

# Estudo de metais pesados (Co, Cu, Fe, Cr, Ni, Mn, Pb e Zn) na Bacia do Tarumã-Açu Manaus – (AM)

Genilson Pereira SANTANA<sup>1</sup>; Priscila de Souza Rosa BARRONCAS<sup>2</sup>

## RESUMO

Os resíduos gerados em domicílios incluem diversos produtos, como pesticidas, produtos farmacêuticos, detergentes, óleos de cozinha, metais pesados contidos em baterias e outros utensílios. Esses resíduos são lançados continuamente em aterro sanitário ou lixões em cidades como Manaus. O chorume produzido nesses aterros, quando não tratados, contamina recursos hídricos superficiais e subterrâneos. Neste estudo foi feita uma avaliação das consequências da liberação do chorume no sistema hídrico da bacia do Tarumã-Açu. Amostras de água e sedimento foram coletadas nos igarapés Matrinxã, Acará, Bolívia, bacia do Tarumã-Açu e dentro do aterro sanitário (Manaus - Amazonas - Brasil) em março 2001. As amostras de água foram filtradas em filtro *Milipore* (0,45 mm de poro) e, em seguida, tratadas com HNO<sub>3</sub> concentrado. As amostras de sedimento foram peneiradas em malha de 0,053 mm e digeridas com HCl:HNO<sub>3</sub> (1:3) a 150° C. As concentrações de alguns metais pesados (Co, Cu, Fe, Cr, Ni, Mn, Pb e Zn) foram determinadas nas amostras de água e sedimento por espectrometria de absorção atômica de chama. Os resultados revelaram que a concentração dos metais pesados é muito acima dos permitidos pela resolução 357/2005 do CONAMA em praticamente todos os locais amostrados, mostrando que o Aterro Sanitário é um dos principais responsáveis pelo impacto ambiental observado nos corpos hídricos estudados. As análises dos componentes principais (PCA) e hierárquica de *cluster* (HCA), revelam que os pontos de coleta localizados dentro do aterro sanitário apresentam características diferentes dos outros locais amostrados. Além disso, o HCA e PCA mostraram que existe uma similaridade entre os pontos de coleta localizados fora do aterro o que permite afirmar que o chorume do aterro se dissolve por todo corpo hídrico estudado.

## PALAVRAS-CHAVE

Metais pesados, aterro sanitário, AAS, PCA, HCA.

## *Heavy metal (Co, Cu, Fe, Cr, Ni, Mn, Pb e Zn) study in the Tarumã-Açu Basin – Manaus (AM)*

## ABSTRACT

*Domestic sewage involves several products, such as pesticides, pharmaceuticals products, detergents, soybean oil, heavy metal of battery, and others. It is discharged continually in landfill or at any place in city as Manaus. When non-treated the landfill leachate contaminates the superficial and groundwater water. The water and sediment samples were collected from the following streams: Igarapé do Matrinxã, Igarapé do Acará, Igarapé da Bolívia, Bacia do Tarumã-Açu and within Sanitary Landfill (Manaus – Amazonas - Brazil) in March of 2001. The water samples were filtered in Milipore 0.45 mm, treated with concentrated HNO<sub>3</sub>. The sediment samples were served to 0.053 mm and treated with concentrated HCl:HNO<sub>3</sub> (1:3). The Co, Cu, Fe, Cr, Ni, Mn, Pb and Zn concentrations were determined by flame atomic absorption spectrometric. The results showed that heavy metals have concentration above the level permitted by Brazilian Environmental protection law (number 357/2005 CONAMA) showing that landfill is the major responsible by environment impact of aquatic system. The principal component (PCA) and hierarchical cluster (HCA) analyses reveal that samples collected within of sanitary landfill have different characteristics from other site sampling. Additionally, HCA and PCA show a similarity between site samplings located out landfill it allows to sustain that the leachate is dissolved by whole aquatic system studied.*

## KEY-WORDS

*Heavy Metals, Sanitary Landfill, AAS, PCA, HCA.*

<sup>1</sup> Professor Associado, Universidade Federal do Amazonas – Instituto de Ciências Exatas - Departamento de Química – Av. Gal. Rodrigo Octávio Jordão Ramos, 3000 – Coroado II – Manaus. CEP: 69077-000 – e-mail gsantana@ufam.edu.br

<sup>2</sup> Professora, UniNilton Lins - Av. Prof. Nilton Lins, 3259 - Parque das Laranjeiras – Flores, CEP 9058-040

## INTRODUÇÃO

O número de habitantes de Manaus passou de aproximadamente 67.000 para 284.118 dos anos de 1940 a 1970; ou seja, a cidade teve um aumento correspondente a 4,2 vezes, o que representa um crescimento demográfico da ordem de 325 %. Na década de 1980, a cidade ampliou aproximadamente 8 % ao ano e a população ultrapassou 635.000 habitantes, chegando em 2004, à marca de 1.592.555 habitantes, estando em oitavo lugar entre os municípios mais populosos do Brasil (GeoManaus, 2002; IBGE, 2007).

Em consequência da explosão demográfica, a geração de lixo aumentou consideravelmente, cerca de 70 % do lixo da cidade, sendo armazenado em áreas não apropriadas ou simplesmente sendo despejado em lugares a céu aberto, sem nenhuma preocupação com o ambiente. Apenas 32 % do lixo são depositados em um aterro sanitário do tipo controlado, localizado no km 19 da rodovia AM-010, que liga Manaus a Itacoatiara (GeoManaus, 2002). No aterro são depositados diversos tipos de lixo: de origem industrial, urbana e hospitalar. A princípio, os resíduos sólidos seriam aterrados, os líquidos tratados em reatores e os gasosos captados e, em seguida, tratados.

Entretanto, umas das características marcantes desse aterro sanitário é a grande produção de chorume. Este líquido é despejado no igarapé do Matrinxã, bem como em duas de suas nascentes. É possível, devido à deposição inadequada de diversos componentes do lixo (pilhas, latas, baterias etc.), que alguns metais pesados estejam contaminando todo o sistema hídrico da bacia do Tarumã-Açu, no mínimo.

Uma vez no ecossistema aquático, os metais pesados são distribuídos nos diversos compartimentos do ambiente, como solo, sedimento, plantas e animais. Especificamente no caso dos sedimentos, a literatura mostra que este compartimento funciona como um sistema de estoque de poluentes (Förstner, 1987; Filgueiras *et al.*, 2004).

Diante dessa possibilidade, foram determinadas as concentrações de alguns metais pesados: Co, Cu, Fe, Cr, Ni, Mn, Pb e Zn, nas águas e sedimentos do aterro sanitário e da bacia do Tarumã-Açu (igarapés do Matrinxã, da Bolívia, Acará e do Tarumãzinho), com o objetivo de avaliar as consequências da liberação do chorume para o sistema hídrico da bacia do Tarumã-Açu.

## MATERIAL DE MÉTODOS

### DESCRIÇÃO DA ÁREA

Manaus situa-se quase ao centro da grande Planície Amazônica (3°08'07" S e 60°01'34" W), sua superfície total corresponde a uma área de 11.458,5 km<sup>2</sup>, e o clima é classificado como equatorial quente e úmido, apresentando apenas duas estações ao longo do ano: i) chuvosa (inverno), que ocorre entre os meses de novembro e junho, período em que a temperatura é mais

amena; ii) seca (verão) de julho a outubro, período de sol intenso e temperaturas elevadas em torno de 38 °C, atingindo cerca de 40,0 °C, no mês de setembro, o mais quente do ano. A temperatura média anual observada em Manaus é de 26,7 °C, com variações médias entre 23,3 e 31,4 °C. A umidade relativa do ar média é de cerca de 80% (Franzini & Igreja, 2002).

A área urbana da cidade abrange quatro bacias hidrográficas afluentes do rio Negro: São Raimundo, Educandos, Tarumã-Açu e do Puraquequara. As duas primeiras se encontram integralmente dentro da cidade e outras duas parcialmente inseridas na malha urbana.

Particularmente, o aterro sanitário da cidade de Manaus se encontra dentro da microbacia do igarapé Matrinxã, que pertence ao sistema hídrico composto pelos igarapés Acará, da Bolívia, Tarumãzinho, afluentes da bacia do Tarumã-Açu (Figura 1).

### COLETA DAS AMOSTRAS DE ÁGUA E SEDIMENTO

Os locais amostrados foram escolhidos baseados na fonte de poluição, neste caso, o aterro sanitário e na possível distribuição dos metais pesados (Tabela 1). Em março de 2001, 16 amostras de água e ao mesmo tempo 16 amostras de sedimentos foram coletadas conjuntamente na região do aterro sanitário e igarapés do Matrinxã, Acará, Bolívia, Tarumãzinho e Tarumã-Açu (Figura 1).

Os sedimentos foram coletados com auxílio de um trado a uma profundidade de 10 cm e secados ao ar em média por uma semana (Jordão *et al.*, 1997). As amostras de água foram coletadas a 10 cm de profundidade da seguinte forma: inicialmente cerca de 10 l foram recolhidos em balde, sendo o pH medido. Em seguida retirado 1 l para recipiente plástico previamente esterilizado (Kegley & Andrews, 1998).

### PREPARO DAS AMOSTRAS DE ÁGUA

Foi retirada uma alíquota de 100,0 ml de água previamente filtrada (Millipore 0,45 mm de poro) para béquer de 250 ml, sendo adicionados também 10 ml de HNO<sub>3</sub> concentrado. O béquer foi aquecido em banho-maria a 100 °C, até que o volume atingisse cerca de 10 ml, sendo transferido quantitativamente para balão volumétrico de 25,0 ml e o volume aferido com água desmineralizada (Kegley & Andrews, 1998).

### PREPARO DAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO

As amostras de sedimento foram peneiradas em peneira com malha de 0,053 mm. Desta fração, 0,1000 g foi transferido para cadinho de *teflon*, sendo adicionados 5,0 ml de uma mistura de HNO<sub>3</sub>:HCl (1:3). Em seguida, o cadinho foi aquecido em banho-maria a 105 ± 5 °C até a completa digestão. Após foram adicionados 10 ml de HNO<sub>3</sub> concentrado e a solução diluída para 25 ml água deionizada (Jordão *et al.*, 1997).

### DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE METAIS PESADOS

Os metais pesados (Co, Cu, Fe, Cr, Ni, Mn, Pb e Zn) das amostras de água e os sedimentos foram determinados por

**Tabela 1** – Descrição das estações de coleta.

Estação	Localização	Descrição
1	Nascente A	Nasce dentro do Aterro Sanitário, provavelmente com o recebimento de lixo será aterrado.
2	Nascente B	Nasce próximo a estação 1, cerca de 100 m, também sofre o impacto do Aterro Sanitário.
3	Igarapé do Matrinxã	Passa por dentro do Aterro Sanitário, nesta estação suas águas foram represadas formando uma lagoa.
4	Igarapé do Matrinxã	Localizada a 1 Km da estação 3, ainda não houve contato direto com o chorume.
5	Lagoa de chorume	Líquido de cor escura resultante da decomposição da matéria orgânica presente no lixo, que percola das camadas construída no Aterro Sanitário e entra em contato com as águas do igarapé do Matrinxã.
6	Igarapé do Matrinxã	Estação localização imediatamente após este igarapé receber descarga de chorume.
7	Igarapé do Matrinxã	Estação localizada a 1 Km após receber descarga de chorume.
8	Igarapé do Matrinxã	Área de lazer, localizada a cerca de 2 Km do Aterro Sanitário.
9	Igarapé Acará	Estação localizada antes deságua no igarapé do Matrinxã para formar o igarapé da Bolívia. Este o Acará durante o seu percurso atravessa os bairros Santa Etelvina e Novo Israel.
10	Igarapé da Bolívia	Ponto de coleta localizado nas proximidades do posto de fiscalização, cerca de 5 Km da Estação 9
11	Igarapé da Bolívia	Estação localizada a 1 Km da Estação 10, local de invasão.
12	Bacia do Tarumã-Açu	Localizado na Ponte do Tarumã-Açu
13	Bacia do Tarumã-Açu	Área de igapó, localizada a 1 Km da Estação 12
14	Igarapé do Tarumã-Açu	Estação localizada no Baneário da CETUR
15	Igarapé do Tarumã-Açu	Localizado nas proximidades do flutuante do Miro
16	Igarapé do Tarumã-Açu	Área da marina Tauá

espectrometria de absorção atômica (Perkin Elmer, modelo ASS 3300) em chama de ar/acetileno, pelo método direto e corretor de fundo (Welz, 1985). Cada metal foi medido segundo suas curvas de calibração com os seguintes limites de detecção ( $\mu\text{g ml}^{-1}$ ): Cu = 0,025, Co = 0,05, Cr = 0,05, Fe = 0,05, Mn = 0,02, Ni = 0,04, Pb = 0,06 e Zn = 0,008.

#### DETERMINAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA

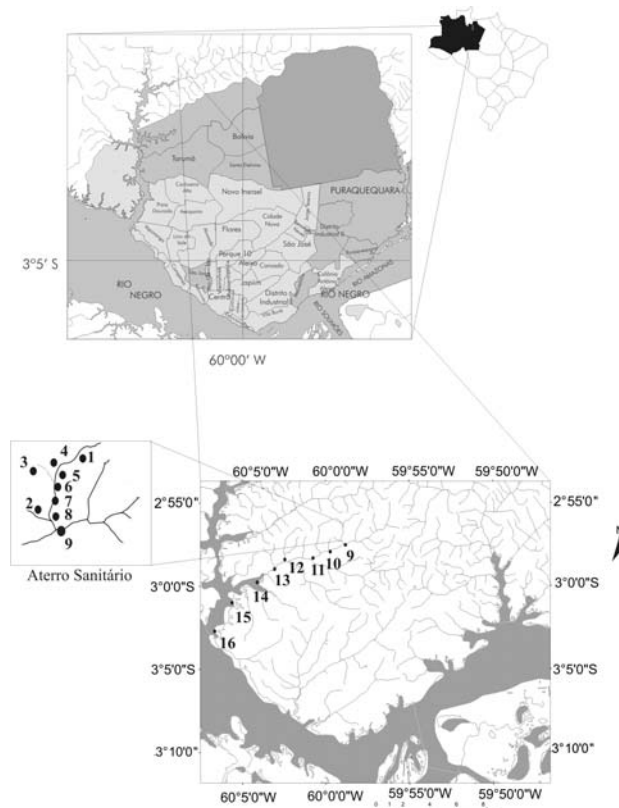
#### ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS DADOS

A análise estatística multivariada (componentes principais e *cluster*) foi usada neste trabalho segundo Bini (2004), para:

1. Descrever a similaridade entre as amostras considerando o conjunto total de variáveis e as correlações entre essas variáveis; e
2. Encontrar conjuntos de variáveis que possam ser consideradas redundantes.

#### COMPONENTES PRINCIPAIS

A análise dos componentes principais (PCA) foi usada para transformar os dados para duas dimensões e, assim, fazer uma estimativa das similaridades dos dados (Moita Neto & Moita,



**Figura 1** – Local de coleta das amostras de água e sedimentos

1998; Otto, 1999; Goloboèanin *et al.*, 2004; Yüdel & Demir, 2004). O PCA consiste na projeção das medidas representadas por m-dimensões de uma matriz X (n amostras *versus* m variáveis) em coordenadas bidimensionais. As m-dimensões da matriz X são decompostas na matriz score T, na matriz loading P' e na matriz erro residual E:

$$\begin{matrix} m \\ \boxed{X} \\ n \end{matrix} = \begin{matrix} A \\ \boxed{T} \\ n \end{matrix} \begin{matrix} m \\ \boxed{P'} \\ n \end{matrix} + \begin{matrix} m \\ \boxed{E} \\ n \end{matrix}$$

Portanto, o PCA consiste essencialmente em reescrever as coordenadas das amostras em outro sistema de eixo mais conveniente para a análise dos dados. Em outras palavras, as n-variáveis originais geram, através de suas combinações lineares, n-componentes principais (PCs), cuja principal característica, além da ortogonalidade, é que são obtidas em ordem decrescente de máxima variância; ou seja, a componente principal 1 (PC1) detém mais informações que componente principal 2 (PC2), que por sua vez tem mais informação estatística que a componente principal 3 (PC3) e assim por diante. Normalmente, valores de autovalores > 1 são considerados de interesse para a interpretação dos dados estatísticos (Danielsson *et al.*, 1999; Yüdel & Demir, 2004).

## ANÁLISES HIERÁRQUICAS DE CLUSTER

A técnica de agrupamento hierárquico (HCA) que é usada para reconhecer padrões (similaridades) de amostras a partir de um conjunto de dados obtidos; ou seja, de acordo com as variáveis escolhidas esta técnica agrupa as amostras entre si. A suposição básica de sua interpretação é que quanto menor for a distância entre os pontos, maior a semelhança entre as amostras, na prática isso é mostrado por dendrogramas. Os dendrogramas são especialmente úteis na visualização de semelhanças entre amostras ou objetos representados por pontos em espaço com dimensão maior do que três, onde a representação de gráficos convencionais não é possível. Existem muitas maneiras de procurar agrupamentos no espaço n-dimensional. A maneira matematicamente mais simples consiste em agrupar os pares de pontos que estão mais próximos, usando a distância euclidiana. Um dos métodos mais usados para determinar a distância Euclidiana é o de Ward, cujo cálculo é feito da seguinte forma.

$$D_{ik} = \sum_{i=1}^n \sqrt{(x_{ij} - x_{kj})^2}$$

Onde  $x_{ij}$  e  $x_{kj}$  são os valores das variáveis  $j$  para amostras  $i$  e  $k$  e  $n$  é o número de variáveis (Moita Neto & Moita, 1998; Otto, 1999; Goloboèanin *et al.*, 2004; Yüdel & Demir, 2004).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### ESTUDO DE METAIS NA ÁGUA

As concentrações dos metais pesados (Cu, Fe, Cr e Zn) nas amostras de águas são mostradas na Tabela 2. Nota-se que algumas concentrações se encontram acima dos valores recomendados para águas de classe 2, segundo a resolução N° 357/2005 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Os resultados revelam também que os níveis de contaminação por

metais pesados dependem do ponto de coleta e, evidentemente, do elemento. Por exemplo, o Zn e Cr apresentaram concentrações significativas na região do aterro sanitário, ponto de coleta 1, 3, 4 e 6, respectivamente. Já o Cu apenas nos pontos de coleta 2, 3, 4, 5 e 6; e o Fe em todos os locais amostrados.

Segundo Øygaard *et al.* (2004) a mistura composta de plástico, metal e outros materiais orgânicos produzem um chorume rico em metais pesados. Como a única fonte antrópica da região é o aterro sanitário, presume-se que o chorume despejado no igarapé do Matrinxã é o principal responsável pelos níveis de metais pesados encontrados na bacia do Tarumã-Açu.

Os valores de pH das águas variaram entre 4,29 e 6,85 nos 16 pontos de coleta (Tabela 2). Este resultado é diferente do observado em ecossistemas aquáticos preservados da região de Manaus, que é formado por águas pretas com valores de pH variando entre 3,00 e 5,00 (Sioli, 1975; Cleto Filho & Walker 2001). Alguns valores determinados na bacia do Tarumã-Açu são similares aos observados nos igarapés do Quarenta, 4,90 – 6,40 (Silva, 1996) e igarapés do Distrito Industrial, 4,77-6,77 (Sampaio, 2000) que são áreas contaminadas por metais pesados.

Os valores de pH em torno de 6,5, tal como registrados nos corpos hídricos existentes nas proximidades do aterro sanitário a alta quantidade de matéria orgânica, propicia a existência de um ambiente redutor; com a conseqüente redução da concentração de oxigênio dissolvido na água (Øygaard *et al.*, 2004). Além disso, valores de pH no intervalo observado facilitam uma maior mobilidade dos metais analisados no sistema hídrico (Sletten *et al.*, 1995, Silva *et al.*, 2004).

O resultado do PCA é caracterizado por uma média do autovalor de 1,000. Portanto, possível fazer uma interpretação dos dados considerando o PC1 e o PC2, com variância de 36,0 e 33,83 % respectivamente. Os componentes principais PC1 e PC2 explicam 69,86 % da variação total e o restante da variação

**Tabela 2** - Composição química da água de duas nascentes do Igarapé do Matrinxã, Igarapé da Bolívia e Bacia do Tarumã-Açu. Os resultados correspondem à média de três repetições.

Estação de coleta	pH	mg L <sup>-1</sup>			
		Zn	Cr	Fe	Cu
1	4,50	0,21 ± 0,02	0,10 ± 0,05	0,50 ± 0,14	< 0,077
2	4,29	<0,018	<0,078	0,31 ± 0,01	0,10 ± 0,01
3	4,88	0,10 ± 0,00	0,50 ± 0,01	1,38 ± 0,04	0,10 ± 0,00
4	5,94	<0,018	0,10 ± 0,01	1,60 ± 0,04	0,10 ± 0,04
5	6,85	0,13 ± 0,00	<0,078	2,00 ± 0,11	0,10 ± 0,01
6	5,98	0,05 ± 0,00	0,20 ± 0,05	1,10 ± 0,04	0,10 ± 0,01
7	6,10	0,05 ± 0,00	<0,078	1,40 ± 0,04	< 0,077
8	4,70	<0,018	<0,078	1,00 ± 0,00	< 0,077
9	5,91	0,03 ± 0,01	<0,078	1,21 ± 0,01	< 0,077
10	5,56	0,03 ± 0,01	<0,078	0,97 ± 0,02	< 0,077
11	6,49	0,03 ± 0,01	<0,078	3,00 ± 0,32	< 0,077
12	6,10	0,03 ± 0,00	<0,078	1,00 ± 0,01	< 0,077
13	5,97	0,03 ± 0,01	<0,078	1,00 ± 0,04	< 0,077
14	4,89	0,03 ± 0,00	<0,078	0,50 ± 0,00	< 0,077
15	4,97	0,03 ± 0,00	<0,078	0,41 ± 0,01	< 0,077
16	5,00	0,03 ± 0,00	<0,078	0,54 ± 0,02	< 0,077
CONAMA 357/2005		0,18	0,05	0,30	0,02

(30,14%) refere-se aos outros eixos. A redução das cinco variáveis a duas não correlacionadas permitiu verificar que os parâmetros analisados, pH e Fe ( $r = 0,753$ ) e Cu e Cr ( $r = 0,549$ ) têm uma boa correlação entre si (Tabela 3).

A Figura 2a mostra os gráficos dos componentes principais: PC1 versus PC2. Especificamente a única origem possível para explicar as correlações observadas entre os metais Cu, Cr e Zn na área estudada é o produto de decomposição de componentes do lixo como pilhas, detergentes, etc que são depositados no aterro sanitário municipal de Manaus.

Na Figura 2b pode ser observado que os pontos de coleta 1 a 6 foram agrupados diferentemente dos outros locais de coleta. Fica evidente também que o restante da bacia ainda apresenta as mesmas características dos ecossistemas que compõem a bacia do rio Negro. Essas características se devem ao fato de que a taxa de deposição de metais pesados não é suficientemente alta ainda para atingir todo o sistema de água superficial da bacia do Tarumã-Açu.

Os resultados da análise de HCA revelam mais detalhadamente a similaridade entre os pontos de coleta (Figura 3). Os agrupamentos de mesma similaridade ocorrem da seguinte forma: i) nascentes do aterro sanitário (pontos de coleta 1 e 2), ii) pontos de coleta 14, 15 e 16 da Bacia do Tarumã-Açu, iii) os pontos 4, 6, 7, 8, 9, 10, 12 e 13 localizados nos Igarapés Matrinxã, Acará e Bacia do Tarumã-Açu, iv) 5 e 11 localizados

**Tabela 3** – Matriz de correlação linear das variáveis: pH e concentração de metais de pesados.

	pH	Zn	Cr	Fe	Cu
pH	1,000				
Zn	-0,035	1,000			
Cr	-0,184	0,343	1,000		
Fe	0,753	0,024	0,083	1,000	
Cu	0,073	0,092	0,549	0,161	1,000

nos igarapés Matrinxã e Bolívia e v) formado pelos pontos 3 e 8 localizados no igarapé do Matrinxã e balneário. Essa ordem de similaridade revela da mesma forma observada no PCA que existe uma diferenciação nas características dos corpos hídricos analisados. Mais uma vez, o aterro sanitário, como única fonte antrópica importante da bacia do Tarumã-Açu, é responsável pela dissimilaridade observada no dendrograma dos dados obtidos da água.

#### ESTUDO DE METAIS NOS SEDIMENTOS

Os resultados das análises químicas de metais pesados (Tabela 4) nos sedimentos são caracterizados pela presença de teores muito acima dos encontrados nas amostras de água em praticamente todos os pontos de coleta. Além disso, alguns valores de concentração indicam que o sedimento da bacia do Tarumã-Açu seja considerado poluído em alguns países, principalmente nas proximidades do aterro sanitário (Tabela 5), representando um risco para a vida aquática, saúde humana (Ho *et al.*, 2002).

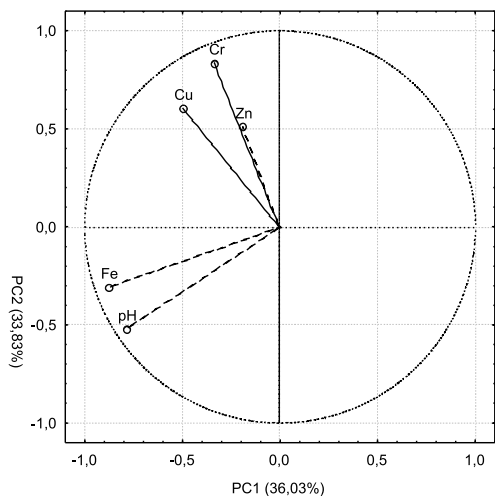
A princípio, os níveis de metais pesados encontrados na água não representam ainda perigo em termos de contaminação, pois quando esses elementos são liberados para o ambiente passam a ter influência de diversos processos físicos e químicos, como: pH, potencial de oxi-redução, oxigênio dissolvido, quantidade de matéria orgânica dissolvida etc. (Danielsson *et al.*, 1999; Bartolomeo *et al.*, 2004).

A distribuição de metais pesados nos sedimentos do Aterro Municipal (pontos de coleta 1 a 7) é caracterizada pela presença dos seguintes metais pesados: Zn, Ni, Cr, Fe, Pb e Cu, com diferentes concentrações.

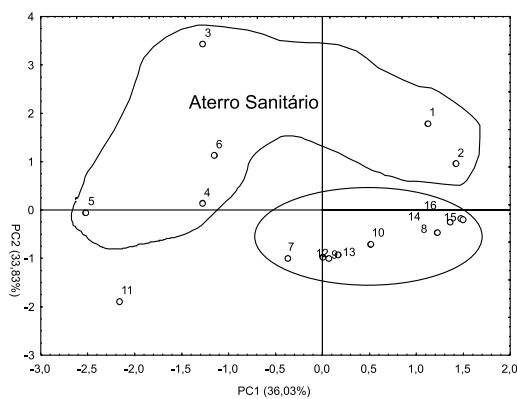
Cleto Filho (2003) observou que os ecossistemas aquáticos da Amazônia Central ao sofrerem impactos ambientais têm aumento da quantidade de sedimento em suspensão da ordem de 300 vezes. As concentrações altas de alguns metais pesados

**Tabela 4** - Composição química dos metais pesados das amostras de sedimentos (fração < 0,053 mm), determinada por espectrometria de absorção atômica.

Estação	MO (%)		pH	Teores(µg.g <sup>-1</sup> )							
				Zn	Co	Ni	Cr	Fe	Pb	Cu	Mn
1	3,60	0,07	4,40	46 ± 5	33 ± 3	84 ± 7	< 0,078	4092 ± 40	< 0,45	217 ± 4	162 ± 3
2	8,77	0,04	4,34	50 ± 5	36 ± 11	38 ± 2	< 0,078	3106 ± 134	47 ± 67	223 ± 91	168 ± 1
3	1,76	0,12	4,72	80 ± 0	194 ± 20	147 ± 23	68 ± 7	7674 ± 76	210 ± 13	182 ± 33	75 ± 20
4	5,58	0,11	5,43	135 ± 5	196 ± 9	187 ± 23	113 ± 6	4600 ± 46	311 ± 32	95 ± 33	103 ± 21
5	1,38	0,02	5,57	150 ± 5	203 ± 10	127 ± 7	100 ± 4	7999 ± 80	421 ± 40	161 ± 2	38 ± 18
6	3,06	0,08	5,44	156 ± 4	219 ± 0	195 ± 6	134 ± 1	5067 ± 146	340 ± 20	164 ± 8	34 ± 15
7	1,04	0,01	6,19	433 ± 11	193 ± 8	336 ± 5	233 ± 30	11326 ± 514	420 ± 60	1919 ± 143	66 ± 11
8	2,92	0,03	4,44	114 ± 3	130 ± 1	133 ± 4	37 ± 0	4361 ± 37	166 ± 46	1666 ± 80	195 ± 32
9	1,07	0,09	4,76	135 ± 8	170 ± 10	106 ± 11	66 ± 0	3281 ± 197	190 ± 21	782 ± 32	294 ± 8
10	0,20	0,06	5,51	121 ± 40	146 ± 1	107 ± 18	11 ± 1	7242 ± 74	< 0,45	1853 ± 19	597 ± 6
11	5,66	0,74	4,29	51 ± 12	173 ± 1	105 ± 4	< 0,078	2743 ± 3	216 ± 20	195 ± 1	608 ± 60
12	1,11	0,21	5,05	110 ± 4	180 ± 13	186 ± 13	80 ± 6	6910 ± 940	212 ± 23	348 ± 13	659 ± 47
13	7,36	0,74	4,22	100 ± 1	168 ± 3	134 ± 15	35 ± 11	6422 ± 74	185 ± 23	172 ± 1	723 ± 3
14	2,62	0,15	4,43	81 ± 11	147 ± 8	168 ± 6	2 ± 0	6912 ± 851	206 ± 9	194 ± 4	746 ± 13
15	2,21	0,33	4,49	56 ± 3	216 ± 13	183 ± 2	80 ± 1	11472 ± 526	373 ± 82	180 ± 1	641 ± 6
16	0,80	0,20	4,58	55 ± 5	161 ± 3	200 ± 1	56 ± 23	6990 ± 111	248 ± 21	242 ± 32	692 ± 20

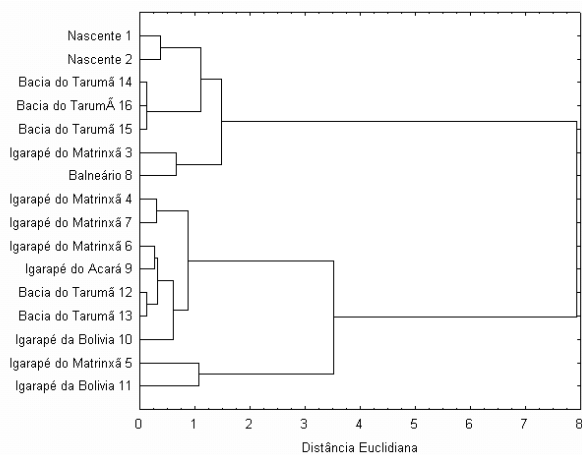


(a)



(b)

**Figura 2** – (a) Relação entre as variáveis e (b) gráfico das componentes principais PC1 versus PC2 obtidos dos dados relativos às variáveis: pH e concentração de metais pesados contidos nas amostras de água.

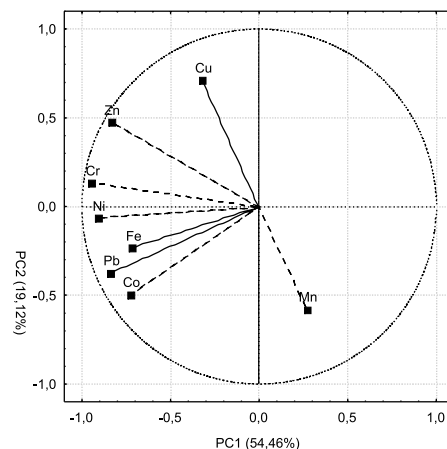


**Figura 3** - Dendrograma dos dados relativos às variáveis: pH e metais pesados contidos nas amostras de água.

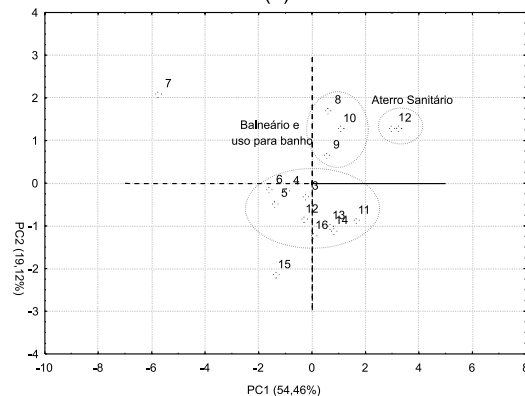
nas proximidades do aterro sanitário indicam que há sérios problemas na acumulação do lixo de Manaus. Portanto, o aterro sanitário não está cumprindo o seu papel principal que é acumular e tratar o lixo, sem poluir os igarapés que compõem a bacia do Tarumã-Açu.

Infelizmente, com os dados apresentados não é possível estabelecer a exatidão dos riscos. Entretanto, a literatura registra que o processo de intoxicação por metais pesados é difícil de ser estabelecido, uma vez que, seria necessário realizar bioensaios específicos para cada tipo de ecossistema, corpo hídrico e tipo de efluentes (Ellis, 2000; Admiraal *et al.*, 2000).

Os dados das análises químicas das amostras de sedimento também foram submetidos ao PCA, cujos PC1 (54,46%) e PC2 (19,12%) explica 73,58% dos dados. A Figura 4a mostra o gráfico PC1 versus PC2 que explica 73,58% dos dados. Nota-se que as variáveis relacionadas à concentração de Cu, Zn e Cr contribuem para uma correlação positiva dos dados. Já as variáveis Ni, Fe, Pb e Co contribuem para correlações negativas. O gráfico dos componentes PC1 versus PC2 mostra basicamente três



(a)



(b)

**Figura 4** - (a) Relação entre as variáveis e (b) gráfico das componentes principais PC1 versus PC2 obtidos dos valores de concentração de metais pesados existentes nas amostras de sedimento.

**Tabela 5** - Guia de valores de concentração de metais pesados permitidos por algumas agências de proteção ambiental de alguns países: USEPA, Environment Canada, Environment Australia e Dutch (Delvalls *et al.*, 2004).

Metal	Espanha		Holanda			EPA1			Canadá		Austrália	
	Não-poluído	poluído	Valor recomendado	Valor limite	Valor de teste	Poluído	Valor recomendado	Poluído	Não-poluído	poluído	Não-poluído	poluído
Cr	200	1000	100	380	380	380	81	370	52	160	-	-
Cu	100	400	35	35	90	190	34	270	19	108	209	979
Ni	100	400	35	35	45	21,044	20.9	51.6	15.9	42.8	-	-
Pb	120	600	85	530	530	530	46.7	218	30.2	112.2	260	270
Zn	500	3000	140	480	720	720	150	410	124	271	513	1310

Todos os valores de concentração são expresso em mg.kg<sup>-1</sup>, massa seca.

conjuntos distintos: i) relacionado ao Aterro Sanitário (pontos de coleta 1 e 2); ii) relacionado ao Balneário (pontos de coleta 8, 9 e 10) e iii) relacionado ao restante dos locais amostrados (pontos de coleta 3, 4, 5, 6, 11, 12, 13, 14 e 16). Essa divisão mostra uma diferenciação clara entre a composição dentro e fora do aterro sanitário. A similaridade, encontrada para os pontos de coleta localizados fora do aterro, indica que a bacia do Tarumá-Açu ainda preserva suas características naturais. Além disso, esse resultado demonstra que ecossistema aquático estudado ainda é capaz de dissolver o chorume do aterro, reduzindo assim o impacto provocado por essa fonte antrópica. A separação dos pontos de coleta 7 e 15, em relação aos locais de coleta, provavelmente, ocorreu por flutuações estatísticas que é muito comum de ocorrer com em estudos ambientais.

A Tabela 6 mostra a matriz dos coeficientes de correlação entre as variáveis, nota-se que existem diversas correlações positivas com valores de  $r^2$  0,500 entre os metais (Zn-Ni, Zn-Cr, Zn-Pb, Zn-Cu, Ni-Co, Co-Cr, Co-Fe, Cr-Pb e Fe-Pb). Estas correlações sugerem que os metais pesados analisados poderiam estar associados às superfícies de argilominerais que constituem o sedimento da bacia do Tarumá-Açu (Baptista Neto *et al.*, 2000). Os dados mostram também correlações negativas entre os resultados obtidos. Isso indica que a fonte de liberação dos metais pesados analisados é praticamente a mesma; ou seja, na região é o produto de decomposição do aterro sanitário de Manaus.

A Figura 4b mostra os componentes principais para a relação PC1 versus PC2, cuja característica principal é a separação dos

**Tabela 6** - Matriz de correlação lineares dos dados obtidos das concentrações de metais pesados contidos nas amostras de sedimento.

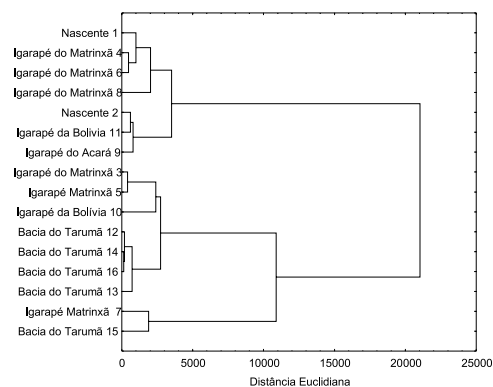
	Zn	Co	Ni	Cr	Fe	Pb	Cu	Mn
Zn	1,000							
Co	0,353	1,000						
Ni	0,747	0,610	1,000					
Cr	0,848	0,616	0,842	1,000				
Fe	0,464	0,502	0,683	0,553	1,000			
Pb	0,510	0,804	0,710	0,783	0,552	1,000		
Cu	0,606	-0,033	0,283	0,260	0,227	-0,121	1,000	
Mn	-0,403	0,048	-0,049	-0,467	0,131	-0,207	-0,114	1,000

pontos de coleta do aterro, balneário e restante da bacia. Portanto, o gráfico demonstra mais uma vez que a bacia do Tarumá-Açu ainda apresenta as mesmas características naturais.

A diferença de comportamento entre os metais presentes na água e no sedimento indica que existe uma diferença na mobilidade desses elementos no ecossistema estudado. A mobilidade de metais no ecossistema aquático depende de diversas condições químicas e físicas como: pH,  $E_h$ , substâncias orgânicos, principalmente, os ácidos húmicos e fúlvicos (Manahan, 1999).

Diferentemente do resultado do HCA-água (Figura 5), o HCA-sedimento mostra os seguintes agrupamentos: i) 1, 4, 6 e 8 relativos à nascente 1, Igarapé do Matrinxã, ii) 2, 9 e 11 relativos à nascente 2 e aos igarapés Acará e Bolívia, iii) 3, 5, 7, 10, 12, 13, 14, 15 e 16 relativos aos igarapés Matrinxã, Bolívia e bacia do Tarumá-Açu.

Os dados mostram que os valores de pH no sedimento tiveram oscilação de  $4,87 \pm 0,59$ . Bartolomeo *et al.* (2004) afirma que neste valor de pH, os metais pesados de modo geral possuem grande mobilidade no ecossistema aquático. A literatura mostra que em ciclo hidrológico no sedimento estão contidos cerca de 90% de metais pesados lançados em um corpo hídrico (Manahan, 1999). Entretanto, a atividade antrópica causa distúrbios nessa relação sedimento/solo e sedimento/água, isso provoca uma alteração na mobilidade e na interação das superfícies carregadas negativamente (Filgueiras *et al.*, 2004).



**Figura 5** - Dendrograma dos dados relativos às concentrações de metais pesados existentes nas amostras de sedimento.

## CONCLUSÕES

As análises químicas das amostras de água e sedimentos mostraram altos teores de metais pesados (Zn, Co, Ni, Cu, Fe, e Pb), conforme o que é estabelecido pelo CONAMA (resolução 357/2005) e algumas agências internacionais de proteção ambiental de alguns países. Os métodos de PCA e HCA foram úteis para mostrar que existe uma diferenciação entre os pontos amostrados, além de indicarem que o ecossistema aquático estudado é ainda capaz de reduzir o impacto causado pelo aterro sanitário de Manaus.

## BIBLIOGRAFIA CITADA

- Admiraal, W.; Barranguet C.; Van Beusekom, S.A.M.; Bleeker, E.A.J.; Van Den Ende, F.P.; Van Der Geest, H.G.; Groenendijk, D.; Ivorra, N.; Kraak, M.H.; Stuijffzand S.C. 2000. Linking ecological and ecotoxicological techniques to support river rehabilitation. *Chemosphere*, 41:289-295.
- Baptista Neto, J.A.; Smith, B.J.; McAllister, J.J. 2000. Heavy metal concentrations in surface sediments in a nearshore environment, Jurujuba Sound, Southeast Brazil. *Environmental Pollution*; 109: 1-9
- Bartolomeo, A.; Poletti, L.; Sanchini, G.; Sebastiani, B; Morozzi, G. 2004. Relationship among parameters of lake polluted sediments evaluated by multivariate statistical analysis. *Chemosphere*, 55:1323-1329
- Bini, L.M. 2004. Análises Multivariadas e Limnologia: Exploração, síntese e inferência de um mundo aquático complexo. In: Bicudo, C.E.M.; Bicudo, D.C. *Amostragem em Limnologia*. Rima, São Carlos, p.73-107.
- Cleto Filho, S.E.N. 2003. Urbanização, poluição e biodiversidade na Amazônia. *Ciência Hoje*, 33(193): 72-75.
- Cleto Filho, S.E.N.; Walker, I. 2001. Efeitos da ocupação urbana sobre a macrofauna de invertebrados aquáticos de um igarapé da cidade de Manaus – AM – Amazônia Central. *Acta Amazonica*, 31(4): 69-89.
- Danielsson, A.; Cato, I.; Carman, R.; Rahm, L. 1999. Spatial clustering of metals in the sediments of the Skagerrak/Kattegat. *Applied Geochemistry*, 14:689-706.
- Delvall, T.A.; Andres, A.; Belzunce, M.J.; Buceta, J.L.; Casado-Martinez, M.C.; Castro, R.; Riba, I.; Viguri, J.R.; Blasco, J. 2004. Chemical and ecotoxicological guidelines for managing disposal of dredged material. *Trends in Analytical Chemistry*, 23(10-11): 819-828
- Ellis, J.B. 2000. Risk assessment approaches for ecosystem responses to transient pollution events in urban receiving waters. *Chemosphere*, 41:85-91.
- Filgueiras, A.V.; Lavilla, I.; Bendicho, C. 2004. Evaluation of distribution, mobility and binding behaviour of heavy metals in surficial sediments of Louro River (Galicia, Spain) using chemometric analysis: a case study. *Science of the Total Environment*, 330: 115-129.
- Förstner, U. 1987. Changes in metal mobilities in aquatic and terrestrial cycles. In: *Metals speciation, separation and recovery*. Ed. Patterson, J. W. & Pasino, R., Lewis Publishers, Chelsea, 3-26.
- Franzini, E., Igreja, H. 2002. Modern Sedimentation in the Lower Negro River, Amazonas State, Brazil. *Geomorphology*, 44: 259-271.
- GeoManaus 2002. Relatório Ambiental Urbano Integrado: informe GEO: Manaus/Supervisão: Ana Lúcia Nadalutti La Rovere, Samyra Crespo: Coodenação: Rui Velloso. Consórcio Parceria, Rio de Janeiro, 21, 1888 pp.
- Goloboëanin, D.D.; Škribæ, B.D.; Miljeviæ, N.R. 2004. Principal component analysis for soil contamination with PAHs. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 72:219-223.
- Ho, K.T.; Burgess, R.M.; Pelletier, M.C.; Serbst, J.R.; Ryba, S.A.; Cantwell, H.G.; Kuhn, A.; Raczelowski, P. 2002. An overview of toxicant identification in sediments and dredged materials. *Marine Pollution Bulletin*, 44:286-293.
- Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), 2007 [on line]. (<http://www.ibge.gov.br>).
- Jordão, C.P.; Pereira, J.L.; Jham, G.N. 1997. Chromium contamination in sediment, vegetation and fish caused by tanneries in the States of Minas Gerais, Brazil. *The Science of the Total Environment*, 207: 1-11.
- Kegley, S. E.; Andrews, J. 1998. *Chemistry of water*. National Foundation, USA. 167pp.
- Manahan, S.E. 1999. *Environmental Chemistry*. 7 ed. Lewis Publishers, Boca Raton, 898pp.
- Moita Neto, J.M.; Moita, G.C. 1998. Uma introdução à análise exploratória de dados multivariados. *Química Nova*, 21(4): 467-469.
- Otto, M. 1999. *Chemometrics and computer application in analytical chemistry*. Weinheim, New York, 314pp.
- Øygard, J.K.; Måge, A.; Gjengedal, E. 2004. Estimation of the mass-balance of selected metals in four sanitary landfills in Western Norway, with emphasis on the heavy metal content of the deposited waste and the leachate. *Water Research*, 38: 2851-2858.
- Sampaio, A.Q. 2000. *Caracterização Física e Química dos Sedimentos na área do distrito industrial de Manaus – AM*. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Amazonas. 120pp.
- Silva, A.C.; Dezotti, M.; Sant'anna Jr., G.L. 2004. Treatment and detoxification of a sanitary landfill leachate. *Chemosphere*, 55: 207-214.
- Silva, M.S.R. 1996. *Metais pesados em sedimentos de fundo de igarapés (Manaus-AM)*. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Pará, Belém, PA. 109pp.
- Sioli, H. 1975. Tropical rivers as expressions of their terrestrial environments. In: *Ecological Studies*. Ed. by F. B. Giley and E. Medina. Spring Verlag, New York, 275-287p.
- Sletten, R.S.; Benjamin, M.M.; Horng, J.J.; Ferguson, J.F. 1995. Physical-chemical treatment of landfill leachate for metals removal. *Water Research*, 29(10): 2376-2386.
- Welz, B. 1985. *Atomic Absorption Spectrometry*. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Germany. 506pp.
- Yüdel, Y.; Demir, C. 2004. Principal component analysis and cluster analysis for the characterization of marbles by capillary electrophoresis. *Talanta*, 63, 451

Recebido em 06/10/2006

Aceito em 14/02/2007