

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



UFAM

**SISTEMA AQUÍFERO GRANDE AMAZÔNIA: UM ESTUDO
SOBRE A COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS ÁGUAS DAS
CIDADES DE ITACOATIRA E MANACAPURU-AM**

ANDERSON DA SILVA LAGES

**Manaus-AM
2016**

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



ANDERSON DA SILVA LAGES

**SISTEMA AQUÍFERO GRANDE AMAZÔNIA: UM ESTUDO
SOBRE A COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS ÁGUAS DAS
CIDADES DE ITACOATIRA E MANACAPURU-AM**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Amazonas, como requisito para a obtenção do título de Doutor em Química, área de concentração Química Analítica.

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).

L174s Lages, anderson da silva
Sistema aquífero grande Amazônia : um estudo sobre a composição química das águas das cidades de Itacoatira e Manacapuru-AM / anderson da silva Lages. 2016
85 f.: il. color; 31 cm.

Orientador: Genilson Pereira Santana
Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Amazonas.

1. Composição química da água. 2. Concentração de metais-traço. 3. Água subterrânea. 4. Aquífero Guarani. I. Santana, Genilson Pereira II. Universidade Federal do Amazonas III. Título

Dedicatória

A Anna Clara e Ayla, verdadeiras fontes de água pura, de amor e de inspiração que brotam de mim...

À minha querida avó Hermínia que sempre me ensinou a fluir e me adaptar as mudanças... Como água.

AGRADECIMENTOS

À Deus, pelo milagre da vida e das oportunidades.

À Capes pelo incentivo à pesquisa com a concessão da bolsa durante o desenvolvimento deste doutorado.

Ao mestre, prof. Dr. Genilson Pereira Santana, pelo convívio e pelo compartilhamento de tantas experiências. Em dados momentos, não sabia se falava com um professor orientador ou um amigo, tamanha a generosidade e proximidade exercida através de seus ensinamentos.

À profa. Dra. Adriana Horbe, por permitir que as análises de íons fossem realizadas no laboratório de Geoquímica da UFAM. À Dra. Maria do Socorro Rocha da Silva pelas análises de metais-traço no laboratório de Geoquímica da UNESP.

Às minhas filhas, Anna Clara e Ayla, pela inspiração do convívio. Pela beleza de simplesmente existirem. Por todo amor recebido, pelo carinho e pelo sentimento de fraternidade que fazem brotar em mim. Sem duvida, motivação maior da minha vida. À minha mãe Jardelina da Silva, que sempre me estimulou e que representa um exemplo de vida para mim.

À Rúbia Lima que esteve ao meu lado em grande parte desse doutorado, contribuindo em muito com o desenvolvimento desse estudo.

À Alhine Thomassen pela companhia e pelo incentivo. Muitas horas teclando ao celular que acabaram servindo como válvulas de escapes para as tensões que surgiram ao longo dessa jornada.

Aos colegas do Programa de Pós-Graduação Erasmo, Fábio, João Vítor, Wamber e Marcondes que de um jeito ou de outro, cada um do seu jeito, também contribuíram com o desenvolvimento desse estudo.

A todos que direta ou indiretamente me auxiliaram no desenvolvimento desse trabalho, o meu muito obrigado.

*“A água que bebes todos os dias, carrega consigo bem mais valores do que pensas. Ela não possui somente uma composição física, mas, em sua estrutura molecular vibram energias superiores, que renovam a vida das células em decadência”
(Miramez)*

Sumário

LISTA DE FIGURAS	VII
LISTA DE TABELAS	IX
1. INTRODUÇÃO GERAL: CONSIDERAÇÕES SOBRE O AQUÍFERO ALTER DO CHÃO, ASPECTOS GEOLÓGICOS E CLIMATOLÓGICOS DA REGIÃO METROPOLITANA DE MANAUS.....	11
1.1 A Região Metropolitana de Manaus.....	12
1.2 Itacoatiara.....	15
1.3 Manacapuru.....	16
2. Material e Métodos.....	17
Referencias.....	18
2. CONTAMINAÇÃO DE AQUÍFERO NO MUNDO POR COMPOSTOS NITROGENADOS: NITRATO-PROBLEMA GLOBAL.....	20
2.1 Introdução.....	23
2.2. Metodologia	24
2.3 Nitrato: Um problema global	24
2.4 O nitrato em águas subterrâneas	27
2.5 Conclusões	30
2.6 Referências	30
3. AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS NAS CIDADES DE ITACOATIARA E MANACAPURU (AMAZONAS, BRAZIL).....	34
3.1. Introdução	37
3.2 Material e Métodos	39
3.2.Procedimentos experimentais	40
3.2.2 Análises físico-químicas	41
3.3 Estatística aplicada	41
4. Resultados e discussão	41
5. Conclusões	49
Referências	50
4. AVALIAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DOS METAIS-TRAÇO NO AQUÍFERO ALTER DO CHÃO (ITACOATIARA E MANACAPURU-AM).....	52
4.1 Introdução	55
4.2 Material e Métodos	57
4.2.1 Descrição da área.....	57
4.3.Resultados e discussão	60
4.3.1 Estatística multivariada.....	68
4.5 Conclusões	70
Referencias.....	71
5. CONCLUSÕES GERAIS	75

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 Região Metropolitana de Manaus-AM.....	12
Figura 1.2: Mapa de localização dos poços em Itacoatiara e Manacapuru.....	14
Figura 1.3: Médias pluviométricas de Itacoatiara entre 2001 e 2010.....	15
Figura 1.4: Médias pluviométricas de Manacapuru entre 2001 e 2010.....	16
Figura 2.1: Especificações dos valores permitidos de nitrato pela OMS (2009).....	24
Figura 2.2: Variação das concentrações médias de nitrato no mundo, em função da profundidade.....	26
Figura 2.3: Mapas de contornos das concentrações de nitrato em quatro aquíferos da Espanha nos anos de 1985, 1989, 1992, 1995, 1998, 2001, 2004, 2007 e 2010.....	27
Figura 2.4: Variação de nitrato nos poços amostrados na Índia.....	28
Figura 3.1: Esquema geológico com área e volume do SAGA.....	39
Figura 3.2: Mapa de localização dos poços amostrados em Itacoatiara e Manacapuru.....	40
Figura 3.3: Resultados de pH, condutividade elétrica e NBCI nos poços de Itacoatiara e Manacapuru.....	44
Figura 3.4: Influência temporal da chuva sobre a água subterrânea de Itacoatiara e Manacapuru (A) e as variações médias das concentrações de íons.....	46
Figura 3.5: Projeção das variáveis e suas correlações no espaço para a composição química das águas subterrâneas de Itacoatiara e Manacapuru.....	48
Figura 4.1: Perfil geológico (A) com área e volume do SAGA.....	58
Figura 4.2: Mapa de localização dos poços de Itacoatiara e Manacapuru.....	59
Figura 4.3: Predominância dos metais nos locais amostrados em Itacoatiara e Manacapuru.....	64
Figura 4.4: Razão das concentrações dos metais-traço em função da crosta (A) e em função dos valores médios de águas subterrâneas no mundo.....	66
Figura 4.5: Os maiores aquíferos do mundo com as cargas totais dos metais-traço mais representativos.....	68

Figura 4.6: Agrupamento de Cluster (A) e Análise da Componente Principal (B) para os maiores aquíferos do mundo.....	69
Figura 5.1: Perfil geológico (A) e abrangência do SAGA (B).....	77
Figura 5.2: Os maiores aquíferos do mundo com a carga dos metais-traço mais representativos.....	78

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1: Critérios de amostragem para a Região Metropolitana de Manaus.....	13
Tabela 1.2: Coordenadas de localização e profundidades dos poços estudados em Itacoatiara e Manacapuru.....	14
Tabela 2.1: Casos de contaminação da água subterrânea por nitrato no mundo.....	25
Tabela 2.2: Valores recomendados para concentrações de nitrato.....	29
Tabela 3.1: Composição química da água subterrânea e valores de NBCI nas duas cidades estudadas.....	42
Tabela 3.2: Estudos realizados por outros autores no Aquífero Guarani.....	43
Tabela 3.3: Análise da Componente Principal para a composição química da água subterrânea de Itacoatiara e Manacapuru.....	47
Tabela 4.1: Número de amostras por município na Região Metropolitana de Manaus.....	59
Tabela 4.2: Concentração dos metais-traço e o Coeficiente de Variação em poços do SAGA, em 2012.....	61
Tabela 4.3: Teste de t pareado para as médias das concentrações dos metais-traço de Itacoatiara e Manacapuru para um intervalo de 95% de confiança.....	63
Tabela 4.4: Metais-traço nos principais aquíferos do mundo.....	67
Tabela 4.5: Componentes utilizadas na análise de PCA.....	70

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO GERAL: CONSIDERAÇÕES SOBRE O AQUÍFERO ALTER DO CHÃO, ASPECTOS GEOLÓGICOS E CLIMATOLÓGICOS DA REGIÃO METROPOLITANA DE MANAUS - RMN

1. INTRODUÇÃO GERAL

Do século XX ao atual, a água é considerada preciosa e estratégica à manutenção da vida na Terra. A sua ausência e/ou com qualidade inadequada tornou-se um dos principais fatores que limitam o crescimento social e econômico de várias regiões do Brasil e do mundo. A demanda por água doce em todo o mundo aumentou exponencial e, paralelamente, sua qualidade reduziu consideravelmente.

A Amazônia, que possui maior manancial do mundo, observa-se crescente perspectiva de exploração da água subterrânea. Segundo dados da CPRM, pelo menos seis mil poços são perfurados por ano no Amazonas. A facilidade de captação, que começou a partir de 1976, aliada a falta de gestão fez com que muitos poços no Amazonas fossem abandonados. Infelizmente, foram feitas muitas perfurações inadequadas, rasas, próximas a cemitérios e lixões, situação que é observada em diversos locais da cidade de Manaus, mas, sobretudo, do interior do Estado.

O Estado do Amazonas tem o maior reservatório de água doce do mundo, o aquífero Alter do Chão, que provavelmente tenha o nome alterado para Aquífero Grande Amazônia. A química e a dinâmica física dessas águas são de vital importância para a exploração e conservação desse manancial. Ainda são escassas as informações sobre ciclagem de elementos, interação de íons, interfaces geoquímicas e influência do ciclo hidrológico na composição dessas águas. Tais interações influenciam de sobremaneira na qualidade dos aquíferos e na própria composição da água de rios e igarapés, que são inúmeros no Estado do Amazonas.

A caracterização de aquíferos na Amazônia é de fundamental importância, principalmente para áreas como a região metropolitana de Manaus que vem apresentando uma densidade demográfica crescente. Desta caracterização é que depende o planejamento criterioso e a gestão adequada dos recursos hídricos disponíveis, bem como, a investigação das interações iônicas que ocorrem no aquífero, potenciais casos de contaminação por compostos nitrogenados ou metais potencialmente tóxicos, visando o direcionamento de ações adequadas para sua preservação, utilização e/ou recuperação. O entendimento da influência do ciclo hidrológico nesse sistema é de suma importância para intervenções de proteção desse manancial que é o maior do planeta.

2. MATERIAL E MÉTODOS

Esse artigo usou como estratégia de levantamento de referências a busca na base de dados do Google Scholar, periódicos Capes and Direct Science. O levantamento dos dados foi realizado no período com base em trabalhos realizados no Aquífero Alter do Chão, sendo periorizados os artigos de revisão sobre a área de estudo

2.1 A Região Metropolitana de Manaus

A Região Metropolitana de Manaus-RMM, conhecida também como Grande Manaus, está localizada no estado do Amazonas e reúne nove municípios em processo de conurbação (Figura 1.1). Foi criada pela Lei Complementar Estadual nº52 de 30 de maio de 2007. É formada inicialmente por nove cidades: Manaus, Presidente Figueiredo, Rio Preto da Eva, Itacoatiara, Careiro da Várzea, Iranduba, Manacapuru, Novo Airão e Autazes (IBGE, 2010).

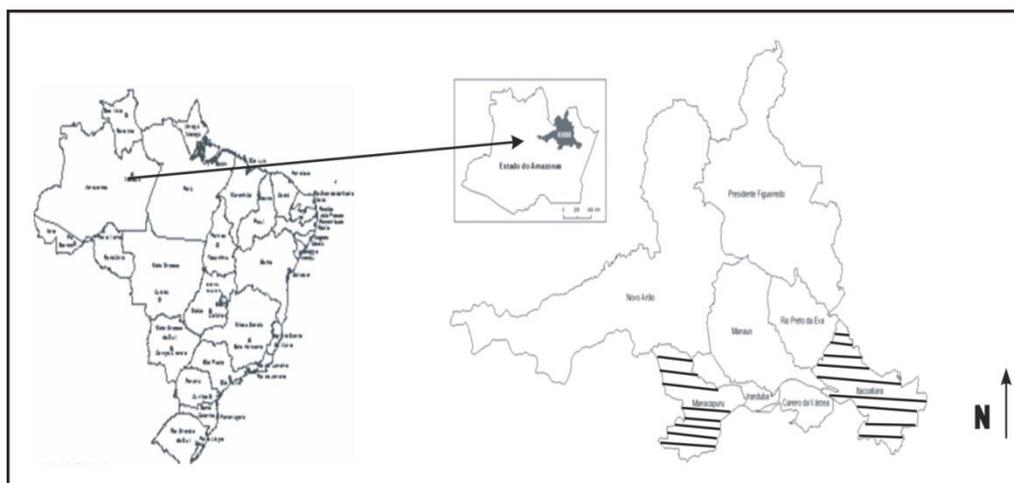


Figura 1.1: Região Metropolitana de Manaus-AM- Municípios hachurados representam os mais populosos, excetuando Manaus.

Entre todos os municípios da região metropolitana, há destaque para dois em especial que são os mais populosos (Tabela 1.1): Itacoatiara e Manacapuru. Itacoatiara tem o maior PIB da Região Metropolitana (excluindo Manaus) e terceira maior população estimada em 88.848 habitantes, com uma área de 8891,99 km². Tem como principal fonte de renda a agricultura, a pesca e o turismo. Segundo dados do CPRM (2012) há aproximadamente 60 poços perfurados na sede de Itacoatiara, da qual a prefeitura é maior detentora dos mesmos. São poços com profundidade que variam de

100 a 120 metros. Quase 100% da população de Itacoatiara utiliza os recursos da água subterrânea.

Mais acima do sistema Solimões-Amazonas está Manacapuru. Também é um município estratégico da RMM. Tem a segunda maior população da região metropolitana estimada em 322.456 habitantes com o segundo PIB dos municípios vizinhos à Manaus e possui uma área de 7329, 23 km². Assim como Itacoatiara, há pelos menos 60 poços registrados e a cidade representa uma grande economia do interior do Estado.

Em virtude do exposto e de inúmeros trabalhos já realizados no Aquífero Alter do Chão na região de Manaus, o presente estudo se focou nos municípios mais representativos da Região Metropolitana, em função da população- Itacoatiara e Manacapuru. A população desses dois municípios representa quase 70% da população da região metropolitana. Dessa forma foi realizada uma análise estatística em função da população visando determinar quantos pontos de coleta se teria para um estudo e quais os municípios mais representativos da região. De fato, que as amostragens foram maiores para os municípios mais populosos, e, por conseguinte, os mais representativos para a região. Desse modo ficou definido que Itacoatiara e Manacapuru teriam seis poços a serem analisados (Tabela 1.1).

Tabela 1.1: Critérios de amostragem para a Região Metropolitana de Manaus

Municípios	População	população/amostra*	Num amostras
Manaus	1802525	**
Careiro da Várzea	23963	1,62	2
Irاندuba	40735	2,75	3
Itacoatiara	86840	5,88	6
Manacapuru	85144	5,76	6
Novo Airão	14780	1,00	1
Presidente Figueiredo	27121	1,83	2
Rio Preto da Eva	25758	1,74	2
Autazes	23654	1,60	2

* Em função do município menos populoso- Novo Airão; aqui se descartou Manaus.

A área de estudo compreende o sistema Solimões-Amazonas, com duas cidades estratégicas. Como pertencem às microrregiões distintas do ponto de vista geográfico e até geológico, algumas considerações se fazem necessárias para descrever essa área de trabalho.

2.1.1 Itacoatiara

O clima de Itacoatiara reúne condições de clima tropical chuvoso, do tipo A e variedade climática AM (Koppen, 1948), que de acordo com Viana (1976) conduz a valores elevados de precipitação e umidade. A pluviosidade média nessa região é de 2100 mm e as temperaturas médias variam entre 24° C e 28° C. A umidade relativa do ar apresenta médias mensais de 77% no período de estiagem a 88% no período chuvoso. De acordo com dados da Agência Nacional de Águas - ANA (2012) o mês mais chuvoso é o mês de junho, enquanto que o de menor pluviosidade é dezembro. A seguir, têm-se as médias pluviométricas de Itacoatiara entre os anos 2001 e 2010 (Figura 1.3).

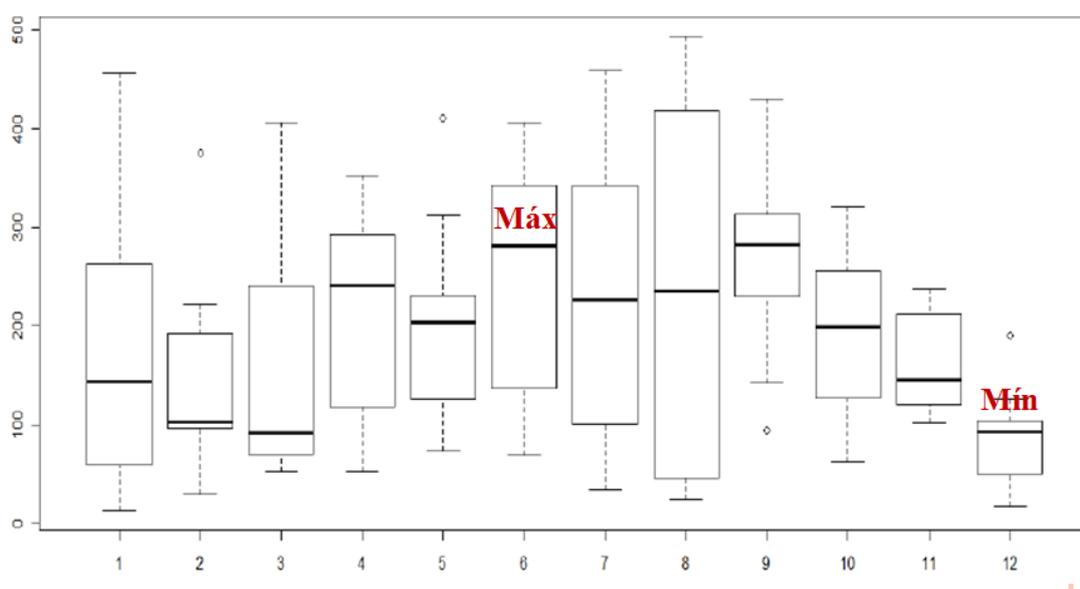


Figura 1.3: Médias pluviométricas de Itacoatiara entre 2001 e 2010 (Agência Nacional de Águas- ANA).

Na região do Médio Amazonas predominam litologias relacionadas a quatro principais compartimentações sedimentares (base para o topo): Formação Alter do Chão (Cretáceo Superior), Formação Novo Remanso (Neógeno), Depósitos de terraços aluvionares (Pleistoceno) e Aluviões holocênicos. As unidades Alter do Chão e Novo Remanso registram perfis lateríticos que, via-de-regra, expõem horizontes saprolíticos, mosqueados e de crosta laterítica ferruginosa. Os processos de lateritização ocorreram provavelmente no final do Paleógeno (Oligoceno), com franco desenvolvimento ao longo do Mioceno -Plioceno. A geologia é caracterizada principalmente por argilitos e arenitos (CPRM, 2012).

2.1.2 Manacapuru

Manacapuru fica no outro extremo de Itacoatiara. Destaca-se também o alto índice pluviométrico, com média de 2100 mm/ano, com o máximo de janeiro a maio quando se têm o inverno regional e mínimo no verão amazônico de julho a outubro (Cáuper, 2000). A umidade relativa do ar é bastante elevada, apresenta nos meses mais chuvosos 80 a 90% e na estiagem atinge o mínimo de 75%. O relevo tem pouca influência no clima, pois a maior parte do território tem altitude inferior a 200 metros (Cunha e Appi, 1990). Dados de uma década da ANA revelam que o mês mais chuvoso é janeiro e o de menor pluviosidade julho (Figura 1.4) o que deve influenciar os mananciais subterrâneos de Manacapuru de forma inversa que em Itacoatiara.

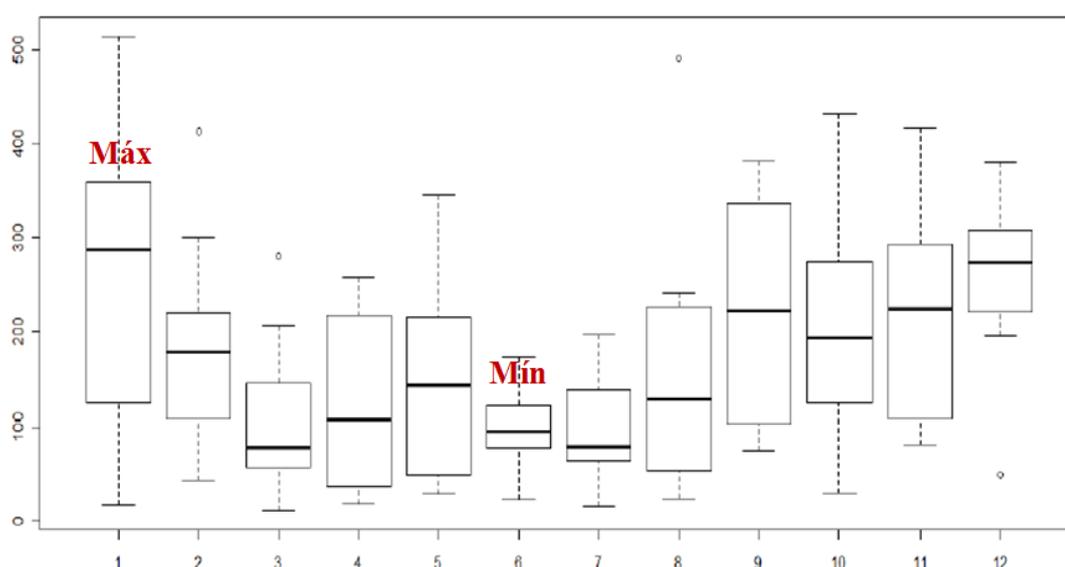


Figura 1.4: Médias pluviométricas para Manacapuru entre 2001 e 2010 (Agência Nacional de Águas- ANA).

As rochas sedimentares das Formações Solimões, Içá e sedimentos quaternários são as unidades geológicas que influenciam diretamente a química das bacias de drenagem dos afluentes dos rios Solimões e Purus, apesar da forte influência dos sedimentos em suspensão em grande parte provenientes da erosão dos Andes. A Formação Solimões é constituída de arenitos e siltitos de idade miocena de origem marinha (Nogueira et al., 2003). A cobertura vegetal é de floresta densa (RADAMBRASIL, 1978).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tendo como base a análise estatística em função da população da Região Metropolitana de Manaus é possível verificar que nas últimas duas décadas há uma pressão sobre o SAGA nas duas cidades. Pode-se ainda citar os trabalhos do CPMR (2012) que mostram o incremento no número de poços nas duas cidades.

Itacoatiara e Manacapuru são abastecidas quase que exclusivamente por poços freáticos. Segundo dados do Ministério da Saúde, as duas cidades são vulneráveis à doenças por veiculação hídrica, como diarreia. Essa doença aflige principalmente crianças e pode ser provocada pela ingestão de água contaminada por microrganismos patogênicos ou espécies químicas nocivas, como espécies nitrogenadas ou metais pesados.

Outro aspecto que merece ser discutido é o climático. As cidades apresentadas nesse estudo têm rigorosamente regime hidrológico invertido. Em Itacoatiara chove mais em junho, enquanto o mês de estiagem é em dezembro. Para Manacapuru se verifica que o mês mais chuvoso é janeiro e o de menor precipitação é junho, conforme figuras 1.3 e 1.4 (ANA. 2012).

Esses resultados pluviométricos foram construídos com base numa análise de dez anos e mostram como o regime hidrológico na Amazônia é complexo. As cidades de Itacoatiara e Manacapuru distam entre si aproximadamente 400 Km e apresentam diferenças climatológicas marcantes. Certamente que esse regime hídrico influencia o aquífero Alter do Chão – SAGA, bem como, os ambientes de água superficial, como os rios.

O SAGA é um aquífero de proporções continentais. O aquífero é influenciado por diversas formações geológicas. Na área de estudo, definida por critérios estatísticos, Itacoatiara e Manacapuru estão assentadas sobre a Formação Alter do Chão. Dado que o nome do aquífero e da unidade geológica são homônimos, o Sistema geológico do Brasil e Agência Nacional das Águas sugeriram a mudança de nome para Sistema Aquífero Grande Amazônia.

Esse sistema é tão amplo tanto em área como em volume que já é apontado como o maior aquífero do mundo. Na região de estudo, em Itacoatiara e Manacapuru, o aquífero é influenciado por duas unidades geológicas em especial: a Formação Alter do Chão em Itacoatiara e o Sistema Içá-Solimões na cidade de Manacapuru, essa última, com duas Formações interconectadas.

As condições geológicas nessa região estão associadas à análise de perfis de poços de captação de água e de poços de petróleo em Urucu e permitiram concluir que na bacia sedimentar do Solimões as unidades aquíferas da Formação Alter do Chão são confinadas por espessas camadas argilosas da Formação Solimões. Nos trabalhos de Galvão et al. (2012) e Souza e Demétrio (2011), na região de Urucu, relatam um pacote argiloso que apresenta espessura entre 150 a 180 m, tendo sido denominado Aquicludo Solimões, enquanto que a Formação Alter do Chão ocorre a partir dos 300 m de profundidade

Com base nos dados disponíveis até o momento, nas estimativas de reservas para o Sistema Aquífero Alter do Chão, pode-se considerar uma área de ocorrência de cerca de 410.000 km² e uma espessura média de 400 m. Admitindo-se uma porosidade efetiva de 20%, chega-se a um volume de saturação em torno de 33.000 km³. Para fins de estimativas de caráter regional considera-se válido adotar o volume de saturação como representativo da ordem de grandeza da reserva permanente do Sistema Aquífero Alter do Chão. Os números referentes às estimativas de reserva permanente de água no Sistema Aquífero Alter do Chão apontam para uma grande possibilidade de uso dessas águas. Isto se deve, sobretudo, ao fato delas serem menos vulneráveis à contaminação do que as águas superficiais e com custo de captação/distribuição que, em geral, não chega a 50% da captação, tratamento e distribuição da água superficial (Tancredi, 1996). A água retirada de aquíferos confinados praticamente não se renova, uma vez que a sua recarga é um processo extremamente lento. Também é fundamental considerar que as águas subterrâneas participam ativamente do ciclo hidrológico, contribuindo para manter o fluxo dos rios. Estudo realizado por Tancredi (1996) na região de Santarém (PA) mostrou que, localmente, a contribuição subterrânea para a descarga superficial chega a 46% da descarga do rio. Sem a contribuição da água proveniente dos aquíferos, os rios perenes podem se tornar intermitentes, gerando perdas ambientais e sociais incalculáveis.

A importância de se entender as relações entre os recursos hídricos, a biodiversidade e a complexidade do Bioma Amazônico foi bem ressaltada em um trabalho abordando o possível modelo de gestão de recursos hídricos que seria pertinente para a Amazônia, tendo a bacia do Rio Madeira como unidade de estudo (Masson, 2005).

Ao contrário do aquífero do Sistema Alter do Chão, para os quais já existem alguns dados, mesmo que localizados, o Sistema Içá-Solimões é praticamente

desconhecido. Inicialmente, se faz necessário esclarecer a denominação Sistema Içá-Solimões assumida: a opção de acrescentar o termo Içá, ao já denominado Sistema Aquífero Solimões (ANA, 2012), se deve primeiramente ao fato de que na região de Urucu o primeiro aquífero ocorre em profundidades variando entre 20 (ou menos) e 70 m, zona onde pode se referir tanto a base da Formação Içá como os níveis superiores da Solimões. Assim, devido à dificuldade para se separar litologicamente essas duas formações, tendo em vista as semelhanças observadas entre ambas, considerou-se que o intervalo de ocorrência desse primeiro aquífero insere-se, pelo menos em parte, no domínio da Formação Içá. Além disso, esse aquífero superior é hidraulicamente conectado com outro, com topo e base em profundidades próximas de 50 e 120 m, respectivamente, pertencendo à Unidade Superior da Formação Solimões. Essa conexão ficou evidenciada em testes de aquífero com observação de níveis em poços captando individualmente esses dois aquíferos (Souza e Demétrio, 2011). Durante o bombeamento dos poços de pesquisa, constatou-se que os pontos de observação evidenciaram, também, rebaixamento do nível d'água, mostrando que não há separação hidráulica entre os aquíferos superior e inferior captados pelos poços e que o conjunto pode ser considerado um único sistema aquífero, do tipo livre-confinado, ou seja, o Içá-Solimões.

No aquífero inferior existem arenitos com boa porosidade e permeabilidade, com espessura variando de 45 a 50 m, passíveis de serem captados por meio de poços tubulares. É nesse aquífero que estão localizadas as seções de filtros da maioria dos poços tubulares utilizados para o abastecimento de água na região de Urucu. Entretanto, o aquífero superior tem uma grande importância para a disponibilidade de água na região, pois a sua eventual contaminação poderá afetar também o aquífero mais explorado, tendo em vista a conexão hidráulica entre esses dois reservatórios de água subterrânea. Esse aspecto deve ser devidamente considerado pelos órgãos gestores de recursos hídricos. A qualidade das águas nesse sistema aquífero apresenta semelhança hidrogeoquímica com a do Sistema Aquífero Alter do Chão, com baixos teores de cátions e ânions.

Com base nos estudos fitoecológicos de Coelho et al. (1976), nessa área de estudo predomina vegetação de floresta tropical densa desenvolvida principalmente em solos oriundos da alteração de rochas das formações Alter do Chão. Secundariamente, há o desenvolvimento de florestas sobre solos de regiões aluvionares e de terraços. Como

exemplo de espécies vegetais características, podem ser citadas a castanheira, a aquariquara, a sucupira, a maçaranduba e a piquiarana.

A floresta densa presente na região contribui de forma decisiva para a produção de matéria orgânica nesses solos. Como a região é tropical úmida, com alta incidência de chuvas, a taxa de decomposição desses materiais deve influenciar a dinâmica do SAGA e a composição química do aquífero.

4. CONCLUSÕES

O Sistema Aquífero Alter do Chão é seguramente o maior do planeta, tanto em área de abrangência como em volume de água. O SAGA está assentado em distintas formações geológicas. Nas duas cidades avaliadas, Itacoatiara e Manacapuru, o SAGA está assentado em duas unidades importantes, a Alter do Chão e Içá-Solimões. Essas unidades influenciam o SAGA nas duas cidades, mostrando aspectos químicos diferentes para o mesmo. Além de aspectos geológicos, fatores climatológicos também atuam para a distinção do aquífero nas duas cidades, já que o regime de chuvas é inverso nas duas cidades.

A região apresentada tem floresta tropical densa, com uma alta taxa anual de precipitação próxima a 2000 mm/ano. Isso contribui de maneira decisiva para a taxa de decomposição de matéria orgânica nesses solos. Esse material decomposto, associado a boa porosidade do solo, devem influenciar a química das águas do SAGA, em especial espécies nitrogenadas, mais facilmente lixiviáveis, como amônio e nitrato.

Dessa maneira, se faz importante avaliar a composição química das águas subterrâneas nas cidades de Itacoatiara e Manacapuru, que são cidades polos da Região Metropolitana de Manaus. Em um estudo de caso proposto nesse trabalho, foi possível revelar de que maneira o ciclo hidrológico influencia as duas cidades e a dinâmica química do aquífero em alguns poços amostrados.

O problema de contaminação por metais pesados, ou metais potencialmente tóxicos ou simplesmente metais-traço é global, assim como os compostos nitrogenados. Também foi avaliado nesse estudo a dinâmica dos metais-traço em poços do SAGA em Itacoatiara e Manacapuru e foi constatado que nessas águas esses elementos estão bem diluídos não apresentam influência do regime hidrológico ao longo do ano.

Se o SAGA é o maior aquífero do mundo, a maior porção está no Estado do Amazonas. Políticas de proteção e de conservação acerca desse vasto manancial

precisam sem implementadas, haja vista o grande potencial dessa reserva incalculável de água.

Referências

- ANA – Agencia Nacional de Águas. Boletim Técnico. Dados de Precipitação na Bacia Amazônica, 2012
- CPRM. Serviço Geológico do Brasil. Rede Integrada de Monitoramento das Águas Subterrâneas. **Aquífero Alter do Chão no Estado do Amazonas**. Volume 6, 2012.
- Cáuper, G.C.B. **A influência das atividades de exploração de petróleo e os impactos ambientais e socioeconômicos na cidade de Coari**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Amazonas, Manaus, Amazonas. 146pp. 2000.
- Coelho F.de J.F., Ferreira H. de C., Silva S.B., Ribeiro A.G., Terezo E.F.M. **Vegetação**. Projeto RadamBrasil, Folha SA-21-Santarém. Rio de Janeiro, DNPM, Levantamento de Recursos Naturais, 10. 1976.
- Cunha, F.B.; Appi, V.T. **Controle geológico na definição de grandes domínios ambientais na planície Amazônica**. Petrobrás/Cenpes, 30-35. 1990.
- Galvão, P. H. F.; Demétrio, J. G. A.; Souza, E. L.; Pinheiro, C. S. S.; Baessa, M. P. M. **Hidrogeologia e Geometria dos Aquíferos das Formações Cretáceas Içá e Solimões, Bacia Paleozóica do Solimões, na Região de Urucu/AM**. *Revista Brasileira de Geociências*, v. 42, suppl 1, p. 141-152, 2012
- IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatísticas. Censo Demográfico Brasileiro. Boletim técnico, 2010.
- Köppen W. **Climatologia: com um estudo de los climas de la tierra**. Versión de Pedro R. Hendrichs. México, Fondo de Cultura Económica. 478 p. 1948.
- Masson, C. G. M. J. **Subsídios para uma gestão dos recursos hídricos na Amazônia: estudo de caso na Bacia do Rio Madeira**. 2005. 258p. Dissertação (Mestrado em Ciências em Planejamento Energético) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- Nogueira, A.C.R.; Arai, M.; Horbe, A.M.C.; Horbe, M.A.; Silveira, R.R.; Silva, J.S.; Motta, M.B. 2003. **A Influência Marinha nos Depósitos da Formação Solimões na Região de Coari (Amazonas): Registro da Transgressão Miocênica na**

- Amazônia Ocidental.** VIII Simpósio de Geologia da Amazônia, sessão temática: Sedimentologia e Estratigrafia, CR-ROM.
- RADAMBRASIL. **Purus, Geologia, geomorfologia, solos, vegetação e uso potencial da terra do Amazonas.** Folha SB-20. 1978.
- Santos, F.L.G 2009. **Caracterização química e definição de protocolo analítico para tratamento de efluentes usados em sistema de irrigação na agricultura.** Dissertação de mestrado. Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 79 pp.
- Souza, E. L.; Demétrio, J. G. A. **Caracterização Hidrogeológica da Base Operacional Geólogo Pedro de Moura (BOGPM).** Convênio UFPA/Petrobras, 2011. Relatório interno. Manaus.
- Tancredi, A. C. F. N. S. **Recursos hídricos subterrâneos de Santarém: fundamentos para uso e proteção.** 1996. 154 p. Tese (Doutorado) - Curso de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Centro de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém.

CAPÍTULO 2

CONTAMINAÇÃO DE AQUÍFEROS NO MUNDO POR COMPOSTOS NITROGENADOS: NITRATO – PROBLEMA GLOBAL

Abstract

Water is a common good. There is no life without water. In a society that grows exponentially one can already notice some countries with shortages of liquid. Many regions of the planet devoid of surface sources dig its technical and legal criteria which causes serious public health problems. This is clearer in developing countries like those in Africa and Latin America. The main chemical contaminant in groundwater is nitrate that can even lead to cancer. The contamination for nitrate is not the privilege of poor countries. Europe, North America and Oceania also suffer from the effects of pollution originating from agriculture which shows that contamination by nitrate is a global problem.

Keyword: nitrate – groundwater – potability

Resumo

A água é um bem comum. Não há vida sem água. Numa sociedade que cresce exponencialmente já se pode notar alguns países com escassez do líquido. Muitas regiões do planeta carente de fontes superficiais, escavam poços sem critérios técnicos e legais o que acarreta sérios problemas de saúde pública. Isso é mais nítido em países em desenvolvimento como os da África e América Latina. O principal contaminante químico em águas subterrâneas é o nitrato que pode inclusive levar ao câncer. A contaminação por nitrato não é um privilégio de países pobres. Europa, América do Norte e Oceania também sofrem com os efeitos de contaminação oriundas da agricultura o que mostra que a contaminação por nitrato é um problema global.

Palavras-chave: nitrato – água subterrânea - potabilidade

2.1 Introdução

O nitrogênio é um dos elementos mais importantes na ciclagem de nutrientes, principalmente para a sustentabilidade da Agricultura (Almasri, 2007). As suas fontes naturais são atmosfera de gradação natural de vegetais e ação de pequenos insetos. As formas de nitrogênio encontradas na natureza são o gás diatômico (N_2), amônia (NH_3) e as espécies ionizáveis (ion amônio (NH_4^+), ion nitrito (NO_2^-) e ion nitrato (NO_3^-)).

O crescimento populacional mundial acompanhado de uma exploração exacebada dos recursos naturais desencadearam uma mobilização global dessas fontes. O nitrato tornou-se um problema mundial de contaminação de água subterrânea. Isso ocorre porque o nitrato é uma espécie iônica facilmente lixiviável. Normalmente, a poluição superficial com o nitrato atravessa as camadas superficiais de solo e chega ao lençol freático. Níveis excedentes de poluição provenientes de sistemas sépticos, esgoto doméstico e industrial e a agrícolas chegam facilmente as águas subterrâneas (Wongsanit et al., 2015).

Dentre as atividades antrópicas, o uso excessivo de fertilizantes na agricultura tornou-se a principal responsável pela mudanças no ciclo do nitrogênio (Wongsanit et al., 2015). A poluição por nitrato espalhou-se por vários aquíferos do mundo (Vinod; Chandramouli; Koch, 2015). Reconhe-se que as consequências da contaminação por nitrato é de saúde pública. Em uma sociedade cada vez mais dependente dos recursos hídricos e o crescente déficit nos reservatórios de água superficial nas grandes cidades, torna relevante gerenciamento responsável dos aquíferos (Jang e Chen, 2015).

O uso de fertilizantes a base de nitrogênio pode se tornar mais acentuado com o aumento das áreas usadas na agricultura. Esses fertilizantes aumentam a concentração de nitrato e conseqüentemente prejudicam a qualidade das águas subterrâneas, uma reserva importante de água potável (Dash, 2015).

A preocupação da contaminação por nitrato é que esse íon causa a metamoglobolína em crianças. Ao nitrato também é atribuída o risco da incidência de vários tipos de câncer (Zhang et al., 2013). O risco do consumo humano está associado à redução do nitrato a nitrito no intestino. A toxicidade desse último está presente na oxidação normal da hemoglobina a metahemoglobina que debilita o transporte de oxigênio, que resulta na metahemoglobinemia nos adultos. Elevadas concentrações de nitrato foram causa de morte infantil em Dakota do sul, Estados Unidos (Johnson et al, 1987).

Por causa desse problema, a Organização mundial da saúde (Figura 2.1) estabeleceu os efeitos dos níveis de nitrato na água (OMS, 2009).

Classe de Potabilidade	IDEAL	< 6,0
	ACEITÁVEL	6 a 10
	TEORES MÉDIOS	10 a 20
	POBRE	20 a 40
	NÃO ACEITÁVEL	> 40,0
Pecuária	ACEITÁVEL	< 110

Figura 2.1: Especificações de valores permitidos de nitrato pela OMS (2009)

Esta revisão se propõe a discutir a contaminação do nitrato no mundo como um problema global e refletir sobre medidas mitigadoras que poderiam minimizar os impactos desse contaminante na água potável.

2.2 Metodologia

Esta revisão teve como estratégia de levantamento de referências a busca na base de dados do Google Scholar, periódicos Capes and Direct Science. O levantamento dos dados foi realizado no período de 2010 a 2015, sendo priorizados os artigos de revisão sobre os nitratos em águas subterrâneas e os efeitos de sua contaminação.

2.3 Nitrato: Um problema global.

É inquestionável que a qualidade das águas subterrâneas é essencial para a manutenção da saúde humana. Portanto, o monitoramento dessa qualidade é uma ferramenta fundamental da sustentabilidade das águas subterrâneas mundial. A importância dessa afirmação se encontra em dados da literatura que estima que 1/3 da população mundial consome água de aquíferos subterrâneos (Jalali, 2011). A tabela 2.1 mostra os casos de contaminação por nitrato pelo mundo:

Tabela 2.1: Casos de contaminação da água subterrânea por nitrato no mundo

País	Região	Intervalo	Período do Estudo	Referências
Canadá	Sudoeste	0,84 – 120	2010 - 2011	Bourke et al. 2015
Índia	Kalpakan	0,1 - 263,5	2011 - 2012	Samantara et al. 2015
Alemanha	Região pré-alpes	1,8 - 12,8	2012 - 2013	Stoewer et al. 2015
Coréia do Sul	Seoul	8,7 - 797,4	2007	Kim et. al. 2015
Madagascar	Analamanga	371 – 409	2005	Rasolorofina et al. 2015
Taiwan	Noroeste	ND - 0,5	2000 - 2012	Jang e Chen. 2015
França	Normandia	0,01 – 82,0	1948 - 2009	Lopes et. al, 2015
Irã	Sudeste	0,3 - 18,2	2011	Neshat et al. 2014
China	Região árida - NW	ND – 78,0	2010 - 2011	Xiao et al., 2014
Índia	Punjab	ND – 0,90	2007 - 2009	Parthasarathy et al., 2014
Argentina	Buenos Aires	6,7 – 107,1	2008 - 2010	Martinez et. al, 2014
México	Nuevo Leon	0,9 – 46,7	2009 - 2010	Pastén-Zapata et. al, 2014
Índia	Siruvachur	62,0 – 135,0	2011 - 2012	Kumar et. al, 2012
Nova Zelândia	Norte	0,45 – 134,0	2008 - 2009	Hanson e Abraham, 2010
Brasil	Amazonas	0,8 – 30,7	2002	Rocha e Horbe, 2006
Espanha	Barcelona	0,48 - 3,4	1992	Betturini et al. 2003
Brasil	São Paulo	1,33 – 34,6	2000	Varnier e Hirata, 2002
Austrália	País	0,24 - 126,0	1992	Bolger e Stevens, 1999
EUA	Dakota do Sul	0,3 – 112	1987	Johnson et al., 1999
EUA	Colorado	ND - 5492	1989	Powers e Schepers, 1989

ND = não detectado

Em termos de contaminação por nitrato, o estatus da qualidade da água subterrânea está comprometido por várias atividades antrópicas, das quais podem ser citadas a lixiviação do esgoto de aterros ou lixões municipais, descarga industrial, esgoto doméstico, contaminação de poços artesianos, formação geológicas entre outros (Dash, 2015; Majolagbe; Kasali; Ghaniyu, 2011).

É interessante mencionar que os níveis de nitrato nas águas subterrâneas está mais relacionado ao processo de ocupação aliado à quantidade de poluentes são despejados no solo. Os incrementos de nitrato observados nos aquíferos deveriam diminuir com a profundidade dos poços, mas o que se nota nos grandes centros urbanos é uma tendência inversa. Valores acima de 10 mg L⁻¹ de nitrato são encontrados em profundidades entre 0 e 90 m (Figura 2.2)

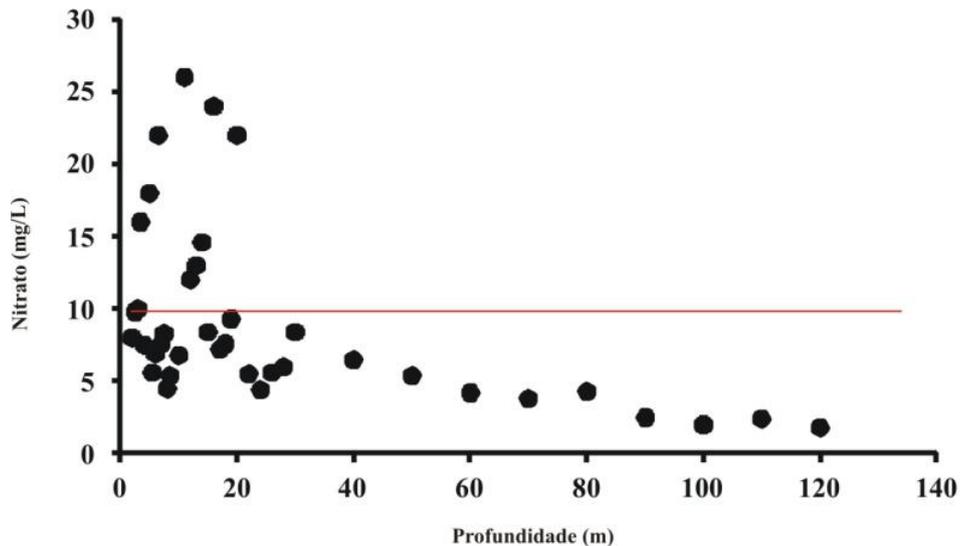


Figura 2.2 - Variação média de nitrato no mundo, em função da profundidade (Adaptado de Hanson e Abraham, 2015).

Na figura 2.2 nota-se um comportamento natural para o nitrato na coluna do solo, em que a espécie química perde concentração a medida que se adensa a profundidade. Contudo, essa tendência não é observada em centros urbanos com grande pressão poluidora sobre os aquíferos. A Figura 2.3 mostra um estudo em que foram realizadas análises químicas de nitrato de 1985 a 2010. Arauzo e Martínez-Bastida (2015) constaram que os níveis de nitrato dependem diretamente do processo de exploração do solo. Eles também concluíram que a eliminação natural dos níveis de nitrato é muito difícil. Isso leva a infeliz realidade de que uma vez contaminado por nitrato um aquífero dificilmente terá os seus níveis naturais deste íon.

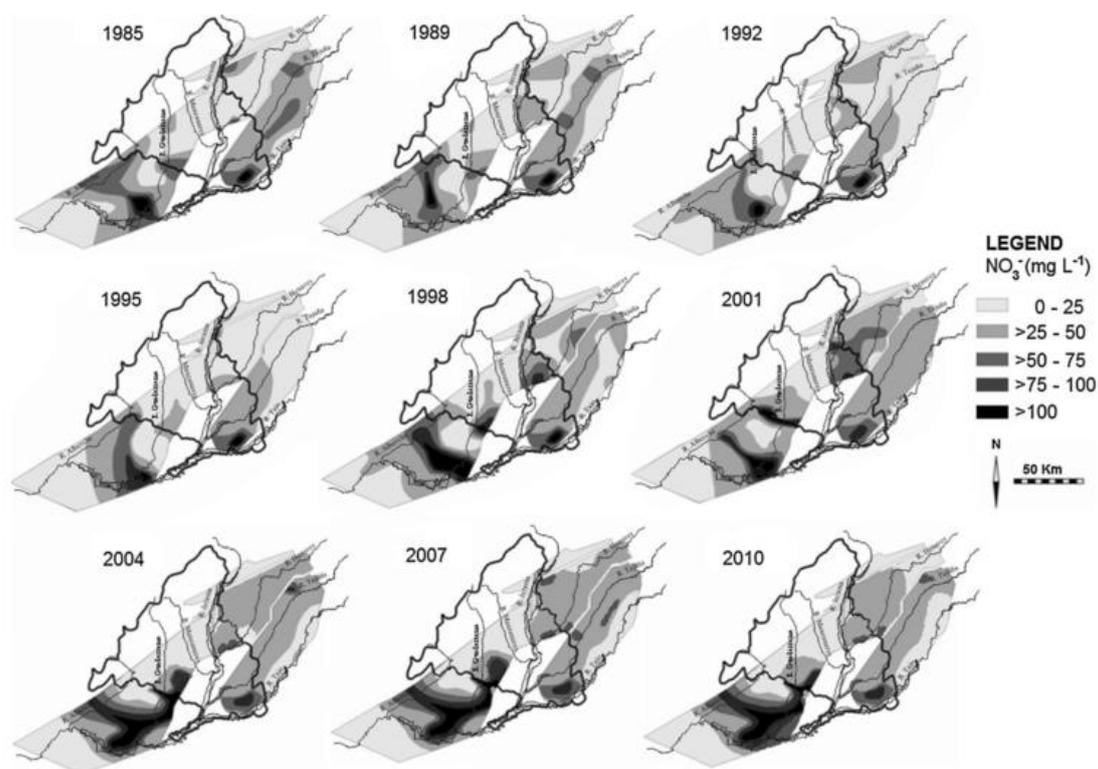


Figura 2.3 – Mapas de contorno das concentrações de nitrato em quatro aquíferos da Espanha dos anos de 1985, 1989, 1992, 1995, 1998, 2001, 2004, 2007 e 2010. Fonte: Arauzo; Martínez-Bastida (2015)

Meredith *et al.* (2006) e Hickey e Martin (2009) sugerem que a contaminação por nitrato é maior em solos ricos em matéria orgânica e com alta capacidade de infiltração. Desse modo, pode-se deduzir, que em um cenário úmido como a Amazônia, certamente a matéria orgânica irá exercer influência nas espécies nitrogenadas presentes no solo, e conseqüentemente, no aquífero.

2.4 O nitrato em águas subterrâneas

A contaminação por nitrato em águas subterrâneas é um problema crítico e é uma prioridade traçar medidas eficazes de mitigação. Em muitos casos, são utilizadas razões isotópicas para identificar pontuais fontes de contaminação natural por compostos nitrogenados. Certamente, o íon nitrato é o mais móvel das espécies de nitrogênio. Uma importante razão isotópica nessa avaliação é a de Cl^-/Br^- . Trabalhos realizados na Índia mostraram correlação direta entre teores de NO_3^- e Cl^-/Br^- . Esse estudo sugeriu mistura da fossa septica com esgoto na água subterrânea com mínima influência da precipitação que infiltra (Samantara *et al.*, 2015). A distribuição da contaminação por nitrato pode

ser visualizada na figura 2.4, abaixo, onde se pode notar que cerca de 90% das amostras estão contaminadas nesses poços da Índia.

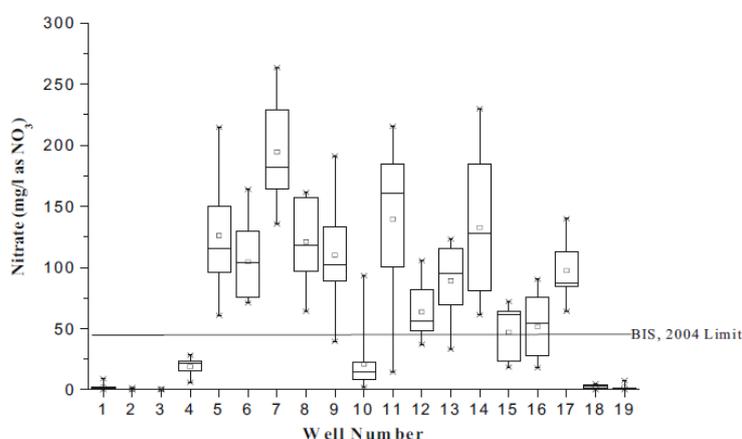


Figura 2.4: Variação de nitratos nos poços amostrados na Índia (Samantara et.al, 2015)

As águas subterrâneas representam uma grande fonte de água potável no planeta. Sua qualidade é comprovadamente ameaçada pela contaminação por nitrato. Stoewer et al. (2015) também utilizaram razões isotópicas de trítio para identificar fontes de contaminação de nitrato na Alemanha. Os resultados mostraram que o nitrato das águas subterrâneas daquela localidade foi derivado da nitrificação de uma variedade de fontes de amônio, tais como deposição atmosférica, fertilizantes minerais e orgânicos e matéria orgânica no solo. Nesse estudo foi excluída a influência direta da deposição atmosférica, de fertilizantes minerais e do esgoto. Foi verificado que o aquífero é bem misturado e influenciado por uma contínua entrada de nitrogênio do próprio solo através das reações de decomposição da matéria orgânica. A exemplo dos trabalhos isotópicos de Samantara et.al (2015) na Índia e Kim et. al (2015) na Coreia do Sul, também pode se verificar boa correlação entre NO_3^- e Cl^- nesse aquífero.

O Nitrogênio pode ainda ser introduzido no ambiente por resíduos de água de efluentes, aterros sanitários, tanques sépticos, pela fixação no pasto, por resíduos de animais presos em fazendas, por dejetos industriais e por efluentes domésticos. Nos países em desenvolvimento predominam as condições de aterros sanitários e fossas sépticas. A baixo, na Tabela 2.2, pode se notar as concentrações benéficas de nitrogênio.

Tabela 2.2: Valores recomendados para concentrações de nitrato

Usos	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	NH ₄ ⁺	N _t
Água potável	10	1	0,01
Cavalo	30	10
Ovelha	60	10
Gado	40	10
Geração de Energia Elétrica	0,5
Comida e bebida	<10
Produção de leite	<20
Enlatados	>10

Fonte: Bolger e Stevenson, 1999 (os espaços vazios correspondem a ausência de valores recomendados).

Como se pode notar, existe um limite de tolerância para ingestão de nitrogenados. Pelo mundo, um teor alarmante e silencioso de nitrato vem causando contaminação de aquíferos e desencadeando doenças em várias pessoas pelo mundo, sobretudo, crianças, que são vítimas de diarreias e doenças ligadas ao aparelho gastrointestinal. Dos continentes com estudos realizados sobre a incidência de nitrato nos aquíferos, a Ásia é que apresenta os menores valores médios entre 8,7 – 12,2 mg.L⁻¹ (Kim et. al, 2015). Esses valores tem diminuído consideravelmente nas últimas décadas em virtude do saneamento promovido naqueles países sobretudo na Coreia do Sul.

Existe na União Européia a Direção Européia da Água (DQA). Essa Direção cuida de identificar tendências de contaminantes na água subterrânea. Esse projeto piloto avaliou altos teores de nitrato na França associada a esgoto e fossas sépticas. Embora a contaminação ocorra em níveis diferentes e em diferentes continentes, a contaminação por nitrato é global, seja na América, na Europa ou na Oceania (Lopes et al.,2015).

Estudos não indicaram que NO₂⁻ e NO₃⁻ são carcinogênicos, mas evidências sugerem que muitas reações no estômago com aminas secundárias produzem N- nitroso, composto que é carcinogênico em animais (Nhmrc- Armcanz, 1996). Na verdade, não se tem confirmada a relação entre ingestão de NO₃⁻ e água potável com saúde. Esses dados não mostram relação com hipertensão, problemas no sistema nervoso ou câncer de estômago. Segundo estudos realizados, um adulto pode consumir até 100 mg.L⁻¹ de nitrato, sem efeitos significativos para a saúde (Spalding, 1993). No entanto, recomenda-se que a água subterrânea com teores acima de 10 mg.L⁻¹ é imprópria para o consumo humano (Bolger e Stevens, 1999).

Matt (2015) sugere que o sistema de água subterrânea é muito sensível a quedas pluviais e isso contribui para o incremento do material de chorume que infiltra no solo.

Outro ponto significativo é que o íon nitrato causa desequilíbrio de cargas e isso é mais nítido em ambientes tropicais onde a matéria orgânica se desagrega mais rapidamente. Esse Balanço de cargas é calculado levando-se em conta os íons mais significativos da solução.

2.5 Conclusões

O problema da contaminação por nitrato é um problema global. Técnicas eficazes de remoção de nitrato na coluna de água utilizando métodos eletroquímicos ou a utilização de espécies redutoras no meio seriam formas de se minimizar os impactos causados por esse íon. Contudo, reconhece-se que a melhor maneira de se proteger os aquíferos é com políticas de gestão dos sólidos e dos resíduos nele gerados. A proteção dos aquíferos passa por uma fiscalização mais intensa sobre os resíduos gerados, maior controle nas áreas de agricultura, tratamento de esgotos adequados, perfurações de poços seguindo critérios técnicos e controle das áreas de lixões e aterros sanitários. Tais ações reduziriam em muito os problemas ocasionados pela ingestão de água contaminada.

Referências

- Almasri, M. N. **Nitrate contamination of groundwater: A conceptual management framework.** Environmental Impact Assessment Review, v. 27, n. 3, p. 220–242, abr. 2007.
- Arauzo, M.; Martinez-bastida, J. J. **Environmental factors affecting diffuse nitrate pollution in the major aquifers of central Spain: groundwater vulnerability vs. groundwater pollution.** Environmental Earth Sciences, v. 73, n. 12, p. 8271–8286, 2015.
- Betturini, A. Bernal, S. Nin. E. Hellin, C. Rivero, L. Sabater, S. and Sabater, F. **Influences of the stream groundwater hydrology on nitrate concentration in unsaturated riparian area bounded by an intermittent Mediterranean stream.** Water Research Vol 39, n 4, 2003.
- Bolguer, P. **Contamination of Australian Groundwater Systems with nitrate,** 1999
- Bourke, S. A. Turchenec, J. Schmeling, E. Nessa Mahmood, F. Olson, B. M. Hendry, J. **Comparison of Continuous Core Profiles and Monitoring Wells for Assessing**

- Groundwater Contamination by Agricultural Nitrate.** Groundwater monitoring and remediation, n 35, 2015.
- Dash, S. **ENVIRONMENTAL POLLUTION AND ITS DISASTROUS EFFECT : A REVIEW.** International Journal of Recent Scientific Research, v. 6, n. 2, p. 2554–2560, 2015.
- Edmond. J. M; Palmer. M. R; Measures C. I; Stallard. R.F. 1995. **The fluvial geochemistry and denudation rate of the Guayana Shield in Venezuela, Colombia and Brazil.** Geochimica et Cosmochimica Acta 16: 3301-3325
- Gaillardet. J; Dupré, B; Allegre. J, C; Negrel, P. 1997. **Chemical and physical denudation in the Amazon River Basin,** Chemical Geology 142: 141-173.
- Gunter, F. **Principles of geochemistry.** 2^a ed. Holanda, 1998
- Hanson, C. Abraham, P. **Nitrate contamination and groundwater chemistry Ashburton-Hinds plain.** Environment Canterbury Regional Council, 2010
- Jalali, M. **Nitrate pollution of groundwater in Toyserkan, western Iran.** Environmental Earth Sciences, v. 62, n. 5, p. 907–913, 2011.
- Jang, C. S. Chen, S.K. **Integrating indicator-based geostatistical estimation and aquifer vulnerability of nitrate-N for establishing groundwater protection zones.** Journal of Hydrology 523 (441-451) 2015.
- Johnson, C.J., Bonrud, P.A., Dosch, T.L., Kilness, A.W., Senger, K.A., Busch, D.C. and Meyer, M.R. (1987) **Fatal outcome of methemoglobinemia in an infant.** *Journal of the American Medical Association.* 257:2796–2797.
- Kim, K. W. Yun, S.T. Kim, H. K. Kim, J.W. **Determination of natural backgrounds and thresholds of nitrate in South Korean groundwater using model-based statistical approaches.** Journal of Geochemical Exploration 148 (2015) 196–205.
- Kumar, A.R. Maheswaran, J. Khan, M. N. **Nitrate-nitrite conversion mechanism and its impact in the groundwater of Siruvachur village, Perambalur district.** Pelagia Research Library Der Chemica Sinica, 2012, 3(5):1181-1184
- Li, B. Pan, X, Zhang, D, Lee. D. J. Al-Misned, A. F. A. Golam Mortuza, M. **Anaerobic nitrate reduction with oxidation of Fe(II) by Citrobacter Freundii strain PXL1 – a potential candidate for simultaneous removal of As and nitrate from groundwater.** Ecological Engineering 77 (2015) 196–201
- Lopez, B. Baran, N. Bourguin, B. **An innovative procedure to assess multi-scale temporal trends in groundwater quality: Example of the nitrate in the Seine–Normandy basin, France.** Journal of Hydrology 522 (2015) 1–10.

- Majobagbe, A. O.; Kasali, A. A; Ghaniyu, L. O. **Quality assessment of groundwater in the vicinity of dumpsites in Ifo and Lagos , Southwestern Nigeria.** *Advances in Applied Science Research*, v. 2, n. 1, p. 289–298, 2011.
- Martínez, D. Moschione, E. Bocanegra, E. Galli, M. G. Aravena, R. **Distribution and origin of nitrate in groundwater in an urban and suburban aquifer in Mar del Plata, Argentina.** *Environ Earth Sci* (2014) 72:1877–1886
- Millot, R; Gaillardet, J; Dupré, B; Allegre, C. J. 2002. **The Global control of silicate weathering rates and the coupling with physical erosion: new insights from rivers of the Canadian Shield.** *Earth and Planetary Science Letters* 196: 83-98.
- Neshat, A. Pradhan, B, Javadi, S. **Risk assessment of groundwater pollution using Monte Carlo approach in an agricultural region: An example from Kerman Plain, Iran.** *Computers, Environment and Urban Systems* 50 (2015) 66–73
- Parthasarathy, P. Krishan, G. Kumar, C.P. **Hydrochemical and isotopic investigation of groundwater regime in Jalandhar and Kapurthala districts, Punjab, India.** *International Journal of Earth Sciences and Engineering*. Vol 7 n° 1- 2014.
- Power, J. F. Schepers, J.S. **Nitrate-Contamination of Groundwater in North America.** *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 26 (1989) 165-187:165. Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam -- Printed in The Netherlands.
- Mamiseheno Rasolofonirina, M. , Ramaroson, V. Andriambololona, R. **On-site Sanitation Influence on Nitrate Occurrence in the Shallow Groundwater of Mahitsy City, Analamanga Region, Madagascar.** *Environment and Pollution*; Vol. 4, No. 2; 2015
- Rocha, L. C. R. Horbe, A. M. C. **Contaminação provocada por um depósito de lixo no aquífero Alter do Chão em Manaus - AM.** *Acta Amazônica*. VOL. 36(3) 2006: 307 - 312
- Roisenberg, C. **Tracing the Origin and Evolution of Geochemical Characteristics of Waters from the Candiota Coal Mine Area (Southern Brazil): Part I.** *Mine Water and the Environment*, 2015.
- Samantara, M. K. Padhi, R. K. Satpathy, K. K. Sowmya, M. Kumaran, P. **Groundwater nitrate contamination and use of Cl/Br ratio for source appointment.** *Environ Monit Assess* (2015) 187: 50, 2015
- Stoewer, M.M. Knöller, K. Stump, C. **Tracing freshwater nitrate sources in pre-alpine groundwater catchments using environmental tracers.** *Journal of Hydrology* 524 (2015) 753–767

- Stallard, R. F.; Edmond, J. M. **Geochemistry of the Amazon 2. The influence of geology and weathering environment on the dissolved load.** Journal of Geophysical Research, v. 88, n. c14, p. 9671–9688, 1983.
- Varnier, C. Hirata, R. **Contaminação da água subterrânea por nitrato no parque ecológico do Tietê- São Paulo, Brasil.** Rev. Águas Subterrâneas no 16/ Maio 200
- Vinod, P. N.; Chandramouli, P. N.; Koch, M. **Estimation of Nitrate Leaching in Groundwater in an Agriculturally Used Area in the State Karnataka, India, Using Existing Model and GIS.** Aquatic Procedia, v. 4, p. 1047–1053, 2015.
- Wongsanit, J. et al. **Contamination of nitrate in groundwater and its potential human health: a case study of lower Mae Klong river basin, Thailand.** Environmental Science and Pollution Research, v. 1, p. 1–9, 2015.
- Xiao, J. Jin, Z. D. Wang, J. Zhang, F. **Hydrochemical characteristics, controlling factors and solute sources of groundwater within the Tarim River Basin in the extreme arid region, NW Tibetan Plateau.** Quaternary International xxx (2015) 1e10
- Zhang, X. et al. **Nitrate in shallow groundwater in typical agricultural and forest ecosystems in China, 2004-2010.** Journal of Environmental Sciences (China), v. 25, n. 5, p. 1007–1014, 2013.

CAPÍTULO 3

AVALIAÇÃO SAZONAL DA QUALIDADE DAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS NAS CIDADES DE ITACOATIARA E MANACAPURU (AMAZONAS, BRASIL)

Abstract

Based on hydrological cycles, an investigation has been developed on the chemical composition of groundwater in Itacoatiara, and Manacapuru that involves the largest aquifer in the world (Alter do Chão aquifer now called the Large Aquifer System Amazon). For this study, groundwater samples were collected from wells in four periods during hydrological cycles in 2012 (June, September, and December) and 2013 (April). Well depths varied between 100 and 150 m for the samples. For each groundwater sample, the Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , HCO_3^- , NO_2^- , NO_3^- , and SO_4^{2-} ion concentrations as well as pH and electrical conductivity values were analyzed. The concentrations of ions change over time. However, the effect of rain contribution on the chemical species has not been clarified. PCA analysis shows a correlation between nitrate and chloride, which suggests human influence in some wells. Findings showed that some wells exhibited a high concentration of $\text{NO}_3\text{-N}$, suggesting necessary maintenance and cleaning of such wells.

Keywords: Alter do Chão, LASA, Nitrate, NICB, PCA

Resumo

Baseado em um ciclo hidrológico, foi desenvolvida uma investigação sobre a composição química das águas subterrâneas em Itacoatiara e Manacapuru que envolve o maior aquífero do mundo (Aquífero Alter do Chão- agora chamado de Sistema Aquífero Grande Amazônia). Para este estudo, amostras de água subterrânea foram coletadas a partir de poços em quatro períodos sazonais em 2012 (junho, setembro e dezembro) e 2013 (abril). As profundidades dos poços variaram entre 100 e 150 m. Para cada amostra de água subterrânea, foram determinados os íons Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , HCO_3^- , NO_2^- , NO_3^- e SO_4^{2-} , bem como os valores de pH e condutividade elétrica. As concentrações de íons mudaram ao longo do tempo. No entanto, o efeito de contribuição de chuva sobre as espécies químicas não foi clarificado. A análise PCA mostra uma correlação entre o nitrato e cloreto, o que sugere a influência humana em alguns poços. Os resultados mostraram que alguns poços exibiram uma elevada concentração de $\text{NO}_3\text{-N}$, o que sugere necessária manutenção, limpeza e cuidados com tais poços.

Palavras-chave: Alter do Chão, SAGA, NBCI, PCA

3.1 Introdução

A urbanização Rápida, especialmente em Países Emergentes como o Brasil, China e Índia, tem afetado a qualidade e a disponibilidade de água no planeta. A incidência de doenças por veiculação hídrica só cresce no mundo, sobretudo, nos países mais pobres. (Casey et al., 2006). A exploração excessiva dos mananciais e o descarte inadequado de resíduos, especialmente em áreas urbanas, são responsáveis por vários problemas nas águas subterrâneas. De acordo com a Organização Mundial de Saúde (Who, 2009), cerca de 80% de todas as doenças de veiculação hídrica tem uma relação com contaminação das águas subterrâneas. A diarreia, por exemplo, ocorre em todo o Mundo e é responsável por 4% de todas as internações no globo.

A contaminação por nitratos de água é um problema ambiental em todo o mundo devido aos efeitos das atividades humanas intensivas. O nitrato pode atingir tanto águas superficiais como as subterrâneas, como resultado de atividades agrícolas (incluindo o uso excessivo de fertilizantes inorgânicos nitrogenados e estrume), tratamento de águas residuais e da oxidação do material de resíduos nitrogenados em excrementos humanos e animais, incluindo tanques sépticos (Who, 2016). Infelizmente, o nitrato é o contaminante químico mais onipresentes em aquíferos do mundo e os níveis de contaminação só aumentam (Spalding, 1993). A ingestão de altas concentrações de nitrato na água causa metemoglobinemia, uma doença na qual a capacidade do sangue de transportar oxigênio diminui (Super et al., 1981). Na maioria dos países, os níveis de nitrato na água de consumo excede 10 mg L^{-1} . Nos países europeus, por exemplo, a percentagem da população exposta a níveis de nitrato acima de 50 mg L^{-1} na água de beber é de 0,5 a 10%, correspondendo a cerca de 10 milhões de pessoas. (Spalding, 1993; Wakida e Lerner, 2005). O nível de nitrato nos aquíferos brasileiros aumentou em todas as regiões (Zoby e Oliveira, 2005). Além disso, o nitrato nas águas subterrâneas continua a ser um tema de pesquisa instigante já há duas décadas (Niu et al., 2014). Na Amazônia, a perspectiva de exploração de água subterrânea aumentou significativamente no aquífero Alter do Chão, agora chamado de Sistema Aquífero Grande Amazonia - SAGA considerado pela UNESCO como o maior aquífero do mundo (Aguiar e Mourão, 2012). Em Manaus, que é a cidade mais populosa da Amazônia brasileira, existem cerca de 15.000 poços com profundidades que variam de 10 a 240 m, o que representa 25% do total para abastecimento público (Rocha e Horbe, 2006). De acordo com a pesquisa do Serviço Geológico do Brasil (CPRM), há um

elevado risco de contaminação a partir de vários poços que foram perfurados ilegalmente. O processo indiscriminado de perfuração resultou no abandono de vários poços (Aguiar e Mourão, 2012; Rocha e Horbe, 2006; Souza et al., 2013). Rocha e Horbe (2006) observaram em Manaus níveis de nitrato superiores a $10,0 \text{ mg L}^{-1}$ para poços com uma profundidade de 80 m, o que poderia estar relacionado com a exploração inadequada da água ou aterros sanitários próximos a esses poços.

O Sistema Aquífero Alter do Chão é caracterizado como sendo livre e confinado, representado por intercalações de arenitos, argilitos, siltitos e, subordinadamente, conglomerados (Souza et al., 2013). O aquífero possui elevada produtividade, com valores de transmissividades entre $1,5 \times 10^{-3}$ e $9,1 \times 10^{-3} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ e porosidade e espessura média de rocha de 20% e 160 m, respectivamente. A reserva de abastecimento de água do SAGA é maior do que 148 km^3 (Aguiar e Mourão, 2012; Silva e Bonotto, 2014), variando de acordo com o ciclo hidrológico. Na Formação Solimões, a reserva é 25.950 km^3 e na Alter do Chão esse valor chega a 37.900 km^3 . A entrada de água no SAGA obedece à seguinte ordem: i) 87% é o resultado da infiltração pluviométricas ii) 2,4% é contribuição de rios e iii) 3,5% de carga constante. Rios e córregos da região recebem 78,0% da água que aflora no SAGA. O Sistema de abastecimento público usa cerca de 19% das águas do SAGA e estima-se que esse aquífero tenha uma reserva de fornecimento de água em torno de $86,55 \text{ km}^3$ (Aguiar e Mourão, 2012; Souza et al., 2013).

Apesar da quantidade de precipitação na região Amazônica, o efeito do ciclo hidrológico nas propriedades físicas e químicas das águas no SAGA é baixo (Barata e Caputo, 2007). As águas do SAGA na Formação Alter do Chão se caracterizam por valores de pH entre 4,1 e 5,4, condutividade elétrica variando de 15,1 a $82,9 \text{ cm uS}^{-1}$, sendo essas águas classificadas como cloretadas sódicas ou potássicas, já com algumas evidências de contaminação antrópica (Cunha et al., 1984). Contudo, na Formação Solimões (ou sistema Içá-Solimões) as propriedades físicas e químicas da água são pH entre de 5,0 a 6,0, condutividade elétrica entre 12,0 e $100 \text{ } \mu\text{S cm}^{-1}$, com classificação bicarbonatada sodica com concentrações de Na^+ e HCO_3^- sendo inferiores a 7 e 30 mg L^{-1} , respectivamente (Reis et al., 2006).

O objetivo deste trabalho foi avaliar a qualidade das águas subterrâneas nas cidades de Itacoatiara e Manacapuru, bem como contribuir para a melhoria do conhecimento dos efeitos da indiscriminada perfuração de poços no Estado do Amazonas.

3.2 Material e Métodos

O SAGA está situado entre as bacias sedimentares do Marajó e Acre, recebe influências das seguintes formações: Nova Olinda, Itaituba, Monte Alegre, Curiri, Barreirinha, Irerê, Maecuru, Alter do Chão, Solimões e Içá (Souza et al., 2013). Em Itacoatiara e Manacapuru, a composição química da água da SAGA recebe influência das Formações Alter do Chão e Içá-Solimões. A Formação Alter do Chão (Figura 3.1-A) abrange uma área de 312.574 km² e se espalha sobre a Amazônia ocidental (Figura 3.1-B).

A Alter do Chão é composta de rochas do Cretáceo com formas orientadas WE e um cinto sobreposto de rochas paleozóicas da Bacia Amazônica e uma variedade de rochas pré-cambrianas ígneas e metamórficas das Guianas e os escudos do Brasil Central (Figura 3.1-B). A Formação Solimões abrange uma área de 948.600 km². Uma área de 576.300 km² está subjacente à formação Içá. A área restante (~ 372000 km²) aflora ao longo do sedimento Formação Içá (Figura 3.1-A). A Formação Solimões tem rochas cristalinas do período Proterozóico divididas em duas sub-bacias, Jandiatuba e Juruá (Souza et al., 2013).

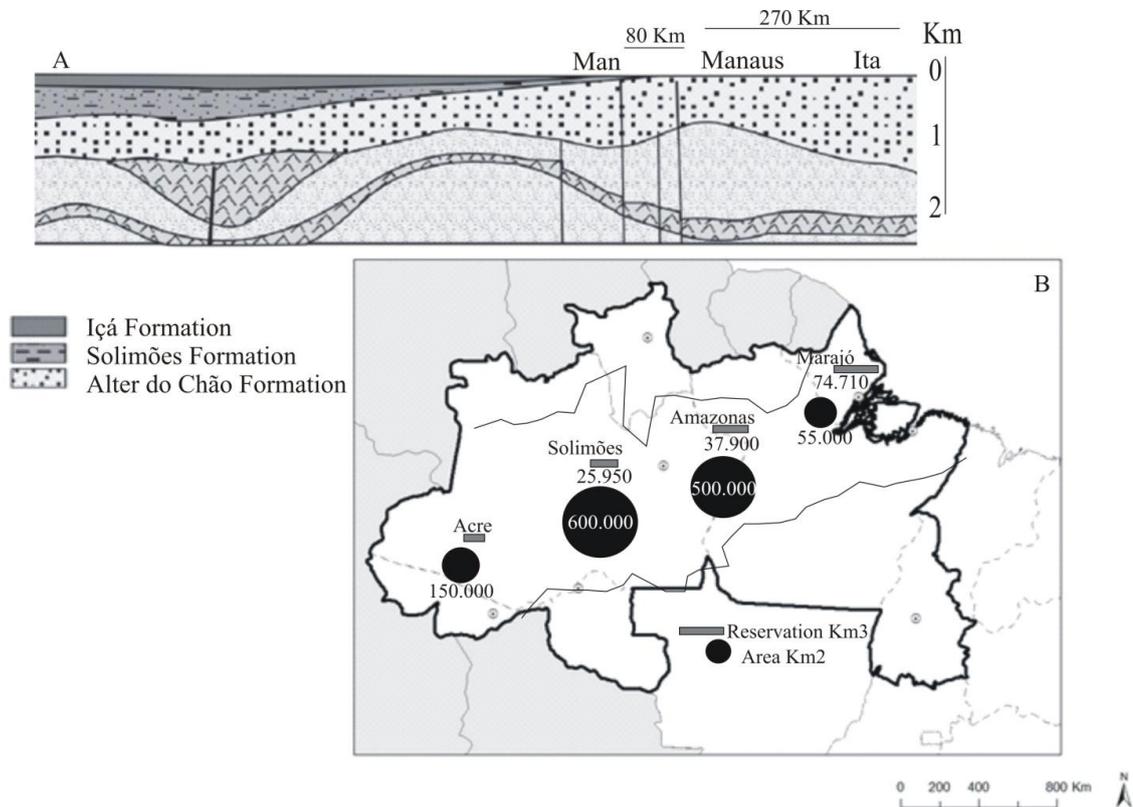


Figura 3.1: Esquema geológico (A) com área e volume do SAGA (B).

3.2.1 Procedimentos Experimentais

Foram escolhidos de maneira aleatória doze poços, seis em Itacoatiara (ITA) e seis em Manacapuru (MAN), em função da população da Região Metropolitana de Manaus. Todos os poços são de domínio público (Figura 3.2). A litologia dos poços obedeceu a seguinte sequência: argelito / arenito / argelito, material orgânico no solo, areia grossa, areia argilosa e laterita (Aguiar e Mourão, 2012). Segundo levantamento recente, Manacapuru tem 501 poços, e Itacoatiara tem 221 poços registrados (Aguiar e Mourão, 2012). Ambas as cidades têm 30 poços registrados na área urbana de abastecimento público com 94.175 habitantes em Manacapuru e 97.122 habitantes em Itacoatiara. Para amostras coletadas, as profundidades variaram entre 100 e 150 m. Uma porção de 0,02 g do biocida timol foi adicionado a cada amostra de água subterrânea coletada para a conservação e depois preservada a 4 ° C em frascos de polipropileno (Gaillardet et al., 2007). As coletas se deram em junho (período seco), setembro (estação chuvosa) e dezembro (estação chuvosa) de 2012 e abril de 2013 (estação chuvosa), com base no ciclo hidrológico regional.

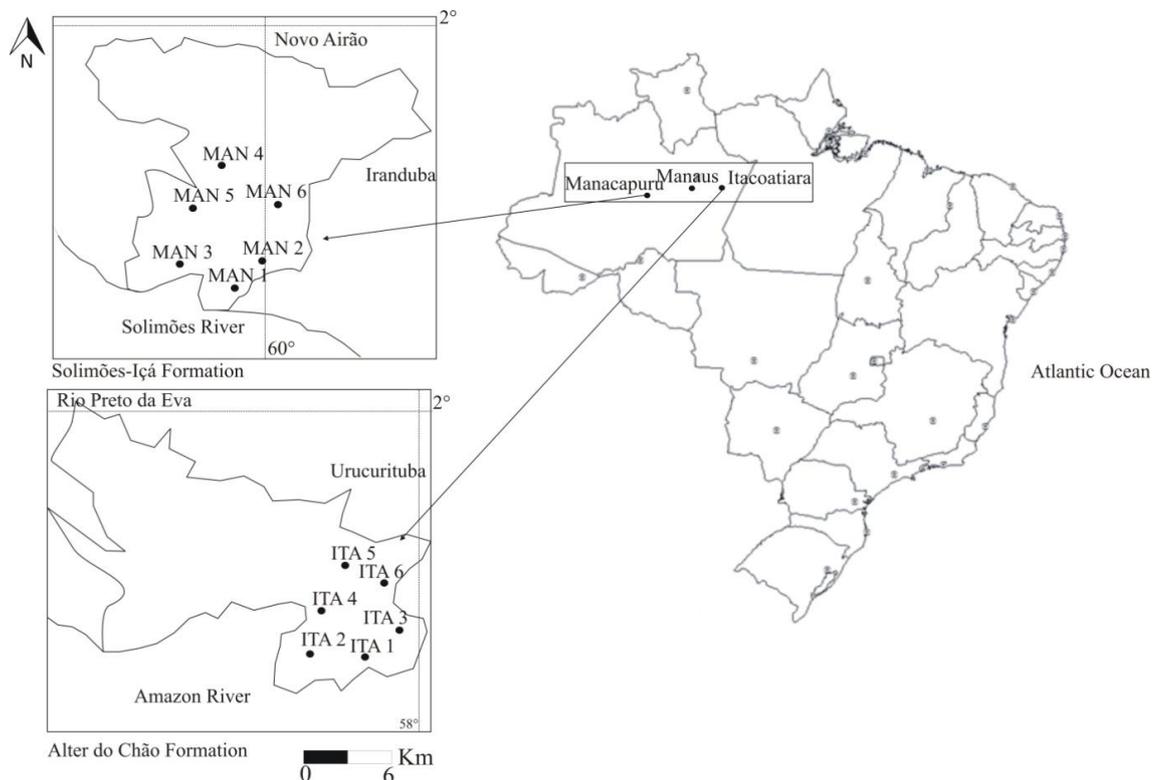


Figura 3.2: Mapa de localização dos poços amostrados em Itacoatiara em Manacapuru, Amazonas (Brasil).

3.2.2 Análises físico-químicas

Nesse estudo foram analisadas as seguintes espécies químicas: Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-} e PO_4^{3-} , utilizando cromatografia iônica e a alcalinidade foi determinada pelo método titrimétrico com H_2SO_4 0,02 N como titulante para todas as amostras de água subterrânea. O cromatógrafo de íons é do modelo Dionex SCI-900 com limite de detecção de $0,0001 \text{ mg L}^{-1}$. Para cada análise, foi utilizada uma amostra de referência e os frascos foram postos de molho em ácido nítrico 10% e depois lavados com água ultrapura. As amostras continham timol como preservante e foram analisadas no Laboratório de Geoquímica da Universidade Federal do Amazonas.

As análises físicas consistiram em medições de pH e condutividade elétrica com valores tomados no campo. As medições de pH foram feitas com um pHmetro modelo Metrohm calibrado com soluções tampão de pH 7,0 e 4,0. A condutividade elétrica foi determinada com condutivímetro digital e a solução de KCl (0,1 N) foi utilizada para a aferição do aparelho (condutividade padrão $12,9 \text{ mS cm}^{-1}$).

3.2.3 Estatística Aplicada

A análise estatística consistiu de dois métodos não supervisionados (análise de conglomerados, HCA, e Análise de Componentes, PCA). O software R estatística (versão 2.15) realizou todas as análises e as variáveis foram padronizadas para transformar dados em escores-Z ($(x - x_m) / \sigma$, onde x_m representa a média). O método Ward e o quadrado distância euclidiana foram as opções utilizadas para gerar dendrogramas em PCA.

3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 3.1 mostra a média das concentrações de íons nos quatro períodos sazonais. Os valores de desvio padrão elevados nas composições químicas das águas subterrâneas de Itacoatiara e Manacapuru sugerem grande influência sazonal. A concentração de fosfato foi inferior ao limite de detecção em todos os períodos. Contudo, o teste F ($p = 0,95$) mostra que a hipótese de igualdade de variâncias é verdadeiro para 4 pontos de amostragem, bem como para a comparação das águas subterrâneas de Itacoatiara e Manacapuru, com a exceção para o íon NO_3^- ($p = 0,03$), NH_4^+ ($p = 0,03$) e SO_4^{2-} ($p = 3,0 \times 10^{-4}$).

Tabela 3.1: Composição química da água subterrânea (média \pm desvio padrão em mg L⁻¹) e valores da Normalização do Balanço das Cargas Inorgânicas – NBCI – nas duas cidades estudadas

Variável	Itacoatiara					
	1	2	3	4	5	6
Na ⁺	4.00 \pm 2.58	6.56 \pm 3.67	5.11 \pm 1.76	11.3 \pm 5.78	22.6 \pm 10.36	6.08 \pm 6.87
K ⁺	6.44 \pm 2.98	4.2 \pm 0.46	4.78 \pm 1.46	3.85 \pm 3.31	3.39 \pm 0.89	1.05 \pm 0.70
NH ₄ ⁺	12.1 \pm 9.25	12.9 \pm 8.94	10.4 \pm 7.58	9.40 \pm 7.93	8.61 \pm 7.47	2.93 \pm 4.43
Mg ²⁺	2.54 \pm 2.42	2.18 \pm 0.97	2.23 \pm 0.60	1.73 \pm 2.34	1.2 \pm 1.36	0.46 \pm 0.66
Ca ²⁺	5.69 \pm 4.26	4.02 \pm 1.64	3.92 \pm 1.55	2.06 \pm 1.67	1.28 \pm 0.93	0.48 \pm 0.33
Cl ⁻	2.95 \pm 3.94	4.12 \pm 2.84	1.28 \pm 0.93	9.44 \pm 5.25	19.8 \pm 6.49	4.82 \pm 2.45
HCO ₃ ⁻	23.6 \pm 1.19	23.5 \pm 0.70	23.6 \pm 0.73	17.10 \pm 0.89	12.7 \pm 8.76	17.3 \pm 0.75
NO ₃ ⁻	0.17 \pm 0.32	2.29 \pm 0.76	1.93 \pm 2.24	17.2 \pm 11.82	25.4 \pm 9.75	3.42 \pm 0.99
NO ₂ ⁻	3.60 \pm 6.03	3.03 \pm 4.04	4.7 \pm 5.81	0.05 \pm 0.09	2.6 \pm 3.05	0.07 \pm 0.13
SO ₄ ²⁻	5.22 \pm 4.59	1.49 \pm 1.08	1.32 \pm 1.10	2.41 \pm 1.90	4.04 \pm 3.71	0.24 \pm 0.27
NICB	0.25 \pm 0.35	0.20 \pm 0.17	0.24 \pm 0.11	-0.03 \pm 0.12	-0.02 \pm 0.47	-0.12 \pm 0.29
Variável	Manacapuru					
	1	2	3	4	5	6
Na ⁺	14.0 \pm 8.2	23.1 \pm 6.8	1.83 \pm 0.35	3.02 \pm 0.68	14.1 \pm 3.27	2.69 \pm 1.48
K ⁺	7.54 \pm 3.54	5.96 \pm 1.50	9.34 \pm 3.02	10.2 \pm 4.90	4.10 \pm 1.04	5.95 \pm 4.94
NH ₄ ⁺	2.51 \pm 3.16	1.51 \pm 1.23	0.91 \pm 0.88	3.58 \pm 4.20	0.58 \pm 1.15	0.52 \pm 0.77
Mg ²⁺	1.80 \pm 0.09	1.44 \pm 0.45	2.69 \pm 0.23	5.87 \pm 3.26	1.10 \pm 0.73	3.76 \pm 3.85
Ca ²⁺	5.26 \pm 3.00	5.44 \pm 0.85	5.25 \pm 0.62	14.5 \pm 8.92	3.87 \pm 1.33	8.49 \pm 8.66
Cl ⁻	14.8 \pm 10.0	25.6 \pm 10.4	0.81 \pm 0.87	1.23 \pm 0.70	16.4 \pm 0.72	2.02 \pm 0.72
HCO ₃ ⁻	20.3 \pm 2.81	0.01 \pm 0.00	23.1 \pm 0.56	25.5 \pm 0.40	4.23 \pm 8.44	25.9 \pm 0.31
NO ₃ ⁻	34.2 \pm 20.9	77.4 \pm 1.61	0.77 \pm 0.14	1.86 \pm 1.19	35.1 \pm 4.06	1.98 \pm 1.23
NO ₂ ⁻	0.30 \pm 0.34	0.30 \pm 0.35	0.24 \pm 0.27	2.15 \pm 3.77	1.91 \pm 3.11	1.60 \pm 2.48
SO ₄ ²⁻	0.18 \pm 0.10	3.01 \pm 1.23	0.11 \pm 0.07	20.9 \pm 4.94	4.24 \pm 2.62	36.5 \pm 4.30
NICB	-0.09 \pm 0.35	-0.4 \pm 0.58	0.38 \pm 0.08	0.68 \pm 0.80	-0.18 \pm 0.20	-0.26 \pm 0.87

A diferença entre o total de cátions e ânions, foi calculado pelo equilíbrio das cargas inorgânicas normalizadas (NBCI), definido como $\Sigma Z^+ - \Sigma Z^- / \Sigma Z^-$ (Gaillardet et al., 1997) e representa a diferença entre as cargas positivas e negativas na solução. Houve comportamento distinto nas duas cidades. O desequilíbrio de cargas provocados pelas cargas negativas apontam influência antrópica ou contaminação natural em alguns poços. O íon nitrato é o principal responsável por esse desbalanço (Souza et al., 2013). Estas conclusões já sugerem a existência de problemas pontuais com o SAGA causados pela introdução de nitrato na água subterrânea em Itacoatiara e Manacapuru. Comumente, as fontes de nitrogênio em aquíferos urbanos são uma mistura de fontes pontuais (por exemplo, aterros e obras de gaseificação de carvão), e fontes multiponto

(depósitos atmosféricos, construção de casas e áreas de lazer). Por conta do número de fontes de nitrogênio em uma área urbana, não é surpreendente encontrar elevada concentração de nitrogênio nos aquíferos (Wakida e Lerner, 2005). No entanto, a principal fonte de Itacoatiara e Manacapuru é o sistema séptico que normalmente recebe resíduos domésticos. Infelizmente, o alto nível de nitrato na água subterrânea também afetou o aquífero Guarani, um outro sistema importante de águas subterrâneas do Brasil. A Tabela 3.2 apresenta vários níveis de nitrato acima de 10 mg L⁻¹ observados nas águas do aquífero Guarani. O alto nível de nitrato no Guarani tem várias causas, tais como o uso indiscriminado de fertilizantes (Kim et al., 2015), águas urbanas residuais presentes (Mirlean et al., 2005), poços ilegalmente perfurados (Souza e Demétrio, 2011), tanques sépticos e fossas negras e infiltração de água contaminada dos rios (Biguelini e Gummy, 2012). Portanto, as razões responsáveis pelo elevado nível de nitratos em águas subterrâneas de Itacoatiara e Manacapuru podem ser semelhantes as do aquífero Guarani.

Tabela 3.2: Estudos realizados por outros autores no Aquífero Guarani

Autores	País	Estado	Nível de nitrato	Ano
Gastmans e Kiang	Brazil	Mato Grosso do Sul	32.4	2005
Alaburda e Nishihara	Brazil	São Paulo	46.0	2008
Lourencetti et al.	Brazil	São Paulo	15.0	2015
Montanheiro et al.	Brazil	São Paulo	67.9	2014
Fernandes et al.	Brazil	Rio de Janeiro	145.0	2013
Freitas et al.	Brazil	Rio de Janeiro	43.4	2001
Biguelini e Gummy	Brazil	Paraná	30.8	2012
Zerwes et al.	Brazil	Paraná	41.6	2015
Mirlean et al.	Brazil	Rio Grande do Sul	72.2	2005
Perdomo et al.	Uruguai	San Pedro	93.0	2001
Costa et al.	Argentina	Buenos Aires	32.5	2002
Martinez et al.	Argentina	Buenos Aires	72.9	2014

Foram feitos dois cálculos de NBCI, o primeiro incluindo o conteúdo de NO₃⁻ e o segunda não (Figura 3.3). Os resultados variaram de acordo com o teor de nitrato. O ITA-6 e MAN-6 apresentaram valores NBCI negativos calculados com a adição de nitrato, enquanto apenas MAN-2 apresentou um valor negativo de NBCI calculado sem nitrato. Este desequilíbrio de cargas, mostrado na maioria das águas subterrâneas, aponta para elevado teor de matéria orgânica degradada pela atividade biológica de microorganismos sob condições quentes e úmidas. Gaillardet et. al (1997) afirma que

em uma região tropical, como a região do Amazonas, onde intemperismo é mais elevado, o teor de nitrato contribui para contrabalançar os valores NBCI. Apesar da observação, os valores médios de NBCI mostrou um erro <5,0%, significando a ausência de alterações causadas por ação antrópica (Kim et al., 2015).

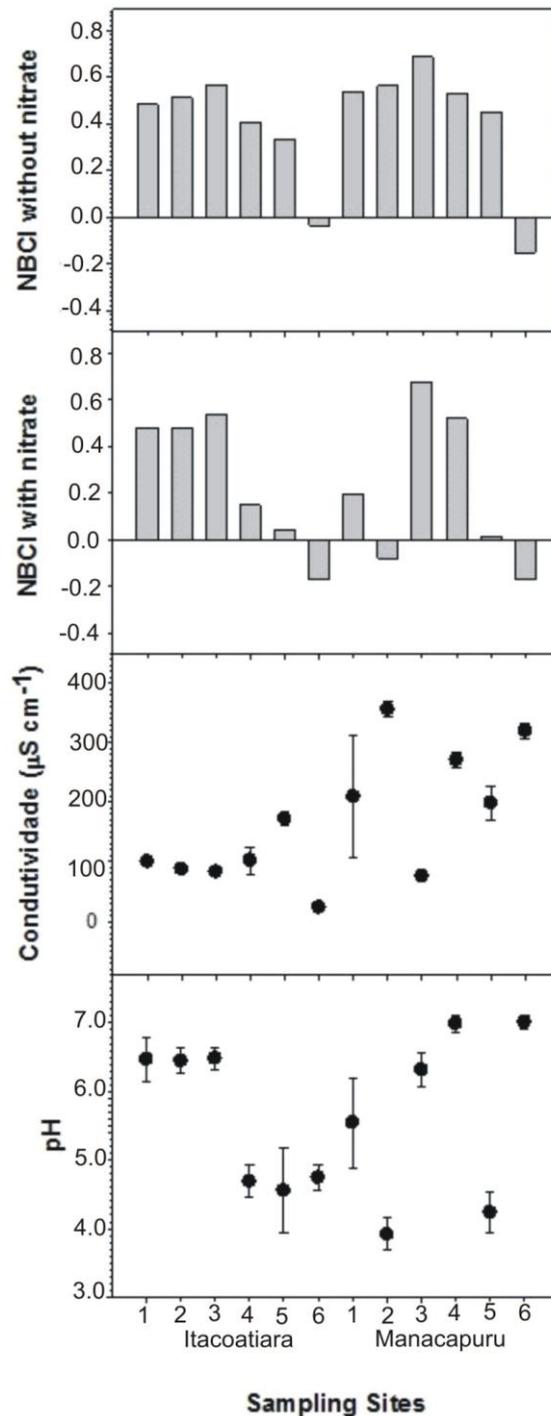


Figura 3:3 Resultados de pH, Condutividade elétrica e NBCI nos poços amostrados em Itacoatiara e Manacapuru.

A carga negativa pode indicar problemas esporádicos de contaminação em alguns poços, talvez em função de uma limpeza inadequada dos poços com substâncias nitrogenadas (Souza e Demétrio, 2011). Os resultados mostraram uma relação importante entre a acidez, ponto de amostragem e período de amostragem. As formações geológicas e as condições de intemperismo explicam em muito essas variações, inclusive a elevada acidez (Figura 3.3). Os valores de pH mais baixos foram encontrados nas amostras de setembro (3,84) e a maior em junho (7,12). Independentemente da formação geológica, foi possível observar duas classes de águas subterrâneas: i) a primeira formada por águas subterrâneas com valores de pH <4,00 e ii) o segundo com valores de pH > 6,50. Além disso, os valores de condutividade elétrica para Itacoatiara e Manacapuru variaram de 18,4 a 319 $\mu\text{S cm}^{-1}$. As condições de alta pluviosidade que é típica da região amazônica explicam as flutuações observadas. As diferenças geológicas entre as duas cidades podem explicar as diferenças químicas, especialmente os altos níveis de sulfato em Manacapuru (Aguiar e Mourão, 2012).

Foram usados dados de precipitação da Amazônia central para mostrar a influência da chuva sobre a composição química das águas subterrâneas de Itacoatiara e Manacapuru nos poços analisados. O ciclo hidrológico influencia a composição química das águas subterrâneas. A concentração química variou conforme as mudanças sazonais: i) decresceu durante a estação chuvosa, devido à diluição de íons e ii) o aumentou durante a estação seca quando os poços têm menor nível de águas nível. No entanto, as espécies químicas provenientes da água da chuva (Rossetti et al., 2012) não exercem contribuição considerável nas águas subterrâneas (Figura 3.4-A). Essa contribuição só pode ser vista de forma mínima no ITA 1 e MAN 2.

O sódio prevalece na época das chuvas, tanto em Itacoatiara como em Manacapuru. Há uma influência mínima do regime hidrológico sobre o potássio. Por outro lado, existe uma grande influência sobre cálcio e magnésio, predominantemente durante a estação seca nas duas cidades. O íon amônio prevalece em Manacapuru durante a estação chuvosa e em Itacoatiara durante o período de transição para a estação seca. Entre os ânions, o cloreto não pode ser apontado como um indicador climático, enquanto bicarbonato foi mais concentrado em períodos de baixa pluviosidade. Semelhanças foram observadas entre nitrito e nitrato ao longo de todo o ano. Todos os íons analisados estão dentro dos limites estabelecidos pela legislação vigente (Portaria 2914/2011), exceto o nitrato (Figura 3.4 - B).

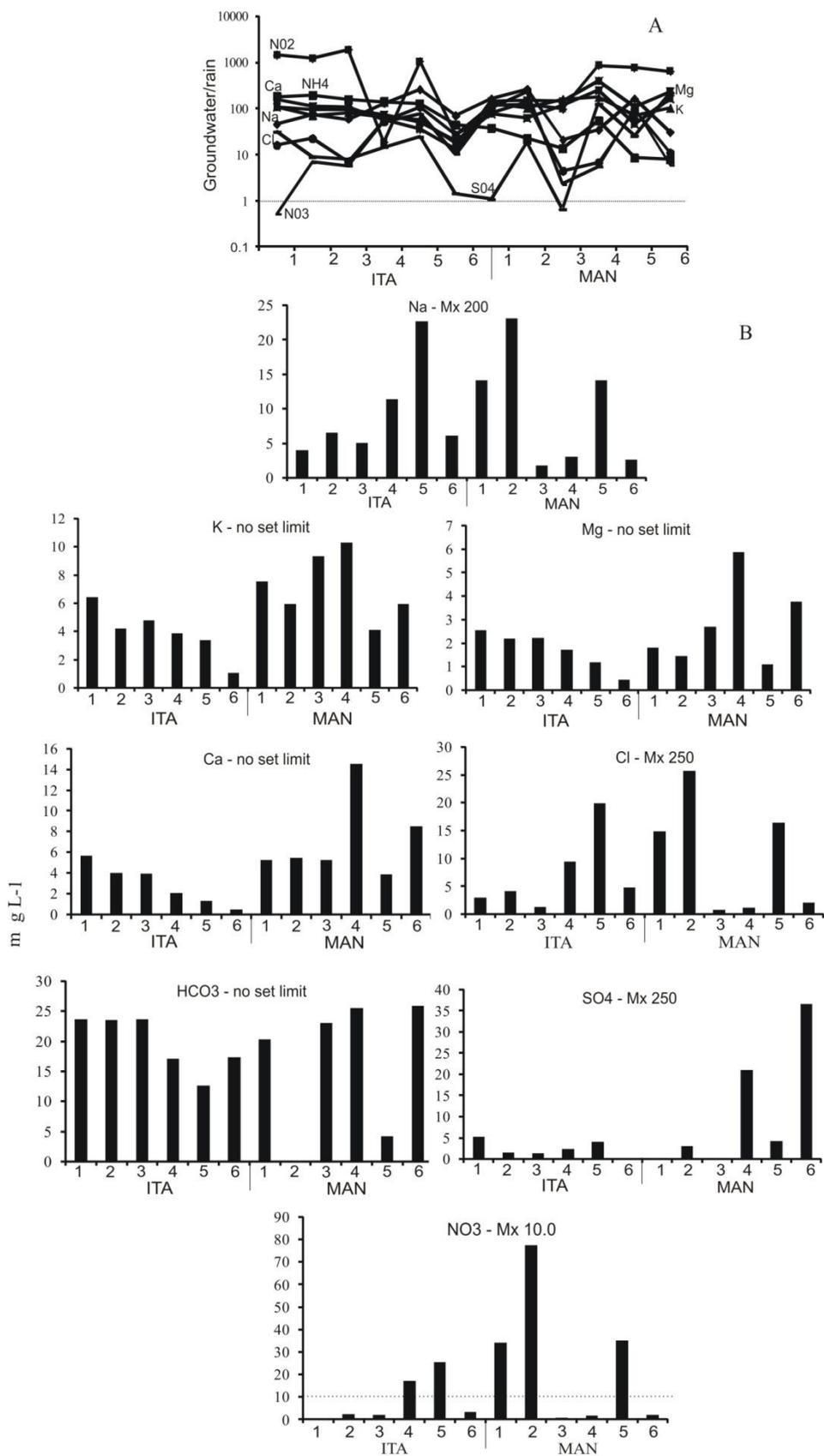


Figura 3.4: Influência temporal da chuva sobre as águas subterrâneas (A) (mg L^{-1}) e (B) as variações anuais, em média, com os limites da Portaria 2.914 / 2011 do Ministério da Saúde.

Cinco dos doze poços analisados apresentaram valores anômalos de nitrato. Como os valores NBCI foram todos abaixo de 1,0, isso sugere efeitos mínimos de ação antrópica. As componentes principais (PC) neste estudo são compostas da avaliação entre as cargas e composição química das águas subterrâneas, bem como o período de coleta. A Tabela 3.3 mostra o resumo estatístico para a composição química das águas subterrâneas. Os critérios utilizados para a escolha do número de PCs são: (i) a retenção de componentes principais devem descrever 90% da variância total, (ii) a exclusão de componentes principais, cujos valores próprios são menores que os valores próprios da média (iii) a plotagem de um gráfico deve ser de valores próprios contra a direção dos componentes. Isso representa uma análise visual para encontrar o maior número de componentes. A variância total para os dois primeiros fatores variou 65,21-78,22% para valores próprios. De acordo com o critério 2 acima, três componentes têm valores próprios maiores do que a média mantida. Assim, o desvio total para os dois primeiros fatores é informativo para as amostras de cluster no espaço bidimensional.

Tabela 3.3: Análise da Componente Principal para a composição química das águas subterrâneas de Itacoatiara e Manacapuru.

Eigenvalue	Abril		
	F 1	F2	F3
Eigenvalue	5.58	3.66	1.18
Variability %)	46.58	30.54	9.87
Cumulative (%)	46.58	77.12	86.99
	Junho		
	F1	F2	F3
Eigenvalue	5.02	2.81	1.66
Variability %)	41.83	23.38	13.85
Cumulative (%)	41.83	65.21	79.06
	Setembro		
	F1	F2	F3
Eigenvalue	5.25	2.48	1.61
Variability %)	47.75	22.53	14.63
Cumulative (%)	47.75	70.29	84.92
	Dezembro		
	F1	F2	F3
Eigenvalue	5.72	3.67	1.47
Variability %)	47.66	30.56	12.27
Cumulative (%)	47.66	78.22	90.48

A distância de quão longe a variável está da origem mede o impacto de qualquer variável para toda a análise de PCA. Variáveis que mostraram maiores distâncias têm maior impacto sobre o quadro geral do carregamento da PC das variáveis com

distâncias mais curtas. PC-cargas mostram duas variáveis com distâncias mais curtas: NH_4^+ e NO_2^- (Figura 3.5). Este resultado aponta a correlação entre esses íons, normalmente associada a dejetos domésticos. Isso estaria de acordo devido a ausência de NH_4^+ e NO_2^- na composição químico-mineralógica da região estudada (Cunha et al., 1984). Além disso, a pesquisa mostra que NH_4^+ e NO_2^- são produtos de degradação da matéria orgânica e NO_3^- e NH_4^+ ocorrem geralmente por causa da atividade microbiológica. Contudo, muitos produtos de limpeza de poços têm na sua composição essas espécies químicas.

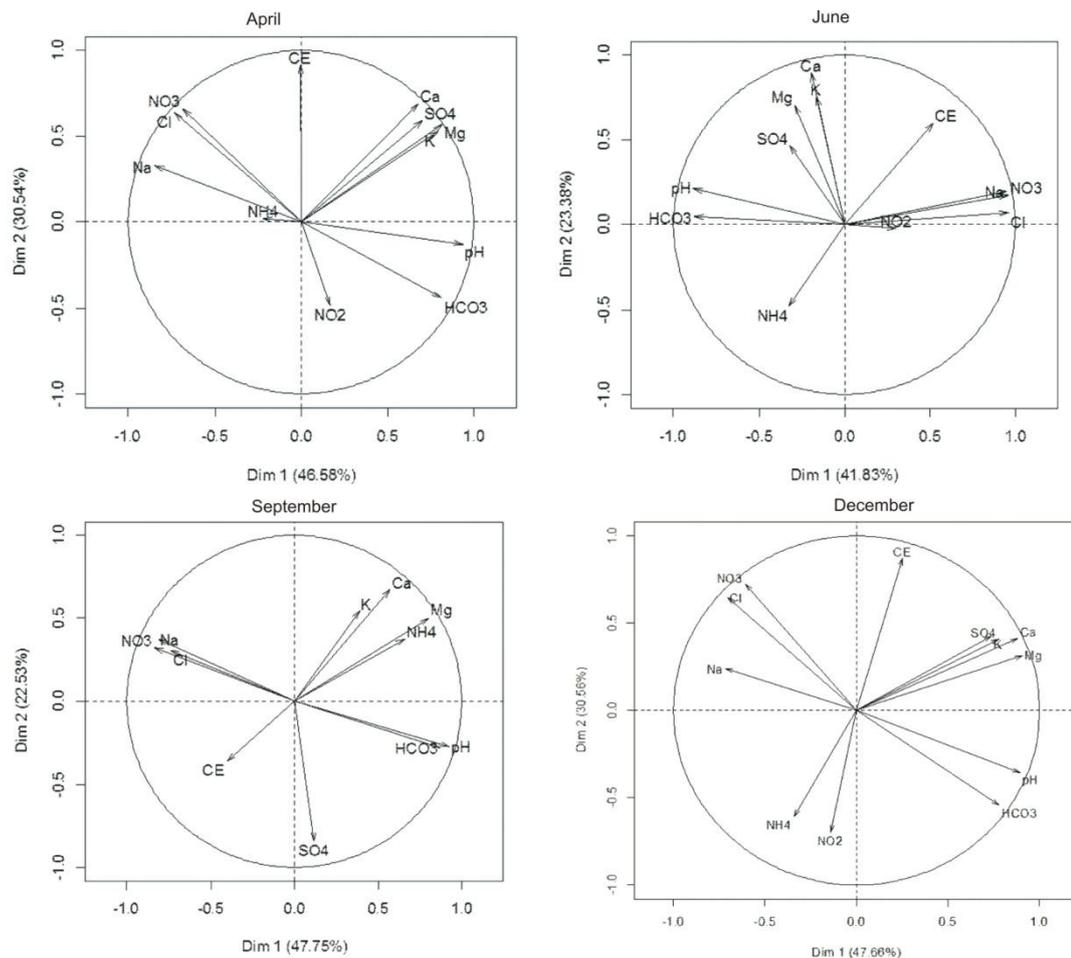


Figura 3.5: Projeção de variáveis e suas correlações no espaço para a composição química das águas subterrâneas de Itacoatiara e Manacapuru.

Dependendo da amostra, o impacto é variável. A condutividade elétrica (CE), K^+ e SO_4^{2-} mostram grande influência no conjunto de dados. É claro que a maioria das variáveis se correlacionam positivamente com um impacto mais forte sobre a composição química das águas subterrâneas de Itacoatiara e Manacapuru. O Ca e Mg se correlacionam positivamente e negativamente em Dim Dim 1 versus 2, significando

uma contribuição-fonte semelhante destes dois metais nas amostras de água. A correlação positiva entre o pH e HCO_3^- sugere influência de carbonatos na acidez das águas.

Os poços apresentaram baixas concentrações de Na^+ e HCO_3^- , com valores geralmente entre 7 e 30 mg L^{-1} e $\text{K}^+ > 5,5 \text{ mg L}^{-1}$. Além disso, a condutividade elétrica mostrou variações de a partir de 12 a 100 $\mu\text{S cm}^{-1}$, assim como os valores de pH de 4,5 a 8,14. As correlações entre NO_3^- , Cl^- e Na^+ e Ca^{2+} , SO_4^{2-} , Mg^{2+} e K^+ , principalmente em abril e dezembro, apontam para uma alteração na composição química das águas subterrâneas em períodos chuvosos. Isto explica a falta de correlação observada para a condutividade elétrica, bem como os valores de pH.

3.4 Conclusões

O trabalho mostra que as concentrações de íons nas água subterrâneas de Itacoatiara e Manacapuru são influenciadas pelo regime hidrológico e de forma inversa. Os resultados sugerem que os carbonatos controlam a acidez das águas nos períodos chuvosos. Os dados mostraram que o NBCI tem desequilíbrio de cargas devido às altas concentrações de nitato. Os elevados valores de nitrato devem ser em função de limpeza indevida, já que o problema só é verificado em alguns poços. A análise de PCA confirmou que a espécie química discordante nas águas estudadas é o nitrato. A associação entre amônio e nitrato sugere ação humana em alguns dos poços estudados. A contaminação de nitrato observada nos poços de Itacoatiara Manacapuru também pode ser resultado da perfuração inadequada, proximidade com fossas sépticas ou lavagem dos poços com produtos nitrogenados. O ciclo hidrológico exerce uma função inversa nas duas cidades. Assim, fatores de diluição e concentração também acontecem em ordem inversa. As duas cidades têm altos índices de doenças transmitidas pela água, o que pode ser associado com a qualidade dos poços. Sugere-se um estudo microbiológico nestas águas para investigar o nível de contaminação biológica nestes poços, a intensificação da vigilância na perfuração e manutenção dos poços e uma melhor gestão desse aquífero, que é o maior do planeta. Um outro grande problema nos aquíferos é o referente à contaminação por metais pesados. Um estudo sobre a dinâmica desses elementos no SAGA é de grande relevância, haja vista o grande volume desse aquífero e sua representatividade internacional.

REFERÊNCIAS

- Aguiar, C. J. B.; Mourão, M. A. A.; *Relatório diagnóstico aquífero Alter do Chão no Estado do Amazonas. Bacia sedimentar do Amazonas, CPRM*, 2012, v. 6.
- Alaburda, J.; Nishihara L.; *Rev. Saúde Públ.*, **1998**, 32, 531.
- Barata, C. F.; Caputo, M. V.; *Geologia do petróleo da Bacia do Solimões: “O Estado da Arte”*, Anais 4º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás (Campinas, 2007), p 1.1.0147 – 1.
- Biguelini, C. P.; Gumy, M. P.; *Environ. Health*, **2012**, 14, 153.
- Casey, J. F.; Kahn, J. R.; Rivas, A.; *Ecol. Econ.* **2006**, 58, 365.
- Costa, J. L.; Massone, H.; Martínez, D.; Suero, E. E.; Vidal, C. M.; Bedmar, F.; *Agric. Water Manage.*, **2002**, 57, 33.
- Cunha, P. R. C.; Gonzaga, F. G.; Coutinho, L. F. C.; Feijó, F. J.; Bacia do Amazonas (Boletim de Geociências, Petrobras, 1984) p. 47.
- Da Silva, M. L.; Bonotto, D. M.; *Appl. Radiat. Isot.* **2014**, 97C, 24.
- Fernandes, P. A. M.; Alves, M. G.; Dias Filho, J. L. E.; Silva Júnior, G. C.; *Persp. Ci. Exatas Eng.*, **2013**, 3, 25.
- Freitas, M. B.; Brilhante, O. M.; Almeida, L. M.; *Cad. Saúde Pública*, **2001**, 17, 651.
- Gaillardet, J.; Dupré, B.; Allègre, C. J.; Negrel, P.; *Chem. Geol.*, **1997**, 142, 141.
- Gastmans, D.; Kiang, C. H.; *Águas Subter.*, **2005**, 19, 35.
- Kim, K. H.; Yun, S. T.; Yun, H. K.; Kim, J. W.; *Journal of Geochemical Exploration*, **2015**, 148, 196.
- Lourencetti, J.; Prates, M. M.; Burkert, D.; *Nucleus*, **2015**, 12, 141.
- Martínez, D.; Moschione, E.; Bocanegra, E.; Galli, M, G.; Aravena, R.; *Environ. Earth Sci.*, **2014**, 72,1877.
- Mirlean, N.; Machado, M. I.; Osinaldi, G. M.; Demoliner, A.; Baisch, P.; *Quim. Nova*, **2005**, 28, 788.
- Montanheiro, F.; Chang, H. K.; Gastmans, D.; *Rev.Inst. Geol.*, **2014**, 35, 3.
- Niu, B.; Loáiciga, H. A.; Wang, Z.; Zhan, F. B.; Hong, S.; *J. Hydrol.* **2014**, 519, 966.
- Perdomo, C. H.; Casanova, O. N.; Ciganda, V. S.; *Agrociencia*, **2001**, 5, 10.
- http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/nitratenitrite2ndadd.pdf
accessed in May 2016.
- Reis, N.; Almeida, M.; Riker, S.; Ferreira, A.; *Geologia e Recursos minerais do Estado do Amazonas, CPRM*, 2006, p 153.

- Rocha, L. C. R.; Horbe, M. A. C.; *Acta Amazônica*, **2006**, 36, 307
- Rossetti, D. F.; Bertani, T. C.; Zani, H.; Cremon, E. H.; Hayakawa, E. H.;
Geomorphology **2012**, 74, 177.
- Spalding, R. F.; Exner, M. E.; *J. Environ. Qual.* **1993**, 22, 392.
- Souza, E. L.; Galvão, P. H. F.; Pinheiro, C. S. S.; Baessa, M. P. M.; Demétrio, J. G. A.;
Brito, W. R. R.; *Rev. do Inst. Geociencias - USP* **2013**, 13, 107.
- Souza, E. L.; Demétrio, J. G. A.; *Caracterização Hidrogeológica da Base Operacional
Geólogo Pedro de Moura (BOGPM)* (Relatório interno, UFPA/Petrobras, Manaus,
2011).
- Super, M.; Heese, H.; MacKenzie, D.; *Water Res.* **1981**, 15, 1265.
- T. Pauliquevis; L. L.; Lara, M. L.; Antunes; Artaxo, P.; *Atmos. Chem. Phys.*, **2012**, 12,
4987.
- US Environmental Protection Agency (U.S. EPA); Method 822-S-12-001: *2012
Edition of the Drinking Water Standards and Health Advisories*; Washington, 2012.
- Wakida, F. T.; Lerner, D. N.; *Water Res.* **2005**, 39, 3.
- World Health Organization (WHO): *Global Health Risks - Mortality and burden of
disease attributable to selected major risks*, Geneva. 2009.
- Zerwes, C. M.; Secchi, M. I.; Calderan, T. B.; Bortoli, J.; Tonetto, J. F.; Toldi, M.;
Oliveira, E. C.; Santana, E. R. R.; *Ci. Nat.*, **2015**, 37, 651.
- Zoby, J. L. G.; Oliveira, F. R.; *Panorama da qualidade das águas subterrâneas no
Brasil*, ANA, 2005, p 80.

CAPÍTULO 4

AVALIAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DOS METAIS-TRAÇO NO AQUÍFERO ALTER DO CHÃO (ITACOATIARA E MANACAPURU)-AM

Abstract

The trace elements are present in the rock formation and depending on their concentrations can cause serious damage to health. The rock weathering suffer and join the solution of groundwater. The Alter do Chão Aquifer is the largest in the world in area and volume, however, still little understood. This study aimed to investigate the seasonal influence on the chemical composition of trace elements in Alter do Chão and check possible links of this aquifer with other planet. Three well water samples were collected previously sampled in the most representative cities of the metropolitan region of Manaus, Itacoatiara and Manacapuru. The samples were acidified field, chilled and analyzed by ICP-OES. The results showed that concentrations of trace metals in the water are not influenced by irrigated conditions. The concentrations hardly changed which confirms the low mobility of these elements. The SAGA has no resemblance to another aquifer globe. The probable cause is its volume and its extension area. The Alter do Chão the waters are so diluted in trace metals that can be excluded probable contamination by heavy metals in this region.

Keywords: Metals – aquifers World – Alter do Chão - LASA

Resumo

Os elementos-traço estão presentes na formação rochosa e dependendo de suas concentrações podem trazer sérios prejuízos à saúde. Na rocha sofrem intemperismo e se juntam à solução da água subterrânea. O Aquífero Alter do Chão é o maior do planeta em área e volume, contudo, ainda pouco compreendido. Esse trabalho se propôs a investigar a influência sazonal na composição química dos elementos-traço no Alter do Chão e verificar possíveis relações desse aquífero com outros do planeta. Foram realizadas três coletas de águas de poços previamente amostrados nas cidades mais representativas da região metropolitana de Manaus, Itacoatiara e Manacapuru. As amostras foram acidificadas em campo, refrigeradas e analisadas por ICP-OES. Os resultados mostraram que as concentrações dos metais-traço nas águas não são influenciadas pelo regime de chuva. As concentrações praticamente não se alteraram o que confirma a baixa mobilidade desses elementos. O SAGA não tem qualquer semelhança com outro aquífero do globo. A provável causa seja seu volume e sua grande área de extensão. As águas do Alter do Chão são tão diluídas em metais-traço que se pode excluir prováveis contaminações por metais pesados nessa região.

Palavras-Chave: Metais – Aquíferos do mundo – Alter do Chão - SAGA

4.1 Introdução

No Brasil, aproximadamente 39% dos municípios brasileiros contam com fontes de águas subterrâneas para abastecer a população urbana. No estado do Amazonas este número é de cerca de 90% dos municípios (ANA, 2010). Devido à sua intensa exploração e utilização de processos e uso do solo, água subterrânea urbana é mais propensa à contaminação e escassez. A contaminação ocorre através da disposição inadequada de resíduos industriais e domésticos, a infiltração de pesticidas de jardim, além de possíveis fugas em esgotos e estações de gás, entre outros. Os traços metálicos presentes nos fluxos de água naturais são da lixiviação de substâncias químicas contidas em rochas, drenagem de águas pluviais e água de descarga de esgotos urbanos, industriais e agrícolas (Raiswell, 1983). Diferentes condições ambientais podem mobilizar estes metais pesados que estão concentradas nos sedimentos de um rio ou de um aquífero, permitindo assim a reentrada na coluna de água (Drever, 1997). Metais-traço estão associados com a matéria orgânica na fração fina do sedimento ou adsorvido por hidróxidos de ferro e óxidos de manganês. Eles também podem ser precipitados como hidróxidos, carbonatos e sulfetos. A variação de certas características físicas e químicas, incluindo pH, salinidade, e níveis de potencial redox de quelatos orgânicos na água pode causar a fase aquosa a remobilização. A liberação para a coluna de água de metal mobilizados por meio de dessorção de um sedimento poderia produzir graves efeitos ambientais. Em períodos de chuva intensa ocorre mudanças bruscas nas concentrações de espécies químicas dissolvidas em amostras de água do rio e do aquífero (Santos et al., 2004).

As principais fontes metais-traço em aquíferos de ambientes urbanos é devido a furos de água, cemitérios, comércio de combustível, culturas agrícolas, fossas negras e despejos domésticos, este último com maior potencial de contaminação (Boldrin e Cutrim, 2014). O Brasil é um país de muitas reservas de água subterrâneas. No Brasil dois aquíferos tem grande destaque, o Guarani e o Alter do Chão, este último também chamado de Sistema Aquífero Grande Amazônia – SAGA. O Guarani é um aquífero cristalino enquanto a Alter do Chão é essencialmente sedimentar. Este fato associado à extensão, fazem do Alter do Chão o maior aquífero mundo. É um tipo de sistema de livre, ocorrendo na região centro-norte do Amapá, Pará e Amazonas a leste e se estende para o Estado do Acre e ocupando uma área de aproximadamente 312.574 km² na Bacia Sedimentar do Amazonas.

O SAGA também está sujeito a pressão urbana. A região Norte do Brasil é que mais cresce e o número de poços de água aumentou 300% na última década (CPRM, 2012). No entanto, este sistema está num ambiente de deposição já muito lixiviado em metais-traço (Gaillardet et al., 1997). Ainda são escassos os trabalhos com metais-traço nas águas da SAGA. Azevedo (2004) afirma que pouco se tem investido na Amazônia em pesquisas para a utilização das águas subterrâneas para consumo humano. Aliado a isso, tem-se o grave problema das escavações inadequadas e sem critérios técnicos-legais. Marmos e Aguir (2005) relatam que a maior parte do Alter do Chão tem elevadas concentrações de nitrato, o que aumenta a acidez da água e permite a mobilização do solo para o meio aquoso de elementos como o alumínio, que gera uma mistura de contaminação natural e antrópica. Aniceto e Horbe (2012) classificaram alguns metais-traço como Al, Fe, Pb, Cu e Zn no solo de Manaus e associaram esses elementos com as fases mais móveis e a expansão da pluma de contaminação na estação chuvosa (Rocha e Horbe, 2006). Isso indica que o pH ácido água da chuva da Amazônia central (pH = 4,1- Honório et al., 2010) tem a capacidade de mobilizar os elementos retidos no solo só porque eles estão mais associados com as fases mais biodisponíveis (frações solúveis, trocáveis / adsorvidos, matéria amorfa e orgânica) e podem contaminar a água subterrânea. Brinkman et al. (1984) apontou que a região do SAGA é uma região com baixos níveis de metais-traço. No entanto, Santana e Barroncas (2007) descobriram que os sedimentos do Alter do Chão são enriquecidos com metais como Co, Cu, Fe, Cr, Ni, Mn, Pb e Zn.

O problema de metais-traço em aquíferos é global. Hu et al. (2014) verificaram contaminação por metais pesados no aquífero de Huaibei Plain, na China. Nesse estudo foi observada a contaminação dérmica e oral que esses elementos podem ocasionar. Concentrações de arsênio e de manganês destoam nesse aquífero, tornando as pessoas dependentes daquela água, vulneráveis as doenças carcinogênicas. Giri e Singh (2015) na Índia realizaram uma avaliação sobre as possíveis fontes de metais em aquíferos. Foi avaliado ainda nesse trabalho o potencial carcinogênico dos metais e o índice de risco (HI) para a população. Nesse estudo foi observado que o poluente mais importante era o manganês.

Em estudos que visavam à identificação de alterações temporais das concentrações de elementos-traço, foi observado que Fe, Mn e Cu são os mais significantes. Normalmente essa mobilidade espaço-temporal se dá por vias antropogênicas (Bergraine e Marhaba, 2003). A presença ou ausência de ferro e

manganês na água subterrânea depende dos seus estados de oxidação e de condições de pH. Durante a oxidação de sulfeto de ferro, através de formação de sulfato de ferro e ácido sulfúrico, as bactérias da oxidação de sulfetos (*Thiobacillus thiooxydans*, e *Thiobacillus ferrooxydans*) contribuem para a solubilização do ferro. O manganês ocasionalmente também é concentrado por microrganismos não especializados. Como nestes organismos, não existem mecanismos de excreção, o manganês acumula-se nos vacúolos nas células, que serão inchados. Depois da morte da bactéria, o Mn^{4+} é liberado (Branner, 1966). O alumínio nos alumino-silicatos é quase imóvel nas águas naturais e em média se observam concentrações dissolvidas próximas de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$. Também pode se mencionar o Ni, o Cd e o Zn como importantes metais-traço presentes na água subterrânea (Gunter, 1998).

O objetivo desse estudo foi avaliar a contribuição dos metais-traço nas águas subterrâneas do SAGA em poços das cidades de Itacoatiara e Manacapuru e verificar a influência do ciclo hidrológico nessas águas. Essa avaliação permitirá comparar as águas do SAGA com as de outros aquíferos do mundo, contaminados ou não por metais pesados.

4.2 Material e Métodos

4.2.1 Descrição da área

A perspectiva de exploração de água subterrânea na região da Amazônia aumentou significativamente no Aquífero Alter do Chão, agora chamado de Sistema Aquífero Grande Amazônia - SAGA (Figura 4.1), considerado pela UNESCO como o maior aquífero do mundo (Jackson et al. 20018). Em Manaus, que é a maior cidade do Estado do Amazonas, existem cerca de 15.000 poços com profundidades variando de 10 a 240 m, o que representa 25% do abastecimento de água local total (CPRM, 2012).

De acordo com a Pesquisa do Serviço Geológico do Brasil (CPRM), existe um elevado risco de contaminação a partir de vários poços que foram perfurados ilegalmente. O processo indiscriminado de perfuração resultou no abandono de vários poços (Aguiar, 2012, Souza et al., 2013). As águas do SAGA foram formadas por conglomerados de arenitos intercalados, argilitos e siltitos livre (profundidade de 50 m) e confinado (profundidade de 430 m), distribuídos por toda a região (Souza et al., 2013). A transmissividade da água está entre $1,5 \times 10^{-3}$ e $9,1 \times 10^{-3} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ com porosidade e uma espessura média de rocha de 20% e 160 m, respectivamente. A reserva de abastecimento de água SAGA é maior do que 148 km variando com o ciclo

hidrológico em todo o aquífero. Na Formação Solimões, a reserva é 25.950 km³ e na Alter Chão 37.900 km³. O fluxo de entrada no SAGA obedece à seguinte ordem: i) 87%, é resultado da infiltração pluviométrica ii) 2,4% a partir do rio, iii) 3,5% de carga constante. Rios e córregos da região recebem 78,0% da água que aflora no SAGA. O serviço de abastecimento público usa cerca de 19% da água da SAGA (Aguiar, 2012; CPRM, 2012; Souza et al, 2013).

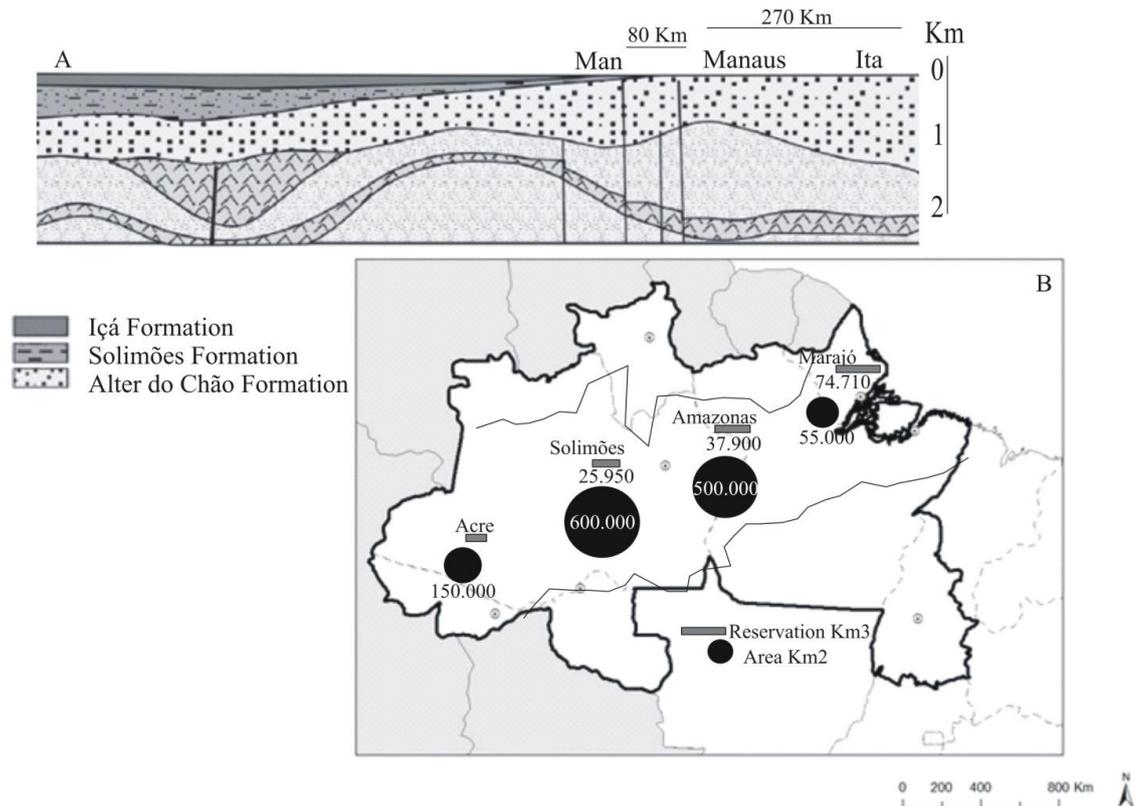


Figura 4.1. Perfil geológico (A) com área e volume do SAGA (B).

O presente trabalho foi realizado na Região Metropolitana de Manaus, extensa área formada por nove municípios do Estado do Amazonas. Essa região representa quase 70% da população do território da região metropolitana e a parte mais representativa do SAGA. Foi realizada análise estatística em função da população visando determinar quantos pontos de coleta se teria nesse trabalho. De sorte, que as amostragens foram maiores para os municípios mais populosos (Tabela 4.1) e, por conseguinte, os mais representativos para a região.

Tabela 4.1. Número de amostras por município na Região Metropolitana de Manaus

Municípios	População	população/amostra*	Num amostras
Manaus	1802525	**
Irاندuba	40735	2,75	3
Careiro da Várzea	23963	1,62	2
Itacoatiara	86840	5,88	6
Manacapuru	85144	5,76	6
Novo Airão	14780	1	1
Presidente Figueiredo	27121	1,83	2
Rio Preto da Eva	25758	1,74	2
Autazes	23654	1,6	2

* Em função do município menos populoso- Novo Airão; aqui se descartou Manaus. Dados Censo IBGE 2013.

Desse modo ficou definido que os municípios mais significantes seriam Itacoatiara e Manacapuru, com seis poços de coleta cada município (Figura 4.2). Vale destacar que os poços foram escolhidos de maneira aleatória, todos registrados pelas prefeituras das duas cidades (ITA 1, ITA 2, ITA 3, ITA 4, ITA 5 e ITA 6 e MAN 1, MAN 2, MAN 3, MAN 4, MAN 5 e MAN 6).

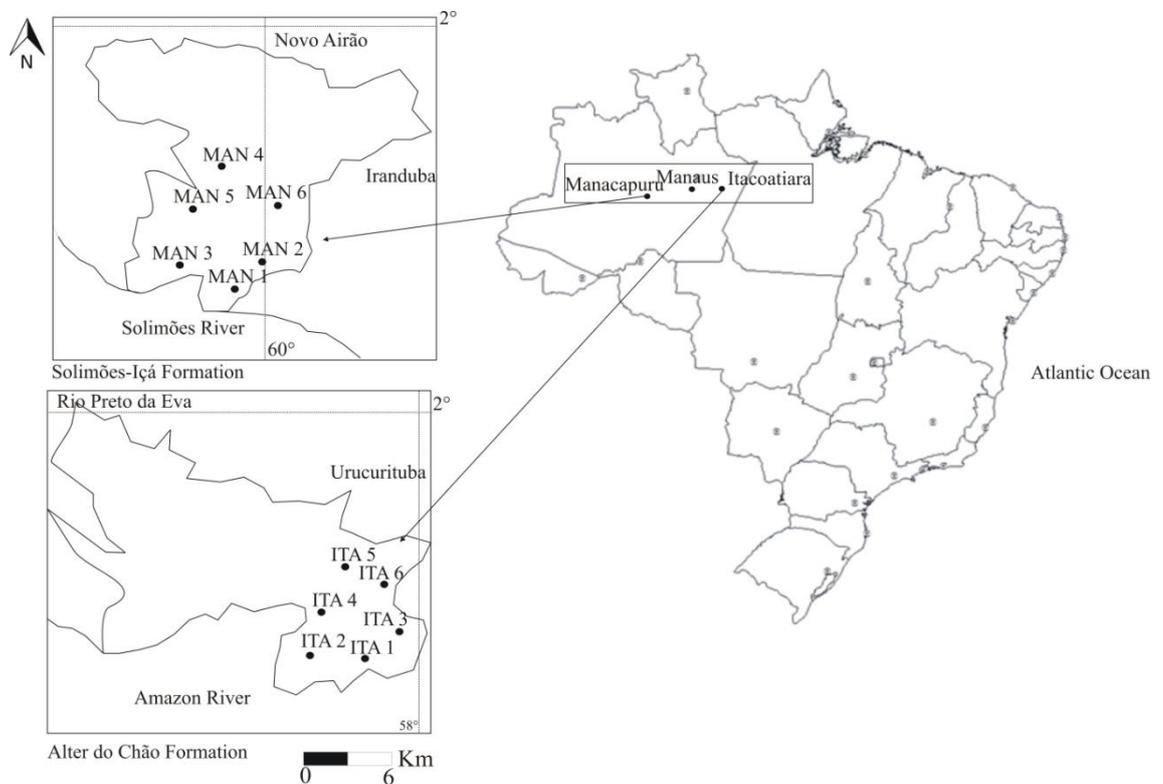


Figura 4.2. Mapa de localização dos poços de Itacoatiara e Manacapuru- AM.

O mês de junho é o de maior precipitação em Itacoatiara enquanto que em Manacapuru é janeiro. O regime de chuvas nas duas cidades é praticamente o inverso. As etapas de coleta foram determinadas em função do ciclo hidrológico. Foram três coletas (jul/2012, set 2012 e dez 2012) para as análises dos elementos-traço. As amostras foram acondicionadas em frascos de polietileno deixados de molho em solução de HNO₃ 10% e lavados com água ultra pura. No campo, foram adicionadas em cada frasco de amostra duas gotas de ácido nítrico bidestilado, para evitar precipitação dos metais. As amostras foram refrigeradas e encaminhadas ao laboratório de Geoquímica da UNESP/SP onde os metais foram determinados por ICP-OS. Os parâmetros pH e condutividade elétrica foram determinados em campo com métodos eletroquímicos. O pHmetro foi calibrado com soluções tampão de pH 7,0 e 4,0 e o condutivímetro foi aferido com solução 0,1 N de KCl (condutividade padrão 12,9 mS/cm).

4. 3 Resultados e Discussão

O critério primordial para o enquadramento da qualidade da água é a potabilidade. A legislação que rege esse critério no Brasil é definida pela Portaria 2914/2011 do Ministério da Saúde. Todos os parâmetros físicos, físico-químicos, químicos e biológicos são enquadrados nessa portaria. As águas do SAGA se mostraram extremamente diluída, onde se pode afirmar que nenhum metal potencialmente tóxico está com concentração superior ao permitido nos poços estudados, de acordo com legislação para potabilidade (Tabela 4.2).

Outro critério de enquadramento é o de balneabilidade. Já para esse enquadramento o responsável o Ministério do Meio Ambiente, através do Conselho Nacional do Meio Ambiente- CONAMA, pela Resolução 357/2005. Em verdade, esse ministério também trabalha com enquadramento para potabilidade. Para critérios de potabilidade, o CONAMA enquadra água de abastecimento público como Tipo 1 onde a água não pode apresentar qualquer alteração físico-química, biológica ou organoléptica. Como esse estudo trabalha com critérios de qualidade de potabilidade, a discussão terá como parâmetro a Resolução 2914/2011 do Ministério da Saúde que define limites para as concentrações de metais potencialmente tóxicos.

Tabela 4.2: Concentração de metais-traço ($\mu\text{g L}^{-1}$) e o Coeficiente de Variação – Cv (%) nos poços do SAGA, em 2012.

ITACOTIARA												
	1	Cv	2	Cv	3	Cv	4	Cv	5	Cv	6	Cv
Al	0,02	nd*	0,05	40,4	0,02	0	0,24	11,02	0,18	20,03	0,04	0
Ba	0,13	18,23	0,1	5,97	0,1	5,97	0,03	0	0,02	27,74	0,02	0
Cd	0,04	108,9	0,02	34,64	0,02	50	0,22	161,4	0,05	118,01	0,02	98,97
Cu	0,01	5,97	0,01	94,37	0,01	141,42	0,02	57,73	0,02	47,14	0,01	90,55
Cr	0,01	13,85	0,01	18,23	0,01	24,11	0,01	12,5	0,01	30,12	0,01	27,15
Fe	0,07	24,38	0,09	33,77	0,06	57,99	0,15	128,48	0,26	140,31	0,1	121,74
Mn	0,02	69,28	0,02	0	0,02	34,64	0,01	43,3	0,01	0	0,01	0
Ni	0	173,2	0	87,66	0	87,66	0	173,2	0	nd	0	173,2
Ti	0,01	0	0,01	0	0,01	0	0,01	0	0,01	0	0,01	0
U	0,04	87,66	0,02	173,2	0,01	173,2	0	nd	0,02	173,2	0,03	88,19
V	0,02	0	0,02	0	0,02	0	0,01	43,3	0,01	0	0,01	43,3
Zn	0,04	56,77	0,05	81,12	0,02	50	0,03	17,32	0,03	43,3	0,03	21,65

MANACAPURU												
Al	0,73	66,93	2,54	4,64	0,09	47,14	0	nd	0,83	14,2	0,07	31,22
Ba	0,1	10	0,07	0	4,68	4,68	0,12	4,94	0,06	9,11	0,09	6,66
Cd	0,04	103,25	0,03	96,43	0,05	136,09	0,04	96,07	0,02	50	0,06	115,47
Cu	0,01	141,42	0,01	21,65	0,01	55,19	0,01	7,87	0,01	46,79	0,01	26,64
Cr	0,01	31,49	0,01	14,28	0,01	71	0,01	8,66	0,01	24,98	0,01	19,92
Fe	0,03	34,25	0,24	15,99	0,09	108,74	0,03	14,65	0,08	60,38	0,05	49,91
Mn	0,04	31,49	0,03	0	0,03	43,3	0,06	9,11	0,05	12,37	0,05	43,3
Ni	0	nd	0	173,2	0	173,2	0	173,2	0	nd	0	Nd
Ti	0,01	0	0,01	0	0,01	0	0,01	0	0,01	0	0,01	0
U	0,03	88,19	0,02	173,2	0,01	173,2	0,06	9,11	0,07	28,57	0,07	31,49
V	0,02	34,64	0,01	0	0,02	34,64	0,02	34,64	0,01	43,3	0,02	0
Zn	0,03	21,65	0,03	33,3	0,04	31,49	0,02	24,74	0,04	48,03	0,05	44,6

*nd: não determinado

Os valores de desvio padrão para todos os metais potencialmente tóxicos foram abaixo de $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$. A variação só se torna visível através do coeficiente de variação-Cv (Tabela 2). As variações são significativas para valores maiores que 50% e denotam que, se esses elementos não são influenciados pelo regime de chuvas. Contudo, certamente o são pelos processos que ocorrem na rocha, como oxirredução, troca iônica, diluição e lixiviação (Gunter, 1998).

Dentre os elementos com altos valores de Cv estão o Cd com 75% dos poços com forte variação. Ni e U apresentaram 66,6% dos poços com valores que indicam grande variação, enquanto que o cobre respondeu por 50% dos poços com forte variação. Os demais metais não são tão persistente nos demais poços.

Sabe-se que esses metais com grande variação formam complexos metálicos em ambientes subterrâneos. Essa grande variação nos valores de Cd, Ni e U pode estar associada à mobilidade desses metais. A mobilidade do par Cd-Ni é reconhecida no globo e pode ser explicada pela influência da complexação que ocorre entre esses metais e a matéria orgânica presente no meio, onde o pH é um agente importante nessa complexação (Christensen et al., 1996 e Christensen e Christensen, 2000).

O urânio pode ser lixiviado e incorporado à calcita na solução do aquífero e ser transportado até os rios (Ma et al., 2014). Fatores como pH, Eh e abundância de carbonatos favorecem a mobilidade ou a incorporação do urânio nos aquíferos. Além disso, como o par Cd-Ni, o urânio também é influenciado pela disponibilidade da matéria orgânica e a ação microbiológica influencia os estados de oxidação tornando-o disponível ou não. Várias são as incertezas que permanecem com relação à acumulação, estabilidade ou mobilidade do urânio nas águas naturais (Cumberland et al., 2016). Contudo, nas águas estudadas do SAGA é possível verificar a grande variação nas concentrações desse elemento e em vários poços nas duas cidades, o que sugere fatores geológicos e naturais para esse variação.

As duas cidades estão a aproximadamente a 400 quilômetros uma da outra. Diferenças climatológicas e geológicas são observadas na literatura sobre as duas cidades. O teste de *t- pareado*, que visa classificar as amostras em semelhantes e/ou diferentes foi aplicado às médias das concentrações dos metais potencialmente tóxicos determinadas nesse estudo. O teste de *t- pareado* foi aplicado às médias das três coletas realizadas para um intervalo de confiança de 95% e mostrou que as médias de todos os metais potencialmente tóxicos de Itacoatiara são diferentes, exceto para as médias de Al, que é um elemento bastante comum para toda a bacia amazônica (Tabela 4.3).

Tabela 4.3. Teste de *t- pareado* para as médias dos metais-traço de Itacoatiara e Manacapuru, para um intervalo de 95% de confiança.

	p -value	Intervalo	Análise
Al	0,1943	-1,63 e 0,43	Semelhantes
Ba	0,2032	-0,07 e 0,021	Diferentes
Cd	0,5439	-0,06 e 0,1047	Diferentes
Cu	0,89	-0,0055 e 0,0062	Diferentes
Cr	0,5	- 0,003 e 0,001	Diferentes
Fe	0,5103	- 0,087 e 0,1542	Diferentes
Mn	0,01	-0,04 e - 0,01	Diferentes
Ni	0,996	-0,5317 e 0,5340	Diferentes
Ti		Não há variação	
U	0,1031	-0,0568 e 0,007	Diferentes
V	0,9058	-0,0065 e 0,0072	Diferentes
Zn	0,7115	-0,02 e 0,01	Diferentes

Os valores baixos de desvio padrão minimizam o efeito da precipitação. Certamente os fatores geológicos respondem com maior peso por essas diferenças observadas no teste de *t- pareado*. Itacoatiara e Manacapuru estão assentadas sobre o maior aquífero do mundo, o SAGA e justamente por ser de grande extensão, o SAGA permeia diversas formações geológicas, onde a mais representativa é a Alter do Chão. Itacoatiara está sobre a Formação Alter do Chão enquanto Manacapuru esta sobre o Sistema Içá-Solimões. Embora haja algumas similaridades entre as duas Formações os minerais observados em uma podem estar ausentes em outra, o que sugere as diferenças observadas nas águas das duas cidades. Excetuando-se o elemento alumínio, esse fato mostra que as concentrações de metais e os processos que regulam essas concentrações são diferentes nas duas cidades.

A sequência observada para os metais em função da concentração foi Fe>Al>Ba>Cd>Zn>Li>U>V>Mn>Ti>Cu>Cr>Ni em Itacoatiara. Em Manacapuru têm-se Al>Ba> Fe>U>Mn>Cd>Zn>Li>V>Ti>Cu>Cr>Ni. A variação especial dessa carga de metais nas duas cidades está na figura 4.3.

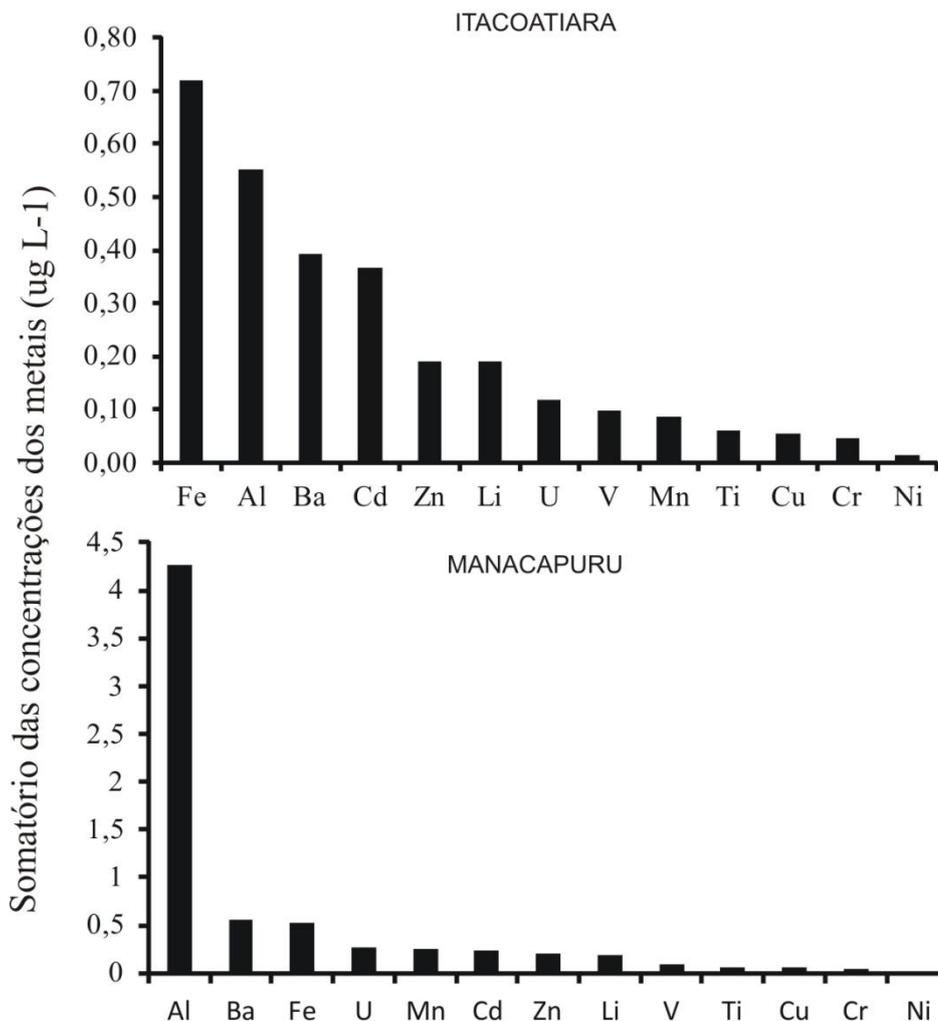


Figura 4.3: Predominância dos metais nos locais amostrados em Itacoatiara e Manacapuru em 2012.

A carga de metais é quase homogênea nas duas cidades, exceto pelo pico de Al observado em Manacapuru cuja concentração chegou a $2,54 \mu\text{g L}^{-1}$. Ademais, todos os metais apresentaram concentrações abaixo de $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$, o que denota águas diluídas e com os metais apresentando pouca ou nenhuma influência do ciclo hidrológico. Em verdade, através do somatório das cargas, o Al e o Fe são os metais-traço mais abundantes seguidos por Ba, U, Cd e Zn.

Os valores de pH indicam águas ácidas em Itacoatiara, ambiente propício para os metais estarem dissolvidos (Gunter, 1998), com valores de condutividade elevados para a região (CPRM, 2012). Já em Manacapuru os valores representam a litologia do município que confere à água subterrânea valores de condutividade elétrica próximos a $240,0 \mu\text{S cm}^{-1}$. Contudo, as águas apresentaram acidez similar a de Itacoatiara, o que também favorece a solubilidade dos metais. A diferença nos valores de condutividade

elétrica nas duas cidades pode ser explicada pelas Formações geológicas que são drenadas pelo aquífero Alter do Chão – SAGA. Em Manacapuru, o sistema é influenciado pelas Formações Içá-Solimões (CPRM, 2012) rica em minerais e pouco lixiviada enquanto que em Itacoatiara o sistema é mais antigo e mais intemperizado.

Uma forma de se identificar desequilíbrio nas concentrações dos metais pesados na água subterrânea é relacionando os teores encontrados com os da crosta continental, obtidos por Rose (1979) e com os de água subterrânea do globo, observados por Davis e DeWeist (1966). A razão em função da crosta (Figura 4.4-A) indica que há três elementos enriquecidos na área estudada: Al, Fe e Mn, elementos comuns às rochas do SAGA (CPRM, 2012). Quanto à razão em função das águas subterrâneas do globo (4.4-B), todos os elementos-traço estão empobrecidos, exceção feita ao Cd. Desse modo, utilizando as razões pode se perceber que Mn e Cd se destacam em relação aos demais metais. Um em função da crosta e outro em função das águas subterrâneas do globo.

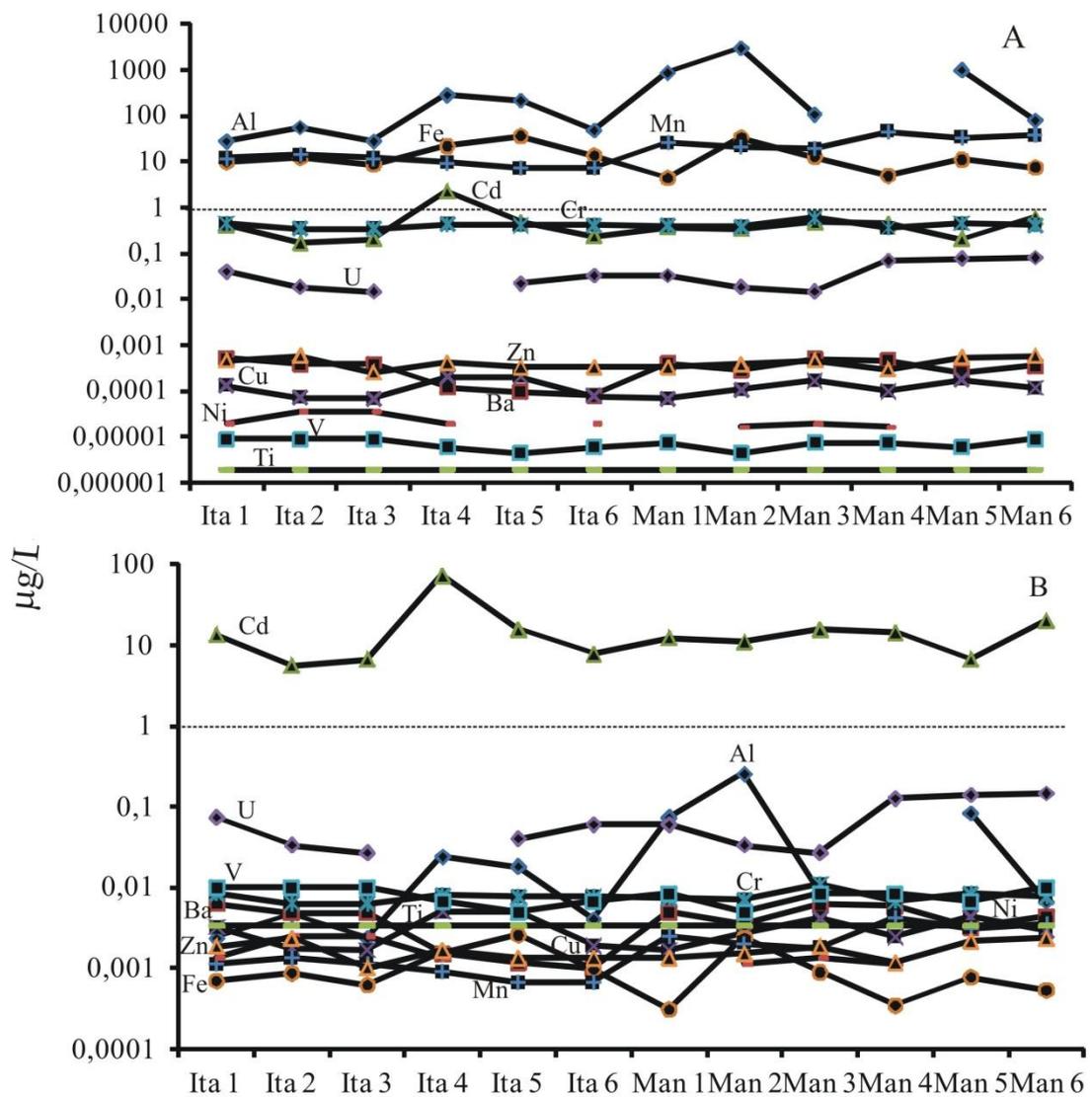


Figura 4.4: Razão das concentrações dos metais pesados em função da crosta (A) e em função dos valores médios de água subterrânea no mundo (B).

Os metais-traço estão presentes em todos os aquíferos do mundo e em alguns são problema de saúde pública. Abaixo na tabela 4.4 tem-se os maiores aquíferos do mundo com as concentrações máximas para os metais mais representativos (Cd, Cu, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn) em concordância com as principais agências reguladoras do mundo.

Tabela 4.4: Metais-traço nos principais aquíferos do mundo

Aquífer	Country	Cd	Cu	Cr	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn	Author
LASA (study present)	Brazil	0,22	0,015	0,011	0,256	0,053	0,004	ND	0,047	Present study
LASA	Brazil	0,0007	0,058	0,002	0,068	ND	0,0047	0,025	0,137	Brinkman (1984)
Núbia	Líbia e Egito	ND	ND	0,3	0,3	0,45	0,07	0,17	5,13	Soltan, 1999
Guarani	Brazil	0,002	0,022	0,006	9,84	0,36	0,008	0,015	0,16	Fernandes et al. (2013)
Grande Bacia Artesiana	Austrália	0,113	ND	2,25	1,372	0,138	0,217	0,261	0,259	Afzal et al. (2014)
High-Plain (Ogalalla)	EUA	<1,0	0,006	0,008	0,053	0,007	0,0015	0,001	0,012	Bruce e Oelsner (2001)
North China Plain	China	0,0049	0,012	0,004	ND	ND	0,0682	0,0164	0,0549	Lin et al. (2014)
Vecht	Alemanha e Holanda	ND	0,00102	ND	0,1	0,0118	0,00433	ND	0,0442	Tessema et al (2012)
Kalahari/Karoo Basin	South Africa	0,0079	0,1205	0,2067	8,47	29,03	0,778	0,174	1,15	Gomo e Vermeulen (2013)
Who	World	0,003	ND	0,05	0,3	0,5	0,02	0,01	3	
USA-EPA	EUA	0,005	ND	0,1	0,3	0,05	0,1	0,015	5	
EU	Europe Union	0,005	ND	0,05	0,2	0,05	0,05	0,05	0,1	
Japan	Japan	0,01	ND	0,05	0,3	0,05	0,01	0,05	ND	
Pakistan	Pakistan	0,01	ND	0,05	ND	0,5	0,02	0,05	5	
Public Agency	Brazil	0,005	2	0,005	0,3	0,1	0,0025*	0,01	5	

Segundo estimativas o SAGA é seguramente o aquífero com o maior volume de água do planeta. O outro grande aquífero do Brasil é o Guarani com estrutura geológica distinta da do primeiro. O SAGA é essencialmente sedimentar enquanto o Guarani é cristalino (CPRM, 2012). Pelos dados representados na tabela 3 as águas do SAGA são predominantemente diluídas em metais-traço, tendência confirmada nesse trabalho. Na Figura 4.5 têm-se os maiores aquíferos do mundo representados com as cargas iônica dos metais, onde se destaca o aquífero High-Plain (Ogalla) nos Estados Unidos como o mais diluído e o Kalahari/Karoon Basin na África do Sul como o mais concentrado, cujos valores representam riscos à saúde pública.

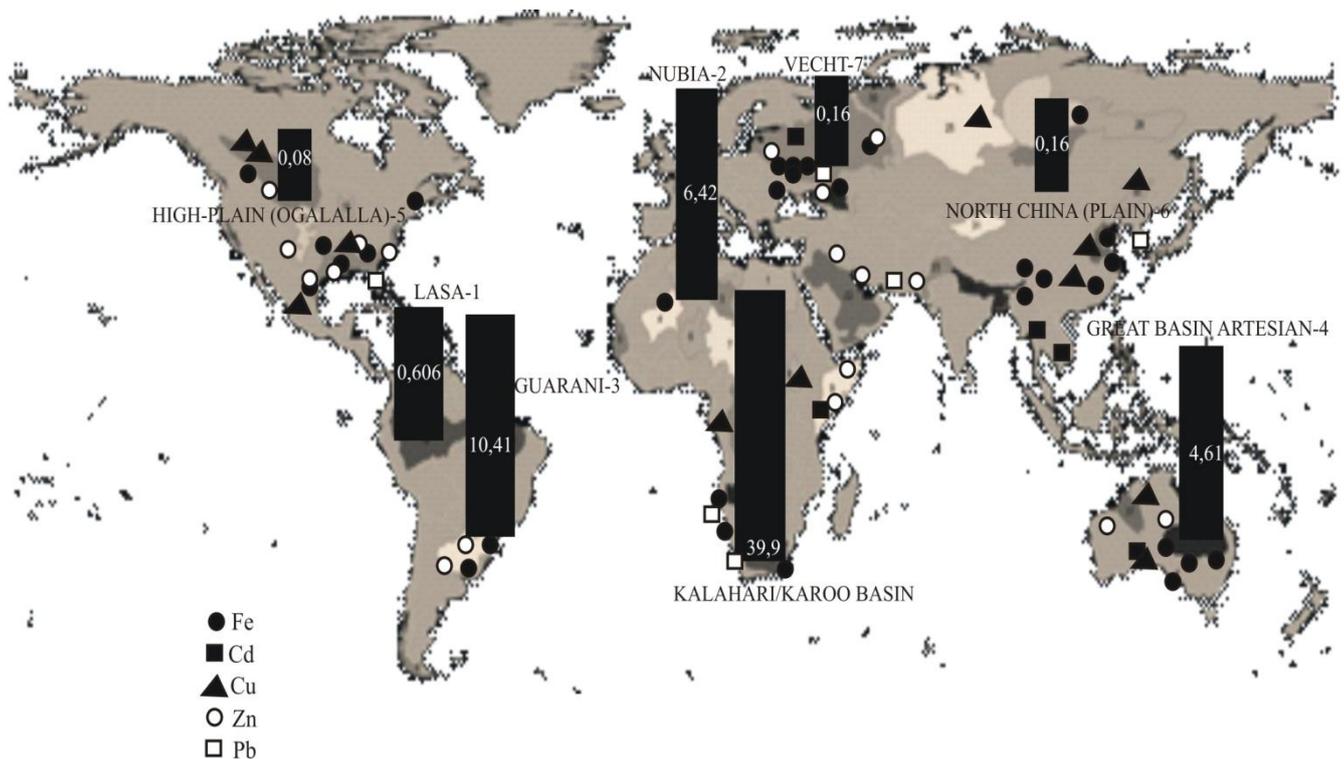


Figura 4.5: Os maiores aquíferos do mundo com cargas totais de metais-traço.

O aquífero comprometido por metais pesados é o Kalahari na África do Sul. A distribuição dos metais mais predominantes do mundo mostra destaque para Fe, Zn, Cu e Pb. Em comparação com todos os aquíferos, as águas do SAGA são extremamente diluídas, provavelmente em decorrência de sua grande área e de seu grande volume estimado.

4.3.1 Estatística Multivariada

Foram aplicadas duas técnicas exploratórias para a análise dos dados. Foi aplicada a Análise de Agrupamento de Cluster- HCA, visando classificar as amostras do SAGA e a de Análise da Componente Principal – PCA, onde se buscou discriminar as amostras no conjunto de dados. Comparativamente, o SAGA pode ser disposto pela técnica de Agrupamento de Cluster onde se nota com que aquífero no mundo, o Amazônico tem mais afinidade (Figura 4.6-A).

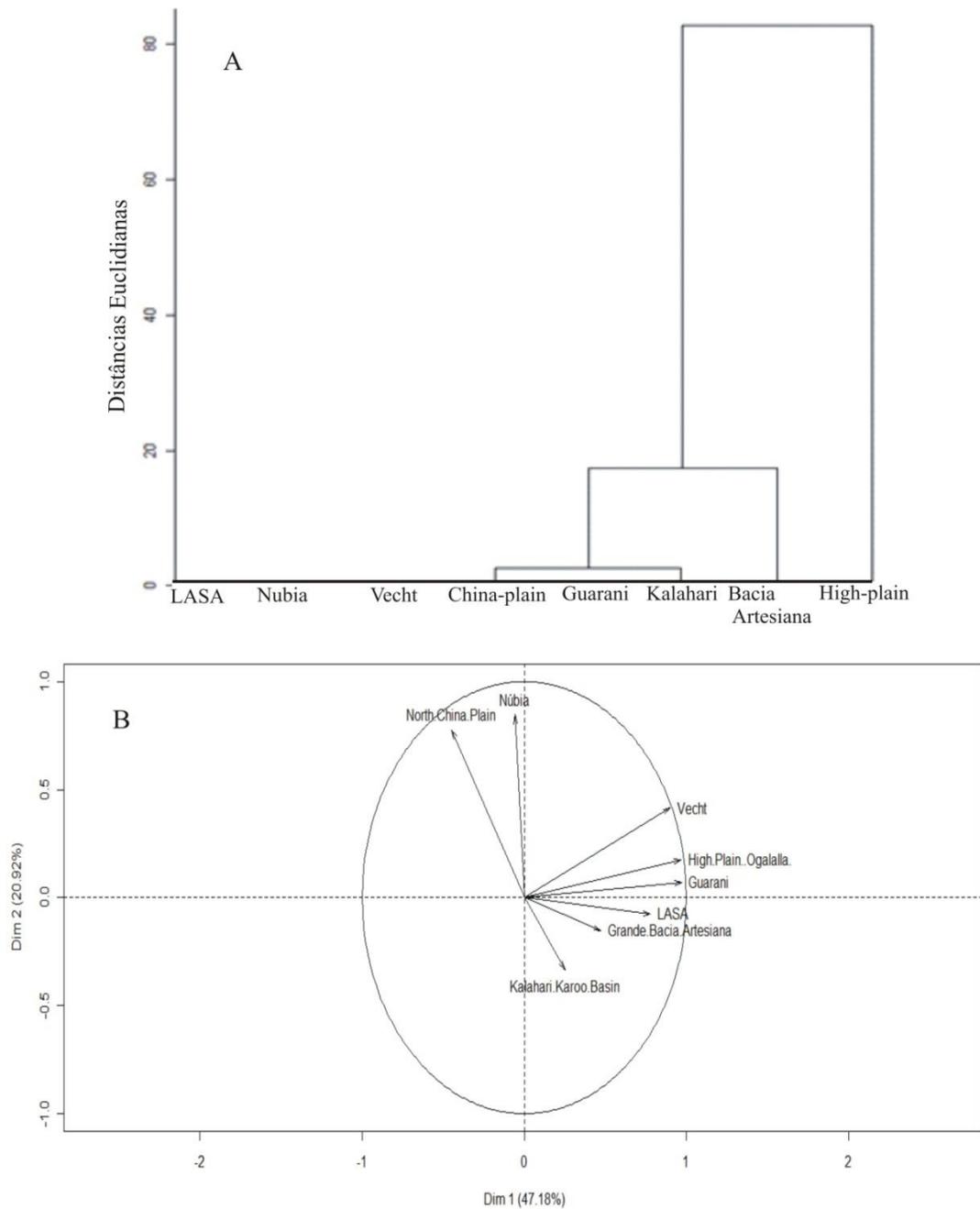


Figura 4.6: Agrupamento de Cluster (A) e Análise da Coordenada Principal (B) para os maiores aquíferos do mundo.

A análise de Agrupamento de Cluster buscou classificar as amostras dos aquíferos em função das concentrações de metais potencialmente tóxicos. Pode-se destacar que o SAGA é único em concentração de metais potencialmente tóxicos não se correlacionando com nenhum outro.

A técnica da Análise da Componente Principal (Figura 4.6-B) mostra que o SAGA tem correlação positiva com a Grande Bacia Artesiana. Contudo, dos aquíferos

analisados, a planície do Norte da China é que possui maior carregamento o que sugere que essas águas tenham fatores que as distingam das demais. A PCA prova o que detalhou o somatório de cargas para os metais-traço. As três Principais Coordenadas apresentadas na figura 5-B estão na tabela 4.5:

Tabela 4.5: Componentes utilizadas na análise de PCA

	Eigen value	Variability (%)	Cumulative (%)
Componente 1	3,77	47,17	47,17
Componente 2	1,67	20,91	68,09
Componente 3	1,11	13,96	82,05

A carga de metais potencialmente tóxicos coloca a bacia de Kalahari/Karoo na Coordenada Principal com carregamento positivo, resultado das elevadas concentrações de metais-traço dissolvidos nesse aquífero e de sua alta exposição à pressão poluidora naquele continente.

3.4 Conclusões

As águas do SAGA se revelaram diluídas em metais-traço. Nas águas analisadas, não houve poços com comprometimento nas concentrações desses metais, estando todos dentro dos limites estabelecidos pela legislação vigente (Portaria 2914/2011) do Ministério da Saúde. Um ponto que pode corroborar esses valores tão baixos de metais ao longo das estações estudadas é o grande volume do SAGA que pode diluir esses elementos, que naturalmente já são encontrados em baixas quantidades.

O ciclo hidrológico não influencia a concentração dos metais traço. Pode-se notar nas três estações que as concentrações praticamente não se alteram. Prova disso são os baixos valores de desvio-padrão, que mostram a homogeneidade das concentrações. As variações entre as estações de coleta, entre as cidades e entre os poços só puderam ser observadas usando o coeficiente de variação- Cv. Os valores altos (>50%) sugerem reações na própria rocha, como reações de substituição e de oxirredução que possibilitam a mobilização desses metais para o aquífero. Nesse estudo, os maiores valores de Cv foram tidos para Cd, Ni e U, o que sugere boa mobilidade desses elementos para a coluna de água, mas nada que afete a qualidade dessas águas.

Numa análise global, os elementos Al, Fe e Mn estão enriquecidos em relação à crosta nessas águas. O Cd é o único elemento enriquecido em relação às concentrações

médias de outros aquíferos do mundo. Esses fatores apoiam a tese do Serviço Geológico do Brasil que informa que a crosta amazônica é rica em Fe, Al e Mn. Contudo, o Cd enriquecido em relação a outros aquíferos no mundo é algo que ainda se precisa elucidar.

Na análise estatística o teste de *t- pareado* mostrou que as águas de Itacoatiara e Manacapuru são diferentes, provavelmente em função da geologia. O SAGA não tem afinidade com nenhum outro aquífero do mundo, como mostrado pelo HCA. Novamente, o fator volume-diluição deve ser o responsável por essa distinção do SAGA em relação aos demais aquíferos do mundo. A Análise de PCA sugere que o aquífero mais comprometido do mundo é o Kalahari na África, não tendo correlação com o atual estado do SAGA.

REFERÊNCIAS

- Afzal, M.; Shabir, G.; Iqbal, S.; Mustafa, T.; Khan, Q. M.; Khalid, Z. M.; Assessment of Heavy Metal Contamination in soil and Groundwater at leather industrial Area of Kasur, Pakistan. *Clean - Soil, Air, Water*, 42 (8) 1133 – 1139, 2014.
- ANA – **AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS**. Atlas Brasil: abastecimento urbano de água: panorama nacional. Brasília: ANA, Engecorps/Cobrape, 2013.
- Aguiar, C. J. B.; Mourão, M. A. A.; Relatório diagnóstico aquífero Alter do Chão no Estado do Amazonas. Bacia sedimentar do Amazonas, CPRM, 2012, v. 6.
- Aniceto, K.,C.,P.; Horbe, A., M., C.; Solos urbanos formados pelo acúmulo de resíduos em Manaus, Amazonas, Brasil. *Acta Amazônica*, vol 42 (1), 135-148, 2012.
- Azevedo, R., P.; Uso de água subterrânea em sistema de abastecimento público de comunidades na várzea da Amazônia Central. *Acta Amazônica*, 36 (3) 313-320, 2006.
- Bengraine, K., & Marhaba, T. F. (2003). Using principal component analysis to monitor spatial and temporal changes in water quality. *Journal of Hazardous Materials*, 100, 179– 195.
- Boldrin, M. T. N. Ctrim, A. O. Avaliação de impactos potenciais nas águas subterrâneas urbanas de SINOP (MT) usando Matriz de Leopold. Unesp. *Geociências* Vol 33, N° 1, p 89-105, 2014
- Branner, J. C. Geology along the Pernambuco coast south of Recife. *B. Geo. Soc. Amer.*, vol 13, 58-92, 1966.
- Brinkman, W., L., F.; Hydrogeochemistry of groundwater resources in Central Amazonia, Brazil. Fachbereich Geowissenschaften der, Frankfurt, 1984.

- Bruce, B. W.; Oelsner, G. P.; Contrasting Water Quality from paired domestic/public supply wells Central High-Plains. **Journal of the American Water Resources Association**, vol 37 (5), 2001.
- CPRM. Rede Integrada de Monitoramento das águas subterrâneas. Relatório Diagnóstico: Aquífero Alter do Chão. Bacia sedimentar do Amazonas, vol 6, 2012.
- Coelho F.de J.F., Ferreira H. de C., Silva S.B., Ribeiro A.G., Terezo E.F.M. Vegetação. Projeto RadamBrasil, Folha SA-21-Santarém. Rio de Janeiro, DNPM, Levantamento de Recursos Naturais, 10. 1976.
- Christensen, J., B.; Jensen, D. L.; Christensen, T. H.; Effect of dissolved organic carbon on the mobility of Cadmium, Nickel, and Zinc in leachate polluted groundwater. **Water Resource**, vol 30 (12) 3037 – 3049, 1996.
- Christensen, J. B.; Christensen, T. H.; The Effect of pH on the complexation pf the Cd, Ni and Zn by dissolved organic carbon from leachate-polluted groundwater. **Water Resource**, vol 34 (15) pp 3743-3754, 2000.
- Cumberland, S. A.; Douglas, G.; Grice, K.; Moreau, J. W.; Uranium mobility in organic matter-rich sediments: A review of Geological and Geochemical processes. **Earth-Science Reviews** 159, pp 160-185, 2016.
- Cunha, P. R. C.; Gonzaga, F. G.; Coutinho, L. F. C.; Feijó, F. J.; Bacia do Amazonas (Boletim de Geociências, Petrobras, 1984) p. 47.
- Da Silva, M. L.; Bonotto, D. M.; **Appl. Radiat. Isot.** 2014, 97C, 24.
- Davis, S. N.; DeWeist, R. J. M.; Hydrogeologie. 2 ed New York, 1996, 463 p.
- Drever, J. I.; The Geochemistry of Natural Waters: Surface and Groundwater environments, 3rd ed., Prentice Hall: New Jersey, 1997
- Fernandes, P. A. M.; Alves, M. G.; Dias Filho, J. L. E.; Silva Júnior, G. C.; *Persp. Ci. Exatas Eng.*, 2013, 3, 25
- Gaillardet, J.; Dupré, B.; Allègre, C. J.; Negrel, P.; **Chem. Geol.**, 1997, 142, 141
- Giri, S.; Singh, A. K.; Human health risk assessment via drinking water pathway due to metal contamination in the groundwater of Subarnarekha River Basin, India. **Environ Monit Assess**, 187: 63, 2015.
- Gomo, M.; Vermeulen, D.; Investigation of Hydrogeochemical Processes in Groundwater Resources Located in the Vicinity of a mine processes water dam. **Journal of African Earth Sciences** 86, pp 119 – 128, 2013.
- Gunter, F. Principles of geochemistry. 2ª ed. Holanda, 1998

- Honório, B., A., D.; Horbe, A.,M., C.; Seyler, P.; Chemical composition of rainwater in western Amazonia- Brazil. **Atmospheric Research** 98: 416-425, 2010
- Hu, J.; Wang, S.; Zhao, Y.; Guo, Q.; Zhang, D.; Chen, J.; Li, J.; Fei, Q.; Mechanism and biological significance of the overexpression of IFITM3 in gastric cancer, **Oncology Reports**, 32, 2014.
- Koppen, W. 1948. Climatologia. Con un estudio de los clima de la Tierra. Fondo de cultura econômica, México, 479 p.
- Jackson, J. B. C.; Kirby, M. X.; Berger, W, H.; Bjorndal, K. A.; Botsford, L. W.; Bourque, B. J.; Peterson, T, H.; Historical overfishing and the recent collapse of coastal ecosystems. **Science**, vol 293, 2001.
- Lin, M.; Gui, H.; Peng, W.; Chen, S.; Heavy Metals Characteristics in deep Groundwater of Coal Mining Area, Northern Anhui Province. An Interdisciplinary Response to Mine Water Challenges, 2014.
- Ma, R.; Liu, C.; Grekowiak, J.; Prommer, H.; Zachara, J.; Zheng, C.; Influence of calcite on Uranium (VI) reactive transport in the groundwater-river mixing zone. **Journal of Contamination Hydrology** 156, pp 27-37, 2014.
- Marmos, J.L.; Aguiar, C. J. B; Avaliação do nível de contaminação das águas subterrâneas da cidade de Parintins, Amazonas, Brasil. Serviço Geológico do Brasil. Boletim Técnico, 2005.
- Raiswell, R. W.; Brimblecombe, P.; Dent, D. L.; Liss, P. S.; **Environmental Chemistry**, Ediciones Omega: Barcelona, 1983.
- Rocha, L. C. R.; Horbe, A. M. C.; **Acta Amaz.**, 2006, 36, 307
- Rose, A. W. Geochemistry in mineral exploration. London, Academic press. 1979.
- Santana, G., P.; Barroncas, P., S., R.; Estudo de metais pesados (Co, Cu, Fe, Cr, Ni, Pb e Zn) na bacia do Tarumã-Açu, Manaus-AM. **Acta Amazônica** vol 37 (1), 111-118, 2007.
- Santos, J. S.; Oliveira, E.; Bruns, R. E.; Gennari, R. F.; **Water Res.** 2004, 38, 1579.
- Soltan, M. E.; Evaluation of groundwater quality in Dakhla Oasis (Egyptian western desert). **Environmental Monitoring and Assessment** 57, 157-168, 1999.
- Souza, E. L.; Galvão, P. H. F.; Pinheiro, C. S. S.; Baessa, M. P. M.; Demétrio, J. G. A.; Brito, W. R. R.; Rev. do Inst. **Geociencias** - USP 2013, 13, 107.
- Tessema, S. G.; Mirgorodsky, D.; Merten, D.; Hildebrandt, A.; Attinger, S.; Buchel, G.; Hydrochemical Characterization of Groundwater System of Biodiversity Experimental Field: Jena, Germany. **Environmental Earth Science** 70, 821-837, 2013.

Viana C.D.B., Araújo J.V., Souza L.F.P., Carvalho A.L. Levantamento de Recursos Naturais- Pedologia: n 10. Projeto RadamBrasil, Folha SA-21-Santarém. Rio de Janeiro, DNPM, 1976.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES GERAIS

O Aquífero Altero Chão – Sistema Aquífero Grande Amazônia – SAGA, apresenta características únicas no planeta. Podem-se apontar algumas considerações após o estudo realizado nas águas do SAGA em Itacoatiara e Manacapuru:

1. A contaminação por nitrato é um problema global. Certamente que o nitrato é o contaminante químico mais persistente nos aquíferos. Foi observado nesse estudo que o SAGA também apresenta vulnerabilidades para contaminação por nitrato, provavelmente associada à limpeza inadequada de poços ou proximidade com fossas sépticas.
2. Recomendam-se maiores cuidados, sobretudo, no que tange à esfera política, que regula os recursos hídricos em Itacoatiara e Manacapuru. A única forma eficaz de proteger esse grande recurso que é o SAGA é através de intervenções como gerenciamento das políticas de descarte de resíduos, fiscalização mais intensa sobre os resíduos gerados, controle maior sobre a perfuração de poços clandestinos e construção de aterros sanitários com respaldo técnico. Alie-se a tudo isso, cuidados com a ocupação do solo e no uso de fertilizantes ou produtos de limpeza de caixas d'água que também podem comprometer a qualidade da água com altas dosagens de nitrato.
3. Os compostos nitrogenados representam os constituintes de maior peso estatístico no conjunto de dados. Os íons maiores (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , HCO_3^- , NO_3^- , NO_2^- e SO_4^{2-}) são influenciados pelo regime hidrológico de maneira inversa nas cidades de Itacoatiara e Manacapuru (Figura 5.1). As duas cidades distam entre si aproximadamente 400 Km e isso tem reflexos na climatologia e na geologia. De algum modo isso influencia as águas do SAGA, sobretudo para esses íons.

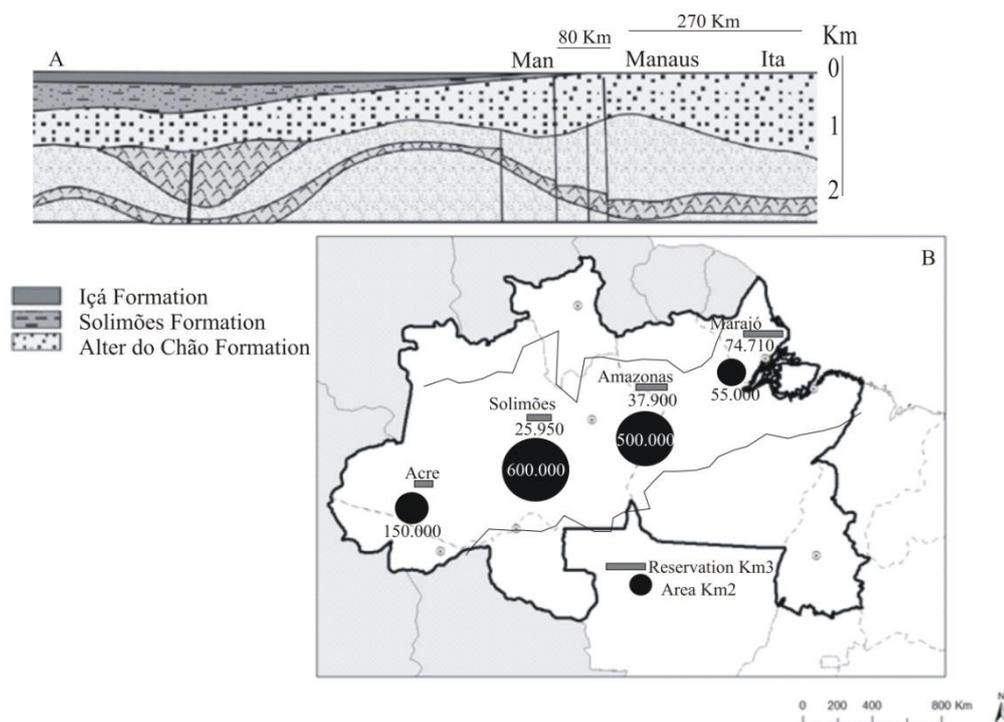


Figura 5.1: Perfil geológico da área de estudo (A) e a abrangência do SAGA (B).

4. O desbalanço de cargas – NBCI é provocado pelas altas concentrações de nitrato em alguns poços estudados no SAGA. Esse fato pode ser atribuído à ação da degradação da matéria orgânica nesses poços. Contudo, a análise de PCA revelou boa correlação entre NO_3^- e NO_2^- o que aponta para ação antrópica na qualidade dessas águas.
5. Os elementos-traço estão extremamente diluídos nas duas cidades e o regime hidrológico não oferece qualquer influência. Ferro e Alumínio são os mais abundantes. Cd, Ni e U são os elementos-traço cuja concentração apresentou mais variação. Como o regime de chuvas não influencia essas concentrações deduz-se que essas alterações ocorram devido a reações na própria rocha, como reações de troca iônica ou de oxirredução.
6. A nível global, Al, Fe e Mn estão enriquecidos nessas águas do SAGA em relação à crosta continental. Contudo, em relação à concentração média dos aquíferos do globo, todos os elementos se encontraram empobrecidos, exceto o elemento Cd. Esse empobrecimento, até relacionando com outros aquíferos do

mundo (Figura 5.2), deve estar associado ao grande volume do SAGA, que dilui os metais.

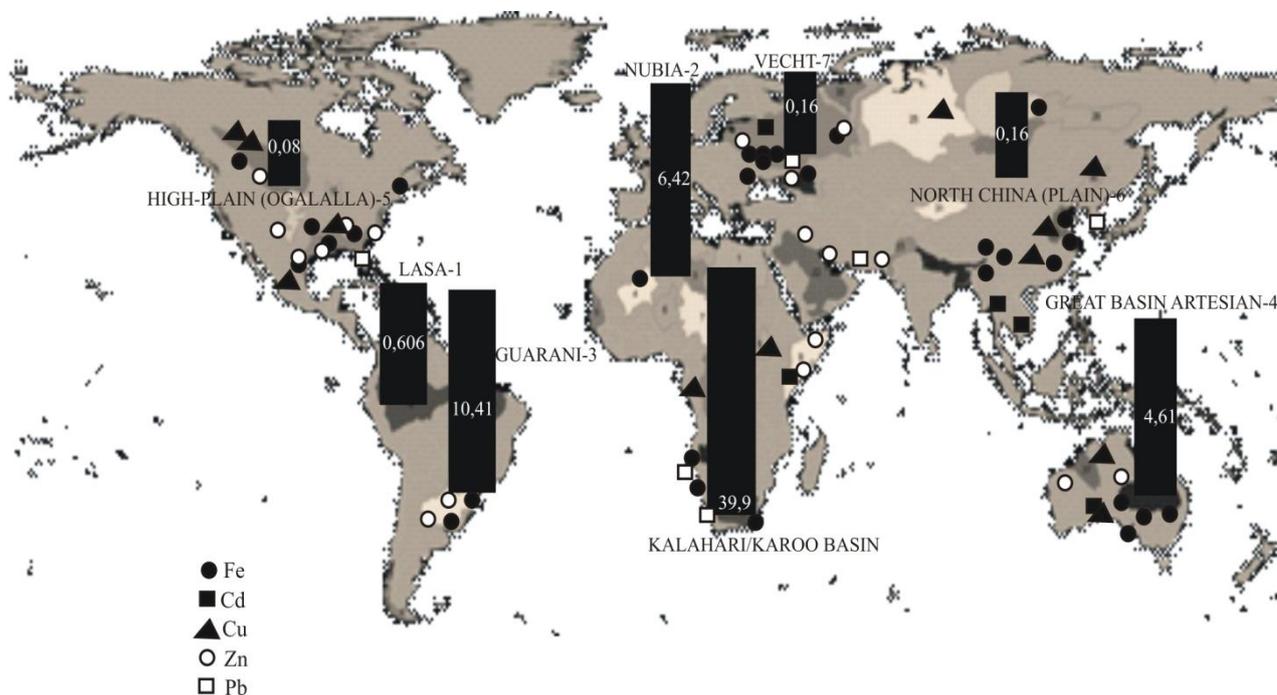


Figura 5.2: Os maiores aquíferos do mundo com a carga de metais mais representativos.

7. O teste de t pareado mostrou que as águas de Itacoatiara e Manacapuru são diferentes, apresentando homogeneidade somente para o Al. A análise de HCA mostrou que o SAGA não tem afinidade com nenhum outro aquífero do mundo. A técnica da PCA revelou que o aquífero Kalahari é o mais comprometido e que o SAGA não tem qualquer afinidade como esse aquífero, corroborando a informação que o Alter do Chão é um aquífero livre de contaminação nos locais estudados.
8. Quanto aos aspectos climáticos, a dinâmica de íons revelou que o sódio prevalece na época chuvas, tanto em Itacoatiara como em Manacapuru. Quase não há influência sobre o potássio. Por outro lado, existe uma grande influência sobre cálcio e magnésio, predominantemente durante a estação seca nas duas cidades. O íon amônio prevalece em Manacapuru durante a estação chuvosa e em Itacoatiara durante o período de transição para a estação seca. O cloreto não pode ser apontado como um marcador climático, enquanto bicarbonato foi mais

concentrado em períodos de baixa pluviosidade. Nitrato e nitrito mostraram-se constantantes em todas as coletas.

As águas do SAGA representam um patrimônio mundial. Por tal relevância no cenário internacional, essas águas precisam de um melhor entendimento, sobretudo, para gerenciamento futuro desse manancial. Sugere-se em trabalhos futuros, o estudo de aspectos microbiológicos, uma avaliação mais apurada acerca da química das águas da chuva e uma amostragem maior do SAGA, com pontos desde o início do aquífero em Marajó até o Estado do Acre, nos limites do aquífero. Apesar de uma tarefa difícil, pela logística a ser empregada, essa avaliação permitirá compreender esse valioso recurso da humanidade chamado Sistema Aquífero Grande Amazônia.

ANEXOS

Tabela com os dados brutos da primeira coleta, em junho de 2012.

	pH	CE	Na ⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
ITA 1	6,63	102	1,614	8,236	19,938	4,888	0,056	1,014	23,35	0,422	0,65	2,294
ITA 2	6,57	96	4,074	4,008	18,568	4,332	1,568	3,372	23,14	0,278	2,526	0,39
ITA 3	6,55	87	3,538	5,33	18,546	5,352	1,926	1,706	23,07	na	0,672	0,132
ITA 4	4,7	104	5,744	8,776	19,838	0,138	5,242	12,5	16,55	na	19,19	1,946
ITA 5	4,45	172	14,42	3,416	18,264	2,318	3,228	25,82	15,67	4,52	29,58	1,42
ITA 6	4,76	25	1,328	1,78	1,98	0,967	1,443	7,303	16,76	na	1,972	0,626
MAN 7	4,6	283	26,134	9,298	1,062	8,502	1,794	29,37	16,2	0,598	65,34	0,062
MAN 8	4,02	348	27,284	7,364	1,544	5,554	1,044	30,47	na	0,584	78,89	1,842
MAN 9	6,62	77	1,538	12,02	1,787	5,493	2,532	1,45	23,31	0,4625	0,674	0,043
MAN10	7,12	254	3,724	16,9	3,874	26,02	9,788	2,238	25,07	0,73	0,968	21,924
MAN11	4,3	210	18,754	5,28	2,302	5,624	0,754	17,05	na	0,87	39,42	3,958
MAN12	7,04	330	0,528	0,56	1,664	1,028	0,402	2,798	24,80	0,974	0,904	37,236

Tabela com os dados brutos da segunda coleta, em setembro de 2012.

	pH	CE	Na ⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
ITA 1	6,85	99,20	4,74	8,95	19,09	11,94	5,77	8,75	25,38	na	na	3,52
ITA 2	6,64	83,20	5,85	4,69	20,31	5,77	3,63	2,31	24,60	1,19	2,93	1,61
ITA 3	6,68	77,40	5,85	6,40	10,22	5,08	3,13	2,34	24,75	0,54	2,00	1,70
ITA 4	4,52	106,80	16,59	2,19	8,31	4,22	0,56	11,40	16,75	0,18	25,81	3,31
ITA 5	4,06	164,20	27,47	4,61	2,54	0,58	0,38	22,77	15,04	na	31,87	3,09
ITA 6	4,54	18,40	3,75	0,78	9,45	0,39	0,13	6,54	16,82	0,27	3,94	0,20
MAN 7	5,62	121,40	12,22	8,72	7,25	6,02	1,86	6,36	20,82	0,59	20,55	0,29
MAN 8	3,58	371,00	30,43	7,13	3,23	5,58	1,09	10,03	na	0,61	76,88	2,05
MAN 9	6,05	75,60	1,68	11,88	1,54	5,93	2,90	1,68	22,42	0,50	0,74	0,06
MAN10	6,84	284,00	2,17	5,12	9,40	4,28	1,86	0,64	25,34	7,78	3,59	13,77
MAN11	3,84	166,50	11,61	3,31	na	2,51	0,29	16,03	na	6,55	29,87	0,65
MAN12	6,90	324,00	3,08	3,03	na	0,94	0,56	2,39	25,57	5,26	3,74	30,30

Tabela com os dados brutos da terceira coleta, em dezembro de 2012.

	pH	CE	Na ⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
ITA 1	6,18	92,2	7,32	2,31	9,04	2,92	1,60	1,90	22,80	12,61	0,05	3,00
ITA 2	6,26	87,4	11,95	3,66	12,54	4,19	1,85	8,32	23,19	9,03	1,20	2,93
ITA 3	6,34	87,2	7,25	2,96	12,71	3,10	1,92	0,85	23,49	12,51	5,06	2,65
ITA 4	4,54	125,8	16,09	2,72	8,90	1,97	0,63	12,27	16,82	na	23,94	4,40
ITA 5	4,25	166,9	35,03	2,51	10,76	1,82	0,78	20,06	na	5,88	29,30	2,15
ITA 6	4,69	24,6	2,96	0,20	na	0,29	0,08	2,47	17,37	na	3,61	0,13
MAN 7	5,94	120,4	9,87	9,89	0,90	5,26	1,67	11,17	22,00	na	26,26	0,17
MAN 8	3,94	346,0	16,30	4,45	0,57	4,29	1,67	30,89	na	na	75,46	4,06
MAN 9	6,17	74,0	1,77	6,51	0,13	4,46	2,44	0,05	22,86	0,02	0,70	0,15
MAN10	6,98	276,0	2,83	9,03	0,20	13,15	5,51	1,03	25,86	0,05	1,21	23,09
MAN11	4,22	185,0	12,04	3,19	na	3,31	1,35	15,58	na	0,11	34,34	6,12
MAN12	7,04	300,0	3,28	9,37	0,19	15,93	6,19	1,14	26,08	0,07	1,51	39,76

Tabela com os dados brutos da quarta coleta, em abril de 2013

	pH	CE	Na ⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
ITA 1	6,23	106,8	2,338	6,25	0,40	3,01	2,73	0,12	22,98	1,37	na	12,06
ITA 2	6,31	83,2	4,370	4,43	0,54	1,81	1,69	2,50	23,27	1,64	2,52	1,02
ITA 3	6,36	82,0	3,794	4,44	0,37	2,15	1,93	0,23	23,46	5,74	na	0,79
ITA 4	5,01	71,8	6,999	1,71	0,56	1,91	0,49	1,60	18,48	na	na	na
ITA 5	5,45	186,8	13,81	3,03	2,88	0,42	0,41	10,79	20,11	na	10,88	9,52
ITA 6	4,98	26,4	16,27	1,42	0,30	0,28	0,19	2,98	18,37	na	4,16	na
MAN 1	6,03	313,0	8,15	2,28	0,83	1,27	1,86	12,43	22,24	na	25,00	0,20
MAN 2	4,12	360,0	18,45	4,88	0,68	6,34	1,96	31,30	na	na	78,65	4,09
MAN 3	6,43	77,6	2,34	6,96	0,18	5,13	2,88	0,08	23,72	na	0,97	0,18
MAN 4	7,02	268,0	3,35	10,07	0,86	14,68	6,32	1,01	25,89	0,03	1,65	24,99
MAN 5	4,58	233,0	14,08	4,73	na	4,02	1,98	16,98	16,90	0,12	36,76	6,24
MAN 6	7,08	322,0	3,88	10,85	0,23	16,04	7,90	1,77	26,12	0,09	1,76	38,92

Tabela com resultados da primeira coleta de metais (junho, 2012)

	Al	Ba	Cd	Cu	Cr	Fe	Li	Mn	Ni	Ti	U	V	Zn
Ita 1	0,000	0,140	0,090	0,010	0,009	0,063	0,020	0,010	0,000	0,010	0,050	0,020	0,060
Ita 2	0,000	0,100	0,020	0,000	0,007	0,069	0,050	0,020	0,000	0,010	0,050	0,020	0,090
Ita 3	0,000	0,100	0,030	0,000	0,006	0,030	0,040	0,010	0,005	0,010	0,000	0,020	0,030
Ita 4	0,260	0,030	0,630	0,005	0,007	0,380	0,040	0,010	0,006	0,010	0,000	0,020	0,030
Ita 5	0,150	0,020	0,110	0,010	0,009	0,027	0,020	0,010	0,000	0,010	0,000	0,010	0,040
Ita 6	0,060	0,020	0,050	0,000	0,006	0,023	0,040	0,010	0,006	0,010	0,000	0,020	0,020
Man 1	1,300	0,110	0,080	0,000	0,006	0,041	0,040	0,050	0,000	0,010	0,050	0,020	0,030
Man 2	2,640	0,070	0,070	0,007	0,007	0,280	0,040	0,030	0,000	0,010	0,000	0,010	0,030
Man 3	0,090	0,120	0,120	0,010	0,007	0,032	0,040	0,020	0,000	0,010	0,000	0,020	0,030
Man 4	0,000	0,120	0,090	0,007	0,007	0,039	0,040	0,060	0,000	0,010	0,060	0,020	0,020
Man 5	0,960	0,070	0,030	0,010	0,010	0,041	0,020	0,050	0,000	0,010	0,070	0,010	0,050
Man 6	0,050	0,090	0,140	0,010	0,008	0,023	0,020	0,040	0,000	0,010	0,060	0,020	0,040

Tabela com resultados da segunda coleta de metais (setembro, 2012)

	Al	Ba	Cd	Cu	Cr	Fe	Li	Mn	Ni	Ti	U	V	Zn
Ita 1	<LQ	0,140	0,020	0,010	0,009	0,056	0,020	0,010	<LQ	0,010	<LQ	0,020	0,030
Ita 2	0,050	0,090	0,020	0,006	0,007	0,070	0,040	0,020	0,005	0,010	<LQ	0,020	0,020
Ita 3	0,070	0,090	0,020	0,010	0,008	0,054	0,020	0,020	<LQ	0,010	0,040	0,020	0,020
Ita 4	0,210	0,030	0,020	0,020	0,009	0,039	0,020	0,010	<LQ	0,010	<LQ	0,010	0,040
Ita 5	0,170	0,020	0,020	<LQ	0,005	0,071	0,040	0,010	<LQ	0,010	0,060	0,010	0,020
Ita 6	0,060	0,020	0,010	0,007	0,007	0,034	0,040	0,010	<LQ	0,010	0,050	0,010	0,030
Man 1	0,440	0,090	0,020	<LQ	0,006	0,020	0,040	0,030	<LQ	0,010	0,040	0,020	0,030
Man 2	2,570	0,070	0,020	0,010	0,008	0,220	0,020	0,030	<LQ	0,010	<LQ	0,010	0,040
Man 3	<LQ	0,120	0,010	0,007	0,006	0,034	0,040	0,020	<LQ	0,010	<LQ	0,020	0,030
Man 4	<LQ	0,110	0,030	0,008	0,007	0,029	0,040	0,070	<LQ	0,010	0,060	0,010	0,030
Man 5	0,800	0,060	0,020	0,020	0,009	0,061	0,020	0,050	<LQ	0,010	0,050	0,010	0,060
Man 6	0,090	0,080	0,020	0,006	0,006	0,063	0,040	0,080	<LQ	0,010	0,100	0,020	0,030

Tabela com resultados da terceira coleta de metais (dezembro, 2012).

	Al	Ba	Cd	Cu	Cr	Fe	Li	Mn	Ni	Ti	U	V	Zn
Ita 1	0,070	0,100	0,010	0,009	0,007	0,088	0,040	0,030	0,006	0,010	0,060	0,020	0,020
Ita 2	0,090	0,100	0,010	0,010	0,005	0,120	0,040	0,020	0,006	0,010	<LQ	0,020	0,030
Ita 3	<LQ	0,100	0,010	<LQ	0,005	0,100	0,040	0,020	0,006	0,010	<LQ	0,020	0,010
Ita 4	0,250	0,030	0,010	0,020	0,008	0,040	0,020	0,020	<LQ	0,010	<LQ	0,010	0,030
Ita 5	0,220	0,030	0,010	0,020	0,009	0,670	0,020	0,010	<LQ	0,010	<LQ	0,010	0,020
Ita 6	<LQ	0,020	0,010	0,010	0,010	0,230	0,020	0,010	<LQ	0,010	0,040	0,010	0,030
Man 1	0,460	0,100	0,010	0,010	0,010	0,031	0,020	0,030	<LQ	0,010	<LQ	0,010	0,020
Man 2	2,410	0,070	0,010	0,007	0,006	0,210	0,040	0,030	0,005	0,010	0,050	0,010	0,020
Man 3	0,180	0,130	0,010	0,020	0,020	0,200	0,020	0,040	0,006	0,010	0,040	0,010	0,050
Man 4	<LQ	0,120	0,010	0,007	0,006	0,035	0,040	0,060	0,005	0,010	0,070	0,020	0,020
Man 5	0,730	0,060	0,010	0,009	0,006	0,130	0,040	0,040	<LQ	0,010	0,090	0,020	0,020
Man 6	0,060	0,090	0,020	0,010	0,009	0,073	0,020	0,040	<LQ	0,010	0,060	0,020	0,070

Observação: na e LQ representam valores abaixo do limite de detecção do método. Para os íons o limite de detecção foi de 0,0001 mg L⁻¹ enquanto que para os metais, o limite de detecção foi de 0,001 µg l⁻¹.