

Efeitos da ação antrópica sobre a hidrogeoquímica do rio Negro na orla de Manaus/AM

Antônia Gomes Neta PINTO¹, Adriana Maria Coimbra HORBE², Maria do Socorro Rocha da SILVA³, Sebastião Atila Fonseca MIRANDA⁴, Domitila PASCOALOTO⁵, Helder Manuel da Costa SANTOS⁶

RESUMO

O rio Negro, na orla de Manaus, recebe de seus tributários urbanos resíduos domésticos e industriais, cuja composição variada vem modificando as características naturais de suas águas. Com o intuito de avaliar o efeito da ação antrópica sobre o rio Negro foram coletadas amostras de água e analisadas as variáveis: pH, Eh, condutividade elétrica e alcalinidade (por potenciometria); oxigênio dissolvido (titrimetria); nitrogênio amoniacal e de nitritos (espectrofotometria); os cátions Ca, Mg, Na e K, e os metais Cd, Cu, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn (por espectroscopia de absorção atômica – EAA). Os resultados obtidos para pH, condutividade, oxigênio dissolvido, nitrogênio amoniacal e nitritos mostram piora na qualidade da água do rio Negro, na foz dos igarapés São Raimundo (FISR) e Educandos (FIE) e a jusante destes (JIE), que são os dois maiores tributários urbanos e receptores de esgotos domésticos e efluentes industriais. Os metais predominaram na fase dissolvida e, a maior parte, está acima do limite máximo desejável, preconizado pelo ministério da saúde para águas destinadas ao abastecimento público, exceto cobre e zinco. O estudo mostrou que apesar da contribuição antrópica dos tributários urbanos, o rio Negro mantém, ainda, sua capacidade de diluir os poluentes, principalmente, no período de maior volume de água.

PALAVRAS-CHAVE: rio Negro, hidrogeoquímica, contaminação por metais pesados.

The human action effects on the hydrogeochemistry of Negro river at the Manaus shoreline

ABSTRACT

The Negro river, on the shoreline of the city of Manaus, receives an input of industrial and domestic wastes from its urban tributaries, which varying composition has been changing the natural characteristics of its waters. Aiming to assess the effect of the human action on the Negro River water samples were collected, and pH, Eh, electric conductivity and alkalinity (by potentiometry); dissolved oxygen (titrimetry); ammonia and nitrite (spectrophotometry); cations Ca, Mg, Na and K, and the metals Cd, Cu, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb and Zn (by atomic absorption spectroscopy, AAS) were analyzed. The results for pH, electric conductivity, dissolved oxygen, ammoniacal nitrogen and nitrite values, indicated a *worsening water quality* in the Negro river, at the mouths of the São Raimundo (FISR) and Educandos (FIE) streams, which are the two major urban tributaries and receptors of domestic wastes and industrial effluents and downstream from them (JIE). Metals predominate in the dissolved phase and, apart from copper and zinc, are mostly above the maximum desirable limit allowed by the Health Ministry for human consumption. This study showed that in spite of the human contribution from its urban tributaries, the Negro river, still maintains its ability for diluting pollutants, mainly during the period of high water.

KEYWORDS: Negro River, hydro geochemistry, heavy metal contamination.

¹ Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia. Coordenação de Pesquisas em Clima e Recursos Hídricos. E-mail: antoniap@inpa.gov.br

² Universidade Federal do Amazonas. Departamento de Geociências, Instituto de Ciências Exatas. E-mail: ahorbe@ufam.edu.br

³ Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia. Coordenação de Pesquisas em Clima e Recursos Hídricos. E-mail: ssilva@inpa.gov.br

⁴ Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia. Coordenação de Pesquisas em Clima e Recursos Hídricos. E-mail: atila@inpa.gov.br

⁵ Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia. Coordenação de Pesquisas em Clima e Recursos Hídricos. E-mail: domitila@inpa.gov.br

⁶ Universidade Federal do Amazonas. E-mail: hmcsantos@yahoo.com.br

INTRODUÇÃO

Vários são os exemplos de contaminação dos recursos hídricos por poluentes orgânicos e metais pesados em todo o mundo, em vista do aumento da industrialização e da crescente demanda dos recursos minerais nos mais diversificados usos. Como resultado, muitos elementos químicos e seus compostos, que existiam na natureza em pequenas quantidades, tiveram suas concentrações elevadas em várias regiões do planeta, promovendo, em alguns casos, sérios danos ambientais (Artiola, 1996; Salomons & Förstner, 1984).

As principais fontes contaminadoras e que causam o enriquecimento da quantidade destes metais procedem dos efluentes domésticos, cuja carga sólida particulada e matéria orgânica propiciam a sua adsorção. As concentrações de cádmio, cobre, chumbo, cromo, níquel e zinco são fortemente influenciadas por este tipo de despejo e são os mais freqüentes nas águas residuais (Drever, 1997; Förstner & Wittman, 1983).

Os contaminantes metálicos contidos nos resíduos industriais, esgotos domésticos e lixo representam os principais e os mais perigosos poluentes responsáveis por essa degradação, pois ao contrário da maioria dos poluentes, não são eliminados do meio aquático por processos naturais (Förstner & Wittman, 1983). Esses metais são introduzidos no ambiente aquático diretamente e distribuem-se em cada compartimento: coluna d'água, material em suspensão e nos sedimentos de fundo (Gibbs, 1977; Salomons & Förstner, 1984).

A distribuição de metais na coluna de água é influenciada por diversos fenômenos físico-químicos, tais como: complexação, adsorção, dessorção, precipitação, redissolução, entre outros (Stumm & Morgan, 1996). Dependendo das condições do ambiente (pH, Eh, teor de matéria orgânica) podem estar disponíveis, se associar ao material particulado e, ainda, ser transportados para outros ambientes.

Os sólidos totais em suspensão ou material particulado atuam, portanto, como distribuidor de metais e, quando associados à matéria orgânica que aumenta a área de superfície para a adsorção do metal, se tornam um excelente meio de transporte desses elementos (Bruno, 2000). Por isso, o estudo dos sedimentos em suspensão, juntamente com a avaliação da qualidade da água, é fundamental para se entender as interações entre esses compartimentos do corpo aquático nos mecanismos biogeoquímicos do ambiente (Pinto, 2004).

Na região Amazônica, a contaminação dos igarapés está se tornando um dos problemas mais relevantes, pois, além da poluição visual, vem crescendo, em importância, a contaminação dos recursos hídricos por metais tóxicos cujos tratamentos são difíceis e caros. Este tipo de efeito vem sendo observado, também, nos igarapés urbanos de Manaus, capital

do Amazonas, os quais são tributários do rio Negro, principal agente de drenagem da cidade.

Na orla de Manaus, este rio recebe a contribuição das microbacias dos igarapés São Raimundo e Educandos (urbanas) e, também, da microbacia do igarapé Tarumã, que drena principalmente área rural.

As microbacias dos igarapés Educandos e São Raimundo tem como principais tributários os igarapés do Quarenta e Mindu, respectivamente, e drenam áreas densamente povoadas desde suas nascentes até a foz. Transformam-se, em vista da ocupação residencial de suas margens e das atividades industriais em seu entorno, em receptores de resíduos domésticos e industriais.

A crescente ocupação urbana provocou a retirada da mata ciliar (resta apenas alguns fragmentos em áreas que abrangem órgãos estaduais e federais), assoreamento do leito e, conseqüentemente, transbordamento dos mesmos, quando ocorrem eventos pluviométricos de grande escala. Outro fenômeno de igual, ou até maior amplitude, é a descaracterização física, química e biológica de suas águas, além da contaminação por metais pesados, como foi comprovado em vários estudos, entre eles os de Silva (1996), Cleto Filho (1998); Geissler (1999), Santos *et al.* (2006).

A microbacia do Tarumã localizada na zona Oeste de Manaus ainda mantém alguns aspectos naturais preservados, como áreas de vegetação nativa. Mas, as atividades econômicas se ampliam na medida em que a área urbana da cidade se expande. Seus tributários, como o igarapé Acará, cujas nascentes se encontram em área de proteção, a reserva Adolpho Ducke, ainda estão preservadas, mas grande parte dos demais tributários, entre eles os igarapés Bolívia e Matrinxã, se encontram em processo de degradação causada por efluentes domésticos e pelo aterro controlado da cidade, segundo estudos de Barroncas (1999) e Santos *et al.* (2006).

Com o intuito de avaliar o efeito das atividades antrópicas sobre a qualidade das águas e sobre o comportamento dos sedimentos em suspensão do rio Negro, este trabalho analisou as variáveis ambientais (pH, condutividade elétrica, Eh, oxigênio dissolvido, alcalinidade, os íons amônio e nitrito); os macronutrientes Ca, Mg, Na e K e os metais Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn.

MATERIAL E MÉTODOS

FISIOGRAFIA DA ÁREA DE ESTUDO

A cidade de Manaus está situada sobre interflúvios tabulares de rochas sedimentares da Formação Alter do Chão, do cretáceo, constituída por arenitos e argilitos, com conglomerados subordinados. É banhada pelo baixo curso do rio Negro, seu principal agente de drenagem, o qual apresenta

uma faixa de “praias” (barras arenosas) com largura máxima de 30 m (Daemon, 1975);).

O rio Negro é um dos maiores rios do mundo – drena uma área de aproximadamente 700.000 km², por cerca de 1.700 km de extensão. Nasce na serra do Junaí, na Colômbia e, por todo seu curso, até a confluência com o rio Solimões para formar o rio Amazonas, drena áreas de baixo relevo e terrenos consolidados, o que reflete na sua velocidade e erosão (Cunha & Pascoaloto, 2006). Sua cor é, em parte, devido à drenagem dos solos ricos em solutos húmicos, provenientes da matéria orgânica em decomposição da floresta (Leenheer, 1980).

A natureza geológica da área de drenagem conferiu a essas águas, além da cor, características físicas e químicas peculiares, entre elas, baixa condutividade (entre 6,0 e 12,0 µS/cm), pH ácido (entre 4,0 e 5,5) e baixo teor de sais minerais, entre eles potássio, sódio, cálcio e magnésio (Leenheer & Santos, 1980).

Os altos níveis de precipitação, entre 1.800 mm e 2.200 mm/ano, nas áreas de menor precipitação, e entre 3.500 mm e 4.000 mm/ano, nas áreas mais úmidas (Salati, 1983), bem como a alta umidade, são características marcantes do clima.

No entanto, esse regime de chuva não é uniforme durante o ano todo, pois, verifica-se na região dois períodos sazonais bem definidos: um de intensas chuvas, que se estende de novembro a meados de junho e outro de curta estação de estiagem, mais apropriadamente denominá-lo de período de menor precipitação, que começa em junho e vai até outubro ou meados de novembro. Estes dois períodos são chamados pela população local de “inverno” e “verão”, pois coincidem, respectivamente, aos períodos em que ocorrem as menores e maiores temperaturas (Figura 1).

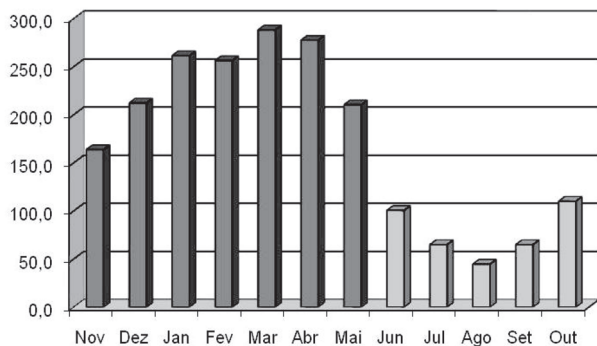


Figura 1 – Média mensal (mm) dos períodos de maior e menor precipitação em Manaus/AM, entre 1901 a 1990.

LOCALIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO E AMOSTRAGEM

A orla de Manaus, área deste estudo, abrange um trecho do rio Negro, a partir de um ponto a montante, cerca de 200m, da foz do igarapé Tarumã Açú, com extensão em torno de 32 km até o porto do Ceasa. A área é limitada pelos paralelos 3°00' e 3°10' S e pelos meridianos 60°07' e 59°50' W.

Foram feitas coletas de água em novembro de 2002 e junho de 2003, nos seguintes locais: a montante da foz do igarapé Tarumã (MIT), foz do igarapé Tarumã (FIT), a jusante da foz do igarapé Tarumã (JIT), foz dos igarapés São Raimundo (FISR) e Educandos (FIE), a jusante da foz do igarapé Educandos (JIE) e no porto da Ceasa (CSA), como mostra a Figura 2. Os dois meses corresponderam ao nível mais baixo da água, no período de estiagem e ao máximo da cheia, no período chuvoso.

Os locais de coleta selecionados representam a contribuição de cada tributário, sendo as estações MIT, FIT, JIT e CSA, aquelas sob menor pressão antrópica. Em contrapartida FISR, FIE, foz dos dois igarapés mais contaminados, representam os locais mais sujeitos aos despejos domésticos e industriais. A estação JIE, a jusante, das duas últimas, reflete, também, a contribuição antrópica sobre o rio na orla cidade.

As amostras foram coletadas na superfície da água, em duplicata, com coletor tipo Van Dorn e armazenadas em

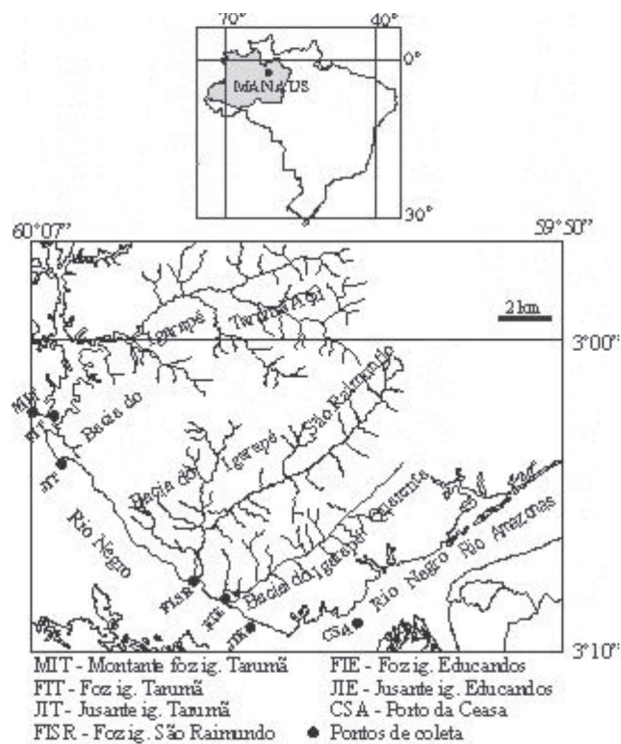


Figura 2 – Localização dos pontos de coleta e principais bacias urbanas do rio Negro, na orla de Manaus/AM.

frasco de polietileno, previamente lavados com solução sulfocrômica para as análises das variáveis físicas e químicas, e com HNO_3 10%, para os metais. Outra parte da amostra foi colocada em frascos tipo Winkler para a determinação de oxigênio dissolvido.

Foram filtrados 0,5 L de cada amostra com filtros de fibra de vidro, previamente secos e pesados, para as análises de nutrientes, obtenção dos sólidos totais em suspensão (STS) e para a determinação de metais na fase particulada, com réplica. O pH, Eh e condutividade elétrica foram medidos em potenciômetro digital; o oxigênio dissolvido foi determinado pelo método de Winckler; os íons amônio e nitrito foram medidos por espectrofotometria adaptada ao FIA (Flow Injection Analysis), de acordo com manual do fabricante, com limites de detecção de 0,1 e 0,005, respectivamente e a alcalinidade por reação de neutralização com ácido sulfúrico, em amostras com pH acima de 4,3, sendo os valores expressos em mgHCO_3/L . Esses procedimentos estão descritos em APHA *et al.* (1985) e Golterman & Clymo (1971).

Foram determinadas as concentrações de Ca, Cd, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb e Zn nas amostras de água filtradas e nos sólidos totais em suspensão (STS). Na água os metais foram extraídos com solução de ácido nítrico, primeiro, concentrado e depois a 10%. Para a extração nos STS, os filtros foram submetidos à digestão fluor-perclórica, na proporção 1:5 e, depois os metais, foram extraídos em solução HNO_3 10% (Pinto, 2004). O extrato foi reservado para leitura em Espectroscopia de Absorção Atômica (EAA), descrito em (APHA, 1985), com limites de detecção do equipamento (Perkim Elmer 1100) de 0,3 $\mu\text{g}/\text{L}$ para Mg, Na, K Cu, Mn e Pb; 0,5 $\mu\text{g}/\text{L}$ para Ca, Fe e Zn; 0,65 $\mu\text{g}/\text{L}$ para Cd e Ni. Para o cálcio, antes da leitura, foi acrescentada solução de cloreto de lantânio 10%.

RESULTADOS

Para melhor apresentação e discussão dos resultados os pontos de coleta foram divididos em três grupos: o primeiro, formado pelos locais a montante das influências antrópicas da cidade (MIT, FIT e JIT); o segundo pelos locais de forte influência (FIT FIE e FIE) e aquele imediatamente a jusante, que também está sob forte influência desses impactos, e o terceiro, último local a jusante da orla frontal da cidade (CSA).

A variação do pH foi considerada normal para os pontos de coleta menos influenciados pelas ações antrópicas e a jusante da foz dos tributários urbanos, nas duas amostragens (4,7-5,5), exceto a jusante do igarapé Educandos (JIE), em novembro (6,6). Nos locais de maior impacto, entretanto, a oscilação entre a amostragem de novembro e junho foi maior (4,8-6,9).

As águas do rio Negro são naturalmente ácidas, porém nas estações FISR e FIE a alcalinidade aumentou, e oscilou entre 15,86 mgHCO_3/L , em junho e 69,54 mgHCO_3/L (FIE), em novembro. Outro local, com variação relevante foi JIE, entre 4,88 mgHCO_3/L e 18,31 mgHCO_3/L , imediatamente a jusante, destes. Nos demais locais, tanto a montante quanto a jusante das contribuições antrópicas (MIT, FIT, JIT e CSA) os valores variaram entre 1,22 mgHCO_3/L , em junho e 6,1 mgHCO_3/L , em novembro.

A condutividade elétrica, também, foi maior nos locais sob maior impacto FISR e FIE (214,0 e 286,0 $\mu\text{S}/\text{cm}$) e JIE (593 $\mu\text{S}/\text{cm}$), em novembro, enquanto os menores valores foram observados nos locais JIT (7,1 $\mu\text{S}/\text{cm}$), em novembro, e MIT (14,68 $\mu\text{S}/\text{cm}$), em junho. Embora as estações sob maior influência antrópica sejam FISR e FIE, no entanto, o maior valor (de 593 para 7,8 $\mu\text{S}/\text{cm}$) foi observado em JIE (jusante igarapé Educandos), que pode ser devido a uma ação pontual de uma alta concentração de contaminantes de despejos em seu entorno.

Em termos do potencial redox ou Eh, o rio Negro mostrou caráter considerado redutor, pois, embora os valores sejam positivos (105 – 201 mV, em novembro e 168 – 279 mV, em junho), estão na faixa de transição redutor-oxidante. Os locais onde a água apresentou uma maior capacidade redutora foram as estações FIE e FISR, em novembro, período de águas baixas, onde ocorreu, também os menores valores de oxigênio dissolvido.

A oscilação do oxigênio dissolvido (OD) na orla do rio Negro foi expressiva, cerca de uma ordem de grandeza, sobre o menor valor. Nas estações de menor influência antrópica (MIT, FIT, JIT, CSA) ficou entre 7,3 e 8,9 mg/L em novembro e entre 4,7 e 5,6 mg/L , em junho. Na foz dos tributários São Raimundo (FISR) e Educandos (FIE), onde ocorre transporte de grande carga de poluentes, chegou próximo de zero, com a concentração máxima de 0,7 mg/L . No ponto JIE, a jusante destes, embora esteja, também, sob fortes impactos, teve teores de água bem aerada (4,7-7,3), em junho e novembro, respectivamente.

A demanda bioquímica do oxigênio (DBO) é uma forma indireta de se avaliar o grau de poluição de um ambiente, pois quanto maior a concentração de microorganismos, maior o consumo de oxigênio em processo de respiração pelas bactérias aeróbias. Nos locais de maior impacto (FISR e FIE) o consumo foi total, uma vez que a taxa de oxigênio ficou próxima da anoxia. Nos demais locais foi normal para o tipo de despejo que recebem.

As concentrações dos íons amônio e nitrito apresentaram uma distribuição espacial e temporal homogênea nas estações MIT, FIT, JIT e CSA, onde as contribuições das atividades antrópicas são menores. Os maiores valores ocorreram em junho, fim do período chuvoso, com mínimo de 0,32 mg/L e

máximo de 0,49 mg/L, para o íon amônio e abaixo do limite de detecção do método, para nitrito. No entanto, na foz dos igarapés São Raimundo (FISR) e Educandos (FIE) e a jusante destes (JIE), onde há maior concentração de poluentes, a oscilação foi expressiva (1,12-9,25 mg/L). Para o íon nitrito, a oscilação foi ainda maior, ficou entre 0,01, e 8,23 mg/L, superior a concentração de junho em cerca de três ordens de grandeza. As menores concentrações ocorreram, para ambos íons, no fim do período de maior precipitação.

Os resíduos domésticos, por conterem resíduos de alimentos, contêm maiores teores de sais, o que pode explicar as concentrações mais elevadas dos cátions (cálcio, magnésio, sódio e potássio) dissolvidos na foz dos igarapés São Raimundo (FISR) e Educandos (FIE) e a jusante destes (JIE), cerca de duas ordens de grandeza. Houve predomínio de Ca e Na, no período de estiagem, e de K, no período de chuvas.

No entanto, a concentração desses cátions diminuem no ponto CSA, último local a jusante, indicando diluição dos poluentes pelo rio Negro. Nos sedimentos em suspensão houve acentuado aumento no mês de junho para Ca, Na e K, o mesmo não ocorrendo para o Mg. O sódio foi o elemento que apresentou maior concentração em todos os locais, em junho, seguido pelo potássio, cálcio e magnésio.

Em relação aos metais (Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn), estão em maior proporção na fase dissolvida, com grande variação entre as duas amostragens, e os maiores teores ocorrendo em novembro (fim do período de menores precipitações e, também menor volume de água do rio), em todos os pontos, exceto para o zinco.

Merecem destaque, porém, as concentrações elevadas do cádmio, ferro, níquel e do chumbo, em quase todos os locais, principalmente em novembro, em vista do menor volume do rio. Na fase particulada, foram observados valores mais elevados do zinco, em todos os locais, nos dois períodos.

DISCUSSÃO

Os menores valores de pH foram observados nas estações a montante e a jusante da foz dos igarapés São Raimundo (FISR) e Educandos (FIE), em junho, e são similares aos de outros trabalhos no rio Negro e em outros rios de água preta sem influência antrópica. A foz desses tributários (FISR e FIE), no entanto, está descaracterizada, em virtude da entrada de substâncias alcalinas, comprovado pelo aumento da alcalinidade nestes locais em comparação com aquela das demais estações, cujas concentrações são normais para águas pretas (Figura 3).

A redução do Eh nas estações FISR e FIE indicam associação direta na natureza das descargas que contém

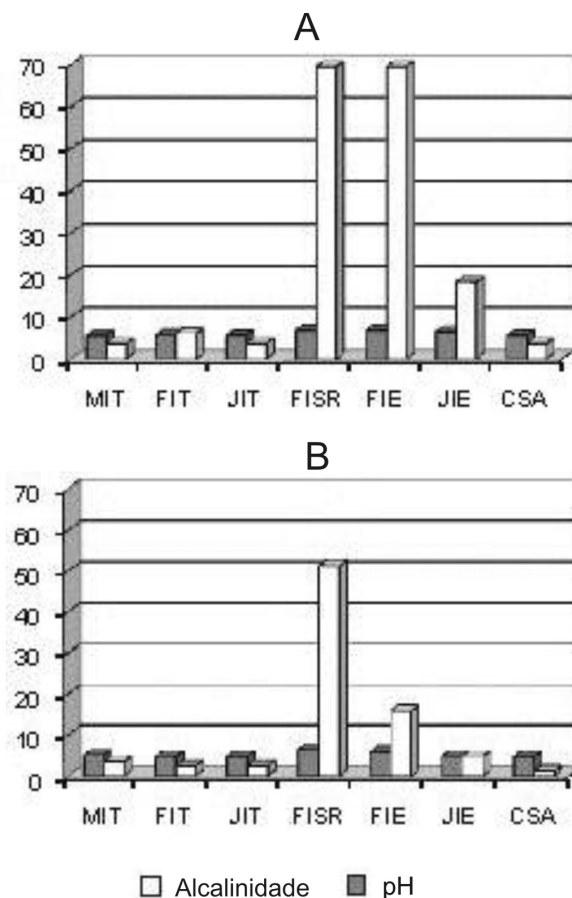


Figura 3 – Distribuição do pH e da alcalinidade em amostras de água do rio Negro e tributários, em novembro de 2002 e junho de 2003.

material particulado e orgânico, que causam diminuição do teor de oxigênio dissolvido (Mortimer, 1971). Embora não haja dados anteriores de Eh na área estudada, valores semelhantes desta variável foram encontrados nos rios Urubu e Preto da Eva, também de água preta.

A relação entre pH e Eh é uma ferramenta importante para se entender o comportamento do ambiente, pois mostra a relação entre as espécies iônicas dissolvidas (Krauskopf, 1972; Silveira & Bonomoto, 1995). Nas águas do rio Negro, o pH aumentou em ambientes com Eh menor (Figura 4), neste caso, o ambiente é considerado redutor básico, o meio pode ficar entre pH levemente ácido a neutro, pela entrada de substâncias alcalinas que aumentam o pH, principalmente em FISR e FIE (Figura 5).

A condutividade foi menor em junho, nos locais sob maior efeito dos despejos urbanos, mostrando a capacidade do rio para diluir os despejos recebidos de seus tributários. Nos

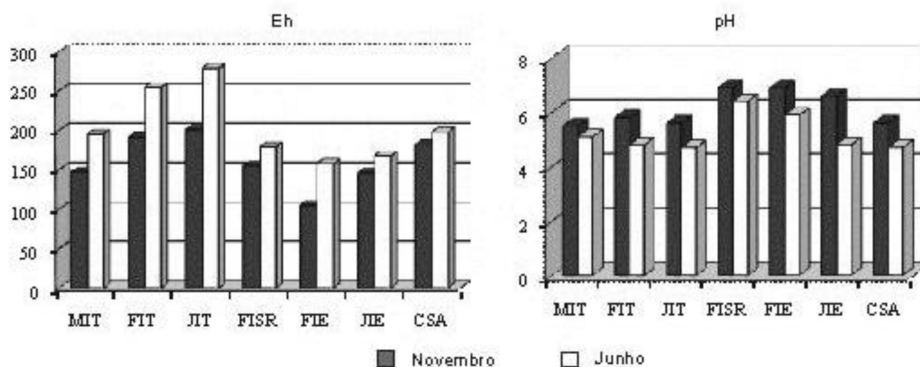


Figura 4 – Distribuição do Eh e do pH em amostras de água do rio Negro e tributários, em novembro de 2002 e junho de 2003.

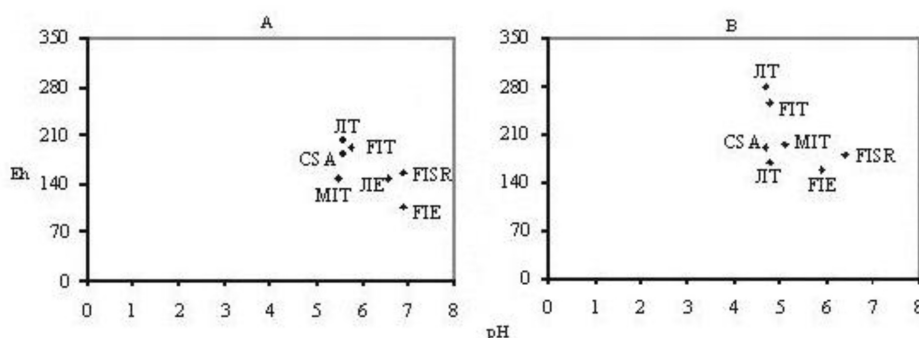


Figura 5 – Relação entre o Eh (v) e o pH em amostras de água do rio Negro e tributários, em novembro de 2002 (A) e junho de 2003 (B).

demaís locais, o comportamento desta variável foi inverso, o que pode ter ocorrido em virtude da lixiviação do entorno destes pelas chuvas. Os maiores valores no mês de novembro indicam concentração dos contaminantes (grande quantidade de eletrólitos) pelo menor volume do rio, e pode ser reflexo, também, da alcalinidade (Figura 6).

A diferença na concentração de oxigênio entre as duas amostragens pode ter ocorrido tanto pelo maior volume de água no mês de junho (efeito da diluição dos poluentes) quanto pela maior absorção de oxigênio atmosférico nas camadas superiores da água, na amostragem de novembro, em vista da turbulência causada pelo vento, fato observado durante a coleta, o que foi observado, também, por Gomes (2000) em sua pesquisa.

A redução do oxigênio dissolvido nos locais FISR e FIE decorreu da grande concentração de bactérias e matéria orgânica, oriundas dos esgotos domésticos nesses igarapés, fato corroborado pelo aumento do teor desta variável nas estações JIE e CSA, a jusante destes, onde a concentração dos despejos diminui. Isto comprova a capacidade do rio para diluir os poluentes, como, também, observaram Fonseca et. al (1982). A redução do oxigênio em FISR, FIE e JIE tornou estes ambientes mais redutores que os demais.

A demanda bioquímica do oxigênio (DBO) é uma forma indireta de se avaliar o grau de poluição de um ambiente, pois quanto maior a concentração de microorganismos, maior o consumo de oxigênio em processo de respiração pelas bactérias aeróbias. A DBO é apresentada em porcentagem do oxigênio dissolvido e ratifica seu comportamento espacial e temporal. Nas estações FISR e FIE, que representam os locais de maior contribuição, foram observados os menores teores desse gás e, conseqüente demanda de todo oxigênio do local foi consumido em processos biológicos, imediatamente após coleta. Em contrapartida, os menores valores ocorreram nos pontos de menor contribuição antrópica (Figura 7).

O comportamento dos íons nitrito e amônio foi semelhante e indica a poluição bacteriana e o caráter redutor nestes locais (Figura 8). Nos pontos acima da confluência com os igarapés contaminados (MIT, FIT, JIT), bem como na segunda estação após esses igarapés (CSA), são similares aos encontrados em outros trabalhos neste rio, em ambientes naturais de água preta e em igarapés naturais, nos quais o nitrito ficou abaixo do limite de detecção de 5µg/L. Na foz dos igarapés São Raimundo (FISR) e Educandos (FIE) e logo a jusante destes (JIE), as concentrações destes íons foram

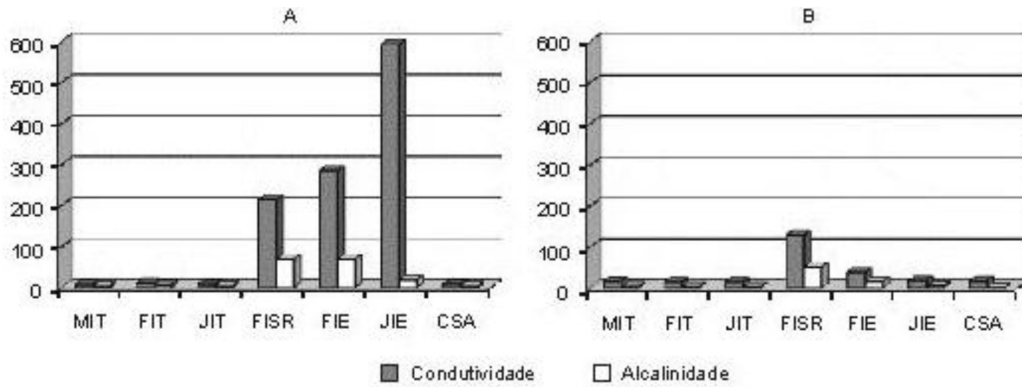


Figura 6 – Relação entre a condutividade e a alcalinidade em amostras de água do rio Negro e tributários, em novembro de 2002 (A) e junho de 2003 (B).

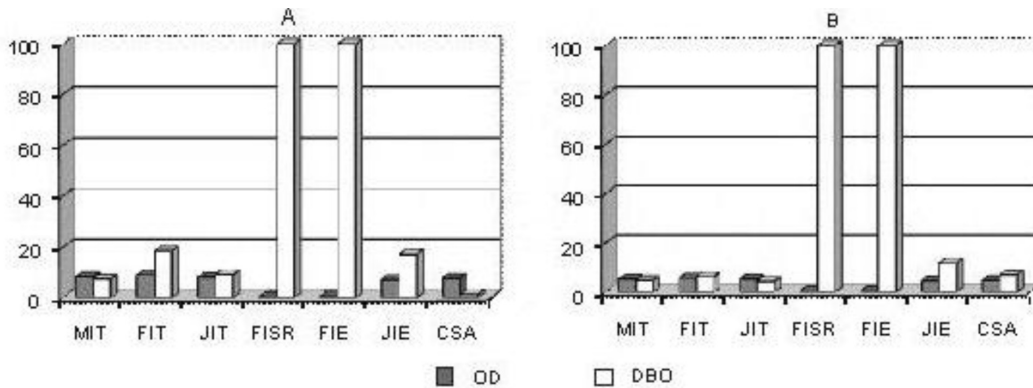


Figura 7 – Relação entre o OD (mg/L) e DBO (percentagem de OD), em amostras de água do rio Negro e tributários, em novembro de 2002 (A) e junho de 2003 (B).

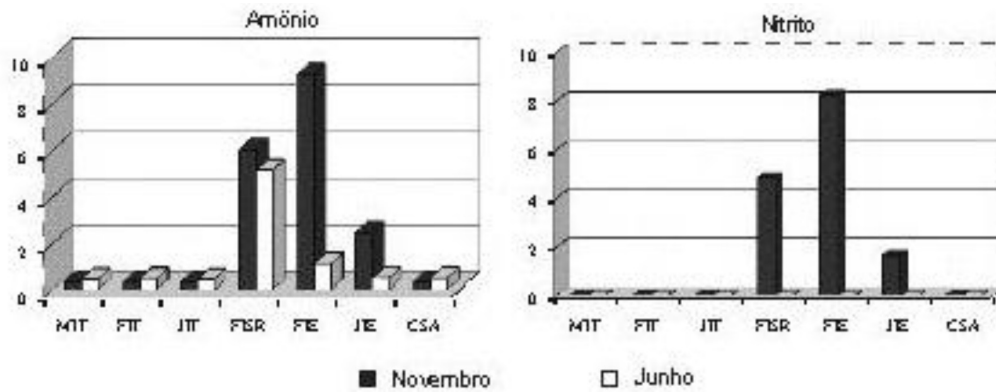


Figura 8 – Comportamento dos íons amônio e nitrito em amostras de água do rio Negro e tributários, em novembro de 2002 (A) e junho de 2003 (B).

superiores aos observados no curso destes igarapés e em outros ambientes (Tabela 1).

Para a discussão das concentrações entre as fases dissolvida e particulada dos metais e dos cátions, a fase particulada foi expressa em mg/L.

Somente o cálcio mostrou preferência pela fase particulada no período cheio, mas prevaleceu na fase dissolvida, no período de estiagem (novembro). Sódio e potássio tiveram comportamento variado e predominaram na fase particulada nos locais de menor efeito antrópico (MIT, FIT, JIT e CSA); em FISR e FIE, no entanto, estão quase totalmente na fase dissolvida (Figura 9).

A predominância dos cátions (Ca, Mg, Na e do K) na fase particulada pode ser reflexo de sua adsorção química às partículas e, ainda, pela associação com a matéria orgânica dissolvida (natural), que produz sítios de adsorção pela ampliação da área das partículas em decorrência do caráter coloidal dessas moléculas, do seu alto peso molecular e das propriedades polietrolítica e polifuncional (Bruno, 2000).

As concentrações dos cátions cálcio, magnésio, sódio e potássio nas estações MIT, JIT e CSA são semelhantes àquelas encontradas em outros estudos em ambientes naturais. Na confluência com os igarapés do Educandos (FIE) e São Raimundo (FISR), no entanto, decorrem dos despejos

nesses igarapés, bem como em seu entorno, e são similares às de ambientes sujeitos, também, aos rejeitos das atividades antrópicas (Tabela 2).

As altas concentrações de ferro em relação aos demais metais são devidas a sua natural abundância na crosta terrestre bem como ao seu grande emprego na fabricação objetos metálicos que fazem parte dos resíduos sólidos depositados no entorno dos igarapés.

As concentrações de cádmio, manganês, níquel, chumbo e zinco foram maiores no mês de junho, enquanto as de ferro foram maiores no mês novembro e as de cobre variaram de forma irregular.

A variação acentuada na concentração dos metais entre as duas amostragens está associada ao efeito do aumento do nível da água do rio Negro no mês de junho quando este atingiu sua cota máxima (27,55m).

Os teores dos metais na foz do igarapé Tarumã (FIT) e a jusante deste podem ter origem nas inúmeras atividades da bacia do Tarumã, entre elas as dos estaleiros e marinas. Além disso, na parte superior desta bacia está localizado o aterro sanitário da cidade (Figura 10), e que segundo Barroncas (1999), quase à margem de uma das nascentes do o igarapé Matrinxã, tributário desta bacia. Este fato, também foi observado por Santos, *et al.* (2006).

Tabela 1 – Comparação dos valores de pH, Eh (mV), CE ($\mu\text{S}/\text{cm}$), OD, NH_4 e NO_2 (mg/L) em ambientes naturais, sob influência antrópica moderada e sob forte influência antrópica, no estado do Amazonas.

Local	pH	C.E.	Eh	NH_4	NO_2	Referência
	Min-Max	Min-Max	Min-Max	Min-Max	Min-Max	
Rio Negro (AM)*	4,5-5,7	6,9-58,0	-	0,43-0,61	> 0,005-0,008	Elias & Silva 2001; Mera <i>et al.</i> , 2003
Rios de água preta*	4,4-5,5	8,0-12,0	-	-	-	Cunha & Pascoaloto, 2006
Rios Preto da Eva e Urubu*	4,5-5,5	8,2-20,8	0,18-0,33	-	-	Oliveira, 2004
Ig. Água preta – Coari*	4,4-5,6	10,6-34,2	0,148-,186	-	-	Santos, 2004
Ig. Tarumã (AM)**	3,7-4,9	15,0-33,0	-	0,42-0,48	-	Melo <i>et al.</i> , 2005.
Ig. Quarenta e S. Raimundo(AM)***	5,7-6,5	82,0-182,0	-	0,1-8,0	0,007-0,085	Elias & Silva 2001; Silva, 1996
Ig. Naturais - Reservas*	4,1-4,4	5,6-12,6	-	0,15-0,77	> 0,005-0,007	Pascoaloto, 2001; Silva, 1996

*Natural **Influência antrópica moderada ***Forte Influência antrópica

Tabela 2 – Comparação das concentrações de Ca, Mg, Na e K (mg/L) em ambientes naturais e sob influência antrópica moderada e forte, no estado do Amazonas.

Local	Ca	Mg	Na	K	Referência
	Min-Max	Min-Max	Min-Max	Min-Max	
Rio Negro (AM)*	0,25-0,35	0,14-0,50	0,29-0,35	0,25-0,68	Aucour, 2002; Mera <i>et al.</i> , 2003
Rios Preto da Eva e Urubu*	0,1-0,13	0,2-0,4	0,4-0,6	0,3-1,5	Oliveira, 2004
Ig. Água preta – Coari (AM)	0,84-1,24	0,26-0,39	0,29-1,22	0,43-0,92	Santos, 2004
Ig. Quarenta e S. Raimundo(AM)***	0,5-16,5	0,4-12,3	1,5-14,3	0,9-4,6	Silva, 1996

*Natural **Influência antrópica moderada ***Forte Influência antrópica

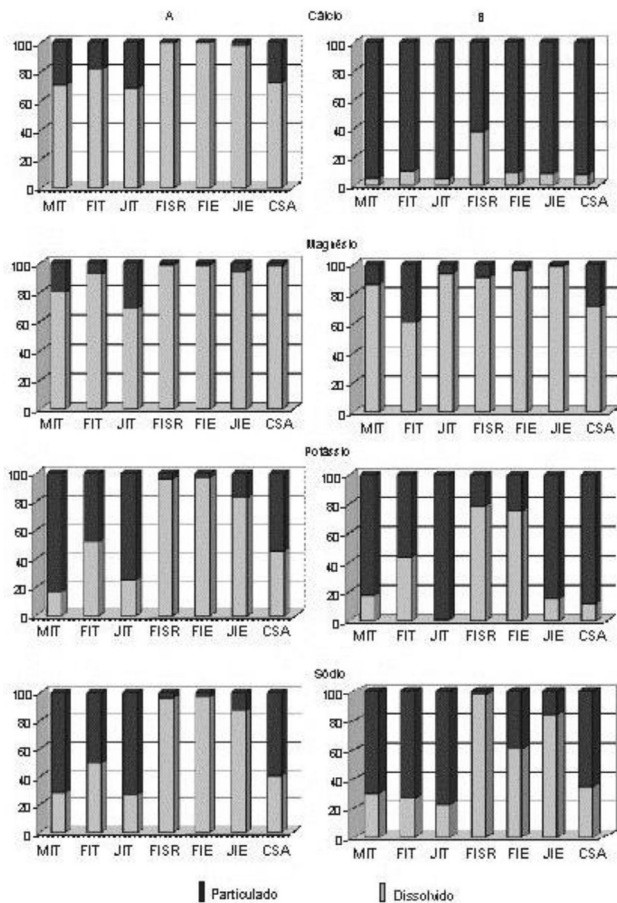


Figura 9 – Relação (percentual entre as concentrações do Ca, Mg, K e Na na água e nos sedimentos em suspensão do rio Negro e tributários, em novembro de 2002 (A) e junho de 2003 (B).

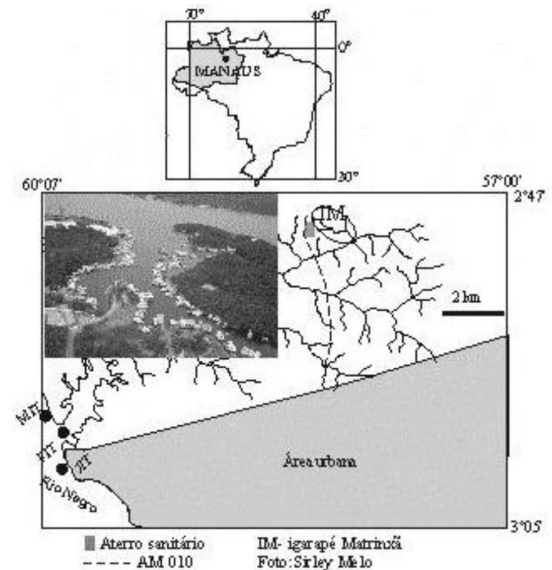


Figura 10 – Localização do aterro sanitário, estaleiros e flutuantes e suas influências na bacia do Tarumã Açu.

Todos os metais na fase particulada, exceto o ferro, tiveram comportamento inverso ao de suas concentrações na fase dissolvida (Figura 9), sendo maiores no período de maior volume do rio, provavelmente, por causa do maior arraste de material, uma vez que neste período, também o volume de chuva é maior.

Em estudos anteriores no rio Negro (Tabela 3) foram observados teores inferiores aos deste trabalho, nos períodos de maior e menor volume do rio somente para Cu. Para os demais metais, estão superiores e, com as maiores concentrações, também, observadas nas estações FISR e FIE o que comprova

Tabela 3 – Comparação das concentrações dos metais Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn (mg/L) em ambientes naturais e sob influência antrópica moderada e forte, no estado do Amazonas e em outras regiões.

Local	Cd	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn	Referência
	Min-Max	Min-Max	Min-Max	Min-Max	Min-Max	Min-Max	Min-Max	
Rio Negro (AM)*	0,08-0,09	0,01-05	0,01-0,02	0,01-0,04	0,05-0,21	0,15-0,17	0,5-8,5	Aucour <i>et al.</i> , 2002; Gaillardet, <i>et al.</i> , 1997
Rio Uatumã, R.P. Eva (AM)*	-	-	0,7-2,1	-	0,13-0,15	-	0,6-1,3	Oliveira, 2004;
Ig. Água preta – Coari (AM)	-	-	0,04-0,12	-	-	0,02-0,21	-	Santos, 2004
Ig. Tarumã (AM)**	< 0,02	0,06-0,10	0,41-1,31	< 0,02	< 0,02	-	0,02-0,21	Barroncas, 1999
Ambientes outra região**	0,01-0,59	0,09-0,05	0,10-1,6	0,5-1,7,6	0,04-0,43	0,09-0,57	0,05-0,50	Pettine <i>et al.</i> , 1994
Ig. do Quarenta***	-	0,39-2,01	7,9-21,6	-	-	-	0,63-14,38	Geissler, 1999
OMS/2004	0,01	1,0	0,3	0,1	0,01	0,1	5,0	Organização Mundial da Saúde
Portaria 518/2004	0,005	2,0	0,3	0,1	-	0,01	5,0	Ministério da Saúde

*Natural **Influência antrópica moderada ***Forte Influência antrópica

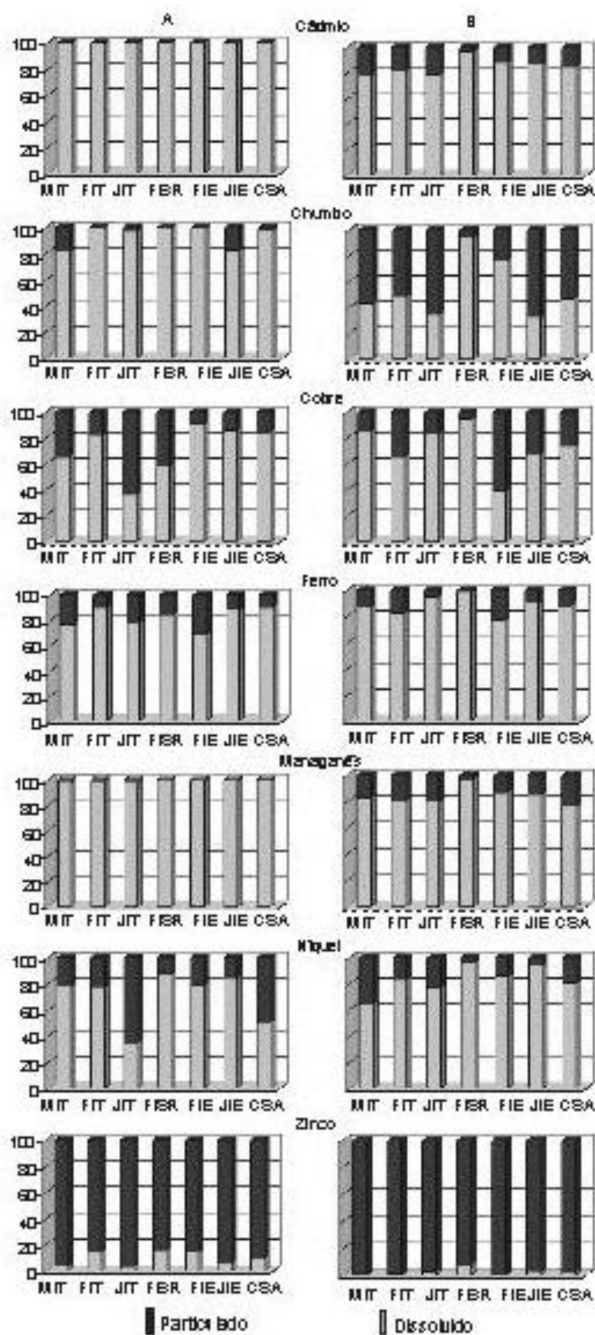


Figura 11 – Relação percentual entre as concentrações dos metais (Cd, Pb, Cu, Fe, Mn, Ni e Zn) na água e nos sedimentos em suspensão do rio Negro e tributários, em novembro de 2002 (A) e junho de 2003 (B).

a existência de fontes poluidoras contendo esses metais, nesses tributários.

Os valores máximos encontrados neste trabalho são superiores aos de pesquisas em ambientes fluviais sujeitos, também, a despejos domésticos, em outra região. Valores

superiores de zinco e de manganês foram encontrados na bacia do rio Uatumã e no rio Negro, considerados enriquecidos, pelos autores (Tabela 3).

A preferência dos metais pela fase dissolvida (Figura 11) pode estar associada às condições de oxi-redução dos ambientes, de pH e de teor de matéria orgânica em cada fração, as quais podem auxiliar a migração dos metais para uma ou outra forma, como foi observado por Bruno (2000).

A descaracterização das químicas, físicas e os metais, na foz dos igarapés São Raimundo (FISR) e Educandos (FIE) e a jusante destes (JIE), bem como as altas concentrações dos metais, é causada pelos despejos de esgotos domésticos, efluentes industriais e lixo, que possuem composição variada. Isto já foi observado em outros trabalhos que abordaram a degradação das drenagens urbanas e sua influência sobre o rio Negro (Elias & Silva, 2001, Fonseca *et al.*, 1982 entre outros).

A maior alteração dessas variáveis foi observada na coleta do mês de novembro, período de estiagem, o que mostra a relação entre o comportamento dos poluentes e o nível mais baixo da água, neste período.

Embora o volume de água possa diluir a concentração dos metais, todos, com exceção do zinco e cobre, ficaram acima do máximo permitido pela Portaria 518 do Ministério da Saúde e OMS, (limites na tabela 3), para águas destinadas ao consumo humano.

CONCLUSÕES

Os efeitos das atividades antrópicas, trazidos pelos igarapés São Raimundo (FISR) e Educandos (FIE), sobre as águas do rio Negro estão refletidos, principalmente, no pH, condutividade, OD e NH_4 , maiores indicadoras de poluição, física e química.

Além disso, a concentração dos metais, na fase dissolvida, foi superior às máximas toleráveis pela Portaria 518 do Ministério da Saúde, para águas destinadas ao abastecimento público. Esse fato preocupa, uma vez que o tratamento convencional não elimina metais da água, apenas, retira o material em suspensão, que contém metais, mas os resíduos deste tratamento retornam para o rio, podendo os metais aí contidos, depositarem-se no próprio local e/ou serem transportados para outros ambientes e, de qualquer forma, podem ser incorporados pela biota.

Os resultados deste trabalho indicam que a influência dos igarapés contaminados (São Raimundo e Educandos) diminui a qualidade da água do rio Negro, na orla da cidade, no período de menor volume do rio. Mas, devido ao seu grande volume de água, este rio ainda mantém seu poder de diluir os poluentes, o que pode ser notado ao se comparar as concentrações das variáveis ambientais e dos metais nos pontos a montante

desses igarapés (MIT, FIT e JIT) com seus teores nos pontos a jusante (JIT e CSA), onde se percebe, principalmente em CSA, rápida redução à medida que se afasta da foz (FISR e FIE) desses tributários impactados.

Essa diluição é, também, comprovada pela diminuição das concentrações de alguns contaminantes, quando o rio atinge seu volume máximo, no período cheio, que normalmente ocorre em junho. Esse fato mostra a importância da flutuação do nível das águas e do regime de chuvas, na Amazônia, uma vez que esta flutuação depende, predominantemente, da pluviosidade.

AGRADECIMENTOS

Aos amigos da CPRC, em especial ao Walter Jorge do Nascimento Filho e Luis Vilmar Souza da Silva.

BIBLIOGRAFIA CITADA

- APHA – American Public Health Association; AWWA – American Water Work Association; WPCF – Water Pollution Control Federation. (Eds). 1995. *Standard Methods of the Experimentation of Water and Wastewater*. New York, APHA, AWWA, WPCF. 1268pp.
- Aguiar, F.E.O. 1995. *As Alterações Climáticas em Manaus no Século XX*. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro/ RJ. 182pp.
- Artiola, J.F. 1996. Industrial sources of pollution In: Pepper, I.L.; Gerba, C.P. e Brusseau, M.L. (Eds). *Pollution science*. Academic Press, San Diego, California, 456pp.
- Aucour, A.M.; TAO, F.X.; Moreira-Tureq, P.; Seyler, P.; Shepard, S.; Benedetti, M.F. 2003. The Amazon river: Behavior of metals (Fe, Al, Mn) and dissolved organic matter in the initial mixing at the rio Negro/Solimões confluence. *Chemical Geology*, 19(7): 271-285.
- Barroncas, P.P. 1999. *Estudo da Concentração de Metais nos Igarapés Acará, Matrinxã*. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Amazonas, Manaus, Amazonas. 57pp.
- Bruno, V.R.M. 2000. *Especiação de cobre e chumbo em águas naturais: efeito do material particulado e da matéria orgânica dissolvida*. Tese de Doutorado. Unicamp, Campinas/SP, 210p.
- Cleto Filho S.E.N. 1998. *Efeitos da ocupação urbana sobre a macrofauna de invertebrados aquáticos de um igarapé (Mindu) da cidade de Manaus/AM – Amazônia Central*. Dissertação de Mestrado. Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia/ Universidade Federal do Amazonas, 74pp.
- Cunha. H.B. & Pascoaloto, D. 2006. *Hidroquímica dos rios da Amazônia*. Manaus: Governo do Estado do Amazonas, Secretaria de Estado da Cultura, Centro Cultural dos Povos da Amazônia. Série Pesquisas, 127pp.
- Daemon R.F. 1975. Contribuição à datação da formação Alter do Chão, bacia do Amazonas. *Revista Brasileira de Geociências*, 5(2): 58–84.
- Drever, J.I. 1997. *The Geochemistry of natural waters surface and groundwater Environments*. Prentice Hall, New Jersey. 460pp.
- Elias, A.S.S.; Silva, M.S.R. 2001. Hidroquímica das Águas e Quantificação de Metais nos Sedimentos de Fundo das Bacias Hidrográficas de Área Urbana de Manaus que Deságuam no Rio Negro. *Anais da Jornada de Iniciação Científica do INPA*, 10. CNPq/INPA. p 402-405.
- Fonseca, O.P.M.; Salém, J.L.; Guarim, V.L. 1982. Poluição e autopurificação do rio Negro nas cercanias de Manaus. *Acta Amazônica*, 12 (2): 271-278.
- Förstner U.; Salomons W. 1980. Trace metal analysis on polluted sediments. Part I: assessment of source and intensities environment. *Environmental Technology*, 1(11): 494-505.
- Forstner U.; Wittmann G.T.W. 1983. *Metal pollution in the aquatic environment*. Springer-Verlag, New York. 486 pp.
- Geissler, R.M.O. 1999. *Geoquímica Ambiental Aplicada à Bacia do Igarapé do Quarenta, Município de Manaus-AM*. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Amazonas, Manaus, Amazonas. 127pp.
- Gibbs, R. J. 1977. Transport phases of transition metals in the Amazon and Yukon Rivers. *Geological Society American Bulletin*, 88(6): 829-843.
- Golterman, H.L.; Clymo, R.S. 1971. *Methods for Chemical Analysis of Fresh Water*. Oxford, Blackwell Scientific Publications. London. 160pp.
- Gomes, N.A. 2000. *Estrutura da Comunidade de Algas Perifíticas no Igarapé Água Boa e no Rio Cauamé, Município de Boa Vista, Estado de Roraima, Brasil, ao Longo de um Ciclo Sazonal*. Tese de Doutorado Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia/ Universidade Federal do Amazonas, Manaus/AM. pp.
- Krauskopf, K. B. 1972. *Introdução a geoquímica*. Polígono, São Paulo, São Paulo. v.1, 311pp.
- Leenher, J. A. 1980. Origin and nature of humic substances in the waters of the Amazon river basin. *Acta Amazônica*, 10(3): 513-526.
- Leenher, J.A.; Santos, U. M. 1980. Considerações sobre os processos de sedimentação na água preta ácida do rio Negro (Amazônia Central). *Acta Amazônica*, 10(2): 343-355.
- Mera, P. A. S., Aprile, F.M., Darwich, A. J., LOPES, U. B., Raposo, J.C.P. 2003. Avaliação da qualidade das águas do rio Negro nas imediações do porto de Manaus (AM) como subsídio para um plano de controle ambiental. In: *Anais do Simpósio de Recursos Hídricos da Amazônia*, 1. p 1-8.
- Mortimer, C.H. 1971. The exchange of dissolved substances between mud and water in lakes. Part III and IV. *Journal of Ecology*, 30: 147-207.
- Oliveira, L.G.S. 2004. *Hidrogeoquímica das bacias do Uatumã, Urubu e rios Menores/Amazonas*. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Amazonas, Manaus, Amazonas, 46pp.
- Pascoaloto, D. 2001. Características ambientais de cinco igarapés de terra-firme em reservas florestais no estado do Amazonas e sua relação com *Batrachospermum cayanene* (Batrachospermaceae, Rodophyta). *Acta Amazônica*, 31(4): 597-606.

- Pettine, M.; Camusso, M.; Martinotti, W.; Marchetti, R.; Passino, R.; Queirazza, G. 1994. Soluble and Particulate metals in the Po River: factors affecting concentrations and partitioning. *The science of the total environment*, 145:243-265.
- Pinto, A.G.N. 2004. *Geoquímica dos sedimentos do rio Negro na orla de Manaus/AM*. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Amazonas, Manaus, Amazonas. 100pp.
- Pereira Filho, S.R. 1995. *Metais pesados nas sub-bacias hidrográficas de Pocomé e Alta Floresta*. Série Tecnologia Ambiental. CETEM/CNPq, Rio de Janeiro. 45pp.
- Salati, E. 1983. O clima atual depende da floresta. In: Salati, E.; Shubart, H.O.R.; Junk, W.; Oliveira, A.E. (Org.) *Amazônia, desenvolvimento, integração e ecologia*. Brasiliense, São Paulo, São Paulo, p.15-44.
- Salomons W.; Förstner U. 1984. *Metals in the hydricycle*. Springer-Verlag, Berlin 349pp.
- Santos, A.G.S. 2004. *Hidrogeoquímica da região dos lagos da porção central do estado do Amazonas*. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Amazonas, Manaus, Amazonas, 54pp.
- Santos, I.N.; Horbe, A.M.C.; Silva, M.S.R.; Miranda, S.A. F. 2006. Influência de um aterro sanitário e de efluentes domésticos nas águas superficiais do rio Tarumã e afluentes-AM. *Acta Amazônica*, 36(2): 229-236.
- Silva, M.S.R. 1996. *Metais pesados em sedimentos de fundo de igarapés (Manaus- AM)*. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Pará, Belém, Pará. 110pp.
- Silveira, E.G.; Bonotto, D.M. 1995. Comportamento Hidrogeoquímico dos Isótopos de Urânio em águas de Lindóia – SP. *Revista Brasileira de Geociências*. 25(3):165-172.
- Stumm, W.; Morgan, J.J. 1996. *Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters*. John Wiley & Sons, New York. 780pp.

Recebido em 16/07/2007
Aceito em 01/12/2008