

Quimiometria aplicada à avaliação química do igarapé que cruza o polo industrial de Manaus/AM

O igarapé do Quarenta é um importante corpo de água que cruza a cidade de Manaus, no Amazonas. Durante muito tempo, esse corpo hídrico representou fontes de lazer e de paisagismo para a região. No entanto, hoje representa uma lixeira a céu aberto no meio da cidade de Manaus. O objetivo desse estudo foi avaliar variáveis ambientais das águas do igarapé do Quarenta usando a quimiometria, a partir da HCA e da PCA em cinco pontos do igarapé do Quarenta que cruzam o polo industrial de Manaus. Os resultados mostraram altos teores de amônio, muito acima do permitido e com altas taxas dos metais Fe e Mn. O pH das águas está alterado em pelo menos duas unidades, variando de ácido à básico em três décadas e os valores de condutividade elétrica estão pelo menos cinco vezes acima do natural. A HCA mostrou importantes associações entre amônio e pH, o que sugere que esse íon pode estar sendo o agente tamponante dessas águas degradadas. Outra associação importante foi observada entre condutividade elétrica e HCO₃⁻. A PCA confirmou essa última associação e mostrou que a alcalinidade, expressa em HCO₃⁻ pode ser a variável mais sensível no conjunto de dados, dando a entender que a condutividade elétrica pode ser aumentada a partir do aumento da alcalinidade.

Palavras-chave: Igarapé do Quarenta; PCA e HCA; Metais pesados; Alcalinidade; Amônio.

Chimometrics applied to the chemical evaluation of igarapé crossing the industrial pole of Manaus/AM

The Quarenta stream is an important body of water that crosses the city of Manaus, in the Amazon. For a long time, this water body represented sources of leisure and landscaping for the region. However, today it represents an open-air dump in the middle of the city of Manaus. The aim of this study was to evaluate environmental variables of the waters of the Forty stream using chemometry, from HCA and PCA at five points in the Quarenta stream that cross the Manaus industrial pole. The results led to high levels of ammonium, much higher than allowed and with high rates of metals Fe and Mn. The pH of the water is altered in at least two units, going from acid to basic in three decades and the electrical conductivity values are at least five times above the natural. HCA showed important associations between ammonium and pH, which suggests that this ion may be the buffering agent of these degraded waters. Another important association was observed between electrical conductivity and HCO₃⁻. The PCA confirmed this last association and showed that the alkalinity expressed in HCO₃⁻ may be the most sensitive variable in the data set, implying that electrical conductivity can be increased by increasing alkalinity.

Keywords: Stream Quarenta; PCA and HCA; Heavy metal; Alkalinity; Ammonium.

Topic: Engenharia Sanitária

Received: 06/10/2021

Approved: 27/10/2021

Reviewed anonymously in the process of blind peer.

Anderson da Silva Lages 
Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia, Brasil
<http://lattes.cnpq.br/4194591715748371>
<http://orcid.org/0000-0001-8283-8568>
asl.qmc@gmail.com

Sebastião Átila Fonseca Miranda 
Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia, Brasil
<http://lattes.cnpq.br/5543359604890117>
<http://orcid.org/0000-0001-8218-9115>
sebastiao Miranda1958@gmail.com

Sâmia Dourado de Albuquerque 
Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia, Brasil
<http://lattes.cnpq.br/3614739713566180>
<https://orcid.org/0000-0003-0652-959X>
samiaalb@gmail.com

Aretusa Cetauro de Abreu 
Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia, Brasil
<http://lattes.cnpq.br/1656901986586420>
<https://orcid.org/0000-0001-9247-194X>
aretusa_abreu@hotmail.com

Sérgio Roberto Bulcão Bringel 
Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia, Brasil
<http://lattes.cnpq.br/7984107627319118>
<https://orcid.org/0000-0001-5159-453X>
sergiobringel.srb@gmail.com

Sávio José Filgueiras Ferreira 
Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia, Brasil
<http://lattes.cnpq.br/1619469979233878>
<https://orcid.org/0000-0001-9688-1700>
saviojferreira@gmail.com

Márcio Luiz da Silva 
Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia, Brasil
<http://lattes.cnpq.br/2930866853956743>
<http://orcid.org/0000-0002-3775-7133>
marciols44@gmail.com



DOI: 10.6008/CBPC2179-6858.2021.010.0027

Referencing this:

LAGES, A. S.; MIRANDA, S. A. F.; ALBUQUERQUE, S. D.; ABREU, A. C.; BRINGEL, S. R. B.; FERREIRA, S. J. F.; SILVA, M. L.. Quimiometria aplicada à avaliação química do igarapé que cruza o polo industrial de Manaus/AM. *Revista Ibero Americana de Ciências Ambientais*, v.12, n.10, p.328-338, 2021. DOI: <http://doi.org/10.6008/CBPC2179-6858.2021.010.0027>

INTRODUÇÃO

A temática da água é global e uma agenda de preservação dos recursos hídricos é uma grande preocupação das Nações Unidas e da Organização Mundial da Saúde. Essa preocupação em muito se deve às chamadas doenças por veiculação hídrica, entre elas, hepatite, leptospirose e febre tifo, sem contar, os elevados indicadores de metais pesados que assolam o mundo, principalmente na Amazônia que se destaca pelos casos de contaminação por mercúrio (TORREZANI et al., 2016). Vários polos industriais se consolidaram na Amazônia nos últimos cinquenta anos, contudo, o que mais se destaca é o polo industrial de Manaus, localizado na Zona Franca. Esse polo industrial é responsável por quase 60% de todo o PIB da região amazônica localizada dentro do território brasileiro (VIDAL, 2018). Como esse polo foi sedimentado no centro da Amazônia, alguns problemas socioambientais surgiram, como êxodo rural em direção à Manaus, ocupação das margens dos igarapés da cidade e declínio da qualidade dos corpos de água que cruzam a capital do Amazonas. Tal fato, trouxe à Manaus, graves problemas ambientais, como a alteração das características químicas naturais das águas e o aumento da mortalidade de peixes. Em verdade, os corpos de água que cruzam Manaus são esgotos a céu aberto (MELO et al., 2019). Muitos trabalhos já foram executados nas águas dos igarapés que cruzam Manaus. Dentre os igarapés já estudados, o destaque aqui vai para o igarapé do Quarenta, localizado na Bacia do Educandos, que corta grande parte do polo industrial de Manaus. Já foram realizados diversos estudos nessas águas versando sobre íons, metais pesados, compostos orgânicos e coliformes fecais. Todos esses trabalhos ao longo de três décadas evidenciam o quão as águas do igarapé do Quarenta estão comprometidas (BRINGEL, 1986; SILVA et al., 1996; GUEDES, 2003; PIO et al., 2013; CALVO, 2018).

A Química ambiental já foi muito aplicada no igarapé do Quarenta avaliando variáveis ambientais. Contudo, os estudos com técnicas estatísticas multivariáveis ainda são pouco explorados. Essas técnicas exploratórias se utilizam de métodos estatísticos para a elucidação do comportamento de variáveis ambientais, como pH, condutividade, íons e metais pesados. Esse campo da Química é chamado de *Quimiometria* e tem por objetivo classificar e discriminar variáveis para o melhor entendimento da área estudada.

A quimiometria, no sentido estrito, começou formalmente na primeira metade da década de 70, mas só se firmou definitivamente quando o computador – por si só ou como componente de instrumentos de medição – invadiu o laboratório químico (KOWALSKI, 1975; WOLD, 1976). Em estudos dessa natureza, se utiliza a análise exploratória para se tentar detectar padrões de associação no conjunto de dados, a partir dos quais se pode estabelecer relações entre objetos e variáveis, descobrir objetos anômalos ou agrupar objetos. Os dois métodos de análise exploratória mais usados são a Análise de Componentes Principais - PCA (do inglês ACP – *Analysis Component Principal*) e a Análise de Agrupamentos Hierárquica (HCA - *Hierarchical Cluster Analysis*). O principal objetivo de uma PCA é reduzir a dimensionalidade do conjunto de dados, preservando ao mesmo tempo o máximo da informação. A análise de agrupamentos hierárquica, por outro lado, é usada para analisar a estrutura do conjunto de dados em termos de grupos definidos de maneira

hierárquica, de acordo com a similaridade entre objetos ou variáveis. Embora existam muitas variantes matemáticas, o que define a similaridade entre dois pontos é a distância entre eles no espaço multidimensional. Quanto menor essa distância, maior a similaridade entre os objetos (ou variáveis) representados pelos dois pontos (BARROS NETO, 2006).

A complexidade e a grande variação de resultados nas amostras ambientais limitam o uso de métodos estatísticos comuns para a avaliação do estado de contaminação. Dessa forma, os métodos estatísticos multivariados são os mais recomendáveis. Os métodos de classificação são amplamente reconhecidos como ferramentas poderosas na obtenção de melhores informações sobre as relações dentro do conjunto de dados. Normalmente, a análise de Cluster – AC, é realizada para revelar ligações específicas entre pontos de amostragem, enquanto a PCA identifica aspectos ecológicos dos poluentes nos sistemas ambientais (KOWALSKI et al., 2006).

Muitos estudos pelo mundo fizeram uso dos métodos multivariáveis da HCA e da PCA. Facchinelli et al. (2001) usou HCA e PCA para avaliar metais pesados na Itália. Simeonov et al. (2003) classificaram a qualidade da água no norte da Grécia usando HCA e PCA. No Brasil e na Amazônia o uso da Quimiometria se destaca nos trabalhos de análises de alimentos e de combustíveis (STETS, 2015) e na avaliação da qualidade da água de corpos de água, como o rio Negro e afluentes (CALVO, 2018).

Diante do exposto, esse estudo tem por objetivo discutir duas importantes técnicas de interpretação de dados – a HCA e a PCA sobre os resultados analíticos observados nas águas do igarapé do Quarenta, importante corpo de água que atravessa o polo industrial da Amazônia Brasileira, em Manaus. Espera-se que essa abordagem estatística ajude na caracterização de variáveis mais sensíveis à influência da pressão antrópica, e, que de algum modo, auxilie nas políticas de gestão dos recursos hídricos e lançamento de efluentes em Manaus – maior PIB da região amazônica.

MATERIAIS E MÉTODOS

Descrição da área de estudo

A cidade de Manaus está localizada sobre a Formação Geológica Alter do Chão. Essa Formação geológica é caracterizada pela pobreza de íons e por ser um terreno muito intemperizado. Essas condições fazem com que o solo dessa região seja pobre quimicamente. Isso se reflete nos corpos de água que cruzam esses terrenos. Prova disso, é que historicamente, os corpos de água que cruzam Manaus eram extremamente ácidos, cujo valor de pH não ultrapassava 4,5. Os valores de condutividade elétrica também não excediam 20 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (BRINGEL, 1986). O igarapé do Quarenta era um clássico exemplo, cujas águas eram reconhecidas como importantes balneários de Manaus.

No entanto, as águas dos igarapés que cruzam Manaus não apresentam há pelo menos três décadas essas condições. O exemplo é o próprio igarapé do Quarenta, onde se desenvolveu esse estudo, que apresenta valores de pH acima de 6,0 e valores de condutividade elétrica acima de 200 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Desse modo, os valores naturais só podem ser observados hoje nas cercanias de Manaus e em reservas florestais, como a

Reserva Adolpho Ducke, localizada na zona norte de Manaus (FERREIRA et al., 2012).

O Clima em Manaus é do tipo “Afi” da classificação de Koppen. Segundo essa classificação, a zona climática “A” corresponde a clima tropical, praticamente sem inverno e com temperatura média para o mês mais frio sempre superior a 18° C. O tipo climático “f” indica a ocorrência de chuvas durante o ano, com precipitação superior a 60 mm no mês mais seco, que em Manaus corresponde a setembro. A variedade climática “i” (de isotermia) mostra que não há grande diferenciação entre verão e inverno, com variações anuais de temperatura média que não atingem a 5° C.

Procedimentos Analíticos

Foram realizadas quatro coletas de água superficial entre os meses de setembro e novembro de 2019 nas águas do Quarenta utilizando garrafas de polietileno, com o auxílio de varas adaptadas para coletas próximas ao centro do leito do igarapé. Ao todo, foram selecionados cinco pontos de coleta ao longo do igarapé do Quarenta, a saber: ponto da vistoria do Detran – P1; conjunto dos Industriários – P2; Saída do conjunto dos Industriários – P3; Rua da Manaus 2000 – P4 e Shopping Studio 5 – P5. Todos esses locais podem ser vistos na figura 1.

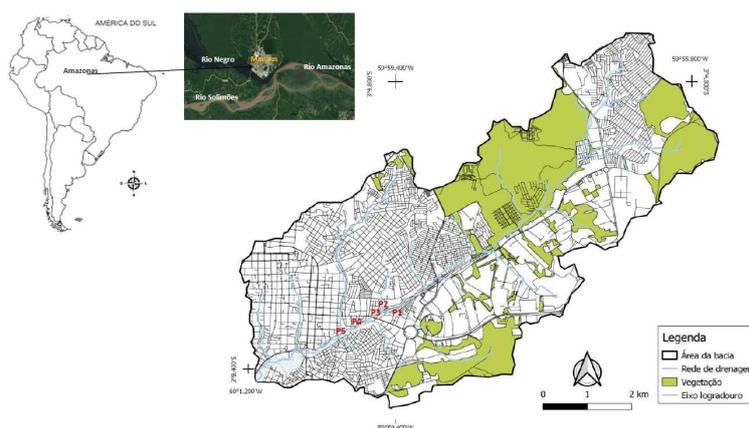


Figura 1: Mapa de localização dos pontos de coleta ao longo do igarapé do Quarenta, em Manaus – AM, Brasil.

As amostras foram acondicionadas e levadas imediatamente ao laboratório de Química Ambiental do Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia – INPA. Foram determinados no laboratório do INPA pH e condutividade elétrica por métodos eletroquímicos. O íon bicarbonato foi determinado com volumetria de neutralização usando H_2SO_4 0,02 N. Cálcio e magnésio foram determinados por volumetria de complexação, usando EDTA 0,04 N. Os íons amônio, fosfato e nitrato foram analisados por espectrofotometria, acoplado ao sistema FIA (Flow Injection Analysis). Os metais foram preservados em frascos de polietileno com duas gotas de ácido nítrico bidestilado e posteriormente foram determinados com o espectrômetro de Absorção Atômica do laboratório de Pesquisa para Reuso da Água da Samsung Eletrônica da Amazônia. Todas as análises foram feitas em duplicatas. Por fim, os testes de HCA e PCA foram executados com o software estatístico gratuito R versão 4.02, onde se estabeleceu os grupos e as variáveis mais sensíveis, de maior “peso” estatístico dentro do conjunto de dados. Na HCA se usou o método Ward com distâncias Euclidianas, enquanto a PCA se definiu pelas três primeiras PCs que trouxeram 85,82% das informações presentes no

conjunto de dados, sendo o gráfico da PCA realizado com as duas primeiras PCs.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados mostraram que, de fato, as águas do igarapé do Quarenta se encontram alteradas por influência antrópica, haja vista, os valores anômalos de pH e condutividade elétrica. Além da ação antrópica nessas águas, que despejam de maneira indiscriminada esgotos domésticos no Quarenta, a contribuição das indústrias do polo industrial não pode ser eximida, sobretudo, as que não seguem as diretrizes ambientais. As médias dos resultados observados nesse estudo constam na tabela 1, a seguir. As concentrações dos íons e dos metais pesados estão em mg L^{-1} , e a condutividade elétrica (CE) em $\mu\text{S/cm}$.

Tabela 1: Médias dos resultados obtidos em quatro coletas de amostras de água das águas do igarapé do Quarenta, em Manaus-Am.

	pH	CE	Cr	Pb	Cd	Zn	Mn	Cu	Ni	Fe	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
P1	6,93	183,50	0,0125	0,1276	0,2845	0,0156	1,0759	0,1905	0,3167	1,1460	15,45	79,30	0,08	0,24	6,97	10,42	1,22
P2	7,03	311,00	0,0125	0,1295	0,2844	0,0093	1,0759	0,1905	0,2333	1,1010	17,22	102,48	0,07	0,02	6,63	23,41	1,70
P3	6,87	240,00	0,0160	0,1269	0,2845	0,0196	1,0759	0,1905	0,2333	0,9180	23,48	95,77	0,02	0,02	6,63	18,83	1,94
P4	6,96	227,00	0,0165	0,1335	0,2845	0,0180	1,0179	0,4286	0,2000	1,4670	22,12	112,85	0,18	0,05	4,94	18,11	2,24
P1	6,95	228,00	0,0160	0,1326	0,2845	0,0148	0,4107	0,2381	0,2000	0,0630	23,62	101,87	0,19	0,02	5,08	19,87	0,58

Os valores de pH nas águas estudadas variaram entre 6,87 na saída dos Industriários e 7,03 no ponto anterior, também no conjunto dos Industriários (Figura 1). Vale ressaltar que esse bairro fica dentro do polo industrial de Manaus e recebe a influência direta dos materiais lançados pelas indústrias. Também deve-se levar em consideração a ausência de sistema de esgotos em todo o bairro, o que contribui para o lançamento de esgotos domésticos nessas águas sem o tratamento devido.

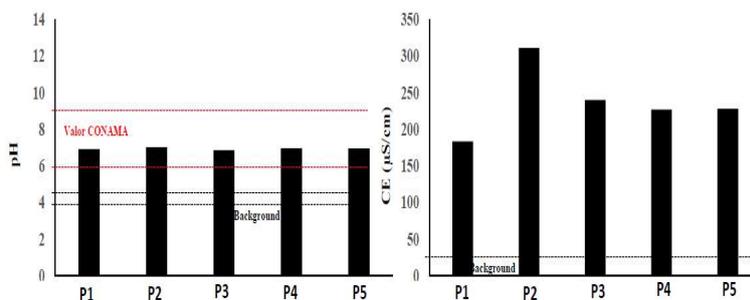


Figura 2: Resultados obtidos para pH e Condutividade elétrica nas águas do igarapé do Quarenta e os valores de background obtidos há 34 anos por Bringel (1986).

Em verdade, esses valores de pH são anômalos para a região de Manaus. Bringel (1986) já havia demonstrado que as águas naturais de Manaus apresentavam valores de pH que oscilavam entre 3,2 e 4,73. Os valores atuais mostram o tamanho da pressão urbana sobre o igarapé do Quarenta. Esses valores próximos à neutralidade sugerem impactos em toda a biota presente nas cercanias do distrito industrial de Manaus. Os valores de condutividade elétrica variaram entre 183,50 e 311 $\mu\text{S/cm}$ no ponto do Detran e no conjunto dos Industriários, respectivamente (Figura 2). Esses resultados estão acima dos observados por Bringel (1986) e Silva (1992) mas são similares aos valores observados por Guedes (2003), Rodrigues et al. (2009) e Pascoaloto et al. (2015). O atual cenário, de acidez e de condutividade elétrica nas águas do igarapé do Quarenta, sugere que ele não conseguiu se depurar de todos os contaminantes lançados ao longo de

quase quatro décadas de lançamentos de efluentes indevidos e da ausência de políticas mitigadoras nas margens desse corpo de água.

Entre os cátions cálcio e magnésio, também se observou uma grande mudança em relação à década de 1980. Em geral, esses elementos apresentavam concentrações inferiores a $5,0 \text{ mg L}^{-1}$ (SANTOS et al., 1984) e hoje comumente as concentrações ultrapassam $10,0 \text{ mg L}^{-1}$. Tais condições favorecem para a eutrofização dos corpos de água. Fato análogo se nota ao íon cloreto, que em associação com o íon nitrato é um bom indicador de contaminação por esgotos domésticos (KIM et al., 2015). Os íons nitrogenados avaliados nesse estudo são um bom indicativo de que a contaminação provocada nas águas do Quarenta não é exclusiva de lançamento de esgotos industriais, mas também de efluentes domésticos. Vale salientar que os teores altos de amônio são em decorrência da baixa taxa de oxigênio dissolvido nas águas do Quarenta, que favorece a forma reduzida do nitrogênio. O que fica em destaque é que esses teores do íon amônio estão muito acima do limite preconizado pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente, que é de $1,5 \text{ mg L}^{-1}$. Nesse estudo, os valores passaram facilmente de $5,0 \text{ mg L}^{-1}$ de amônio (Figura 3).

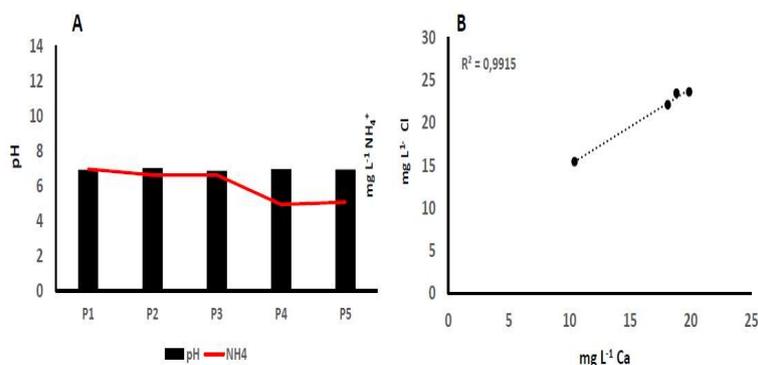


Figura 3: A relação pH com o íon amônio (A) e a correlação entre cálcio e cloreto nas águas estudadas (B).

É possível sugerir, que de fato, o íon amônio pode estar tamponando (Figura 3-A) os locais com menor volume de água (os três primeiros apresentados). A correlação obtida para cálcio e cloreto não foi boa, quando utilizado todos os pontos de coleta ($R^2 = 0,1623$). No entanto, foi possível observar que os resultados do ponto do Industriário eram anômalos aos demais locais de coleta. Dessa forma, verificou-se que a correlação entre todos os pontos, exceto dos Industriários, era ótima ($R^2 = 0,9915$). Essa boa correlação, (Figura 3-B) além de incomum para a região estudada, sugere uma forte influência de esgotos domésticos. A anomalia tida para o ponto dos industriários pode ser atribuída à grande carga de lixos depositadas à montante desse local. De todo modo, esse local se destaca dos demais pontos de coleta.

Os metais pesados, ou como alguns preferem – metais potencialmente tóxicos – apresentaram teores abaixo de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$, exceto os elementos manganês e ferro. Aliás, esses elementos são reconhecidamente como responsáveis pela alteração na cor das águas e grande comprometedores da atividade aquática em corpos de água (ABDULLAH et al., 2016). Como a legislação vigente limita em $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ de manganês para águas dessa natureza, as águas do Quarenta estão com 10 vezes acima do permitido para esse elemento.

Por fim, o teor de fosfato está dentro do que se espera para essas águas, sobretudo, pelo aporte de

matéria orgânica trazido das margens. Contudo, a alcalinidade, aqui expressa em termos de bicarbonato – HCO_3^- , é resultante da mudança nos valores de pH naturais da região e apresentou valores anômalos, próximos de 100 mg L^{-1} . Tal fato, só confirma a alteração na química natural das águas do igarapé do Quarenta em razão da intensa pressão urbana provocada nas últimas décadas. A seguir, se propõe um modelo estatístico usando a técnica de agrupamento de Cluster – HCA e a Análise da Coordenada Principal – PCA, para destacar como essas variáveis podem ser agrupadas e como podem ser discriminadas dentro do conjunto de dados analisado.

Estatística Multivariável

Os resultados demonstraram a formação cinco grupos de variáveis, sendo quatro de maneira muito nítida. Os íons cloreto e cálcio puxam o primeiro grupo; o pH e o amônio representam o segundo; os metais pesados Cu, Cd, Ni, Cr, Zn e Pb formam junto com nitrato e fosfato o terceiro grupo; Mg, Mn e Fe constituem o quarto grupo e a condutividade elétrica se correlaciona bem com a alcalinidade no quinto grupo (Figura 4).

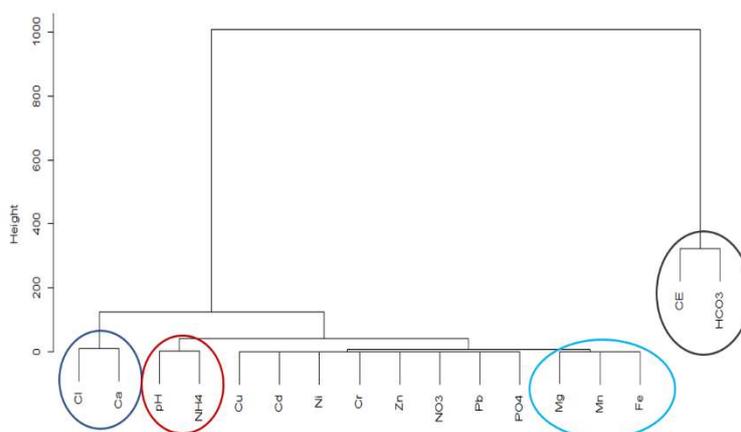


Figura 4: HCA aplicado às variáveis observadas nas águas do igarapé do Quarenta, em Manaus- AM.

Na HCA – chamada também de Agrupamento Hierárquico de Cluster – as variáveis são agrupadas por afinidade, ou estatisticamente, por correlação. Os dados utilizados nesse ensaio multivariável versaram sobre os íons e os metais pesados. Também se utilizou os resultados de pH e condutividade elétrica, haja vista, essas duas variáveis influenciarem diretamente na disposição dos íons no meio.

As altas concentrações de cálcio e cloreto nas águas estudadas, incomuns para a região da Formação Alter do Chão – onde Manaus está inserida, explicam essa boa correlação no primeiro grupo. O segundo grupo sugere que os teores de amônio são importantes agentes controladores do pH nas águas estudadas. O íon amônio pode ainda ser classificado aqui, como um agente tamponante, e, como os íons carbonatos e bicarbonatos, podem servir de reguladores da alcalinidade nesses meios.

O terceiro grupo é formado basicamente por metais pesados (cátions) e se correlaciona prioritariamente com ânions cujas concentrações são baixíssimas nessas águas – NO_3^- e PO_4^{3-} . Tal fato sugere que esses metais podem estar dissolvidos na forma de nitratos e fosfatos. Os demais metais, Mg, Mn e Fe – formam uma associação muito comum em águas naturais, caracterizando aqui, o quarto grupo. Os três elementos atuam nas substituições entre si na natureza, seguindo reações de hidrólise, de substituição ou

mesmo reações de oxirredução. São elementos afins, a julgar pelas valências que têm (2+) e pelos raios iônicos que são muito próximos – especialmente Fe/Mn.

Por fim, a última associação observada é estabelecida entre a condutividade elétrica e o íon bicarbonato – HCO_3^- . Essa correlação traz duas informações: a primeira que o íon bicarbonato é o responsável pela alcalinidade nessas águas e; a alcalinidade é influenciada pelos valores de condutividade elétrica. Desse modo, constata-se que os altos valores de condutividade elétrica observados nesse estudo (em geral, acima de $200 \mu\text{S}/\text{cm}$) demonstram a anomalia na escala do pH natural da região.

Se a técnica de Cluster estabelece grupos e classificações hierárquicas, existe uma técnica complementar que discrimina a variável mais importante dentro de um conjunto de dados – A PCA. A Análise da Componente Principal – PCA discrimina a variável de maior peso estatístico e a que provoca maior impacto nas demais variáveis. Conforme Reis (1997), a aplicação da PCA deve incluir: i) As variáveis incluídas na análise; ii) as percentagens da variância explicadas por cada uma das componentes principais; iii) O número de componentes retidas e a proporção de variância total por elas explicada; iv) uma tabela com a contribuição de cada variável para cada componente (fator loadings), antes e depois de ser aplicado um método de rotação de fatores e; v) fazer a interpretação de cada componente principal retido.

Diante dessas considerações, construiu-se uma tabela com as quatro primeiras componentes – totalizaram 100% das informações, e optou-se por realizar o gráfico com as duas primeiras por representarem 67, 542% das informações presentes no conjunto de dados. A tabela 2 pode ser analisada, com os respectivos valores acumulados de variâncias.

Tabela 2: Valores das componentes calculadas para a PCA, com as respectivas variâncias acumuladas na análise de dados.

Eigenvalue	Dim 1	Dim 2	Dim 3	Dim 4
Variance	7,274	4,208	3,108	2,41
% of var	42,789	24,753	18,283	14,18
Cumulative % of var	42,689	67,542	85,825	100,00

Os resultados da PCA podem ser entendidos pela distância da coordenada em relação à origem do círculo unitário. Desse modo, as variáveis HCO_3^- e Ni são as mais representativas dentro do conjunto de dados, por serem as mais próximas do limite do círculo unitário. Vale destacar aqui a contribuição importante que o metal Cd exerce nesse cenário (Figura 5). Desse modo, é muito seguro afirmar que o íon HCO_3^- é a variável de maior “peso” estatístico nessa conjuntura. O íon bicarbonato é o responsável pela alcalinidade nas águas de Manaus – age como tampão natural – e nota-se há algumas décadas que o pH da região está sensivelmente alterado.

Em contrapartida, com caráter inverso ao da alcalinidade expressa pelo HCO_3^- , o Ni exerce papel importante nessa PCA. Dentre os elementos dispostos, apresenta-se com destaque, destoando de condições naturais. Em verdade, os resíduos industriais presentes nas águas do igarapé do Quarenta podem explicar o Ni como elemento preponderante nesse conjunto de dados.

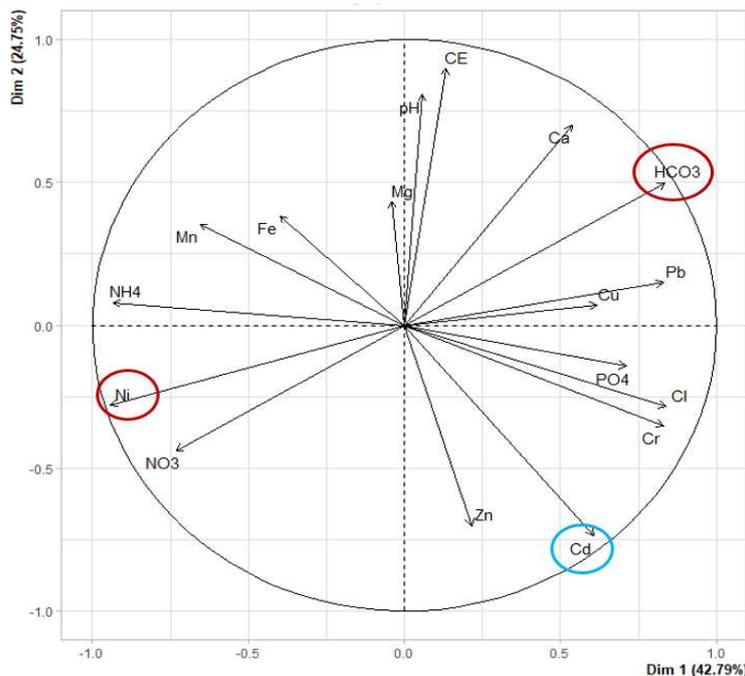


Figura 5: Análise da Coordenada Principal para as variáveis estudadas no igarapé do Quarenta.

Contudo, os destaques para HCO_3^- e Ni nessa PCA, sugere comportamento antagônico entre as duas variáveis, a julgar pelos inversos nos quadrantes (1° e 3° quadrantes). Isso aponta que os teores de níquel diminuem quando as concentrações de HCO_3^- aumentam, funcionando em ordem inversa de valores. Como todos os valores da PCA são escalonados, mostra-se como essas concentrações de Ni, embora baixas, podem afetar de forma severa as águas do igarapé do Quarenta.

Por fim - na PC secundária - o Cd também se apresenta com grande contribuição nessa PCA. Só demonstra o que já foi evidenciado em vários trabalhos nas águas do igarapé do Quarenta. O Cd é um metal persistente e além de se estabelecer na coluna d'água, também se sedimenta no fundo dessas águas, comprometendo toda a cadeia trófica do meio (ABDULLAH et al., 2016).

CONCLUSÕES

O igarapé do Quarenta é um corpo de água que cruza o polo industrial de Manaus, além de atravessar pelo menos um terço da cidade. Isso pode explicar os indicadores ambientais visto nesse estudo. As águas desse igarapé estão profundamente degradadas por esgotos domésticos e industriais, resultado da falta de uma gestão eficiente dos recursos hídricos na capital do Amazonas. Esse estudo apontou que o pH das águas está sensivelmente alterado em pelo menos 2,5, na escala de acidez o que vale afirmar uma alteração acima de mil vezes do valor natural. O valor de condutividade elétrica, se apresentou pelo menos 5 vezes acima do observado há quase quatro décadas. Os íons demonstraram-se acima dos valores naturais também, especialmente o cloreto, o cálcio e o magnésio. Os teores de nitrato e fosfato sugeriram influência da matéria orgânica, mas os valores de amônio sugerem forte influência de esgotos domésticos, o que corrobora os baixos valores registrados de oxigênio dissolvido nessas águas.

A análise multivariável destacou quatro associações, com destaque para a associação pH e amônio e Alcalinidade (expressa em termos de HCO_3^-) e condutividade elétrica. A HCA sugere que o íon amônio pode

agir como agente tamponante nessas águas, com baixo teor de oxigênio, e a condutividade elétrica pode estar sendo influenciada pelos altos valores de alcalinidade. Ou seja, a condutividade pode estar puxando os valores de pH para cima, enquanto o íon amônio age na manutenção dos valores de pH. A PCA reiterou a importância da alcalinidade expressa em termos de HCO_3^- nas águas do Quarenta. Foi a variável de maior peso estatístico no conjunto de dados, o que só corrobora o quanto as águas do igarapé do Quarenta estão comprometidas nos seus aspectos químicos naturais. Além disso, observou-se uma importante interação entre a alcalinidade e alguns metais, como Ni, Fe e Mn. Ao que parece, a alcalinidade pode controlar na disposição desses metais, como o Níquel, que têm comportamento inverso ao da alcalinidade nessas águas.

AGRADECIMENTOS: Esse estudo foi realizado com recursos previstos na Lei 8.387 e de acordo ao artigo 21 do decreto 10.521/2020, parceria INPA / SAMSUNG.

REFERÊNCIAS

ABDULLAH, M. D.; MANAP, N. R. A.; SAAT, A.; HAMZAH, Z.. Assessment of Surface Water Metal Pollution Based on Pollution Load Index (PLI) Supported by Multivariate Statistical Analysis. *Pollution Research*, v.35, n.1, p.29-35, 2016.

BRINGEL, S. R. B.. **Estudos do nível de poluição nos igarapés do Quarenta e do Parque Dez de Novembro**. Manaus: Universidade de Tecnologia do Amazonas, 1986.

BARROS NETO, B.. 25 Anos de Quimiometria no Brasil. *Química Nova*, v.29, n.6, p.1401-1406, 2006.

CALVO, B. D. R.. **Avaliação da Influência Antrópica na drenagem do igarapé do Quarenta e orla de Manaus**. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Amazonas, Manaus, 2018.

FACCHINELLI, A.; SACCHI, E.; MALLEEN, L.. Multivariate statistical and GIS-based approach to identify heavy metals sources in soils. *Environ. Pollut.*, v.114, p.313-324, 2001.

FERREIRA, S. J. F.; MIRANDA, S. A. F.; MARQUES FILHO, A. O.; SILVA, C. C.. Efeito da pressão antrópica sobre igarapés na Reserva Florestal Adolpho Ducke, área de floresta na Amazônia Central. *Acta Amazônica*, v.42, n.4, p.533-540, 2012.

GUEDES, N. C. C.. **Poluição Aquática na microbacia do igarapé do Quarenta, Manaus-AM**. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Amazonas, Manaus, 2003.

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*, v.148, p.196-205, 2015.

KOWALSKI, B. R.. Chemometrics: Views and Propositions. *J. Chem. Info. Comp. Sci.*, v.15, n.4, p.201-203, 1975.

KOWALSKI, T.; ZBYTNIIEWSKI, R.; SZPEJNA, J.; BUSZEWSKI, B.. Application of chemometrics in river water classification.

Water Resource, v.40, p.744-752, 2006.

MELO, M. G. SILVA, B. A.; COSTA, G. S.; SILVA NETO, J. C. A.; SOARES, P. K.; VAL, A. L.; CHAAR, J. S.; KOOLEN, H. H. F.; BATAGLION, G. A.. Sewage contamination of Amazon Streams crossing Manaus (Brazil) by sterol biomarkers. *Environmental Pollution*, v.244, p.818-826, 2019.

PASCOALOTO, D.; SOARES, C. C.; SILVA, M. S. R.. **Qualidade da água e Comunidades de macroalgas em igarapés urbanos e no rio Negro, Manaus-AM**. 2015.

PIO, M. C. S.; SOUZA, K. S.; SANTANA, G. P.. Capacidade da Lemna aequinoctialis para acumular metais pesados de água contaminada. *Acta Amazônica*, v.43, n.2, p.203-210, 2013.

REIS, E.. **Estatística multivariada aplicada**. Lisboa, 1997.

RODRIGUES, D.; SILVA, S. L. R.; SILVA, M. S. R.. Avaliação Ecotoxicológica Preliminar das Águas das Bacias Hidrográficas dos rios Tarumã, São Raimundo e Educandos. *Acta Amazônica*, v.39, n.4, p.935-942, 2009.

SANTOS, U. M.; BRINGEL, S. R. B.; BERGAMINHO, H.; RIBEIRO, M. N. G.; BANANEIRA, M.. Rios da Bacia Amazônica I. Afluentes do rio Negro. *Acta Amazônica*, v.3, n.2, p.199-207, 1984.

SILVA, C. P. D.. **Influência das modificações ambientais sobre a comunidade de peixes de um igarapé da cidade de Manaus (Amazonas)**. Tese (Doutorado) - Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia, Manaus, 1992.

SILVA, M. S. R.; RAMOS, J. F.; PINTO, A. G. N.. Metais de transição nos sedimentos de igarapés de Manaus. *Acta Limnológica Brasiliensis*, v.11, n.2, p.89-100, 1996.

SIMEONOV, V.; STRATIS, J. A.; SAMARA, C.; ZACHARIADIS, G.; VOUTSA, D.; ANTHEMIDIS, A.; SOFONIOU, M.; KOUIMTZIS, T.. Assessment of the surface water quality in northern Greece. *Water Res.*, v.37, p.4119-4124, 2003.

STETS, S.. **Estratégias para Análise de Poluentes Orgânicos em Matrizes Ambientais Utilizando Ferramentas**

Quimiométricas. Tese (Doutorado em Química) -
Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2015.

TORREZANI, L.; SARGENTINI, J. R.; SANTANA, G. P.. Índice de
Geoacumulação de mercúrio na bacia do Educandos
(Manaus/Amazonas). **Journal of Chemical Engineering and
Chemistry**, v.2, p.161-170, 2016.

VIDAL, P.. **PIB dos municípios 2015**. IBGE, 2018.

WOLD, S.. Pattern recognition by means of disjoint principal
components models. **Patt. Recog**, v.8, n.3, p.127-139, 1976.

DOI: [http://doi.org/10.1016/0031-3203\(76\)90014-5](http://doi.org/10.1016/0031-3203(76)90014-5)

A CBPC – **Companhia Brasileira de Produção Científica (CNPJ: 11.221.422/0001-03)** detém os direitos materiais desta publicação. Os direitos referem-se à publicação do trabalho em qualquer parte do mundo, incluindo os direitos às renovações, expansões e disseminações da contribuição, bem como outros direitos subsidiários. Todos os trabalhos publicados eletronicamente poderão posteriormente ser publicados em coletâneas impressas sob coordenação da **Sustenere Publishing**, da Companhia Brasileira de Produção Científica e seus parceiros autorizados. Os (as) autores (as) preservam os direitos autorais, mas não têm permissão para a publicação da contribuição em outro meio, impresso ou digital, em português ou em tradução.