

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

LARISSA TORREZANI

**AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO ANTRÓPICA POR METAIS NO
SEDIMENTO DE FUNDO NA BACIA DO IGARAPÉ DO EDUCANDOS –
MANAUS/AMAZONAS**

Manaus /AM

2016

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO ANTRÓPICA POR METAIS NO
SEDIMENTO DE FUNDO NA BACIA DO IGARAPÉ DO EDUCANDOS –
MANAUS/AMAZONAS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal do Amazonas como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Química para obtenção do título de Mestre em Química, área de concentração Química Analítica Ambiental.

Larissa Torrezani

Orientador: Prof. Dr. Ézio Sargentini Júnior

Co-orientador: Prof. Dr. Genilson Pereira Santana

Manaus /AM

2016

Ficha Catalográfica

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

T694a Torrezani, Larissa
Avaliação da contaminação antrópica por metais no sedimento de fundo da Bacia do Igarapé do Educandos (Manaus/Amazonas) / Larissa Torrezani. 2016
64 f.: il. color; 31 cm.

Orientador: Ézio Sargentini Junior
Coorientador: Genilson Pereira Santana
Dissertação (Mestrado em Química - Analítica) - Universidade Federal do Amazonas.

1. Índice de Geoacumulação. 2. Metais. 3. Sedimento. 4. DMA-80. I. Sargentini Junior, Ézio II. Universidade Federal do Amazonas III. Título

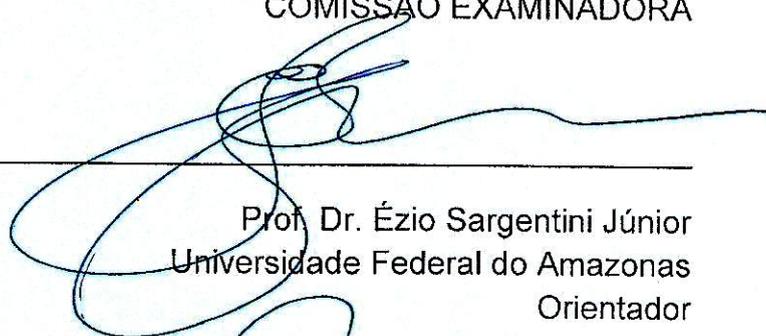
**“AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO ANTRÓPICA POR
METAIS NO SEDIMENTO DE FUNDO NA BACIA DO
IGARAPÉ DO EDUCANDOS – MANAUS/AMAZONAS”**

Larissa Torrezani

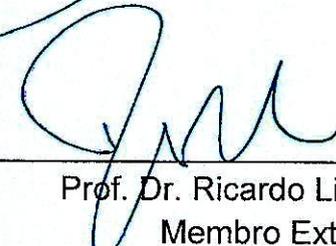
Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal do Amazonas como requisito parcial para a obtenção do Grau de Mestre em Química.

Aprovado, em 13 de outubro de 2016.

COMISSÃO EXAMINADORA



Prof. Dr. Ézio Sargentini Júnior
Universidade Federal do Amazonas
Orientador



Prof. Dr. Ricardo Lima Serudo
Membro Externo - UEA



Prof.ª Dr.ª Tereza Cristina Souza de Oliveira
Membro UFAM

Universidade Federal do Amazonas
Manaus, 13 de outubro de 2016.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, por todo esforço dedicado à minha educação em todas as etapas da vida. Pelos valores, exemplos e pelo incentivo de eu me tornar sempre o melhor de mim.

À Carla, pelo amor, parceria constante, torcida e paciência em meus momentos de estresse.

À minha família, por sempre apoiar e se orgulhar de cada passo.

Ao André Santos da CPRM, pela oportunidade e confiança.

Aos colegas do LAMIN, por fazerem esse projeto se concretizar, em especial ao André pela ajuda na coleta, ao Bruno pelas análises de mercúrio e à Lorena pelo apoio moral.

À CPRM, em especial ao Raimundo Gato, ao José Luiz Marmos e ao Daniel pelo apoio logístico, estrutura e incentivo dado para a execução deste trabalho.

Ao Zenildo, pela ajuda na coleta do IFAM e por estar sempre à disposição.

Ao meu orientador, Dr. Ézio Sargentini Jr., pelo incentivo, conselhos e orientações.

Ao meu co-orientador, Dr. Genilson Santana, pelas inúmeras correções e ensinamentos.

Aos amigos de longe e de perto, pelo companheirismo e apoio.

Aos colegas do Inpa, Cássio, Henrique e Marcos, pelo conhecimento compartilhado.

“Du sollst werden, der du bist”

(Friedrich Nietzsche)

RESUMO

O crescimento urbano desenfreado que ocorreu em Manaus até o início da década de 2000, associado à implantação do Polo Industrial na década de 60, resultou na degradação dos corpos d'água e as áreas do entorno de uma das principais bacias hidrográficas da cidade, a Bacia do Educandos. Os sedimentos atuam como sumidouro tanto de nutrientes quanto de contaminantes, sendo extremamente sensíveis aos impactos antropogênicos. A determinação do grau de poluição de um metal requer que a sua concentração seja comparada com um material de referência não poluído. Um dos indicadores utilizados é o índice de geoacumulação. Nesse sentido, o presente trabalho tem como objetivo determinar a concentração de metais potencialmente tóxicos em sedimentos da Bacia do Educandos utilizando o índice de geoacumulação. A coleta de sedimento foi realizada em 9 pontos de amostragem, sendo 3 nascentes do igarapé principal em fevereiro de 2016. Foram determinadas as concentrações de Al, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mg, Mn, Pb, Sn, Sr, Ti, V, Zn por ICP-OES. A concentração de Hg foi determinada por DMA-80. Para análise de granulometria utilizou-se o granulômetro por difração a laser. A umidade do sedimento foi determinada seguindo a ASTM D 2216-98 e a matéria orgânica pelo método da perda por ignição. A contaminação por Hg pode ser considerada moderadamente forte no primeiro ponto de amostragem e nos demais como pouco a moderadamente poluídos. As concentrações dos demais metais apresentam valores típicos daqueles encontrados em regiões não contaminadas usadas como *background*. Em termos de índices de geoacumulação os resultados indicaram metais que não possuem enriquecimento, como Al, Ti e V e outros claramente de origem antrópica, como Cd, Co e Li. Ba, Mg, Mn e Fe possuem comportamento semelhante de enriquecimento. Os metais Cr, Cu, Pb, Ni e Zn tiveram índices de geoacumulação diferentes de acordo com o local amostrado, mas possuem maiores concentrações na região do polo industrial. A análise exploratória mostrou que os locais amostrados reúnem-se em 3 grupos de acordo com sua similaridade em termos de contaminação por metais.

Palavras-chave: Índice de Geoacumulação; Metais; Sedimento.

ABSTRACT

The urban growth rampant that occurred in Manaus until the early 2000s, associated with the implementation of the Industrial Pole in the 60s, resulted in the degradation of water bodies and the surrounding areas of one of the main hydrographic basins in the city, Educandos Basin. Sediments act as a sink for both nutrients and contaminants and are extremely sensitive to anthropogenic impacts. The determination of the degree of pollution of a metal requires that its concentration is compared with a reference material not polluted. One of the indicators used is the geoaccumulation index. This study aims to determine the concentration of potentially toxic metals in sediments of Educandos Basin using geoaccumulation index. The sediment samples were collected in 9 sampling points, 3 sources of the main stream in February 2016. We determined the concentrations of Al, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mg, Mn, Pb, Sn, Sr, Ti, V, Zn by ICP-OES. The Hg concentration was determined by DMA-80. For particle size analysis was used the laser diffraction granulometer. The moisture was determined following ASTM D 2216-98 and organic matter by the method of loss on ignition. Contamination by Hg may be considered moderately strong in the first sampling point and the other as a low to moderately polluted. The concentrations of other metals present values typical of those found in uncontaminated regions used as background. In terms of geoaccumulation index, results indicated metals that do not have enrichment, such as Al, Ti and V and others have clearly anthropogenic origin, such as Cd, Co and Li. Ba, Mg, Mn and Fe have similar performance enhancement. The Cr, Cu, Pb, Ni and Zn, geoaccumulation index had different rates according to the location sampled but have higher concentrations in industrial center region. The exploratory analysis showed that the samples meet in three groups according to their similarity in terms of metal contamination.

Keywords: Geoaccumulation Index; Metals; Sediment.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

REFERENCIAL TEÓRICO

Figura 1 - Componentes maiores e layout de um ICP-OES típico.....	10
Figura 2 - Esquema do processamento de amostra no DMA-80.....	11
Figura 3 - Espalhamento da luz de partículas maiores e menores.....	13
Figura 4 - Layout óptico do estado da arte da instrumentação de difração a laser.....	14

CAPÍTULO I

Figura 1 - Mapa dos pontos de coleta nas nascentes (N1, N2 e N3) e ao longo do Igarapé do Quarenta (P1, P2, P3, P4, P5 e P6).....	18
Figura 2 - Variação das frações silte e areia de amostras de sedimento superficial da Bacia dos Educandos.	20
Figura 3 - Correlação entre teor de matéria orgânica e a fração argila.	21
Figura 4 - Índice de geoacumulação de Hg fração < 63 µm em amostras de sedimento no Igarapé do Educandos, Manaus, Amazonas.	23

CAPÍTULO II

Figura 1 - DRX das amostras de sedimento das nascentes do Igarapé do Educandos, Manaus.	37
Figura 2 - Concentrações de Al, Ti, V, Cd, Co e Li em sedimentos da Bacia do Educandos, Manaus, Amazonas.	39
Figura 3 - Concentrações de Ba, Mg, Mn e Fe em sedimentos da Bacia do Educandos, Manaus, Amazonas.....	40
Figura 4 - Concentrações de Cr, Cu, Pb, Ni e Zn em sedimentos da Bacia do Educandos, Manaus, Amazonas.....	41
Figura 5 - Gráfico de scores das amostras obtido por PCA.	42
Figura 6 - Dendrograma obtido para as amostras de sedimento (n = 9) por HCA.....	43
Figura 7 - PC- <i>loadings</i> e ranking das variáveis obtido por PCA.....	44

LISTA DE TABELAS

REFERENCIAL TEÓRICO

Tabela 1 - Resultados de alguns trabalhos realizados no Igarapé do Quarenta com metais potencialmente tóxicos.....	3
Tabela 2 - Classificação dos parâmetros de grau de poluição calculado por Igeo	8

CAPÍTULO I

Tabela 1 - Classificação do índice de geoacumulação (Borges, 2009).	19
Tabela 2 - Concentrações de mercúrio em amostras de sedimento seco encontrados na amostra bruta e na fração < 63 µm.	21
Tabela 3 - Valores de background em mg kg ⁻¹ em base seca.....	23
Tabela 4 - Valores de SQG em mg kg ⁻¹ em base seca.....	24

CAPÍTULO II

Tabela 1 - Condições operacionais para determinação de metais ICP OES.	35
Tabela 2 - Concentração de alguns <i>backgrounds</i> e das nascentes do Bacia do Educandos em mg kg ⁻¹ em base seca.	38
Tabela 3 - Autovalores e variância explicada.....	42

ANEXO

Tabela 1 – Dados encontrados de metais em mg kg ⁻¹ em base seca nas amostras de sedimento secas e peneiradas < 63 µm.....	54
Tabela 2 - Resultados de granulometria e teor de matéria orgânica nos sedimentos amostrados.....	55

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO.....	1
FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	3
1.1 Breve consideração sobre sedimentos	3
1.2 Avaliação da poluição	6
1.3 Técnicas analíticas.....	9
CAPÍTULO I	
ÍNDICE DE GEOACUMULAÇÃO DE MERCÚRIO NA BACIA DO IGARAPÉ DO EDUCANDOS (MANAUS/AMAZONAS).....	15
1. INTRODUÇÃO.....	16
2. MATERIAL E MÉTODOS.....	17
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	19
4. CONCLUSÃO.....	24
5. AGRADECIMENTOS	24
6. REFERÊNCIAS	24
CAPÍTULO II	
ÍNDICE DE GEOACUMULAÇÃO DE METAIS EM SEDIMENTO NA BACIA DO EDUCANDOS – MANAUS/AMAZONAS	30
1. INTRODUÇÃO.....	31
2. MATERIAL E MÉTODOS.....	32
2.1 Análise mineralógica	33
2.2 Digestão das amostras secas de sedimentos	34
2.3 Análise da concentração de metais.....	34
2.4 Análise estatística dos dados	35
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
4. CONCLUSÃO.....	44
5. AGRADECIMENTOS	45
6. REFERÊNCIAS	45
CONSIDERAÇÕES FINAIS	48
REFERÊNCIAS	50
ANEXO	54

INTRODUÇÃO

Manaus, situada à margem esquerda do rio Negro, é a maior cidade da Amazônia com um território de 11.401,092 km² e população de 2.057.711 habitantes (IBGE, 2016). A área de estudo ocupa 44,87 km² com altitude da ordem de 80 metros, sendo constituída por canais hídricos formados principalmente pelos igarapés do Quarenta, Mestre Chico, Bittencourt, Manaus e Cachoeirinha. Esses igarapés formam a Bacia do Educandos, cujas águas desaguam no rio Negro. É interessante citar que dentre as suas nascentes, apenas na Unidade de Conservação Sauim-Castanheira, no Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Amazonas (Campus Manaus Zona Leste) e Universidade Federal do Amazonas ainda preservam suas condições naturais (MANAUS, 2004). Na região da bacia está localizado um polo industrial bastante diversificado que representa a principal fonte de renda do Estado do Amazonas, além de ser o maior fornecedor de eletroeletrônicos do Brasil (BOTELHO, 2001).

Apesar de sua importância econômica e social, o polo industrial também é conhecido pela quantidade de contaminantes químicos que despeja nos igarapés da bacia do Educandos. Historicamente, a poluição dessa bacia começou com a implantação da Zona Franca de Manaus, em 1967. Concomitantemente ao desenvolvimento da Zona Franca, ocorreu um processo de migração desordenado aumentando rapidamente o número de habitantes em Manaus. Esse crescimento desordenado fez com que os igarapés de Manaus fossem ocupados com palafitas, aumento de impactos ambientais, aumento da eutrofização de todo o corpo hídrico urbano além de problemas associados de saúde pública, dentre outros (MANAUS, 2004).

Em 2003, o Governo do Amazonas, com empréstimo junto ao Banco Interamericano de Desenvolvimento (BID), a Caixa Econômica Federal e recursos próprios do Governo do Estado, iniciou o Programa Social e Ambiental dos Igarapés de Manaus (PROSAMIM). A base do PROSAMIM é um conjunto de ações múltiplas e interligadas para solucionar os problemas dos igarapés de Manaus em um horizonte de 20 anos. O programa possui objetivos institucionais, sociais, culturais e de ordenamento territorial. Na área ambiental, visa (MANAUS, 2004):

- Proteger e estabilizar as margens dos igarapés da bacia;

- Apresentar soluções para a sistematização da coleta, transporte e tratamento do lixo oriundo da área;
- Adequar as indústrias quanto a suas descargas contaminantes à legislação existente;
- Melhorar a qualidade ambiental dos igarapés, principalmente a qualidade da água.

O primeiro contrato de empréstimo entre o BID e o Governo do Amazonas, para início das obras do PROSAMIM, foi firmado em 19 de janeiro de 2006 e serviu para iniciar as duas primeiras etapas do programa na Bacia dos Educandos. A opção por essa bacia foi devido ao seu estado acentuado de degradação. Uma das grandes lacunas do PROSAMIM é a realização de estudo sobre a influência deste projeto na qualidade dos corpos d'água que compõem a Bacia do Educandos. Sendo assim, o presente trabalho tem como objetivo determinar a concentração de metais potencialmente tóxicos em sedimentos da Bacia do Educandos, um bioindicador importante dos níveis de contaminação de um ecossistema aquático.

Para melhor entendimento, esta dissertação foi dividida em um tópico inicial que contém a fundamentação teórica, seguido do primeiro capítulo constituído de um artigo sobre o índice de geoacumulação de mercúrio na Bacia do Educandos. Este artigo foi publicado em *Journal of Chemical Engineering and Chemistry*, v. 2, n. 3 (2016), p. 161-170 (<https://doi.org/10.18540/2446941602032016161>). Em seguida, é apresentado no capítulo II um segundo artigo sobre a contaminação antrópica por metais no sedimento da mesma bacia. Por fim, encerra-se este trabalho com considerações que englobam ambos os artigos apresentados.

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Em Manaus, a rede hidrográfica é composta por quatro grandes ecossistemas: as bacias do São Raimundo, Educandos, Puraquequara e Tarumã, que juntas somam aproximadamente 34.000 ha. Esses ecossistemas apresentaram, no passado, características congruentes com comportamento hidrofísico, hidroquímico e hidrobiológico similares aos sistemas hídricos amazônicos. Existiam estreitas ligações com a floresta, principalmente em relação aos vetores de transporte de matéria e energia entre eles e ecossistemas terrestres (CCA, 1996). Atualmente, essa rede hidrográfica funciona como principal veículo transportador de carga poluidora, sendo diversos materiais depositados no leito dos igarapés (SAMPAIO, 2000). A Tabela 1 mostra que a Bacia do Educandos foi objeto de diversos estudos que iniciaram no final da década de 1980.

Tabela 1 - Resultados de alguns trabalhos realizados no Igarapé do Quarenta com metais potencialmente tóxicos.

Amostras	pH	Cu	Zn	Cd	Cr	Ni	Fe	Mn	Autores
Água ¹	5,5	-	0,19	-	-	-	1,4	0,04	Bringel (1986)
Peixe ²	-	79	81	1,3	-	-	-	-	Silva (1992)
Sedimento ²	6,1	1524	1048	11	274	491	40	448	Silva (1996)
Solo ²	4,4	-	4	ND	4	-	182	2	Valle (1998)
Água ¹	5,8	1,2	19,6	ND	0,7	-	29	3	Sampaio (2000)
Sedimento ²	5,9	1,2	2,3	ND	-	-	114	12	Sampaio (2000)
Solo ²	6,0	3,8	105	ND	4,5	33,1	11,5	3,9	Bentes (2001)
Planta ²	-	377	252	ND	642	-	5331	109	Castro (2000)
Água ¹	6,9	0,3	27,6	ND	0,2	9,4	9	2	Dias (2001)
Água ¹	-	67,8	4061	ND	10,5	1468	187	34,3	Guedes (2003)
Sedimento ²	6,5	0,04	4,85	-	0,57	5,14	20,9	0,35	Oliveira (2002)
Planta ²	-	0,9	80	-	-	-	2270	-	Elias (2003)

¹mg L⁻¹, ²mg g⁻¹, ND = Não detectado.

1.1 Breve consideração sobre sedimentos

Os sedimentos são parte integrante do ecossistema aquático, definidos como sólidos suspensos ou depositados, de material mineral ou orgânico, que age como componente principal de uma matriz que foi ou é susceptível ao transporte pela água (OWENS, 2008). Os sedimentos são de suma importância nos processos de assimilação, transporte e deposição de contaminantes, além de se constituírem como habitat e fonte de nutrientes direta para uma grande variedade de organismos e, indiretamente, para organismos de níveis tróficos mais elevados na cadeia alimentar (SARAIVA, 2007),

Os sedimentos possuem alto potencial de acumulação de contaminantes, sendo extremamente sensíveis aos impactos antropogênicos. A presença de sedimentos contaminados pode ser um dos obstáculos para um corpo d'água atingir um status ecológico bom e, nesse contexto, negligenciar o caráter dos sedimentos de acumulador (chamado de “pia” ou “sumidouro”) e fonte de contaminantes pode levar a conclusões equivocadas a respeito da situação do corpo d'água (PETROVIC, 2007). Portanto, o monitoramento da qualidade dos sedimentos possui grande importância na avaliação de impactos ambientais ao ecossistema.

A concentração total de um composto no sedimento proporciona uma abordagem para a estimativa do nível de contaminação. Metais traço de origem antrópica são, geralmente, introduzidos no ambiente como complexos inorgânicos ou íons hidratados, que são facilmente adsorvidos nas superfícies das partículas do sedimento por meio de ligações químicas e físicas relativamente fracas. O destino desses metais passa a ser dependente do destino da fase a qual eles se encontram ligados: a formação de complexos insolúveis precipita os elementos traço; por outro lado, elementos traço incorporados ou adsorvidos são liberados na coluna d'água quando sua fase complexadora é destruída ou solubilizada ou ainda quando há mudanças no pH (SANTSCHI et al., 1990). A fixação de metais ocorre por três vias principais: adsorção, complexação e precipitação (BAIRD, 2002):

a) Fixação de metais por adsorção

Os metais são fixados por adsorção sobre a superfície das partículas minerais como areia, silte e argila. A granulometria do sedimento é de extrema importância na análise da contaminação por metais traço, uma vez que a área de superfície específica das partículas controla a capacidade de adsorção de metais a elas. Essa capacidade é inversamente proporcional ao tamanho do grão e decresce mais do que três ordens de grandeza do tamanho de partícula de argila ($10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) para a de areia ($0,01 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)

(THOMAS e MAYBECK, 1992). Isto é, quanto menor a partícula, maior a capacidade de adsorção de metais.

De acordo com Quinágua (2012), dentre as várias classificações encontradas na literatura, a classificação granulométrica recomendada pela Resolução CONAMA 344/04 (BRASIL, 2004) é a seguinte:

- Areia muito grossa: 2 a 1 mm de diâmetro;
- Areia grossa: 1 a 0,5 mm de diâmetro;
- Areia média: 0,5 a 0,25 mm de diâmetro;
- Areia fina: 0,25 a 0,125 mm de diâmetro;
- Areia muito fina: 0,125 a 0,062 mm de diâmetro;
- Silte: 0,063 a 0,00394 mm de diâmetro;
- Argila: 0,00394 a 0,002 mm de diâmetro.

b) Fixação de metais por complexação

No processo de complexação por matéria orgânica, a fixação de cátions por metais nos sedimentos ocorre devido à alta afinidade com os materiais húmicos das partículas orgânicas. Esse tipo de fixação se dá especialmente por meio da formação de complexos com os íons metálicos por meio dos grupos carboxílicos provenientes dos ácidos húmicos e fúlvicos. Assim, frequentemente, íons metálicos e muitas outras espécies químicas são adsorvidas nas superfícies de materiais particulados que se encontram em suspensão num corpo d'água. Por fim, esses materiais particulados decantam-se e acumulam-se sobre outros sedimentos representando um importante reservatório de poluentes. As camadas mais recentes de sedimentos podem novamente contaminar a coluna d'água por dessorção desses contaminantes, uma vez que entre adsorção e dessorção estabelece-se um equilíbrio químico.

c) Fixação de metais por precipitação

Nas reações de precipitação, o mecanismo de fixação de metais ocorre principalmente na presença de sulfetos, carbonatos e fosfatos. A variação da toxicidade de um sedimento para outro é devido à presença de sulfetos, os quais controlam a sua biodisponibilidade. Alguns metais pesados tóxicos, como mercúrio, cádmio e chumbo, formam sulfetos insolúveis como HgS, CdS e PbS.

As interações químicas, físicas e biológicas dos metais e metalóides com os sedimentos são extremamente complexas, de acordo com Saraiva (2007), não podendo ser simplificadas sem que haja uma perda substancial de informações. Essas simplificações podem resultar em suposições e decisões incorretas sobre os efeitos deletérios e riscos causados por sedimentos contaminados.

1.2 Avaliação da poluição

De acordo com a geoquímica ambiental, *background* se refere à concentração natural de um elemento em um ambiente que não foi influenciado pelas atividades antrópicas. Já a *baseline* é referente à concentração de um composto que é típico de uma área que, provavelmente, foi influenciada pelas atividades antrópicas. É considerado contaminante um elemento ou substância que apresente concentrações acima dos valores de *background*, podendo ser potencialmente nocivas à biota (GOUGH, 1993).

De acordo com Lima (2008), as concentrações de metais traço em nível de *background* nos sistemas aquáticos continentais são controladas pelas características geológicas da bacia de drenagem. Alguns desses são naturalmente abundantes e podem ter seus valores de base bem elevados tais como o Al e o Fe. Outros, tais como o Hg, Cd, Ag e Se, apresentam baixos valores de *background*. As concentrações de alguns destes elementos no corpo humano são essenciais à vida (micronutrientes), entretanto, muitos metais ou metalóides podem ser tóxicos mesmo em baixas concentrações e ainda não foram identificadas funções biológicas para alguns deles, tais como o Hg, As e Pb.

Em estudos de amostras contaminadas, a determinação da extensão ou grau de poluição de um metal traço requer que a concentração do metal poluidor seja comparada com um material de referência não poluído. A poluição, nesse caso, será a quantidade de metal enriquecido na amostra acima da concentração presente no material de referência (ABRAHIM e PARKER, 2007).

Um método comum para comparar concentração de metal no sedimento com níveis de *background* pré-civilização era comparar os níveis atuais de metal com suas concentrações em materiais padrão da terra, como folhelho médio (TUREKIAN e WEDEPOHL, 1961) ou valores médios da crosta (TAYLOR, 1964). Diferentes abordagens para determinar o enriquecimento foram reportadas na literatura utilizando razões diferentes para determinar a concentração de *background* como valor de

referência, uma vez que concentrações médias de *background* em escalas globais podem apresentar valores bem diferentes das concentrações encontradas localmente.

Para o cálculo de indicadores de poluição, os seguintes fatores foram sugeridos: fator de enriquecimento (FE); grau de contaminação (C_d); índice de geoacumulação (Igeo) e índices integrados.

1.2.1 Fator de enriquecimento (FE)

Uma abordagem comum para estimar o impacto antropogênico nos sedimentos é calcular FE para concentrações de metal acima dos níveis de *background* não contaminados. O cálculo do FE procura reduzir a variabilidade do metal associada com variações na razão lama/areia e é uma ferramenta interessante para plotar tendências geoquímicas ao longo de grandes áreas geográficas com variações consideráveis na razão lama/areia (ABRAHIM e PARKER, 2007). O FE utiliza um elemento normalizado (Fe ou Al) para suavizar as heterogeneidades dos sedimentos. O FE é calculado de acordo com a equação 1 (CHRISTOPHORIDIS, DEDEPSIDIS e FYTIANOS, 2009):

$$FE = \frac{M_x \cdot Fe_b}{M_b \cdot Fe_x} \quad (1)$$

M_x e M_b são concentrações do metal em análise na amostra e no *background*, respectivamente; Fe_x e Fe_b são concentrações de Fe na amostra e no *background*, respectivamente.

1.2.2 Grau de contaminação (C_d)

Segundo Christophoridis, Dedepsidis e Fytianos (2009), esse foi o método original para calcular o fator de poluição geral, baseado em sete metais e um contaminante orgânico. Os fatores de contaminação individuais (C_f) são calculados de acordo com a equação 2.

$$C_f^i = \frac{M_x}{M_b} \quad (2)$$

M_x é a concentração média do metal alvo em, pelo menos, cinco sub-amostras, M_b é a concentração de metal no *background* e i varia de 1 a 8, de acordo com os poluentes

O grau de contaminação geral é dado pela equação 3.

$$C_d = \sum_{i=1}^8 C_f^i \quad (3)$$

Como nem sempre é possível analisar todos os componentes utilizados nesse índice, Abraham e Parker (2008) propuseram uma variação desse método com o grau de contaminação modificado (mC_d):

$$mC_d = \frac{\sum_{i=1}^n C_f^i}{n} \quad (4)$$

Sendo n o número de contaminantes disponíveis.

1.2.3 Índice de geoacumulação (I_{geo})

I_{geo} proposto por Müller (1979) é utilizado para determinar a extensão da poluição do metal na bacia utilizando o valor de referência (*background*) como sendo a concentração do metal na nascente mais preservada, de acordo com a equação 5.

$$I_{geo} = \log_2 \left(\frac{C_n}{1,5B_n} \right) \quad (5)$$

C_n é a concentração medida, B_n é o valor de *background* e 1,5 é o fator de correlação da matriz de *background*.

O I_{geo} consiste em sete níveis (0 a 6), indicando vários graus de enriquecimento acima dos valores de referência, variando de não poluído a extremamente poluído, como apresentado na Tabela 2.

Tabela 2 - Classificação dos parâmetros de grau de poluição calculado por I_{geo}

Intensidade de poluição	Acumulação no sedimento	Classes
Muito fortemente poluído	> 5	6
Forte a muito fortemente poluído	> 4 – 5	5
Fortemente poluído	> 3 – 4	4
Moderado a fortemente poluído	> 2 – 3	3
Moderadamente poluído	> 1 – 2	2
Pouco a moderadamente poluído	> 0 – 1	1
Não poluído	< 0	0

Fonte: Borges (2009)

Essa classificação é uma aproximação metodológica baseada nos dados geoquímicos que possibilita o mapeamento da área de estudo e discrimina várias subáreas de acordo com o grau de poluição. Adicionalmente, é possível obter uma

comparação apropriada entre várias áreas em relação à qualidade de metais traço (CHRISTOPHORIDIS, DEDEPSIDIS e FYTIANOS, 2009).

1.2.4 Índices integrados

Além dos índices citados acima, existem os integrados, usados para calcular mais de uma contaminação por metal, que são baseados nos índices únicos. O mais comum é o índice da soma de poluição, dado pelo somatório dos índices de poluição de cada metal pela contagem de espécies de metais. Esse índice, segundo Qingjie et al (2008), foi amplamente utilizado juntamente com o grau de contaminação e o índice de risco potencial ecológico. O índice de poluição médio (IP_m) é definido pela equação 6.

$$IP_m = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m P_i \quad (6)$$

P_i o índice de poluição único de um metal i e m a contagem de espécies de metais. $IP_m > 1,0$ indica baixa qualidade do solo/sedimento devido a contaminação.

1.3 Técnicas analíticas

1.3.1 Espectrometria de emissão óptica

A espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (do inglês, *inductively coupled plasma-optical emission spectrometry*, (ICP-OES) é uma técnica analítica mundialmente utilizada para determinação de elementos traço.

A solução (amostra) é transportada e convertida em aerossol pelo processo de nebulização e, em forma de névoa é conduzida até o plasma, em geral de argônio, e os átomos ou íons dos elementos são excitados pela fonte térmica. Os elétrons excitados nesse processo retornam ao estado fundamental liberando fótons com comprimentos de onda característicos de cada elemento. Essas radiações são direcionadas ao monocromador ou policromador que as decompõe por comprimentos de ondas. A radiação selecionada é direcionada para um detector que a transforma em sinais eletrônicos convertidos em termos de concentrações. Uma representação do layout de um ICP-OES típico é visualizada na Figura 1 (BOSS e FREEDEN, 1997).

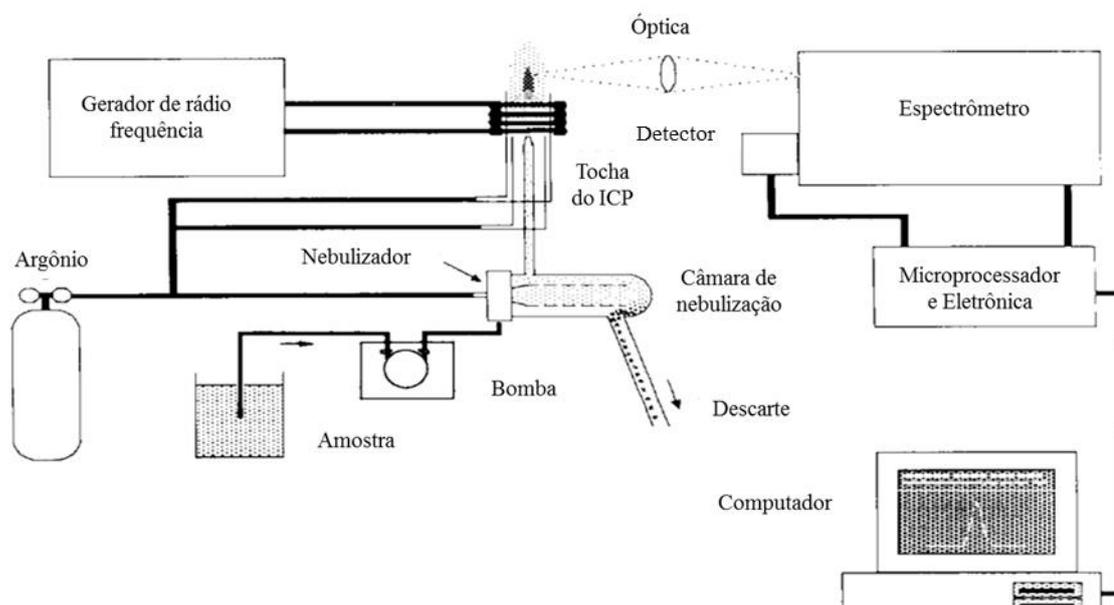


Figura 1 - Componentes maiores e layout de um ICP-OES típico.

Fonte: (BOSS e FREEDEN, 1997).

Podem ocorrer interferências na análise por ICP-OES. Interferências não-espectrais ou efeitos de matriz são efeitos não-espectrais decorrentes da matriz da amostra, geralmente associados a interferências nas etapas de nebulização, transporte do analito ao plasma e atomização ou excitação do analito no plasma. Ela pode ocorrer pela presença de elementos facilmente ionizáveis na amostra, como Na, K e Cs, causando alteração do equilíbrio de ionização plasma. Outro motivo é a presença de compostos (solventes) orgânicos na amostra, causando alteração do equilíbrio de térmico do plasma.

As interferências espectrais são a sobreposição de linhas de emissão do analito com outras linhas ou bandas de emissão. Se ocorrerem sobreposições de linhas do analito com bandas e/ou contínuo de emissão, o que é frequente, pode ser corrigida facilmente por métodos físicos (corretores de *background*). Sobreposições linhas de emissão ocorrem com menor frequência e a biblioteca disponível nos equipamentos auxilia nessa questão.

1.3.2 Decomposição térmica, amalgamação e espectrometria de absorção atômica

O método de decomposição térmica, amalgamação e espectrometria de absorção atômica para análise de mercúrio consiste no aquecimento controlado da amostra em um

forno de decomposição oxigenado, liberando o mercúrio da amostra sólida ou aquosa para o instrumento. A amostra é seca e decomposta térmica e quimicamente no forno. Os produtos de decomposição são carreados por um fluxo de oxigênio até a seção catalítica do forno, onde a oxidação é completada e compostos como halogênios e óxidos de nitrogênio e enxofre são aprisionados. Os produtos de decomposição remanescentes são levados ao amalgamador que aprisiona seletivamente o mercúrio. Ele esquenta rapidamente, liberando vapor de mercúrio. O fluxo de oxigênio leva esse vapor para células de absorvância posicionadas no caminho óptico de um espectrômetro de absorção atômica de comprimento de onda único (Figura 2). A absorvância (altura de pico ou área de pico) é medida a 253,7 nm em função da concentração de mercúrio (US EPA, 1998).

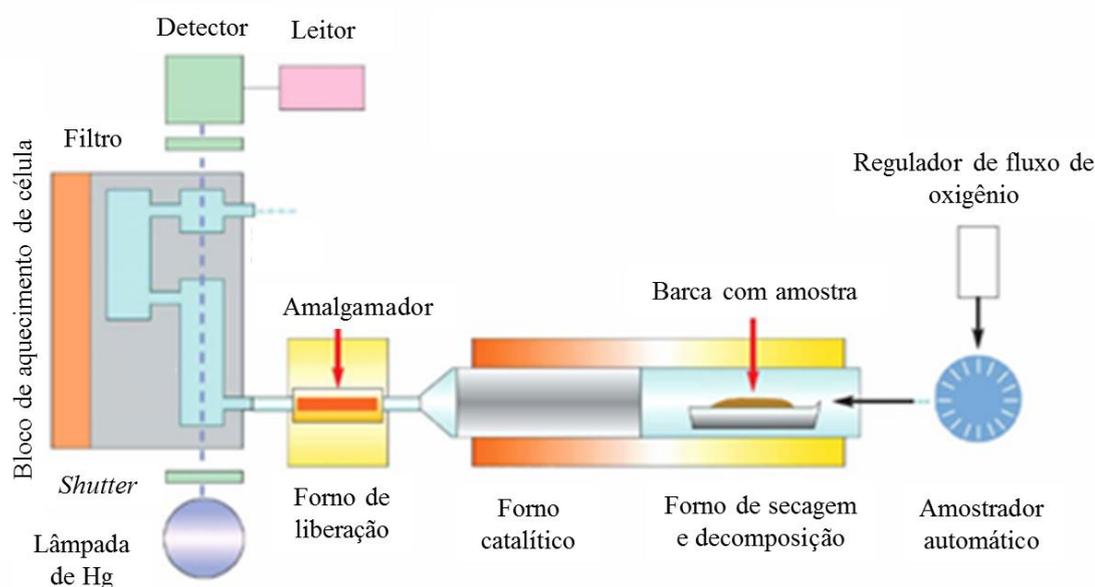


Figura 2 - Esquema do processamento de amostra no DMA-80.

Fonte: adaptado de Milestone (2016).

1.3.3 Difratometria de Raios X (DRX)

A caracterização da composição mineralógica de um solo é imprescindível para a melhor compreensão de sua gênese, de suas propriedades físicas e de seu comportamento eletroquímico. Embora a caracterização mineralógica de solos possa ser realizada utilizando-se diferentes procedimentos, tais como análises térmicas, espectroscopias Mössbauer e no infravermelho e métodos químicos e microscópicos, a

DRX pode ser considerada como uma das técnicas de maior versatilidade. Além da identificação dos minerais mais bem cristalizados presentes em uma amostra, a avaliação convencional de DRX possibilita também a estimativa da substituição de Fe por Al nas estruturas da hematita, goethita e maghemita, a determinação do grau de desordem estrutural da caulinita e o cálculo do diâmetro médio dos cristais em direções perpendiculares aos planos cristalográficos considerados. Essa última informação possibilita ainda a realização de inferências sobre o formato dos cristais e a estimativa da superfície específica dos mesmos (EMBRAPA, 2005). As medidas de DRX são realizadas em difratômetros, os quais são, via de regra, operados em arranjo geométrico Bragg-Brentano.

Silva (2010) explica que os raios X, ao atingirem um material, podem ser espalhados elasticamente, sem perda de energia pelos elétrons de um átomo (dispersão ou espalhamento coerente). O fóton de raios X após a colisão com o elétron muda sua trajetória, mantendo, porém, a mesma fase e energia do fóton incidente. Se os átomos que geram este espalhamento estiverem arranjados de maneira sistemática, como em uma estrutura cristalina, apresentando entre eles distâncias próximas ao do comprimento de onda da radiação incidente, pode-se verificar que as relações de fase entre os espalhamentos tornam-se periódicas e que efeitos de DRX podem ser observados em vários ângulos.

Considerando-se dois ou mais planos de uma estrutura cristalina, as condições para que ocorra a difração de raios X (interferência construtiva ou numa mesma fase) vão depender da diferença de caminho percorrida pelos raios X e o comprimento de onda da radiação incidente. Esta condição é expressa pela lei de Bragg, descrita pela equação 7 abaixo:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta \quad (7)$$

n = número inteiro (ordem de difração); λ = comprimento de onda da radiação incidente; d = distância interplanar para o conjunto de planos hkl (índice de Miller) da estrutura cristalina; θ = ângulo de incidência dos raios X, medido entre o feixe incidente e os planos cristalinos.

A intensidade difratada, entre outros fatores, é dependente do número de elétrons no átomo. Adicionalmente, os átomos são distribuídos no espaço, de tal forma que os vários planos de uma estrutura cristalina possuem diferentes densidades de átomos ou elétrons, fazendo com que as intensidades difratadas sejam, por consequência, distintas para os diversos planos cristalinos.

Os planos de difração e suas respectivas distâncias interplanares, bem como as densidades de átomos (elétrons) ao longo de cada plano cristalino, são características específicas e únicas de cada substância cristalina, da mesma forma que o padrão difratométrico por ela gerado (equivalente a uma impressão digital).

Existem bancos de dados contendo informações cristalográficas básicas e algumas propriedades físicas de compostos cristalinos. Várias estratégias de identificação podem ser empregadas, sendo que a dificuldade de identificação aumenta progressivamente com a elevação do número de fases cristalinas presentes na amostra.

1.3.4 Difração a laser

A difração a laser mede a distribuição de tamanho das partículas pela medida da variação angular da intensidade da luz espalhada quando o feixe de laser passa através da amostra particulada dispersada. Partículas maiores espalham a luz em ângulos menores em relação ao feixe de laser e partículas menores espalham a luz em ângulos maiores, como mostrado na Figura 3. As informações de intensidade de espalhamento angular são analisadas para calcular o tamanho das partículas responsáveis por criar o padrão de espalhamento utilizando a teoria de Mie ou a aproximação de Fraunhofer. O tamanho das partículas é reportado como diâmetro equivalente ao volume de uma esfera (MALVERN, 2015).

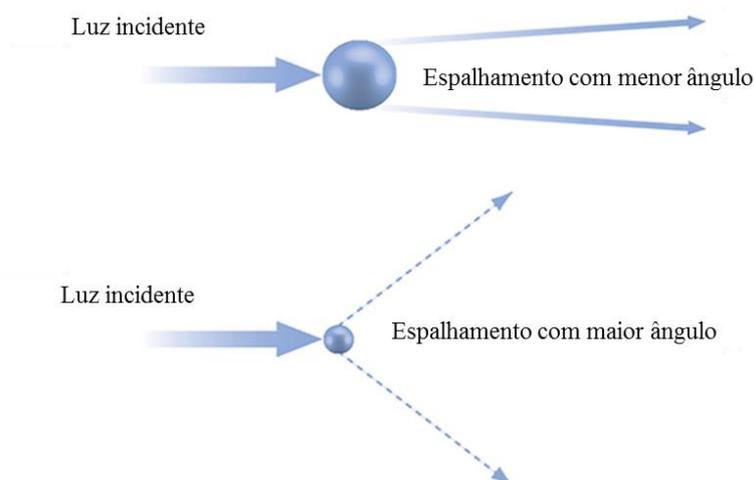


Figura 3 - Espalhamento da luz de partículas maiores e menores.

Fonte: adaptado de Malvern (2015).

O sistema de difratometria a laser para análise de tamanho de partícula consiste no banco óptico, visualizado na Figura 4, em que a amostra dispersa passa através da célula de medição em que um feixe de laser ilumina as partículas. Uma série de detectores, em seguida, mede com exatidão a intensidade da luz dispersa pelas partículas na amostra mais de uma gama de ângulos. O acessório de dispersão da amostra controla a dispersão do sedimento e garante que as partículas são entregues à célula de medição do banco óptico em estado estável de dispersão. O terceiro elemento é o software do instrumento, que controla o sistema durante o processo de medição e analisa os dados de espalhamento para calcular uma distribuição de tamanho de partículas (MALVERN MASTERSIZER, 2007).

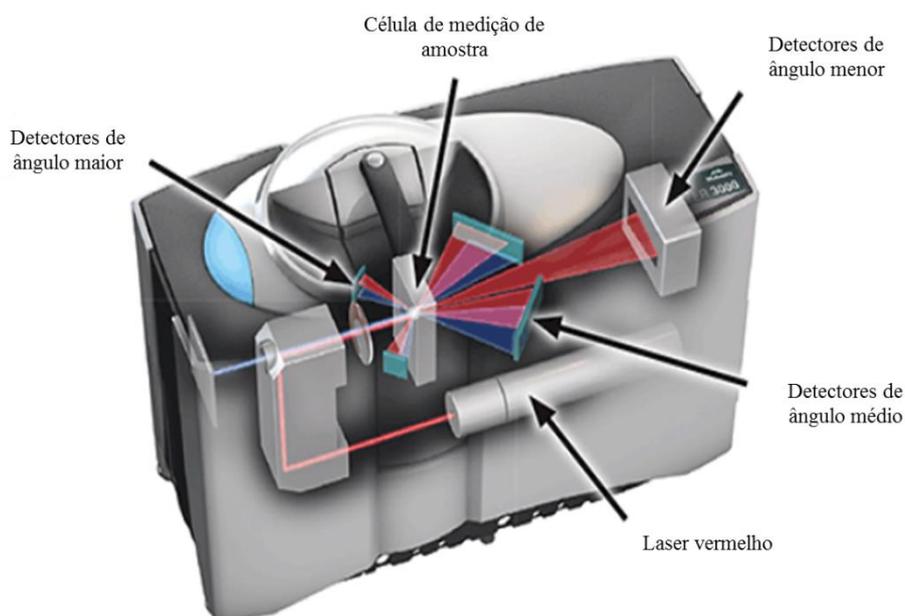


Figura 4 - Layout óptico do estado da arte da instrumentação de difração a laser.

Fonte: adaptado de Malvern (2015)

CAPÍTULO I

ÍNDICE DE GEOACUMULAÇÃO DE MERCÚRIO NA BACIA DO IGARAPÉ DO EDUCANDOS (MANAUS/AMAZONAS)

L. TORREZANI¹, É. SARGENTINI JUNIOR², C. A. S. OLIVEIRA³ e G. P.
SANTANA³

¹ Serviço Geológico do Brasil (CPRM), Laboratório de Análises Mineraias

² Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia, Coordenação de Dinâmica Ambiental

³ Universidade Federal do Amazonas, Departamento de Química

E-mail: larissa.torrezani@cprm.gov.br

RESUMO: *A Amazônia é uma região conhecida mundialmente por sua biodiversidade, mas também por apresentar altos níveis de Hg em diversos compartimentos do ambiente. Neste trabalho, o Hg foi determinado em sedimento da Bacia do Educandos, uma das regiões mais habitadas de Manaus (AM), a fim de estabelecer a distribuição superficial deste contaminante nas frações grosseiras e fina. Amostras de sedimento superficial foram coletadas em nove locais da bacia; três de nascentes do igarapé principal e o restante em áreas contaminadas pela atividade antrópica. As concentrações de Hg foram determinadas em amostras brutas (fração total) e secas < 63µm (fração fina) por Direct Mercury Analyzer (DMA-80). Os resultados revelaram uma concentração de Hg nas nascentes de 0,24 mg kg⁻¹, superior aos valores de alarme das diretrizes para avaliação da qualidade de sedimentos (do inglês, sediment quality guidelines, SQGs). Os demais pontos amostrados revelaram enriquecimento de Hg, variando o índice de geoacumulação de moderado a fortemente poluído em um ponto inicial do igarapé a pouco a moderadamente poluídos nos demais pontos.*

PALAVRAS-CHAVE: Mercúrio; DMA; Índice de Geoacumulação.

1. INTRODUÇÃO

O modelo Zona Franca implantado na cidade de Manaus tem contribuído para preservar a Floresta Amazônica no Estado do Amazonas. Em 1967 foi implantado em Manaus o Polo Industrial (PIM), que é composto pelas indústrias de duas rodas, eletroeletrônicas, relojoeiras, entre outras. O PIM responde por cerca de 90% da renda do Estado do Amazonas, sendo o 5º em arrecadação do Brasil (Botelho, 2001). Em contrapartida, é o principal causador de poluição química que ocorre na Bacia do Educandos, uma das principais bacias hidrográficas de Manaus. Essa bacia possui área de 44,87 km², com uma vasta rede hidrográfica formada de vários igarapés. Destacam-se o igarapé do Quarenta, Mestre Chico, Bittencourt, Manaus e Cachoeirinha, que drenam para o rio Negro com a direção predominante N-NE. Atualmente, existem três nascentes principais que ainda preservam as condições naturais da Bacia do Educandos. Elas se localizam na Unidade de Conservação Sauim-Castanheira, no campus do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Amazonas (IFAM) e na Universidade Federal do Amazonas, UFAM (Manaus, 2004). Como na área da Bacia do Educandos existem cerca de 250.000 habitantes e 400 empresas do PIM convivendo em uma região com rede de tratamento de efluentes precária, grandes quantidades de esgoto doméstico e industrial vêm sendo despejadas em praticamente toda a rede hidrográfica. O alto nível de poluição tornou a Bacia do Educandos objeto de vários estudos sobre metais pesados em diferentes compartimentos ambientais, como solo, macrófita aquática, sedimento e água (Valle, Santana e Windmüller, 2006; Ferreira et al., 2012; Souza, Santana, 2014; Pio, Souza e Santana, 2014; Santana, 2015; 2016). Como ocorre em toda a região da Amazônia, nos solos da região do Distrito Industrial de Manaus já foi detectado também alto nível de Hg (Valle et al., 2005; Valle, Santana e Windmüller, 2006).

Apesar de ser considerado um importante compartimento ambiental no estudo de fontes potenciais de atividades antrópicas, ainda não existem estudos sobre a contaminação por mercúrio em sedimentos da região do PIM. É importante que seja considerada a distribuição do Hg em praticamente todos os compartimentos do ambiente, uma vez que este contaminante é encontrado comumente no solo, sedimento, água, peixes, dentre outros (Oliveira et al, 2007). Na Amazônia brasileira, em especial, a contaminação mercurial teve o seu início em 1985 quando o pesquisador francês

Jacques Cousteau encontrou peixes contaminados no rio Madeira. A partir daí, vários trabalhos foram publicados e em sua maioria sobre a presença de mercúrio em peixes, cabelo humano, sedimentos, solos (Valle et al., 2005; Valle, Santana e Windmüller, 2006). Apesar da existência de volume relativamente grande de dados sobre o Hg na Amazônia, existem lacunas, como o sedimento, que precisam ser preenchidas.

Nesse contexto, o presente trabalho utiliza valores de concentração de mercúrio encontrados em ambientes não degradados das nascentes da Bacia do Educandos como valores naturais e, a partir desses dados, busca definir o grau de contaminação com base no índice de geocumulação e avalia comparando com SGQs nacional e internacional.

2. MATERIAL E MÉTODOS

Nove amostras de sedimento (10 cm profundidade) foram coletadas com auxílio de uma draga *Birge-Ekman* na Bacia do Educandos em fevereiro de 2016 (Figura 1). A amostra N1 é localizada no IFAM; N2 na Unidade de Conservação Sauim-Castanheira; N3 na UFAM; P1 em um conjunto de palafitas; P2 e P3 são amostras da região do PIM; P4, P5 e P6 são próximas ao Rio Negro. As amostras foram armazenadas em sacos plásticos ziplock, refrigeradas e encaminhadas para análise no Laboratório de Análises Minerais (LAMIN) da Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais de Manaus. Parte da amostra bruta foi analisada granulometricamente com auxílio de um granulômetro por difração a laser Mastersizer 2000, da Malvern. Para isso, a amostra com quantidade suficiente para conferir obscuração de 10% foi homogeneizada e peneirada em malha de 1 mm, sendo dispersada com 800 mL de água e 20 mL de NaOH 0,1 mol L⁻¹ (adaptado de Sperazza et al., 2004). As condições operacionais foram: obscuração entre 5 e 20%; velocidade da bomba 2000 rpm e tempo de medição 10 segundos. Todas as análises foram feitas em triplicata. Nas amostras brutas foi determinada também a umidade do sedimento seguindo a ASTM D 2216-98 (ASTM, 2016). A determinação da porcentagem de matéria orgânica no sedimento foi realizada pelo método da perda por ignição de acordo com Heiri et al. (2001). Para a análise de mercúrio utilizou-se o *Direct Mercury Analyzer* (DMA-80), da Milestone, sendo determinadas as concentrações em amostras brutas e < 63 µm, todas em triplicata. As condições operacionais usadas no aparelho foram: temperatura mínima inicial: 200 °C; tempo de aquecimento até 200 °C: 30 segundos; tempo de secagem: 3 minutos; tempo de aquecimento até 650 °C: 1 minuto; tempo de decomposição: 2 minutos; temperatura do

amalgamador: 850°C; tempo do amalgamador: 12 segundos; tempo de purga: 60 segundos; tempo de gravação: 30 segundos. Como forma de validação dos resultados, foi analisado em triplicata o material de referência Till 4.

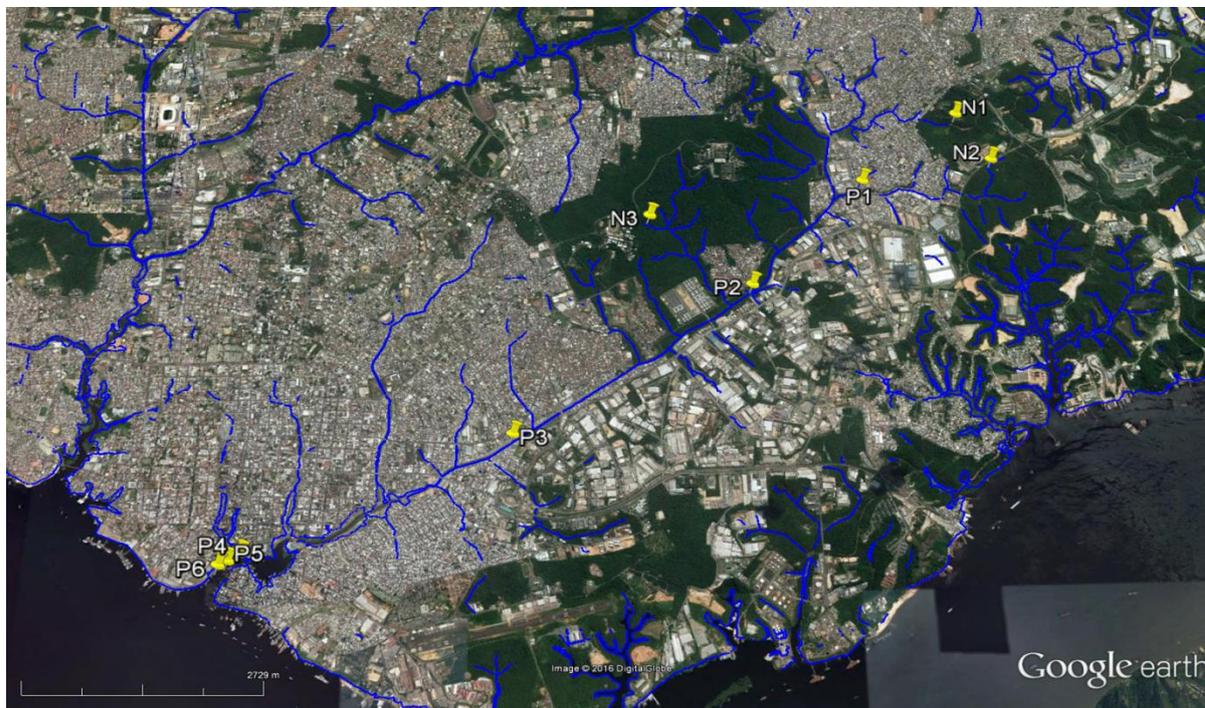


Figura 1 - Mapa dos pontos de coleta nas nascentes (N1, N2 e N3) e ao longo do Igarapé do Quarenta (P1, P2, P3, P4, P5 e P6).

Com as concentrações de mercúrio foi calculado o índice de geoacumulação proposto por Müller (1979):

$$I_{\text{geo}} = \log_2 \left(\frac{C_n}{1,5B_n} \right) \quad (1)$$

Sendo C_n é a concentração medida, B_n é o valor de background e 1,5 é o fator de correlação da matriz de background. Os valores obtidos foram usados para classificar o índice de geoacumulação conforme critérios apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Classificação do índice de geoacumulação (Borges, 2009).

Intensidade de poluição	Acumulação no sedimento	Classes
Muito fortemente poluído	> 5	6
Forte a muito fortemente poluído	> 4 – 5	5
Fortemente poluído	> 3 – 4	4
Moderado a fortemente poluído	> 2 – 3	3
Moderadamente poluído	> 1 – 2	2
Pouco a moderadamente poluído	> 0 – 1	1
Não poluído	< 0	0

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As análises granulométricas mostram a influência da atividade antrópica sobre as frações areia e silte (Figura 2). É possível notar que nas nascentes as quantidades de silte e areia permaneceram em valores 51,00-67,57% para fração areia e 29,73-44,81% para a fração silte. Já na região do PIM, a atividade industrial e o processo de ocupação humana fizeram com que ocorresse um desbalanceamento da razão silte (2,70-6,10%) e areia (93,16-97,30%). Essa variação demonstra o resultado da alta lixiviação do sedimento que causou o aumento da deposição da fração mais grossa no leito do igarapé. Como existe o efeito da barreira hidráulica causada pelo ciclo das águas na bacia do rio Amazonas, o processo de lixiviação observado na região do PIM é reduzido nas proximidades da desembocadura do rio Negro. Os valores das frações silte (27,03-43,52%) e areia (42,10-67,46%) estão próximos daqueles encontrados para as nascentes.

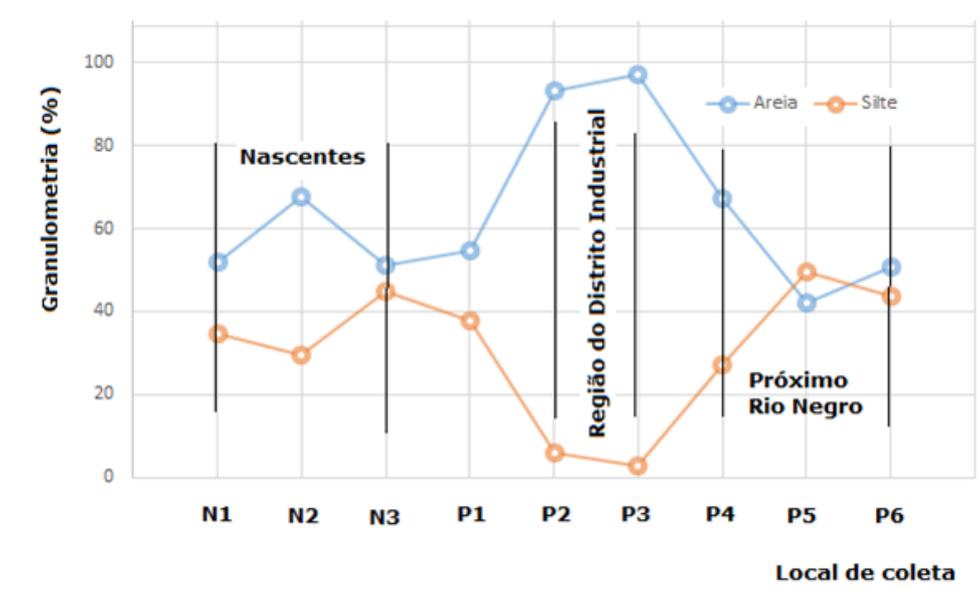


Figura 2 - Variação das frações silte e areia de amostras de sedimento superficial da Bacia dos Educandos.

Ao comparar a fração fina com o teor de matéria orgânica presente nos sedimentos, nota-se que existe uma correlação linear (Figura 3). Todavia, a linearidade foi obtida com a retirada do ponto N1, considerado neste trabalho um resultado anômalo. O valor de correlação de R^2 igual a 0,94 indica que a matéria orgânica se encontra basicamente na fração argila. É interessante afirmar que nas frações mais fina de solos e sedimentos da região PIM somente foi relatada a presença de caulinita como responsável pelo processo de adsorção de cátion. Para Souza e Santana (2014) a caulinita da região do PIM é um argilomineral com baixa capacidade de adsorção de cátions. Dessa forma, a presença de matéria orgânica na fração argila sugere que a mobilidade do Hg está diretamente relacionada às substâncias como ácidos húmicos e fúlvicos.

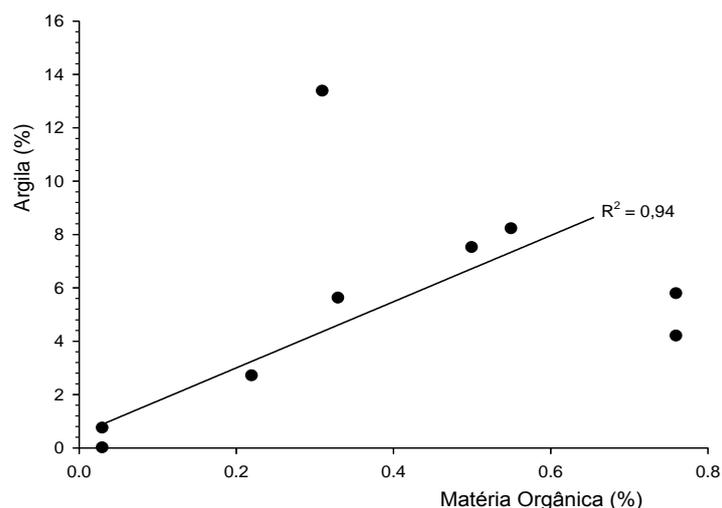


Figura 3 - Correlação entre teor de matéria orgânica e a fração argila.

De fato, os resultados das concentrações de Hg encontradas nos sedimentos são caracterizados por apresentar as maiores concentrações nas frações finas do sedimento (Tabela 2). Os resultados mostram diferentes valores de acordo com o local amostrado e fração granulométrica. Esses resultados foram utilizados para verificar se existia alguma correlação entre concentração de Hg e a fração mais fina ou a matéria orgânica, conforme demonstrado por Mendelez-Perez e Fostier (2013), sendo encontrada uma correlação baixa de R^2 igual a 0,0384 com fração fina e com matéria orgânica igual a 0,0442.

Tabela 2 - Concentrações de mercúrio em amostras de sedimento seco encontrados na amostra bruta e na fração < 63 μm .

Local coleta	Fração bruta (mg kg^{-1})	Fração <63 μm (mg kg^{-1})	Enriquecimento (%)
N1	0,057 \pm 0,006	0,195 \pm 0,002	70,77
N2	0,189 \pm 0,049	3,370 \pm 1,150	99,99
N3	0,046 \pm 0,002	0,24 \pm 0,00	80,83
P1	0,251 \pm 0,033	1,543 \pm 0,05	99,98
P2	0,021 \pm 0,006	0,604 \pm 0,060	96,52
P3	0,02 \pm 0,005	0,526 \pm 0,060	96,20
P4	0,054 \pm 0,008	0,414 \pm 0,020	86,96
P5	0,045 \pm 0,024	0,382 \pm 0,020	88,22
P6	0,073 \pm 0,024	0,421 \pm 0,030	82,66
		Média	89,13 \pm 9,96
		CV	11,18

A recuperação obtida do material de referência Till 4 de 39 ppb de Hg foi $104,6 \pm 2,6\%$, validando os resultados encontrados neste trabalho. As concentrações de Hg nos pontos amostrados estão de acordo com Medeiros et al. (2014), que encontrou concentrações de mercúrio na orla do Rio Negro entre 0,05 e $0,5 \text{ mg kg}^{-1}$ de Hg total. Porém, a concentração encontrada em N2 e P1 extrapola os valores encontrados por Medeiros et al. (2014), corroborando a hipótese de contaminação pontual nesses locais. Quando se verifica o fator de enriquecimento da fração bruta para a fração $< 63 \mu\text{m}$, percebe-se pouca variação entre os dados, de 70,77 a 96,20%. Essa afirmação é comprovada pelo valor de coeficiente de variação de 11,18%. Todavia, os valores de enriquecimento encontrados para N2, P1, P2 e P3 sugerem que nesses locais de coleta a fração mais fina tenha uma quantidade relativa maior. Como P2 e P3 estão localizados na região do PIM, esses resultados condizem com aqueles apresentados na literatura para sedimento e solo. A literatura é enfática em afirmar que o PIM tem uma participação efetiva no aumento da concentração de Hg no ambiente da Bacia do Educandos. Por outro lado, o enriquecimento alto em N2 e P1 pode ser atribuído a outros fatores, com uma coleta pontual de sedimento rico em Hg.

Fez-se o teste-t para amostras independentes entre as nascentes com 95% de confiança. Assim, para análise do índice de geoacumulação, as nascentes foram consideradas como uma amostra única de background. Da mesma forma, as amostras P4, P5 e P6 foram agrupadas e consideradas como sendo uma única amostra de nome RN. Em virtude do pequeno tamanho amostral e das oscilações entre os valores obtidos na amostragem, utilizou-se a mediana como medida descritiva do conjunto de dados das nascentes e RN (Benchimol, 2011; Borges et al., 2007; Pompêo, et al., 2013).

A Figura 4 mostra que apenas P1 tem índice de geoacumulação característico de contaminação, ou seja, esse local possui caráter de moderado a fortemente poluído. Os demais são caracterizados como pouco a moderadamente poluídos. Isso indica que a contaminação de Hg no igarapé pode ser majoritariamente por aportes domésticos, já que na região do polo industrial (amostras P2 e P3) o Igeo é de classe 1 de contaminação.

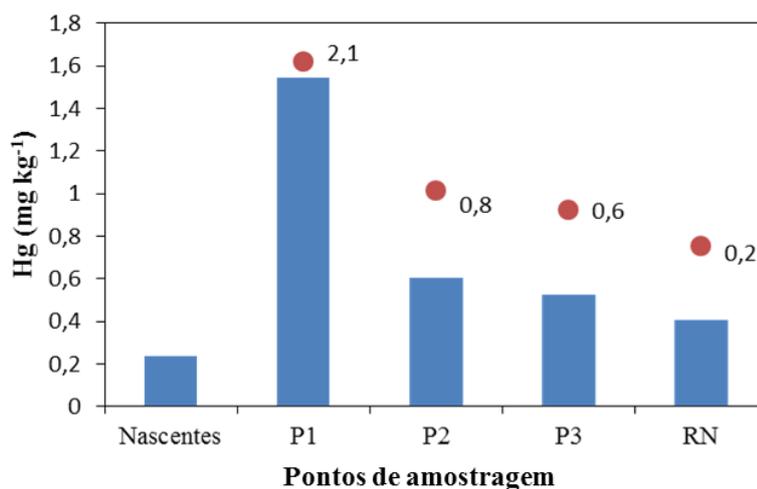


Figura 4 - Índice de geoacumulação de Hg fração < 63 μm em amostras de sedimento no Igarapé do Educandos, Manaus, Amazonas.

Tradicionalmente, a contaminação nos sedimentos foi determinada pela avaliação das concentrações de compostos químicos individuais e comparando com o valor de background ou valor de referência (Burton, 2002). Essa abordagem deu origem à primeira versão das diretrizes para avaliação da qualidade de sedimentos (SQGs), e proporcionou pouco esclarecimento em relação ao impacto ecológico potencial dos contaminantes no sedimento, entretanto, eles fornecem uma base a partir da qual avaliar os SQGs. Isso é particularmente importante com metais, que ocorrem naturalmente em altas concentrações em algumas áreas do mundo. Nesse contexto, verificamos as discrepâncias entre valores utilizados em nível global de background (Tabela 3) e SQGs (Tabela 4) comparados com os valores derivados no presente trabalho.

Tabela 3 - Valores de background em mg kg^{-1} em base seca.

	Nascentes do Igarapé do Educandos	Concentração no folhelho médio ¹	Concentração na crosta continental ²	Concentração de background nacional da Holanda ³	NOAA ⁴
Hg	0,24	0,4	0,08	0,3	4-51

¹TUREKIAN e WEDEPOHL, 1961; ²TAYLOR, 1964; ³VROM, 2000.

Tabela 4 - Valores de SQG em mg kg⁻¹ em base seca.

	Brasil ¹		Canadá ²		Holanda ³		Austrália ⁴	
	Nível 1	Nível 2	ISQG	PEL	Valor alvo	Valor de intervenção	ISQG	ISQG
Hg	0,17	0,486	0,17	0,486	0,3	10	0,15	1

ISQG, *Interim Sediment Quality Guidelines*; PEL, *probable effects level*.

¹BRASIL, 2004 – CONAMA 344/04; ²CCME, 1999; ³VROM, 2000; ⁴DEC, 2010.

A concentração de mercúrio encontrada nas nascentes revela que o background local definido nesse trabalho está próximo de Turekian e Wedepohl (1961) e VROM (2000). Entretanto, de acordo com os valores orientadores da Tabela 4, todos os pontos amostrados, inclusive as nascentes, revelam concentrações acima do estabelecido como alarmantes, ficando abaixo somente para os dados da Holanda.

4. CONCLUSÃO

O presente trabalho revelou que a poluição por Hg pode ser considerada moderadamente forte em P1 e nos demais locais como pouco a moderadamente poluídos. Os resultados sugerem que a contaminação de Hg não é de origem industrial. Em comparação com os valores orientadores de qualidade de sedimento internacionais e do Brasil, todos os pontos amostrados, inclusive as nascentes, revelam concentrações acima do estabelecido como alarmantes, ficando abaixo somente para os dados preconizados pela norma da Holanda.

5. AGRADECIMENTOS

Agradecemos à Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais e ao Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia pelo apoio imprescindível neste trabalho. Agradecemos também ao LAMIN/Manaus e ao colega Bruno Del Rio que contribuíram imensamente para a realização desse estudo.

6. REFERÊNCIAS

- ASTM INTERNATIONAL, D 2216-98 – Standard Teste Method for Laboratory Determination of Water (Moisture) Content of Soil and Rock by Mass, 2016.
- BENCHIMOL, Mariana Bernardes Borges. **Determinação de metais poluentes em diferentes níveis tróficos de peixes coletados nas bacias dos rios Araguaia e**

- Tocantins no estado de Goiás.** 2011. 82 f. Dissertação (Mestrado) – Mestrado em Ecologia e Produção Sustentável, Pontifícia Universidade Católica de Goiás, Goiânia, 2011.
- BORGES, A. C., et al. Distribuição especial de ferro, cobre e chumbo em sedimentos de manguezal em um gradiente de degradação na Baía de Guanabara (Estado do Rio de Janeiro). **Quim. Nova**, Vol. 30, N. 1, 66-69, 2007.
- BORGES, Leonardo Odair Santos. **Qualidade da água e sedimento na bacia do Piancó em Anápolis, Goiás.** 2009. 65 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola), Universidade Estadual de Goiás, Anápolis, 2009.
- BOTELHO, A.J. **Projeto ZFM: vetor de interiorização ampliado.** Manaus: s. ed., 2001.
- BRASIL, Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução CONAMA nº 344**, de 25 de março de 2004. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Brasília, 7 mai. 2004, n. 87, Seção 1, p. 56-57.
- BUCHMAN, M. F. NOAA Screening Quick Reference Tables, **NOAA OR&R Report 08-1**, Seattle WA, Office of Response and Restoration Division, National Oceanic and Atmospheric Division, 34 p., 2008.
- BURTON, G. A. Sediment quality criteria in use around the world. **Limnology**, 3:65-75, 2002.
- CCME, 1999. **Canadian environmental quality guidelines.** Disponível em: <http://www.ccme.ca/publications/can_guidelines.html>. Acessado em 11 de maio de 2016.
- CHAPMAN, P. M. e ANDERSON J. **A decision-making framework for sediment contamination.** Integrated Environmental Assessment and Management – Volume 1, Number 3, p. 163-173, SETAC, Canada, 2005.
- CHRISTOPHORIDIS, C.; DEDEPSIDIS, D.; FYTIANOS, K.. Occurrence and distribution of selected heavy metals in the surface sediments of Thermaikos Gulf, N. Greece. Assessment using pollution indicators. **Journal of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 168, n. 2-3, p.1082-1091, set. 2009. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.02.154.
- DEC – Department of Environment and Conservation. **Assessment levels for Soil, Sediment and Water.** 53 p. 2010.

- DO VALLE, C. M.; SANTANA, G. P.; WINDMILLER, C. C. Mercury conversion processes in Amazon soils evaluated by thermodesorption analysis. **Chemosphere**, v. 65, n. 11, p. 1966–1975, 2006.
- ESTEVEES, F. A. **Fundamentos de limnologia**. Rio de Janeiro: Interciência, 1998. 601p.
- FERREIRA, Paulo Renan Gomes. 2012. 63 f. **Avaliação ambiental de sedimentos de fundo da sub-bacia do Igarapé Educandos (Manaus – AM) usando uma técnica de extração sequencial**. Dissertação (Mestrado) - Mestrado em Química Analítica, Universidade Federal do Amazonas, Manaus, 2012.
- FERREIRA, P. R. G. et al. Análises Multivariadas, Análises Geoestatísticas, Pólo Industrial de Manaus. **Scientia Amazonia**, v. 1, n. 1, p. 17–20, 2012.
- HEIRI, O.; LOTTER, A. F.; LEMCKE, G. Loss on ignition as a method for estimating organic and carbonate content in sediments: reproducibility and comparability of results. **Journal of Paleolimnology**, 25, p. 101–110, 2001.
- KLAMER, J. C.; HEGEMAN, W. J. M.; SMEDES, F. Comparison of grain size correction procedures for organic micropollutants and heavy metals in marine sediments. **Hydrobiologia** 208. p. 213 - 220, 1990.
- LEENHEER, J.A., SANTOS, U.M. Considerações sobre os processos de sedimentação na água preta ácida do rio Negro (Amazônia Central). **Acta Amazonica**, v.10, n.2, p.345-355, 1980.
- MANAUS. Governo do Estado do Amazonas. **Relatório de Impacto Ambiental - RIMA: Programa Social e Ambiental dos Igarapés de Manaus - PROSAMIM**. Manaus, 2004. 140 p.
- MEDEIROS, A. D. Geoestatística do mercúrio presente em sedimentos de fundo da orla do Rio Negro (Manaus - AM). **Scientia Amazonia**, v. 3, n.2, 100-110, 2014.
- MELLENDEZ-PEREZ, J. J.; FOSTIER, A. H. Assessment of Direct Mercury Analyzer® to quantify mercury in soils and leaf samples. **J. Braz. Chem. Soc.**, Vol. 24, No. 11, 1880-1886, 2013.
- MÜLLER, G. Index of geoaccumulation in the sediments of the Rhine River. **Geojournal**, 2, 108–118, 1969.
- MUNIZ P. et al. Spatial distribution of chromium and lead in the benthic environment of coastal areas of the Río de la Plata estuary (Montevideo, Uruguai). **Braz. J. Biol.**, 64: 103-116, 2004.
- OLIVEIRA, L. C. de et al. Distribuição de mercúrio em diferentes solos da bacia do

médio rio Negro (AM): Influência da matéria orgânica no ciclo biogeoquímico do mercúrio. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 274–280, 2007.

- OLIVEIRA, Tereza Cristina Souza de. 2002. 100 f. **Distribuição de metais pesados em sedimento do Distrito Industrial de Manaus – Amazonas**. Dissertação (Mestrado) – Mestrado em Química Ambiental, Universidade Federal do Amazonas, Manaus, 2002.
- PIO, M. C. S.; SOUZA, K. S.; SANTANA, G. P. Capacidade da Lemna aequinoctialis para acumular metais pesados de água contaminada. **Acta Amazonica**, v. 43, n. 2, p. 203–210, 2014.
- POMPÊO, M. et al. Biodisponibilidade de metais no sedimento de um reservatório tropical urbano (reservatório Guarapiranga – São Paulo (SP), Brasil): há toxicidade potencial e heterogeneidade espacial? **Geochimica Brasiliensis**, v. 27, n. 2, p. 104-119, 2013.
- SAMPAIO, A.Q. 2000. **Caracterização física e química dos sedimentos do Distrito Industrial de Manaus-AM**. Dissertação (Mestrado em Química de Produtos Naturais), Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal do Amazonas, 2000.
- SANTANA, G. P. Sediment-distributed metal from the Manaus Industrial District (MID) Region (AM - Brazil). **Journal of Chemical Engineering and Chemistry**, v. 1, n. 2, p. 55–64, 2015.
- SANTANA, G. P. Heavy metal distribution in the sediment and Hoplosternum littorale from Manaus Industrial district. **Journal of chemical Eng**, v. 02, n. 2, p. 70–81, 2016.
- SILVA, C.P.D., 1992. **Influência das modificações ambientais sobre as comunidades de peixes de igarapés da cidade de Manaus (Amazonas)**. Dissertação (Mestrado em Ciências Biológicas), Instituto Nacional de Pesquisa da Amazônia, Universidade Federal do Amazonas, 1992.
- SILVA, M.S.R. 1996. 109 f. **Metais pesados em sedimentos de fundo de igarapés (Manaus-AM)**. Dissertação de Mestrado em Geologia e Geoquímica. Belém, Universidade Federal do Pará, 1996.
- SPERAZZA, et al. High- Resolution Particle Size Analysis of Naturally Occuring Very Fine- Grained Sediment Through Laser Diffractometry. **Journal of Sedimentary Research**, v. 74, n°. 5, p. 736- 743, 2004.

- SOUZA, W. B. DE; SANTANA, G. P. Mineralogy , zinc kinetic adsorption and sequential extraction of contaminated soil in Manaus , Amazon. **Ciencia Rural**, v. 44, n. 5, p. 788–793, 2014.
- TAYLOR, S. R. The abundance of chemical elements in the continental crust – A new table. **Geochimica Cosmochimica Acta**, 28, 1273–1285, 1964.
- TUREKIAN, K. K., WEDEPOHL, D. H. Distribution of the elements in some major units of the earth's crust. **Bulletin Geological Society of America**, 72, 175–192, 1961.
- UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (US EPA). **Method 7473, Mercury in Solids and Solutions by Thermal Decomposition, Amalgamation, and Atomic Absorption Spectrophotometry**; February, 2007.
- VALLE, C. M. do. 1998. **Impacto Ambiental Urbano: Avaliação física e química dos solos da bacia do Igarapé do Quarenta (Manaus-AM)**. Dissertação (Mestrado em Química de Produtos Naturais), Manaus, Universidade Federal do Amazonas, 1998.
- VALLE, C. M. et al. Speciation and quantification of mercury in Oxisol , Ultisol , and Spodosol from Amazon (Manaus , Brazil). **Chemosphere**, v. 58, p. 779–792, 2005.
- VROM Ministerial Circular on Target and Intervention Values for Soil Remediation. Reference DBO/1999226863. Ministry of Housing, Spatial Planning and the Environment, Bilthoven, The Netherlands, 2000.

GEOACCUMULATION INDEX OF MERCURY ON IGARAPÉ OF EDUCANDOS BASIN (MANAUS/AMAZONAS)

ABSTRACT: The Amazon is a region known worldwide for its biodiversity, but also has high mercury levels in various compartments of the environment. In this work, Hg was determined in sediment of Educandos Basin, one of the most populated regions of Manaus (AM), in order to establish the surface distribution of the contaminant in coarse and fine fractions. Surface sediment samples were collected in nine locations in the basin; three sources of the main stream and the rest in areas

contaminated by human activity. Mercury concentrations were determined in raw samples (total fraction) and dried $<63\mu\text{m}$ (fine fraction) by Direct Mercury Analyzer (DMA-80). The results revealed a concentration of Hg in the springs of 0.24 mg kg^{-1} , higher than the alarm values of guidelines for assessing the quality of sediments (SGQ). The other sampled points revealed enrichment Hg, varying the geoaccumulation index of moderate to heavily polluted at an early point of the stream the low to moderately polluted in other points.

KEYWORDS: Mercury; DMA; Geoaccumulation Index.

CAPÍTULO II

ÍNDICE DE GEOACUMULAÇÃO DE METAIS EM SEDIMENTO NA BACIA DO EDUCANDOS – MANAUS/AMAZONAS

L. TORREZANI¹, É. SARGENTINI JUNIOR.² e G. SANTANA³

¹ Serviço Geológico do Brasil (CPRM), Laboratório de Análises Minerais

² Instituto Nacional de Pesquisas na Amazônia, Coordenação de Dinâmica Ambiental

³ Universidade Federal do Amazonas, Departamento de Química

E-mail: larissa.torrezani@cprm.gov.br

RESUMO: *O presente trabalho utiliza valores de concentração de metais encontrados em ambientes não degradados da Bacia do Educandos, uma das mais prejudicadas de Manaus, como valores naturais. A partir desses dados, busca definir o grau de contaminação com base no índice de geoacumulação como indicador de poluição. Amostras de sedimento foram coletadas em nove locais da bacia; três de nascentes do igarapé principal e o restante em áreas degradadas pela atividade antrópica. As amostras brutas, depois de secas, foram submetidas à difração de raios X (DRX). As concentrações de Al, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mg, Mn, Pb, Sn, Sr, Ti, V, Zn foram determinadas em amostras de granulometria < 63 µm por espectrometria de emissão atômica óptica com plasma de argônio indutivamente acoplado (ICP-OES). Os dados foram analisados estatisticamente pelas análises exploratórias das componentes principais (PCA) e agrupamento hierárquico (HCA). Os índices de geoacumulação dos metais analisados revelam ambientes pouco poluídos a muito fortemente poluídos. Pela PCA constatou-se que há um grupo composto pelas nascentes N1 e N3, um segundo composto por P2 e P3 e um terceiro grupo formado por P1, P4, P5 e P6, sendo que N2 não pertence a nenhum grupo. Cr, Fe, Sr, Mg, Zn, Ba, teor de areia e fração fina são as variáveis que exercem as maiores influências sobre no agrupamento das amostras.*

PALAVRAS-CHAVE: Sedimento; metais; índice de geoacumulação.

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento urbano descontrolado e a industrialização são fatores que contribuem enormemente para a degradação contínua da qualidade dos corpos d'água. O sedimento é componente essencial do ecossistema aquático. Ele atua como um sumidouro tanto de nutrientes como de contaminantes. Assim, a intensidade e extensão das mudanças causadas antropicamente, bem como seu grau de impacto, podem ser evidenciadas por análises físico-químicas das águas superficiais e sedimentos correlatos (MARMOS, 2007).

Nesse contexto de crescimento urbano desenfreado, o cenário de ocupação dos igarapés de Manaus até o início da década de 2000 correspondia ao uso indiscriminado e inadequado do solo urbano, aliado a falta de infraestrutura de saneamento básico devido à dificuldade de fornecer estes serviços na mesma velocidade em que a ocupação se processava. Essa ocupação desordenada resultou na degradação dos corpos d'água e as áreas do entorno, além do risco social a que estão sujeitas as populações que ali vivem. Uma das áreas mais afetadas Manaus é a Bacia do Educandos. Essa bacia possui área de 44,87 km², com uma vasta rede hidrográfica formada de vários igarapés. Destacam-se o Igarapé do Quarenta, Mestre Chico, Bittencourt, Manaus e Cachoeirinha, que drenam para o rio Negro com a direção predominante N-NE. Além de pequenas bacias de drenagem, como as dos igarapés da Serraria, do Raimundinho e Mauzinho, de direção preferencial NW. Atualmente, existem três nascentes que ainda preservam as condições naturais da Bacia do Educandos. Elas se localizam na Unidade de Conservação Sauim-Castanheira, no campus do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Amazonas e na Universidade Federal do Amazonas (MANAUS, 2004).

Na área da Bacia do Educandos localiza-se o Polo Industrial de Manaus (PIM), que representa a principal fonte de renda do Estado do Amazonas e é o maior fornecedor de eletroeletrônicos do Brasil (BOTELHO, 2001). Portanto, existem cerca de 250.000 habitantes e 400 empresas do PIM convivendo em uma região sem rede de tratamento de efluentes, com grandes quantidades de esgoto doméstico e industrial sendo despejadas em praticamente toda a rede hidrográfica. Essa poluição data desde o início do século XX, se agravando após 1967 com a implantação do PIM.

O alto nível de poluição tornou a Bacia do Educandos objeto de vários estudos

sobre metais pesados em diferentes compartimentos ambientais, como solo, macrófita aquática, sedimento e água (VALLE, SANTANA e WINDMÖLLER, 2006; FERREIRA et al., 2012; SOUZA e SANTANA, 2014; PIO, SOUZA e SANTANA, 2014; SANTANA, 2015; 2016).

Em 2003, o Governo do Amazonas concebeu o Programa Social e Ambiental dos Igarapés de Manaus (PROSAMIM) composto por um conjunto de ações múltiplas e interligadas para solucionar os problemas dos igarapés de Manaus em um horizonte de 20 anos. A primeira etapa do programa ocorreu na Bacia dos Educandos, uma vez que seu estado de degradação era o mais acentuado comparado com as demais bacias da cidade.

Após a conclusão do PROSAMIM na Bacia do Educandos, poucos estudos foram feitos em vista de verificar alterações na tendência que havia se apresentado de contínua contaminação, principalmente do seu igarapé principal, Igarapé do Quarenta. Nesse contexto, o presente trabalho utiliza valores de concentração de metais encontrados em ambientes não degradados das nascentes da Bacia do Educandos como valores naturais e, a partir desses dados, busca definir o grau de contaminação com base no índice de geoacumulação.

2. MATERIAL E MÉTODOS

Nove amostras de sedimento (10 cm profundidade) foram coletadas com auxílio de uma draga *Birge-Ekman* na Bacia do Educandos como descrito por Torrezani et al. (2016), assim como as análises granulométrica e de teor de matéria orgânica. No Quadro 1 abaixo há a descrição dos locais de coleta.

Quadro 1 – localização e descrição dos locais de coleta das amostras em fevereiro de 2016, Manaus, Amazonas.

Nome da amostra	Localização	Descrição
N1	3° 5'5.54"S 59°56'11.95"O	Nascente no Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Amazonas, Zona Leste. Vegetação preservada no entorno, porém construíram uma represa na nascente. Sedimento claro com aspecto argiloso.
N2	3° 5'29.91"S 59°55'56.02"O	Nascente na Unidade de Conservação Refúgio da Vida Silvestre Sauim-Castanheira. Vegetação preservada, afastada de onde as pessoas transitam, porém havia uma “enxurrada” de lama que pode ter sido proveniente de água da chuva da rua. Sedimento marrom claro com aspecto argiloso.
N3	3° 5'54.94"S 59°58'18.84"O	Nascente na Universidade Federal do Amazonas. Vegetação preservada dentro do campus da UFAM. Água de aspecto límpido e sedimento avermelhado com aspecto argiloso.
P1	3° 5'36.84"S 59°56'51.44"O	Próximo a conjunto de palafitas. Águas escuras, odor desagradável, lixo (plástico, latas, pneu, etc). Sedimento escuro e fluido, extremamente mal cheiroso.
P2	3° 6'25.31"S 59°57'38.32"O	Entrada do Conjunto Nova República, próximo ao Distrito Industrial. Águas escuras, odor desagradável, sem lixo aparente. Sedimento escuro e arenoso.
P3	3° 7'31.09"S 59°59'13.31"O	Atrás do Shopping Studio 5, na avenida Buriti - Distrito Industrial. Águas claras, odor desagradável, pouco lixo (sacolas plásticas, latas). Sedimento escuro e arenoso.
P4	3° 8'22.38"S 60° 0'47.14"O	Final do Igarapé do Educandos, próximo ao porto no Rio Negro. Águas escuras, odor desagradável, lixo (sacolas, latas, plásticos, brinquedos, etc). Sedimento escuro, fluido e extremamente mal cheiroso.
P5	3° 8'20.60"S 60° 0'55.49"O	Final do Igarapé do Educandos, próximo ao porto no Rio Negro. Águas escuras, odor desagradável, lixo (sacolas, latas, plásticos, brinquedos, etc). Sedimento escuro, fluido e extremamente mal cheiroso.
P6	3° 8'24.10"S 60° 1'1.54"O	Final do Igarapé do Educandos, próximo ao porto no Rio Negro. Águas escuras, odor desagradável, lixo (sacolas, latas, plásticos, brinquedos, etc). Sedimento escuro, fluido e extremamente mal cheiroso.

2.1 Análise mineralógica

As amostras de sedimento foram submetidas à difratometria de raios X em difratômetro de raios X modelo X'PERT PRO MPD (PW 3040/60), da PANalytical, com Goniômetro PW3050/60 (Theta/Theta) e com tubo de raios X cerâmico de anodo

de Cu ($K\alpha_1$ 1,5406 Å), modelo PW3373/00, foco fino longo, 2200W, 60kv. O detector utilizado é do tipo RTMS, Pixcel/1D. A aquisição de dados foi feita com o software X'Pert Data Collector, versão 2.1a, e o tratamento dos dados com o software X'Pert HighScore versão 3.0d, também da PANalytical. Foram utilizadas as seguintes condições de análise: *Voltage* (kV): 40; *Current* (mA): 40; *Scan range* ($^\circ$ 2 θ): 5-70; *Step size* ($^\circ$ 2 θ): 0,02; *Scan mode*: *Continuous*; *Counting time* (s): 50; *Divergence slit*: *Slit Fixed* 1/2 $^\circ$; *Mask Fixed* 10 mm; *Anti-scatter slit Name*: 5,7 mm. A identificação dos minerais foi realizada comparando os difratogramas obtidos com fichas padrões do banco de dados do ICDD-PDF (*International Center for Diffraction Data – Powder Diffraction File*).

2.2 Digestão das amostras secas de sedimentos

As amostras secas de sedimentos foram digeridas segundo o método USEPA 3051a. Nessa metodologia, apenas os metais adsorvidos à matéria orgânica, ligados a oxi-hidróxido de ferro e manganês, associados a carbonato, sulfeto e pirita são extraídos (USEPA, 1998). A digestão foi realizada em cerca de 0,5000 g em fração < 63 μ m de sedimento previamente seco a 60 $^\circ$ C em estufa de circulação forçada, adicionado 10 mL de ácido nítrico 65% Suprapur® (Merck, Darmstadt, Germany). O digestor utilizado foi o MARS 5, da CEM. O tempo de digestão para cada frasco de teflon foi de 10 min, sendo uma rampa de aquecimento em 5,5 min até atingir 175 \pm 5 $^\circ$ C e permanecendo nesse patamar por mais 4,5 min. Após a digestão, as amostras foram transferidas sob filtração para balão volumétrico de 50 mL, sendo o volume aferido com água deionizada.

2.3 Análise da concentração de metais

As determinações dos metais Al, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mg, Mn, Pb, Sn, Sr, Ti, V, Zn foram feitas por ICP-OES sob as condições descritas na Tabela 1. Utilizou-se o OPTIMA 8000 da Perkin Elmer, com monocromador duplo, vista dupla automática da tocha e detector do tipo *backside-illuminated charge-coupled device* (DBI-CCD). Todas as análises foram feitas em triplicata. As curvas analíticas foram preparadas a partir de soluções padrão da PerkinElmer (Shelton, USA) para absorção atômica e ICP-OES com ISO Guia 34 e ISO 17025. Cada solução de calibração foi preparada com 20% de ácido nítrico 65% Suprapur® (Merck, Darmstadt, Germany) e

água deionizada obtida do purificador de água Milli-Q[®] Integral 5 (Merck, Darmstadt, Germany). Com as concentrações de metais foi calculado o índice de geoacumulação proposto por Müller (1979).

Tabela 1 - Condições operacionais para determinação de metais ICP OES.

Elemento	Fluxo plasma (L min ⁻¹)	Fluxo auxiliar (L min ⁻¹)	Fluxo nebulização (L min ⁻¹)	Fluxo da amostra (mL min ⁻¹)	Potência (W)	Vista
Be, Cd, Pb	10	0,2	0,60	1,50	1500	Axial
Co, Cr, Cu, Ni, Ti, V	8	0,2	0,70	1,50	1300	Axial
Li	8	0,2	0,80	1,50	1300	Radial
Ba, Fe, Mn, Zn	8	0,2	0,70	1,5	1300	Axial
Mg*	8	0,2	0,70	1,5	1300	Radial
Sr	8	0,2	0,70	1,5	1300	Radial
Mg**	8	0,2	0,8	1,5	1300	Radial

Mg*: analisado na curva analítica de 0,010 a 1,000 mg L⁻¹

Mg**: analisado na curva analítica de 1,000 a 50,000 mg L⁻¹

2.4 Análise estatística dos dados

A análise de componentes principais (do inglês *Principal Component Analysis*, PCA) é um método utilizado para projetar os dados multivariados em um espaço de dimensão menor. Utilizando essa metodologia é possível descobrir, visualizar e interpretar as diferenças existentes entre as variáveis e examinar as relações que podem existir entre as amostras. Essa análise também nos permite detectar amostras que apresentam um comportamento atípico, pois, com a projeção dos dados, elas tendem a se tornar evidentes (FERREIRA, 2015). Basicamente, ocorre que as n -variáveis originais geram, por meio de suas combinações lineares, n -componentes principais (PCs). Essas componentes principais são ortogonais entre si e não correlacionadas. Além disso, a primeira componente principal, PC1, é definida pela direção que descreve a máxima variância dos dados; PC2 tem a direção de máxima variância dos dados no subespaço ortogonal à PC1; e assim por diante.

A análise de agrupamentos hierárquicos (do inglês *Hierarchical Cluster Analysis*, HCA) é um método que busca o reconhecimento de padrões de comportamento entre amostras com base no seu perfil multivariado. O HCA, portanto, busca reunir as amostras de tal modo que aquelas pertencentes a um mesmo grupo sejam mais parecidas entre si do que com as amostras dos outros grupos. A maneira matematicamente mais simples consiste em agrupar os pares de pontos que estão mais próximos usando a distância euclidiana (SANTANA e BARRONCAS, 2007). Um dos métodos mais usados para determinar a distância Euclidiana é o de Ward, por fornecer uma análise da abordagem pela variância para calcular as distâncias entre os agrupamentos e formar agrupamentos menores e discretos (GHASEMI et al., 2015).

Assim, para realizar a análise exploratória dos dados foi utilizado o software Statistica 13 (Trial Version). Ela foi usada para descrever a similaridade entre as amostras considerando seu nível de poluição e verificar qual contaminante é mais influente.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Mineralogicamente, as amostras de sedimentos são constituídas, basicamente, por quartzo, caulinita, gibbsita e anátasio (Figura 1). As três amostras de nascentes apresentam fases mineralógicas semelhantes: N1 com quartzo caracterizado por reflexões intensas típicas de mineral muito cristalino, seguido de caulinita, gibbsita e anátasio; N2 com quartzo e caulinita; e N3 com quartzo, caulinita e anátasio. Para amostra das regiões degradadas observou-se: P1 reflexões típicas de quartzo, caulinita e anátasio; P2 e P3 apenas quartzo, condizente com a granulometria encontrada para essas amostras, constituídas majoritariamente da fração areia; e P4, P5 e P6 composta de quartzo, caulinita, rutilo e anátasio. A composição mineralógica encontrada é a mesma reportada na literatura nessa região (SOUZA e SANTANA, 2014). Dentre os quais, deve ser registrado a presença da caulinita como único argilomineral na região. Esse mineral, na região da Bacia do Educandos, é caracterizado por ter baixa cristalinidade e ser pobremente ordenado.

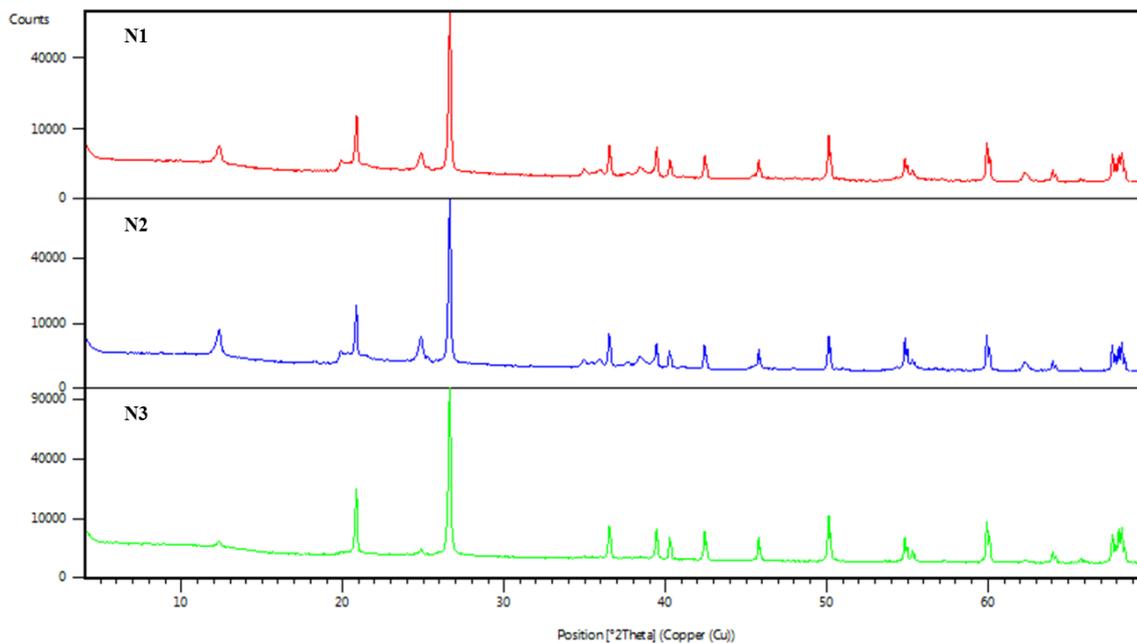


Figura 1 - DRX das amostras de sedimento das nascentes do Igarapé do Educandos, Manaus.

Ao comparar as concentrações de metais determinadas neste trabalho com aqueles que estabelecem o nível global de *background* (Tabela 2) pode ser afirmado que os sedimentos das nascentes da Bacia do Educandos estão no intervalo de concentração encontrado em outros locais do planeta. Fez-se o teste-t para amostras independentes entre as nascentes com 95% de confiança e verificou-se que a hipótese nula de que as nascentes não diferem entre si não foi rejeitada. Assim, as nascentes foram consideradas como uma amostra única de *background*.

Como se sabe, a concentração de metais em sedimentos varia consideravelmente em uma mesma região ainda que não esteja alterada pela atividade antrópica. Em virtude do pequeno tamanho amostral e das oscilações entre os valores obtidos na amostragem, utilizou-se a mediana como medida descritiva do conjunto de dados das nascentes (BENCHIMOL, 2011; BORGES et al., 2007; POMPÊO, et al., 2013).

Assim como feito para as três nascentes, as amostras P4, P5 e P6, localizadas próximas umas das outras, foram submetidas ao teste-t com 95% de confiança e constatou-se também que a hipótese nula de que as amostras não diferem entre si não foi rejeitada. Assim, P4, P5 e P6 foram agrupadas e consideradas como sendo uma única amostra de nome RN. Da mesma forma que anteriormente, optou-se pelo uso da mediana como medida descritiva dos dados de RN.

Tabela 2 - Concentração de alguns *backgrounds* e das nascentes do Bacia do Educandos em mg kg⁻¹ em base seca.

Metal	Bacia do Educandos	Folhelho médio ¹	Crosta continental ²	Holanda ³	NOAA ⁴
Al	31168	80000	8,23%	-	0,26%
Ba	2,87	580	425	160	0,7
Cd	0	0,3	0,2	0,8	0,1-0,3
Co	0	19	25	9	10
Cr	25,06	90	100	100	7-13
Cu	80,85	45	55	36	10-25
Fe	7381	47200	5,63%	-	0,99-1,8%
Mg	39,53	15000	2,33%	-	-
Mn	6,11	850	950	-	400
Ni	1,68	68	75	35	9,9
Pb	8,16	20	12,5	85	4-17
Ti	34,84	4600	0,57%	-	-
V	37,62	130	135	-	50
Zn	90,5	95	70	140	7-38

NOAA, *National Oceanic and Atmospheric Administration*. ¹TUREKIAN e WEDEPOHL, 1961. ²TAYLOR, 1964. ³VROM, 2000. ⁴BUCHMAN, 2008.

As concentrações dos metais estudados foram agrupadas segundo o índice de geoacumulação (Igeo). O primeiro grupo é constituído pelos seguintes metais Al, Ti, V, Cd, Co e Li, cujo resultado é caracterizado por não ter índice de geoacumulação. Uma explicação para que Al, Ti e V não apresentem Igeo relaciona-se a ocorrência natural. Ao observar os gráficos da Figura 2, nota-se que o Cd, Co e Li possuem concentrações abaixo do limite de detecção. Nos outros locais amostrados percebe-se claramente um aumento da concentração desses metais, indicando o efeito da atividade antrópica. Especialmente, para o Cd observa-se um comportamento linear, sugerindo que a movimentação dos sedimentos ao longo de toda a Bacia do Educandos. Assim, os sedimentos que se depositam na área alargada próxima ao Rio Negro tem sido enriquecido com Cd. Tanto o Co e o Li possuem maiores concentrações dentro da região do polo industrial. O Co está mais concentrado em P3 enquanto o Li em P2. Esses dois metais ainda possuem concentrações menores na área alargada da bacia do Educando, o que sugere uma bioacumulação nessa região mais lenta em relação ao Cd.

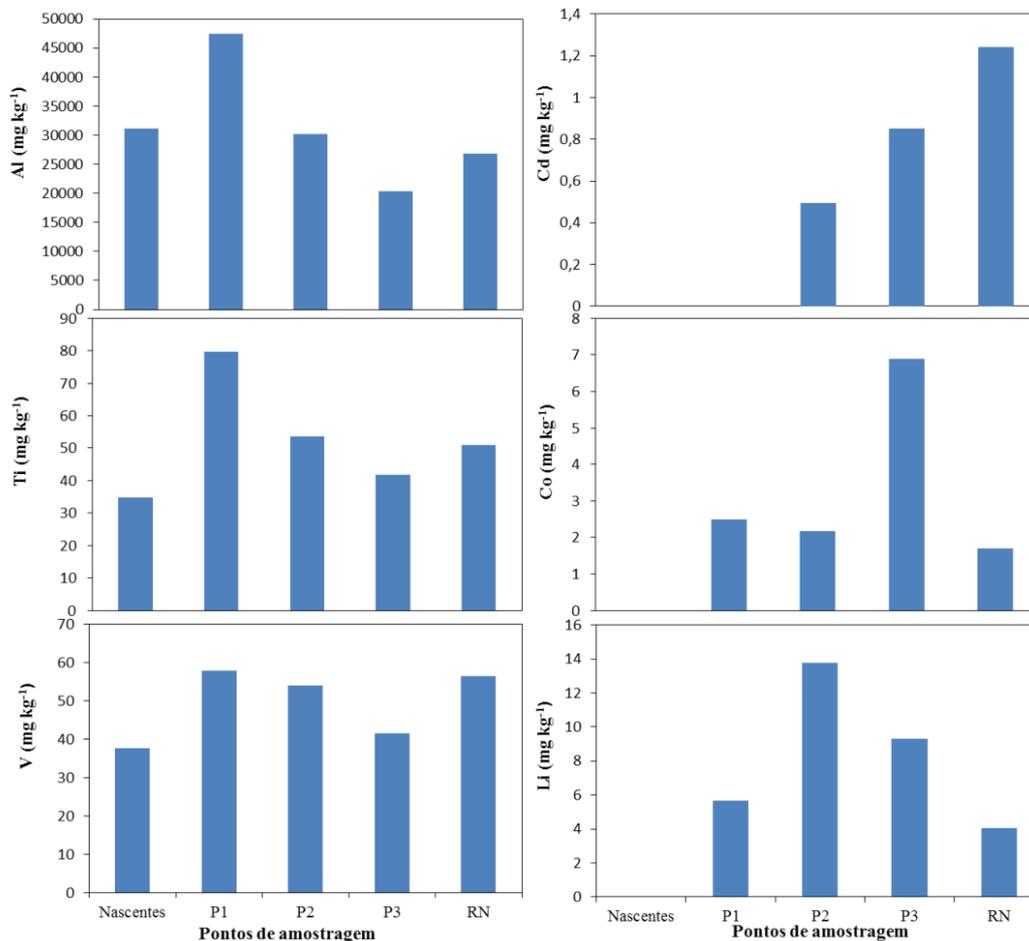


Figura 2 - Concentrações de Al, Ti, V, Cd, Co e Li em sedimentos da Bacia do Educandos, Manaus, Amazonas.

Al, Ti e V se caracterizam por ter concentração com baixa variação entre os locais amostrados, embora o Al e Ti possuam concentração acima dos demais locais estudados, principalmente em P1. Em termos da área alargada, os três metais possuem concentrações próxima das nascentes, sendo diferenciadas para Ti e V. Esses dois metais possuem concentrações maiores que as nascentes em RN, ou seja, na área alargada próxima ao Rio Negro. A concentração de Al nas nascentes e RN são muito próximas. A distribuição das concentrações de Al, Ti e V permite afirmar que esses metais praticamente não são influenciados pela atividade antrópica do polo industrial de Manaus.

O segundo grupo de metais é caracterizado por ter índices de geoacumulação de P1 próximos a RN (Figura 3). No caso do Ba, os índices de geoacumulação mostram os

locais variando de fortemente poluído (P2) a muito fortemente poluído (P1, P3 e RN). Como o teor de areia aumenta nas amostras P2 e P3, verifica-se que o sedimento diminui sua capacidade de adsorção de Ba, mas permanece a tendência acumulativa, sendo P1 um ponto de contaminação pontual. O mesmo comportamento pode ser observado para Mg e Mn. Os valores encontrados de índice de geoacumulação de Fe indicam enriquecimento de pouco a moderadamente poluído. Esses resultados podem ser explicado pela alta mobilidade de Fe em sistemas aquáticos.

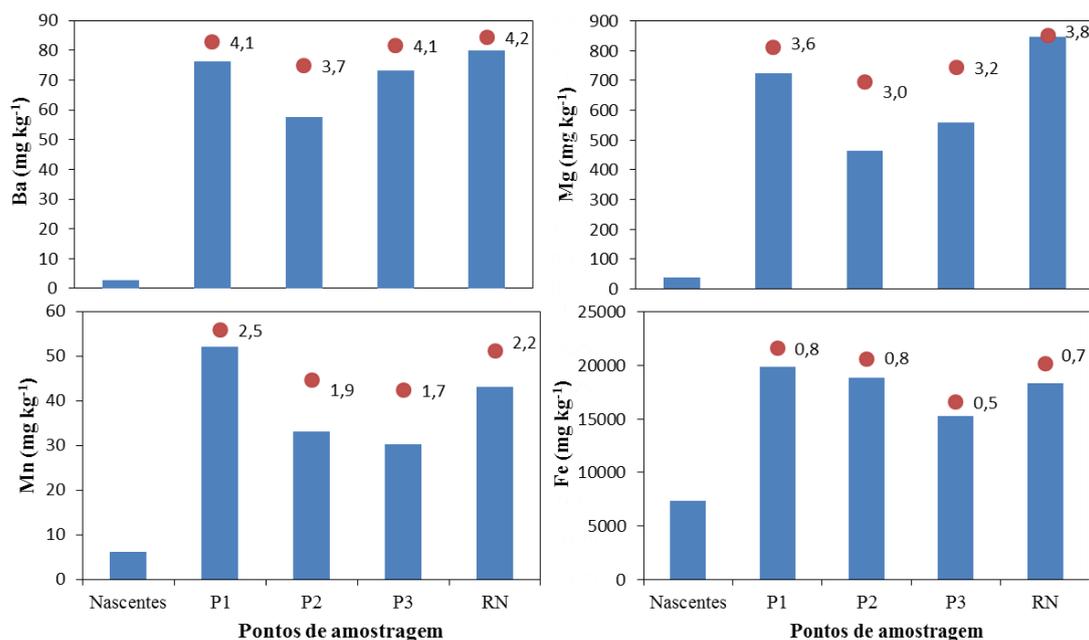


Figura 3 - Concentrações de Ba, Mg, Mn e Fe em sedimentos da Bacía do Educandos, Manaus, Amazonas.

O terceiro e último grupo, que é formado por Cr, Cu, Pb, Ni e Zn, tem como característica variações do índice de geoacumulação de acordo com o local amostrado (Figura 4). Como esses metais foram os mais estudados na Bacía do Educandos, a explicação para essa variação é, provavelmente, atribuída à atividade de galvanoplastias, responsáveis pela proteção metálica de diversos produtos do polo industrial de Manaus, como relógios, rodas, dispositivos eletrônicos, etc. (e.g. SILVA, 1996; VALLE, 1998; SAMPAIO, 2000; OLIVEIRA, 2002; FERREIRA et al., 2012).

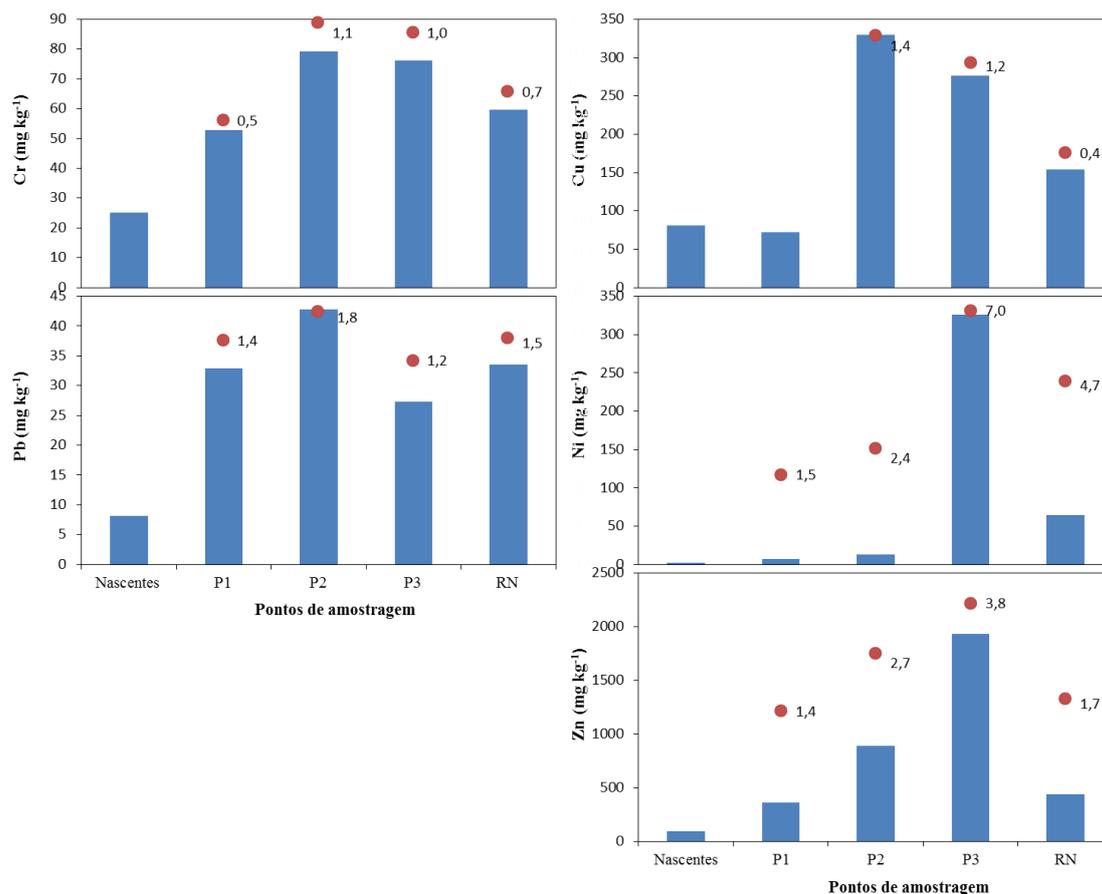


Figura 4 - Concentrações de Cr, Cu, Pb, Ni e Zn em sedimentos da Bacia do Educandos, Manaus, Amazonas.

Os resultados padronizados das concentrações dos metais foram submetidos a análise exploratória dos dados (HCA e PCA) a fim de agrupar os locais de coletas segundo as suas semelhanças, além de verificar quais são as variáveis principais. Em termos de componentes principais, os dados foram reduzidos conforme Tabela 3. Em princípio, os dados deveriam ser analisados com quatro componentes principais representando 93,5% dos dados. Todavia, optou-se em assumir 69,04% dos dados para uma interpretação qualitativa dos dados. O *PC-Score* caracteriza a formação de três grupos de variáveis (Figura 5). Um grupo formado pelas nascentes (N1 e N3); o segundo formado por P2 e P3; e o terceiro por P1, P4, P5 e P6. Nota-se claramente que N2 não é pertencente a nenhum grupo, possivelmente essa fonte “natural” pode ter sido afetada por ação antrópica.

Tabela 3 - Autovalores e variância explicada.

Componentes	Autovalores	Variância total %	Variância acumulada %
1	9,254	46,27	46,27
2	4,555	22,77	69,04
3	3,310	16,55	85,60
4	1,582	7,91	93,51
5	0,665	3,32	96,83
6	0,457	2,29	99,12
7	0,156	0,78	99,90

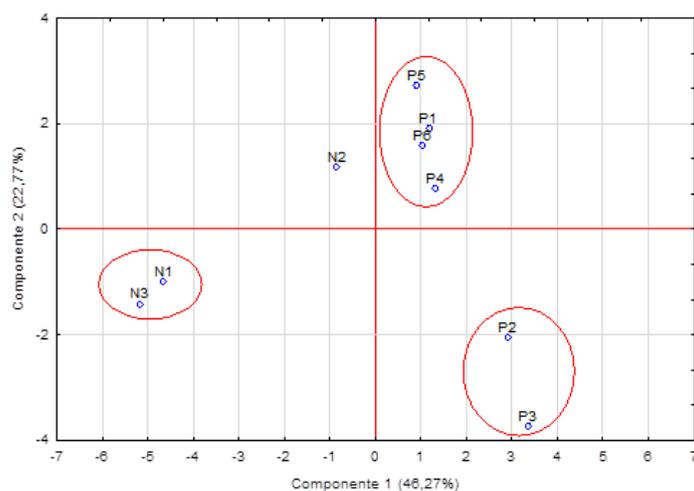


Figura 5 - Gráfico de scores das amostras obtido por PCA.

O agrupamento observado na PC-Score também é observado no dendrograma cuja similaridade foi obtida pelo método de Ward (Figura 6). É interessante verificar que a similaridade apresentada pelas variáveis N2 e P1 sugere, novamente, uma influência antrópica na nascente. Essa afirmação tem como base o local de coleta de P1, nas proximidades de palafitas, que é uma região tipicamente alterada por atividade antrópica.

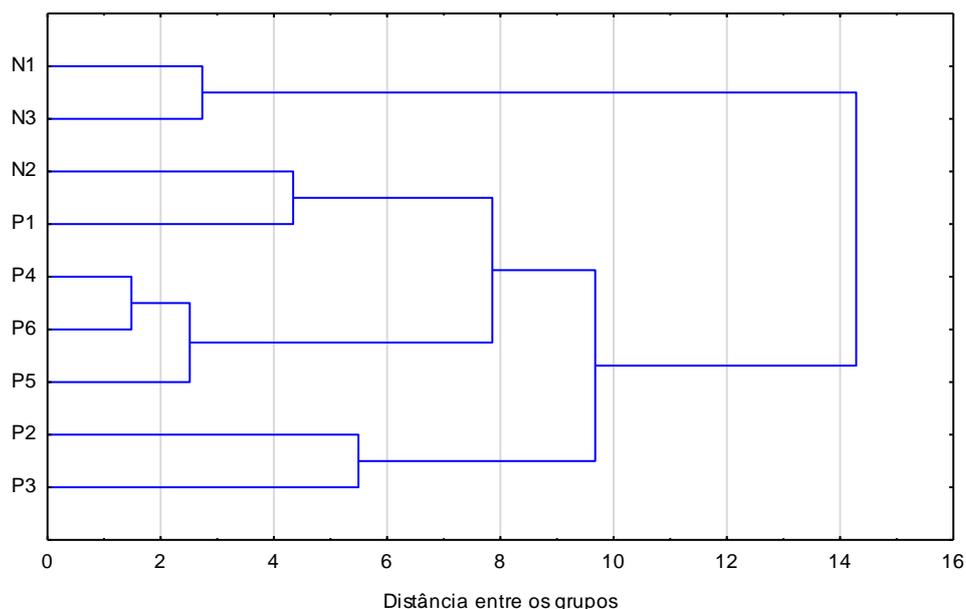


Figura 6 - Dendrograma obtido para as amostras de sedimento (n = 9) por HCA.

Outro aspecto é a formação de um grupo composto por de P2 e P3, dois locais de coletas caracterizados por ter altas concentrações de Zn, Co, Cu, Ni e Li, bem como alto teor de areia. Enquanto, P1, P4, P5 e P6 formam um grupo composto por ter concentrações elevadas de Mn, Mg, Sr, V, Ba, Pb, Cd e Cr.

O *PC-loading* das variáveis Sn, teor de matéria orgânica (%MO), Al, Ti e Cd apresentam as menores influências sobre os agrupamentos mostrados no *PC-Score* (Figura 7). Em princípio, essas variáveis não exercem influência significativa sobre o impacto ambiental causado por metais na Bacia do Educandos. As variáveis Ni, Co, Pb, V, Mn, Li e Cu formam outro nível de influência sobre a formação de *PC-Score*. Finalmente, as variáveis Cr, Fe, Sr, Mg, Zn, teor de areia (%Areia), teor de fração fina (%FF) e Ba exercem as maiores influências sobre o *PC-Score*. Nota-se que Cr, Cu, Ni, Pb e Zn apresentaram variações de classe do índice de geoacumulação de acordo com o local amostrado, caracterizando-se por serem tipicamente antrópicos. Sendo assim, as importâncias observadas no *PC-loading* corroboram para a dedução de que a atividade de galvanoplastias são as prováveis responsáveis pela contaminação de metais potencialmente tóxicos.

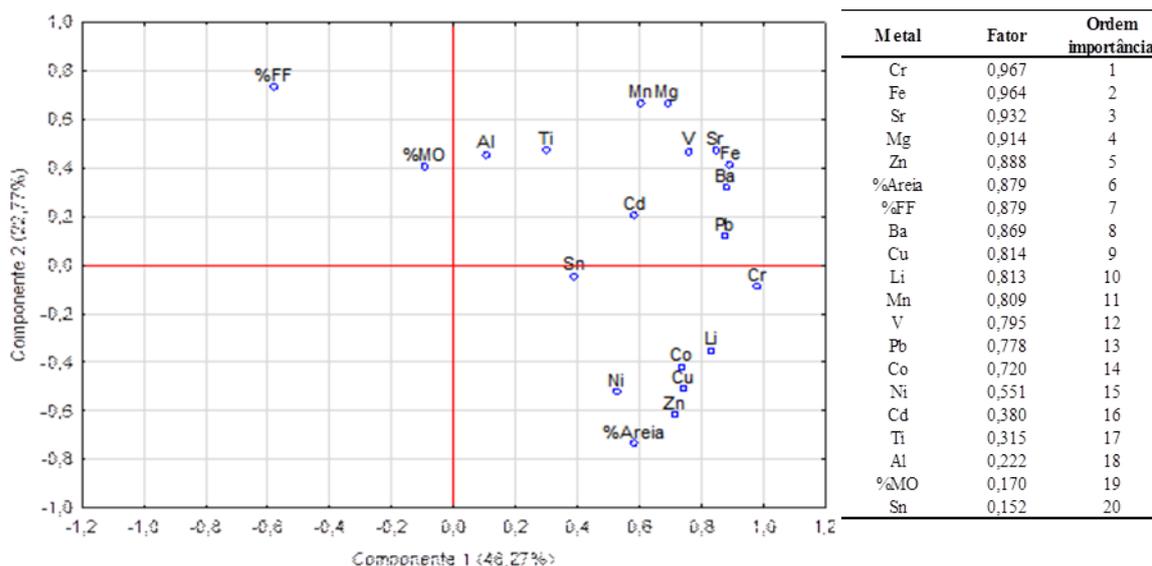


Figura 7 – PC- loadings e ranking das variáveis obtido por PCA.

4. CONCLUSÃO

Os resultados mostraram que a mineralogia da região é composta de quartzo, caulinita, gibsita e anátasio. As concentrações de metais apresentam valores típicos daqueles encontrados em regiões não contaminadas usadas como *background*. Em relação às concentrações de metais nos sedimentos, Al, Ti, V, não apresentaram indício de influência antrópica, mas Cd, Co e Li aumentaram suas concentrações na região da Bacia do Educandos contrastado com a concentração encontrada nula na nascente. Ba, Mg, Mn e Fe apresentaram índice de geoacumulação maiores nas amostras do início e do final do igarapé principal da bacia, caracterizando aportes mais domésticos que industriais, ao contrário de Cr, Cu, Pb, Ni e Zn, que tiveram índices de geoacumulação superiores na região do polo industrial. A análise estatística exploratória mostrou que os locais amostrados podem ser separados em três grupos de acordo com os metais e seus níveis de contaminação: um grupo formado pelas nascentes N1 e N3, caracterizado por baixos níveis de metais em geral; segundo grupo composto pelas amostras da região do polo industrial, P2 e P3, com grandes concentrações de Ni, Co, Cu, Li, Pb; e um terceiro grupo com aportes de contaminantes majoritariamente domésticos, amostras P1, P4, P5 e P6. A não formação de um grupo contendo N2 sugere que esta nascente pode estar alterada por atividade antrópica. Em relação às ações do PROSAMIM na Bacia do Educandos, em termos de qualidade ambiental dos igarapés, há ainda uma situação

preocupante que deve ser averiguada com mais estudos relacionados à contaminação por metais, principalmente no canal hídrico da nascente N2.

5. AGRADECIMENTOS

Agradecemos à Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais e ao Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia pelo apoio imprescindível neste trabalho. Agradecemos também ao LAMIN/Manaus e ao colega André Rocha que contribuíram imensamente para a realização desse estudo.

6. REFERÊNCIAS

BENCHIMOL, Mariana Bernardes Borges. **Determinação de metais poluentes em diferentes níveis tróficos de peixes coletados nas bacias dos rios Araguaia e Tocantins no estado de Goiás**. 2011. 82 f. Dissertação (Mestrado) – Mestrado em Ecologia e Produção Sustentável, Potifícia Universidade Católica de Goiás, Goiânia, 2011.

BORGES, A. C., et al. Distribuição espacial de ferro, cobre e chumbo em sedimentos de manguezal em um gradiente de degradação na Baía de Guanabara (Estado do Rio de Janeiro). **Quim. Nova**, Vol. 30, N. 1, 66-69, 2007.

BOTELHO, A.J. **Projeto ZFM: vetor de interiorização ampliado**. Manaus: s. ed., 2001.

BUCHMAN, M. F. NOAA Screening Quick Reference Tables, **NOAA OR&R Report 08-1**, Seattle WA, Office of Response and Restoration Division, National Oceanic and Atmospheric Division, 34 p., 2008.

FERREIRA, Márcia Miguel Castro. **Quimiometria – Conceitos, Métodos e Aplicações**. Campinas, SP: Editora da UNICAMP, 2015.

FERREIRA, P. R. G. et al. Análises Multivariadas, Análises Geoestatísticas, Pólo Industrial de Manaus. **Scientia Amazonia**, v. 1, n. 1, p. 17–20, 2012.

GHASEMI, J. B. et al. A chemometric study on the stream sediments of Meshkinshahr, NW Iran, using supervised and unsupervised classification methods. **Arab. J. Geosci.** v. 8, p. 2853-2861.

MANAUS. Governo do Estado do Amazonas. **Relatório de Impacto Ambiental - RIMA: Programa Social e Ambiental dos Igarapés de Manaus - PROSAMIM**. Manaus, 2004. 140 p.

MARMOS, José Luiz. **Diagnóstico hidrogeoquímico do distrito agropecuário da Suframa, municípios de Manaus e Rio Preto da Eva (AM)**. 2007. 153 f. Dissertação (Mestrado) – Mestrado em Geologia Ambiental, Universidade Federal do Amazonas, Manaus, 2007.

MÜLLER, G. Index of geoaccumulation in the sediments of the Rhine River. **Geojournal**, 2, 108–118, 1969.

OLIVEIRA, Tereza Cristina Souza de. **Distribuição de metais pesados em sedimento do Distrito Industrial de Manaus – Amazonas**. 2002. 100 f. Dissertação (Mestrado) – Mestrado em Química Ambiental, Universidade Federal do Amazonas, Manaus, 2002.

PIO, M. C. S.; SOUZA, K. S.; SANTANA, G. P. Capacidade da Lemna aquinoctialis para acumular metais pesados de água contaminada. **Acta Amazonica**, v. 43, n. 2, p. 203–210, 2014.

POMPÊO, M. et al. Biodisponibilidade de metais no sedimento de um reservatório tropical urbano (reservatório Guarapiranga – São Paulo (SP), Brasil): há toxicidade potencial e heterogeneidade espacial? **Geochimica Brasiliensis**, v. 27, n. 2, p. 104-119, 2013.

SAMPAIO, A.Q. **Caracterização física e química dos sedimentos do Distrito Industrial de Manaus-AM**. Manaus: UFAM, 2000. Dissertação (Mestrado em Química de Produtos Naturais), Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal do Amazonas, 2000.

SANTANA, G. P. Sediment-distributed metal from the Manaus Industrial District (MID) Region (AM - Brazil). **Journal of Chemical Engineering and Chemistry**, v. 1, n. 2, p. 55–64, 2015.

SANTANA, G. P. Heavy metal distribution in the sediment and Hoplosternum littorale from Manaus Industrial district. **Journal of chemical Eng**, v. 02, n. 2, p. 70–81, 2016.

SANTANA, G. P., BARRONCAS, P. S. R. Estudo de metais pesados (Co, Cu, Fe, Cr, Ni, Mn, Pb e Zn) na Bacia do Tarumã-Açu Manaus – (AM). **Acta Amazonica**, v. 37, n. 1, p. 111-118, 2007.

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

SOUZA, W. B. DE; SANTANA, G. P. Mineralogy , zinc kinetic adsorption and sequential extraction of contaminated soil in Manaus , Amazon. **Ciencia Rural**, v. 44, n. 5, p. 788–793, 2014.

TAYLOR, S. R. The abundance of chemical elements in the continental crust – A new table. **Geochimica Cosmochimica Acta**, 28, 1273–1285, 1964.

TORREZANI, L. et al. Índice de geoacumulação de mercúrio na bacia do Igarapé do Educandos (Manaus/Amazonas). **Journal of Chemical Engineering and Chemistry**, v. 2, n. 3, 2016.

TUREKIAN, K. K., WEDEPOHL, D. H. Distribution of the elements in some major units of the earth's crust. **Bulletin Geological Society of America**, 72, 175–192, 1961.

US EPA. Method 3051A. **Microwave Assisted Acid Digestion of Sediments, Sludges, Soils and Oils**. Revision 1, 1998.

VALLE, C. M. do. **Impacto Ambiental Urbano: Avaliação física e química dos solos da bacia do Igarapé do Quarenta (Manaus-AM)**. Dissertação (Mestrado em Química de Produtos Naturais), Manaus, Universidade Federal do Amazonas, 1998.

VALLE, C. M.; SANTANA, G. P.; WINDMÖLLER, C. C. Mercury conversion processes in Amazon soils evaluated by thermodesorption analysis. **Chemosphere**, v. 65, n. 11, p. 1966–1975, 2006.

VROM Ministerial Circular on Target and Intervention Values for Soil Remediation. Reference DBO/1999226863. Ministry of Housing, Spatial Planning and the Environment, Bilthoven, The Netherlands, 2000.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Esta dissertação, elaborada em dois capítulos, apresenta inicialmente a caracterização dos sedimentos amostrados em termos de granulometria e teor de matéria orgânica, além da análise da contaminação por Hg.

As amostras coletadas na Bacia do Educandos revelaram sedimentos mais argilosos nas nascentes e, ao longo do igarapé principal, uma granulometria bastante arenosa na região do Polo Industrial de Manaus e que tende a aumentar a fração fina conforme se aproxima do Rio Negro.

A contaminação por Hg pode ser considerada moderadamente forte em P1 e nos demais como pouco a moderadamente poluídos. Em comparação com os valores orientadores de qualidade de sedimento internacionais e do Brasil, todos os pontos amostrados, inclusive as nascentes, revelam concentrações acima do estabelecido como alarmantes, ficando abaixo somente para os dados preconizados pela norma da Holanda.

O segundo capítulo apresenta a caracterização do sedimento em termos de mineralogia. É realizada uma análise da contaminação por metais pela perspectiva do índice de geoacumulação e uma análise estatística por PCA e HCA do comportamento das amostras.

As análises dos difratogramas mostraram que a mineralogia da região é composta de quartzo, caulinita, gibsita e anátasio, sendo que essa composição varia de acordo com o local amostrado.

As concentrações dos demais metais apresentam valores típicos daqueles encontrados em regiões não contaminadas usadas como *background*. Em termos de índices de geoacumulação os resultados indicaram metais que não possuem enriquecimento, como Al, Ti e V. No caso do Cd, Co e Li, claramente há uma contaminação e acúmulo ao longo do igarapé do Quarenta, mas não foi possível avaliar em termos de índice de geoacumulação porque a nascente possui concentração desses metais abaixo do limite de detecção e, por isso, é atribuído como nulo ao *background*. Ba, Mg, Mn e Fe possuem comportamento semelhante no sentido de P1 ser aproximadamente igual a RN. O Fe, por ser altamente móvel no ambiente, possui sua concentração quase constante em todos os pontos. Os metais Cr, Cu, Pb, Ni e Zn, tiveram índices de geoacumulação diferentes de acordo com o local amostrado, mas possuem comportamento semelhante no sentido de possuir maiores concentrações na

região do polo industrial (amostras P2 e P3). Essa variação pode ser atribuída à atividade de galvanoplastias, responsáveis pela proteção metálica de diversos produtos do polo.

A análise exploratória mostrou que os locais amostrados agrupam-se de acordo com sua similaridade em termos de contaminação por metais. Um grupo é formado por N1 e N3; outro por P2 e P3; e outro por P1, P4, P5 e P6. A não formação de um grupo contendo N2 sugere que esta nascente pode estar alterada por atividade antrópica.

A respeito das ações do PROSAMIM na Bacia do Educandos, em termos de contaminação por metais no sedimento, o que o Relatório de Impacto Ambiental (MANAUS, 2004) aponta antes do início das obras na bacia e os resultados encontrados nesse trabalho são indicativos de que a situação ainda é bastante preocupante. Mais estudos devem ser conduzidos de forma a identificar a fonte dos contaminantes e que sejam balizadores para tomada de decisão visando ações de recuperação da qualidade do sedimento.

REFERÊNCIAS

ABRAHIM, G. M. S.; PARKER, R. J.. Assessment of heavy metal enrichment factors and the degree of contamination in marine sediments from Tamaki Estuary, Auckland, New Zealand. **Environmental Monitoring And Assessment**, [s.l.], v. 136, n. 1-3, p.227-238, 17 mar. 2007. Springer Science + Business Media. DOI: 10.1007/s10661-007-9678-2.

BAIRD, Colin. **Química Ambiental**. 2ª Ed. Porto Alegre: Editora Bookman, 2002.

BENTES, K.R.S. **Estudo de um Espodossolo Hidromórfico existente na bacia de três igarapés do Distrito Industrial de Manaus – AM**. Manaus: UFAM, 2001. (Dissertação de Mestrado)

BORGES, Leonardo Odair Santos. **Qualidade da água e sedimento na bacia do Piancó em Anápolis, Goiás**. 2009. 65 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola), Universidade Estadual de Goiás, Anápolis, 2009.

BOSS, C. B. e FREDEEN, K. J. **Concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry**. Perkin Elmer, 2004.

BOTELHO, A.J. **Projeto ZFM: vetor de interiorização ampliado**. Manaus: s. ed., 2001.

BRASIL, Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução CONAMA nº 344**, de 25 de março de 2004. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Brasília, 7 mai. 2004, n. 87, Seção 1, p. 56-57.

BRINGEL, S. R. B. Instituto de Tecnologia do Amazonas. **Estudo do nível de poluição nos Igarapés do Quarenta e do Parque Dez de Novembro**. Manaus: Instituto de Tecnologia do Amazonas, 1986, Relatório de pesquisa.

CASTRO, R.F. **Determinação da composição química inorgânica de duas gramíneas do Distrito Industrial de Manaus – AM**. Manaus: UFAM, 2000. (Dissertação de Mestrado).

CCA - CENTRO DE CIÊNCIAS DO AMBIENTE-UA. **Projeto-Manaus: Expansão Urbana e Impactos Ambientais**, 1996.

CHRISTOPHORIDIS, C.; DEDEPSIDIS, D.; FYTIANOS, K.. Occurrence and distribution of selected heavy metals in the surface sediments of Thermaikos Gulf, N. Greece. Assessment using pollution indicators. **Journal of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 168, n. 2-3, p.1082-1091, set. 2009. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.02.154.

DIAS, C.M. **Estudo físico-químico da água de três igarapés da região do Distrito Industrial de Manaus-AM**. Manaus: UA, 2001. Dissertação (Mestrado em Química de Produtos Naturais), Universidade do Amazonas, 2001.

ELIAS, E.P. **Absorção de alguns metais potencialmente tóxicos pela *Homolepis aturensis* (H.B.K) Chase**. Manaus: UFAM, 2003. (Dissertação de Mestrado).

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA. Aspectos Teóricos e Perspectivas da Aplicação do Método de Rietveld à Quantificação Mineralógica de Solos. **Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento**, 1 ed., São Carlos, 2005.

GOUGH, L. P., 1993. Understanding Our Fragile Environment; Lessons from Geochemical studies. Denver, U. S. **Geological Survey Circular**, 1105, 1993.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Cidades: Manaus. Disponível em: < <http://cidades.ibge.gov.br/xtras/perfil.php?codmun=130260> > Acessada em Agosto de 2016.

LIMA, Enjôlras de Albuquerque Medeiros. **Avaliação da qualidade dos sedimentos e prognóstico geoquímico ambiental da zona estuarina do Rio Botafogo, Pernambuco**. 2008. 205 p. Tese (Doutorado) – Doutorado em Geologia Sedimentar e Ambiental, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2008.

MALVERN MASTERSIZER - Manual do usuário. **MAN 0384: Malvern Instruments Ltd.**, Issue 1.0, 2007.

MALVERN INSTRUMENTS LIMITED. **A basic guide to particle characterization**. Worcestershire, UK, 2015.

MANAUS. Governo do Estado do Amazonas. **Relatório de Impacto Ambiental - RIMA: Programa Social e Ambiental dos Igarapés de Manaus - PROSAMIM**. Manaus, 2004. 140 p.

MILESTONE. 2016. Disponível em: <<http://www.milestonesrl.com/en/mercury/dma-80.html>>. Acesso em 14 de abril de 2016.

MÜLLER, G. Index of geoaccumulation in the sediments of the Rhine River. **Geojournal**, 2, 108–118, 1969.

OLIVEIRA, Tereza Cristina Souza de. **Distribuição de metais pesados em sedimento do Distrito Industrial de Manaus – Amazonas**. 2002. 100 f. Dissertação (Mestrado) – Mestrado em Química Ambiental, Universidade Federal do Amazonas, Manaus, 2002.

OWENS, Phil (Ed.). **Sediment Management at the River Basin Scale**. In: **Sustainable Management of Sediment Resources**. Vol 4. UK: Elsevier Science, 2008. 280 p.

PETROVIC, Mira (Ed.). **Chemical Analysis of Contaminants in Sediments**. In: **Sustainable Management of Sediment Resources**. Vol 1. Elsevier Science, 2007. 348 p.

QINGJIE, Gong, et al. Calculating Pollution Indices by Heavy Metals in Ecological Geochemistry Assessment and a Case Study in Parks of Beijing. **Journal of China University of Geosciences**, vol. 19, nº 3, p. 230–241, Jun. 2008

QUINÁGLIA, Gilson Alves. **Caracterização dos níveis basais de concentração de metais nos sedimentos do sistema estuarino da Baixada Santista**. 2006. 269 f. Tese (Doutorado em Química). Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

SAMPAIO, A.Q. **Caracterização física e química dos sedimentos do Distrito Industrial de Manaus-AM**. Manaus: UFAM, 2000. Dissertação (Mestrado em Química de Produtos Naturais), Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal do Amazonas, 2000.

SANTSCHI, Peter et al. Chemical processes at the sediment-water interface. **Marine Chemistry**, [s.l.], v. 30, p. 269-315, jan. 1990.

SARAIVA, Vanessa Kelly. **Crítérios para avaliação da qualidade de sedimentos - estudo de caso: sub-bacia do Ribeirão Espírito Santo, afluente do Rio São Francisco**. 2007. 155 f. Dissertação (Mestrado) – Mestrado em Ciência e Tecnologia dos Minerais e Meio Ambiente, Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, Belo Horizonte, 2007.

SILVA, C.P.D., **Influência das modificações ambientais sobre as comunidades de peixes de igarapés da cidade de Manaus (Amazonas)**. Manaus: UFAM, 1992. Dissertação (Mestrado em Ciências Biológicas), Instituto Nacional de Pesquisa da Amazônia, Universidade Federal do Amazonas, 1992.

SILVA, L. B. e. **Avaliação de metais traço e de algumas características geoquímicas em sedimentos superficiais e testemunhos na Baía de Vitória, ES**. 2010. 172 f. Dissertação (Mestrado em Análise de Elementos Traços e Química Ambiental). Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2010.

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

TAYLOR, S. R. The abundance of chemical elements in the continental crust – A new table. **Geochimica Cosmochimica Acta**, 28, 1273–1285, 1964.

THOMAS, R., MAYBECK, M. **The use of Particulate Matter**. In: D. Chapman (Ed.) *Water Quality assessments*: Chapman & Hall, p.121-170, 1992.

TUREKIAN, K. K., WEDEPOHL, D. H. Distribution of the elements in some major units of the earth's crust. **Bulletin Geological Society of America**, 72, 175–192, 1961.

US EPA Method 7473. **Mercury in solids and solutions by thermal decomposition, amalgamation and atomic absorption spectrophotometry**. Revision 0, 1998.

VALLE, C. M. do. **Impacto Ambiental Urbano: Avaliação física e química dos solos da bacia do Igarapé do Quarenta (Manaus-AM)**. Dissertação (Mestrado em Química de Produtos Naturais), Manaus, Universidade Federal do Amazonas, 1998.

ANEXO

Tabela 1 – Dados encontrados de metais em mg kg⁻¹ em base seca nas amostras de sedimento secas e peneiradas < 63 µm.

	N1		N2		N3		P1		P2		P3		P4		P5		P6	
	mg kg ⁻¹																	
Al	16673,11	± 1401,40	39657,64	± 780,52	31167,74	± 6315,84	47491,77	± 1797,81	30139,41	± 2758,50	20300,16	± 1635,90	26656,44	± 414,96	28583,29	± 44,91	23296,58	± 194,35
Fe	7178,31	± 399,49	14147,26	± 968,78	2567,83	± 260,73	19871,97	± 799,25	18830,29	± 709,17	15241,46	± 2103,92	18395,50	± 399,83	18402,25	± 66,36	18316,60	± 323,12
Zn	12,20	± 0,32	97,60	± 4,87	93,39	± 6,21	361,62	± 9,31	890,44	± 41,33	1931,41	± 382,44	448,84	± 16,16	378,74	± 21,88	449,65	± 10,14
Mg	39,32	± 0,38	713,35	± 13,49	28,59	± 2,73	724,57	± 24,99	463,02	± 25,60	559,98	± 69,84	755,86	± 6,78	1108,45	± 13,61	846,51	± 15,92
Ni	0,75	± 0,25	3,55	± 0,13	1,68	± 0,28	7,23	± 0,38	13,31	± 0,52	325,75	± 32,47	64,21	± 0,64	48,89	± 1,23	69,86	± 2,76
Cu	4,79	± 0,18	81,00	± 0,28	103,30	± 3,78	72,59	± 0,35	329,53	± 6,16	276,76	± 77,98	172,27	± 4,27	127,34	± 3,86	154,64	± 0,08
Cr	24,57	± 1,25	42,11	± 1,47	9,89	± 1,43	52,95	± 1,72	79,30	± 2,88	76,31	± 11,09	60,81	± 1,69	56,94	± 1,29	60,46	± 0,98
Ba	2,61	± 0,03	25,04	± 0,59	2,84	± 0,39	76,23	± 4,44	57,62	± 1,28	73,04	± 12,58	80,72	± 2,87	77,07	± 1,98	81,81	± 1,61
Sn	0,00	± 0,00	0,00	± 0,00	0,00	± 0,00	1,24	± 0,36	1,36	± 0,23	0,00	± 0,00	0,00	± 0,00	0,00	± 0,00	0,00	± 0,00
Cd	0,00	± 0,00	0,00	± 0,00	0,00	± 0,00	0,00	± 0,00	0,50	± 0,00	0,85	± 0,07	1,29	± 0,11	1,13	± 0,11	1,35	± 0,07
Co	0,00	± 0,00	1,85	± 0,08	0,00	± 0,00	2,50	± 0,08	2,17	± 0,07	6,89	± 0,73	1,59	± 0,02	1,73	± 0,01	1,72	± 0,04
Li	0,00	± 0,00	4,28	± 0,13	0,00	± 0,00	5,66	± 0,31	13,80	± 0,35	9,28	± 1,82	4,05	± 0,15	4,29	± 0,07	3,77	± 0,12
Sr	1,58	± 0,14	12,55	± 0,64	0,00	± 0,00	19,55	± 0,52	11,65	± 0,15	15,27	± 2,05	14,73	± 0,47	18,83	± 0,53	14,38	± 0,26
Pb	1,24	± 0,07	10,12	± 1,12	8,16	± 0,26	32,88	± 1,39	42,77	± 0,86	27,36	± 4,61	34,37	± 1,47	27,29	± 1,72	34,40	± 0,71
Mn	6,03	± 0,14	63,90	± 3,55	2,88	± 0,11	52,00	± 1,64	33,16	± 1,13	30,23	± 3,55	40,97	± 1,08	58,97	± 0,71	42,82	± 1,32
V	37,03	± 1,30	38,61	± 0,62	15,73	± 0,30	57,93	± 1,36	53,99	± 2,11	41,52	± 6,50	56,88	± 0,46	52,90	± 1,68	58,18	± 2,60
Ti	27,54	± 5,51	136,40	± 12,49	10,83	± 4,56	79,57	± 7,09	53,51	± 4,72	41,77	± 16,27	48,55	± 0,67	61,62	± 1,45	49,89	± 3,70

Tabela 2 - Resultados de granulometria e teor de matéria orgânica nos sedimentos amostrados.

Amostra	% Areia	% Silte	% Argila	% Matéria Orgânica
N1	52,16	34,47	13,37	0,31
N2	67,57	29,73	2,70	0,22
N3	51,00	44,81	4,19	0,76
P1	54,56	37,94	7,51	0,50
P2	93,16	6,10	0,74	0,03
P3	97,30	2,70	0,00	0,03
P4	67,36	27,03	5,61	0,33
P5	42,10	49,69	8,21	0,55
P6	50,70	43,52	5,78	0,76