negro.

Realizou-se, na Tabela 5, um teste T de diferenças entre médias, utilizando a média e desvio padrão de cada triplicata, por parâmetro e ponto de coleta. Definiu-se o método de duas médias com desvios-padrões distintos, objetivando-se avaliar se as jusantes apresentam teores mais elevados de contaminantes que os na montante. Desconsiderou-se NM3 e NJ1 nesse comparativo, por localizarem-se diretamente na foz do Igarapé do Quarenta. Foram comparados os pontos NM1 e NM2 com NJ2 e NJ3 nos períodos chuvoso e seco. O desvio padrão e as médias utilizados são os de cada triplicatas. Utilizou-se apenas parâmetros com concentrações quantificáveis no rio Negro. Aplicou-se significância de 5%, e teste bilateral, simbolizando-se com “ = “ a igualdade entre médias, “ M” as que a montantes é mais elevados e “ J “ para quando a jusante é maior.

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

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

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

Na análise dos resultados rio Negro, nascentes e igarapés observou-se que a maioria dos parâmetros altera-se pela atividade antrópica, mais elevado nos igarapés. Se a contaminação do igarapé do Quarenta fosse significativa ao rio Negro, apresentaria concentrações significativamente maiores em grande parte dos parâmetros, entretanto, das 91 desigualdades, apenas em 40 a jusante foi superior à montante. Em 51 casos a montante foi superior aos pontos na jusante. Nenhum parâmetro apresentou médias superiores para a jusante em todas as comparações ou grande maioria das combinações. A pouca influência da descarga do igarapé na

entrada do rio Negro é explicada principalmente pelo rio Negro apresentar vazão muito superior ao igarapé do Quarenta . Segundo a ANA (2017), a vazão média entre as medições de 2000 a 2012 do igarapé do Quarenta para a estação seca (Junho-Outubro) foi de 0,8 m<sup>3</sup>/s, com valores mínimos de 0,50 m<sup>3</sup>/s e máximo de 1,7 m<sup>3</sup>/s, enquanto que na estação chuvosa (Novembro-Maio) obteve-se média de 1,8 m<sup>3</sup>/s, com mínimo de 0,8 m<sup>3</sup>/s e máximo de 7,4 m<sup>3</sup>/s. A vazão do rio Negro foi de 38.500 m<sup>3</sup>/s para medições de 2008 a 2014, uma proporção entre 10.000 a 100.000 vezes a vazão o igarapé do Quarenta. Para o igarapé do Quarenta utilizou-se o ponto de código 14980000, denominado “Manaus 2000 – igarapé do Quarenta”, enquanto que o rio Negro é o 14990000, “Manaus – Rio Negro”, localizado ao lado do porto de Manaus (ANA, 2017). A quantidade superior de médias da montante sendo maior pode ser explicada por uma maior atividade antrópica pontual a montante (entre porto de Manaus até a feira da banana) do que na jusante (Orla do Amarelinho) ou da maior proximidade da montante em relação às drenagens dos igarapés do Mindu e São Raimundo, que são outros igarapés degradados na zona urbana de Manaus.

É notório que, para os dados obtidos e locais observados, o rio Negro não foi alterado significativamente pelo igarapé do Quarenta.

#### **5.4. Mensuração dos efeitos da Sazonalidade**

Essa etapa objetiva avaliar se a diferença de pluviometria por período altera significativamente a qualidade da bacia do Educandos. Limitou-se os dados apenas aos igarapés, desprezando-se os pontos do rio Negro e nascente. Isso se deve pois nos igarapés são mais nítidas as mudanças entre os períodos, já que no rio Negro e nascentes apresentam-se concentrações muito menores dos contaminantes.

Realizou-se uma blocagem dos dados entre pontos no período chuvoso com da seca. A blocagem foi feita quanto aos ponto de coletas, analisando-se a diferença que a sazonalidade acarreta nas concentrações. É uma técnica para fazer comparações emparelhadas (NETO *et al.*, 2011). Consistiu em subtrair, ponto a ponto, os resultados entre a estação seca e chuvosa, passando a tratar a diferença entre os resultados como um grupo amostral. Em cada local de coleta subtraiu-se da concentração de um determinado parâmetro no período seca da sua concentração no período chuvoso, formando então, para cada parâmetro, oito dados de

subtrações entre os períodos (pois são oito pontos de coletas em igarapés). Com essa técnica evita-se propagar a dispersão típica dos dados, como a diferença de concentração entre regiões domésticas e industriais, no desvio-padrão amostral.

Considerou-se um teste t unilateral, com 95% de confiança, considerando duas hipóteses. A primeira,  $H_0$ , considera a igualdade entre os dois períodos enquanto  $H_1$  define que um período tem média superior ao outro. Em alguns metais em sólidos suspensos utilizou-se apenas os teores do igarapé do Quarenta, por não apresentar valores quantificáveis no igarapé do Cachoeirinha e Mestre Chico. Os resultados das médias, desvios e hipóteses aceitas estão indicados na Tabela 6:

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

<b>Parâmetro</b>	$\mu_{\text{Seca}}$	$\mu_{\text{Chuva}}$	$\mu_{\text{seca}} - \mu_{\text{Chuva}}$	$S_{\text{dif}}$	<b>Hipótese Aceita</b>
pH	6,59	6,84	-0,25	0,114	Seco>Chuvoso
Condutividade Elétrica ( $\mu\text{S/cm}$ )	314,3	234,4	81,8	60,6	Seco>Chuvoso
Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	30,4	29,6	0,83	0,70	Seco>Chuvoso
Turbidez (UNT)	43,2	36,4	6,76	2,56	Seco>Chuvoso
Bicarbonato (mg/L)	98,6	68,8	29,84	4,93	Seco>Chuvoso
Sólidos Suspensos (mg/L)	53,0	47,9	5,10	4,26	Seco>Chuvoso
Sulfato (mg/L)	16,1	17,6	-1,48	2,60	Seco=Chuvoso
Nitrato (mg/L)	2,25	4,52	-2,27	1,29	Seco<Chuvoso
Cloreto (mg/L)	24,1	15,8	8,34	1,05	Seco>Chuvoso
Fluoreto (mg/L)	0,45	0,35	0,051	0,012	Seco=Chuvoso
Fosfato (mg/L)	0,86	0,10	0,761	0,056	Seco=Chuvoso
Nitrito (mg/L)	0,070	0,270	-0,199	0,071	Seco<Chuvoso
Brometo (mg/L)	0,006	0,000	0,006	0,0004	Seco>Chuvoso
Ferro em águas (mg/L)	0,57	0,35	0,223	0,058	Seco>Chuvoso
Zinco em águas (mg/L)	0,011	0,019	-0,008	0,0036	Seco=Chuvoso
Alumínio em águas (mg/L)	0,18	0,18	-0,004	0,022	Seco=Chuvoso
Níquel suspenso* (mg/Kg)	227,2	32,8	194,3	206,1	Seco=Chuvoso
Chumbo suspenso (mg/Kg)	40,4	33,5	6,9	37,0	Seco=Chuvoso
Cromo suspenso* (mg/Kg)	94,1	58,9	35,2	76,3	Seco=Chuvoso
Cobre suspenso* (mg/Kg)	83,9	65,0	18,8	17,2	Seco>Chuvoso
Ferro suspenso (mg/Kg)	20.651	26.643	5.992	8.552	Seco=Chuvoso
Zinco suspenso (mg/Kg)	383,0	405,8	-22,7	144,0	Seco=Chuvoso
Alumínio suspenso (mg/Kg)	20.152	29.825	-9.672	8.457	Seco<Chuvoso
Vanádio Suspenso*(mg/Kg)	24,3	56,2	-31,9	223,8	Seco=Chuvoso

\*Dados apenas do igarapé do Quarenta

Apenas considerando os valores absolutos das médias em cada período, dos 24 parâmetros demonstrados em quinze deles as médias amostrais da estação seca

foram superiores aos da estação chuvosa e em 9 as médias foram maiores no período chuvoso.

Já para 95% de confiança em 11 casos considerou-se igualdade entre as médias e em treze um período tem média significativamente maior que o outro. Condutividade elétrica, pH, bicarbonato, sólidos suspensos totais, temperatura turbidez, cloreto, brometo, ferro em águas e cobre em sólidos suspensos foram significativamente maiores na estação seca. Nitrato, nitrito e alumínio em sólidos suspensos os parâmetros que o período chuvoso tem valores significativamente mais elevados.

Essa tendência de maiores teores no período seco é consequência da menor vazão de água para diluição dos contaminantes no período de estiagem (SILVA, 1996; COSTA *et al.*, 2016) e dos teores reduzidos em IQ6 e IM1 na estação chuvosa pela diluição causada pelo rio Negro (SILVA, 2010).

### **5.5. Estatística Multivariada**

A estatística multivariada consiste em um conjunto de ferramentas e análises com a finalidade de avaliar três ou mais variáveis simultaneamente. As técnicas de estatística multivariada utilizadas neste trabalho foram a análise de componentes principais (PCA), a análise de *clusters* (HCA) e a matriz de correlação.

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

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

### 5.5.1. Matriz de Correlação

A matriz de correlação é uma ferramenta da estatística multivariada que possibilita verificar a associação entre as variáveis. Nessa matriz forma-se uma matriz de correlações binárias, geralmente coeficientes de *Pearson*, *Spearman* ou *Kendall*. Para cada correlação binária da matriz é possível verificar se esta é significativa ou não a certo grau de confiança.

Utilizou-se a correlação de *Spearman* para a matriz de correlação devido a quase totalidade dos dados comportar-se de maneira não-paramétrica. A correlação de *Spearman* é similar a de *Pearson*, contudo enquanto *Pearson* avalia relações lineares, a de *Spearman* verifica relações monótonas diversas, lineares ou não, sendo o mais recomendado para dados não-paramétricos. Quanto ao grau de confiança definiu-se dois níveis distintos de significância:  $p < 0,05$  e  $p < 0,001$ . Dados a  $p < 0,05$  estão expressos em coloração avermelhada e indicam os parâmetros de tendência similar. A  $p < 0,001$  destaca-se as correlações cujo comportamento seja muito representativo, destacado em vermelho e negrito.

Na matriz obtida alguns valores são negativos, decorrente da quantidade de variáveis (21) ser superior aos pontos de coleta (17), entretanto sem afetar as regressões e discussões. Os dados da tabela foram obtidos pelo *software Statistica 10*. Segregou-se as matrizes por estação (seca ou chuvosa), verificando-se os efeitos que a sazonalidade apresenta nas correlações entre as variáveis. Representou-se as matrizes de correlação para a estação chuvosa e seca nas Tabelas 7 e 8, respectivamente.

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

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

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

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

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

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

Verificou-se um grande quantitativo de correlações significativas a  $p < 0,05$ . Decorre da maioria dos parâmetros aumentar em regiões antropizadas, ou, por outras características, elevar-se nesses igarapés urbanos. O quantitativo de correlações por parâmetro indica quais as variáveis muito influenciadas pelas ações antrópicas (ou elevadas em igarapés). A sazonalidade apresentou poucas alterações nas correlações, com matrizes similares nos dois períodos. Alumínio em águas e zinco, ferro e alumínio em sólidos suspensos apresentam poucas ou nenhuma correlação a  $p < 0,05$ , por serem parâmetros pouco alterados pelo meio (nascentes, rio Negro ou igarapés). Nitrato e temperatura possuem algumas correlações. No caso da temperatura isso ocorre pois este parâmetro é superior nos igarapés do que nas nascentes, contudo a temperatura nos igarapés é semelhante ao rio Negro, menos antropizado. Condutividade elétrica, pH, bicarbonatos, sulfatos, cloretos, fluoretos, turbidez, sólidos suspensos totais, ferro e zinco em águas e níquel, chumbo, cromo, cobre e vanádio em sólidos suspensos apresentaram grande quantidade de correlações, variáveis que há ampliação de suas concentrações nos igarapés antropizados em ambos períodos.

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

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

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

Os sólidos suspensos totais apresentaram correlação muito forte com a turbidez, pois ambos mensuram a quantidade de material particulado. Em menor grau, correlacionaram-se com os metais pesados em sólidos: níquel, cromo e cobre. Essa correlação com os metais potencialmente tóxicos ocorre mais por

consequência das maiores concentrações de material suspensos terem ocorrido na zona inicial e intermediária do igarapé do Quarenta, e não por terem afinidade direta.

### 5.5.2. Análise de Componentes principais (PCA)

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

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

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

Os gráficos *biplot* do PC1 ao PC4 estão plotados na Figura 43 para os dois períodos sazonais (chuvoso e seco), fixando-se o PC1 (o mais representativo) no eixo das ordenadas. Demais combinações entre as PCs, como PC2 x PC3, PC2 x PC4 e PC3 x PC4, não foram plotados, por não verificar-se informações representativas adicionais aos observados nos gráficos utilizados. Contudo esses gráficos das demais combinações são possíveis de serem sintetizadas a partir dos autovalores de *scores* e *loadings* presentes no APÊNDICE E deste trabalho.

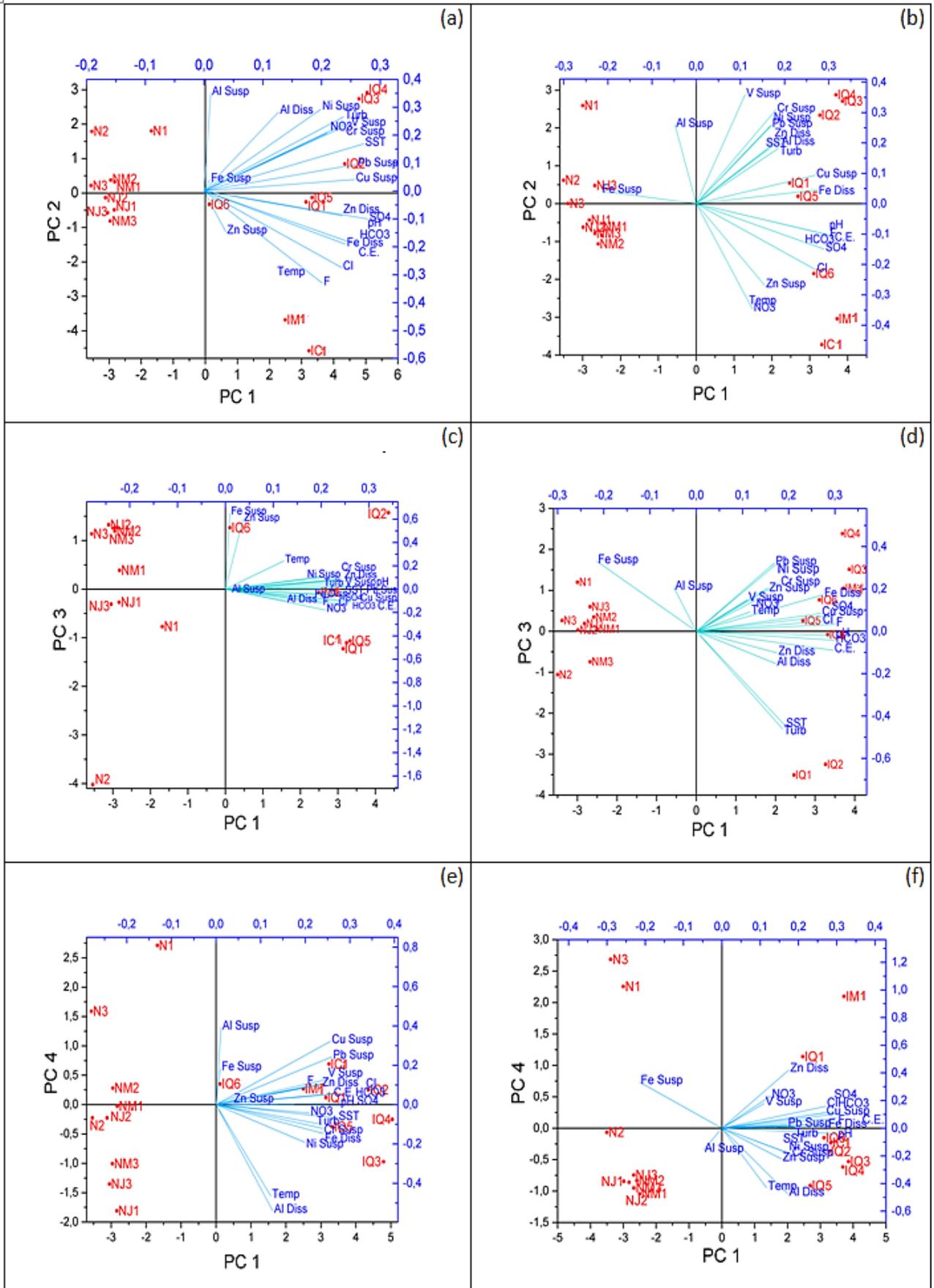


Figura 43 - Biplot (Scores x Loadings) na Estação Chuvosa de PC1xPC2 (a), PC1xPC3 (b) e PC1xPC4 (c) e na Estação Seca de PC1xPC2 (b), PC1xPC3 (d) e PC1xPC4 (f)

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

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

Os *loadings* de PC1 apresentam discussões similares a matriz de correlação com  $p\text{-valor} < 0,05$ : segregam parâmetros atrelados à ação antrópica ou mais elevados nos igarapés. Na chuvosa todos os autovalores foram positivos, e na seca apenas alumínio e ferro em sólidos Suspensos foram negativos. Ou seja, quase todos os parâmetros apresentam teores maiores nos igarapés. Entre os parâmetros que mais representam a atividade antrópica nenhum deles destoa dos demais, com autovalores oscilando entre 0,2 a 0,3, sendo eles: pH, C.E., SST,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , Fe e Zn em águas e Ni, Cu, Pb e Cr em sólidos suspensos. Al, Fe e Zn em sólidos suspensos foram pouco representativos em ambos os períodos, com concentração quase constante. A temperatura é pouco representativa pois, apesar de inferior nas nascentes é similar entre o rio Negro e igarapés.

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

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

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

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

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

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

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

pela temperatura e alumínio em águas, e, em menor escala, e alumínio, cobre e chumbo em sólidos suspensos. A temperatura separa todos os pontos do rio Negro das Nascentes e N1 e N3 possuem alumínio em águas mais elevado que rio Negro e o N2. As nascentes apresentam temperatura muito menor que todos os pontos do rio Negro pela presença de cobertura vegetal (SILVA, 1996).

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

### **5.5.3 Análise de Agrupamento Hierárquico (HCA)**

A análise de *cluster* (HCA) é uma ferramenta focada em visualizar o agrupamento entre as variáveis, verificando-se o agrupamento dos dados e as variáveis mais semelhantes em cada grupo. Utilizou-se a distância Euclidiana. Plotou-se, na Figura 44, os HCA dos dados, para as duas estações coletadas, tanto para os pontos de coleta como para as variáveis.

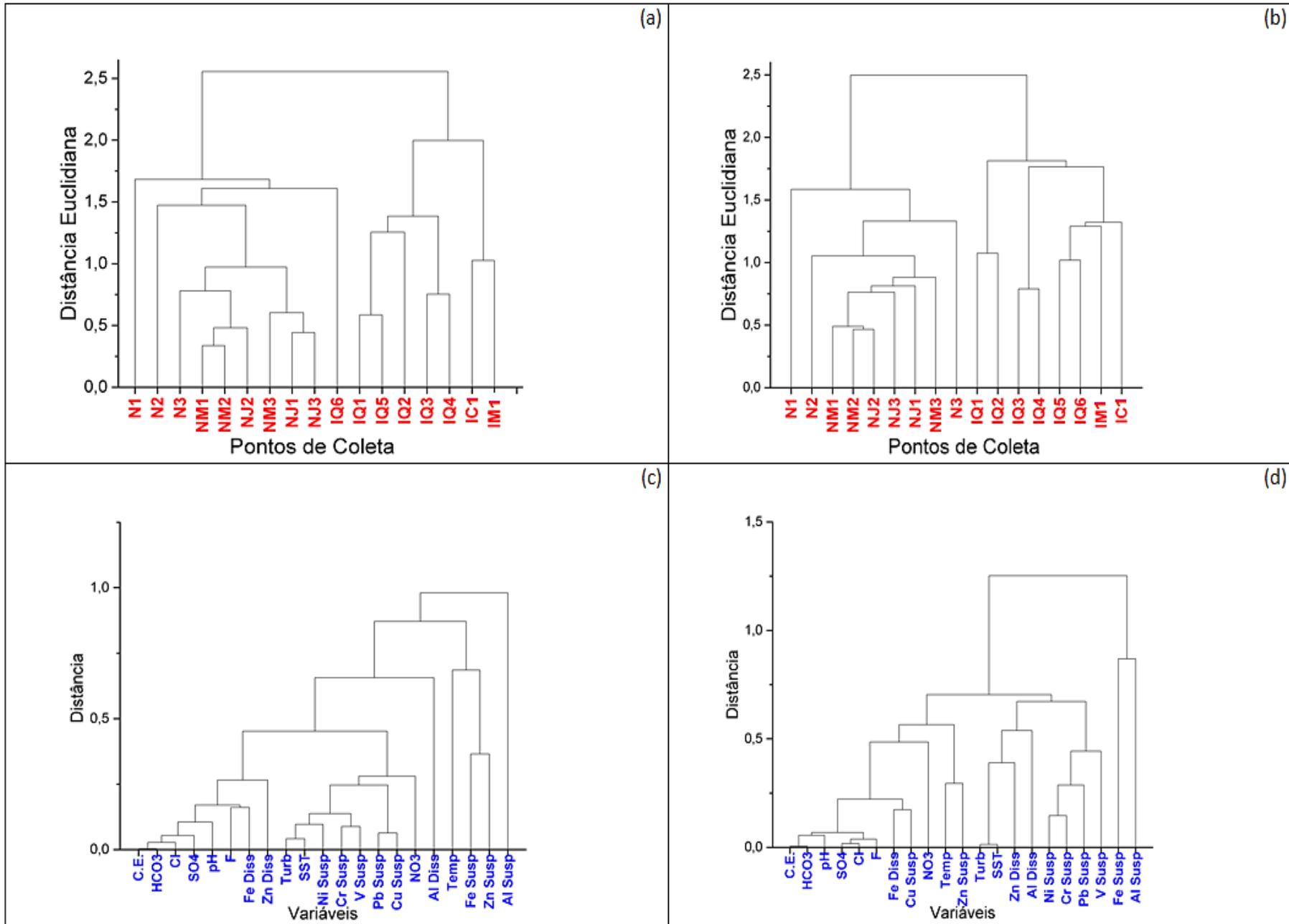


Figura 44- HCA por ponto de coleta para estação Chuvosa (a) e Seca (b) e por variáveis para a Estação Chuvosa (c) e Seca (d)

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

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

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

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

O HCA das variáveis (Figuras 44c e 44d) complementa, com dados das distâncias, as discussões realizadas no PCA e matriz de correlação. C.E,  $\text{HCO}_3^-$ , pH,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$  e  $\text{F}^-$  são muito próximos entre si, principalmente na seca. Turbidez e sólidos suspensos totais apresentam distribuições muito similares entre si e aos metais suspensos no período chuvoso. Metais suspensos de Ni, V, Cr e Pb tem baixa distância euclidiana entre si. Fe e Al em sólidos Suspensos apresentam grande dispersão aos demais dados.

É possível verificar no APÊNDICE F (PCA e HCA para outras formas de agrupamento) a contribuição individual de cada grupo de parâmetros (ânions, físico-químicos e metais) na distribuição dos dados de HCA para todos os parâmetros.

A partir da análise do HCA por ânions e a físico-química (Figuras 53b, 53d, 54b e 54d) percebe-se que ambos os grupos têm distribuições semelhantes entre si. Para os ânions e físico-química há boa segregação entre Igarapés, nascentes e rio Negro. Cada um desses meios apresentam razoável homogeneidade entre si, com

distâncias euclidianas, menores que as observadas considerando-se todos os grupos de parâmetros (Figuras 54a e 54b). As nascentes estão bem próximas ao rio Negro. Os ânions contribuem com as similaridades entre N3 e rio Negro e a correlação entre IM1 e IC1. A distribuição dos igarapés pela físico-química (Figuras é muito parecida a com todos os parâmetros.

Na análise de *cluster* considerando apenas os dados quantificáveis dos metais (Figuras 53f e 54f) segregou-se apenas os igarapés localizados ao lado do pólo industrial de Manaus de todos os demais pontos de coleta. Os metais contribuem na maior distinção entre N3 das demais nascentes, na proximidade de IC1 e IM1, e, principalmente, na aproximação entre os pontos IQ3 e IQ4, localizados ao lado do pólo industrial de Manaus.

## 6 - CONCLUSÕES

Os igarapés antropizados apresentaram níveis de contaminantes muito superiores às águas naturais, contudo poucos pontos de coleta e parâmetros nas águas excederam os limites da resolução Nº 357/2005 do CONAMA (CONAMA, 2005). O pH apresentou dados em águas naturais fora da faixa normativa, devido a legislação federal não representar bem a elevada acidez das águas naturais da região amazônica. Os metais potencialmente tóxicos em sólidos suspensos apresentaram parcos locais que sobrepujaram ao recomendado (NOAA, 1999), geralmente ao lado do pólo industrial de Manaus (IQ2 a IQ4).

Os pontos localizados no rio Negro a montante e jusante da foz da bacia do Educandos foram muito similares entre si, indicando que, para a distância da foz e profundidade estabelecidos nesse trabalho, a antropização da bacia do Educandos não altera significativamente a qualidade do rio Negro, devido a enorme vazão desse rio e sua capacidade de diluição.

Na estação hidrológica seca observou-se, em geral, teores um pouco mais elevados dos contaminantes. Condutividade elétrica, pH, bicarbonato, sólidos suspensos totais, temperatura turbidez, cloreto, brometo, ferro em águas e cobre em sólidos suspensos foram maiores na estação seca. Nitrato, nitrito e alumínio em sólidos suspensos apresentaram maiores teores no período chuvoso.

A sazonalidade não alterou significativamente a distribuição dos contaminantes na bacia. No período chuvoso o rio Negro dilui os igarapés próximos de si (IQ6 e IM1). No IQ6, onde verificou-se a maior variação sazonal, os níveis de C.E.,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$  e  $\text{F}^-$  no período chuvoso foram mais de 66% menores que em seu período seco.

A antropização do igarapé do Quarenta decorre tanto da emissão de esgotos domésticos como de emissões industriais. Os níveis dos poluentes foram heterogêneos na bacia, de acordo com o tipo de atividade antrópica pontual. Apenas  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Al}^{3+}$  em sólidos suspensos não se alteraram significativamente nos igarapés. Nitrato e temperatura apresentaram níveis um pouco mais elevados nos igarapés, contudo a média de temperatura é praticamente igual entre igarapés e o rio Negro. Condutividade elétrica, pH, bicarbonatos, sulfatos, cloretos, fluoretos, turbidez, sólidos suspensos totais, ferro e zinco em águas e níquel, chumbo, cromo, cobre e vanádio em sólidos suspensos apresentaram teores muito mais elevados

nos igarapés, por representarem bem a atividade antrópica ou, em alguns casos, coincidentemente apresentaram ampliação de suas concentrações nos igarapés em ambos períodos.

O pH, C.E,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$  e  $\text{F}^-$  foram mais elevados nas regiões com maior emissão de esgoto doméstico. Comparando-se os teores mensurados neste trabalho com diversos outros realizados na bacia do Educandos entre 1990 a 2018, verifica-se uma tendência crescente dos níveis do pH e C.E., podendo indicar uma ampliação do despejo de esgotos domésticos, mesmo após as recentes obras do PROSAMIN para a melhoria da bacia. Os maiores teores desses parâmetros foram observados na foz dos igarapés Mestre Chico e Cachoeirinha.

$\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{V}^+$  em sólidos suspensos sobressaíram-se no setor industrial do igarapé do Quarenta, observando-se alguns valores acima da legislação (NOAA, 1999). As emissões industriais são as maiores responsáveis pela presença mais elevada desses metais nos igarapés da bacia do Educandos.

Em águas o  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{V}^+$  e  $\text{Hg}^{2+}$  mantiveram-se abaixo dos limites da resolução 357/2005 (CONAMA, 2005) em todos os pontos de coleta, verificando-se teores menores que as concentrações observadas desses metais em estudos anteriores. É um indicativo de uma possível redução, nesses últimos anos, da emissão de metais potencialmente tóxicos nos corpos d'água da bacia do Educandos pelo pólo industrial de Manaus.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

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

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

ARAÚJO, M.R.; DESMOULIÈRE, S.J.M, LEVINO A. **Padrão espacial da distribuição da incidência de dengue e sua relação com a variável renda na Cidade de Manaus, Estado do Amazonas, Brasil**. Rev Pan-Amaz Saude v.5 n.2. Ananindeua, 2014.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

COSTA, S.S. ; SILVA, M. S. R. ; ALVES, A. K. ; PINTO, A. G. N. ; PASCOALOTO, D. . **Análise estatística dos níveis de poluição em bacias hidrográficas de Manaus**. In: Ferreira, S.J.F.; Silva, M.L.; Pascoaloto, D.. (Org.). *Amazônia das Águas*. 1ªed.Manaus: Valer, 2016, v. , p. 161-173.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

RABELO J.L.N. **Estruturação de um estudo de modelagem de escolha no igarapé do Mestre Chico em Manaus-AM**. Dissertação (mestrado em Política e Gestão Ambiental). Universidade Federal do Amazonas, UFAM. Manaus, 2009. 119p.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

SILVA M.B. **Análise dos níveis de metais potencialmente tóxicos e análise microbiológica nas águas da bacia do Educandos (Manaus - AM).** Dissertação (mestrado em Biotecnologia e Recursos Naturais). Universidade Estadual do Amazonas, UEA. Manaus, 2010. 58p.

TORREZANI L. **Avaliação da contaminação antrópica por metais no sedimento de fundo da Bacia do Igarapé do Educandos (Manaus/Amazonas).** Dissertação (mestrado Química- Analítica). Universidade Federal do Amazonas, UFAM. Manaus, 2016. 64 p.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

## 8 - APÊNDICES

## APÊNDICE A- Média e desvio padrão dos resultados

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

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

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

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

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

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

\*Ambos períodos apresentaram a mesma concentração em todos os pontos

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

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

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

## APÊNDICE B- Limites de quantificação dos parâmetros

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

Parâmetro	Equipamento	Fabricante	LQ	Conama Res. Nº 357 (Classe II)
pH	pHmetro Orion 3 Star	Thermo	-	6,0<pH<9,0
Condutividade (C.E.)	Condutivímetro Ysi 30	Ysi	-	-
Temperatura	Condutivímetro Ysi 30	Ysi	-	-
Bicarbonato ( $\text{HCO}_3^-$ )	Titrimo 848 Plus	Metrohm	1,5 mg/L	-
Turbidez	Turbidímetro 2100Q	HACH	0,02 UNT	100 UNT
Sólidos Suspensos (SST)	Sistema Filtração SM16829		3,3 mg/L	
Sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ )	Cromatógrafo - ICS 5000	Dionex	0,01 mg/L	250 mg/L
Nitrato ( $\text{NO}_3^-$ )	Cromatógrafo - ICS 5000	Dionex	0,01 mg/L	10,0 mg/L
Cloreto ( $\text{Cl}^-$ )	Cromatógrafo - ICS 5000	Dionex	0,01 mg/L	250 mg/L
Fosfato ( $\text{PO}_4^{3-}$ )	Cromatógrafo - ICS 5000	Dionex	0,05 mg/L	0,05 mg/L
Nitrito ( $\text{NO}_2^-$ )	Cromatógrafo - ICS 5000	Dionex	0,01 mg/L	1,0 mg/L
Fluoreto ( $\text{F}^-$ )	Cromatógrafo - ICS 5000	Dionex	0,01 mg/L	1,4mg/L
Brometo ( $\text{Br}^-$ )	Cromatógrafo (ICS 5000)	Dionex	0,01 mg/L	-
Mercúrio (Hg)	DMA-80	Milestone	0,0005 mg/L	0,0002 mg/L
Níquel (Ni)	ICP-OES - Optima 8000	PANalytical	0,01 mg/L	0,025 mg/L
Chumbo (Pb)	ICP-OES - Optima 8000	PANalytical	0,005 mg/L	0,01 mg/L
Cromo (Cr)	ICP-OES - Optima 8000	PANalytical	0,01 mg/L	0,05 mg/L
Cobre (Cu)	ICP-OES - Optima 8000	PANalytical	0,01 mg/L	0,009 mg/L
Ferro (Fe)	ICP-OES - Optima 8000	PANalytical	0,01 mg/L	0,3 mg/L
Zinco (Zn)	ICP-OES - Optima 8000	PANalytical	0,01 mg/L	0,18 mg/L
Alumínio (Al)	ICP-OES - Optima 8000	PANalytical	0,01 mg/L	0,1mg/L
Vanádio (V)	ICP-OES - Optima 8000	PANalytical	0,005 mg/L	0,1 mg/L

**APÊNDICE C - Registro fotográfico dos pontos de coleta**

Figura 45- Registro Fotográfico dos Pontos de Coleta: N1- Estação Seca (a), N2 – Estação Chuvosa(b), N3 – Estação Chuvosa(c), IQ1 – Estação Seca (d), IQ2 – Estação Chuvosa (e) e IQ3 – Estação Chuvosa (f)



Figura 46- Registro Fotográfico dos Pontos de Coleta: IQ4- Estação Seca (a) e Chuvosa(b), IQ5 – Estação Seca (c) e Chuvosa (e) e IQ6 – Estação Seca (d) e Chuvosa (f)



Figura 47- Registro Fotográfico dos Pontos de Coleta: IC1- Estação Seca (a), IM1 - Estação Seca (b) e Chuvosa(c), NM1 – Estação Seca (d), NM2 – Estação Chuvosa (e), NM3 – Estação Chuvosa (f), NJ1 Estação Chuvosa(g), NJ2 – Estação Chuvosa(h) e NJ3 – Estação Chuvosa (i)

## APÊNDICE D - Curvas de calibração

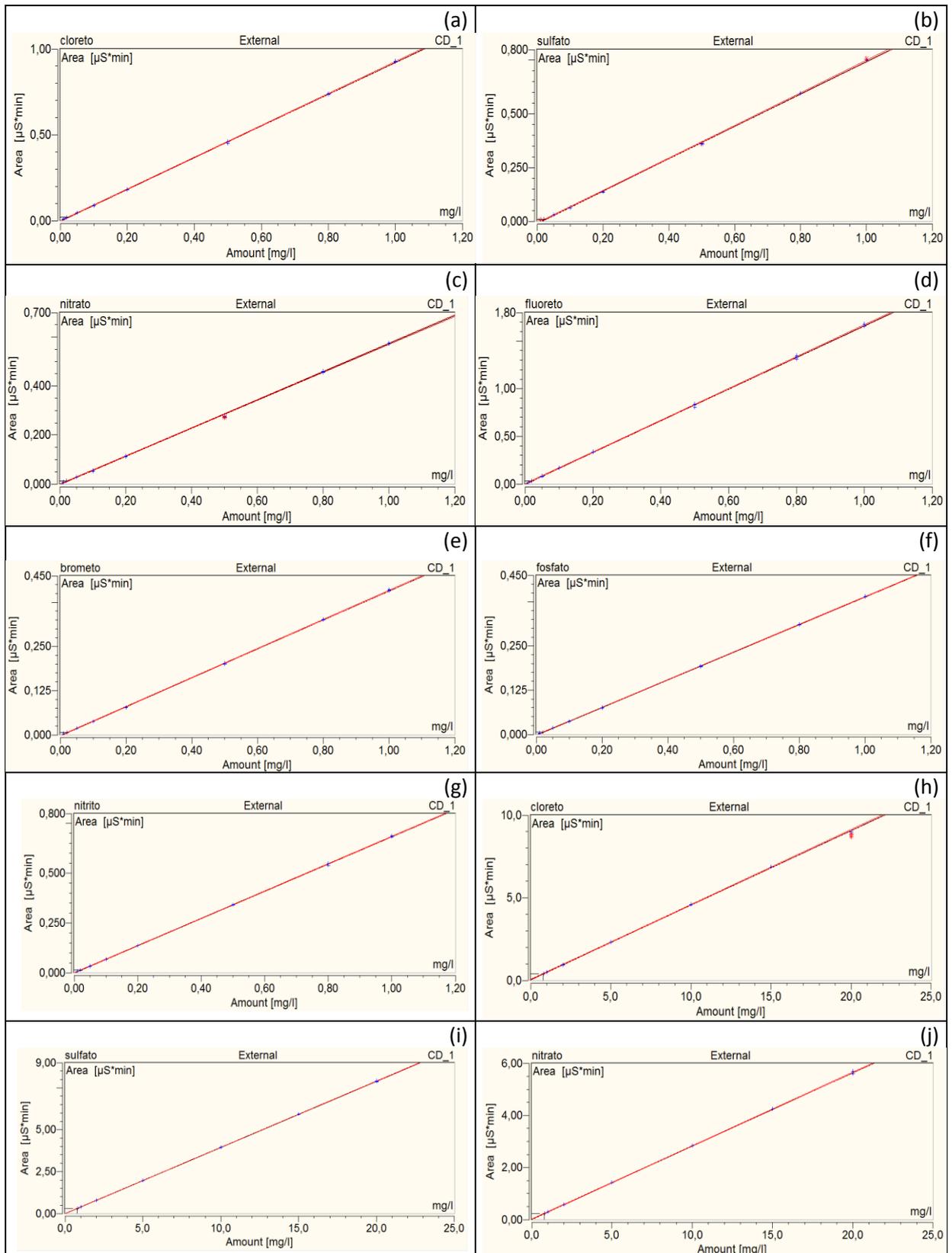


Figura 48- Curvas de calibração do ICS-5000 na Estação Chuvosa para Cloreto(a), Sulfato (b) e Nitrato (c) baixos, Fluoreto (d), Brometo (e), Fosfato (f), Nitrito (g) e Cloreto (h), Sulfato (i) e Nitrato (j) altos.

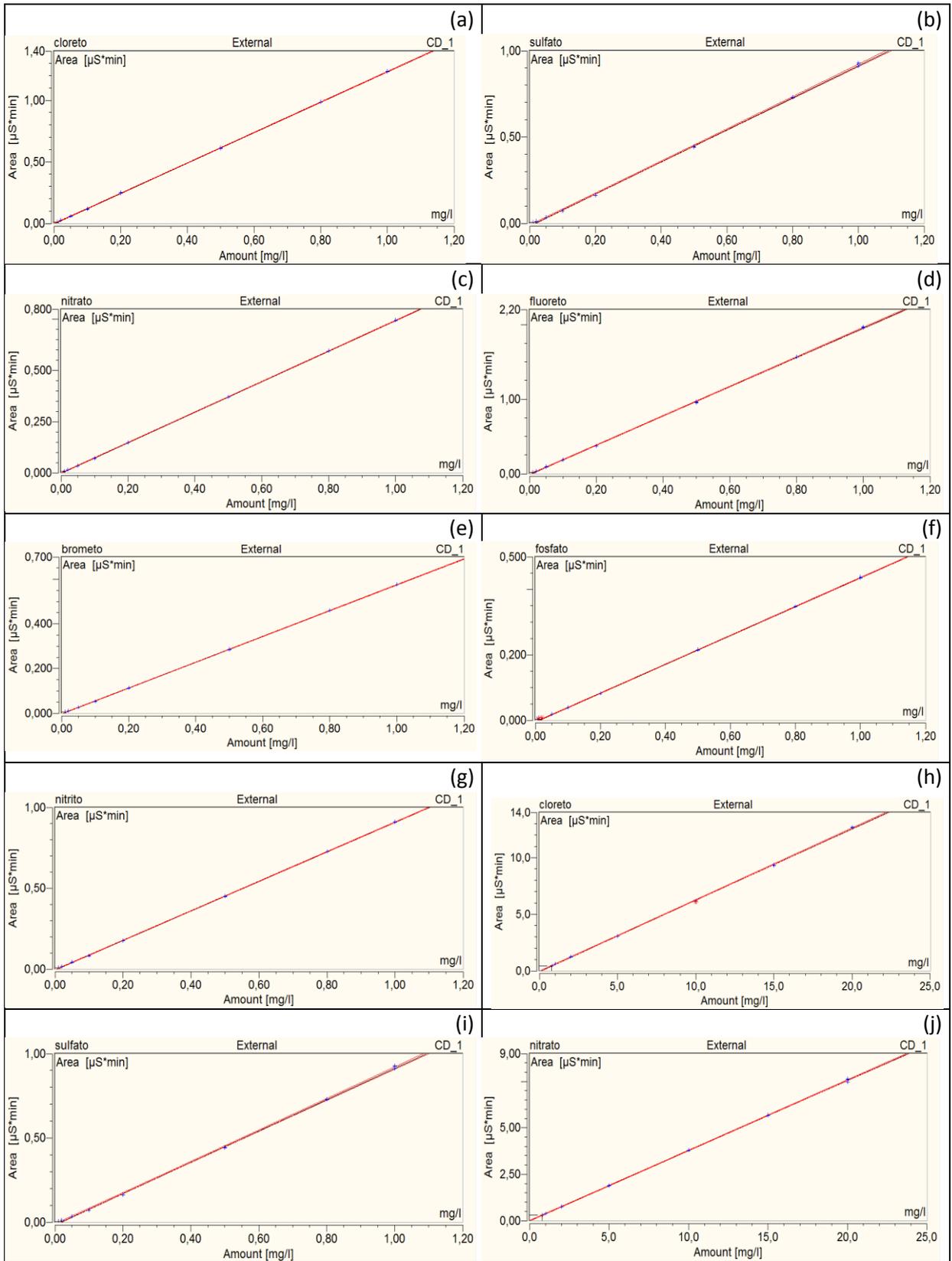


Figura 49- Curvas de calibração do ICS-5000 na Estação Seca para Cloreto(a), Sulfato (b) e Nitrato (c) baixos, Fluoreto (d), Brometo (e), Fosfato (f), Nitrito (g) e Cloreto (h), Sulfato (i) e Nitrato (j) altos

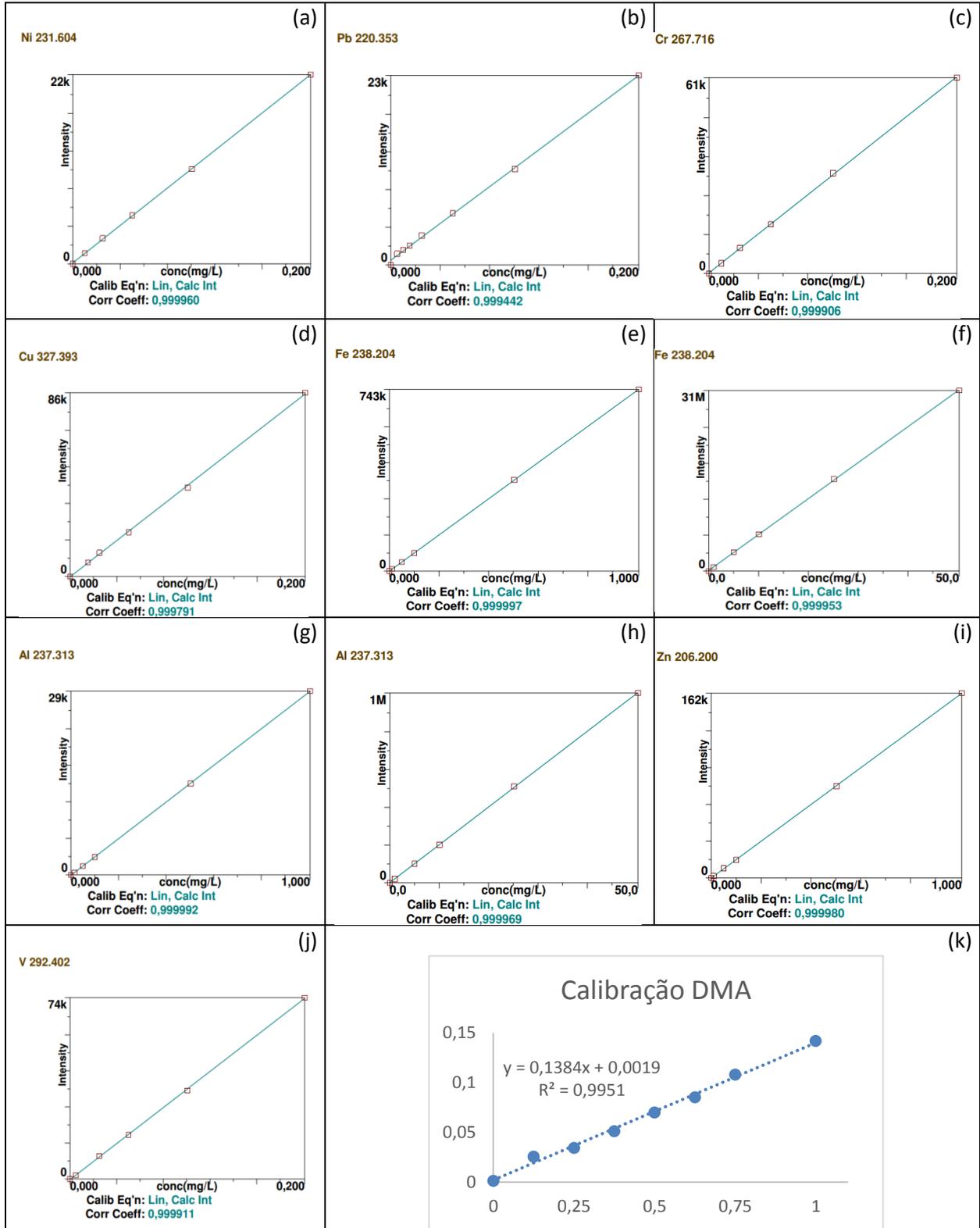


Figura 50-Curvas de calibração do ICP para ambas estações em águas e sólidos suspensos dos para Níquel (a), Chumbo (b), Cromo (c), Cobre (d), Ferro baixo (e) e alto (f), Alumínio baixo (g) e alto (h), Zinco(i) e Vanádio(j). Curva de mercúrio(DMA-80) para a estação seca (k)

## APÊNDICE E- Dados complementares da estatística multivariada

Tabela 14-Coeficientes de Scores

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

Tabela 15- Coeficientes de Loadings

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

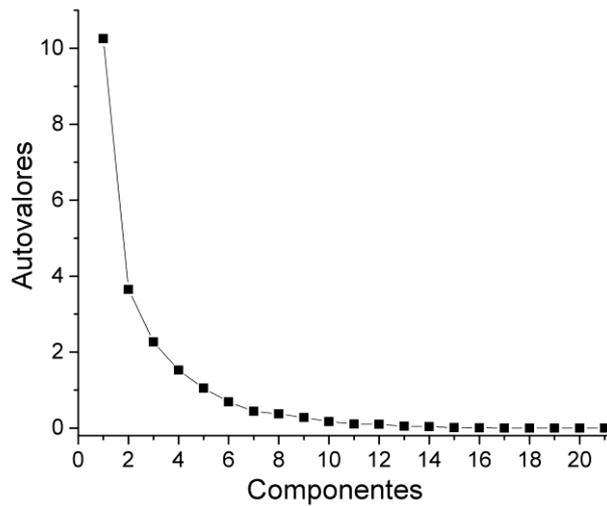


Figura 51 - Autovalores x Componentes da estação Seca

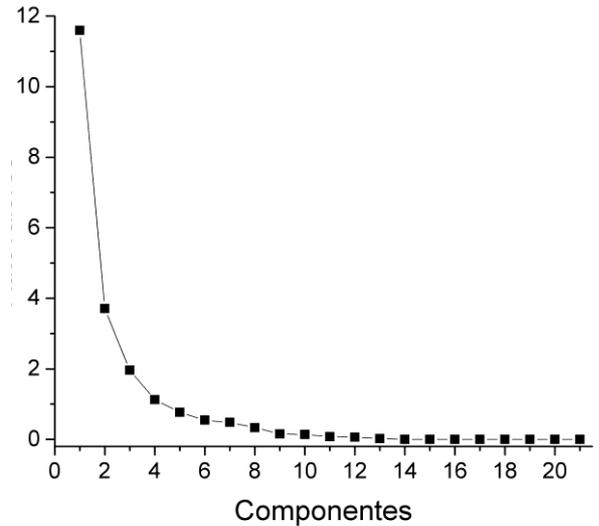


Figura 52- Autovalores x Componentes da estação chuvosa

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

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

APÊNDICE F – PCA e HCA para outras formas de agrupamento

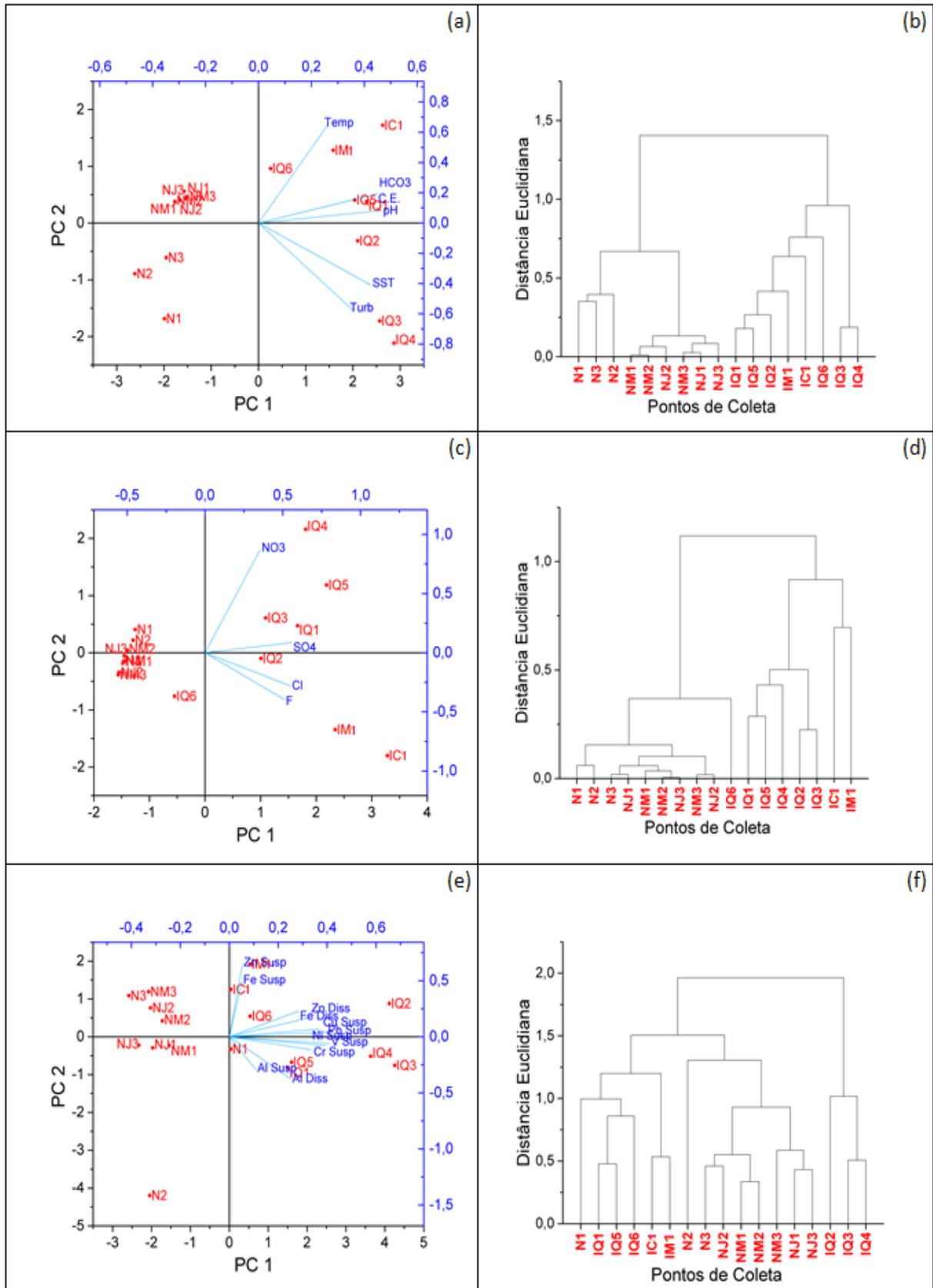


Figura 53- PCA e HCA da Estação Chuvosa para Físico-Química (a e b), ânions cromatografia (c e d) e metais suspensos e em águas (e e f)

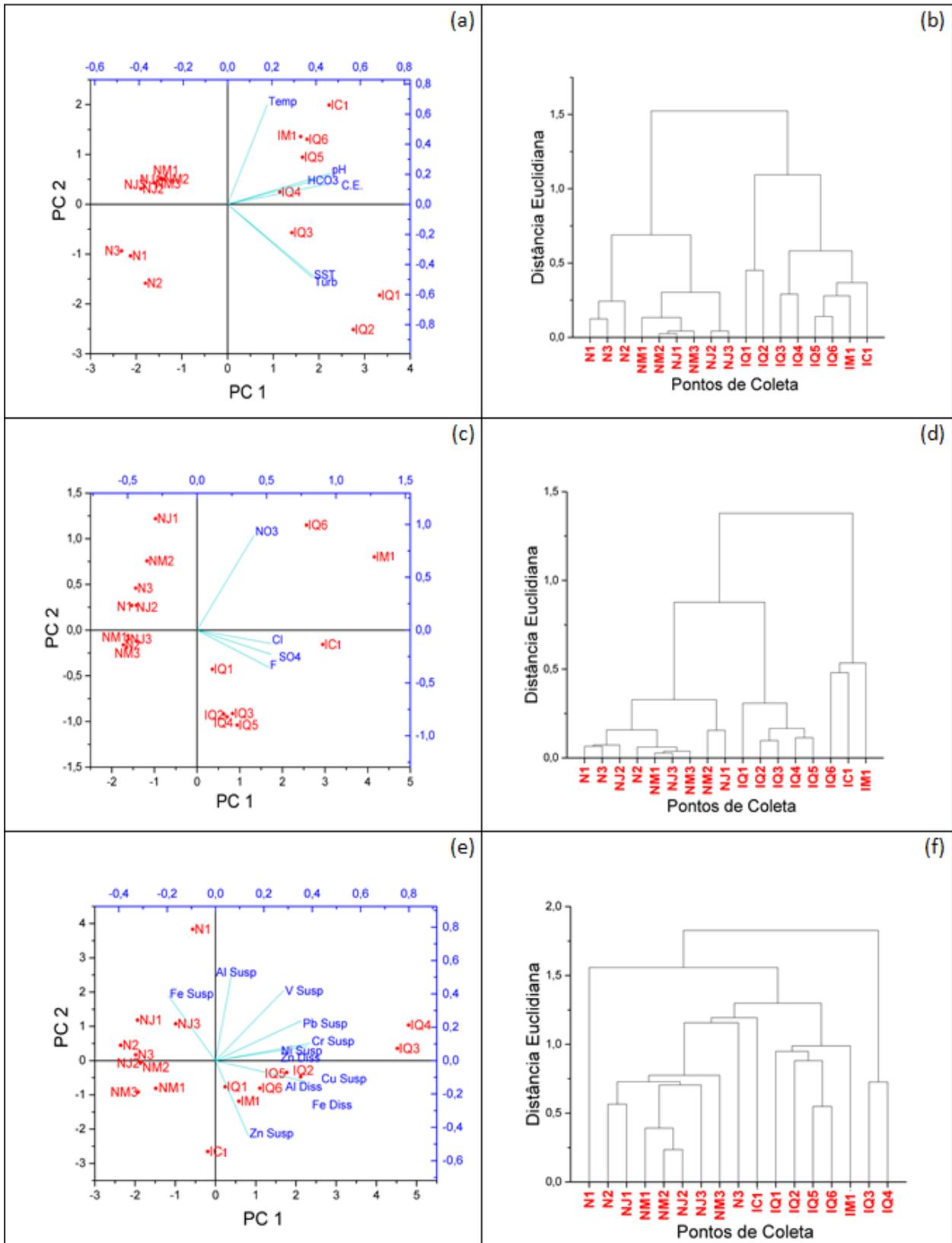


Figura 54-PCA e HCA da Estação Seca para Físico-Química (a e b), ânions cromatografia (c e d) e metais suspensos e em águas (e e f)

**APÊNDICE G – Registro fotográfico dos equipamentos**

Figura 55- Equipamentos utilizados: ICP-OES Optima 8000 (a), Sistema de Filtração SM 16829 (b), Condutivímetro Ysi 30 (c), Cromatógrafo Iônico ICS-5000 (d), Titrimo 848 Plus (e), Microondas XP 1500 Plus (f), DMA-80 (g), pHmetro Oryon 3 Star (h) e Turbidímetro HACH 2100 Q (i).