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

VARIAÇÃO SAZONAL E ESPACIAL DA CONCENTRAÇÃO DE ELEMENTOS-TRAÇO NOS RIOS URUCU, SOLIMÕES E NEGRO – AMAZÔNIA OCIDENTAL, BRASIL.

ANA KAROLINA FREITAS DE SOUSA

THERSA SCIENTIA VER

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

## ANA KAROLINA FREITAS DE SOUSA

# VARIAÇÃO SAZONAL E ESPACIAL DA CONCENTRAÇÃO DE ELEMENTOS-TRAÇO NOS RIOS URUCU, SOLIMÕES E NEGRO – AMAZÔNIA OCIDENTAL, BRASIL.

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

Orientador: Prof. Dr. Genilson Pereira Santana Co-orientador: Dr. Assad José Darwich

Manaus 2008

#### ANA KAROLINA FREITAS DE SOUSA

## VARIAÇÃO SAZONAL E ESPACIAL DA CONCENTRAÇÃO DE ELEMENTOS-TRAÇO NOS RIOS URUCU, SOLIMÕES E NEGRO – AMAZÔNIA OCIDENTAL, BRASIL.

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

Aprovado em 22 de agosto de 2008.

#### BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Genilson Pereira Santana (Presidente)
Universidade Federal do Amazonas

Prof. Dr. Paulo Rogério da Costa Couceiro (Membro)
Universidade Federal do Amazonas

Prof. Dr. Sebastião Átila Fonseca Miranda (Membro) Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia Dedico aos meus pais Moysés e Walma, aos meus irmãos Khrystiano e Kathryn, a minha sobrinha Rachele, e ao meu namorado Eder, pela amizade, paciência, compreensão, confiança, incentivo e amor a mim investidos, em todos os momentos dedicados a elaboração dessa dissertação.

Ofereço aos meus familiares e amigos pela "torcida", companheirismo e amizade.

#### **AGRADECIMENTOS**

A DEUS, orientador da minha vida, pela saúde, oportunidade de crescimento pessoal e profissional, pelo ânimo nos momentos de dificuldades, por ter me fortificado no cumprimento dessa jornada e colocado no meu caminho pessoas especiais (verdadeiros anjos) que me auxiliaram nessa conquista;

Aos meus pais, meu porto seguro, Moysés Nazaré de Sousa e Maria Walma A. F. de Sousa, pelo amor incondicional, pela educação, incentivo e exemplo de vida, que me fizeram alcançar mais esta meta. Amo-os!

Aos meus irmãos Khrystiano Freitas de Sousa e Kathryn Serrão de Sousa Conte e a minha sobrinha Rachele, por acreditarem em mim e torcerem pelo meu sucesso;

Ao meu namorado Francisco Eder da Silva Pereira, pela paciência, amizade, apoio, cumplicidade, e por me distrair nos momentos em que eu precisei de uma "válvula de escape";

À Universidade Federal do Amazonas (UFAM) e ao Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia (INPA), em especial, à Coordenação de Pesquisas em Biologia Aquática (CPBA), pela infra-estrutura oferecida, o que tornou possível a realização das análises químicas de elementos-traço;

À PETROBRÁS e à TAG (Transportadora Amazonense de Gás), pelo financiamento concedido e por permitirem o uso dos dados do projeto intitulado "Serviços de estudos dos corpos d'água na área de influência da obra de construção do gasoduto Urucu-Coari-Manaus";

Ao Prof. Dr. Genilson Pereira Santana, por ter disponibilizado o aparelho de absorção atômica, o fotômetro de chama e por ter me impulsionado a procurar pessoas dispostas a ajudar nos meus piores momentos;

Ao meu co-orientador, Dr. Assad José Darwich, por não me abandonar nessa jornada, pela orientação indispensável e por me fazer acreditar que no final tudo daria certo;

À Dra. Barbara Ann Robertson, que também me orientou, meus sinceros agradecimentos, pela objetividade de suas observações, pela imprescindível contribuição nas correções e por sempre se mostrar disposta a me ajudar;

Ao Dr. Celso Morato, pela ajuda e paciência ao me explicar a ANOVA;

Ao Dr. Pedro Suarez Mera e ao Dr. Luiz Fernando Alves, por se mostrarem dispostos a me ajudar;

Aos professores, Dr. Paulo Rogério da Costa Couceiro e Dr. Sebastião Átila Fonseca Miranda (titulares); Dra. Hillândia Brandão da Cunha e Dr. Ézio Sargentini Júnior (suplentes) por aceitarem o convite para compor a banca de defesa da dissertação e pelas sugestões;

À Dra. Barbara Ann Robertson e ao Prof. Dr. Rutênio Luiz Castro de Araújo pelas participações e sugestões no exame de conhecimento;

Ao Prof. Dr. Paulo Rogério da Costa Couceiro, coordenador do Programa de Pós-Graduação em Química da UFAM, pela compreensão;

Ao Prof. Francisco Aguiar, do Departamento de Geografia, por ter cedido gentilmente os dados de precipitação pluviométrica referentes ao Pólo Arara, no Urucu.

A todos os professores do Programa de Pós-Graduação em Química, pelo conhecimento transmitido;

Ás amigas-irmãs, que acompanham a minha caminhada, Alessandra Dantas, Aline Mafra, Darling Borges, Francimary Cabral, Janaína de Brito, Keity Tabosa, Lívia Trindade e Priscila Oliveira, pela amizade indispensável, carinho, descontração, companheirismo e apoio psicológico. Sem vocês tudo teria sido muito mais difícil!

Aos amigos Dorian Lesca e Alex "Plank" Ramos, minha eterna gratidão pela paciência ao me explicarem as análises de PCA e HCA, pelas sugestões, amizade, compreensão e incentivo nos momentos difíceis;

Aos amigos do laboratório de Química Analítica e Ambiental, em especial, a Adriana Komrouyan e a Marconde Silva, por se mostrarem solícitos, pelas palavras de incentivo, e por terem feito com que as longas horas fazendo leitura das amostras no aparelho de absorção atômica passassem mais rápido;

Aos queridos amigos Geraldo Magela, Alessandra Moreno, Amélia Ribeiro, Selma Siqueira e Suzy Menezes pelas orações, amizade, apoio, por me prestigiarem, e acreditarem na minha capacidade;

Às amigas Graziela Balassa e Monique Sena, as quais tive a oportunidade de conhecer melhor, agradeço pela compreensão, carinho, ajuda, bom humor, incentivo e momentos de descontração;

À José Carlos Raposo, André Nilson Oliveira, Josedec Mateus, Karla Serique e Paula Sena, pela ajuda fundamental nas coletas das amostras, medição dos parâmetros físico-químicos e auxílio durante a leitura das amostras no aparelho de absorção atômica;

Ao Laboratório de Sistema de Informações Geográficas do INPA, o SIGLAB, em especial ao bolsista Frederico O. R. Fonseca, pela paciência, por se mostrar solícito, por confeccionar o mapa e ceder as imagens de satélite dos pontos de coleta;

A todos os colegas do Programa de Pós-Graduação em Química da UFAM, principalmente da turma de 2005/2, pelo apoio, pelas sugestões e críticas durante a elaboração dessa dissertação;

A todos aqueles que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização e conclusão desse trabalho;

Enfim, considero-me privilegiada pela chance de aproveitar e desenvolver o meu potencial, e é a isso e a todos que me ajudaram a quem sou grata.

## POEMA DAS ÁGUAS

Ah! Água cristalina que é sangue da Terra...

Que estende os braços para afagar o mundo...

Queremos recordar tuas virtudes de água da vida...

Que lava, fecunda e alimenta o progresso.

Água da chuva que fertiliza o solo e alimenta as fontes,

Água negra que retrata a síntese do metabolismo da floresta e

Que banha minha cidade de Manaus,

Água dos igarapés que transportam a vida, Água do rio que sustenta a cidade, Água da fonte que mitiga a sede, Água do mar que reproduz a vida, Água da cachoeira que move a turbina E gera energia,

Água do poço que anima o deserto, Água do banho que garante a higiene, Água do esgoto que limpa a cidade, Água do lago que retrata o céu, Água que veicula o medicamento, Água que é carícia, seiva, leite, nutrição, Assegurando a vida do homem e da natureza... Água do suor que representa o trabalho, Água das lágrimas que simboliza a saudade, a dor e o sofrimento,

Água barrenta que transporta os Andes para O oceano, que fertiliza a várzea e revitaliza os lagos, Água azul ou azul-esverdeada que desce dos Maciços cristalinos e reflete a beleza da floresta, Água da cidade que levou meus sonhos Para um tempo que não volta mais, Água santa, a filha mais dócil da natureza A mostrar para o homem a presença de DEUS!!!

Prof. Antônio dos Santos (Revista Água Doce — janeiro/ março de 2006)

#### **RESUMO**

O ciclo hidrológico dos rios é a principal fonte de renovação da fertilidade das áreas inundáveis e exerce influência marcante nas características limnológicas das águas amazônicas. A extração de petróleo nas cabeceiras do rio Urucu e a construção do gasoduto Urucu-Coari-Manaus são fontes de possíveis impactos antrópicas nesse percurso. Foram estudadas a variação sazonal e espacial de temperatura, pH, condutividade e oxigênio dissolvido nos Urucu, Solimões e Negro; e de elementos majoritários (Na, K, Ca e Mg) e elementos-traço (Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn) na camada sub-superficial dos mesmos rios na enchente, cheia, vazante e seca do ciclo hidrológico de 2006. As variáveis na coluna de água foram medidas com potenciômetros digitais. Para as outras determinações foram coletadas amostras de água na sub-superfície com garrafa de Ruttner, filtradas e preservadas. Os metais alcalinos foram analisados por Fotometria de Chama e os alcalinos terrosos e elementos-traço por Espectrometria de Absorção Atômica de Chama. Os dados obtidos foram avaliados por ANOVA, para estabelecer a existência de variação dos elementos químicos entre fases do ciclo hidrológico e entre os rios. Para o reconhecimento de padrões no comportamento das variáveis foram utilizadas a análise de Componentes Principais (PCA) e de Agrupamentos Hierárquicos (HCA). De modo geral, destaca-se que há semelhanças hidroquímicas entre os rios Urucu e Negro; que no Solimões as concentrações dos elementos químicos são frequentemente maiores, especialmente o cálcio; e que há variação de acordo com a fase do ciclo hidrológico. As variáveis limnológicas no rio Urucu apresentaram maiores valores no sentido enchente-cheia-vazante-seca. No rio Solimões os valores de pH e oxigênio dissolvido aumentaram da enchente para a vazante, enquanto que a temperatura e a condutividade elétrica diminuíram da enchente para a cheia e aumentaram da cheia para a seca. No rio Negro o pH e o oxigênio aumentaram na cheia e na seca, a temperatura diminui da enchente para a cheia e aumentou da cheia para a seca; a condutividade permaneceu praticamente inalterada com discreto aumento na cheia e menores valores na seca. Em todos os ambientes as maiores temperaturas foram registradas no período de águas baixas. Considerando todo o ciclo hidrológico a relação de dominância para os elementos majoritários ficou estabelecida em: K<sup>+</sup>>Ca<sup>2+</sup>>Na<sup>+</sup>>Mg<sup>2+</sup> para os rios Urucu e Negro e, Ca<sup>2+</sup>>Mg<sup>2+</sup>>Na<sup>+</sup>>K<sup>+</sup> para o Solimões. Para o mesmo período a soma média de todos os

majoritários no Solimões (14,003 mg/L) foi cerca de 5,3 vezes maior do que no Urucu e 14 vezes maior do que no rio Negro, destacando-se o cálcio com teor até 10 vezes maior que o elemento em maior concentração nos outros dois rios. De acordo com a ANOVA, entre as fases não houve variação significativa no rio Urucu para as concentrações de Cd, Cr e Ni; no rio Solimões, para os teores de Na, Cd, Co e Cu; e no rio Negro para as concentrações de K, Ca, Mg, Cu, Ni e Pb. Entre os rios, na maior parte do ciclo hidrológico, principalmente na enchente, não houve variação significativa entre Urucu e Negro. A PCA e a HCA corroboraram as semelhanças entre Urucu e Negro, as diferenças entre estes rios e o Solimões e as correlações significativas entre todos os elementos-traço e majoritários, com exceção do Fe, sem correlação com qualquer elemento. Portanto, este estudo comprova que há variação sazonal e espacial das concentrações de elementos majoritários e elementos-traço entre os três rios estudados. Os dados apresentados devem ser vistos como os de um ecossistema equatorial praticamente inalterado podendo, desta forma, tornarem-se parte de um banco básico de dados para comparações posteriores e subsidiar pesquisas quanto ao fluxo de nutrientes na área de drenagem nestas bacias para avaliação de atividades antropogênicas nesses rios no futuro.

Palavras-chave: Elementos-traço, ciclo hidrológico, rios Urucu, Solimões e Negro, Amazônia.

#### **ABSTRACT**

The hydrological cycle of the rivers is the main source of the renewal of the fertility on floodplains and has a great influence on the limnological characteristics of Amazonian waters. The extraction of petroleum in the headwaters of the Urucu River and the construction of the Urucu-Coari-Manaus gas pipeline are sources of possible anthropic impacts in the region. The seasonal and spatial variation of temperature, pH, electrical conductivity and dissolved oxygen were studied in the water column of the Urucu, Solimões and Negro rivers. Also, major cations (Na, K, Ca and Mg) and the trace elements (Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn) were studied in the sub-surface waters of the same rivers during the rising water period, peak high water period, falling water period and peak low water period during the hydrological cycle of the year 2006. The variables in the water column were measured with digital probes. For all other parameters water samples were collected just below the surface with a Ruttner sampler, filtered and preserved. The alkali metals were analyzed by Flame Photometry and the alkaline-earth metals and trace elements by Flame Atomic Absorption Spectroscopy. The data were evaluated with ANOVA to establish the existence of the variation of the chemical elements between the different periods of the hydrological cycle and between rivers. In order to recognize patterns in the behavior of the variables a Principal Components (PCA) and a Hierarchical Cluster (HCA) analysis were applied. In general there are hidrochemical similarities between the Urucu and Negro rivers, in the Solimões River the concentration of the elements is greater, especially calcium and there is variability depending on the phase of the hydrological cycle. In the Urucu River the limnological variables increased from the rising water period to the peak low water period. In the Solimões River pH and dissolved oxygen increased from the rising water period to the falling water period while temperature and electrical conductivity decreased from the rising water period to the peak high water period and increased thereafter up to the peak low water period. In the Negro River pH and oxygen increased during the peak high water period and peak low water period. Temperature decreased from the rising water period to peak high water period and increased from the high water period to peak low water period, conductivity was constant during the hydrological cycle with a small increase at the peak high water period and lower values during the peak low water period. In all three rivers the greatest temperatures were registered during the low water period. Considering the entire hydrological cycle the dominance of the

major elements was K<sup>+</sup>>Ca<sup>2+</sup>>Na<sup>+</sup>>Mg<sup>2+</sup> for the Urucu and Negro Rivers and Ca<sup>2+</sup>>Mg<sup>2+</sup>>Na<sup>+</sup>>K<sup>+</sup> for the Solimões River. Throughout the hydrological cycle the mean sum of all the major elements in the Solimões River (14,003mg/L) was about 5.3 times greater than that of the Urucu River and 14 times greater than the Negro river, with emphasis on calcium which was 10 times greater than the greatest element in the other two rivers. According to the ANOVA there was no significant variation between the different periods of the hydrological cycle in the Urucu River for the concentrations of Cd, Cr e Ni; in the Solimões River for the concentrations of Na, Cd, Co e Cu; and in the Negro River of K, Ca, Mg, Cu, Ni e Pb. Between the rivers, for the major part of the hydrological cycle, principally during the rising water period, there was no significant variation between the Urucu and Negro rivers. The PCA and the HCA lend support to the similarities between the Urucu and Negro rivers, the differences between these rivers and the Solimões River and the significant correlations between all the trace elements and the major elements with the exception of Fe which had no correlation with any element. Therefore this study shows that there are seasonal and spatial variations in the concentrations of major and trace elements between the three rivers. The data should be looked upon as those of a practically unaltered equatorial ecosystem and in this manner become part of a basic data base for posterior comparisons and subsidize research with respect to nutrient fluxes in the drainage basins of the three rivers for the evaluation of an eventual anthropogenic impact.

**Keywords:** trace elements, hydrological cycle, rivers Urucu, Solimões, Negro, Amazon.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Caracterização da Região Hidrográfica Amazônica	27
Figura 2 - Resumo da origem mineral dos elementos-traço	39
Figura 3 - Interações entre a fração dissolvida e o material particulado em águas naturais	45
Figura 4 - Esquematização do ciclo de elementos-traço na água	47
Figura 5 - Localização dos pontos de amostragem	57
Figura 6 - Rio Urucu	58
Figura 7 - Rio Solimões	59
Figura 8 - Rio Negro	60
Figura 9 - Eletrodos dos potenciômetros WTW Modelo 197	62
Figura 10 - Eletrodos dos potenciômetros WTW Modelo 197	62
Figura 11 - garrafa de Ruttner	63
Figura 12 - Aquecimento das amostras.	64
Figura 13 - Aferição com água deionizada	64
Figura 14 - Espectrofotômetro de chama GBC AAS 932 Plus	64
Figura 15 - Fotômetro de chama.	66
Figura 16 - Valores médios da Temperatura nas estações de coleta do rio Urucu	71
Figura 17 - Valores médios da Temperatura nas estações de coleta do rio Solimões	72
Figura 18 - Valores médios da Temperatura nas estações de coleta do rio Negro	74
Figura 19 - Valores médios da Condutividade nas estações de coleta do rio Urucu	76
Figura 20 - Valores médios da Condutividade nas estações de coleta do rio Solimões	77
Figura 21 - Valores médios da Condutividade nas estações de coleta do rio Negro	79
Figura 22 - Valores médios do pH nas estações de coleta do rio Urucu	81
Figura 23 - Valores médios do pH nas estações de coleta do rio Solimões	83
Figura 24 - Valores médios do pH nas estações de coleta do rio Negro	84
Figura 25 - Valores médios do OD nas estações de coleta do rio Urucu	87
Figura 26 - Valores médios do OD nas estações de coleta do rio Solimões	88
Figura 27 - Valores médios do OD nas estações de coleta do rio Negro	89
Figura 28 - Variação sazonal e espacial da concentração de sódio no rio Urucu	91
Figura 29 - Concentração média de sódio no rio Urucu.	92
Figura 30 - Variação sazonal e espacial da concentração de sódio no rio Solimões	93
Figura 31 - Concentração média de sódio no rio Solimões	94

Figura 32 – Variação sazonal e espacial da concentração de sódio no rio Negro	95
Figura 33 - Concentração média de sódio no rio Negro	96
Figura 34 - Variação sazonal e espacial da concentração de potássio no rio Urucu	96
Figura 35 - Concentração média de potássio no rio Urucu	97
Figura 36 - Variação sazonal e espacial da concentração de potássio no rio Solimões	98
Figura 37 - Concentração média de potássio no rio Solimões	99
Figura 38 - Variação sazonal e espacial da concentração de potássio no rio Negro	99
Figura 39 - Concentração média de potássio no rio Negro	100
Figura 40 - Variação sazonal e espacial da concentração de cálcio no rio Urucu	101
Figura 41 - Concentração média de cálcio no rio Urucu	102
Figura 42 - Variação sazonal e espacial da concentração de cálcio no rio Solimões	102
Figura 43 - Concentração média de cálcio no rio Solimões	103
Figura 44 - Variação sazonal e espacial da concentração de cálcio no rio Negro	104
Figura 45 - Concentração média de cálcio no rio Negro	105
Figura 46 - Variação sazonal e espacial da concentração de magnésio no rio Urucu	105
Figura 47 - Concentração média de magnésio no rio Urucu	106
Figura 48 - Variação sazonal e espacial da concentração de magnésio no rio Solimões	107
Figura 49 - Concentração média de magnésio no rio Solimões	108
Figura 50 - Variação sazonal e espacial da concentração de magnésio no rio Negro	109
Figura 51 - Concentração média de magnésio no rio Negro	110
Figura 52 - Variação sazonal e espacial da concentração de cádmio no rio Urucu	112
Figura 53 - Concentração média de cádmio no rio Urucu	113
Figura 54 - Variação sazonal e espacial da concentração de cádmio no rio Solimões	114
Figura 55 - Concentração média de cádmio no rio Solimões	114
Figura 56 - Variação sazonal e espacial da concentração de cádmio no rio Negro	115
Figura 57 - Concentração média de cádmio no rio Negro	116
Figura 58 - Variação sazonal e espacial da concentração de cobalto no rio Urucu	117
Figura 59 - Concentração média de cobalto no rio Urucu	117
Figura 60 - Variação sazonal e espacial da concentração de cobalto no rio Solimões	118
Figura 61 - Concentração média de cobalto no rio Solimões	119
Figura 62 - Variação sazonal e espacial da concentração de cobalto no rio Negro	119
Figura 63 - Concentração média de cobalto no rio Negro	120
Figura 64 - Variação sazonal e espacial da concentração de cromo no rio Urucu	121
Figura 65 - Concentração média de cromo no rio Urucu	121

Figura 66 - Variação sazonal e espacial da concentração de cromo no rio Solimões	122
Figura 67 - Concentração média de cromo no rio Solimões	122
Figura 68 - Variação sazonal e espacial da concentração de cromo no rio Negro	123
Figura 69 - Concentração média de cromo no rio Negro	124
Figura 70 - Variação sazonal e espacial da concentração de cobre no rio Urucu	125
Figura 71 - Concentração média de cobre no rio Urucu	125
Figura 72 - Variação sazonal e espacial da concentração de cobre no rio Solimões	126
Figura 73 - Concentração média de cobre no rio Solimões	127
Figura 74 - Variação sazonal e espacial da concentração de cobre no rio Negro	127
Figura 75 - Concentração média de cobre no rio Negro	128
Figura 76 - Variação sazonal e espacial da concentração de ferro no rio Urucu	129
Figura 77 - Concentração média de ferro no rio Urucu	130
Figura 78 - Variação sazonal e espacial da concentração de ferro no rio Solimões	131
Figura 79 - Concentração média de ferro no rio Solimões	131
Figura 80 - Variação sazonal e espacial da concentração de ferro no rio Negro	132
Figura 81 - Concentração média de ferro no rio Negro	133
Figura 82 - Variação sazonal e espacial da concentração de manganês no rio Urucu	134
Figura 83 - Concentração média de manganês no rio Urucu	135
Figura 84 - Variação sazonal e espacial da concentração de manganês no rio Solimões	135
Figura 85 - Concentração média de manganês no rio Solimões	136
Figura 86 - Variação sazonal e espacial da concentração de manganês no rio Negro	137
Figura 87 - Concentração média de manganês no rio Negro	138
Figura 88 - Variação sazonal e espacial da concentração de níquel no rio Urucu	139
Figura 89 - Concentração média de níquel no rio Urucu	139
Figura 90 - Variação sazonal e espacial da concentração de níquel no rio Solimões	140
Figura 91 - Concentração média de níquel no rio Solimões	141
Figura 92 - Variação sazonal e espacial da concentração de níquel no rio Negro	141
Figura 93 - Concentração média de níquel no rio Negro	142
Figura 94 - Variação sazonal e espacial da concentração de chumbo no rio Urucu	143
Figura 95 - Concentração média de chumbo no rio Urucu	143
Figura 96 - Variação sazonal e espacial da concentração de chumbo no rio Solimões	144
Figura 97 - Concentração média de chumbo no rio Solimões	145
Figura 98 - Variação sazonal e espacial da concentração de chumbo no rio Negro	145
Figura 99 - Concentração média de chumbo no rio Negro	146

Figura 100 - Variação sazonal e espacial da concentração de zinco no rio Urucu147
Figura 101 - Concentração média de zinco no rio Urucu
Figura 102 - Variação sazonal e espacial da concentração de zinco no rio Solimões148
Figura 103 - Concentração média de zinco no rio Solimões
Figura 104 - Variação sazonal e espacial da concentração de zinco no rio Negro149
Figura 105 - Concentração média de zinco no rio Negro
Figura 106 - Comparação entre a concentração de sódio do rio Solimões com os rios Urucu e
Negro e com igarapé de floresta e água da chuva
Figura 107 - Comparação entre a concentração de potássio do rio Solimões com os rios Urucu
e Negro e com igarapé de floresta e água da chuva156
Figura 108 - Comparação entre a concentração de potássio do rio Urucu com os rios Solimões
e Negro e com igarapé de floresta e água da chuva156
Figura 109 - Comparação entre a concentração de cálcio do rio Solimões com os rios Urucu e
Negro e com igarapé de floresta e água da chuva
Figura 110 - Comparação entre a concentração de magnésio do rio Solimões com os rios
Urucu e Negro e com igarapé de floresta e água da chuva
Figura 111 - Comparação entre a concentração de cádmio do rio Solimões com os rios Urucu
e Negro
Figura 112 - Comparação entre a concentração de cobalto do rio Solimões com os rios Urucu
e Negro
Figura 113 - Comparação entre a concentração de cromo do rio Solimões com os rios Urucu e
Negro
Figura 114 - Comparação entre a concentração de cobre do rio Solimões com os rios Urucu e
Negro e com igarapé de floresta e água da chuva
Figura 115 - Comparação entre a concentração de ferro do rio Urucu com os rios Solimões e
Negro e com igarapé de floresta e água da chuva
Figura 116 - Comparação entre a concentração de manganês do rio Urucu com os rios
Solimões e Negro e com igarapé de floresta e água da chuva
Figura 117 - Comparação entre a concentração de níquel do rio Solimões com os rios Urucu e
Negro
Figura 118 - Comparação entre a concentração de chumbo do rio Solimões com os rios Urucu
e Negro
Figura 119 - Comparação entre a concentração de zinco do rio Solimões com os rios Urucu e
Negro e com igarapé de floresta e água da chuva

Figura 120 - Gráfico das componentes principais em relação às concentrações dos element
majoritários e traço, nos rios Solimões, Urucu e Negro, durante o ciclo hidrológico
20061
Figura 121 - Dendrograma referente às concentrações dos elementos majoritários e traço, n
rios Solimões, Urucu e Negro, durante o ciclo hidrológico de 200617

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Tipologia das águas amazônicas e suas principais características31
Tabela 2 - Alguns dos principais países exportadores de elementos e seus minérios38
Tabela 3 - Resumo da extração mineral e da emissão atmosférica de alguns elementos-traço
no mundo
Tabela 4 - Fontes de contaminação por elementos-traço em ecossistemas aquáticos43
Tabela 5 - Algumas espécies químicas encontradas no ambiente aquático44
Tabela 6 - Valores máximos permitidos na água
Tabela 7 - Classificação dos elementos de acordo com a toxicidade e ocorrência51
Tabela 8 - Comportamento dos elementos estudados
Tabela 9 - Coordenadas e localização dos pontos de amostragem
Tabela 10 - Condições utilizadas no espectrofotômetro para a determinação de cada
elemento65
Tabela 11 - Estatística descritiva da Temperatura (°C) no rio Urucu71
Tabela 12 - Estatística descritiva da Temperatura (°C) no rio Solimões
Tabela 13 - Estatística descritiva da Temperatura (°C) no rio Negro74
Tabela 14 - Estatística descritiva da Condutividade Elétrica (μS/cm) no rio Urucu76
Tabela 15 - Estatística descritiva da Condutividade Elétrica (μS/cm) no rio Solimões78
Tabela 16 - Estatística descritiva da Condutividade Elétrica (μS/cm) no rio Negro79
Tabela 17 - Estatística descritiva do pH no rio Urucu82
Tabela 18 - Estatística descritiva do pH no rio Solimões
Tabela 19 - Estatística descritiva do pH no rio Negro85
Tabela 20 - Estatística descritiva do OD no rio Urucu
Tabela 21 - Estatística descritiva do OD no rio Solimões
Tabela 22 - Estatística descritiva do OD no rio Negro90
Tabela 23 - Fatores, autovalores, variância e variância cumulativa das componente
principais
Tabela 24 - Matriz dos coeficientes de correlação de Pearson para: Na, K, Ca, Mg, Cd, Co
Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn
Tabela 25 - Estatística das distribuições de freqüências das concentrações de elementos
majoritários e traço no rio Urucu, enchente e cheia de 2006212

Tabela 26 - Estatística das distribuições de freqüências das concentrações de elementos
majoritários e traço no rio Urucu, vazante e seca de 2006
Tabela 27 - Estatística das distribuições de freqüências das concentrações de elementos
majoritários e traço no rio Solimões, enchente e cheia de 2006214
Tabela 28 - Estatística das distribuições de frequências das concentrações de elementos
majoritários e traço no rio Solimões, vazante e seca de 2006
Tabela 29 - Estatística das distribuições de freqüências das concentrações de elementos
majoritários e traço no rio Negro, enchente e cheia de 2006
Tabela 30 - Estatística das distribuições de freqüências das concentrações de elementos
majoritários e traço no rio Negro, vazante e seca de 2006
Tabela 31 - ANOVA das concentrações de elementos majoritários e traços, entre as fases
enchente (E) - cheia (C) - vazante (V) - seca (S), rio Urucu
Tabela 32 - ANOVA das concentrações de elementos majoritários e traços, entre as fases
enchente (E) - cheia (C) - vazante (V) - seca (S), rio Solimões
Tabela 33 - ANOVA das concentrações de elementos majoritários e traços, entre as fases
enchente (E) - cheia (C) - vazante (V) - seca (S), rio Negro
Tabela 34 - ANOVA das concentrações de elementos majoritários e traços, entre os rios, para
a enchente
Tabela 35 - ANOVA das concentrações de elementos majoritários e traços, entre os rios, para
a cheia
Tabela 36 - ANOVA das concentrações de elementos majoritários e traços, entre os rios, para
a vazante
Tabela 37 - ANOVA das concentrações de elementos majoritários e traços, entre os rios, para
a seca

## LISTA DE SÍMBOLOS

\* - palavras contidas no glossário (pg. 225).

## **SUMÁRIO**

INTRODUÇÃO	23
CAPÍTULO 1	
1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	26
1.1 Hidrografia do Amazonas	26
1.2 Estruturas geológicas	28
1.3 Os tipos de rios da Amazônia	31
1.4 Quimismo dos grandes rios	34
1.5 Definição de elementos-traço	36
1.6 Principais fontes dos elementos-traço	40
1.7 Espécies químicas dos elementos-traço no ambiente aquático	43
1.8 Influências na concentração de elementos-traço	48
1.9 Efeitos tóxicos dos elementos-traço	49
1.10 Principais características dos elementos-traço	52
CAPÍTULO 2	
2. ÁREA DE ESTUDO	56
2.1 Descrição da área de estudo	56
2.2 Rio Urucu	58
2.3 Rio Solimões	59
2.4 Rio Negro	60
CAPÍTULO 3	
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	62
3.1 Lavagem e esterilização das vidrarias	62
3.2 Coleta das amostras de água	62
3.3 Preparação das amostras	63
3.4 Determinação da concentração dos elementos-traço e majoritários	64
3.5 Procedimentos estatísticos	66
3.5.1 ANOVA	66
3.5.2 ACP	67
3.5.3 AHA	69

## CAPÍTULO 4

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	70
4.1 Variáveis físico-químicas	70
4.1.1 Temperatura	70
4.1.2 Condutividade elétrica	75
4.1.3 pH	80
4.1.4 Oxigênio dissolvido	85
4.2 ANOVA	
4.2.1 Variação sazonal e espacial dos elementos majoritários	91
4.2.2 Variação sazonal e espacial dos elementos-traço	112
4.2.3 Variação dos elementos majoritários entre os rios para cada fase	154
4.2.4 Variação dos elementos-traço entre os rios para cada fase	161
4.3 ACP/ AHA	169
CAPÍTULO 5	
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS	174
CAPÍTULO 6	
6. SUGESTÕES	178
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	179
ANEXOS	212
GLOSSÁRIO	225

## INTRODUÇÃO

Uma característica fundamental do planeta Terra é a sua abundância em água que cobre 71 por cento da superfície até uma profundidade média de 3800 metros. Além de ser essencial para as formas de vida que se desenvolvem na Terra, a água é o composto mais abundante na constituição de todos os organismos. São as características da água que regulam o metabolismo dos seres vivos, dos ciclos ecológicos (WETZEL, 1993, MARGALEF, 1983).

O planeta Terra é o único do nosso sistema solar que apresenta a molécula de água, em forma líquida, na maior parte de sua superfície, sendo que a maior parte da água existente no nosso planeta é de origem marinha. A Terra contém um volume de água em torno de 1,35x10<sup>18</sup> m³. Os continentes armazenam 33,6x10<sup>15</sup> m³, com destaque para as regiões do Ártico e da Antártida. A atmosfera contém 0,013x10<sup>15</sup> m³ (ou 0,0009%) do conteúdo da água de todo o sistema climático terrestre. Para cada cem mil moléculas de água que existem na Terra (em quaisquer de seus estados físicos), apenas uma molécula encontra-se na atmosfera (DE FREITAS e DE CASTRO JR., 2006; PEIXOTO e OORT, 1990). Assim, há que se conservar e preservar a água, pois do total existente apenas uma pequena parcela é doce e, desse total, só 0,3% se encontra em lugares de fácil acesso, sob a forma de rios, lagos e na atmosfera. A água restante, de modo geral, é, *in natura*, imprópria para o consumo humano ou se encontra em lugares de difícil acesso, o que inviabiliza sua utilização, ou encarece sua extração, ou seja, do montante de água existente, 97,50% se encontra sob a forma de água subterrâneas) ou em geleiras (WEBER, 1992; SHIKLOMANOV, 1998; TUNDISI, 2003).

Do total de água doce, quase a metade encontra-se na América do Sul, sendo o Brasil considerado como o país mais rico em água potável, com 8% das reservas mundiais, concentrando 18% do potencial de água de superfície do planeta (JARDIM, 1992; MAIA NETO, 1997). Com 6.950 km³/ano, o Brasil supera, em muito, a disponibilidade hídrica da Rússia, que aparece em segundo lugar com 4.498 km³/ano (GLEIK, 2000).

Afora esta realidade, a água pode ser considerada como um recurso finito, escasso, extremamente valioso e não renovável, o que justificaria qualquer interesse em se estudar a Região Amazônica, detentora da maior bacia hidrográfica do mundo, sendo desta forma, um patrimônio nacional e mundial.

De acordo com Bluntschli (1921) e Sioli (1991) as investigações sobre a Região Amazônica devem começar primeiramente pelo estudo das águas, pois elas fornecem

informações fundamentais sobre os ambientes terrestres e aquáticos de toda a região. Segundo Sioli (1965), as águas correntes (rios) são quase por completo somente produtos do ambiente terrestre, dependentes da paisagem circundante, especialmente das cabeceiras, das quais recebem os produtos finais do metabolismo, a fim de eliminá-los dela. Em virtude das correntes, as águas dos rios estão em permanente movimento, renovação e mistura, enquanto que as águas dos lagos permanecem por mais tempo na mesma área. Assim, os rios são considerados como sistemas abertos, com características de descarga, enquanto que os lagos são considerados sistemas fechados, com características de acumulação (HUTCHINSON, 1975).

O ciclo hidrológico dos rios na Amazônia exerce importância fundamental sobre a renovação anual da fertilidade das áreas inundáveis (por exemplo, várzea), além de condicionar o transporte da população e de cargas nessa região. Os grandes rios amazônicos (Solimões, Amazonas, Negro) apresentam como característica básica de seus ciclos hidrológicos um pulso monomodal\* com o pico da cheia ocorrendo entre junho e julho, enquanto que o nível mais baixo das águas freqüentemente é registrado em outubro ou novembro. No entanto, é preciso considerar que em outros grandes rios dessa região os picos de cheias e secas, respectivamente, níveis mais altos e mais baixos das águas, ocorrem em períodos diferentes. E essa variação é relativamente sincrônica de oeste a leste e entre afluentes da margem direita e esquerda do Amazonas (MIGUEIS, 2001).

Os rios são o principal meio de transporte na Amazônia e desde 1986 o rio Urucu e os rios Solimões e Negro, entre Coari e Manaus, têm sido utilizados constantemente para o transporte de gás e petróleo da Província de Urucu, cerca de 650 km a sudoeste de Manaus, nas cabeceiras do rio Urucu. O óleo extraído é transportado para o Porto Solimões através de um poliduto\* e embarcado em navios tanque para Manaus, onde é processado e distribuído a diferentes cidades do Norte e Nordeste (RIVAS *et al.*, 2005).

Segundo Chapman (1989), o monitoramento do meio ambiente além de fornecer informações importantes sobre a extensão da poluição, avalia a eficiência das ações mitigadoras adotadas com o propósito de diminuir ou mesmo eliminar sua origem. Desta forma, a análise de elementos-traço na coluna de água da região é uma forma de contribuição a essas ações mitigadoras na área sob maior pressão antrópica\*. Por isso há a necessidade do controle de elementos-traço que por ventura foram liberados para a coluna d'água, em virtude de mudanças que o ambiente tem sofrido em decorrência da construção do gasoduto.

Vale ressaltar que elementos-traço são elementos químicos que ocorrem na natureza em pequenas concentrações. Alguns são essenciais ao metabolismo dos seres vivos (por exemplo,

Cu, Fe, Mn, Co, Se, I) e outros não têm função biológica conhecida (Cd, Hg, Pb, Ni, Al) e geralmente são tóxicos a um grande número de organismos (HEATH, 1995).

Considerando que praticamente todo o recurso hídrico amazônico ainda se encontra em bom estado de conservação, que os rios Urucu, Solimões e Negro (entre as cidades de Coari e Manaus), compreendem uma área submetida à crescente pressão antrópica, e considerando a necessidade de ampliação do conhecimento sobre variáveis abióticas\*, bem como sobre o impacto que a interferência antrópica pode exercer sobre processos hidroquímicos\*, foram elaborados os objetivos deste trabalho:

- 1. Determinar as concentrações dissolvidas de Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn (elementos-traço), e de Na, K, Ca, Mg (elementos majoritários), na água do rio Urucu e dos rios Solimões e Negro, no trecho entre Coari e Manaus;
- Avaliar a sazonalidade (enchente, cheia, vazante e seca) desses elementos químicos, durante o ciclo hidrológico;
  - 3. Comparar as concentrações dos elementos entre os rios amostrados.

Foram elaboradas as seguintes hipóteses para verificar se para cada um dos treze elementos analisados:

H<sub>0</sub>': Existe homogeneidade nas concentrações de elementos majoritários e traço entre as estações de coleta dentro de cada rio estudado;

H<sub>0</sub>'': Existe homogeneidade nas concentrações de elementos majoritários e traço entre as fases de enchente, cheia, vazante e seca;

H<sub>0</sub>''': Existe homogeneidade nas concentrações de elementos majoritários e traço entre o rio Urucu, o rio Solimões e o rio Negro.

Dessa forma, esta dissertação foi dividida em 6 Capítulos. No Capítulo 1 encontra-se a Revisão Bibliográfica, abordando a hidrografia do Amazonas, com descrição das estruturas geológicas da região, a classificação dos tipos de águas amazônicas e o quimismo\* dos grandes rios. Neste Capítulo, ainda consta, a definição de elementos-traço, as principais fontes, espécies químicas, influências na concentração e características destes elementos. O Capítulo 2 apresenta a descrição da área de estudo, destacando a localização dos rios, bem como suas peculiaridades. No Capítulo 3 é descrito o procedimento experimental, incluindo a amostragem, os procedimentos *in situ*, laboratoriais e estatísticos. O Capítulo 4 inclui os resultados e discussões, de acordo com as variáveis físico-químicas e os resultados referentes às concentrações dos elementos majoritários e traço, obtidos através dos procedimentos estatísticos. Por fim, os Capítulos 5 e 6 trazem as considerações finais, as referências bibliográficas e as sugestões para futuros trabalhos.

## **CAPÍTULO 1**

## 1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

## 1.1 Hidrografia do Amazonas

A Bacia Amazônica, de formação terciário-quaternário, é a maior bacia hidrográfica do mundo, drenando aproximadamente 1/4 da área da América do Sul, escoando cerca de 1/5 da água doce do planeta. Com aproximadamente 6.217.220 km² de área, também encontramos na bacia o maior arquipélago fluvial do mundo, o Mariuá, com mais de 700 ilhas, localizado no rio Negro, próximo ao município de Barcelos. Inclui o maior conjunto de rios do planeta, aproximadamente 1.700, mais do que em toda a Europa; a maior reserva biológica inundada do planeta (Mamirauá); a maior ilha flúvio-marinha do planeta (ilha de Marajó), na foz do rio Amazonas, com mais de 50.000 km²; e o maior rio do mundo (rio Amazonas), tanto em volume de água quanto em extensão (DE CARVALHO, 2001).

A Região Hidrográfica Amazônica tem de participação em sua área total, no Brasil 63,88% do seu território, na Colômbia 16,14%, na Bolívia 15,61%, no Equador 2,31 %, na Guiana 1,35 %, no Peru 0,60 % e na Venezuela 0,11% (FILIZOLA *et al.*, 2002).

A hidrografia da Região Hidrográfica Amazônica apresenta, além do curso principal, o rio Solimões/Amazonas, com dimensões únicas no globo (mais de 6.000 km da nascente até a foz e a maior descarga de água doce lançada aos oceanos), e grandes tributários. Assim, um vasto e denso conjunto de rios e cursos de água de menor extensão e volume, constituem uma grande rede natural apta ao transporte fluvial, que se estende por toda a Região Hidrográfica, com mais de 50.000 km de trechos navegáveis (CADERNO DA REGIÃO HIDROGRÁFICA AMAZÔNICA, 2006). Dentre os principais tributários do Amazonas, destacam-se, pela margem direita, os rios Javarí, Juruá, Purús, Madeira, Tapajós e Xingu e, pela margem esquerda, os rios Iça, Japurá, Negro, Uatumã, Nhamundá, Trombetas e Jarí (Figura 1).

Localizada no norte da América do Sul, a Bacia do Amazonas, além de abrigar o sistema fluvial mais extenso e de maior massa líquida da Terra, é coberta pela maior floresta pluvial tropical, que Alexander von Humboldt chamou de "hiléia" (do grego, "zona de selvas"). É delimitada ao norte e ao sul, respectivamente, pelos maciços das Guianas e do Brasil Central; a oeste, pela Cordilheira dos Andes (SIOLI, 1991) (Figura 1).

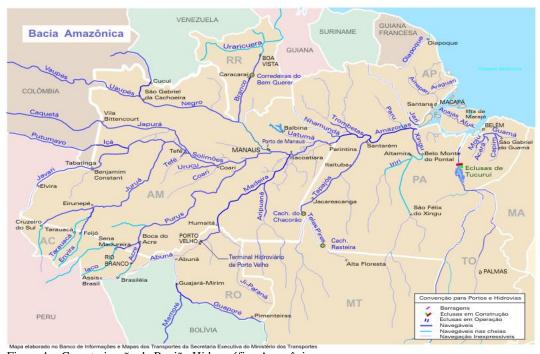


Figura 1 – Caracterização da Região Hidrográfica Amazônica FONTE: CADERNO DA REGIÃO HIDROGRÁFICA AMAZÔNICA, 2006.

O Estado do Amazonas é cortado pela linha do Equador e apresenta um clima equatorial quente e úmido, e também sofre a influência da grande bacia hidrográfica, do processo de evapotranspiração\* e da zona de Convergência Intertropical (zCIT), que resulta em uma grande quantidade de umidade no ar, em torno de 80% e até mesmo 99%. Nos meses de setembro e outubro a temperatura pode alcançar entre 40-42° C, enquanto que entre julho a agosto as temperaturas são mais amenas, não sendo inferiores a média de 22° C. O Amazonas está localizado em uma das zonas de maior pluviosidade do Brasil, tendo na porção ocidental (denominada de "cabeça do cachorro") índices superiores a 2.700 mm/ano. Em certos períodos, a precipitação pluviométrica pode ser de tal ordem que o escoamento natural não é capaz de impedir o acúmulo de consideráveis volumes de água, provocando enchentes nos rios da região (JUNK e FURCH, 1985; DE CARVALHO, 2001).

A variação sazonal das precipitações é dominada por movimentações da zona de convergência intertropical, com máximos durante os meses de março a junho ao norte do Equador e de dezembro a março no Hemisfério Sul. Porém, conforme descrito por Salati e Marques (1984), de maneira geral a região amazônica é caracterizada por chuvas intensas ao longo do ano, sem uma clara identificação de uma estação seca e outra chuvosa.

Confirmando esta observação, os termos estação chuvosa e estação seca não são capazes de dar verdadeiras idéias. A estação de chuva seria melhor caracterizada como um período de dilúvio, e a estação seca coincide, na região do curso inferior do Amazonas, no máximo com uma estiagem temporária. Já no curso médio, semanas sem chuva são muito raras, e mais perto da Cordilheira dos Andes, também, durante a estação seca, não se passa quase nenhum dia sem que haja pelo menos algumas chuvas de curta duração, muitas vezes, porém, de caráter torrencial (BLUNTSCHLI, 1921).

A época de chuva se inicia na parte sul da bacia, atingindo a parte norte alguns meses mais tarde (JUNK e FURCH, 1985).

Resultados do Projeto HiBAm (MOLINIER et al., 1994), mostraram que a variabilidade sazonal está relacionada aos regimes climáticos. Os regimes hidrológicos, nesses termos, foram classificados e descritos a partir dos trabalhos de Rodier (1964). Nesse sentido, foi possível diferenciar regimes hidrológicos na Bacia Amazônica em: *Tropical austral* (Xingu, Tapajós, Madeira, Purus e Juruá); *Tropical boreal*, na Bacia do Rio Branco; *Equatorial* (Negro, Içá e Japurá). Quanto ao curso principal (Solimões/ Amazonas), e caracterizado por um regime também do tipo equatorial, porém alterado pelos diferentes aportes laterais, tanto dos rios que fluem do hemisfério norte, quanto daqueles que fluem do hemisfério sul (MOLINIER et al., 1994).

A flutuação pronunciada do nível das águas dos rios provoca inundações periódicas e previsíveis, que Junk *et al.* (1989) definiram como pulso de inundação, ou seja, as grandes variações do nível das águas, entre 8 a 15 m, entre as estações chuvosa e seca, num processo quase contínuo de subida e descida das águas. São determinadas quatro fases distintas, a saber: *Enchente*: fase mais duradoura, entre dezembro e abril; *Cheia*: fase de duração curta, entre maio e junho; *Vazante*: fase intermediária de duração, entre julho e setembro; *Seca*: fase curta, entre outubro e novembro. Considerando a grande dimensão e os diversos gradientes geográficos que fazem parte da bacia, resulta que essas fases ou estações se dão em momentos distintos ao longo de sua área de abrangência (DOS SANTOS e DOS SANTOS, 2005).

## 1.2 Estruturas geológicas

Na arquitetura dos continentes Ab' Saber (1975) reconhece quatro grandes tipos de massas rochosas:

1) Os terrenos de consolidação muito antiga, chamados de escudos, que podem se apresentar sob aspectos variados. Aqui se incluem tanto as noções de ortoplataforma\* como a

de paraplataforma\*, representadas por maciços, montanhas em blocos, espinhaços montanhosos e estruturas complexas;

- 2) As bacias sedimentares pouco deformadas, denominadas intracratônicas\* por estarem embutidas nos escudos, caracterizadas por planaltos sedimentares ou basálticos\*, tabuliformes\* ou ligeiramente cuestiformes\*, como as bacias sedimentares paleomesozóicas do continente brasileiro;
- 3) Áreas sedimentares muito deformadas por dobramentos, conhecidas como zonas de convergência de placas, transformadas em cadeias de cordilheiras ou arcos insulares\*, como os dobramentos modernos andinos;
- 4) Áreas de sedimentação moderna ou em processo de sedimentação, caracterizando as terras baixas em geral, como as planícies de extensão continental, tabuleiros e baixos platôs e depressões interiores.

Na Amazônia, ao longo dos anos, a paisagem foi sendo modificada por estruturas geológicas que contribuíram fundamentalmente para a formação dos ambientes aquáticos e para a produção biológica de todo seu ecossistema (BARTHEM e FABRÉ, 2004). As estruturas são: 1) a Cordilheira dos Andes, à oeste; 2) os Escudos Cristalinos, da Guiana, ao norte, e do Brasil, ao sul; 3) a Planície Sedimentar, na porção central (IBGE, 1977).

#### (1) A Cordilheira dos Andes

Comparada com as demais estruturas geológicas, a Cordilheira dos Andes é considerada a unidade geotectônica\* mais recente, com aproximadamente 15 milhões de anos. Os Andes são divididos em Setentrional, Meridional e Central e sua extensão cobre quase todo o lado oeste do Continente Sul-Americano, formando uma faixa de montanhas e vulcões que isola as bacias do leste e oeste e abriga as maiores elevações das Américas (REZENDE, 1972). Sua importância para os ecossistemas aquáticos está relacionada com os nutrientes lixiviados\* de suas encostas pela chuva que chega a 8.000 mm/ano (DAY e DAVIES, 1986). O processo de erosão provocado pelas chuvas é responsável pelo carreamento de sedimentos para o sistema hídrico, o que contribui de forma decisiva para o enriquecimento da planície sedimentar (LANDIM et al., 1983). A quantidade de sedimentos lançados no Oceano Atlântico está em torno de 1,161x10<sup>6</sup> toneladas/ano ou 90 toneladas por km² de bacia, representando a quarta maior descarga de sedimentos dos rios do mundo, depois do rio Ganges e Brahmaputra (Índia e Bangladesh) e rio Amarelo (China) (MILLIMAN e MEADE, 1983; CARVALHO e DA CUNHA, 1998).

#### (2) Os Escudos Cristalinos das Guianas e do Brasil

Os Escudos Cristalinos são formações modeladas desde o Pré-Cambriano\*, há mais de setecentos milhões de anos, a partir de Granito e Gnaisse (SALATI *et al.*, 1983; AYRES, 1995). Suas elevações mais acentuadas se encontram ao norte, nas serras Imeri-Tapirapecó, Parima, Pacaraima, Acarai e Tumucumaque, enquanto que as elevações ao sul são menos acentuadas, destacando-se as serras Pacaás Novos, Parecis, Apiacá, Cachimbo, Seringa e Carajás (IBGE, 1977). Os rios que se originam nestas encostas, como os rios Tapajós, Xingu e Trombetas, são de água clara e são muito transparentes, com visibilidade chegando a quase 5 m.

#### (3) A Planície Sedimentar

A bacia sedimentar amazônica possui cerca de 2x10<sup>6</sup> km<sup>2</sup> e se formou, a partir da Era Cenozóica\*, com os sedimentos carreados dos Escudos Cristalinos e dos Andes que, durante o Terciário e Quaternário, se depositaram no vale Amazônico. A superfície é em grande parte plana, com uma declividade em torno de 20 mm/km. Mesmo as cidades que se encontram distantes da foz do rio podem estar situadas em altitudes baixas, como Manaus, a 40 m de altitude e a 1.287 km da foz, Tabatinga ou Letícia, a 65 m de altitude e a 2.920 km da foz, e Iquitos, a 107 m de altitude e a 3.400 km da foz. Esta declividade, associada à descarga de água e sedimentos, favorece a formação de uma paisagem de complexos sistemas de rios meândricos\*, que apresentam um processo dinâmico de construção e destruição de suas margens (DUNNE *et al.*, 2003).

Os ambientes que aí se formam são ocupados por uma vegetação adaptada à alagação periódica e que fornece grande parte da energia que sustenta a cadeia trófica\* aquática (FORSBERG *et al.*, 1993). Alguns dos complexos orgânicos mais importantes, que caracterizam a química das águas amazônicas, são os ácidos húmicos e fúlvicos dissolvidos que acidificam e escurecem a água. Os rios que apresentam grande concentração desses ácidos são denominados de rios de água-preta e a sua origem está associada às áreas com vegetação baixa sobre solo arenoso, do tipo campina e campinarana (LEENHEER, 1980).

## 1.3 Os Tipos de rios da Amazônia

Os rios foram classificados por Sioli (1951 e 1965) em três tipos: rios de águas brancas (barrentas), rios de águas pretas (marrons) e rios de águas claras (transparentes). Estes tipos de rios são expressões da topografia\* das regiões das cabeceiras dos mesmos.

Tabela 1 - Tipologia das águas amazônicas e suas principais características

		,	
PARÂMETROS	TIPOS DE ÁGUA		
	Brancas	Pretas	Claras
Cor	Ocre	Marrom-oliva	Verde ou verde-oliva
Transparência ao Disco de Secchi	0,1 a 1,0 m	1,3 a 2,9 m	1,1 a 4,3 m
Geomorfologia / origem	Encosta de montanhas, Região Andina ou pré-Andina	Relevo Plano da superfície da terra (Arqueano)	Relevo Plano dos Escudo Brasileiro e das Guianas
Sedimentos (g/L)	0,08 a 0,40	-	0,02 a 0,1
Material em suspensão (mg/L)	>100	<10	<100
Substâncias húmicas (mg/L)	14,1	26,6	2,3
Potencial hidrogeniônico (pH)	6,2 a 7,2	3,8 a 4,9	4,5 a 7,8
Nutrientes inorgânicos	rica	pobre	variável
Cobertura vegetal	várzea e campos de várzea	caatingas e igapós	igapós e campos de cerrad
Exemplos de rios	Amazonas, Madeira, Juruá, Purus, Solimões	Negro, Jutaí Uatumã, Urubu	Araguaia, Jari, Xingu, Trombretas, Tapajós

FONTE: Adaptado de CADERNO DA REGIÃO HIDROGRÁFICA AMAZÔNICA/ MMA, 2006; SIOLI, 1975, 1984; IRION, 1984; SCHMIDT, 1972; JUNK, 1984; FURCH, 1984; PRANCE, 1978.

Rios de "águas-brancas" são rios que apresentam maior turbidez. A transparência da água (medida com o disco de Secchi) varia de aproximadamente 0,10-0,50 m. Tem coloração em vários matizes de ocre, com quantidade de eletrólitos relativamente alta e pH praticamente neutro, variando de aproximadamente 6,2 a 7,2. Predominantemente, são grandes rios de origem Andina e Pré-Andina, onde os processos erosivos são muito intensos devido à

formação montanhosa recente, com cerca de 15 milhões de anos. Consequentemente, possuem alto teor de sedimentos em suspensão e alta concentração de sais minerais. (SIOLI e KLINGE, 1962; FILIZOLA JR., 1999).

Nas margens esses rios apresentam sedimentação e erosão intensas e concomitantes. A erosão ocorre nas margens em sentido horizontal e em alguns grandes rios ocorre o fenômeno das "terras caídas" (SIOLI, 1968).

A concentração de matéria orgânica dissolvida é pequena, predominando sedimentos argilosos como ilita (K<sub>1-1,5</sub>Al<sub>4</sub>[Si<sub>7-6,5</sub>Al<sub>1-1,5</sub>O<sub>20</sub>](OH)<sub>4</sub>) e clorita ((Mg,Al,Fe)<sub>12</sub>(Si,Al)<sub>8</sub>O<sub>20</sub>(OH)<sub>16</sub>). Na estrutura da ilita ou mica hidratada, uma parte do Si é substituída por Al, a ilita também contém mais água entre as camadas e tem uma parte do K substituída por Ca e Mg, para neutralizar a sua carga negativa. Enquanto que na clorita o Mg pode ser substituído por Al e Fe (GUYOT, 1993). Estas substituições que ocorrem na estrutura destes argilominerais\* podem fazer com que Al e Fe, por exemplo, fiquem mais disponíveis nas águas.

Argilas constituem a mais importante classe de minerais comuns ocorrendo como matéria coloidal na água e são caracterizadas por camadas estruturais consistindo de lâminas de óxido de silício alternando com lâminas de óxido de alumínio. Alcançam uma carga negativa por substituição iônica, na qual os íons de Si(IV) e Al(III) são substituídos por íons metálicos com tamanho similar, mas com carga menor. Esta carga negativa é compensada pelos cátions da camada superficial da argila. Visto que estes cátions não precisam se ajustar em lugares específicos na estrutura cristalina da argila, eles podem ser íons relativamente grandes, como K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> ou NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. Estes cátions são chamados de cátions permutáveis e são trocáveis com outros cátions na água. Este processo é conhecido como Capacidade de Troca Catiônica (CTC). Dessa forma as argilas também podem efetivamente imobilizar elementos químicos dissolvidos na água e assim exercer uma ação purificadora (MANAHAN, 2004).

Na região Amazônica os exemplos mais notáveis de rios de águas brancas são o Solimões/Amazonas, Purus, Juruá e o Madeira.

A transparência de rios de "águas-pretas" varia entre 1,5 a 2,5 m. (SIOLI, 1991). São originados em solos podzólicos\*, cuja origem geológica está relacionada a sedimentos Terciários\* e do Pleistoceno\* (KLINGE, 1967). Estes solos são caracterizados por possuírem maior quantidade de areia e matéria orgânica, e menor quantidade de argila, pois são formados sob processo de lavagens ácidas sobre material de origem arenosa, em regiões úmidas e florestadas. Como conseqüência das lavagens, as argilas são arrastadas para o interior do solo, ficando as camadas superficiais mais arenosas (ROCHA *et al.*, 2004). São

águas bastante ácidas com valores de pH variando entre 4 e 5, e empobrecidas em eletrólitos (FURCH e JUNK, 1997).

Apresentam fraco processo de erosão que é reduzido ainda mais pela densa mata fluvial, o que acarreta baixa carga de sedimentos e grande transparência. A acidez e a cor real das águas pretas (pois possuem coloração marrom e quando a profundidade ultrapassa dois metros, as águas parecem realmente pretas), é atribuída a presença de ácidos húmicos\*, originados de substâncias orgânicas não mineralizadas no solo da floresta (SIOLI, 1965; WALKER, 1987; SANTOS e RIBEIRO, 1988). Não formam várzeas, mas sim praias, pois há pouco sedimento em suspensão (SANTOS e RIBEIRO, 1988).

De acordo com Leenheer (1980) as águas pretas são mais ácidas por causa da presença de matéria orgânica dissolvida (MOD). O mesmo autor afirma que sedimentos em suspensão possuem a capacidade de absorver as substâncias húmicas (ácidos húmicos e fúlvicos) formando um precipitado. Isto pode ser explicado pelo fato de que, entre os sedimentos em suspensão, pode haver argilas agindo como matéria coloidal na água. Uma carga superficial da partícula coloidal pode impedir a agregação, visto que partículas com carga semelhante se repelem. A ligação de íons positivos na superfície de um colóide inicialmente carregado negativamente, pode resultar na precipitação seguida de re-estabilização do colóide. Além do mais, um decréscimo no pH pode resultar na produção de um sedimento insolúvel do ácido húmico com base na solubilidade orgânica da substância húmica em solução (MANAHAN, 2004). A densa cobertura de floresta produz altas quantidades destas substâncias húmicas que interagem com os argilominerais fazendo com que os processos erosivos sejam menores. Esse fenômeno é a maior causa das altas concentrações desses ácidos húmicos nos rios de águas pretas.

A cor da água marrom-oliva até marrom-café é devida à dissolução destas substâncias húmicas, pois os solos podzólicos não retêm matéria orgânica As águas escuras são encontradas também, em regiões pantanosas, onde a matéria orgânica das florestas alagadas é carreada pelos rios (JUNK e FURCH, 1985).

Basicamente a maioria dos igarapés que drenam a terra-firme da Amazônia é de águas pretas. O exemplo mais marcante deste tipo de água é o de um grande rio, o Negro.

As "águas claras" originam-se nos escudos cristalinos das Guianas e do Brasil Central. Estas águas geralmente possuem uma aparência mais transparente, com coloração verdeazulada ou em vários matizes de verde, devido, em parte, às algas do tipo Cyanophyta, com transparência) variando de aproximadamente 1,10-4,30 m, podendo chegar a quase 5,0 m, devido à menor quantidade de matéria orgânica dissolvida. Carreiam pouco material em

suspensão e em virtude do relevo mais regular oferece menor possibilidade de erosão. Não formam várzeas e sim praias, possuindo poucos lagos e igapós (SIOLI, 1960; FILIZOLA JR., 1999; DA CUNHA e PASCOALOTO, 2006).

O pH é variável dependendo do substrato geológico (4,5 a > 7,0), sendo, contudo, mais pobres que os rios de água-branca. Os solos são argilosos (caulinita\*), podendo ser classificados como Latossolos\*, caracterizados por possuírem maior quantidade de argila e menores quantidades de areia e matéria orgânica, e apresentam capacidade de fixar substâncias húmicas nas partículas de argila, retendo a matéria orgânica e causando uma aparência mais clara às águas (LEENHEER, 1980; JUNK e FURCH, 1985).

Esta classificação, ainda que amplamente difundida, apresenta alguns inconvenientes. A não uniformidade no pH e a variação química das águas claras revelam que estas águas são homogêneas quanto à cor. Exemplificando, na zona de formação Barreiras (Terciário) o pH das águas claras está em torno de 4,5, enquanto em águas claras que drenam regiões de ocorrência carbonífera o pH sobe para 7,0. Em adição, a mistura de águas de diferentes tipos, em rios de ordem superior, torna difícil a classificação deste rio num tipo distinto. Esta tarefa torna-se ainda mais difícil quando os rios mudam a coloração de suas águas em resposta à estação seca e chuvosa, como o rio Branco, por exemplo, que é um dos principais afluentes do rio Negro. Este fato ocorre principalmente em locais onde não existe uma cobertura vegetal, acentuando a erodibilidade dos solos (SIOLI, 1984; FURCH, 1984).

Além disso, os rios de água clara podem, dependendo das condições do local e da estação do ano, assumir características de águas brancas ou pretas, ou uma mistura destes dois tipos de água (FITTKAU *et al.*, 1975).

Obviamente estas mudanças são muito mais visíveis em igarapés do que em rios maiores, portanto, apesar destes inconvenientes a classificação de Sioli é amplamente utilizada, principalmente na classificação dos grandes rios (SIOLI, 1984; FURCH, 1984).

Apesar das águas brancas, pretas e claras descritas anteriormente, poderem ser distinguidas por suas colorações, as diferenças entre elas vão muito além do ponto de vista simplesmente óptico. O que as diferencia de uma maneira mais completa, são suas características físico-químicas.

### 1.4 Quimismo dos grandes rios

A química da água de um rio reflete muitas influências, incluindo a litologia\* do local da amostragem, influência atmosférica, influência das condições climáticas e antrópicas

(MARKICH e BROWN, 1998). Identificar e quantificar estas influências é uma forma importante de gerenciamento dos recursos da terra e águas, em particular dos rios amostrados.

Desde os anos 50, os rios da Amazônia têm sido objetos de muitas investigações químicas e geoquímicas, através de estudos de cientistas como Sioli (1950), Stallard e Edmond (1983), Ertel (1986), Küchler *et al.*, 2000, entre outros. De acordo com Sioli (1956a, 1957), Fittkau (1964) e Katzer (1903) a pureza química e a pobreza de quase todas as águas Amazônicas podem ser comparadas com "água destilada um pouco contaminada".

Segundo Sioli e Klinge (1962), apesar das características dos três tipos de águas descritos anteriormente, estarem relacionadas à geologia, nem sempre há clareza na diferenciação entre variáveis de tipos diversos. Na natureza, existem zonas de transição entre águas brancas e claras, entre claras e pretas, bem como entre brancas e pretas e também pode ocorrer variação de tipo, ocasionalmente, devido às variações sazonais.

Análises químicas de águas não resultam apenas em indicações preliminares acerca de certos tipos de solos. Diferenças no quimismo dos rios da Amazônia, como no material em suspensão, revelam as acentuadas heterogeneidades geoquímicas existentes no interior da bacia. As águas que procedem dos Andes são caracterizadas por possuir elevada turbidez, grande percentagem de metais alcalino-terrosos, principalmente cálcio, alta percentagem de bicarbonato e apesar da diluição em seu longo curso, são quimicamente mais ricas em material dissolvido do que as oriundas do Brasil Central e Amazônia Central. Águas negras e claras possuem baixo conteúdo de íons e de bicarbonatos, mas são caracterizadas pelas altas percentagens de metais alcalinos, principalmente sódio e potássio, e altas percentagens de outros metais, tais como Fe, Mg, Cu, Zn e Al (SIOLI, 1968; GIBBS, 1972).

O teor relativamente alto de sílica em águas brancas prova uma mobilidade maior do ácido silícico nos solos, permitindo desta maneira a idéia de uma laterização\* (KUBIENA, 1956). Entretanto as águas pretas também têm teores de sílica consideráveis. Certas quantidades, pequenas, mas nitidamente indicadas, de alumínio nas águas pretas significa que nos solos da região os processos vão numa direção completamente diferente daqueles que conduzem a latossolos (SIOLI e KLINGE, 1962). O perfil hidroquímico, longitudinal, do rio Negro, realizado por Santos *et al.* (1984), demonstrou que a composição química do rio Negro, ao contrário da do rio Solimões, apresenta-se em maior concentração da nascente para a foz. Água preta também nunca vem de solos avermelhados, mas de areias descoradas, esbranquiçadas, e estes solos são compreendidos como verdadeiros podsolos\* tropicais (SIOLI, 1954; SIOLI e KLINGE, 1962; KLINGE, 1965).

Os estudos de Leenheer e Santos (1980) sobre o efeito floculador da água preta sobre os sólidos minerais em suspensão nas águas do rio Branco (principal afluente do rio Negro), possibilitaram considerações sobre o processo de formação do arquipélago de Anavilhanas. Segundo os autores, este efeito floculador é decorrente da acidez da água preta.

O efeito floculador, ou seja, que pode fazer com que os colóides floculem, ocorre em função dos polieletrólitos\*, que são de origem natural e sintética. Existem os polieletrólitos aniônicos, com grupos funcionais carregados negativamente (-SO<sub>3</sub> e -CO<sub>2</sub>), e os catiônicos com grupos funcionais carregados positivamente, normalmente H<sup>+</sup> ligado a N. De certa forma, paradoxalmente, polieletrólitos aniônicos podem flocular negativamente partículas coloidais carregadas. O mecanismo pelo qual isto ocorre envolve ligação de partículas coloidais na forma de polieletrólitos aniônicos. Forte ligação química tem que ser envolvida, visto que ambos, as partículas e os polieletrólitos, são carregados negativamente. Todavia, o processo ocorre e é particularmente importante nos sistemas biológicos, por exemplo, na aderência das células no tecido, aglutinação de células bacterianas e reações antígeno-anticorpo (MANAHAN, 2004).

Com relação aos íons formados na reação com a água, a camada catiônica das partículas em suspensão depende dos diferentes minerais de argila que, nas distintas secções da Amazônia, chegam aos rios sob a forma de material em suspensão inorgânico (SIOLI, 1991). Irion (1976) pôde demonstrar que, nos solos dos Andes, os minerais de argila ilita\* e montemorilonita\*, ambos com alta capacidade de absorção, perfazem uma grande fração dos minerais de argila do solo. Algum tempo depois, estudando sedimentos argilosos dos rios da bacia do Solimões, definiu que os mesmos são constituídos, dominantemente, de argilas da família das Smectitas\*, o que caracteriza a elevada capacidade de troca iônica da fase sólida com o material em suspensão da água do rio Solimões (IRION, 1984). Enquanto que nos sedimentos terciários da Amazônia Central, afora a porção predominante de quartzo fino, praticamente só aparece como mineral de argila, a caulinita. Esta tem, porém, baixíssima capacidade de absorção, explicando-se desse modo o encontro de quantidades diferentes de capas catiônicas nos diferentes rios (SIOLI, 1991).

## 1.5 Definição de elementos-traço

Os elementos-traço podem ser metais alcalinos (por exemplo, Li e Cs), alcalinoterrosos (por exemplo, Sr e Ba), de transição (por exemplo, Cr e Fe) e não metais (por exemplo, As e Br), encontrados no meio ambiente em pequenas concentrações que vão da ordem de partes por bilhão (ppb) a partes por milhão (ppm) (ESTEVES, 1988; LEMES, 2001; GUILHERME *et al.*, 2005).

Os metais alcalinos, Na e K, e alcalinos terrosos, Ca e Mg, devido a abundância e necessidade para os organismos vivos, geralmente são considerados como elementos maiores, principais, essenciais ou majoritários (GOLTERMAN, 1975).

O termo elemento-traço é usado de forma deliberada na literatura e tem diferentes significados nas várias disciplinas científicas. Tem sido usado para definir metais catiônicos e oxiânions que normalmente estão presentes em baixas concentrações no ambiente, usualmente <1 g kg<sup>-1</sup> (PIERZYNSKI *et al.*, 1994; SPARKS, 1995), muito embora Al, Fe e Ti, que ocorrem em maiores concentrações na litosfera (principalmente em ecossistemas tropicais), também sejam tratados como elementos-traço por alguns autores (MCBRIDE, 1994; KABATA-PENDIAS e PENDIAS, 2001).

Freqüentemente se refere a um grupo de elementos que ocorrem nos sistemas naturais em concentrações insignificantes. Às vezes são definidos como aqueles elementos usados pelos organismos em pequenas quantidades, porém essenciais para a sua nutrição. Entre eles há, inclusive, elementos sem conhecidas funções fisiológicas (por exemplo, Cd, Hg), porém tóxicos. Em ambos os casos, concentrações cada vez maiores desses elementos passam do meramente tolerável ao tóxico (PRASAD, 1978; ADRIANO, 2001).

Os cientistas geralmente vêem elementos traço como aqueles à exceção das oito rochas mais abundantes (O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K e Mg) que dão origem aos elementos encontrados na biosfera. É um consenso geral que um elemento é considerado traço na natureza (isto é, na litosfera) quando presente em níveis menores que 0,1%. Em pesquisas bioquímicas e biomédicas, elementos-traço são considerados como sendo aqueles que estão ordinariamente presentes no tecido de plantas e animais em concentrações menores que 0,01% do organismo. Em nutrição alimentar, elemento-traço pode ser definido como um elemento que seja de comum ocorrência, mas cuja concentração raramente exceda 20 partes por milhão (ppm) nos gêneros alimentícios quando consumido. Deve ser notado que alguns dos elementos-traço "nutritivos" (por exemplo, Mn e Zn) podem freqüentemente exceder esta concentração (ADRIANO, 2001).

Há algum tempo o termo "elemento-traço" tem sido preferido em muitas publicações que tratam desse assunto (PRASAD, 1978; STUMM e MORGAN, 1996; HAYES e TRAINA, 1998), em detrimento da expressão "metal pesado", a qual nunca foi definida por nenhum órgão oficial na área de química (por exemplo, IUPAC) (DUFFUS, 2001), e também

pelo fato do termo metal pesado estar quase sempre relacionado com ambientes impactados (WHITTON e SAY, 1975; DE OLIVEIRA, 2002; GUEDES, 2003).

Neste trabalho, elementos-traço referem-se a metais e a não-metais que ocorrem em sistemas naturais e perturbados, em pequenas concentrações (ppm), mas quando presentes em concentrações maiores são tóxicos para os organismos vivos. Os elementos que foram encontrados mais freqüentemente e em maiores concentrações, serão considerados aqui como elementos majoritários (Na, K, Ca e Mg), enquanto que os demais, encontrados em menores concentrações, serão considerados como elementos-traço (Pb, Co, Cr, Cu, Cd, Fe, Mn, Ni e Zn).

Outros termos que têm sido usados e considerados sinônimos para elementos traço são: metais traço, micronutrientes, micro-elementos, oligoelementos, elementos menores e inorgânicos traço. O termo "micronutrientes" usualmente é restringido para aqueles elementos (Zn, Mn, Cu, Fe, Mo e B) que são requeridos por plantas superiores (ADRIANO, 2001).

Os elementos-traço estão originalmente distribuídos no ambiente em razão dos ciclos biogeoquímicos que ocorrem na Terra. Mas, o constante aumento da produção e demanda de alguns desses elementos nos países em desenvolvimento e desenvolvidos (Tabela 2) sugere a probabilidade de dispersão e contato destes com o ambiente. Além do mais, o aumento das demandas por fertilizantes em altas produções agrícolas pode realçar esta probabilidade.

Tabela 2 - Alguns dos principais países exportadores de elementos e seus minérios

PAÍSES	ELEMENTOS
África do Sul	Ti, V, Cr, Mn, Zr, metais de Pt, Au
Alemanha	K, U
Albânia, Zimbábue	Cr
Austrália	Li, Al, Ti, V, Mn, Fe, Zn, Se, Zr, Ag, La-Lu, Ta
Brasil	Be, Mn, Fe, Nb, Sn, La-Lu, Ta
Canadá	K, Ti, Ni, Cu, Zn, Se, Mo, Ta, U
Chile	Li, Cu, As, Se, Mo, Ba, Re
China	Ba, Sb, La-Lu, W, Hg, Bi
Gabão	Mn
Indonésia	C, Ni, Sn
Israel	Р, К
México	C, Cu, As, Mo, Ag, Pb, Bi
Peru	Cu, Zn, Mo, Ag, Pb, Bi
Suécia	As, Pb
Turquia	B, Cr, Cu
Zaire, Zâmbia	Co, Cu

FONTE: tabela baseada nos dados de CROWSON, 1992 e COX, 1995.

Na Figura 2 há um resumo de alguns dos processos de origem mineral dos elementostraço para os ambientes em geral, que conseqüentemente refletem na composição química da água.

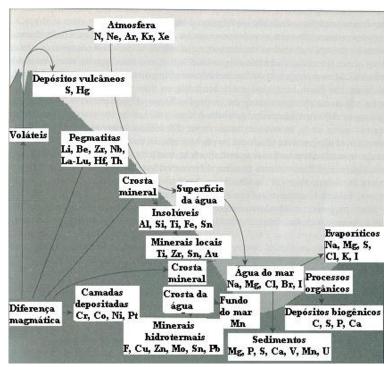


Figura 2 - Resumo da origem mineral dos elementos-traço FONTE: COX, 1995.

A diferenciação ou fracionamento magmático origina vários tipos de rochas, como as pegmatitas que são rochas subvulcânicas muito abundantes, que têm um grande interese econômico, pois delas extraem-se os seus componentes majoritários, seixo e feldespato, para a indústria do vidro e a cerâmica. Algumas contém pedras preciosas, como esmeraldas e topázios. Os processos ígneos formam a principal fonte de muitos elementos, mas a subseqüente ação da água é freqüentemente crucial. Muitos elementos importantes resultam de processos hidrotermais no fundo do mar. A água profunda na crosta vinda diretamente do aquecimento das rochas, carrega alguns elementos de depósitos vulcânicos e elementos voláteis para a atmosfera. Outras fontes incluem a chuva que penetra na superfície, e a água do mar que se infiltra através das rochas no assoalho do oceano. No subterrâneo profundo a pressão e a temperatura aumentam, e sobre estas condições muitos compostos normalmente insolúveis podem ser dissolvidos para uma apreciável extensão. Muitos elementos como Cu, Zn, Mo, Sn e Pb são mobilizados pela formação de complexos com ânions, como F e Cl<sup>-</sup>, e são dissolvidos fora das rochas ígneas\* (COX, 1995).

Óxidos ou minerais de sulfetos podem então precipitar por várias reações, por exemplo na mistura com água fresca, ou por reações químicas com rochas carbonatadas sedimentares. Processos na superfície também contribuem. A erosão separa elementos solúveis e insolúveis, cria passagem dentro dos oceanos, formando sedimentos ou depósitos evaporíticos\*. Grãos sólidos resistentes podem ser mecanicamente sorvidos\* por água corrente de acordo com seu tamanho e densidade, resultando nas concentrações de minerais locais. Condições de oxidação precipitam alguns elementos, especialmente ferro, mas causam outras precipitações, como por exemplo, de Cu, Ni e U, para tornar-se mais solúvel. Elementos que passam na solução de oxidação podem formar óxidos minerais sedimentares tais como carbonatos, ou eles podem ser precipitados novamente pela ação de uma bactéria redutora de sulfato. Processos orgânicos formam depósitos biogênicos que são sedimentos resultantes da atividade fisiológica de organismos como algas e corais. Este tipo de enriquecimento secundário foi importante na formação de minérios economicamente úteis de diversos elementos (COX, 1995).

# 1.6 Principais fontes de elementos-traço

As principais fontes de elementos-traço no ambiente aquático são o intemperismo (físico e químico) de rochas, a lixiviação de elementos no perfil do solo, a erosão de solos ricos nestes elementos, atividades industriais, atividades de mineração (carvão e jazidas minerais), efluentes domésticos e industriais, águas superficiais provenientes de áreas cultivadas com adubos químicos e a atmosfera (KABATA-PENDIAS e PENDIAS, 2001; ESTEVES, 1988).

Dentre estas fontes, uma das mais interessantes é o intemperismo químico\*, que envolve reações químicas controladas essencialmente pela água meteórica\* e gases nela dissolvidos (O<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>) (GUERRA e CUNHA, 1998). Os principais tipos de reações intempéricas são:

- 1 Reações de dissolução: se dá pela solubilização dos elementos que compõem os minerais. Sua intensidade vai depender da quantidade de água que passa em contato com os minerais e da solubilidade desses minerais. Assim, minerais de alta solubilidade, como halita (NaCl), são facilmente dissolvidos (TRESCASES, 1992).
- 2 Reações de oxidação: afeta principalmente os minerais contendo íons polivalentes como manganês e ferro, principal responsável pela coloração avermelhada característica dos

regolitos\* tropicais. A reação pode se dar por etapas, primeiramente com a liberação do Fe<sup>2+</sup> por hidrólise:

$$2\text{FeS}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 7\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Fe}^{2+} + 4\text{ SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+$$
  
Seguido da oxidação do  $\text{Fe}^{2+}$ :  
 $2\text{Fe}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow 2\text{FeO.OH} + 4\text{H}^+$ 

Os óxidos e hidróxidos de ferro, aqui representados por FeO.OH, são insolúveis e precipitam-se na faixa de pH geralmente encontrada em superfície ou são carreados em soluções coloidais. No entanto, nos solos superficiais de regolitos tropicais é também comum condições ácidas e redutoras devido à abundância de matéria orgânica. Nestas condições, os oxihidróxidos de ferro se reduzem e são mobilizados para fora ou para níveis inferiores do regolito (GUERRA e CUNHA, 1998).

3 – Reações de hidrólise: é a reação mais comum para os minerais silicatados. Se dá pela quebra da ligação entre os íons dos minerais pela ação dos íons H<sup>+</sup> e OH<sup>-</sup> da água. Os prótons H<sup>+</sup> são consumidos, enquanto que os íons OH<sup>-</sup>, o cátion Mg e o ácido silícico são colocados em solução, podendo haver um produto secundário residual. Na sua forma mais simples, pode ser exemplificada com a hidrólise da olivina, neste caso sem a produção de mineral secundário:

$$Mg_2SiO_4 + 4H_2O \rightarrow 2Mg^{2+} + 4OH^- + H_4SiO_4$$

A presença de ácido carbônico a partir de CO<sub>2</sub> dissolvido na água favorece ainda mais as reações de hidrólise. Estas reações podem também ser exemplificadas para os feldspatos potássicos que, com o aumento da agressividade das soluções percolantes, pode gerar ilita, caulinita ou gibsita\* como produto secundário. Estes produtos podem também ser gerados em estágios, primeiramente para ilita, subseqüentemente para caulinita e por fim para a gibsita com a perda gradual de K e Si (GUERRA e CUNHA, 1998).

Com relação às demais fontes de elementos-traço, as fontes antropogênicas contribuem com cerca de 11% (no caso do Mn) a 96% (no caso do Pb) do total das emissões atmosféricas (Tabela 3), além de serem responsáveis pela entrada de até 1,16 milhões de toneladas do elemento Pb por ano em ecossistemas terrestres e aquáticos (NRIAGU, 1979, 1989; NRIAGU e PACYNA, 1988).

Tabela 3 - Resumo da extração mineral e da emissão atmosférica de alguns elementos-traço no mundo

ELEMENTO	EXTRAÇÃO	) MINERAL	EMISSÃO ATMOSFÉRICA (1		
	1988	1997	Total	Natural/ Total	
	Gg	(2)	Gg/ano	%	
Cd (24)	20.800	19.675	8.9	15	
Co (22)	43.695	24.800	_	-	
Cr (7)	4.438	3.750	74	59	
Cu (3)	9.356	11.386	63	44	
Fe (1)	553.463	528.981	-	-	
Mn (4)	8.65	6.699	355	89	
Ni (13)	8.66	1.022	86	35	
Pb (10)	3.285.000	2.817.000	344	4	
Zn (5)	7.133	7.036	177	34	

<sup>(1)</sup> Valores médios;

FONTE: dados baseados nas informações de KABATA-PENDIAS e PENDIAS (2001); NRIAGU (1989) *apud* GUILHERME *et al.*, 2005.

Para os ecossistemas aquáticos as mais importantes fontes de contaminação (Tabela 4) incluem os efluentes domésticos (especialmente para As, Cr, Cu, Mn e Ni), a queima de carvão para geração de energia (As, Hg e Se), a fundição de metais não-ferrosos (Cd, Ni, Pb e Se) a fabricação de ferro e aço (Cr, Mo, Sb e Zn), o descarte de lodo de esgoto (As, Mn e Pb) e a deposição atmosférica (Pb e V) (GUILHERME *et. al.*, 2005).

<sup>(2)</sup> Gg = 10<sup>9</sup> gramas = 1 bilhão de gramas;

Os números entre parênteses são relativos à ordem de extração baseada no ano de 1988.

Tabela 4 - Fontes de contaminação por elementos-traço em ecossistemas aquáticos

Fontes	Cd	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn
				Gg/ano <sup>(1)</sup>			
			Effu	ente domé:	stico		
Urbanos	0,18-1,8	8,1-36	4,5-18	18,0-81	9,0-54	0,9-7,2	9,0-45
Rurais	0,18-1,8	6,0-42	4,2-30	30,0-90	12,0-48	0,6-4,8	6,0-36
Energia a vapor	0,01-0,24	· ·	3,6-23	4,8-18	3,0-18	0,0-4,8	6,0-30
		, ,	,	,	,		
Mineração e revestimento	0-0,3	0-0,7	0,1-9	0,8-12	0,01-0,5	0,25-2,5	0,02-6
			Fur	ndição e ret	fino		
Ferro e aço	_	_	_	14-36	_	1,4-2,8	_
Metais não-ferrosos	0,01-3,6	3,0-20	2,4-17	2,0-15	2,0-24	1,0-6,0	2,0-20
			ъ				
				essos indus			
Metais	0,5-1,8		10,0-38,0	2,5-20	0,2-7,5	2,5-22	25,0-138
Produtos químicos	0,1-2,5	2,5-24	1,0-18	2,0-15	1,0-6,0	0,4-3,0	0,2-5,0
Papel e celulose	-	0,01-1,5	0,03-0,39	0,03-1,5	0-0,12	0,01-0,9	0,09-1,5
Produtos de petróleo	-	0-0,21	0-0,06	-	0-0,06	0-0,12	0-0,24
Decomposição atmosférica	0,9-3,6	2,2-16,0	6,0-15,0	3,2-20,0	4,6-16,0	87,0-113	21,0-58,0
Descarga de lodo de esgoto	0,08-1,3	5,8-32	2,9-22	32-1,06	1,3-20	2,9-16	2,6-31
Total	2,1-17	45-239	35-190	109-414	33-194	97-180	77-375
(mediana)	(9,4)	(142,0)	(112,0)	(262,0)	(113,0)	(138,0)	(226,0)

 $^{(1)}$  Gg =  $10^9$  gramas = 1 bilhão de gramas

FONTE: Adaptação de NRIAGU e PACYNA, 1988 apud GUILHERME et al., 2005.

# 1.7 Espécies químicas dos elementos-traço em ambientes aquáticos

Nos ecossistemas aquáticos continentais, os elementos-traço podem estar sob a forma iônica, complexada (principalmente a moléculas orgânicas) e particulada (principalmente como componente de detritos e da biomassa) (ESTEVES, 1988) (Tabela 5).

Tabela 5 – Algumas espécies químicas encontradas no ambiente aquático

ELEMENTO	ESPÉCIE QUÍMICA
Na, K	Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup>
Ca, Mg	$Ca^{2+}, Mg^{2+}$
Al	$Al(H_2O)_6^{3+}, [Al(OH)_4]^{-}$
Pb	Pb <sup>2+</sup> , PbCO <sub>3</sub> , Pb(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>2-</sup> , Pb(OH) <sup>+</sup> , Pb(OH) <sub>2</sub>
As	$HAsO_4^{2-}, H_2AsO_4^{-}$
Cd	$Cd^{2+}$ , $Cd(OH)^{+}$
Cr	$Cr^{3+}$ , $Cr(OH)^{0}_{3}$ , $CrO_{4}^{2-}$ , $Cr_{2}O_{7}^{2-}$
Co	Co <sup>2+</sup> , Co <sup>3+</sup>
Cu	Cu <sup>2+</sup> , Cu(OH) <sup>+</sup> , Cu(OH) <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Cu(OH) <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
Zn	$Zn^{2+}$
Fe	Fe <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Fe(OH) <sup>2+</sup> , Fe(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup>
Mn	Mn <sup>2+</sup> , Mn <sup>3+</sup> , Mn <sup>4+</sup> , Mn(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>

FONTE: Adaptação de HOWARD, 1998; BUTLER, 1964.

A composição natural das águas é o resultado de uma grande quantidade de reações químicas e de processos físicos (LANGSTON *et al.*, 1998). Os elementos-traço são geralmente elementos reativos e persistentes, que entrando nas águas dos rios e estuários podem reagir com o material suspenso, com a matéria orgânica dissolvida e com ânions sendo, finalmente, removidos para o sedimento de fundo (NIENCHESKI *et al.*, 1994). Esta ligação de metais com a matéria orgânica dissolvida é uma ligação específica, e dependente

da quantidade e grupamentos ligantes presentes nas moléculas orgânicas. Em águas marinhas e estuarinas, ligantes inorgânicos (por exemplo: Cl<sup>-</sup>) estão também presentes fazendo a quantificação das espécies (especiação) mais complexas (LORES *et al.*, 1998).

Os principais compostos responsáveis pela complexação de metais são conhecidos como Matéria Orgânica Dissolvida (MOD), como por exemplo, as substâncias húmicas aquáticas, assim como a matéria orgânica natural excretada por microalgas. A formação da MOD é caracterizada pela transformação microbiológica de resíduos vegetais e animais presentes no ambiente, e fatores ambientais e físico-químicos exercem papel fundamental (TONIETTO, 2006). A matéria orgânica apresenta uma composição heterogênea, que pode apresentar variações com relação à massa molar, grupos funcionais, presença e tipos de radicais livres que dificulta a caracterização do modelo estrutural (HAN e THOMPSON, 1999). Os constituintes elementares mais importantes destas substâncias são o carbono (40-60%), oxigênio (30-40%) e hidrogênio (4-6%) (STUMM, 1992).

Na água, há interações entre a fração dissolvida e o material particulado (Figura 3). O íon metálico hidratado pode estar associado à matéria orgânica na fração particulada ou associado a complexos orgânicos e inorgânicos na fração dissolvida.

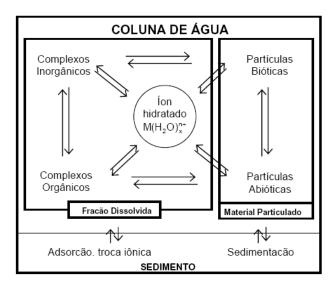


Figura 3: Interações entre a fração dissolvida e o material particulado em águas naturais FONTE: Adaptação de TWISS *et al.*, 2001 *apud* TONIETTO, 2006.

Uma quantidade significativa da fração total de elementos-traço de um rio encontra-se normalmente na fração não-dissolvida, adsorvida à superfície de partículas sólidas em suspensão. Assim, Windom *et al.* (1991) relataram que a proporção dos elementos-traço encontrados em rios da costa leste dos EUA que estava ligada a partículas sólidas era de 62%

para Cd, 40% para Cu, 90% para Pb e 80% para Zn. Esta alta proporção de elementos-traço na forma particulada é típica de grandes rios não poluídos e que têm altas cargas de turbidez. Por outro lado, em rios de dimensões pequenas, principalmente quando poluídos, uma maior fração de um dado elemento-traço pode estar na forma dissolvida (STUMM e MORGAN, 1996).

Elementos-traço em águas podem interagir com outros solutos formando complexos e permanecendo na forma dissolvida. Podem também se unir a partículas inorgânicas ou orgânicas através de adsorção\* e assimilação, ficando, neste caso, na forma particulada. Uma vez particulado, o elemento-traço pode precipitar ou sedimentar no fundo do corpo d'água. Por ação da gravidade, as partículas suspensas na coluna d'água decantam com velocidade proporcional ao seu tamanho. As partículas maiores, que decantam rapidamente, apresentam uma menor mobilidade no transporte horizontal. As partículas menores, que formam colóides com baixa velocidade de decantação, podem ser transportadas a uma grande distância do ponto de onde foram geradas (BITTENCOURT, 1978 *apud* GARGIONI, 1991). O elemento-traço poderá retornar à forma dissolvida através da mineralização da biota, dessorção\* ou ressolubilização\*.

Os processos físico-químicos e biológicos que ocorrem naturalmente no sistema aquático conferem a um corpo d'água dois ambientes distintos: a região óxica e a região anóxica. Dependendo das condições hidráulicas e morfológicas, a interface óxica/anóxica pode coincidir com a interface água/sedimento. A interface entre a região óxica e a anóxica está sujeita não só às variações naturais, mas também às variações provocadas pelo homem (NAKHSHINA, 1985; VALE, 1989).

Próximo à interface água-sedimento, pode ocorrer uma zona anóxica, de depleção de O<sub>2</sub>, onde reações de redução e dissolução de óxidos de Fe(III) e Mn (IV) podem liberar metais catiônicos (por exemplo, Cd<sup>+2</sup>, Cu<sup>+2</sup>, Pb<sup>+2</sup>, Zn<sup>+2</sup>) ou oxiânions (por exemplo, AsO<sub>3</sub><sup>-3</sup>) que se encontravam adsorvidos a estes óxidos. O Fe, juntamente com o Mn, são elementos considerados carreadores de elementos-traço por meio de mecanismos tais como precipitação (hidróxidos, sulfito e carbonatos) e adsorção, principalmente nas formas de óxidos e hidróxidos (FÖRSTNER e WITTMANN, 1981; WETZEL, 1983; ESTEVES, 1988; SOARES *et al.* 1999). A dissolução destes óxidos leva também à liberação de Fe<sup>+2</sup> e Mn<sup>+2</sup> que, uma vez atingindo a região óxica próxima à superfície, na presença de O<sub>2</sub>, sofrem oxidação e reprecipitação\*, levando novamente à formação de óxidos de Fe(III) e Mn(IV), que podem adsorver elementos-traço dissolvidos e, eventualmente, sofrerem sedimentação no fundo do

lago, ficando sujeitos a novos ciclos de redução e dissolução (Figura 4) (GUILHERME et al., 2005).

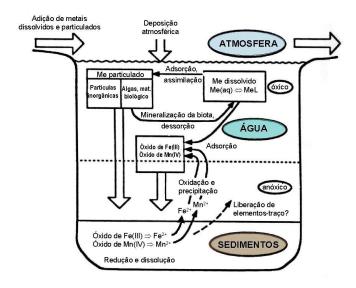


Figura 4: Esquematização do ciclo de elementos-traço na água FONTE: Adaptação de STUMM e MORGAN, 1996.

Com relação às frações particulada e dissolvida, Benoit *et al.* (1994) e Benoit e Rozan (1999) sugerem que a separação destas frações é questionável e depende de condições operacionais. A espécie constituinte da fração dissolvida é aquela separada da amostra de água natural por meio de filtração em uma membrana de 0,45 µm de porosidade (TEMPLETON *et al.*, 2000). Segundo Florence (1982) o termo apropriado para esta fração seria "filtrável", uma vez que colóides também são contabilizados nesta fração. Entretanto, Burba *et al.*, (1998) sugerem que, mesmo considerando que abaixo do tamanho de 0,45 µm sólidos orgânicos e inorgânicos encontram-se presentes em águas naturais, o termo partícula deve ser designado apenas para componentes com tamanho superior a 0,45 µm.

O material particulado não apresenta formas tóxicas, enquanto componentes inorgânicos e íons hidratados são considerados biodisponíveis, ou seja, tóxicos à biota aquática. Em águas naturais freqüentemente, os metais estão na forma particulada e muitas vezes, complexados na fração dissolvida. Acredita-se que apenas uma pequena porção da concentração total esteja na forma livre ou biodisponível (TONIETTO, 2006).

### 1.8 Influências na concentração de elementos-traço

A concentração de elemento-traço varia conforme o tamanho da área e o tipo de compartimento ambiental. Em rios, por exemplo, a carga total de elemento-traço depende das características geológicas e ecológicas das bacias de drenagem e do tipo de atividade humana nelas presente. Rios que recebem grandes cargas de rejeitos industriais apresentam, na maioria dos casos, grandes concentrações de elementos na fase dissolvida, enquanto que rios sem contribuição antrópica apresentam a maior parte da carga total de elementos-traço associada ao material particulado em suspensão (LACERDA, 1983). Pelas características geológicas é possível verificar que os rios que drenam as regiões andinas e pré-andinas, geologicamente jovens (do Terciário) são caracterizados por apresentarem as maiores concentrações de elementos-traço da Região Amazônica. Por outro lado, os rios que drenam a parte norte e central da região amazônica se caracterizam pela baixa concentração desses elementos (FURCH, 1984a e b).

Como exemplos, podem ser citados os rios Solimões/Amazonas e Negro. Entre os elementos-traço, chama atenção as altas concentrações de Sr e Ba no rio Solimões. A concentração é 11 vezes superior àquela encontrada no rio Negro. Por outro lado, Al, Fe e Mn ocorrem em maior concentração no rio Negro. Já Cu e Zn não apresentam diferenças significativas entre os dois tipos de rios, que apresentam concentração desses elementos semelhantes àquelas obtidas em água de chuva (FURCH, 1984b). Quando comparadas com outras regiões, as concentrações dos elementos traço dos sistemas amazônicos são maiores. Este fato leva a concluir que, em relação aos elementos traço, os ecossistemas da região amazônica não são tão pobres quanto o são com relação a alguns nutrientes como fosfato e compostos de nitrogênio (ESTEVES, 1988).

Mas, nos rios de água negra as substâncias húmicas (o ácido húmico, o ácido fúlvico, a humina e o ácido himatomelânico), em virtude de seus elevados pesos moleculares, estruturas complexas e indefinidas, podem influenciar bastante no aumento ou na diminuição da concentração de elementos-traço.

### 1.9 Efeitos tóxicos dos elementos-traço

A toxicidade de qualquer substância depende da quantidade ingerida, da dose ou tempo de exposição, da forma física e química do elemento e da via de administração e adsorção. Os valores máximos permitidos por órgãos regulamentadores (Tabela 6) quanto à potabilidade e à qualidade da água variam.

Tabela 6 - Valores máximos permitidos na água

Parâmetros	FUNASA <sup>1</sup> / MS <sup>2</sup>	U.S. EPA <sup>3</sup>	CONAMA <sup>4</sup>	WHO <sup>5</sup>
		mg/L		
Cádmio	0,005	0,005	0,001	0,003
Chumbo	0,01	0,015	0,01	0,01
Cobalto	-	-	0,05	-
Cobre	2	1,0-1,3	0,009	2,0
Cromo	0,05	0,1	0,05	0,05
Ferro	0,3	0,3	0,3	1,0-3,0
Manganês	0,1	0,05	0,1	0,4
Níquel	-	-	0,025	0,07
Zinco	5	5	0,18	3,0

<sup>(1) =</sup> Fundação Nacional de Saúde, outubro de 2001;

Os níveis máximos permitidos pelos órgãos de controle ambiental quanto à qualidade da água, variam entre si, sendo as diferenças reflexos do potencial toxicológico do metal e da qualidade ambiental de cada país (PIRES *et al.*, 2000). Quando comparada à legislação de outros países, como por exemplo, a Environmental Protection Agency (EPA) nos EUA e

<sup>(2)=</sup> Portaria do Ministério da Saúde n.º 518, de 25 de março de 2004;

<sup>(3)=</sup> United States Environmental Protection Agency, de junho de 2003;

<sup>(4)=</sup> Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente nº 357, de 17 de março de 2005;

<sup>(5)=</sup> World Health Organization, de 2006.

organizações internacionais como a World Health Organization (WHO), o Brasil, de certo modo, tem os seus limites alinhados e, em alguns casos, é mais restritivo (LEMES, 2001).

A utilização dos metais, para diversas finalidades exerce influência nos efeitos potencias à saúde, por meio da contribuição antrópica (tanto no ar, como no solo, água e alimentos), e por alterações das espécies do elemento (MERTZ, 1969; MICROMEDEX, 1998 apud MARQUES 1999; PIRES et al., 2000). As atividades industriais da civilização moderna estão utilizando cada vez mais um grande número de novos compostos, bem como, aumentando a concentração de certos metais e substâncias inorgânicas no meio ambiente. Uma das conseqüências dessa situação é que certas substâncias acumulam em níveis tóxicos, ampliando os efeitos toxicológicos nos ecossistemas (plantas, animais e seres humanos) (LEMES, 2001).

Os padrões da qualidade da água são utilizados para que se possam regulamentar os níveis de qualidade a serem mantidos num corpo de água, dependendo do uso que ela está destinada. A utilização de padrões de qualidade atende, a dois propósitos: 1) manter a qualidade do curso da água ou definir a meta a ser atingida e, 2) ser a base para definir os níveis de tratamento a serem adotados na bacia, de modo que os efluentes lançados não alterem as características do curso da água estabelecidas pelo padrão (PORTO *et al.*, 1991). As maiores exigências com relação ao nível de qualidade são para as águas de reservas ecológicas e para as que se destinam ao abastecimento público.

Os íons metálicos presentes nos sistemas aquáticos são abundantes na natureza na forma solúvel. A abundância genérica se restringe aos números atômicos ≤ 40, alguns dos quais são praticamente impossíveis de ocorrer devido à baixa solubilidade de seus hidróxidos. Do ponto de vista da poluição ambiental, os metais podem ser classificados de acordo com três critérios: (1) não crítico, (2) tóxico, muito insolúvel ou muito raro e, (3) muito tóxico e relativamente acessível, como apresentado na Tabela 7 (FÖRSTNER e WITTMANN, 1981).

T-1-1-7 01: f:~		4 1		. :
Tabela 7 - Classificaçã	o aos eiem	ientos de acor	io com a toxic	cidade e ocorrencia

NÃO TÓXICO		TÓXICO, MUITO INSOLÚVEL OU MUITO RARO		MUITO TÓXICO E RELATIVAMENTE ACESSÍVEL		
Na	S	Ti	Ga	Be	Se	Н
K	Cl	Hf	La	Co	Te	Tl
Mg	Br	Zr	Os	Ni	Pd	Pb
Ca	F	W	Rh	Cu	Ag	Sb
H	Li	Nb	Ir	Zn	Cd	Bi
O	Rb	Ta	Ru	Sn	Pt	
N	Sr	Re	Ba	As	Au	
C	Al					
P	Si					
Fe						

FONTE: WOOD, 1974 apud FÖRSTER e WITTMANN, 1981.

No entanto, dependendo da concentração em que se encontram, alguns elementos considerados não tóxicos podem ser prejudiciais a alguns organismos, com conseqüências catastróficas. Um caso ocorreu em Minamata, no Japão, onde mais de 1300 pessoas morreram, em virtude da doença conhecida como "doença de Minamata" ou "mal de Minamata". Em 1956, descobriu-se que na descarga de dejetos industriais na baía de Minamata, havia um composto de Hg inorgânico, que era usado como catalisador na produção de plástico. Este composto, em sua forma metálica, é praticamente inerte e reage muito pouco com o ambiente. Quando despejado nos rios, entretanto, liga-se a átomos de carbono (processo de metilação\*) e entra na cadeia alimentar. Do plâncton passa aos peixes e dos peixes ao homem (VASSALO *et al.*, 1996);

Outro caso foi a Doença de Itai-Itai, também ocorrida no Japão, onde pessoas foram intoxicadas por se alimentarem com arroz contendo alta concentração de Cd advindo de rejeitos de mineração (KASUYA, 2000). Esta doença é caracterizada pela osteomalácia, ou "amolecimento" dos ossos (MATTIAZZO-PREZZOTO, 1994).

A ingestão de quantidades elevadas de Cu é prejudicial ao organismo e o efeito nocivo mais pronunciado é a doença de Wilson, caracterizada pela falta de coordenação dos movimentos voluntários (ataxia) e deteriorização mental progressiva (SANTOS JR. *et al.*, 2002).

Ainda, como interessante registro histórico, a morte de Ludwig van Beethoven estaria relacionada à intoxicação por Pb (CLAIBORNE, 2000 *apud* GUILHERME *et al.*, 2005), e a morte de Napoleão Bonaparte por envenenamento com As (POZEBON *et al.*, 1999).

# 1.10 Principais características dos elementos majoritários e traço

Na Tabela 8 estão descritas algumas das principais características dos elementos majoritários (Na, K, Ca e Mg) e dos elementos-traço (Cr, Mn, Fe, Ni, Co, Cu, Zn, Cd, Pb), e seus comportamentos na água.

Tabela 8: Comportamento dos elementos estudados

ELEMENTO	ABUNDÂNCIA	OCORRÊNCIA	FUNÇÃO BIOLÓGICA	COMENTÁRIO
Na	É o 7° elemento mais abundante, em peso, da crosta terrestre. <sup>(1)</sup>	Na forma de sal-gema (NaCl), ou como feldspatos plagioclásios $\ast^{(1,6)}$ .	Essencial para a vida animal; importante para o sistema nervoso. (1,2,3,4,7)	Quase sempre presente nas águas, formando sais muito solúveis e pouco re- sistentes ao imtemperismo; Sua quantidade é fator limi- tante na agricultura. (1.6)
K	É o 8° elemento mais abundante, em peso, da crosta terrestre. <sup>(1)</sup>	Como depósitos de solvita (KCl), silvinita (KCl + NaCl), carnalita (KCl.MgCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O), feldspato potássico, mica, muscovita e biotita. (1.6)	Essencial para todos os organismos; nos fluidos intracelulares; para trans- missão de impulsos nervosos e na fun- ção cardíaca. (7,1)	Presente em baixas con- centrações nas águas na- turais, pois as rochas que o contém são resistentes ao intemperismo; origina sais altamente solúveis. <sup>(8,1)</sup>
Ca	É o 5° elemento mais abundante, em peso, da crosta terrestre. <sup>(1)</sup>	Como depósitos de plagioclásios cálcicos (CaCO <sub>3</sub> ), dolomita (CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ), apatita ([Ca <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (F,OH,Cl)]), entre outros. (6)	Essencial para todos os organismos; atua na coagulação do sangue; é im- portante na formação dos ossos e dentes. <sup>(7,1)</sup>	Sua solubilidade está em função da quantidade de gás carbônico dissolvido; seus carbonatos, bicarbo- natos ou sulfatos causam dureza nas águas. <sup>(1)</sup>
Mg	É o 6° elemento mais abundante, em peso, da crosta terrestre. <sup>(1)</sup>	Na forma de dolomita ( $CaMg(CO_3)_2$ ), biotita, afibólios e piroxênios. (6)	Essencial para todos os organismos; importante na clorofila; atua em ativi- dades enzimáticas. <sup>(7,1)</sup>	Comportamento parecido com o do Ca, porém forma sais mais solúveis; depois do Ca é o principal respon- sável pela dureza. <sup>(1,6)</sup>

<sup>(1) =</sup> LEE, 1996; (2) = GUYTON et al., 2004; (3) = MASSIE B.M. apud TIERNEY et al., 2004; (4) = HE et al., 2001; (6) = DA CUNHA e PASCOALOTO, 2006; (7) = HUHEEY et al., 1993; (8) = Site CETESB, 2006.

ELEMENTO	ABUNDÂNCIA	OCORRÊNCIA	FUNÇÃO BIOLÓGICA	COMENTÁRIO
Cd	É o 65° elemento mais abundante, em peso, da crosta terrestre. <sup>(1)</sup>	Geralmente encontrado em minerais e minérios junto com o Zn; é lançado na atmosfera por atividades vulcâni- cas. <sup>(1,5)</sup>	Até o presente não apresenta qualidade que o torne benéfico ou essencial para o homem. O aumento de sua concentração de 0,005 para 0,18 mg/L provocou a doença de Itai-Itai. (10,1,7,8)	Apresenta significativa mobilidade na água, podendo ser transportado nos rios em até 50 km da fonte. (5)
Co	É o 29° elemento mais abundante, em peso, da crosta terrestre. <sup>(1)</sup>	Encontrado na forma de minérios (cobaltita, esmaltita e limneita), junto com Ni, Cu e às vezes com minérios de Pb. <sup>(1)</sup>	Essencial para muitos organismos; presente em algumas enzimas e na vitamina $B_{12}^{(7,1,9)}$	O íon hidratado $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2^+}$ é muito estável em água. (1)
Cr	É o 21° elemento mais abundante, em peso, da crosta terrestre. <sup>(1)</sup>	O minério cromita (Fe(CrO2)2 é o mais abundante composto de Cr encontrado na natureza; também pode ser encontrado em animais, plantas, solo, poeira e névoas vulcânicas. (1,5)	Está envolvido no metabolismo da glicose e diabetes. (7,1)	A maior parte do Cr libera- do na água deposita-se nos sedimentos. Pequena parte pode estar presente na água nas formas solúveis (Cr <sup>6+</sup> e complexos de Cr <sup>3+</sup> ) e inso- lúvel. <sup>(5)</sup>
Cu	É o 25° elemento mais abundante, em peso, da crosta terrestre. <sup>(1)</sup>	Em minérios, na forma de óxidos ou sulfetos, sendo a malaquita, a calcopirita e a calcocita suas principais fontes naturais; nos vulcões, processos biogênicos, incêndios florestais e nas névoas aquáticas. (5)	Essencial para todos os organismos; tem importância biológica em diver- sas enzimas. <sup>(7,1)</sup>	É adsorvido rapidamente no sedimento <sup>(11)</sup> , por óxidos de Fe, Al e Mn, argilas e húmus, sendo este comportamento favorecido pelo aumento do pH. <sup>(12)</sup>

<sup>(1) =</sup> LEE, 1996; (5) = DE AZEVEDO e CHASIN, 2003; (7) = HUHEEY *et al.*, 1993; (8) = Site CETESB, 2006; (9) = MAHAN e ESCOTT-STUMP, 1998; (10) = GUILHERME *et al.*, 2005; (11) = MOORE e RAMAMOORTHY, 1984; (12) McBRIDE, 1994.

ELEMENTO	ABUNDÂNCIA	OCORRÊNCIA	FUNÇÃO BIOLÓGICA	COMENTÁRIO
Fe	É o 4° elemento mais abundante, em peso, da crosta terrestre. <sup>(1)</sup>	Na forma de minérios (hematita, magnetita, limonita e siderita); constitui 80% do núcleo da Terra. (1,5)	Essencial para todos os organismos; a maior parte está na hemoglobina; é incorporado a um grande número de enzimas e proteínas; tanto a deficiência (anemia) quanto o excesso (hemocromatose) são prejudiciais. <sup>(7,5)</sup>	Na água pode ocorrer em estado coloidal ou disperso. Em condições aeróbias, ou quando o pH está próximo da neutralidade a forma férrica (Fe <sup>3+</sup> ) mais estável é a que prevalece. (5)
Mn	É o 12° elemento mais abundante, em peso, da crosta terrestre. <sup>(1)</sup>	Em diversos tipos de rochas, e na forma particulada, na água e na atmosfera. (5)	Essencial para todos os organismos; é componente de enzimas; o excesso de Mn que se acumula no fígado e no sistema nervoso central, produz sintomas característicos do Mal de Parkinson. (7,9)	temente transportado nos
Ni	É o 22° elemento mais abundante, em peso, da crosta terrestre. <sup>(1)</sup>	A maior parte ocorre com o ferro mag- nésio, minerais de rochas metamórfi- cas e ígneas, na forma de óxidos; quan- do oriundo dos vulcões e das queima- das, está na forma de poeiras. (5)	Pode funcionar como um co-fator ou componente estrutural de enzimas. <sup>(9)</sup>	Nos rios, o Ni é transportado como partículas precipitadas com material orgânico; nos lagos, a formação iônica é a predominante, associada com material orgânico. (5)

<sup>(1) =</sup> LEE, 1996; (5) = DE AZEVEDO e CHASIN, 2003; (7) = HUHEEY *et al.*, 1993; (9) = MAHAN e ESCOTT-STUMP, 1998;

ELEMENTO	ABUNDÂNCIA	OCORRÊNCIA	FUNÇÃO BIOLÓGICA	COMENTÁRIO
Pb	É o 36° elemento mais abundante, em peso, da crosta terrestre. <sup>(1)</sup>	Quase sempre na forma de galena (PbS); também ocorre como emissões vulcânicas, intemperismo geoquímico e névoas aquáticas. (5)	Não tem função biológica conhecida. (7,10)	O Pb na água se divide rapidamente entre o sedimento e a fase aquosa, dependendo do pH da água e dos sais nela dissolvidos, além da presença de agentes complexantes orgânicos. (5)
Zn	É o 24° elemento mais abundante, em peso, da crosta terrestre. (1)	Pode ser encontrado no ar, no solo, na água e está naturalmente presente nos alimentos. (5)	Essencial para todos os organismos; usado em aproximadamente 70 enzimas. (7)	Grande parte do Zn nas águas, como em lagos e rios, deposita-se no fundo. Pequena quantidade pode permanecer ou dissolvido na água ou como fina suspensão. O Zn na água é distribuído para sedimentos por adsorção, sobre o Fe e óxidos de Mn, argila mineral e materiais orgânicos. (5)

 $<sup>\</sup>overline{}^{(1)}$  = LEE, 1996;  $\overline{}^{(5)}$  = DE AZEVEDO e CHASIN, 2003;  $\overline{}^{(7)}$  = HUHEEY et al. , 1993;  $\overline{}^{(10)}$  = GUILHERME et al. , 2005.

# **CAPÍTULO 2**

# 2. ÁREA DE ESTUDO

## 2.1 Descrição da área de estudo

Como conseqüência da limitada infra-estrutura disponível e das longas distâncias, muitos estudos sobre as características dos ambientes aquáticos amazônicos foram restringidos à calha principal do Amazonas, e um grande número foi baseado em amostras coletadas apenas em Manaus ou próximo à desembocadura do rio Amazonas (por exemplo, LOPES *et al*, 1983; HORBE *et al*, 2005; SILVA *et al*, 1999; BARRONCAS, 1999; CAMPOS, 1994; LOPES e SILVA, 1999). As amostras para este trabalho foram coletadas na porção ocidental da bacia Amazônica, entre a Província Gaseífera do Rio Urucu (Pólo Arara) e a cidade de Manaus. As coordenadas das estações de coleta estão apresentadas na Tabela 9:

Tabela 9 - Coordenadas e localização dos pontos de amostragem

	ÇÕES DE DLETA	COORDENA S	ADAS (GPS) W	LOCALIZAÇÃO
D	URC 1	04°24'44,35"	64°08'33,30"	4 km à montante da foz do igarapé Juaruna.
RIO URUCU	URC 2	04°22'18,08"	64°07'32,41"	6 km à jusante da foz do igarapé Juaruna.
RIO	URC 3	04°15'16,30"	63°42'39,52"	cerca de 2 km à montante da foz do rio Urucu.
ŎES	RSM 1	03°55'50,94"	63°10'50,21"	calha central, próximo ao Terminal Solimões - km 0.
)LIM(	RSM 2	03°24'06,90"	60°42'51,30"	calha central, acima de Manacapuru - km 340.
RIO SOLIMÕES	RSM 3	03°10'21,94"	59°53'28,56"	calha central, acima da confluência com o rio Negro - km 441.
0	RNG 1	03°09'12,55"	59°57'15,90"	calha central, em frente ao lago do Tupé - km 486.
RIO NEGRO	RNG 2	03°07'21,94"	60°04'37,97"	calha central, próximo a Ponta do Brito - km 466.
RIO	RNG 3	03°04'01,3"	60°15'14,20"	calha central, em frente a REMAN - km 450.

As amostras de água foram coletadas de modo a abrangeram um ciclo hidrológico, de 2006, incluindo os períodos de enchente (07 a 22 de fevereiro), cheia (26 de maio a 08 junho), vazante (1 a 13 de setembro) e seca (25 de outubro a 10 de novembro).

Foram coletadas amostras em 3 pontos no Rio Urucu, para melhor caracterizar este ambiente com relação aos elementos-traço, visto que muitas modificações ambientais são, em parte, devidas ao grande fluxo de embarcações motivado pelo gasoduto Coari-Manaus.

Nos rios Negro e Solimões também foram coletadas amostras em 3 pontos, para dar maior ênfase ao ecossistema do interflúvio\* entre os rios Negro e Solimões, que é a área de passagem do gasoduto Coari-Manaus, e por esta ainda ser considerada pouco estudada.

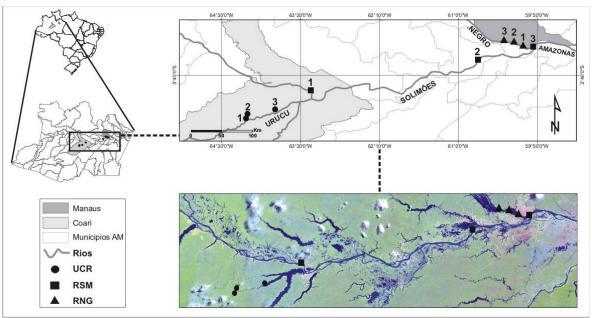


Figura 5 - Localização dos pontos de amostragem

FONTE: SIGLAB, 2008.

#### 2.2 Rio Urucu



Figura 6 - Rio Urucu FONTE: Arquivo pessoal Dr. ASSAD DARWICH, 2006.

O Rio Urucu é um pequeno rio cujo percurso final de seu leito forma um lago de ria\* que se comunica com o lago de ria Coari, o qual desemboca na margem direita do rio Solimões. A nascente do rio Urucu localiza-se no divisor de água do sistema Tefé/Urucu/Coari/Juruá com percurso de 430 km em direção sudoeste/nordeste, até o encontro com o lago de ria Coari. Apresenta um curso sinuoso sem, no entanto, constituir padrão meândrico\* típico, e divaga dentro de sua pequena e contínua faixa de deposição aluvial, onde não se observa a presença de lagos marginais (ALVES *et al.*, 2006).

A exploração de petróleo no município de Coari iniciou-se em 1988, mas a cidade de Coari sofreu uma alteração profunda apenas a partir de 1996, com o início da construção do poliduto\* Urucu-Coari e do depósito de petróleo no Terminal do Solimões (VIANA, 2006).

A Província Petrolífera de Urucu, com 48 dos 75 maiores poços produtores terrestres, coloca o Estado do Amazonas como o terceiro maior produtor de petróleo em terra, que abastece a região Norte do país, Maranhão e parte do Nordeste, com a maior unidade de processamento de gás natural (UPGN) do país, que fará do Estado do Amazonas o maior produtor de gás natural em terra com metade da produção nacional (PETROBRÁS, 2006).

A produção de petróleo na província de Urucu atinge 45.000 barris/dia e de gás 1.200t liquefeito/dia e, com a entrada do gás natural, haverão condições de baratear os custos de produção de energia elétrica, considerando os enormes recursos que irão estar disponíveis para a Amazônia em geral e o Amazonas em particular (BENCHIMOL, 2001).

No rio Urucu, em águas baixas, a profundidade do rio pode atingir até 80 cm o que não favorece a navegação. Assim, a navegação, sobretudo aquela voltada para o transporte de maquinário pesado, só é possível durante seis meses do ano, no período de águas altas, principalmente nos primeiros 120 km. No rio Urucu o geógrafo especialista Antônio José Teixeira Guerra, do Laboratório de Geomorfologia Experimental e Erosão dos Solos, da UFRJ, identificou alguns pontos já acometidos pelo assoreamento (DA CUNHA e PASCOALOTO, 2006).

#### 2.3 Rio Solimões



Figura 7 - Rio Solimões FONTE: Arquivo pessoal Dr. ASSAD DARWICH, 2006.

Ao entrar em território brasileiro, na confluência com o rio Javari, o rio recebe a denominação regional de Solimões. A partir da confluência com o rio Negro, nas proximidades de Manaus, recebe o nome de Amazonas. O rio Solimões/Amazonas tem uma extensão de 7.100 km, sendo cerca de 3.600 km em território brasileiro (RIMA GASODUTO COARI-MANAUS, 2005/2006).

Em seu curso o rio Solimões tem uma velocidade média de 2,5 km/h, deslocamento esse que pode aumentar até 7-8 km/h, em Óbidos, onde o rio transpõe seu ponto mais estreito. (SOARES, 1977; COELHO, 1996). A largura média do rio é de 4 a 5 km, podendo atingir mais de 10 km em alguns pontos. Durante as grandes cheias a distância entre as margens pode alcançar 50 km. A profundidade média é de 40-50 m, podendo atingir até 100 m próximo a Óbidos, no Estado do Pará. Sua vazão média anual foi estimada em 180.000 m³/s na foz (máximo de 240.000 m³/s na enchente e mínimo de 80.000 m³/s na vazante), equivalente a 16-20% da descarga mundial das águas continentais nos oceanos (SALATI e MARQUES, 1984). Sua vazão sólida é da ordem de 1,3 milhões de toneladas de sedimentos por dia

(MEADE *et al.*, 1979). Entre seus principais afluentes destacam-se os rios Iça, Japurá, Negro e Trombetas, na margem esquerda, e os rios Juruá, Purus, Madeira, Tapajós e Xingu, na margem direita. Ao longo do seu curso médio e baixo, não corre exatamente no eixo da bacia sedimentar, mas ligeiramente deslocado para o norte. Isto faz com que os tributários da margem direita sejam mais longos (cerca de 3.000 km de extensão) e mais navegáveis, enquanto os da margem esquerda são mais curtos e encachoeirados. O padrão monomodal de descarga do rio Solimões (JUNK *et al.*, 1989) combinado com a topografia plana de grande parte da bacia, anualmente inunda e drena grandes áreas marginais aos rios, que corresponde à sua planície de inundação, conhecida localmente como várzea (ALVES *et al.*, 2006).

A planície de inundação do Solimões ao longo do seu curso médio e baixo é larga com aproximadamente 100.000 km², da qual cerca de 11% (10.400 km²) é coberta com lagos de várzea de formas e tamanhos variáveis (MELACK, 1984; SIPPEL *et al.*, 1992 (FISHER e PARSLEY, 1979). O trecho do rio Solimões de interesse no presente estudo é o médio, que vai desde Coari até sua confluência com o rio Negro, com cerca de 400-500 km de extensão. Este trecho é caracterizado por possuir um grande número de lagos e igarapés (pequenos rios) que estão ligados entre si e ao rio através de canais ou furos.

## 2.4 Rio Negro



Figura 8 - Rio Negro FONTE: Arquivo pessoal Dr. ASSAD DARWICH, 2006.

O rio Negro, o maior ecossistema aquático de água preta na Amazônia, tem suas cabeceiras no Escudo das Guianas (Serra do Junai, Planalto Colombiano), cerca de 1.660 m acima do nível do mar. Das cabeceiras até sua foz na confluência com o rio Solimões, perfaz uma extensão total de aproximadamente 1.700 km, sendo cerca de 1.200 km em território brasileiro (GOULDING *et al.*, 1988) Com área de drenagem de 650.000 km² (UNGEMACH,

1967) e uma descarga média estimada em 3.000 m³/s (GIBBS, 1967; ANÔNIMO, 1972), é o terceiro maior afluente em volume do rio Solimões, respondendo por 14% de toda água que o mesmo leva até o Oceano Atlântico (ALVES *et al.*, 2006).

O rio Negro é um rio com poucos meandros, declividade geral de 3 cm/km, e apresenta características típicas de um rio de planície da sua foz até a altura da Corredeira de São Gabriel, cerca de 955 km rio acima (SOARES, 1977). Possui muitos afluentes com características físico-químicas variadas, sendo o principal deles, o rio Branco. O nível máximo médio das águas nas cheias é de 27,6 m acima do nível do mar no Porto de Manaus, com uma amplitude média do pulso de inundação em torno de 11 metros. Na área das estações de coleta deste trabalho a profundidade média no centro da calha do rio oscilou em torno de 40 metros. Próximo a Manaus o rio Negro pode ter até 100 m de profundidade. Na mesma área do baixo rio Negro a velocidade da corrente superficial, de acordo com Irmler, (1975) e Meade *et al.*, (1979) é da ordem de 1 m/s, equivalente a 3,6 km/h. A largura média no alto rio Negro varia de 1 a 3 km e torna-se consideravelmente mais largo (com até 10 km de largura), nos últimos 25 quilômetros de seu curso até confluir com o rio Solimões (ALVES *et al.*, 2006).

A bacia do rio Negro é formada predominantemente por rios oriundos dos contrafortes do planalto guianense e por rios que nascem no interflúvio Solimões/Negro, os quais drenam solos bastante erodidos e apresentam baixa carga de sedimentos, cerca de 2-3% daquela transportada pelo rio Solimões (FISHER, 1978; MEADE *et al.*, 1979). Portanto, sua planície marginal, a qual recebe a denominação local de igapó, é muito mais estável e pouco afetada pelo processo de sedimentação anual. A água do rio Negro no período da enchente não chega a encobrir grandes áreas circundantes, como nos lagos de várzea do Solimões/Amazonas. Adicionalmente, o pulso de inundação resulta na entrada para o igapó, de águas pobres em nutrientes e sais minerais, ao contrário da várzea. Como conseqüência, sua planície de inundação é menos fértil que a do rio Solimões (SIOLI, 1984). De acordo com Alves *et al.*, (2006) o baixo rio Negro vai do final do arquipélago de Anavilhanas até a sua confluência com o rio Solimões, com cerca de 100 km de extensão.

# CAPÍTULO 3

### 3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 3.1 Lavagem e esterilização das vidrarias

A vidraria foi submetida à limpeza com sabão neutro (Merck®) seguida de enxágüe com água deionizada. Posteriormente, foram esterilizadas em solução de ácido nítrico 10% por 24 h e novamente enxaguadas com água deionizada (Adaptação de ZENEBON *et al.*, 1994).

## 3.2 Amostragem e coleta

As medidas de temperatura (°C), oxigênio dissolvido (% saturação e mg/L), condutividade elétrica ( $\mu$ S/cm) e pH foram obtidas por leitura direta com eletrodos específicos, utilizando-se potenciômetros WTW Modelos 197 (Figuras 9 e 10), com sensibilidades de 0,1 para a temperatura e condutividade elétrica e, de 0,01 para a concentração de oxigênio dissolvido (mg/L), bem como para o potencial hidrogeniônico.



Figuras 9 e 10 - Eletrodos dos potenciômetros WTW Modelo 197 FONTE: Arquivo pessoal Dr. ASSAD DARWICH, 2006.

As medidas com potenciômetros foram realizadas a cada metro da superfície (0 m) até 5 metros de profundidade em cada estação.

Geralmente, os elementos dissolvidos encontram-se distribuídos de modo homogêneo na coluna d'água em ambientes lóticos. Assim, coletas para determinar elementos dissolvidos são realizadas pouco abaixo da linha d'água (20-30 cm), quando a profundidade permitir (BICUDO e BICUDO, 2004). Neste estudo, a coleta da água nos três rios foi realizada na sub-superfície (0-20 cm) com uma garrafa de Ruttner de 1L (Figura 11). Em seguida, as amostras de águas foram armazenadas em frascos esterilizados de polietileno de 1L e

refrigeradas. Depois, foram filtrados em filtros de acetato de celulose (Millipore de 0,45 μm de poro) 350 mL de cada amostra e as mesmas foram fixadas em campo, com 2 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado para conservá-las até o momento da análise. A garrafa de Ruttner tem um dispositivo que permite que a mesma seja fechada depois de submersa na profundidade desejada. Após submersão, um peso, denominado mensageiro, é lançado pela corda em que está presa a garrafa e, ao atingir um dispositivo na garrafa, faz com que esta seja fechada.



Figura 11 - garrafa de Ruttner FONTE: Arquivo pessoal Dr. ASSAD DARWICH, 2006.

# 3.3 Preparação das amostras

Em triplicata, foram retiradas alíquotas de 100 mL de cada amostra de água previamente filtrada para béquer de 250 mL, sendo adicionados 8 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado ou bidestilado. O béquer foi aquecido em chapa aquecedora a 100 °C (Figura 12), até que o volume atingisse cerca de 10 mL, sendo transferido quantitativamente para balão volumétrico de 25 mL e o volume aferido (Figura 13) com água deionizada (KEGLEY e ANDREWS, 1998 modificado por SANTANA e BARRONCAS, 2007).



Figura 12 - Aquecimento das amostras FONTE: Arquivo pessoal ANA SOUSA, 2006.



Figura 13 - Aferição com água deionizada FONTE: Arquivo pessoal ANA SOUSA, 2006.

# 3.4 Determinação da concentração dos elementos-traço e majoritários

Os elementos-traço foram determinados por Espectrometria de Absorção Atômica de Chama (FAAS) por razões de disponibilidade do espectrofotômetro da marca GBC (modelo AAS 932 Plus) (Figura 14), economia (relativamente baixo custo de instrumentação e operação), rapidez (5 a 10 segundos por determinação), sensibilidade, interferências conhecidas e facilmente contornáveis. Esta técnica analítica pode ser aplicada a 68 elementos ou mais e não necessita de peritos para operar o aparelho.



Figura 14 - Espectrofotômetro de chama GBC AAS 932 Plus. FONTE: Arquivo pessoal ANA SOUSA, 2006.

Para evitar as interferências na determinação das concentrações dos elementos-traço foram obedecidos os seguintes critérios (Tabela 10):

Tabela 10 - Condições utilizadas no espectrofotômetro para a determinação de cada elemento

ELEMENTOS	COMPRIMENTO DE ONDA (nm)	TIPO DE CHAMA (combustível-oxidante)	LIMITE DE DETECÇÃO (mg/L)	
Cd	228,8	Acetileno-Ar	0,002	
Co	240,7	Acetileno-Ar	0,012	
Cr	357,9	Acetileno-Ar	0,012	
Cu	324,7	Acetileno-Ar	0,006	
Fe	248,3	Acetileno-Ar	0,012	
Mn	279,8	Acetileno-Ar	0,005	
Ni	232,0	Acetileno-Ar	0,010	
Pb	283,3	Acetileno-Ar	0,040	
Zn	213,9	Acetileno-Ar	0,002	
Ca	422,7	Acetileno-Ar + $Sr(NO_3)_2$	0,020	
Mg	285,2	Acetileno-Ar + $Sr(NO_3)_2$	0,003	

FONTE: Manual de operação do AAS GBC Prospector Plus, 1999.

Foi utilizada a chama de Acetileno-ar (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-ar) pois a temperatura produzida de aproximadamente 2400 °C é suficientemente alta para garantir a dissociação da maioria dos compostos. Para Ca e Mg foi necessário acrescentar Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> que age como supressor de ionização, ionizando mais facilmente que Ca e Mg, por apresentar um menor potencial de ionização, fazendo com que o maior número de elétrons presentes desloque o equilíbrio de ionização destes elementos para a esquerda, dificultando a formação de compostos refratários. Os supressores são adicionados à solução de amostra em concentrações elevadas, de 1000 a 4000 mg L<sup>-1</sup>.

Em todas as medidas a construção das curvas de calibração foi feita a partir da adição de concentrações conhecidas de cada elemento e ácido nítrico concentrado, como forma de reduzir o efeito de matriz, comumente observado na Espectroscopia de Absorção Atômica de Chama.

A determinação de sódio e potássio foi feita na mesma alíquota de 25 mL, descrita anteriormente, sendo que, para eles foi utilizado um fotômetro de chama da marca Tecnow modelo Pegassus II (Figura 15).



Figura 15: Fotômetro de chama FONTE: Arquivo pessoal ANA SOUSA, 2006.

Os metais alcalinos Na e K produzem espectros simples, consistindo em apenas uns poucos comprimentos de onda, sendo facilmente excitados e quando voltam ao seu estado fundamental emitem um fóton de radiação que pode ser detectado e medido em fotômetro de emissão de chama. O limite de detecção para estes elementos foi de 0,1 mg/L.

A resposta de um fotômetro de emissão é linear dentro de limites, em relação à concentração, ao passo que os resultados de um espectrofotômetro de absorção atômica seguindo a lei de Beer, mantêm uma relação logarítmica com a concentração. Assim, a técnica de absorção fornece muito maior intervalo de concentração em que se podem efetuar as medidas (EWING, 1914).

#### 3.5 Procedimentos estatísticos

#### **3.5.1 ANOVA**

Uma Análise de Variância (analysis of variance ou ANOVA) pode ser utilizada para determinar várias questões simultaneamente, considerando problemas em que é necessário decidir se diferenças observadas entre mais do que duas médias amostrais podem ser atribuídas ao acaso, ou se são indicativas de diferenças reais entre as médias das populações amostradas (FREUND, 2006). Na comparação de tratamentos faz-se uma análise de variância, que, embora exija o cálculo de variância, na realidade compara médias de tratamentos (VIEIRA, 2006).

Uma análise de variância expressa uma medida da variação total em um conjunto de dados como uma soma de termos, cada um dos quais é atribuído a uma fonte ou causa específica de variação. Quando há somente uma fonte de variação além do acaso, refere-se à análise como uma *análise de variância de um critério* (FREUND, 2006), ou One-way. O

primeiro termo, a quantidade que mede a variação entre as médias mostrais, é designado como a soma de quadrados de tratamentos, SQ(Tr), e o segundo termo, que mede a variação dentro das amostras individuais, é designado como a soma de quadrados de erros (ou resíduos), SQ(E):

$$F = \underbrace{QM(Tr)}_{QM(E)}$$

onde, a palavra "tratamento" refere-se ao que está em teste, e "erro" refere-se ao erro experimental.

A distribuição amostral F é utilizada para comparar duas variâncias, e refere-se a esta estatística F como a razão de variâncias. Como a hipótese nula só será rejeitada quando F for grande (isto é, quando a variação entre as médias é demasiadamente grande para ser atribuída ao acaso), a decisão de rejeição fica a critério do teste baseado na distribuição F, para  $\alpha = 0.05$  ou 0.01. Os valores de F tabelados (valores críticos de F) para os graus de liberdade do numerador e do denominador indicam se haverá ou não rejeição da hipótese nula (FREUND, 2006).

Os resultados dos testes da ANOVA (One-way) foram obtidos com a utilização do programa GraphPad InStat versão 3.05, ano 2000 para Windows 95, onde foram feitas as comparações entre as médias, com posterior aplicação do teste de comparação múltipla de Tukey-Kramer, ao nível de significância de 0,05 (5%), com base nas seguintes condições:

- Hipótese nula rejeitada, se p < 0.05 ou se F > que o critério estabelecido na tabela de valores críticos de F;
- Hipótese nula não rejeitada, se p > 0.05 ou se F < que o critério estabelecido na tabela de valores críticos de F.

Para verificação de detalhes, os valores dos graus de liberdade, da soma dos quadrados e dos quadrados médios originados na ANOVA, estão na seção Anexos (pg. 212).

#### 3.5.2 ACP

Estudos ecológicos em geral e os de ecologia aquática em particular são caracterizados pela obtenção simultânea de diferentes variáveis. Além disso, grande parte dos estudos objetiva comparar várias unidades amostrais distribuídas ao longo do espaço geográfico ou, ainda, comparar unidades amostrais distribuídas espaço-temporalmente (BICUDO e BICUDO, 2004). Estas comparações devem ser feitas utilizando-se técnicas multivariadas.

A análise dos componentes principais, ACP (ou Principal Components Analysis, PCA) foi usada para reduzir os dados em duas dimensões e, assim, fazer uma estimativa das similaridades dos dados (MOITA NETO e MOITA, 1998; OTTO, 1999). A ACP 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:

Portanto, a ACP 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 (CPs), cuja principal característica, além da ortogonalidade, é que são obtidas em ordem decrescente de máxima variância; ou seja, a componente principal 1 (CP1) detém mais informações que componente principal 2 (CP2), que por sua vez tem mais informação estatística que a componente principal 3 (CP3) e assim por diante. Normalmente, valores de autovalores > 1 são considerados de interesse para a interpretação dos dados estatísticos (DANIELSSON *et al.*, 1999; YÜDEL e DEMIR, 2004).

A escolha das componentes principais (CPs) a serem utilizadas na descrição dos dados é feita considerando-se a porcentagem de variância descrita pelas CPs e a variância residual. Geralmente a escolha do número de CPs deve permitir a descrição do sistema com um número mínimo de fatores os quais descrevem a variação máxima, sem introduzir informações desnecessárias. Mas isto não significa que o número de variáveis originais utilizadas para descrever o sistema será menor. Todas as variáveis originais serão utilizadas. A diferença é que serão escolhidas as combinações dessas variáveis que melhor descrevam o conjunto com o máximo de variação, sem introduzir ruído ou informações irrelevantes (HASWELL, 1992).

#### 3.5.3 AHA

A análise hierárquica de agrupamento, AHA (ou Hierarchical Cluster Analysis, HCA) é uma técnica 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. Quando se dispõe de uma matriz de dados resultante de diversas variáveis (elementos-traço) observados em diversos compartimentos (rios Negro, Solimões e Urucu) e há a necessidade de um processo classificatório que os coloque em grupos mais homogêneos, a técnica estatística multivariada de AHA deve ser usada (LANDIM *et al.*, 1983).

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 (1963), cujo cálculo é feito da seguinte forma:

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

em que  $x_{ij}$  e  $x_{kj}$  são os valores das variáveis j para amostras i e k, e n é o número de variáveis (MOITA NETO e MOITA, 1998; OTTO, 1999; GOLOBOČANIN et al., 2004; YÜDEL e DEMIR, 2004).

As informações referentes às técnicas estatísticas ACP e AHA foram obtidas utilizandose o programa StatSoft, Inc. (2004), STATISTICA, versão 7.

# CAPÍTULO 4

# 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

## 4.1 Variáveis físico-químicas

Para se realizar qualquer pesquisa que trate do estudo dos ambientes aquáticos é necessário analisar os parâmetros apresentados pelas variáveis que servirão como indicadores das condições qualitativas do ambiente estudado, pois estas traduzem as suas principais características físicas, químicas e biológicas. A qualidade da água em determinado ponto de um rio é produto da qualidade da água em um ponto anterior modificado por diversos fatores atuantes no trecho que separa os pontos. Estes fatores podem ser características físicas e geomorfológicas do leito do rio, misturas de águas com qualidades diferentes, presença de vegetação ciliar, regime climático e interferências antrópicas (SÉ, 1992; ARCOVA e CICCO, 1999; ANIDO, 2002).

### 4.1.1 Temperatura

Para Matheus *et al.* (1995), a temperatura é uma variável importante no meio aquático porque influencia, por exemplo, na produtividade primária, na respiração dos organismos e na decomposição de matéria orgânica. Enfim, a temperatura interfere diretamente na velocidade de reações químicas bem como em processos de reciclagem de nutrientes no meio hídrico.

Além disso, a temperatura das águas superficiais tem importante função na solubilidade dos sais e, sobretudo dos gases, e, portanto, na condutividade elétrica, na determinação do pH. É uma variável extremamente importante em estudos limnológicos na avaliação do padrão de circulação e estratificação, principalmente em lagos, influenciando de maneira fundamental a distribuição de outras variáveis limnológicas na coluna de água (WETZEL, 1993; GANF e HORNE, 1975) e afetando o metabolismo, o comportamento e a distribuição da biota aquática (PHINNEY e McINTIRE, 1965; NALEWAJKO e MURPHY, 2001; GILBERT e SCHRODER, 2004; NORBERG, 2004, PARK et al., 2004).

Vários fatores influenciam a distribuição de energia solar e do calor dissipado, estabelecendo o padrão de estratificação térmica nos ambientes aquáticos, dentre os quais pode-se destacar a ação do vento, as correntes ou outros movimentos da água, evaporação, morfometria da bacia\* e salinidade (WETZEL, 1981).

Os valores de temperatura no rio Urucu (Figura 16) aumentam da enchente para a seca em todos os pontos, mesmo comportamento observado nos rios Solimões (Figura 17) e Negro (Figura 18), nos períodos de vazante e seca, onde nos três rios observa-se aumento na temperatura. No rio Urucu o menor valor de temperatura (26,0 °C) foi registrado no período de enchente, e o maior (32,4 °C), no período de seca, ambos no ponto URC 2 (Tabela 11).

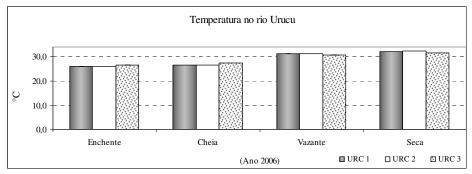


Figura 16 - Valores médios da Temperatura nas estações de coleta do rio Urucu

Tabela 11 - Estatística descritiva da temperatura (°C) no rio Urucu

Temperatura (°C)										
Estação	Período	N	Amp Mínimo	litude Máximo	Média ±ep	s	ev			
URC 1	Enchente	6	26,1	26,1	26,1±0,000	0,000	0,000			
	Cheia	6	26,4	26,4	26,4±0,000	0,000	0,000			
	Vazante	6	31,1	31,2	31,1±0,017	0,041	0,161			
	Seca	3	32,2	32,2	32,2±0,000	0,000	0,000			
Amplitude										
Estação	Período	N	Mínimo	Máximo	Média ±ep	s	cv			
URC 2	Enchente	6	26,0	26,0	26,0±0,000	0,000	0,000			
	Cheia	6	26,3	26,5	26,4±0,031	0,075	0,285			
	Vazante	5	31,2	31,2	31,2±0,000	0,000	0,000			
	Seca	6	32,4	32,4	32,4±0,000	0,000	0,000			
Amplitude										
Estação	Período	N	Mínimo	Máximo	Média ±ep	s	cv			
	Enchente	6	26,4	26,4	26,4±0,000	0,000	0,000			
URC 3	Cheia	6	26,1	30,1	27,3±0,674	1,651	6,041			
	Vazante	6	30,5	30,6	30,6±0,017	0,041	0,133			
	Seca	5	31,4	31,5	31,5±0,021	0,052	0,184			

N = número de amostras; s = desvio; cv = coeficiente de variação; ep = erro padrão.

A diferença de temperatura em rios de uma bacia hidrográfica está relacionada com o desmatamento de suas margens, profundidade e largura do seu leito, pois isso influenciará na quantidade de radiação solar recebida e a facilidade de propagação do calor (AZEVEDO, 1999).

No rio Solimões (Figura 17) e no rio Negro (Figura 18) a temperatura segue a mesma tendência, diminuindo da enchente para a cheia (ao contrário do registrado no rio Urucu), e aumentando da cheia para a seca.

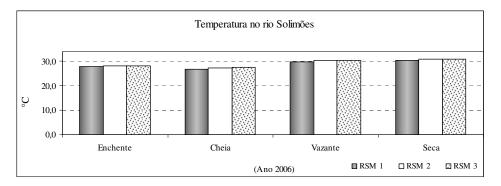


Figura 17 - Valores médios da temperatura nas estações de coleta do rio Solimões

No Solimões há diminuição da temperatura do período da enchente para o período da cheia em todos os pontos (Figura 17), sendo que a menor temperatura do ciclo hidrológico (26,8 °C) ocorreu durante a cheia na estação RSM 1 (Tabela 12) e a maior temperatura (30,9 °C) foi observada na seca.

Tabela 12 - Estatística descritiva da temperatura (°C) no rio Solimões

			Temp	oeratura (°C	C)				
Estação	Período	N	Amp Mínimo	litude Máximo	Média ±ep	s	cv		
	Enchente	6	27,9	28,1	27,9±0,033	0,082	0,292		
11	Cheia	6	26,8	26,8	26,8±0,000	0,000	0,000		
RSM 1	Vazante	6	28,9	29,8	29,7±0,150	0,367	1,239		
	Seca	6	30,4	30,5	30,5±0,017	0,041	0,134		
Amplitude Estação Período N Mínimo Máximo Média ±ep s cv									
	Enchente	6	28,0	28,1	28,1±0,017	0,041	0,145		
12	Cheia	6	27,3	27,5	27,4±0,037	0,089	0,326		
RSM 2	Vazante	6	30,3	30,3	30,3±0,000	0,000	0,000		
	Seca	6	30,9	30,9	30,9±0,000	0,000	0,000		
			Ampl	litude					
Estação	Período	N	Mínimo	Máximo	Média ±ep	s	cv		
	Enchente	6	28,0	28,1	28,1±0,017	0,041	0,145		
И 3	Cheia	6	27,6	27,7	27,6±0,021	0,052	0,187		
RSM 3	Vazante	6	30,3	30,4	30,4±0,022	0,055	0,180		
	Seca	6	30,8	30,9	30,8±0,017	0,041	0,132		

N = número de amostras; s = desvio; cv = coeficiente de variação; ep = erro padrão.

Os valores determinados no rio Solimões são próximos dos encontrados no rio Amazonas por Sioli (1984). Este autor afirmou que as águas deste rio têm flutuações mínimas de temperatura, com valores surpreendentemente constantes de  $29 \pm 1^{\circ}$  C durante todo o ano, fazendo com que estas estejam entre as águas mais termicamente estáveis da Terra.

Assim como ocorreu no rio Solimões, no rio Negro também há diminuição dos valores de temperatura da enchente para a cheia em todos os pontos (Figura 18). A menor temperatura (28,0°C) foi registrada nos pontos RNG 1 e RNG 3, na cheia, e a maior temperatura (31,8°C) para o rio Negro foi registrada no ponto RNG 1, no período de seca, como ocorreu nos demais rios (Tabela 13). No rio Negro a temperatura da água no curso inferior geralmente está acima de 28 °C, mas somente ocasionalmente excede 31 °C (GESSNER, 1962; SCHMIDT, 1976; FONSECA, *et al.*, 1982; WISSMAR *et al.*, 1981).

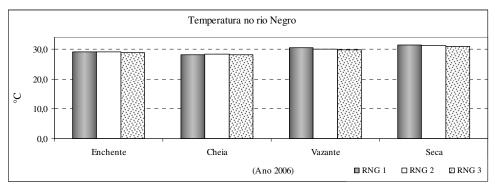


Figura 18 - Valores médios da Temperatura nas estações de coleta do rio Negro

Tabela 13 - Estatística descritiva da temperatura (°C) no rio Negro

	Temperatura (°C)									
			Temp	peratura ( e						
Estação	Período	N	Amp Mínimo	litude Máximo	Média ±ep	s	cv			
	Enchente	6	28,9	29,2	29,1±0,056	0,138	0,474			
-	Cheia	6	28,0	28,2	28,1±0,026	0,063	0,225			
RNG 1	Vazante	6	30,1	31,0	30,4±0,145	0,356	1,172			
	Seca	6	31,3	31,8	31,5±0,085	0,207	0,659			
Amplitude										
Estação	Período	N	Mínimo	Máximo	Média ±ep	s	cv			
	Enchente	6	28,8	29,1	29,0±0,042	0,103	0,357			
RNG 2	Cheia	6	28,3	28,4	28,4±0,017	0,041	0,144			
R	Vazante	6	30,0	30,0	30,0±0,000	0,000	0,000			
	Seca	6	31,2	31,5	31,3±0,063	0,155	0,495			
			Amn	litude						
Estação	Período	N	Mínimo	Máximo	Média ±ep	s	cv			
	Enchente	6	28,8	28,8	28,8±0,000	0,000	0,000			
<b>63</b>	Cheia	6	27,9	28,3	28,2±0,067	0,164	0,584			
RNG 3	Vazante	6	29,8	29,9	29,8±0,021	0,052	0,173			
	Seca	6	30,9	30,9	30,9±0,000	0,000	0,000			

N = número de amostras; s = desvio; cv = coeficiente de variação; ep = erro padrão.

A temperatura da água influencia na concentração de elementos como oxigênio dissolvido e matéria orgânica (PORTO *et al.*, 1991). Segundo ARCOVA *et al.* (1993) a radiação solar, é a principal variável que controla a temperatura da água de pequenos rios, como por exemplo, no caso deste estudo, o rio Urucu. Segundo Branco (1986), a capacidade de penetração de radiação solar em ambiente aquático depende da quantidade de material suspenso na água. Talvez em virtude disto, comparando os três rios analisados, o Solimões,

com maior quantidade de material em suspensão, e, portanto com menor penetração de luz, foi o que apresentou menor valor máximo (30,9°C).

Sabara (1999), estudando córregos no médio Rio Doce - MG, encontrou valores de temperatura da água variando de 17,1 a 26,6 °C em plantios florestais e de 14,2 a 25,8 °C em pastagens e agricultura. Ele concluiu que a temperatura da água foi afetada pelo uso do solo, com tendência a apresentar menores valores nas áreas florestais, provavelmente pela condição de cobertura dos córregos, enfatizando o papel significativo da vegetação ciliar. No entanto, a menor temperatura do Solimões é, certamente, em conseqüência da menor penetração de luz, do imenso volume de água, da grande largura e profundidade da calha e da forte velocidade da corrente. Por isso, a cobertura vegetal nas margens do Solimões não exerce influência sobre a temperatura da água na calha central do rio.

### **4.1.2** Condutividade Elétrica (CE)

A condutividade elétrica de uma solução é a capacidade desta em conduzir uma corrente elétrica através da concentração dos íons presentes, e está diretamente relacionada com a variação de temperatura. É utilizada para avaliar a quantidade total de material ionizado em solução na água (BRINKMANN e SANTOS, 1971). Tem grande importância limnológica porque fornece informações tanto sobre o metabolismo do ecossistema como sobre alterações na sua bacia de drenagem, ajudando na detecção das fontes poluidoras. Além disso, pode-se inferir sobre diferenças geoquímicas nos afluentes de rios ou lagos marginais (ESTEVES, 1988).

A condutividade fornece ainda uma boa indicação sobre modificações na composição de uma água, especialmente na sua concentração mineral, mas não fornece nenhuma indicação das quantidades relativas dos vários componentes. À medida que mais sólidos dissolvidos são adicionados, a condutividade da água aumenta. Altos valores podem indicar características corrosivas da água (CETESB, 2006).

No rio Urucu, a CE, assim como a temperatura, foi constante em todos os pontos, aumentando gradativamente da enchente para a seca (Figura 19). Os valores deste parâmetro têm variação semelhante à registrada no rio Negro durante a enchente e a cheia, especialmente nos pontos RNG 1 e RNG 3 (Figura 21). O maior valor (49,9 μS/cm) foi observado na seca, no ponto URC 1, enquanto que o menor valor de CE (7,2 μS/cm) foi determinado no período da enchente no mesmo ponto (Tabela 14). Como o rio Urucu é um rio de pequeno porte é possível que chuvas localizadas no período de águas baixas (vazante e seca) exerçam forte

influência aumentando os valores da condutividade elétrica de suas águas através do escoamento superficial em sua bacia de drenagem.

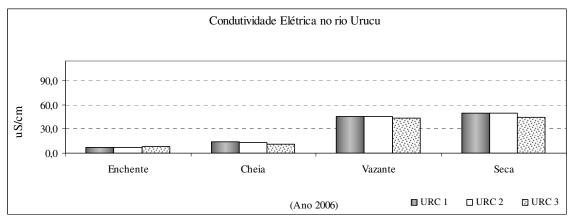


Figura 19 - Valores médios da Condutividade nas estações de coleta do rio Urucu

Tabela 14 - Estatística descritiva da condutividade elétrica (μS/cm) no rio Urucu

			Condutivida	ade elétrica	(µS/cm)				
Estação	Período	N	Amp Mínimo	litude Máximo	Média ±ep	s	cv		
	Enchente	6	7,2	7,2	7,2±0,000	0,000	0,000		
C1	Cheia	6	14,2	14,3	14,3±0,017	0,041	0,286		
URC 1	Vazante	6	45,5	45,5	45,5±0,000	0,000	0,000		
	Seca	3	49,9	49,9	49,9±0,000	0,000	0,000		
Amplitude Estação Período N Mínimo Máximo Média ±ep s cv									
	Enchente	6	7,3	7,4	7,3±0,021	0,052	0,704		
C 2	Cheia	6	13,2	13,2	13,2±0,000	0,000	0,000		
URC 2	Vazante	5	45,0	45,0	45,0±0,000	0,000	0,000		
	Seca	6	49,1	49,1	49,1±0,000	0,000	0,000		
			Ampl	litude					
Estação	Período	N	Mínimo	Máximo	Média ±ep	S	cv		
	Enchente	6	7,8	7,8	7,8±0,000	0,000	0,000		
URC 3	Cheia	6	7,9	12,4	10,7±0,848	2,076	19,496		
UR	Vazante	6	42,1	43,5	43,2±0,228	0,557	1,291		
	Seca	5	44,7	44,8	44,8±0,020	0,045	0,091		

N = número de amostras; s = desvio; cv = coeficiente de variação; ep = erro padrão.

Estudos realizados por Pinto *et al.* (2003), ao longo da calha principal do rio Urucu, revelaram que a condutividade oscilava entre 5,95 e 10,97 μS/cm no período de estiagem e entre 7,89 e 27,41 μS/cm no período chuvoso. Os valores encontrados nesta dissertação para o rio Urucu mostram uma tendência diferente, com menores valores no período chuvoso (máximo de 14,3 μS/cm na cheia) e maiores valores (máximo de 49,9 μS/cm) registrados no período de estiagem (vazante e seca), chegando a quase o quádruplo dos valores máximos encontrados durante a estiagem por Pinto *et al.* (2003).

No rio Solimões foram registrados os maiores valores de condutividade elétrica. Ocorreram nos períodos de enchente e vazante no ponto RSM1 (Figura 20). Na cheia, na vazante e na seca as menores condutividades foram registradas no ponto RSM 3 (Figura 20).

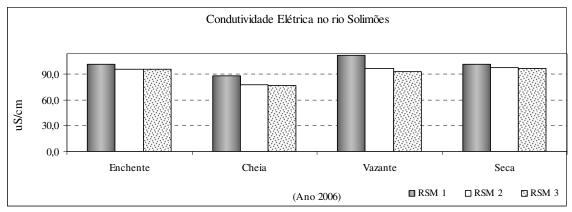


Figura 20 - Valores médios da Condutividade nas estações de coleta do rio Solimões

A menor CE (76,8  $\mu$ S/cm) foi medida na cheia, no ponto RSM 3, enquanto que a maior CE (112,4  $\mu$ S/cm), foi observada na vazante, no RSM 1 (Tabela 15).

Tabela 15 - Estatística descritiva da condutividade elétrica (μS/cm) no rio Solimões

	Condutividade elétrica (μS/cm)										
Estação	Período	N	Amp Mínimo	litude Máximo	Média ±ep	s	cv				
	Enchente	6	101,9	102,3	102,1±0,052	0,127	0,124				
11	Cheia	6	88,8	88,8	88,8±0,000	0,000	0,000				
RSM 1	Vazante	6	111,8	112,4	112,0±0,092	0,226	0,202				
	Seca	6	101,4	101,6	101,5±0,031	0,075	0,074				
Amplitude											
Estação	Período	N	Mínimo	Máximo	Média ±ep	s	cv				
	Enchente	6	96,0	96,1	96,1±0,021	0,052	0,054				
RSM 2	Cheia	6	77,6	77,8	77,7±0,031	0,075	0,097				
RSI	Vazante	6	96,7	96,9	96,8±0,031	0,075	0,078				
	Seca	6	97,9	98,1	98,0±0,033	0,082	0,083				
			Amn	litude							
Estação	Período	N	Mínimo	Máximo	Média ±ep	s	cv				
	Enchente	6	96,3	96,4	96,4±0,017	0,041	0,042				
И 3	Cheia	6	76,8	76,8	76,8±0,000	0,000	0,000				
RSM 3	Vazante	6	93,3	93,5	93,4±0,040	0,098	0,105				
	Seca	6	97,1	97,1	97,1±0,000	0,000	0,000				

N = número de amostras; s = desvio; cv = coeficiente de variação; ep = erro padrão.

Santos e Ribeiro (1988) encontraram valores de CE entre 54,30  $\mu$ S/cm e 132,30  $\mu$ S/cm, em vários pontos no rio Solimões, a mesma faixa de valores encontrados nesse trabalho. Guedes (2003) analisando oito pontos na microbacia do Igarapé do Quarenta, que é uma área impactada, encontrou valores acima de 200  $\mu$ S/cm.

No rio Negro observa-se que nos períodos de enchente e cheia ocorreram os maiores valores de CE (Figura 21). O menor valor foi de 8,6 μS/cm, registrado na seca, e o maior de 13,6 μS/cm na enchente, ambos no ponto RNG 2 (Tabela 16). É possível que esse aumento no valor da condutividade tenha relação com o período de maior precipitação, nesse caso, certamente como resultado de escoamento superficial.

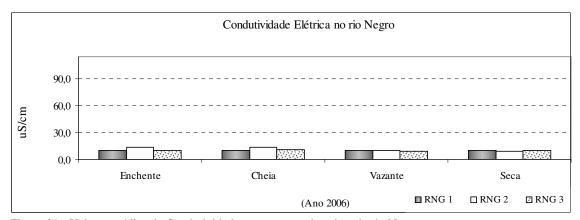


Figura 21 - Valores médios da Condutividade nas estações de coleta do rio Negro

Tabela 16 - Estatística descritiva da condutividade elétrica (µS/cm) no rio Negro

	Condutividade elétrica (µS/cm)										
Estação	Período	N	Amp Mínimo	litude Máximo	Média ±ep	s	cv				
	Enchente	6	9,9	9,9	9,9±0,000	0,000	0,000				
75	Cheia	6	10,3	10,3	10,3±0,000	0,000	0,000				
RNG 1	Vazante	6	9,9	10,0	9,9±0,021	0,052	0,520				
	Seca	6	9,5	10,1	9,8±0,109	0,266	2,703				
Amplitude Estação Período N Mínimo Máximo Média ±ep s cv											
	Enchente	6	13,1	13,6	13,4±0,071	0,175	1,310				
7	Cheia	6	13,1	13,3	13,2±0,026	0,063	0,479				
RNG 2	Vazante	6	9,5	9,6	9,6±0,022	0,055	0,574				
	Seca	6	8,6	9,2	8,7±0,100	0,245	2,816				
			Amp	litude							
Estação	Período	N	Mínimo	Máximo	Média ±ep	S	cv				
	Enchente	6	9,9	9,9	9,9±0,000	0,000	0,000				
<b>G</b> 3	Cheia	6	11,0	11,1	11,1±0,017	0,041	0,368				
RNG 3	Vazante	6	9,1	9,2	9,2±0,021	0,052	0,563				
	Seca	6	9,5	9,6	9,5±0,017	0,041	0,429				

N = número de amostras; s = desvio; cv = coeficiente de variação; ep = erro padrão.

Nos três pontos do rio Negro os maiores valores de condutividade elétrica nos períodos de enchente (13,6  $\mu$ S/cm) e cheia (13,3  $\mu$ S/cm) estiveram um pouco acima dos valores encontrados por Furch (1981 e 1982).

# 4.1.3 pH

O pH é uma das variáveis ambientais mais importantes e também uma das mais difíceis de se interpretar. Esta dificuldade na interpretação dos valores de pH se deve aos fatores que podem influenciá-los. Na maioria das águas naturais o pH da água é influenciado pela concentração de íons  $H^+$  originados da dissociação do ácido carbônico ( $H_2CO_3 \rightleftharpoons 2H^+ + CO_3^2$ ), que gera valores baixos de pH e das reações de íons carbonato e bicarbonato com a molécula de água ( $CO_3^2 + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + OH^-$ ;  $HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 + OH^-$ ), que elevam os valores de pH para a faixa alcalina (ESTEVES, 1988). Esse ácido carbônico, nos corpos d'água, segundo Branco (1986), é resultante da introdução de gás carbônico pelas águas de chuva, ar atmosférico, matéria orgânica do solo e, principalmente, matéria orgânica que é consumida e oxidada nas águas.

O pH fornece indícios sobre a qualidade hídrica, o tipo de solo por onde a água percorreu e indica a acidez ou a alcalinidade da solução (MATHEUS *et al.*, 1995). Nas águas naturais as concentrações de substâncias dissolvidas ionizadas, bem como as razões de uma substância para outra, determinam o pH observado e a eficiência de tamponamento de um corpo de água (WETZEL e LIKENS, 1991), sendo que a alcalinidade é uma medida usada para estimar a capacidade desse corpo de água neutralizar ácidos produzidos ou incorporados ao sistema (STUM e MORGAN, 1970).

O valor de pH é um dos principais parâmetros para se observar a mobilidade de substâncias no ambiente. A variação de pH de 5,0 a 9,5, em ambiente natural, causa a movimentação da interação entre metais e ligantes orgânicos. Como condições gerais, os íons livres, são encontrados principalmente em valor de pH baixo. Já os carbonatos seguidos dos óxidos e hidróxidos e sólidos silicatados precipitam em pH elevado (MOREL *et al.*, 1973 *apud* DE OLIVEIRA 2002).

Os valores de pH no rio Urucu acompanharam a tendência da temperatura e da condutividade elétrica, aumentando da enchente para a seca em todos os pontos (Figura 22). Este parâmetro, assim como ocorreu com a CE, também parece acompanhar a tendência do rio Negro durante a enchente e a cheia (Figura 24). Os valores mínimo e máximo de pH

variaram do ácido (4,87 no ponto URC 3, durante a enchente), ao neutro (7,05 no URC 2, no período da seca) (Tabela 17), mostrando certa diferença com relação aos valores encontrados por PINTO *et al.* (2003), que ao fazerem estudos ao longo da calha principal do rio Urucu, concluíram que suas águas são ácidas, com pH variando de 5,26 a 6,11 no período chuvoso e de 6,1 a 6,8 no período de estiagem.

No curso inferior do rio Urucu a atividade fotossintética pelo fitoplâncton é importante em consequência das condições lênticas impostas pelo represamento do rio Solimões na época de águas altas. Por isso, a depender da hora do dia, pode haver retirada de CO<sub>2</sub> e HCO<sub>3</sub> da água, modificando o sistema tampão do carbonato, e consequentemente aumentando o pH da água.

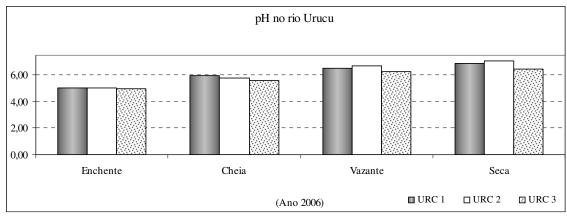


Figura 22 - Valores médios do pH nas estações de coleta do rio Urucu

Tabela 17 - Estatística descritiva do pH no rio Urucu

				pН					
Estação	Período	N	Amp Mínimo	litude Máximo	Média ±ep	s	cv		
	Enchente	6	4,96	5,10	5,02±0,022	0,053	1,064		
-	Cheia	6	5,84	6,09	5,94±0,039	0,096	1,616		
URC 1	Vazante	6	6,50	6,56	6,51±0,010	0,024	0,441		
	Seca	3	6,83	6,94	6,89±0,032	0,055	0,800		
Amplitude Estação Período N Mínimo Máximo Média ±ep s cv									
	Enchente	6	4,99	5,15	5,06±0,024	0,060	1,176		
7	Cheia	6	5,63	5,91	5,79±0,042	0,105	1,806		
URC 2	Vazante	5	6,65	6,71	6,69±0,011	0,025	0,372		
	Seca	6	7,01	7,05	7,04±0,006	0,014	0,192		
			Amp	litude					
Estação	Período	N	Mínimo	Máximo	Média ±ep	s	cv		
	Enchente	6	4,87	5,06	4,98±0,029	0,072	1,442		
URC 3	Cheia	6	5,45	5,88	5,60±0,062	0,152	2,719		
UR	Vazante	6	6,21	6,34	6,28±0,019	0,045	0,722		
	Seca	5	6,27	6,53	6,43±0,048	0,107	1,613		

N = número de amostras; s = desvio; cv = coeficiente de variação; ep = erro padrão.

No rio Solimões observa-se que a tendência do pH é aumentar durante os períodos intermediários de enchente e vazante e diminuir nos outros períodos (Figura 23). O valor mínimo de 6,75 foi observado no ponto RSM 2, na seca, enquanto que o valor máximo de 7,29 foi observado no ponto RSM 1, durante a vazante (Tabela 18).

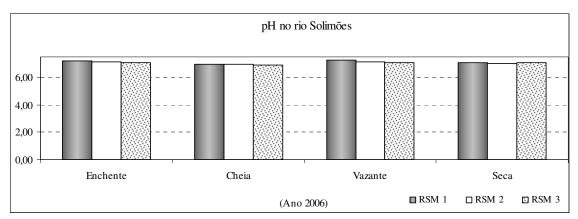


Figura 23 - Valores médios do pH nas estações de coleta do rio Solimões

Tabela 18 - Estatística descritiva do pH no rio Solimões

				pН						
Estação	Período	N	Amp Mínimo	litude Máximo	Média ±ep	s	cv			
	Enchente	6	7,14	7,25	7,21±0,019	0,046	0,641			
=	Cheia	6	6,89	7,04	6,95±0,021	0,051	0,728			
RSM 1	Vazante	6	7,16	7,29	7,25±0,020	0,048	0,661			
	Seca	6	6,96	7,19	7,09±0,035	0,085	1,198			
Amplitude										
Estação	Período	N	Mínimo	Máximo	Média ±ep	s	cv			
	Enchente	6	7,05	7,21	7,14±0,027	0,066	0,927			
12	Cheia	6	6,95	6,96	6,96±0,002	0,005	0,079			
RSM 2	Vazante	6	7,10	7,17	7,15±0,011	0,028	0,393			
	Seca	6	6,75	7,21	7,04±0,072	0,177	2,510			
			Amn	litude						
Estação	Período	N	Mínimo	Máximo	Média ±ep	s	cv			
	Enchente	6	6,94	7,24	7,10±0,041	0,100	1,398			
13	Cheia	6	6,87	6,93	6,92±0,010	0,023	0,338			
RSM 3	Vazante	6	7,02	7,09	7,06±0,011	0,027	0,376			
	Seca	6	6,89	7,16	7,06±0,041	0,099	1,408			

N = número de amostras; s = desvio; cv = coeficiente de variação; ep = erro padrão.

Existe um padrão de comportamento nas concentrações de sais presentes em águas o que determina maiores ou menores teores de íons nas águas. Normalmente, as águas naturais são levemente alcalinas devido à presença de bicarbonatos e carbonatos de metais alcalinos e alcalino-terrosos (SPERLING, 1996). Para comparação, de acordo com estudos anteriores, o pH no rio Solimões/Amazonas alcança valores entre 6,5-7,3 (SIOLI, 1957, 1964 e 1975; FURCH, 1984).

O pH no rio Negro mostra comportamento oposto ao pH do rio Solimões, com tendência a aumentar nos períodos de cheia e seca e diminuir nos demais períodos, com exceção do ponto RNG 2 que se mostrou inalterado nos períodos de vazante e seca (Figura 24). Para o rio Negro, os valores de pH variaram de 4,35 no ponto RNG 2 durante a enchente, até 5,80 no RNG.1, no período da seca (Tabela 19).

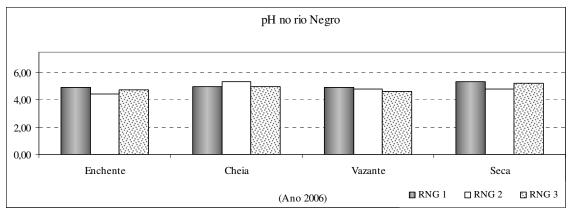


Figura 24 - Valores médios do pH nas estações de coleta do rio Negro

Tabela 19 - Estatística descritiva do pH no rio Negro

				pН			
Estação	Período	N	Ampl Mínimo	litude Máximo	Média ±ep	s	cv
	Enchente	6	4,64	5,15	4,91±0,096	0,235	4,780
- 5	Cheia	6	4,89	5,06	4,98±0,025	0,061	1,227
RNG 1	Vazante	6	4,83	5,01	4,92±0,027	0,066	1,336
	Seca	6	5,18	5,80	5,33±0,096	0,235	4,408
Amplitude Estação Período N Mínimo Máximo Média ±ep s						cv	
	Enchente	6	4,35	4,51	4,46±0,028	0,067	1,511
RNG 2	Cheia	6	5,20	5,43	5,35±0,036	0,088	1,635
Z	Vazante	6	4,73	4,85	4,80±0,018	0,043	0,898
	Seca	6	4,69	4,90	4,81±0,031	0,076	1,575
				litude			
Estação	Período	N	Mínimo	Máximo	Média ±ep	s	cv
	Enchente	6	4,69	4,88	4,74±0,030	0,073	1,530
RNG 3	Cheia	6	4,86	5,05	4,96±0,027	0,066	1,325
Ž	Vazante	6	4,53	4,70	4,63±0,029	0,070	1,518
	Seca	6	5,18	5,27	5,21±0,015	0,037	0,708

N= número de amostras; s= desvio; cv= coeficiente de variação; ep= erro padrão.

Segundo Furch *et al.*, (1982) os valores médios de pH do rio Negro estão entre 4,8 e 5,1. Os valores podem aumentar próximo a confluência com tributários de água branca, como o rio Branco, mas, em geral medidas feitas no canal do rio geralmente estão abaixo de 4,8 (SIOLI, 1956; GESSNER, 1958; SIOLI e KLINGE, 1962; SCHMIDT, 1976; LEENHEER e SANTOS, 1980; WISSMAR *et al.*, 1981).

### 4.1.4 Oxigênio Dissolvido (OD)

O agente oxidante mais importante em águas naturais é, sem dúvida, o oxigênio molecular dissolvido,  $O_2$ . Sob reação, cada um de seus átomos de oxigênio é reduzido do estado de oxidação zero ao estado de oxidação -2, quando forma  $H_2O$  ou  $OH^-$ . A semi-reação que ocorre em solução ácida é

$$O_2 + 4H^+ + 4\acute{e} \rightarrow 2H_2O$$
  $E^{\circ}(V) = +1,23$ 

enquanto que a semi-reação que ocorre em solução aquosa alcalina é

$$O_2 + 2H_2O + 4\acute{e} \rightarrow 4OH^ E^{\circ}(V) = +0.40$$

A concentração de oxigênio dissolvido em água é baixa, e, por conseguinte, precária do ponto de vista ecológico. Como a solubilidade dos gases aumenta quando a temperatura diminui, a quantidade de O<sub>2</sub> que se dissolve a 0 °C (14,7 ppm) é maior que a quantidade dissolvida a 35 °C (7,0 ppm) (BAIRD, 2002).

A quantidade de oxigênio dissolvido na água pode variar muito e a concentração desse gás está diretamente relacionada com a temperatura, turbulência da água, vazão do rio, processos de fotossíntese, respiração e decomposição que, por sua vez estão diretamente associados com a intensidade luminosa e temperatura (PALMA-SILVA, 1999; ESTEVES, 1998). O teor de oxigênio dissolvido pode ser reduzido na presença de sólidos em suspensão e de substâncias orgânicas biodegradáveis, como esgoto doméstico, vinhoto e certos resíduos industriais (MATHEUS *et al.*, 1995).

A determinação de oxigênio dissolvido em corpos aquáticos é uma das análises mais importantes na determinação de índices de qualidade de águas, tendo em vista que este parâmetro está diretamente relacionado à manutenção da biota aquática (STUMM e MORGAN, 1996). Ao contrário do ar, a água tem menos oxigênio, porque o gás não é muito solúvel nesse meio.

No rio Urucu o OD aumentou da enchente para a seca (assim como a temperatura, a CE e o pH), com exceção do ponto URC 3, onde a tendência do OD foi diminuir discretamente da enchente para cheia e da vazante para a seca (Figura 25). A menor concentração (2,38 mg/L), foi observada no ponto URC 3 durante a cheia, enquanto que a maior, de 7,85 mg/L, foi registrada no ponto URC 2, no período da seca (Tabela 20). Em geral as maiores quantidades de oxigênio no Urucu foram registradas nos períodos de vazante e seca, provavelmente em decorrência da maior atividade fotossintética como produto das condições hidráulicas do rio nesse período. Nessa época do ciclo hidrológico e nesse trecho do Urucu a velocidade da corrente apresenta-se drasticamente reduzida em função da menor vazão e, principalmente, da grande área livre do lago de ria Urucu imediatamente à jusante desses pontos de amostragem e que funciona como área de diminuição do fluxo e de espalhamento da vazão do rio. Essas condições e a presença de luz favorecem a atividade fitoplanctônica no local e, consequentemente, a produção de oxigênio dissolvido.

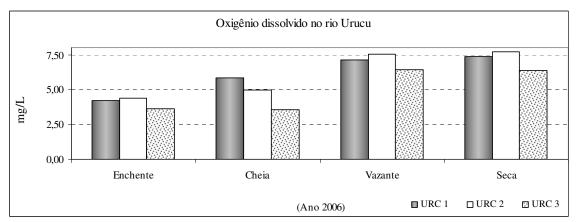


Figura 25 - Valores médios do OD nas estações de coleta do rio Urucu

Tabela 20 - Estatística descritiva do OD no rio Urucu

	Oxigênio Dissolvido (mg/L)										
Estação	Período	N	Amp Mínimo	litude Máximo	Média ±ep	s	cv				
	Enchente	6	4,17	4,32	4,23±0,025	0,061	1,440				
C 1	Cheia	6	5,72	5,90	5,83±0,024	0,059	1,016				
URC 1	Vazante	6	7,00	7,45	7,11±0,071	0,174	2,741				
	Seca	3	6,65	7,76	7,34±0,346	0,600	8,178				
Amplitude Estação Período N Mínimo Máximo Média ±ep s cv											
	Enchente	6	4,35	4,38	4,37±0,006	0,014	0,316				
<b>7</b>	Cheia	6	4,89	5,14	4,99±0,040	0,097	1,944				
URC 2	Vazante	5	7,45	7,65	7,52±0,037	0,082	1,088				
	Seca	3	7,59	7,85	7,70±0,077	0,133	1,729				
			Amn	litude							
Estação	Período	N	Mínimo	Máximo	Média ±ep	s	cv				
	Enchente	6	3,36	3,87	3,62±0,067	0,164	4,525				
<b>3</b>	Cheia	6	2,38	5,73	3,58±0,665	1,630	45,567				
URC 3	Vazante	6	6,42	6,46	6,45±0,007	0,016	0,255				
	Seca	3	6,16	6,45	6,34±0,092	0,160	2,514				

N = número de amostras; s = desvio; cv = coeficiente de variação; ep = erro padrão.

Para o rio Solimões, o OD seguiu a tendência do pH, com maiores valores registrados nos períodos intermediários do ciclo hidrológico enchente e vazante (Figura 26), seguindo parcialmente a tendência da CE, onde somente no último ponto a CE alcançou maiores valores na enchente e na seca. O teor mínimo de OD (4,31 mg/L), observado no período da cheia, e o teor máximo (6,69 mg/L), no período da enchente, foram detectados no ponto RSM 3 (Tabela 21).

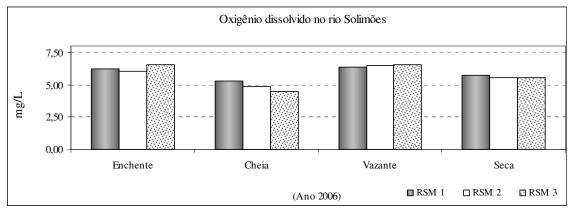


Figura 26 - Valores médios do OD nas estações de coleta do rio Solimões

Tabela 21 - Estatística descritiva do OD no rio Solimões

	Oxigênio dissolvido (mg/L)										
Estação	Período	N	Amp Mínimo	litude Máximo	Média ±ep	s	cv				
	Enchente	6	6,07	6,49	6,24±0,058	0,143	2,285				
11	Cheia	6	5,11	5,65	5,29±0,080	0,195	3,691				
RSM 1	Vazante	6	6,29	6,38	6,34±0,012	0,030	0,475				
	Seca	3	5,50	6,04	5,75±0,158	0,273	4,751				
Amplitude											
Estação	Período	N	Mínimo	Máximo	Média ±ep	s	cv				
	Enchente	6	6,02	6,04	6,03±0,003	0,008	0,125				
12	Cheia	6	4,60	5,25	4,86±0,089	0,218	4,746				
RSM 2	Vazante	6	6,42	6,65	6,51±0,031	0,075	1,155				
	Seca	3	5,39	5,61	5,53±0,069	0,119	2,159				
			Amn	litude							
Estação	Período	N	Mínimo	Máximo	Média ±ep	s	cv				
	Enchente	6	6,43	6,69	6,55±0,039	0,096	1,467				
13	Cheia	6	4,31	4,60	4,49±0,056	0,137	2,722				
RSM 3	Vazante	6	6,53	6,57	6,55±0,007	0,016	0,249				
	Seca	3	5,45	5,64	5,55±0,055	0,095	1,719				

N = número de amostras; s = desvio; cv = coeficiente de variação; ep = erro padrão.

Estudos anteriores revelaram que devido as correntes e turbulências, a água no rio Amazonas tem normalmente elevada quantidade de oxigênio, onde a concentração na superfície da água varia de 4,0 a 5,5 mg/L, correspondendo de 53-73% de saturação (FURCH e JUNK, 1997). No rio Solimões Darwich (1995), encontrou menores valores na cheia e maiores na seca com concentrações médias de 2,9 mg/L e de 6,5 mg/L, cujos teores correspondiam a 34% e a 85% de saturação.

A concentração de OD no rio Negro parece seguir a tendência da CE, com maiores valores sendo registrados nos períodos de enchente e de cheia (Figura 27). Fisher (1978) e Saroba (2001) observaram altas concentrações de oxigênio na cheia, as quais associaram à maior movimentação da massa de água devido ao influxo fluvial e a presença de gradientes térmicos discretos.

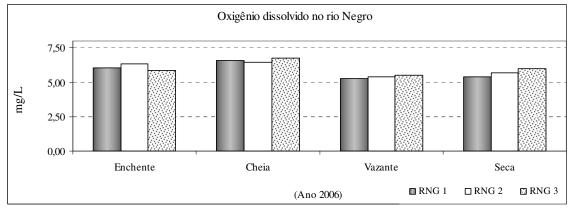


Figura 27 - Valores médios do OD nas estações de coleta do rio Negro

A menor concentração de OD no rio Negro foi de 5,16 mg/L, observada durante a vazante na maior profundidade amostrada no ponto RNG 1, e a maior concentração foi de 6,92 mg/L, registrada na cheia, no ponto RNG 3 (Tabela 22). No entanto, nesse rio, Darwich *et al.*, (2005), encontraram as menores concentrações de oxigênio dissolvido (em torno de 50% de saturação) no período de cheia e as maiores (até 120% de saturação) na enchente. Esses autores ressaltaram, entre outras, as condições lóticas do rio, a presença de ondas e a ausência de acidentes geográficos que pudessem ser responsáveis e concluíram que a supersaturação de O<sub>2</sub> como a verificada, somente poderia ser atribuída à produção de O<sub>2</sub> por fotossíntese. De fato, na enchente há menor velocidade da corrente e vazão, bem como uma zona eufótica em torno de três metros, condições propícias à produção fitoplanctônica.

Tabela 22 - Estatística descritiva do OD no rio Negro

			Oxigênio	dissolvido (	mg/L)				
Estação	Período	N	Amp Mínimo	litude Máximo	Média ±ep	s	cv		
	Enchente	6	5,70	6,41	6,04±0,118	0,288	4,774		
-	Cheia	6	6,50	6,63	6,56±0,020	0,048	0,740		
RNG 1	Vazante	6	5,16	5,55	5,29±0,061	0,150	2,830		
	Seca	3	5,34	5,47	5,40±0,038	0,065	1,204		
Amplitude Estação Período N Mínimo Máximo Média ±ep s cv									
	Enchente	6	6,15	6,51	6,36±0,054	0,133	2,092		
7	Cheia	6	6,35	6,56	6,46±0,033	0,080	1,240		
RNG 2	Vazante	6	5,29	5,68	5,40±0,061	0,149	2,749		
	Seca	3	5,44	5,95	5,67±0,149	0,258	4,543		
				litude					
Estação	Período	N	Mínimo	Máximo	Média ±ep	s	cv		
	Enchente	6	5,63	6,00	5,86±0,058	0,141	2,412		
63	Cheia	6	6,60	6,92	6,77±0,057	0,139	2,058		
RNG 3	Vazante	6	5,37	5,72	5,49±0,052	0,127	2,307		
	Seca	3	5,81	6,24	5,96±0,139	0,240	4,026		

N= número de amostras; s= desvio; cv= coeficiente de variação; ep= erro padrão.

De forma geral, apesar de não ter apresentado a maior concentração de OD (que foi registrada no rio Urucu), de acordo com os resultados aqui expostos, o rio Negro pode ser considerado como o mais oxigenado entre os três rios amostrados, pois durante todo o ciclo hidrológico foram encontradas concentrações relativamente altas de OD na coluna d'água.

Segundo Berner (1981), um ambiente pode ser considerado como anóxico quando as concentrações de OD são inferiores a 0,016 mg/L. Dessa maneira de acordo com os valores máximos e mínimos de OD encontrados nos três rios estudados, suas águas apresentaram-se sempre bem oxigenadas. Tem-se determinado o metabolismo de certas comunidades de rios, lagos etc., através de medidas de variações diárias do teor de oxigênio na água. Rios não poluídos, de acordo com Golterman (1975), normalmente estão saturados ou ligeiramente supersaturados de oxigênio e podem apresentar grandes variações sazonais. No entanto, segundo Darwich *et al.* (2005), na Amazônia, grandes rios como o Negro, Solimões e o Amazonas, em excelente estado de conservação, podem apresentar baixas concentrações de oxigênio dissolvido no período de águas altas (cheia). Nesse período, Darwich (1995), mediu

no Solimões/Amazonas concentrações de 1,3 mg/L, em torno de 15% de saturação na coluna de água e média anual pouco abaixo de 60% de saturação.

#### 4.2 ANOVA

4.2.1 Variação sazonal e espacial da concentração dos elementos majoritários nos rios Urucu (estações URC 1, 2 e 3), Solimões (estações RSM 1, 2 e 3) e Negro (estações RNG 1, 2 e 3), entre os períodos enchente, cheia, vazante e seca em cada rio.

### Concentração de sódio (Na)

### Rio Urucu

No rio Urucu, as concentrações de sódio foram sempre iguais ou maiores que 0,50 mg/L com máximo de 0,97 mg/L na vazante nas estações URC 1 e URC 2. Na enchente foi registrada a maior amplitude de variação (0,26 mg/L), entre as concentrações encontradas, e, tal como na cheia, também foram registrados os menores teores de sódio nas estações de coleta. Não houve variação de concentração na cheia (0,50 mg/L), enquanto que na seca a concentração no rio diminuiu da estação mais à montante (URC 1) para a mais à jusante (URC 3), de 0,66 mg/L a 0,54 mg/L. Em todas as fases as menores concentrações foram registradas sempre na estação mais à jusante (URC 3), região fortemente influenciada pelo represamento exercido pelo lago de ria Urucu imediatamente à jusante das estações no rio Urucu (Figura 28).

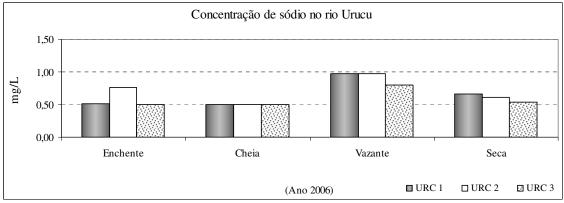


Figura 28 - Variação sazonal e espacial da concentração de sódio no rio Urucu.

As concentrações observadas são maiores que as encontradas por Santos e Ribeiro (1988) nos rios Tapajós e o Arapiuns, representantes de águas claras. Nestes rios os teores médios, foram de 0,40 mg/L e 0,34 mg/L. No entanto, em igarapés impactados de bacias

hidrográficas na área urbana e rural de Manaus, Melo *et al.* (2006) registraram concentrações de até 28,2 mg/L. Sob esta avaliação as concentrações de sódio no rio Urucu assemelham-se às encontradas por Santos e Ribeiro (1988) para águas claras amazônicas não impactadas.

Durante o ciclo hidrológico a concentração média de sódio no rio Urucu variou de 0,50 mg/L (cheia) a 0,91 mg/L (vazante). Houve variação significativa (p < 0,05) entre as fases do ciclo hidrológico, sendo que a vazante foi a fase que se diferenciou das demais (Figura 29). Nesta fase foram registradas as maiores concentrações desse elemento, enquanto que na cheia foram obtidos os menores teores. É possível que os menores valores na cheia sejam o resultado da diluição exercida pelas chuvas. Sob condições lacustres, onde processos químicos internos são mais intensos, pode ocorrer deposição no sedimento ou utilização de elementos químicos essenciais como o sódio. Por outro lado, as maiores concentrações na vazante, podem ser o resultado da falta de precipitação pluviométrica ou conseqüência do escoamento superficial no início do período de chuvas.

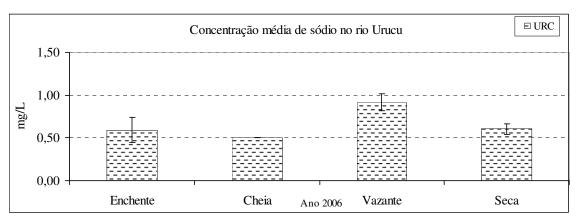


Figura 29 - Concentração média de sódio no rio Urucu.

O sódio foi o terceiro íon mais dominante nas águas do rio Urucu. O enriquecimento do sódio nas águas naturais é conseqüência da alta solubilidade dos sais de sódio e da mobilidade deste elemento, por não entrar na formação da maioria dos minerais intempéricos (FENZL, 1986; HORBE *et al.*, 2005). De acordo com os estudos de Silva (2005) no rio Campo Belo (RJ), um dos processos que explica o aumento das concentrações do íon Na<sup>+</sup> para águas superficiais está ligada à hidrólise, ou seja, à decomposição mineral pelos íons H<sup>+</sup> e OH<sup>-</sup>, na qual o CO<sub>2</sub> na água forma o ácido carbônico, que atua como agente do intemperismo químico, liberando o íon Na<sup>+</sup>, segundo a reação:

$$2\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 + 2\text{H}_2\text{CO}_3 + 9\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Na}^+ + 2\text{HCO}_3^- + 4\text{H}_4\text{SiO}_4 + \text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH}_4)$$

## Rio Solimões

No rio Solimões, as concentrações de sódio variaram de 0,81 mg/L (RSM 2), na vazante, a 1,37 mg/L (RSM 1 e RSM 3), verificada na enchente e na seca. Na enchente foi registrada a maior amplitude de variação (0,18 mg/L), enquanto que na seca, a menor (0,030 mg/L). Na enchente a menor concentração ocorreu na estação RSM 2 (0,84 mg/L). Na cheia as concentrações decaíram da estação mais à montante, RSM 1 (1,27 mg/L), para a mais à jusante, RSM 3 (0,89 mg/L). Na vazante houve diminuição dos teores de sódio em todas as estações, enquanto que na seca houve aumento em todas as estações; as concentrações estiveram sempre acima de 1,30 mg/L. Verifica-se que, com exceção do período de águas baixas (seca), durante todo o ciclo hidrológico as maiores concentrações de sódio ocorreram sempre na estação mais à montante, RSM 1 (Figura 30). É possível que a diminuição do teor de sódio abaixo da estação RSM 1, seja decorrente da influência de afluentes do Solimões com menores teores de sódio, como por exemplo, os rios Purus e Badajós, que desembocam à jusante desta estação.

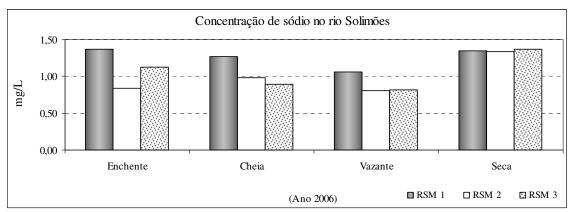


Figura 30 - Variação sazonal e espacial da concentração de sódio no rio Solimões.

As concentrações de sódio encontradas no rio Solimões são menores que o valor citado por Furch (1984) para o mesmo rio (média de 2,3 mg/L). No entanto, no rio Purus e no rio Javari, um afluente do Solimões proveniente da parte baixa dos Andes, Santos e Ribeiro (1988) encontraram concentrações de sódio de 1,40 mg/L e de 0,80 mg/L, respectivamente.

Durante o ciclo hidrológico no rio Solimões a concentração média de sódio variou de 0,90 mg/L (vazante) a 1,35 mg/L (seca), não havendo variação significativa (p > 0,05) entre todas as fases do ciclo hidrológico (Figura 31). Entretanto, verificaram-se tendências de menores concentrações de sódio na vazante e maiores no período de seca, com média de 1,10

mg de Na/L durante o ciclo. Em rios como o Solimões/Amazonas a concentração de elementos químicos pode ser influenciada pelo efeito da precipitação em toda a bacia hidrográfica, pelo escoamento superficial, pela subida de nível da água e pela erosão na calha dos rios. Afora isso, a entrada de um grande rio que drena uma formação geológica diferenciada do rio principal, pode exercer influência marcante sobre a composição química da água.

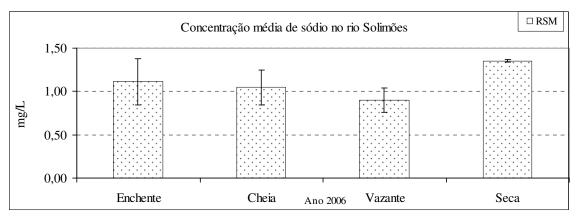


Figura 31 - Concentração média de sódio no rio Solimões.

## Rio Negro

Em todas as estações do rio Negro nas fases de enchente e de cheia foram registrados valores constantes de 0,25 mg/L, os maiores encontrados no rio Negro durante todo o ciclo hidrológico (Figura 32). A maior amplitude de variação (0,11 mg/L) foi registrada na vazante, onde os teores variaram de 0,11 mg/L a 0,22 mg/L, com valores crescentes da estação mais à montante, RNG 1, para a mais à jusante, RNG 3. Na seca, o teor de sódio no rio Negro variou de 0,17 mg/L (RNG 3) a 0,19 mg/L (RNG 2). Verifica-se que, com exceção da vazante, durante todo o ciclo hidrológico as maiores concentrações de sódio ocorreram sempre na estação RNG 2 (Figura 32).

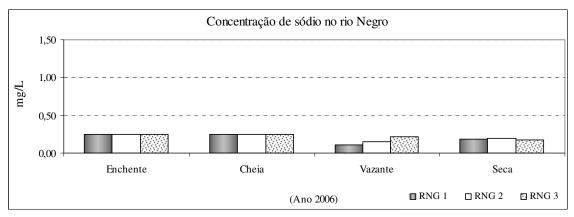


Figura 32 - Variação sazonal e espacial da concentração de sódio no rio Negro.

Tanto os valores de sódio no rio Negro encontrados por Furch (1984) (0,38 mg/L) quanto os apresentados por Santos e Ribeiro (1988) (1,00 mg/L) são maiores que os encontrados neste trabalho, ainda que as maiores concentrações (0,25 mg/L) tenham sido registradas apenas em dois períodos (enchente e cheia) do ciclo hidrológico. O fato das maiores concentrações ocorrerem nesses períodos pode corroborar a idéia sugerida por Neiva e Cunha (2000) de que a principal fonte de sódio na região de Manaus seja a água da precipitação pluviométrica na qual constataram teores de até 0,90 mg/L.

Durante o ciclo hidrológico no rio Negro a concentração média de sódio variou de 0,16 mg/L (vazante) a 0,25 mg/L (enchente e cheia) e a análise de variância mostrou que ocorreu uma variação significativa (p < 0,05) da vazante em relação à enchente e à cheia. No entanto, entre essas duas fases e a seca não houve variação significativa (p > 0,05) nas concentrações de sódio (Figura 33). Assim como no Solimões, o teor médio desse elemento no rio Negro foi menor na vazante. Neste rio a concentração de sódio foi a mais homogênea durante todo o ciclo hidrológico, com diminuição dos valores nos períodos de vazante e seca, e aumento na enchente e cheia, sugerindo provável influência da precipitação pluvial (LIMA, 1985). A contribuição de igarapés que drenam a área urbana de Manaus, ainda que impactados (MELO et al., 2006), pode ser de menor influência sobre o teor de sódio no rio Negro, em função do imenso volume e vazão deste rio.

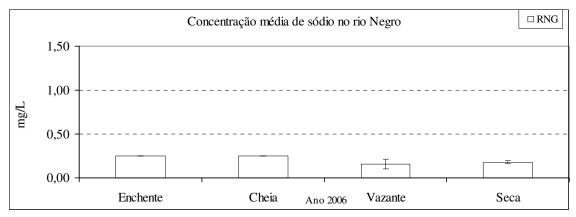


Figura 33 - Concentração média de sódio no rio Negro.

# Concentração de potássio (K)

### Rio Urucu

No rio Urucu, as concentrações de potássio foram maiores que 0,45 mg/L com máxima de 1,57 mg/L na vazante na estação URC 2 (Figura 34). Na vazante também foi registrada a maior amplitude de variação (0,42 mg/L) na concentração de potássio entre as estações. A menor amplitude (0,09 mg/L) ocorreu na enchente, sendo que, neste período e na cheia foram registrados os menores teores de potássio, assim como ocorreu para o sódio. Tanto na cheia quanto na seca houve pequena variação no teor desse elemento nas estações mais à montante, com diminuição sempre em direção à estação mais à jusante (URC 3). Seguindo o comportamento do sódio, na maior parte das fases (com exceção da enchente) as menores concentrações foram registradas sempre na estação URC 3. (Figura 34).

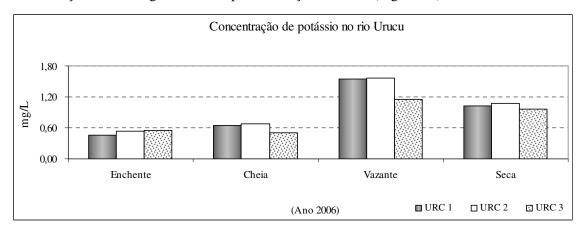


Figura 34 - Variação sazonal e espacial da concentração de potássio no rio Urucu.

As concentrações obtidas neste estudo nos períodos de vazante e seca são cerca de duas vezes maiores que as encontradas por Santos e Ribeiro (1988) nos rios Tapajós e Arapiuns, onde os teores médios foram de 0,63 mg/L e 0,50 mg/L. De acordo com Melo *et al.* (2006), as concentrações de potássio em igarapés impactados de Manaus foram menores que 8,4 mg/L.

Durante o ciclo hidrológico a concentração média de potássio no rio Urucu variou de 0,51 mg/L (enchente) a 1,423 mg/L (vazante). Observou-se que houve variação significativa (p < 0,05) entre as fases do ciclo hidrológico, sendo que a seca e a vazante foram as fases que mais diferentes (Figura 35). As maiores concentrações de potássio foram registradas na vazante enquanto que na enchente foram registrados os menores teores. Apesar de potássio ter sido o elemento predominante no rio Urucu, seus menores valores, principalmente na enchente e na cheia, podem ter sido influenciados pelo fato de o potássio apresentar intensa participação nos processos de troca iônica, além de grande facilidade de ser adsorvido pelos argilominerais.

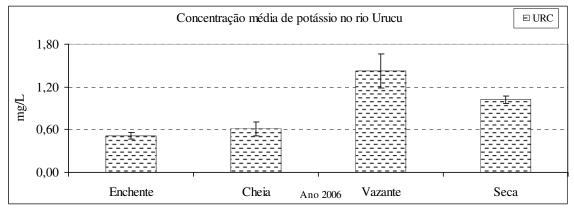


Figura 35 - Concentração média de potássio no rio Urucu.

#### Rio Solimões

No rio Solimões, as concentrações de potássio variaram de 0,72 mg/L (RSM 2) na vazante, a 1,06 mg/L (RSM 1) verificada na enchente. Neste período e na cheia foi registrada a maior amplitude de variação entre as concentrações (0,11 mg/L), enquanto que a menor (0,01 mg/L), ocorreu na seca. Na enchente a menor concentração ocorreu na estação RSM 2 (0,95 mg/L). Na cheia as concentrações decaíram da estação mais à montante RSM 1 (0,88 mg/L), para a mais à jusante RSM 3 (0,77 mg/L). Na vazante, assim como foi verificado para o sódio, houve diminuição dos teores de potássio em todas as estações, enquanto que na seca, da mesma forma observada para o sódio, houve aumento em todas as estações, onde as concentrações estiveram sempre acima de 0,80 mg/L. Verifica-se ainda que, como observado

para sódio, durante todo o ciclo hidrológico as maiores concentrações de potássio também ocorreram na estação RSM 1, mais à montante (Figura 36).

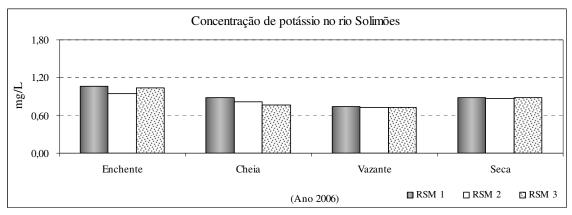


Figura 36 - Variação sazonal e espacial da concentração de potássio no rio Solimões.

As concentrações de potássio encontradas no rio Solimões são equivalentes à média de 0,9 mg/L citada por Furch (1984) para o mesmo rio e um pouco menores que as determinadas por Santos e Ribeiro (1988), de 0,90 a 2,00 mg/L.

Durante o ciclo hidrológico no rio Solimões a concentração média de potássio variou de 0,73 mg/L (vazante) a 1,02 mg/L (enchente), havendo variação significativa (p < 0,05) entre as fases do ciclo hidrológico, principalmente na enchente em relação as outras fases (Figura 37). Na enchente também foram registradas as maiores concentrações para potássio, enquanto que na vazante foram obtidas as menores.

Menores concentrações de K na vazante do rio Solimões podem ter sido influenciadas pelo fato deste elemento ser facilmente fixado por argilas e intensivamente absorvida por plantas, fato já mencionado por da Cunha e Pascoaloto (2006). O potássio ocorre em rochas de forma não facilmente solubilizada, que se torna recombinável com outros produtos de intemperismo, conforme sugere Sinelli (1970), ao mostrar a tendência deste elemento em estar sempre presente nos sedimentos argilosos em proporções maiores do que nas rochas ígneas. Segundo Paganini (1997), muitos minerais, em meio argiloso têm grande capacidade de fixar o potássio por substituição isomórfica.

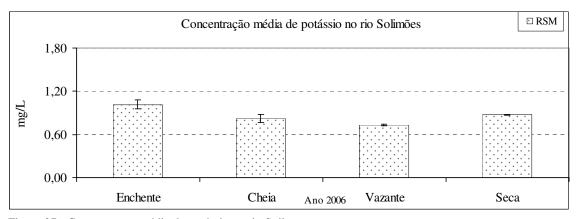


Figura 37 - Concentração média de potássio no rio Solimões.

### Rio Negro

No rio Negro, as concentrações de potássio variaram de 0,29 mg/L (RNG 1), na enchente, a 0,44 mg/L (RNG 3), na cheia. Neste período foi registrada a maior amplitude de variação (0,09 mg/L) entre os teores analisados, enquanto que a menor (0,02 mg/L), foi registrada na seca. Na vazante as concentrações variaram de 0,33 mg/L a 0,36 mg/L, com valores crescentes da estação mais à montante (RNG 1) para as mais à jusante (RNG 2 e RNG 3). Na seca, o teor de potássio no rio Negro variou de 0,34 mg/L (RNG 1) a 0,36 mg/L (RNG 3). Verifica-se que, durante todo o ciclo hidrológico as maiores concentrações de potássio ocorreram sempre na estação RNG 3, mais à jusante, talvez em virtude da maior proximidade com a área de confluência com o rio Solimões, o qual possui maior quantidade de elementos majoritários (Figura 38). As águas deste rio também afluem ao rio Negro em um ponto mais à montante a estação RNG. 3. Nesta estação é possível também haver influência de águas de igarapés da área urbana de Manaus, com elevada concentração de K.

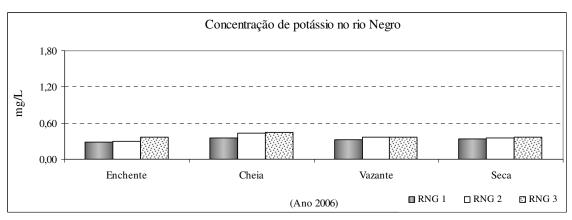


Figura 38 - Variação sazonal e espacial da concentração de potássio no rio Negro.

Os valores de potássio para o rio Negro encontrados neste estudo assemelham-se ao valor médio de 0,33 mg/L, obtido por Furch (1984). No entanto, Santos e Ribeiro (1988) encontraram para diferentes rios de água preta, incluindo o rio Negro, concentrações de potássio variando de 0,24 mg/L a 2,50 mg/L.

Gonçalves et al. (2003), estudando a qualidade da água da microbacia do Arroio Lino (RS), observaram que as concentrações de potássio na água aumentavam à medida que aumentava a área de captação, resultado das elevadas taxas de erosão e das elevadas disponibilidades deste nutriente no solo. Segundo Zamberlan (2007) que caracterizou e avaliou a qualidade de águas superficiais no Rio Grande do Sul, os maiores níveis de potássio ocorreram posteriormente à precipitação, provavelmente devido ao efluente proveniente da enxurrada contribuindo significativamente para o aumento das concentrações deste elemento. No entanto, segundo Silva (1999), ainda não são bem conhecidos os mecanismos que controlam o comportamento do potássio, mas certamente contribuições exógenas exercem influência sobre o teor de elementos químicos em qualquer corpo hídrico.

Durante o ciclo hidrológico no rio Negro a concentração média de potássio variou de 0,32 mg/L (enchente) a 0,41 mg/L (cheia) e a análise de variância mostrou que não ocorreu variação significativa (p > 0,05) entre as fases do ciclo hidrológico (Figura 39). A média durante todo o ciclo hidrológico foi de 0,356 mg de K/L. Assim como o sódio, a concentração de potássio no rio Negro foi a mais homogênea durante todo o ciclo hidrológico, como pode ser verificado na vazante e na seca. Assim como foi observado no rio Urucu, o potássio foi o elemento predominante também no rio Negro.

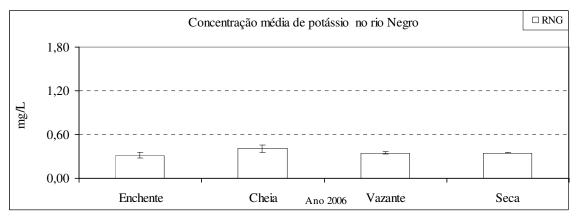


Figura 39 - Concentração média de potássio no rio Negro.

### Concentração de cálcio (Ca)

#### Rio Urucu

No rio Urucu, as concentrações de cálcio foram maiores que 0,25 mg/L com máxima de 1,57 mg/L na vazante na estação URC 1, localizada mais à montante. Na vazante também foi registrada a maior amplitude de variação (0,81 mg/L) nas estações. A menor amplitude (0,11 mg/L) ocorreu na cheia, sendo que, neste período e na enchente foram registrados os menores teores de cálcio, assim como ocorreu para o potássio. Houve pequena variação do teor deste elemento entre as estações mais à montante, com diminuição sempre em direção à estação mais à jusante (URC 3). Seguindo o comportamento do sódio e do potássio, na maior parte das fases as menores concentrações foram registradas sempre na estação mais à jusante, URC 3 (Figura 40).

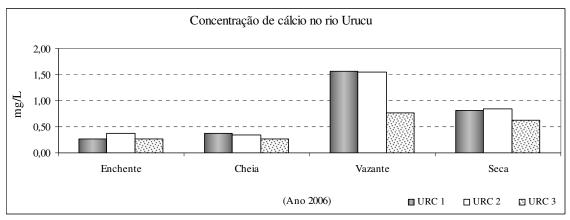


Figura 40 - Variação sazonal e espacial da concentração de cálcio no rio Urucu.

As concentrações obtidas neste estudo são, de forma geral, próximas as encontradas por Santos e Ribeiro (1988) nos rios de águas claras Tapajós e Arapiuns, onde foram registrados valores de 1,07 mg/L e 0,44 mg/L, respectivamente. Maiores concentrações para cálcio foram determinadas por Silva (2005). Este autor observou um valor médio de 1,09 mg/L, em Iranduba, e 3,03 mg/L em águas de sub-superfície de Manacapuru. No entanto, nas águas impactadas de Manaus estudadas por Melo *et al.* (2006), os teores de cálcio variaram de 23,00 mg/L no período seco a 329,45 mg/L no chuvoso, com os menores valores nos igarapés da bacia do Tarumã e nascentes. Estes valores são aproximadamente 100 ou 200 vezes maiores que os encontrados no rio Urucu neste estudo, correspondendo a valores de águas claras amazônicas sem influência antrópica.

Durante o ciclo hidrológico a concentração média de cálcio no rio Urucu variou de 0,30 mg/L (enchente) a 1,29 mg/L (vazante). Houve variação significativa (p < 0,05) entre as fases

do ciclo hidrológico, sendo que a vazante foi diferente das outras fases, principalmente da enchente e da cheia (Figura 41). Na vazante foram registradas as maiores concentrações desse elemento, enquanto que na enchente foram obtidos os menores teores.

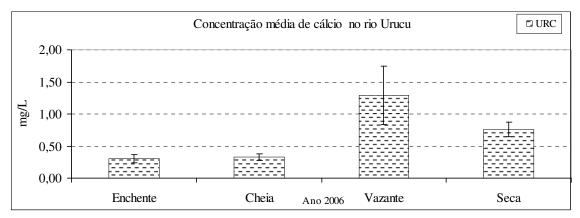


Figura 41 - Concentração média de cálcio no rio Urucu.

#### Rio Solimões

No rio Solimões as concentrações de cálcio variaram de 7,57 mg/L (RSM 3), na vazante, a 16,4 mg/L (RSM 1), na enchente. Neste período também foi registrada a maior amplitude de variação (6,57 mg/L), enquanto que na seca, foi registrada a menor (0,70 mg/L). Na enchente a menor concentração ocorreu na estação RSM 2 (9,83 mg/L). Na cheia as concentrações decaíram da estação mais à montante RSM 1 (10,1 mg/L) para a mais à jusante RSM 3 (9,34 mg/L). Na vazante houve diminuição dos teores de cálcio em todas as estações, mas a variação foi semelhante a da cheia, enquanto que na seca houve aumento em todas as estações, com concentrações entre 11,0 e 11,70 mg/L. Assim como foi verificado para sódio e para potássio, durante todo o ciclo hidrológico as maiores concentrações de cálcio também ocorreram sempre na estação mais à montante RSM 1 (Figura 42).

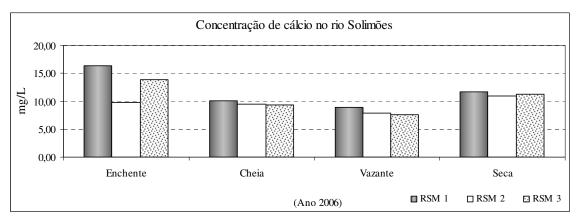


Figura 42 - Variação sazonal e espacial da concentração de cálcio no rio Solimões.

As concentrações de cálcio encontradas no rio Solimões são maiores que os valores citados por Furch (1984) para o mesmo rio (média de 7,2 mg/L), e, mais próximas dos valores apresentados por Santos e Ribeiro (1988), que encontraram teores entre 5,34 a 16,38 mg/L, o que evidencia que os valores determinados neste estudo ainda são considerados típicos de ambiente natural.

Apesar de o cálcio ser o principal elemento, tanto nos rios de água branca, quanto nos corpos d'água influenciados por estes, em termos de média mundial, sua concentração nos corpos d'água da região amazônica é baixa (ESTEVES, 1988).

Durante o ciclo hidrológico no rio Solimões a concentração média de cálcio variou de 8,15 mg/L (vazante) a 13,38 mg/L (enchente), com variação significativa (p < 0,05) entre estas duas fases do ciclo hidrológico (Figura 43). Na vazante foram registradas a menores concentrações desse elemento, enquanto que na enchente foram obtidas as maiores. O maior teor de cálcio no rio Solimões confirma a clara dominância quantitativa desse elemento em águas brancas amazônicas, como tem sido registrado em muitos trabalhos (por exemplo, FURCH e JUNK, 1997; FURCH, 1984).

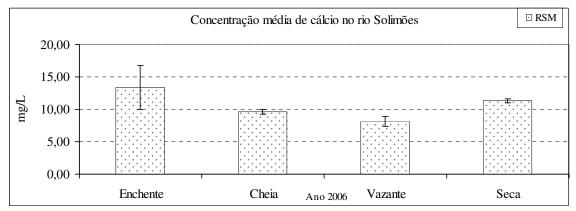


Figura 43 - Concentração média de cálcio no rio Solimões.

### Rio Negro

No rio Negro, as concentrações de cálcio variaram de 0,15 mg/L (RNG 1 e RNG 2), na enchente e na vazante, a 0,47 mg/L (RNG 2), na cheia. Neste período também foi registrada a maior amplitude de variação (0,23 mg/L) entre as estações, enquanto que a menor (0,10 mg/L) foi registrada na seca. Na vazante as concentrações variaram de 0,15 mg/L a 0,31 mg/L, com valores crescentes das estações mais à montante (RNG 1) e mais à jusante (RNG 3) para a estação que fica intermediária entre estas duas (RNG 2). Na seca, o teor de cálcio no rio Negro variou de 0,27 mg/L (RNG 1) a 0,37 mg/L (RNG 3). Verifica-se que, durante todo

o ciclo hidrológico as maiores concentrações de cálcio ocorreram nas estações RNG 2 e RNG 3 (Figura 44).

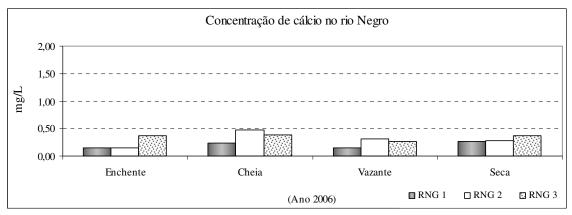


Figura 44 - Variação sazonal e espacial da concentração de cálcio no rio Negro.

Os valores de cálcio para o rio Negro encontrados neste estudo são um pouco maiores que o valor médio de 0,21 mg/L, obtido por Furch (1984). Santos e Ribeiro (1988) não detectaram cálcio nas águas do rio Negro, mas determinaram em outro rio de água preta, o Badajós, concentração de 3,92 mg/L.

Durante o ciclo hidrológico no rio Negro a concentração média de cálcio variou de 0,22 mg/L (enchente) a 0,37 mg/L (cheia) e a análise de variância mostrou que para este elemento, assim como foi verificado para o potássio, não ocorreu variação significativa (p > 0,05) entre as fases do ciclo hidrológico (Figura 45). A média durante do ciclo hidrológico foi de 0,284 mg de Ca/L. Assim como para sódio e para potássio, a concentração de cálcio no rio Negro foi a mais homogênea durante todo o ciclo hidrológico, com diminuição dos valores nos períodos de enchente e vazante, e aumento na cheia e na seca.

Depois do potássio, o cálcio aparece como íon dominante no rio Negro. A grande maioria das águas doces contém Ca como cátion dominante (CLARKE, 1924; RODHE, 1949; HUTCHINSON, 1957; RUTTNER, 1962; LINVSTONE, 1963 *apud* JUNK e FURCK, 1980), que, apesar de formar ligações fortes, apresenta grande disponibilidade em rochas e sedimentos, e boa mobilidade geoquímica (FENZL, 1986).

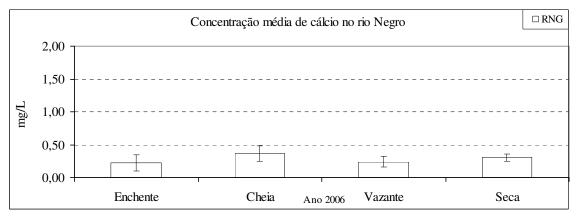


Figura 45 - Concentração média de cálcio no rio Negro.

### Concentração de magnésio (Mg)

### Rio Urucu

No rio Urucu, as concentrações de magnésio variaram entre 0,15 mg/L e 0,90 mg/L na vazante na estação URC 1, localizada mais à montante (Figura 46). Na vazante também foi registrada a maior amplitude de variação (0,38 mg/L), entre o teor de magnésio nas estações de coleta. A menor amplitude (0,01 mg/L) ocorreu na enchente, sendo que, neste período e na cheia foram registrados os menores teores de magnésio, assim como foi observado para sódio, potássio e cálcio. Assim como ocorreu na maior parte do ciclo hidrológico com os outros elementos majoritários, com o magnésio também houve pequena variação no teor deste elemento nas estações mais à montante (URC 1 e URC 2). As concentrações diminuíram sempre em direção à estação mais à jusante (URC 3), com exceção da enchente, na qual as três estações apresentaram teores de Mg relativamente constantes. Seguindo o comportamento de sódio, potássio e cálcio, na maior parte das fases as menores concentrações de Mg foram registradas sempre na estação mais à jusante URC 3 (Figura 46).

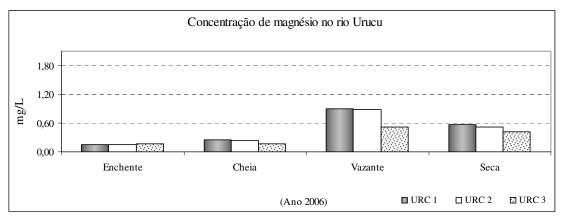


Figura 46 - Variação sazonal e espacial da concentração de magnésio no rio Urucu.

As concentrações obtidas neste estudo nos períodos de cheia e seca são as mais aproximadas das obtidas por Santos e Ribeiro (1988) nos rios Tapajós e Arapiuns, onde os teores médios foram de 0,54 mg/L e 0,32 mg/L. Melo *et al.* (2006) encontraram em igarapés impactados de Manaus valores de 9,19 mg/L no período seco e 124,70 mg/L no chuvoso, evidenciando influência antrópica o que não foi observado no rio Urucu.

Durante o ciclo hidrológico a concentração média de magnésio no rio Urucu variou de 0,15 mg/L (enchente) a 0,77 mg/L (vazante). Assim com os demais elementos majoritários, para o magnésio também houve variação significativa (p < 0,05) entre as fases do ciclo hidrológico (Figura 47), visto que, na vazante foram registradas as maiores concentrações, enquanto que na enchente foram obtidos os menores teores. Entre os elementos majoritários no rio Urucu, magnésio e cálcio apresentaram as menores concentrações. Isto pode estar relacionada ao fato de o magnésio ser um elemento cujo comportamento geoquímico é muito parecido com o do cálcio e, em linhas gerais, acompanha este elemento, visto que ambos fazem parte do mesmo grupo (dos alcalinos terrosos), e por isso, têm características semelhantes. Contudo, diferentemente do cálcio, forma sais mais solúveis (DA CUNHA e PASCOALOTO, 2006).

Segundo Baird (2005), a água de rios e lagos que não está em contato com sais de carbonato contém substancialmente menos íons dissolvidos do que os que estão presentes nas águas calcárias. A concentração de íons Na<sup>+</sup> e K<sup>+</sup> pode ser tão alta quanto à dos íons Ca<sup>2+</sup> e Mg<sup>2+</sup> nessas águas. Além do mais, vários autores indicam que águas pobres em minerais são relativamente ricas em metais alcalinos e pobres em metais alcalino-terrosos, especialmente cálcio (CLARKE, 1924; RODHE, 1949; GORHAM, 1961; FETH *et al.*, 1964; FITTKAU, 1964; FURCH, 1976; GIBBS, 1970; FURCH e KLINGE, 1978; FURCH e JUNK, 1980; BRINKMANN, 1971; SCHMIDT, 1972).

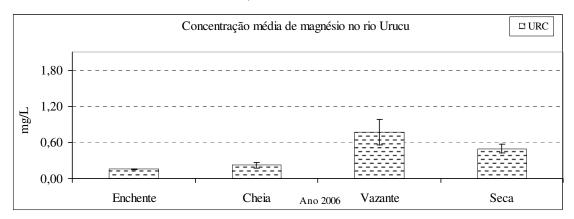


Figura 47 - Concentração média de magnésio no rio Urucu.

### Rio Solimões

No rio Solimões as concentrações de magnésio variaram de 1,08 mg/L (RSM 3), na vazante, a 2,04 mg/L (RSM 1), verificada na enchente. Seguindo o comportamento observado para sódio, potássio e cálcio, na enchente também foi registrada a maior amplitude de variação (0,72 mg/L) entre as concentrações analisadas, enquanto que na seca, foi registrada a menor (0,07 mg/L). Na enchente e na seca, assim como ocorreu para os demais elementos, a menor concentração ocorreu na estação RSM 2 (1,32 mg/L). Na cheia e na vazante, bem como para os demais elementos, as concentrações decaíram da estação mais à montante, RSM 1 (1,41 mg/L) para a mais à jusante, RSM 3 (1,18 mg/L). A mesma tendência verificada para os três elementos anteriores, também ocorreu com magnésio, visto que, na vazante houve diminuição dos teores de sódio em todas as estações, enquanto que na seca houve aumento em todas as estações, nas quais as concentrações foram iguais ou estiveram acima de 1,50 mg/L. Assim como ocorreu com os demais elementos majoritários, para magnésio também observamos que durante todo o ciclo hidrológico as maiores concentrações ocorreram sempre na estação RSM 1, mais à montante (Figura 48).

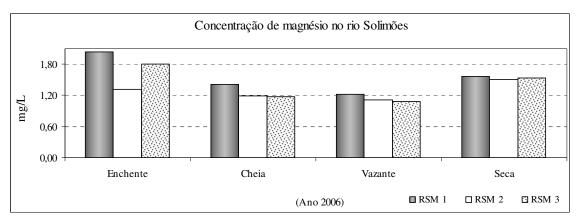


Figura 48 - Variação sazonal e espacial da concentração de magnésio no rio Solimões.

As concentrações de magnésio encontradas no rio Solimões (média de 1,41 mg/L) são maiores que os valores citados por Furch (1984) para o mesmo rio (média de 1,1 mg/L), sendo, no entanto, mais próximos dos valores apresentados por Santos e Ribeiro (1988), que encontraram concentração de magnésio no rio Solimões entre 1,03 mg/L e 2,27 mg/L. Goldman e Horne (1983), citam para águas continentais ao redor do globo valores entre 0,38 e 60 mg de Mg<sup>2+</sup>/L.

Durante o ciclo hidrológico no rio Solimões a concentração média de magnésio variou de 1,14 mg/L (vazante) a 1,72 mg/L (enchente), havendo variação significativa (p < 0,05) entre estas duas fases do ciclo hidrológico (Figura 49). O mesmo foi observado para o cálcio. As águas calcárias não-poluídas, além de cálcio, contêm também o íon magnésio, Mg<sup>2+</sup>, procedente principalmente da dissolução de MgCO<sub>3</sub>. No entanto, as concentrações dos íons cálcio e magnésio variam significativamente de um lugar para outro, dependendo se o solo de seu leito é ou não calcário (BAIRD, 2002).

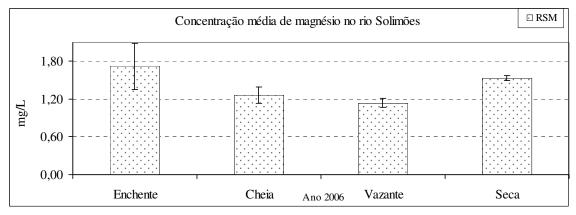


Figura 49 - Concentração média de magnésio no rio Solimões.

# Rio Negro

No rio Negro as concentrações de magnésio variaram de 0,11 mg/L (RNG 1), na cheia, a 0,19 mg/L (RNG 2), na seca. Na cheia foi registrada a maior amplitude de variação (0,06 mg/L) entre as estações, enquanto que a menor foi registrada na enchente e na seca (0,02 mg/L). Na vazante as concentrações variaram de 0,13 mg/L a 0,17 mg/L, com valores crescentes das estações mais à montante (RNG 1) e mais à jusante (RNG 3) para a que fica intermediária entre elas (RNG 2). Na seca, o maior teor de cálcio no rio Negro foi 0,19 mg/L (RNG 2). Verifica-se que, durante a maior parte do ciclo hidrológico as maiores concentrações de magnésio ocorreram na estação intermediária RNG 2 (Figura 50).

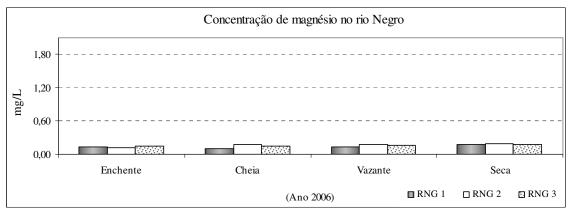


Figura 50 - Variação sazonal e espacial da concentração de magnésio no rio Negro.

A maioria dos valores de magnésio para o rio Negro encontrados neste estudo são pouco maiores que o valor médio de 0,11 mg/L, determinado tanto por Furch (1984) quanto por Santos e Ribeiro (1988).

Durante o ciclo hidrológico no rio Negro a concentração média de magnésio variou de 0,13 mg/L (enchente) a 0,18 mg/L (seca) e a análise de variância mostrou que para este elemento, assim como foi verificado para potássio e cálcio, não ocorreu variação significativa (p > 0,05) entre as fases do ciclo hidrológico (Figura 51). A média durante todo o ciclo hidrológico foi de 0,152 mg de Mg/L. Bem como para os elementos majoritários anteriores, a concentração de magnésio no rio Negro foi a mais homogênea durante todo o ciclo hidrológico, sendo que, para este elemento houve aumento médio gradativo da enchente para a seca.

As menores concentrações para magnésio, tanto no rio Urucu quanto no rio Negro, talvez possam estar relacionadas ao fato deste elemento ser muito requerido pelas plantas aquáticas, por fazer parte da composição da clorofila (ESTEVES, 1988). Enquanto que a maior concentração na seca sugere processos de liberação desse elemento ou até mesmo, em menor grau, aumento na concentração em virtude da redução no volume de água do rio neste período.

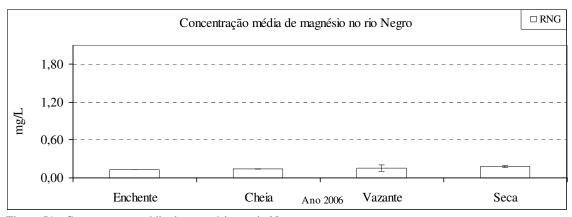


Figura 51 - Concentração média de magnésio no rio Negro.

Com relação as concentrações dos elementos majoritários nos rios Urucu, Solimões e Negro, observou-se que: 1) as concentrações dos elementos majoritários entre as estações no rio Urucu foram muito semelhantes durante todo o ciclo hidrológico, seguindo um comportamento padrão, onde os maiores valores sempre foram determinados na vazante, geralmente nas estações URC 1 (mais à montante) e URC 2 (intermediária); 2) No rio Solimões, houve menor proximidade dos valores das concentrações entre as estações, contudo, houve um comportamento padrão, pois as maiores concentrações para potássio, cálcio e magnésio sempre foram determinadas na enchente, na estação RSM 1, mais à montante; 3) o rio Negro não mostrou um comportamento padrão para a concentração dos elementos majoritários, apesar de os valores entre as estações RNG 2 e RNG 3 serem muito próximos entre si.

As chuvas constituem uma importante fonte de nutrientes para os ecossistemas florestais (WETSELAAR e HUTTON, 1963; ATTIWILL, 1966; FLINN et al., 1979; LEWIS, 1981; PEHL e RAY, 1983,1984; SWANK e HENOERSON, 1976). Em uma floresta, esta entrada de nutrientes aumenta de modo significante após a interação da água da chuva com as copas das árvores (EATON et al., 1983; LIMA, 1979). A quantificação destes processos, ou seja, da entrada de nutrientes pelas chuvas e da lixiviação de nutrientes das copas das árvores pela água da chuva, é um aspecto importante na ciclagem de nutrientes em um ecossistema. Geralmente os nutrientes associados a moléculas orgânicas, como é o caso de nitrogênio e fósforo, são menos lixiviados, sendo mais reciclados através da queda das folhas. Já os nutrientes comumente encontrados na forma iônica (sódio, potássio, cálcio, magnésio etc.) movem-se mais rapidamente pela lixiviação (EATON et al., 1973).

A química dos cátions majoritários nos rios de planície é controlada pela lixiviação de silicatos (STALLARD e EDMOND, 1983). Segundo Irion (1976, 1978) o enriquecimento em

K e Mg no rio Negro e em alguns outros rios de planície, reflete a re-lixiviação do solo e dos sedimentos fluvio-lacustres que foram enriquecidos nestes dois elementos. Neste estudo, no entanto, no rio Negro não foram encontradas grandes quantidades de Mg. Em amostras dos Andes, é grande o enriquecimento em Ca, em virtude da contribuição por parte de pedras calcárias e evaporitos\* (STALLARD e EDMOND, 1983).

O cálcio foi registrado em maior concentração que o sódio nos rios Urucu e Negro, isto é, o cálcio esteve, em média, presente em maiores concentrações, ainda que estes teores sejam, quase sempre, muito menores do que os encontrados no rio Solimões, onde todos os elementos foram determinados com maiores concentrações e prevaleceram as concentrações dos elementos alcalino-terrosos. De acordo com Hem (1085), o cálcio e magnésio estão entre os elementos mais abundantes dentre os metais alcalino-terrosos e se apresentam como constituintes essenciais em muitos minerais.

Há um acentuado contraste entre o transporte de material dissolvido e em suspensão em relação à taxa de descarga do rio. A concentração das substâncias dissolvidas é pouco afetada pela taxa de fluxo enquanto a concentração de material em suspensão é direta e exponencialmente relacionada com a descarga do rio (GOLTERMAN, 1975). Em estudo no rio Campo Belo (RJ), da Silva (2005), observou que o efeito da diluição exerceu uma relação inversa entre o Na<sup>+</sup> e a descarga do rio, pois durante o período de menor fluxo, as concentrações foram geralmente altas. Nos rios Urucu e Solimões, as maiores concentrações de Na<sup>+</sup> foram determinadas nas fases de vazante e seca.

Ao contrário do que foi observado por Golterman (1975), a taxa de fluxo deve ter influenciado no teor de substâncias dissolvidas, pois foram significativas as diferenças observadas entre os períodos de chuva e estiagem, principalmente no rio Urucu (para todos os elementos majoritários), e no rio Solimões (para os elementos K, Ca e Mg). A pequena elevação da concentração iônica durante o período de chuvas, como ocorreu para Na, K e Ca no rio Negro, pode ser atribuída a efeitos de maior "lavagem" superficial dos solos e rochas da bacia de drenagem e a contribuição da própria água de chuva. Dados bibliográficos relativos a outras bacias brasileiras mostram que a contribuição de íons pelas chuvas pode ser significativa (MORAES, 1978; GREEN, 1970).

4.2.2 ANOVA: Variação sazonal e espacial da concentração dos elementos-traço nos rios Urucu (estações URC 1, 2 e 3), Solimões (estações RSM 1, 2 e 3) e Negro (estações RNG 1, 2 e 3), entre os períodos enchente, cheia, vazante e seca em cada rio.

## Concentração de cádmio (Cd)

#### Rio Urucu

No rio Urucu, as concentrações de cádmio sempre foram próximas de 0,010 mg/L com máxima de 0,016 mg/L na seca, na estação URC 1, mais à montante. Na enchente e na cheia foi registrada a maior amplitude de variação (0,005 mg/L), e também foram registrados os menores teores de cádmio nas estações. A menor amplitude (0,004 mg/L) ocorreu na vazante e na seca. Durante todo o ciclo hidrológico houve pequena variação no teor desse elemento nas estações mais à montante, e, com exceção da enchente, houve aumento gradativo da concentração, da estação mais à jusante (URC 3) para a estação mais à montante (URC 1). Na maior parte das fases, com exceção da enchente, as menores concentrações foram registradas sempre na estação URC 3, mais à jusante (Figura 52).

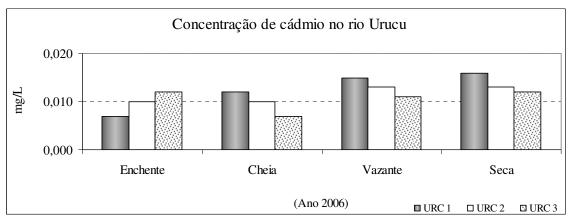


Figura 52 - Variação sazonal e espacial da concentração de cádmio no rio Urucu.

Em comparação com outros estudos, as concentrações encontradas para Cd no rio Urucu são significativamente maiores. É o caso do estudo na bacia hidrográfica do rio Cabelo, que fica localizada no município de João Pessoa (PB), e que desde 1998 apresenta efeitos de poluição. De Farias (2006) constatou que a concentração de Cd variou ao longo do rio entre 0 e 0,005 mg/L. Em estudo no rio Jundiaí, localizado no Rio Grande do Norte, apesar de Guedes *et al.* (2005) evidenciarem impacto ambiental por metais, principalmente no trecho urbano do rio, os valores de Cd são menores que os encontrados no rio Urucu, visto que, no

rio Jundiaí as concentrações médias variaram de 0,003 mg/L no período chuvoso a 0,005 mg/L no período de estiagem.

Durante o ciclo hidrológico a concentração média de cádmio no rio Urucu variou de 0,010 mg/L (enchente e cheia) a 0,014 mg/L (seca). Não houve variação significativa (p > 0,05) entre as fases do ciclo hidrológico. Na seca foram registradas as maiores concentrações, enquanto que na enchente e na cheia foram obtidos os menores teores (Figura 53). A média total durante o ciclo hidrológico foi de 0,012 mg de Cd/L. É possível que, a exemplo do que ocorreu com os elementos majoritários, os menores valores na enchente e na cheia sejam o resultado da diluição exercida pelas chuvas.

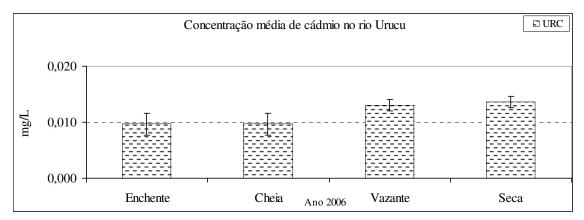


Figura 53 - Concentração média de cádmio no rio Urucu.

#### Rio Solimões

No rio Solimões as concentrações de cádmio variaram de 0,013 mg/L (RSM 3), na seca, a 0,019 mg/L (RSM 1 e RSM 2) verificada na vazante. Na seca foi registrada a maior amplitude de variação (0,004 mg/L), enquanto que na cheia, foi registrada a menor (0,001 mg/L). Na enchente a menor concentração ocorreu na estação RSM 3 (0,015 mg/L). Na cheia as concentrações decaíram da estação mais à montante RSM 1 (0,017 mg/L) para a intermediária (RSM 2) e para à jusante (RSM 3), ambas com concentração de 0,016 mg/L. Na vazante houve aumento dos teores de cádmio em todas as estações, enquanto que na seca houve diminuição em todas as estações nas quais as concentrações estiveram sempre acima de 0,010 mg/L. Verifica-se que durante o ciclo hidrológico as maiores concentrações de cádmio ocorreram sempre na estação mais à montante (RSM 1) (Figura 54).

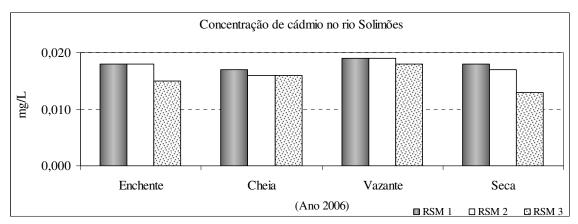


Figura 54 - Variação sazonal e espacial da concentração de cádmio no rio Solimões.

As concentrações de cádmio encontradas no rio Solimões são maiores que as do rio Urucu, sendo, porém, mais aproximadas das obtidas por Shiller (1997), no rio Mississipi, onde os valores médios entre os anos de 1991 e 1993, foram de 0,013 mg/L a 0,018 mg/L.

Durante o ciclo hidrológico no rio Solimões a concentração média de cádmio variou de 0,016 mg/L (cheia e seca) a 0,019 mg/L (vazante), não havendo variação significativa (p > 0,05) entre as fases do ciclo hidrológico, assim como foi verificado também para o rio Urucu. Verificaram-se tendências de menores concentrações de cádmio na cheia e na seca, e maiores no período de vazante, com média de 0,017 mg de Cd/L durante o ciclo (Figura 55).

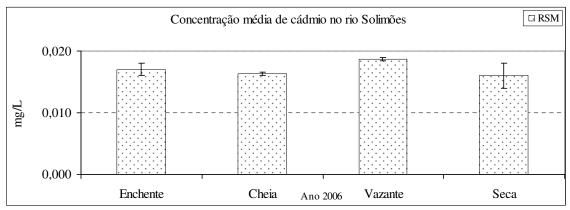


Figura 55 - Concentração média de cádmio no rio Solimões.

## Rio Negro

No rio Negro, as concentrações de cádmio variaram de 0,007 mg/L (RNG 1 e RNG 3), na enchente, a 0,015 mg/L (RNG 2), na cheia. Neste período foi registrada a maior amplitude de variação (0,005 mg/L), enquanto que a menor (0,001 mg/L), foi registrada na enchente. Na

vazante as concentrações variaram de 0,009 mg/L (RNG 3) a 0,013 mg/L (RNG 1 e RNG 2), com valores decrescentes das estações mais à montante para a mais à jusante. Na seca, o teor de cádmio no rio Negro variou de 0,010 mg/L (RNG 3) a 0,014 mg/L (RNG 1 e RNG 2), da mesma forma como ocorreu na vazante, com valores decrescentes das estações mais à montante para a mais à jusante. Verifica-se que, durante o ciclo hidrológico as maiores concentrações de cádmio ocorreram sempre na estação intermediária RNG 2 (Figura 56).

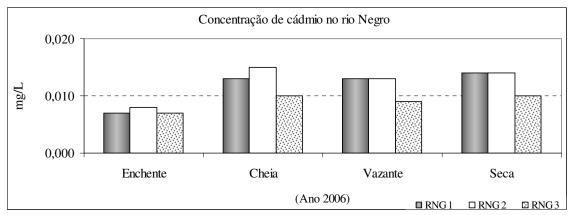


Figura 56 - Variação sazonal e espacial da concentração de cádmio no rio Negro.

Os valores para de cádmio encontrados no rio Negro são menores que os dos rios Urucu e Solimões. No entanto, são muito maiores que as encontradas por Elbaz-Poulichet *et al.* (1999) no Alto Amazonas, que variaram entre 0,001x10<sup>-3</sup> mg/L a 0,186x10<sup>-3</sup> mg/L.

Durante o ciclo hidrológico no rio Negro a concentração média de cádmio variou de 0,007 mg/L (enchente) a 0,013 mg/L (cheia e seca), mostrando que ocorreu variação significativa (p < 0,05) na concentração do cádmio, da enchente com relação às demais fases do ciclo hidrológico. Enquanto que no rio Solimões os maiores valores foram determinados nos períodos enchente e vazante, no rio Negro ocorreu o oposto, visto que as maiores concentrações foram determinadas na cheia e na seca, atingindo a média total de 0,011 mg de Cd/L durante o ciclo hidrológico (Figura 57).

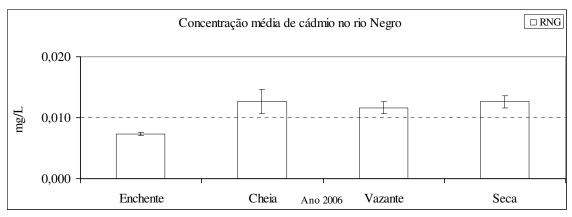


Figura 57 - Concentração média de cádmio no rio Negro.

Em ecossistemas aquáticos o Cd tem mais mobilidade que a maioria dos metais. Ele é encontrado em águas superficiais na forma hidratada Cd(H<sub>2</sub>O)<sup>2+</sup>, como complexo iônico do tipo CdCl<sup>+</sup>, ou ligado às substâncias inorgânicas ou orgânicas. Enquanto as formas solúveis podem migrar na água, o Cd em complexos insolúveis ou adsorvido a sedimentos é relativamente imóvel (LABUNSKA *et al.*, 2000).

## Concentração de cobalto (Co)

#### Rio Urucu

No rio Urucu as concentrações de cobalto foram maiores que 0,015 mg/L com máxima de 0,028 mg/L na seca, na estação URC 1, localizada mais à montante (Figura 58). Na vazante foi registrada a maior amplitude de variação (0,005 mg/L) entre o cobalto nas estações. A menor amplitude (0,001 mg/L) ocorreu na cheia, sendo que, nesta fase e na enchente foram registrados os menores teores de cobalto, assim como ocorreu para o cádmio. Durante o ciclo hidrológico houve pequena variação numérica do teor desse elemento entre a estação intermediária (URC 2) e a mais à jusante (URC 3). Seguindo o comportamento do cádmio, na maior parte das fases, com exceção da enchente, as menores concentrações foram registradas sempre na estação URC 3, mais à jusante (Figura 58).

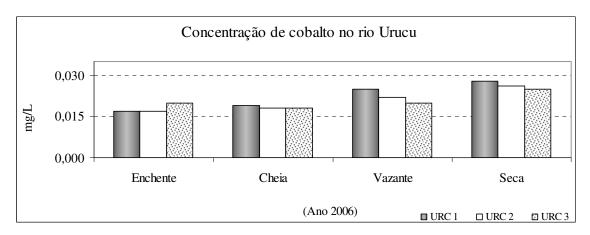


Figura 58 - Variação sazonal e espacial da concentração de cobalto no rio Urucu.

As concentrações obtidas neste estudo são maiores que as apresentadas por Rodriguez (2001), que, ao estudar a bacia do Alto Jacaré-Guaçu (SP), encontrou valores para cobalto entre 0,005 mg/L e 0,006 mg/L.

Durante o ciclo hidrológico a concentração média de cobalto no rio Urucu variou de 0,018 mg/L (enchente e cheia) a 0,026 mg/L (seca). Observou-se que houve variação significativa (p < 0,05) entre as fases do ciclo hidrológico, principalmente da seca com relação à enchente e cheia. Assim como foi verificado para o cádmio, na seca foram registradas as maiores concentrações, enquanto que na enchente e na cheia foram obtidos os menores teores de cobalto (Figura 59). A média total durante o ciclo hidrológico foi de 0,021 mg de Co/L.

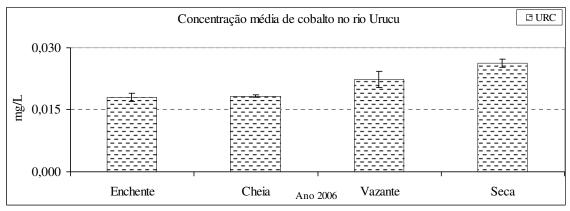


Figura 59 - Concentração média de cobalto no rio Urucu.

#### Rio Solimões

No rio Solimões as concentrações de cobalto variaram de 0,025 mg/L (RSM 3), na cheia, a 0,032 mg/L (RSM 1), verificada na vazante. Neste período e na enchente foi registrada a maior amplitude de variação (0,005 mg/L), enquanto que a menor (0,003 mg/L), ocorreu na cheia. Na enchente a menor concentração ocorreu na estação RSM 3 (0,026 mg/L). Na cheia as concentrações decaíram da estação mais à montante RSM 1 (0,028 mg/L) para a mais à jusante RSM 3 (0,025 mg/L). Na vazante, assim como foi verificado para o cádmio, houve aumento dos teores de cobalto em todas as estações, enquanto que na seca, houve diminuição em todas as estações, nas quais as concentrações estiveram sempre acima de 0,025 mg/L. Verifica-se ainda que, da mesma forma observada para o cádmio, durante todo o ciclo hidrológico as maiores concentrações de cobalto também ocorreram na estação RSM 1, mais à montante (Figura 60).

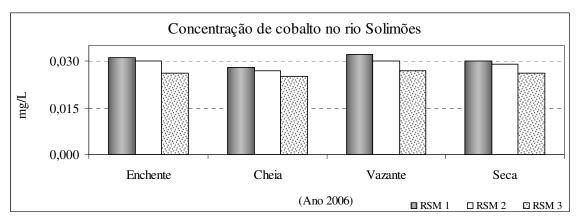


Figura 60 - Variação sazonal e espacial da concentração de cobalto no rio Solimões.

As concentrações de cobalto encontradas no rio Solimões são semelhantes às encontradas por Küchler *et al.* (2000). Estes autores encontraram concentrações de cobalto no rio Solimões variando de 0,04 mg/L a 0,06 mg/L.

Durante o ciclo hidrológico no rio Solimões a concentração média de cobalto variou de 0,027 mg/L (cheia) a 0,030 mg/L (vazante), não havendo variação significativa (p > 0,05) entre as fases do ciclo hidrológico. Verificam-se tendências de menores concentrações de cobalto na cheia enquanto que as maiores, nos períodos de vazante, alcançam média de 0,028 mg de Co/L durante o ciclo hidrológico (Figura 61).

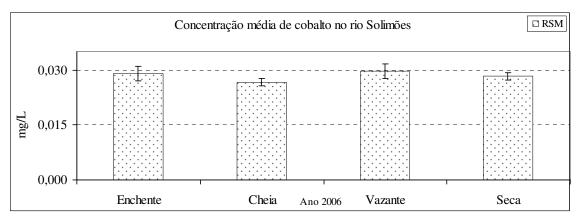


Figura 61 - Concentração média de cobalto no rio Solimões.

# Rio Negro

No rio Negro as concentrações de cobalto variaram de 0,015 mg/L (RNG 1, 2 e 3), na enchente, a 0,029 mg/L (RNG 2), na seca. Na vazante foi registrada a maior amplitude de variação (0,006 mg/L), enquanto que na enchente não houve variação. Na vazante as concentrações variaram de 0,021 mg/L (RNG 3) a 0,027 mg/L (RNG 2). Na seca, o teor de cobalto no rio Negro variou de 0,025 mg/L (RNG 1 e 3) a 0,029 mg/L (RNG 2). Verifica-se que, durante todo o ciclo hidrológico as maiores concentrações de cobalto ocorreram sempre na estação intermediária RNG 2 (Figura 62).

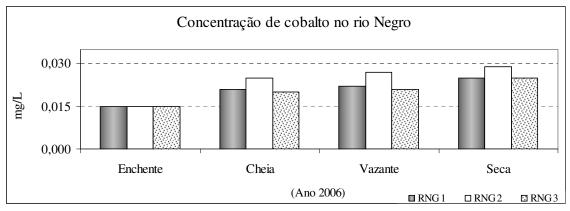


Figura 62 - Variação sazonal e espacial da concentração de cobalto no rio Negro.

Em estudo na bacia do rio Negro, Küchler *et al.* (2000) encontraram uma concentração de cobalto de 0,14 mg/L, sendo que, em outras amostras de água preta de rios da bacia do rio Negro, estes autores chegaram a encontraram um valor máximo de 8,3 mg de Co/L.

Durante o ciclo hidrológico no rio Negro a concentração média de cobalto variou de 0,015 mg/L (enchente) a 0,026 mg/L (seca) e a análise de variância mostrou que ocorreu

variação significativa (p < 0,05) da enchente com relação às demais fases do ciclo, assim como foi verificado para o cádmio, com maiores concentrações determinadas na seca, e média total de 0,022 mg/L durante o ciclo hidrológico (Figura 63).

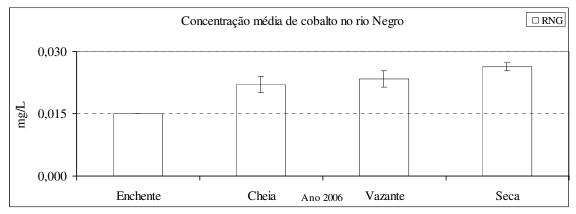


Figura 63 - Concentração média de cobalto no rio Negro.

## Concentração de cromo (Cr)

## Rio Urucu

Durante todo o ciclo hidrológico, no rio Urucu, as concentrações de cromo foram maiores que 0,015 mg/L com máxima de 0,025 mg/L na enchente, na estação URC 3, localizada mais à jusante. Nesta fase também foi registrada a maior amplitude de variação (0,008 mg/L) entre o cromo nas estações de coleta. A menor amplitude (0,001 mg/L) ocorreu na cheia, sendo que, neste período também foram registrados os menores teores de cromo. Com exceção da enchente, houve pequena variação numérica do teor deste elemento nas três estações. Seguindo o comportamento do cádmio e do cobalto, na maior parte das fases, com exceção da enchente, as menores concentrações foram registradas sempre na estação URC 3, mais à jusante (Figura 64).

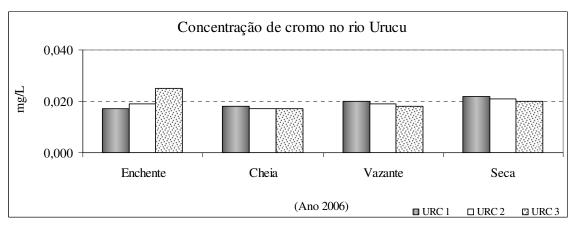


Figura 64 - Variação sazonal e espacial da concentração de cromo no rio Urucu.

Em estudo de metais pesados no rio Jundiaí, Guedes *et al.* (2005) encontraram valores médios para cromo variando de 0,02 mg/L a 0,03 mg/L, valores estes, semelhantes aos encontrados no rio Urucu.

A concentração média de cromo no rio Urucu variou de 0,017 mg/L (cheia) a 0,021 mg/L (seca). Observou-se que, da mesma forma como ocorreu para o cádmio, não houve variação significativa (p > 0,05) entre as fases do ciclo hidrológico. Na seca foram registradas as maiores concentrações desse elemento, enquanto que na cheia foram obtidos os menores teores (Figura 65). A média total durante o ciclo hidrológico foi de 0,019 mg de Cr/L.

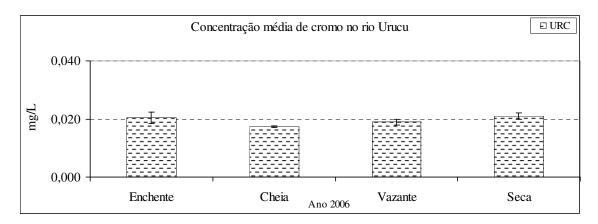


Figura 65 - Concentração média de cromo no rio Urucu.

### Rio Solimões

No rio Solimões as concentrações de cromo variaram de 0,024 mg/L (RSM 3), na seca, a 0,038 mg/L (RSM 1), verificada na vazante. Na seca foi registrada a maior amplitude de variação (0,006 mg/L), enquanto que na cheia, foi registrada a menor (0,004 mg/L). Na

enchente a menor concentração ocorreu na estação RSM 3 (0,030 mg/L). Na cheia as concentrações decaíram de 0,029 mg/L na estação mais à montante (RSM 1) e da intermediária, para 0,025 mg/L, na estação mais à jusante (RSM 3). Na vazante houve, assim como foi verificado para o cádmio e para o cobalto, aumento dos teores de cromo em todas as estações, enquanto que na seca houve diminuição em todas as estações, com concentrações a partir de 0,024 mg/L. Assim como foi verificado para cádmio e para cobalto, durante todo o ciclo hidrológico as maiores concentrações de cromo também ocorreram sempre na estação mais à montante, RSM 1 (Figura 66).

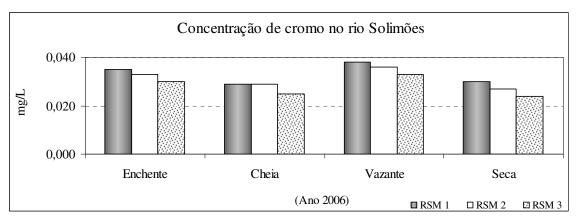


Figura 66 - Variação sazonal e espacial da concentração de cromo no rio Solimões.

Küchler *et al.* (2000) detectaram valores de Cr no rio Solimões variando entre 0,11 e 0,21 mg/L, muito maiores que os obtidos neste estudo.

Durante o ciclo hidrológico no rio Solimões a concentração média de cromo variou de 0,027 mg/L (seca) a 0,036 mg/L (vazante), com variação significativa (p < 0,05) da vazante com relação à seca e à cheia, visto que na vazante foram registradas as maiores concentrações desse elemento, enquanto que na cheia e na seca foram obtidas as menores, com média de 0,031 mg de Cr/L durante o ciclo hidrológico (Figura 67).

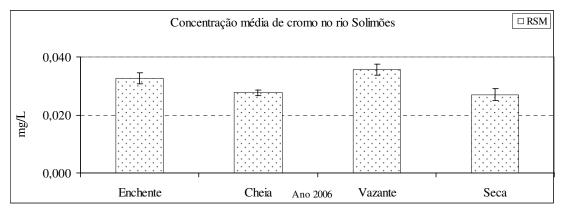


Figura 67 - Concentração média de cromo no rio Solimões.

O Cr em sistemas aquáticos pode estar em dois estados de oxidação, o Cr<sup>3+</sup> ou o Cr<sup>6+</sup>. Segundo Ray *et al.*, (1989) e Castilhos *et al.*, (2001), o Cr predomina no ambiente na forma de Cr<sup>3+</sup> e do ânion CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, sendo considerado de toxidez moderada e de baixa mobilidade em razão de sua precipitação em pH superior a 5,0, podendo ser adsorvido pelo material em suspensão e sedimentos (LABUNSKA *et al.*, 2000). Sendo assim, é provável que boa parte do Cr contido nas águas estudadas, principalmente nos rios Urucu e Solimões, possa estar precipitada.

## Rio Negro

No rio Negro durante o ciclo hidrológico, as concentrações de cromo variaram de 0,015 mg/L (RNG 1, RNG 2 e RNG 3), na enchente, a 0,028 mg/L (RNG 3), na cheia e na seca. Na cheia também foi registrada a maior amplitude de variação (0,004 mg/L) entre as estações, enquanto que a menor (0,001 mg/L) foi registrada na vazante, onde as concentrações variaram de 0,020 mg/L a 0,021 mg/L. Na seca, o teor de cromo no rio Negro variou de 0,025 mg/L (RNG 1) a 0,028 mg/L (RNG 3). Verifica-se que, durante todo o ciclo hidrológico as maiores concentrações de cromo ocorreram na estação intermediária RNG 2, e na RNG 3, mais à jusante (Figura 68).

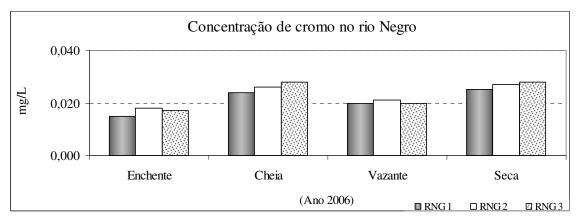


Figura 68 - Variação sazonal e espacial da concentração de cromo no rio Negro.

Küchler *et al.* (2000) encontraram no rio Negro valor de 0,10 mg/L, chegando a obter em outras amostras de água preta, concentração máxima de 15,3 mg de Cr/L. Estes valores são bem maiores que os determinados neste estudo.

Durante o ciclo hidrológico no rio Negro a concentração média de cromo variou de 0,017 mg/L (enchente) a 0,027 mg/L (seca) e a análise de variância mostrou que, assim como ocorreu para cádmio e cobre, para o cromo também ocorreu variação significativa (p < 0,05)

das fases intermediárias, enchente e vazante, com as de pico máximo, cheia e seca (Figura 69). A média total durante o ciclo hidrológico foi de 0,022 mg de Cr/L.

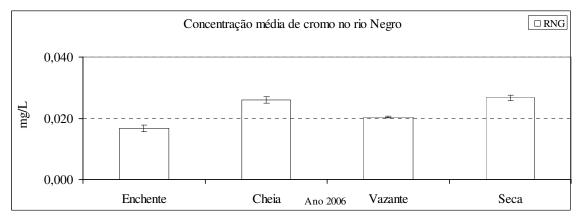


Figura 69 - Concentração média de cromo no rio Negro.

As concentrações de cromo em água doce são muito baixas, normalmente inferiores a 0,001 mg/L (CETESB, 2001). As concentrações determinadas nos rios Urucu, Solimões e Negro foram bem maiores que este valor citado, mas, de acordo com Küchler *et al.* (2000), valores maiores encontrados em alguns rios amazônicos não significam necessariamente que os ambientes estejam impactados.

## Concentração de cobre (Cu)

### Rio Urucu

No rio Urucu as concentrações de cobre foram maiores que 0,010 mg/L com máxima de 0,023 mg/L na seca, nas estações URC 1 e URC 2 (Figura 70). Na enchente foi registrada a maior amplitude de variação (0,009 mg/L) nas estações de coleta. A menor amplitude (0,001 mg/L) ocorreu na vazante e na seca, sendo que, na enchente e na cheia foram registrados os menores teores de cobre. Assim como ocorreu para o cromo, com exceção da enchente, houve pequena variação numérica do teor de cobre nas três estações, com diminuição sempre em direção à estação mais à jusante (URC 3). Seguindo o comportamento do cádmio, cobalto e cromo, com exceção da enchente, as menores concentrações de cobre foram registradas sempre na estação URC 3, mais à jusante (Figura 70).

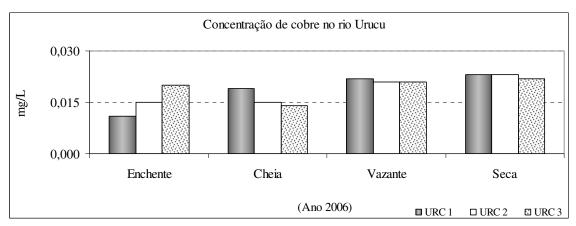


Figura 70 - Variação sazonal e espacial da concentração de cobre no rio Urucu.

As concentrações de cobre no rio Urucu são menores que as encontradas por Rodríguez (2001), na bacia do Alto Jacaré-Guaçu que foram valores entre 0,033 mg/L a 0,044 mg/L. No entanto, são maiores do que as obtidas por de Farias (2006), pois segundo esta, os valores para cobre no rio Cabelo (PB) foram menores que 0,01 mg/L.

Durante o ciclo hidrológico a concentração média de cobre no rio Urucu variou de 0,015 mg/L (enchente) a 0,023 mg/L (seca). Houve variação significativa (p < 0,05) entre as fases de enchente e seca. Na seca foram registradas as maiores concentrações, da mesma forma verificada para cádmio, cobalto e cromo, enquanto que na enchente foram obtidos os menores teores de cobre (Figura 71). A média total durante o ciclo hidrológico foi de 0,019 mg de Cu/L.

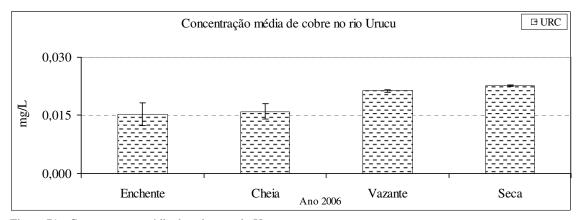


Figura 71 - Concentração média de cobre no rio Urucu.

#### Rio Solimões

No rio Solimões as concentrações de cobre variaram de 0,020 mg/L (RSM 3), na cheia, a 0,029 mg/L (RSM 1), na enchente e na vazante. Na cheia foi registrada a maior amplitude de variação (0,007 mg/L), enquanto que na enchente e na vazante, foi registrada a menor (0,003 mg/L). Na enchente a menor concentração ocorreu nas estações RSM 2 e RSM 3 (0,026 mg/L). Na cheia, as concentrações decaíram de 0,027 mg/L na estação mais à montante (RSM 1) para 0,020 mg/L na mais à jusante (RSM 3). A mesma tendência verificada para os elementos cádmio, cobalto e cromo, também ocorreu com o cobre, visto que, na vazante houve aumento dos teores de cobre em todas as estações, enquanto que na seca houve diminuição em todas as estações, nas quais as concentrações foram iguais ou estiveram acima de 0,023 mg/L. Assim como tem ocorrido para os três elementos anteriores, para o cobre também verifica-se que durante o ciclo hidrológico as maiores concentrações ocorreram sempre na estação RSM 1, mais à montante (Figura 72).

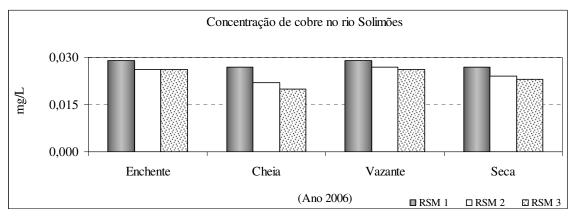


Figura 72 - Variação sazonal e espacial da concentração de cobre no rio Solimões.

As concentrações de cobre no rio Solimões são aproximadamente dez vezes maiores que o valor citado por Furch (1984) para o mesmo rio (média de 0,0024 mg/L), sendo também, maiores que o valor médio encontrado por Shiller (1997), no rio Mississipi, de 0,0015 mg de Cu/L e são muito menores que 3,7 e 3,8 mg/L , valores encontrados por Küchler *et al.* (2000) em dois pontos no rio Solimões.

Durante o ciclo hidrológico no rio Solimões a concentração média de cobre variou de 0,023 mg/L (cheia) a 0,027 mg/L (enchente e vazante), não havendo variação significativa (p > 0,05) entre todas as fases do ciclo hidrológico, assim como foi verificado para cádmio e cobalto. Verificaram-se tendências de menores concentrações de cobre na cheia e na seca, e

maiores nos períodos de enchente e vazante, com média de 0,026 mg de Cu/L durante o ciclo (Figura 73).

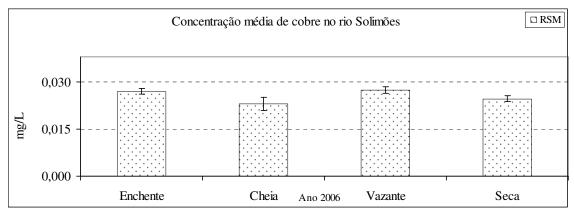


Figura 73 - Concentração média de cobre no rio Solimões.

## Rio Negro

Durante o ciclo hidrológico, no rio Negro, as concentrações de cobre variaram de 0,010 mg/L (RNG 3), na enchente, a 0,017 mg/L (RNG 1), na seca. Na enchente foi registrada a maior amplitude de variação (0,005 mg/L) entre as estações, enquanto que a menor foi registrada na cheia e na vazante (0,001 mg/L). Na vazante as concentrações variaram de 0,013 mg/L a 0,014 mg/L, com valores decrescentes da estações mais à montante (RNG 1) e intermediária (RNG 2), para as mais à jusante (RNG 3), assim como foi verificado para o cádmio. Na seca, o teor de cobre no rio Negro variou de 0,015 mg/L (RNG 3) a 0,017 mg/L (RNG 1). Verifica-se que, durante a maior parte do ciclo hidrológico as maiores concentrações de cobre ocorreram nas estações mais à montante, RNG 1, e intermediária RNG 2 (Figura 74).

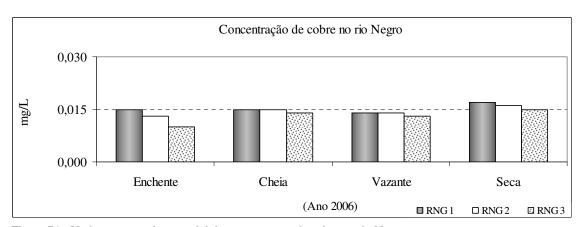


Figura 74 - Variação sazonal e espacial da concentração de cobre no rio Negro.

Os valores de cobre para o rio Negro encontrados neste estudo são maiores que o valor médio de 0,0018 mg/L, determinado por Furch (1984), sendo maiores também, que 0,002 mg/L, que foi o valor máximo obtido por Elbaz-Poulichet *et al.* (1999) em rios da bacia de drenagem do Alto Amazonas.

Durante o ciclo hidrológico no rio Negro a concentração média de cobre variou de 0,013 mg/L (enchente) a 0,016 mg/L (seca), mostrando que não ocorreu variação significativa (p > 0,05) na concentração deste elemento nas fases do ciclo hidrológico. Seguindo a tendência observada para o cromo e o cádmio, no rio Negro as maiores concentrações do cobre foram determinadas na cheia e na seca (Figura 75), ao contrário do que ocorreu no rio Solimões, onde os maiores valores foram determinados nos períodos de enchente e de vazante. A média total atingida durante o ciclo hidrológico foi de 0,014 mg de Cu/L.

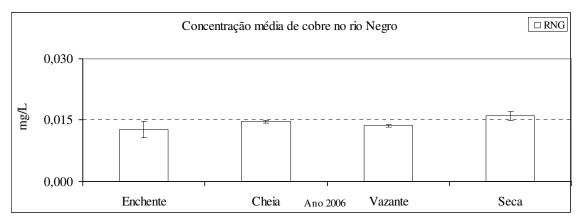


Figura 75 - Concentração média de cobre no rio Negro.

A literatura mostra que o Cu em sistemas aquáticos geralmente está combinado com a matéria orgânica e que a sua afinidade por essa fração é muito alta. Cerca de 76 a 96% podem estar complexados (DAVIS, 1984; MULLER, 1996 e 1998). O Cu<sup>2+</sup> no ambiente é normalmente adsorvido pelos argilominerais, hidróxidos de Fe e matéria orgânica, que controlam a concentração desse metal na interface sedimento-água, sendo que a maior quantidade do Cu solúvel está na forma de complexos com a matéria orgânica (BOYLE, 1979; JORDÃO, 2000; CHRISTL e KRETZSCHMAR, 2001; RAMOS *et al.*, 2002; HELLAND e BAKKE, 2002).

## Concentração de ferro (Fe)

#### Rio Urucu

No rio Urucu as concentrações de ferro foram maiores que 0,20 mg/L com máxima de 0,87 mg/L na vazante, na estação URC 3, mais à jusante. Na vazante também foi registrada a maior amplitude de variação (0,25 mg/L). A menor amplitude (0,16 mg/L) ocorreu na seca. Durante todo o ciclo hidrológico houve considerável variação numérica do teor desse elemento em todas as estações. Na maior parte das fases, com exceção da enchente e da cheia, as menores concentrações foram registradas na estação URC 2, intermediária (Figura 76).

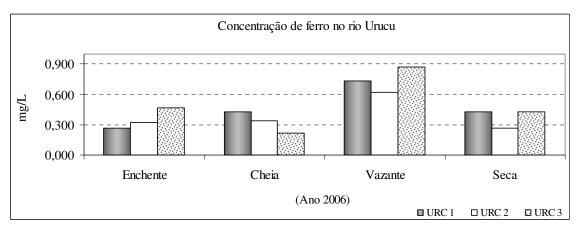


Figura 76 - Variação sazonal e espacial da concentração de ferro no rio Urucu.

As concentrações obtidas neste estudo são próximas das menores concentrações (0,006-0,91 mg/L) determinadas por Rodriguez (2001) na bacia do Alto Jacaré-Guaçu (SP), visto que, em alguns pontos este autor chegou a encontrar valor de até 6,6 mg de Fe/L. No entanto, as concentrações obtidas na rio Urucu são próximas das obtidas por de Farias (2006), visto que, no rio cabelo (PB) as concentrações variaram entre 0,30 e 0,60 mg/L. Segundo Sioli (1975), em alguns pequenos rios de água clara da faixa carbonífera do Médio Amazonas, a concentração de ferro pode variar de 0-0,65 mg/L.

Durante o ciclo hidrológico as concentrações médias de ferro no rio Urucu foram as maiores registradas para os três rios durante o ciclo hidrológico inteiro, variaram de 0,330 mg/L (cheia) a 0,740 mg/L (vazante). Observou-se que houve variação significativa (p < 0,05) da vazante com relação às demais fases do ciclo hidrológico. Na vazante foram registradas as maiores concentrações, enquanto que na cheia foram obtidos os menores teores de ferro (Figura 77). A média total durante o ciclo hidrológico foi de 0,450 mg de Fe/L.

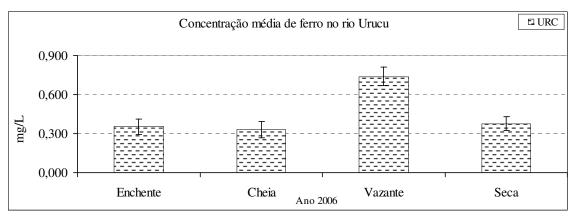


Figura 77 - Concentração média de ferro no rio Urucu.

O Fe em pH abaixo de 7,5, em baixas concentrações de oxigênio e baixo potencial redox, é encontrado basicamente na forma de Fe<sup>2+</sup>, que é solúvel sob a forma do bicarbonato Fe(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Como hidróxido, carbonatos e sulfetos, o Fe<sup>2+</sup> se precipita. Já o Fe<sup>3+</sup> é mais solúvel na forma do hidróxido Fe(OH)<sub>3</sub>. Tanto o Fe<sup>2+</sup> quanto o Fe<sup>3+</sup> podem estar adsorvidos em partículas em suspensão ou complexados com substâncias orgânicas (LABUNSKA *et al.*, 2000; ESTEVES, 1988). Como as maiores concentrações para Fe entre os três rios foram determinadas no rio Urucu, provavelmente os processos de adsorção e/ou complexação neste rio não foram muito acentuados.

### Rio Solimões

No rio Solimões as concentrações de ferro variaram de 0,110 mg/L (RSM 2 e 3), na cheia e na seca, a 0,220 mg/L (RSM 3), verificada na vazante. Na enchente foi registrada a maior amplitude de variação (0,070 mg/L), enquanto que na cheia, foi registrada a menor (0,005 mg/L). Na enchente a menor concentração ocorreu na estação RSM 3 (0,120 mg/L). Na cheia as concentrações aumentaram de 0,105 mg/L, na estação mais à montante (RSM 1), para 0,110 mg/L, na estação intermediária (RSM 2) e na mais à jusante (RSM 3). Na vazante houve aumento dos teores de ferro em todas as estações, enquanto que na seca houve diminuição em todas as estações nas quais as concentrações estiveram sempre acima de 0,105 mg/L. Verifica-se que durante todo o ciclo hidrológico as maiores concentrações de ferro oscilaram entre as três estações de coleta (Figura 78).

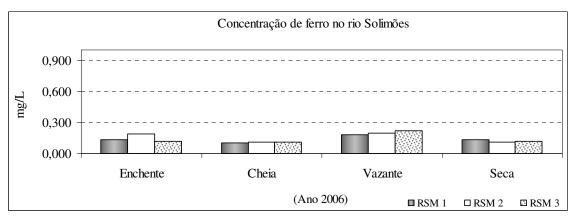


Figura 78 - Variação sazonal e espacial da concentração de ferro no rio Solimões.

As concentrações de ferro encontradas no rio Solimões são relativamente próximas do valor citado por Furch (1984) para o mesmo rio (média de 0,109 mg/L), sendo muito maiores que a concentração média de 0,0023 mg/L, obtida no rio Mississipi por Shiller (1997). Comparando com os valores apresentados por Stallard e Edmond (1983), as concentrações determinadas neste estudo também são muito maiores que 0,039 mg/L (média mundial) e 0,056 mg/L (Alto Amazonas), sendo, no entanto, muito próximas de 0,106 mg/L, determinada no Baixo Amazonas. De acordo com Küchler *et al.* (2000) é possível encontrar em alguns pontos do rio Solimões concentrações de até 173 mg de Fe/L.

Durante o ciclo hidrológico no rio Solimões a concentração média de ferro variou de 0,108 mg/L (cheia) a 0,200 mg/L (vazante), havendo variação significativa (p < 0,05) da vazante com relação à cheia e à seca. Verifica-se a mesma tendência observada para cádmio, cobalto, cromo e cobre, pois as menores concentrações de ferro também foram na cheia e na seca, e maiores nos períodos de enchente e vazante, com média de 0,144 mg de Fe/L durante o ciclo (Figura 79).

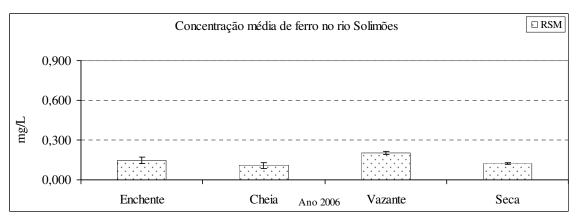


Figura 79 - Concentração média de ferro no rio Solimões.

O decréscimo na concentração de Fe no rio Solimões não resulta necessariamente da elevada mistura com águas eletroliticamente pobres da Amazônia Central. Isto é porque as concentrações de Fe nos corpos d'água da Amazônia Central não são significativamente mais baixas, na média, do que nas águas ricas eletroliticamente (FURCH, 1984).

## Rio Negro

No rio Negro, as concentrações de ferro variaram de 0,120 mg/L, na seca, a 0,300 mg/L, na cheia, ambas na estação RNG 2. Na seca foi registrada a maior amplitude de variação (0,080 mg/L), enquanto que a menor (0,020 mg/L), foi registrada na cheia. Na vazante as concentrações variaram de 0,220 mg/L (RNG 1) a 0,260 mg/L (RNG 2). Na seca, o teor de ferro no rio Negro variou de 0,120 mg/L (RNG 2) a 0,200 mg/L (RNG 3). Verifica-se que, com exceção da seca, as maiores concentrações de ferro ocorreram na estação intermediária RNG 2 (Figura 80).

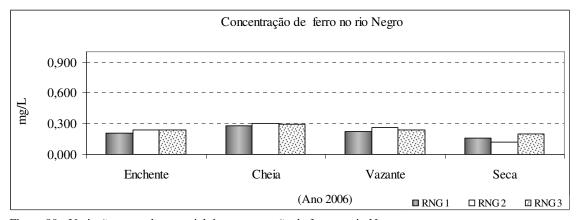


Figura 80 - Variação sazonal e espacial da concentração de ferro no rio Negro.

Os valores obtidos neste estudo são relativamente próximos do valor médio de 0,178 mg/L, citado por Furch (1984), e do valor de 0,19 mg/L, citado por Sioli (1975). Ainda segundo este último autor, em pequenos rios de águas pretas de regiões Terciárias e do Arqueano, a concentração de ferro pode variar entre 0,11-0,25 mg/L, o que estaria mais de acordo com os valores deste atual estudo. No entanto, as concentrações aqui obtidas são muito menores que as apresentadas por Küchler *et al.* (2000), onde estes chegaram a encontrar no rio Negro concentração de 2,2x10<sup>2</sup> mg/L.

Durante o ciclo hidrológico no rio Negro a concentração média de ferro variou de 0,160 mg/L (seca) a 0,290 mg/L (cheia), mostrando que ocorreu variação significativa (p < 0,05) na concentração deste elemento, da seca com as demais fases do ciclo hidrológico. As maiores concentrações do ferro foram determinadas na cheia e as menores na seca (Figura 81). A

média total atingida durante o ciclo hidrológico foi de 0,230 mg de Fe/L. Assim como no Solimões, o teor médio desse elemento foi menor na vazante. No entanto, neste rio a concentração de ferro foi a mais homogênea durante todo o ciclo hidrológico, com diminuição dos valores nos períodos de vazante e seca, e aumento na enchente e cheia, sugerindo provável influência da precipitação pluvial e/ou entrada da água de pequenos rios nestas fases do ciclo.

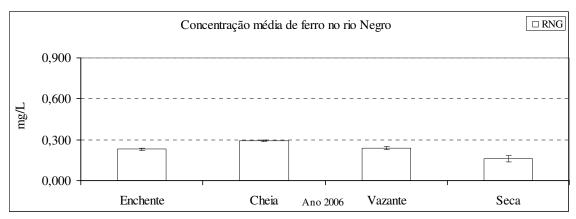


Figura 81 - Concentração média de ferro no rio Negro.

A caulinita, argilomineral encontrado nos sedimentos Terciários das águas do rio Negro, não tem capacidade de acumular grandes quantidades de Fe (MONIZ *et al.*, 1975), o que explicaria o fato de o Fe ter sido encontrado em quantidade significativa dissolvido na água deste rio.

Em rios, a maioria dos elementos químicos são exportados primariamente sob a forma dissolvida, entretanto a maior parte do Fe é transportada como material em suspensão, o que estaria mais diretamente relacionado com a taxa de descarga do que com o fluxo anual (GOLTERMAN, 1975). No entanto, para os três rios, e principalmente para o Urucu, as concentrações de Fe dissolvidas na água foram as maiores registradas para os elementostraço.

## Concentração de manganês (Mn)

#### Rio Urucu

No rio Urucu as concentrações de manganês tiveram valor mínimo de 0,010 mg/L com máximo de 0,041 mg/L na seca, na estação URC 1, mais à montante. Na enchente foi registrada a maior amplitude de variação (0,006 mg/L), e também foram registrados os menores teores de manganês nas estações de coleta. A menor amplitude (0,004 mg/L) ocorreu na vazante. Durante todo o ciclo hidrológico houve pequena variação numérica do teor desse

elemento nas estações mais à montante, e, com exceção da enchente, houve aumento gradativo da concentração, da estação mais à jusante (URC 3) para a estação mais à montante (URC 1). Na maior parte das fases, com exceção da enchente, as menores concentrações foram registradas sempre na estação URC 3, mais à jusante (Figura 82).

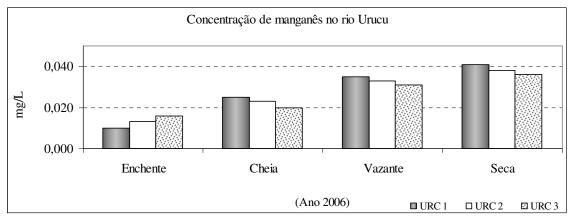


Figura 82 - Variação sazonal e espacial da concentração de manganês no rio Urucu.

As concentrações obtidas neste estudo são, com exceção da enchente, maiores que as encontradas no rio Cabelo (PB) por de Farias (2006), onde as concentrações variaram de 0 a 0,02 mg/L. Os valores no rio Urucu são menores que os obtidos por Guedes *et al.* (2005) no rio Jundiaí (RN), onde foram detectadas concentrações de manganês de 0,07 mg/L a 0,28 mg/L, sendo semelhantes ao valor mínimo obtido por Rodriguez (2001) na bacia do Alto Jacaré-Guaçu, onde a concentração de manganês variou de 0,008 mg/L a 0,23 mg/L.

Durante o ciclo hidrológico a concentração média de manganês no rio Urucu variou de 0,013 mg/L (enchente) a 0,038 mg/L (seca). Observou-se que houve variação significativa (p < 0,05) entre as fases do ciclo hidrológico. Houve aumento gradativo na concentração de manganês, da enchente para a seca (Figura 83). A média total durante o ciclo hidrológico foi de 0,027 mg de Mn/L.

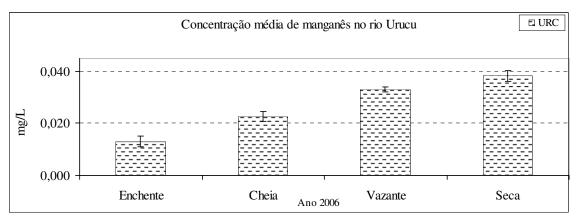


Figura 83 - Concentração média de manganês no rio Urucu.

## Rio Solimões

No rio Solimões as concentrações de manganês variaram de 0,017 mg/L (RSM 2 e RSM 3) na cheia e na seca, a 0,025 mg/L (RSM 1), verificada na enchente e na vazante. Na enchente foi registrada a maior amplitude de variação (0,005 mg/L), enquanto que na vazante, foi registrada a menor (0,002 mg/L). Na enchente a menor concentração ocorreu na estação RSM 3 (0,020 mg/L). Na cheia as concentrações decaíram de 0,020 mg/L na estação mais à montante (RSM 1) para 0,017 mg/L, nas estações intermediária (RSM 2) e na mais à jusante (RSM 3). Na vazante houve aumento dos teores de manganês em todas as estações, enquanto que na seca houve diminuição em todas as estações nas quais as concentrações estiveram sempre acima de 0,015 mg/L. Assim como foi verificado para cádmio, cobalto, cromo, cobre, para o manganês também verificou-se que durante todo o ciclo hidrológico as maiores concentrações ocorreram sempre na estação mais à montante (RSM 1) (Figura 84).

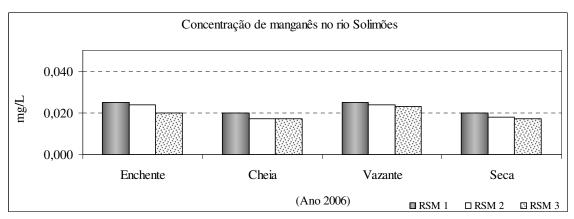


Figura 84 - Variação sazonal e espacial da concentração de manganês no rio Solimões.

As concentrações de manganês encontradas no rio Solimões são maiores que o valor médio de 0,0014 mg/L citado por Shiller (1997) para o rio Mississipi, sendo maiores também que o valor médio de 0,0059 mg/L encontrado no rio Solimões por Furch (1984). No entanto, são muito próximas das concentrações encontradas no Alto Amazonas (0,006mg/L), no Baixo Amazonas (0,016 mg/L), e da concentração média mundial (0,011 mg/L), citadas por Stallard e Edmond (1983). Em contrapartida, os valores neste estudo são bem menores que 4,4 e 9,0 mg/L, apresentados por Küchler *et al.* (2000) em dois pontos no rio Solimões.

Durante o ciclo hidrológico no rio Solimões a concentração média de manganês variou de 0,018 mg/L (cheia e seca) a 0,024 mg/L (vazante), havendo variação significativa (p < 0,05) entre as fases do ciclo hidrológico. Verifica-se a mesma tendência observada para cádmio, cobalto, cromo, cobre e ferro, pois as menores concentrações de manganês também foram na cheia e na seca, e maiores nos períodos de enchente e vazante, com média de 0,021 mg de Mn/L durante o ciclo (Figura 85).

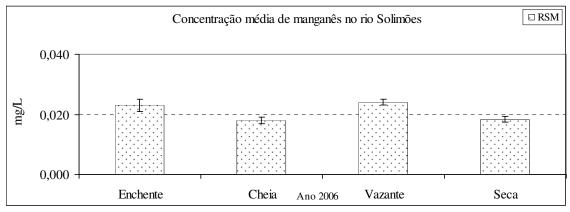


Figura 85 - Concentração média de manganês no rio Solimões.

O Mn é encontrado em todo ambiente aquático, mesmo que em quantidades mínimas, o que foi verificado para os três rios estudados. O Mn varia apenas no seu estado de oxidação, podendo precipitar como: MnCO<sub>3</sub>, MnS, Mn(OH)<sub>2</sub>, e solubiliza-se principalmente como Mn(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Em ambientes bastantes oxigenados e pH levemente básico, parte do Mn é precipitado na forma de Mn(OH)<sub>2</sub> (LABUNSKA *et al.*, 2000; ESTEVES, 1988). Esta última afirmação pode explicar as baixas concentrações de Mn encontradas no rio Solimões.

### Rio Negro

No rio Negro as concentrações de manganês variaram de 0,009 mg/L (RNG 1, 2 e 3), na enchente, a 0,016 mg/L (RNG 1), na seca. Neste período e na cheia foi registrada a maior amplitude de variação (0,004 mg/L), enquanto que na enchente não houve variação da concentração entre as estações. Na vazante as concentrações variaram de 0,010 mg/L (RNG 3) a 0,013 mg/L (RNG 1), com valores decrescentes da estação mais à montante para as mais à jusante. Na seca, o teor de manganês no rio Negro variou de 0,012 mg/L (RNG 3) a 0,016 mg/L (RNG 1), com valores decrescentes da estação mais à montante para as mais à jusante, da mesma forma como ocorreu na vazante. Verifica-se que, durante todo o ciclo hidrológico as maiores concentrações de manganês ocorreram sempre na estação mais à montante RNG 1, (Figura 86).

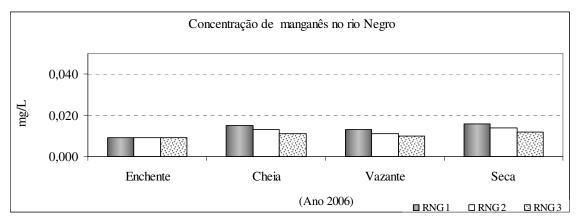


Figura 86 - Variação sazonal e espacial da concentração de manganês no rio Negro.

Os valores de manganês encontrados no rio Negro são maiores que a concentração média de 0,009 mg/L, citada por Furch (1984) para este mesmo rio, sendo menores que a concentração máxima apresentada por Elbaz-Poulichet *et al.* (1999), que, ao analisarem a bacia de drenagem do Alto Amazonas encontraram concentrações variando de 0,002 a 0,047 mg de Mn/L. As concentrações determinadas neste estudo são muito menores que as apresentadas por Küchler *et al.* (2000), onde em um ponto no rio Negro determinaram 10,7 mg de Mn/L.

Durante o ciclo hidrológico no rio Negro a concentração média de manganês variou de 0,009 mg/L (enchente) a 0,014 mg/L (seca), mostrando que ocorreu variação significativa (p < 0,05) na concentração deste elemento, entre a enchente e a seca, onde ocorreram a menor e a maior concentração, respectivamente (Figura 87). A média total atingida durante o ciclo hidrológico foi de 0,012 mg de Mn/L.

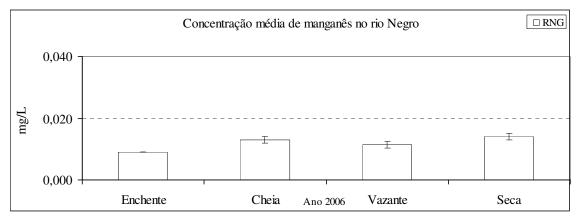


Figura 87 - Concentração média de manganês no rio Negro.

A distribuição de Mn é muito comparável com a distribuição dos metais alcalinos e alcalino-terrosos: as águas mais pobres em eletrólitos são também mais pobres em Mn (JUNK e FURCH, 1980). Tal afirmação foi comprovada pelos resultados deste estudo, pois nos rios Urucu e Negro foram encontradas menores concentrações de Mn que no rio Solimões.

A concentração de manganês menor que 0,05 mg/L geralmente é aceitável em mananciais. Raramente atinge concentrações de 1,0 mg/L em águas superficiais naturais e, normalmente, está presente em quantidades de 0,2 mg/L ou menos (CETESB, 2001). Concentrações bem menores que 0,2 mg de Mn/L foram encontradas nos rios Urucu, Solimões e Negro.

#### Concentração de níquel (Ni)

#### Rio Urucu

No rio Urucu as concentrações de níquel foram sempre iguais ou próximas de 0,015 mg/L com máxima de 0,019 mg/L na enchente, na estação URC 3, mais à jusante. Na enchente foi registrada a maior amplitude de variação (0,004 mg/L), enquanto que a menor amplitude (0,002 mg/L) ocorreu na vazante e na seca. Durante todo o ciclo hidrológico houve pequena variação numérica do teor desse elemento nas três estações, e com exceção da enchente, houve aumento gradativo da concentração, da estação mais à jusante (URC 3), para a estação mais à montante (URC 1). Na maior parte das fases, com exceção da enchente, as menores concentrações foram registradas sempre na estação URC 3, mais à jusante (Figura 88).

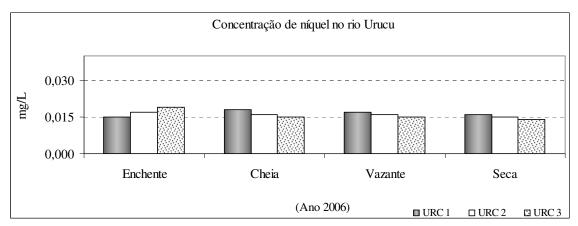


Figura 88 - Variação sazonal e espacial da concentração de níquel no rio Urucu.

As concentrações para Ni obtidas neste estudo são maiores que as encontradas por de Farias (2006), no rio Cabelo (PB), onde as concentrações variaram de 0 a 0,001 mg/L, sendo maiores também que a encontrada por Rodriguez (2001), onde em um ponto da bacia do Alto Jacará-Guaçu determinou 0,001 mg de Ni/L.

Durante o ciclo hidrológico a concentração média de níquel no rio Urucu variou de 0,015 mg/L (seca) a 0,016 mg/L (cheia e vazante). Observou-se que, assim como para cádmio e para cromo, não houve variação significativa (p > 0,05) entre as fases do ciclo hidrológico. Na enchente foram observados os maiores valores e na seca os menores (Figura 89). A média total durante o ciclo hidrológico foi de 0,016 mg de Ni/L.

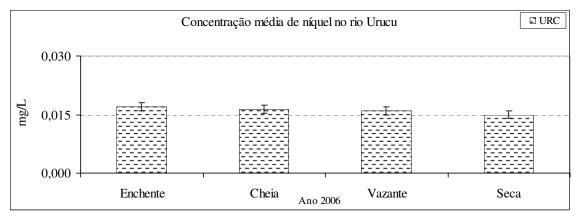


Figura 89 - Concentração média de níquel no rio Urucu.

# Rio Solimões

No rio Solimões as concentrações de níquel variaram de 0,020 mg/L (RSM 3), na cheia, a 0,027 mg/L (RSM 1 e RSM 2), verificada na enchente e vazante. Na vazante e na seca foi registrada a maior amplitude de variação (0,004 mg/L), enquanto que na enchente, foi

registrada a menor (0,001 mg/L). Na enchente a menor concentração ocorreu na estação RSM 3 (0,026 mg/L). Na cheia as concentrações decaíram de 0,023 mg/L, nas estações mais à montante (RSM 1) e intermediária (RSM 2) para 0,020 mg/L, na mais à jusante (RSM 3). Na vazante houve aumento dos teores de níquel em todas as estações, enquanto que na seca houve diminuição em todas as estações nas quais as concentrações estiveram sempre acima de 0,020 mg/L. Assim como foi verificado para cádmio, cobalto, cromo, cobre e manganês, para o níquel também verificou-se que durante todo o ciclo hidrológico as maiores concentrações de níquel ocorreram sempre na estação mais à montante (RSM 1) (Figura 90).

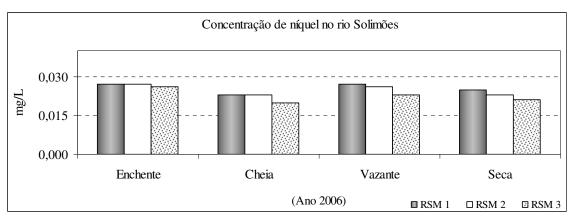


Figura 90 - Variação sazonal e espacial da concentração de níquel no rio Solimões.

As concentrações de níquel encontradas no rio Solimões são maiores que as concentrações médias variando entre 0,0013 e 0,0015 mg/L, apresentadas por Shiller, em estudo no rio Mississipi.

Durante o ciclo hidrológico no rio Solimões a concentração média de níquel variou de 0,022 mg/L (cheia) a 0,027 mg/L (enchente), havendo variação significativa (p < 0,05) entre a cheia e a enchente. Verifica-se a mesma tendência observada para cádmio, cobalto, cromo, cobre, ferro e manganês, pois as menores concentrações de níquel também foram na cheia e na seca, e maiores nos períodos de enchente e vazante, com média de 0,024 mg de Ni/L durante o ciclo (Figura 91).

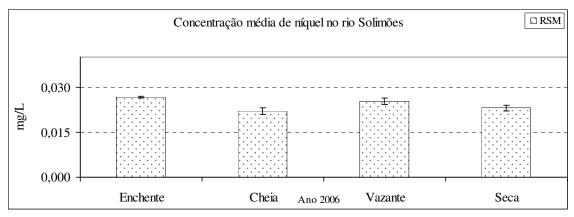


Figura 91 - Concentração média de níquel no rio Solimões.

## Rio Negro

No rio Negro as concentrações de níquel variaram de 0,014 mg/L (RNG 2), na enchente, a 0,019 mg/L (RNG 1), na seca. Neste período foi registrada a maior amplitude de variação (0,003 mg/L), enquanto que a menor (0,002 mg/L), foi registrada nas demais fases do ciclo hidrológico. Na vazante as concentrações variaram de 0,015 mg/L a 0,017 mg/L, com valores decrescentes da estação mais à montante (RNG 1) para as mais à jusante (RNG 3). Na seca, o teor de níquel no rio Negro variou de 0,016 mg/L a 0,019 mg/L, com valores decrescentes da estação mais à montante (RNG 1) para as mais à jusante (RNG 3), da mesma forma como ocorreu na vazante. Verifica-se que, durante todo o ciclo hidrológico as maiores concentrações de níquel ocorreram sempre na estação mais à montante RNG 1 (Figura 92).

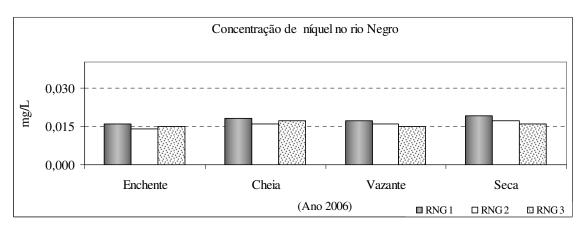


Figura 92 - Variação sazonal e espacial da concentração de níquel no rio Negro.

As concentrações determinadas para Ni no rio Negro são maiores que as obtidas por Elbaz-Poulichet *et al.* (1999), na bacia de drenagem do Alto Amazonas, onde os valores variaram de 0,569x10<sup>-3</sup> mg/L a 0,0028 mg/L.

Durante o ciclo hidrológico no rio Negro a concentração média de níquel variou de 0,015 mg/L (enchente) a 0,017 mg/L (cheia e seca), mostrando que, assim como foi visto para cobre, também não ocorreu variação significativa (p > 0,05) na concentração de níquel (Figura 93). A média total atingida durante o ciclo hidrológico foi de 0,016 mg de Ni/L.

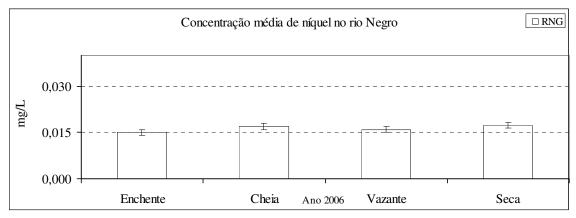


Figura 93 - Concentração média de níquel no rio Negro.

Concentrações de níquel em águas superficiais naturais podem chegar a aproximadamente 0,1 mg/L, embora concentrações de mais de 11,0 mg/L possam ser encontradas, principalmente em áreas de mineração (CETESB, 2001). Concentrações bem menores que 0,1 mg de Ni/L foram determinadas nos rios Urucu, Solimões e Negro.

## Concentração de chumbo (Pb)

#### Rio Urucu

No rio Urucu as concentrações de chumbo foram sempre próximas de 0,045 mg/L com máxima de 0,055 mg/L na seca, na estação URC 1, mais à montante. Na seca foi registrada a maior amplitude de variação (0,004 mg/L) entre o chumbo nas estações de coleta. A menor amplitude (0,002 mg/L) ocorreu na enchente. Durante todo o ciclo hidrológico houve pequena variação numérica do teor desse elemento nas três estações, com aumento gradativo da concentração, da estação mais à jusante (URC 3) para a estação mais à montante (URC 1), com exceção da enchente. Na maior parte das fases, com exceção da enchente, as menores concentrações foram registradas sempre na estação URC 3, mais à jusante (Figura 94).

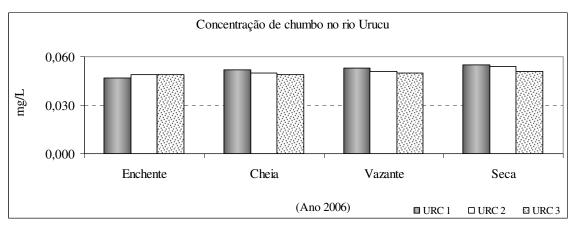


Figura 94 - Variação sazonal e espacial da concentração de chumbo no rio Urucu.

As concentrações para chumbo obtidas neste estudo são maiores que as apresentadas por Rodriguez (2001), na bacia do Alto Jacaré-Guaçu, onde as concentrações variaram de 0,001 a 0,005 mg/L. Os valores encontrados no rio Negro assemelham-se aos obtidos no rio Jundiaí, por Guedes *et al.* (2005), onde as concentrações variaram de 0,03 a 0,09 mg/L. Em estudo no rio Cabelo, de Farias (2006) encontrou valores variando de 0 a 0,06 mg/L, sendo este último, mais parecido com os valores encontrados no rio Urucu.

Durante o ciclo hidrológico a concentração média de chumbo no rio Urucu variou de 0,048 mg/L (enchente) a 0,053 mg/L (seca). Observou-se que houve variação significativa (p < 0,05) entre a enchente e a seca, com aumento gradativo da concentração, da mesma forma como ocorreu com o manganês (Figura 95). A média total durante o ciclo hidrológico foi de 0,051 mg de Pb/L.

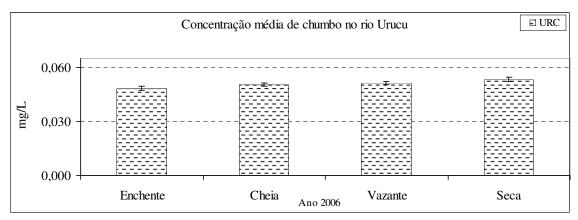


Figura 95 - Concentração média de chumbo no rio Urucu.

#### Rio Solimões

No rio Solimões as concentrações de chumbo variaram de 0,049 mg/L (RSM 3), na cheia, a 0,065 mg/L (RSM 1), verificada na vazante. Na enchente foi registrada a maior amplitude de variação (0,006 mg/L), enquanto que na cheia, foi registrada a menor (0,004 mg/L). Na enchente a menor concentração ocorreu na estação RSM 2 (0,055 mg/L). Na cheia as concentrações decaíram de 0,053 mg/L na estação mais à montante (RSM 1), para 0,049 mg/L na estação mais à jusante (RSM 3). Na vazante houve aumento dos teores de chumbo em todas as estações, enquanto que na seca houve diminuição em todas as estações nas quais foram determinadas concentrações a partir de 0,050 mg/L. Assim como foi verificado para cádmio, cobalto, cromo, cobre, manganês e níquel, para o chumbo também verificou-se que durante todo o ciclo hidrológico as maiores concentrações ocorreram sempre na estação mais à montante (RSM 1) (Figura 96).

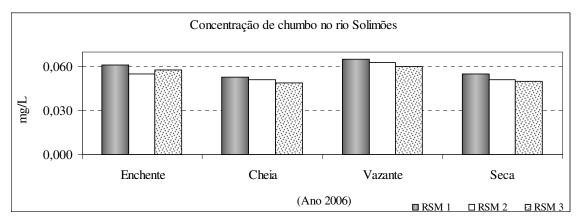


Figura 96 - Variação sazonal e espacial da concentração de chumbo no rio Solimões.

As concentrações determinadas para chumbo no rio Solimões são maiores que 0,008 mg/L e 0,011 mg/L, concentrações médias citadas por Shiller, em estudo no rio Mississipi. No entanto, são bem menores que 0,19 mg/L e 0,27 mg/L, concentrações encontradas por Küchler *et al.* (2000), em dois pontos do rio Solimões.

Durante o ciclo hidrológico no rio Solimões a concentração média de chumbo variou de 0,051 mg/L (cheia) a 0,063 mg/L (vazante), havendo variação significativa (p < 0,05) entre as fases do ciclo hidrológico. Verifica-se a mesma tendência observada para cádmio, cobalto, cromo, cobre, ferro, manganês e níquel, pois as menores concentrações de chumbo também foram na cheia e na seca, e maiores nos períodos de enchente e vazante, com média de 0,056 mg de Pb/L durante o ciclo (Figura 97).

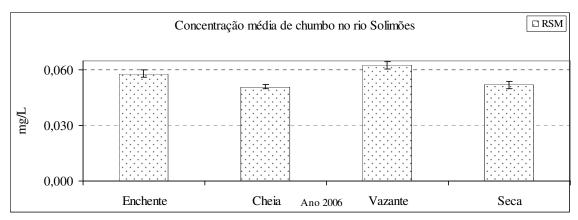


Figura 97 - Concentração média de chumbo no rio Solimões.

#### Rio Negro

Durante o ciclo hidrológico, no rio Negro, as concentrações de chumbo variaram de 0,045 mg/L (RNG 3), na enchente, a 0,055 mg/L (RNG 2), na cheia e na vazante. Neste último período foi registrada a maior amplitude de variação (0,006 mg/L), enquanto que a menor (0,005 mg/L), foi registrada nos demais períodos. Na vazante as concentrações variaram de 0,049 mg/L (RNG 3) a 0,055 mg/L (RNG 2). Na seca, o teor de chumbo no rio Negro variou de 0,049 mg/L (RNG 3) a 0,054 mg/L (RNG 2). Assim como foi verificado para cobalto e cádmio, para o chumbo também verificou-se que, durante todo o ciclo hidrológico as maiores concentrações ocorreram sempre na estação intermediária RNG 2 (Figura 98).

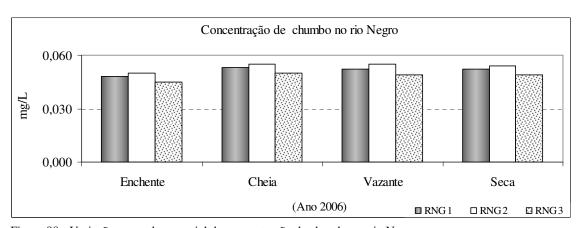


Figura 98 - Variação sazonal e espacial da concentração de chumbo no rio Negro.

As concentrações de chumbo determinadas para o rio Negro são muito menores que 0,16 mg/L, valor apresentado por Küchler *et al.* (2000) para este mesmo rio.

Durante o ciclo hidrológico no rio Negro a concentração média de chumbo variou de 0,048 mg/L (enchente) a 0,053 mg/L (cheia), mostrando que, assim como foi visto para cobre

e níquel, também não ocorreu variação significativa (p > 0,05) na concentração de chumbo (Figura 99). A média total atingida durante o ciclo hidrológico foi de 0,051 mg de Ni/L.

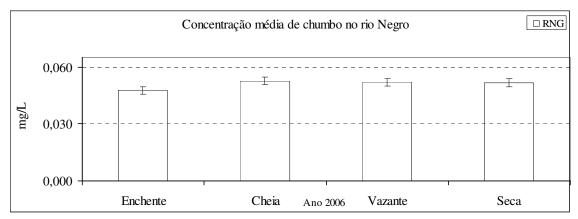


Figura 99 - Concentração média de chumbo no rio Negro.

#### Concentração de zinco (Zn)

#### Rio Urucu

No rio Urucu as concentrações de zinco foram sempre iguais ou próximas de 0,008 mg/L com máxima de 0,016 mg/L na seca, na estação URC 1, mais à montante. Na enchente e na cheia foi registrada a maior amplitude de variação (0,003 mg/L), e também foram registrados os menores teores de zinco nas estações de coleta. A menor amplitude (0,001 mg/L) ocorreu na vazante. Durante todo o ciclo hidrológico houve pequena variação numérica do teor desse elemento nas três estações, com aumento gradativo da concentração, da estação mais à jusante (URC 3), para a estação mais à montante (URC 1), com exceção da enchente. Assim como foi verificado para o chumbo, cobalto, cromo, cobre, cádmio, manganês e níquel, para o zinco também foi verificado que, na maior parte das fases, com exceção da enchente, as menores concentrações foram registradas sempre na estação URC 3, mais à jusante (Figura 100).

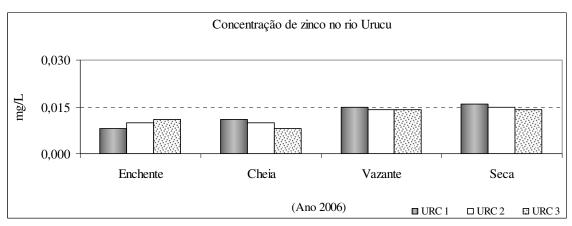


Figura 100 - Variação sazonal e espacial da concentração de zinco no rio Urucu.

As concentrações determinadas para zinco no rio Urucu são menores que as determinadas por Guedes *et al.* (2005) e por Rodriguez (2001), onde no rio Jundiaí (RN) e na Bacia do Alto Jacará-Guaçu (SP), encontraram concentrações entre 0,03 e 0,06 mg de Zn/L, e entre 0,028 e 0,26 mg de Zn/L, respectivamente.

Durante o ciclo hidrológico a concentração média de zinco no rio Urucu variou de 0,010 mg/L (enchente e cheia) a 0,015 mg/L (seca). Observou-se que houve variação significativa (p < 0,05) entre as fases do ciclo hidrológico, sem alterações entre enchente e cheia, e entre vazante e seca (Figura 101). A média total durante o ciclo hidrológico foi de 0,012 mg de Zn/L.

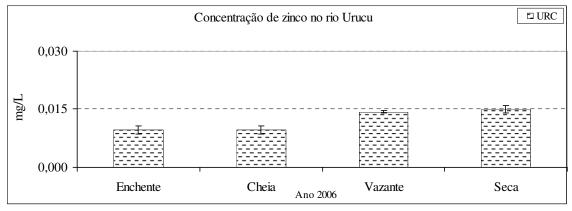


Figura 101 - Concentração média de zinco no rio Urucu.

#### Rio Solimões

No rio Solimões as concentrações de zinco variaram de 0,015 mg/L (RSM 3), na cheia, a 0,028 mg/L (RSM 1), verificada na vazante. Na cheia foi registrada a maior amplitude de variação (0,005 mg/L), enquanto que na vazante, foi registrada a menor (0,001 mg/L). Na

enchente a menor concentração ocorreu na estação RSM 3 (0,023 mg/L). Na cheia as concentrações decaíram de 0,020 mg/L, na estação mais à montante (RSM 1), para 0,015 mg/L, na estação mais à jusante (RSM 3). Na vazante houve aumento dos teores de zinco em todas as estações, enquanto que na seca houve diminuição em todas as estações nas quais as concentrações foram iguais ou próximas de 0,020 mg/L. Assim como foi verificado para cádmio, cobalto, cromo, cobre, manganês e níquel, para o zinco também verificou-se que durante todo o ciclo hidrológico as maiores concentrações ocorreram sempre na estação mais à montante (RSM 1) (Figura 102).

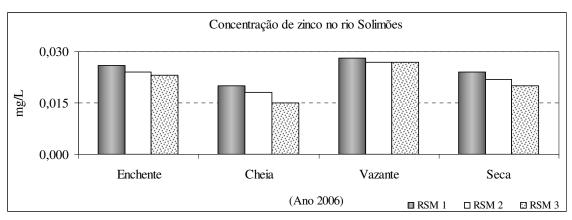


Figura 102 - Variação sazonal e espacial da concentração de zinco no rio Solimões.

As concentrações determinadas para zinco no rio Solimões são bem maiores que as citadas por Shiller (1997), que, em estudo no rio Mississipi, encontrou entre os anos de 1991 e 1993, concentrações médias variando de 0,27x10<sup>-3</sup> a 0,31x10<sup>-3</sup> mg/L. Também são maiores que os valores apresentados por Furch (1984), pois ao estudar o rio Solimões, esta encontrou concentração média de 0,0032 mg/L. No entanto, os valores apresentados neste estudo para o rio Solimões são bem menores que os citados por Küchler *et al.* (2000), visto que estes, determinaram para o mesmo rio concentrações variando de 0,80 a 2,4 mg de Zn/L.

Durante o ciclo hidrológico no rio Solimões a concentração média de zinco variou de 0,018 mg/L (cheia) a 0,027 mg/L (vazante), havendo variação significativa (p < 0,05) entre as fases do ciclo hidrológico. Verifica-se que continua a mesma tendência observada para cádmio, cobalto, cromo, cobre, ferro, manganês, níquel e chumbo, pois as menores concentrações de zinco também foram na cheia e na seca, e maiores nos períodos de enchente e vazante, com média de 0,023 mg de Zn/L durante o ciclo (Figura 103).

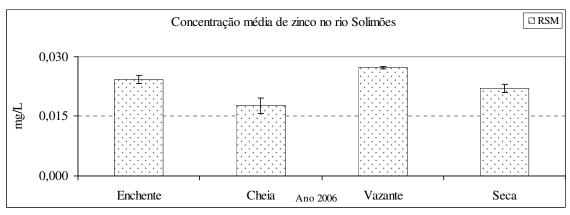


Figura 103 - Concentração média de zinco no rio Solimões.

Uma vez lançado no ambiente, o Zn<sup>2+</sup> pode reagir basicamente com carbonatos e silicatos (COX, 1995). Para isso, há necessidade de que os valores de pH estejam acima de 7,0 (LINDSAY, 1979), o que ocorre em quase todo o ciclo hidrológico do rio Solimões.

#### Rio Negro

No rio Negro as concentrações de zinco variaram de 0,007 mg/L (RNG 1 e 3), na enchente, a 0,016 mg/L (RNG 1), na seca. Neste último período e na cheia foi registrada a maior amplitude de variação (0,005 mg/L), enquanto que a menor (0,001 mg/L), foi registrada na enchente e na vazante. Na vazante as concentrações variaram de 0,008 mg/L a 0,009 mg/L, com valores crescentes das estações mais à montante (RNG 1) e intermediária (RNG 2), para a mais à jusante (RNG 3). Na seca, o teor de zinco no rio Negro variou de 0,011 mg/L a 0,016 mg/L, com valores decrescentes da estação mais à montante (RNG 1) para a mais à jusante (RNG 3). Verifica-se que, durante a maior parte do ciclo hidrológico as maiores concentrações de zinco ocorreram na estação mais à jusante RNG 3 (Figura 104).

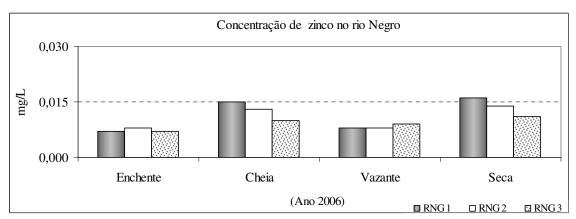


Figura 104 - Variação sazonal e espacial da concentração de zinco no rio Negro.

As concentrações apresentadas para Zn no rio Negro assemelham-se às apresentadas por Elbaz-Poulichet *et al.* (1999), onde, em estudo na bacia do Alto Amazonas, determinaram concentrações variando de 0,249x10<sup>-3</sup> a 0,014 mg/L. Furch (1984), ao estudar o rio Negro, apresentou concentração média de 0,0041 mg/L, um pouco menor que os valores apresentados neste trabalho. Porém, de acordo com Küchler *et al.* (2000), é possível encontrar em águas pretas (dentre estas, as do rio Negro), valores que vão de 2,7 a 39 mg de Zn/L.

Durante o ciclo hidrológico no rio Negro a concentração média de zinco variou de 0,007 mg/L (enchente) a 0,014 mg/L (seca), mostrando que ocorreu variação significativa (p < 0,05) na concentração de zinco entre as fases do ciclo hidrológico (Figura 105). A média total atingida durante o ciclo hidrológico foi de 0,011 mg de Zn/L.

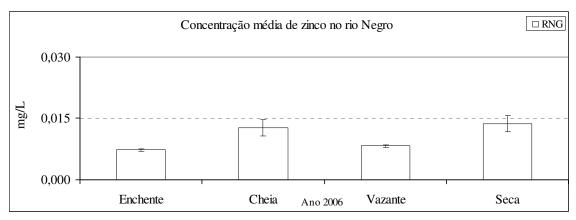


Figura 105 - Concentração média de zinco no rio Negro.

A presença de zinco é comum nas águas naturais, excedendo em um levantamento efetuado nos EUA a 20 mg/L em 95 dos 135 mananciais pesquisados. Em águas superficiais, normalmente as concentrações estão na faixa de <0,001 a 0,10 mg/L (CETESB, 2001). Levando em consideração tais valores, as concentrações determinadas nos rios Urucu, Solimões e Negro estão entre o valor mínimo e o máximo.

O Zn ocorre em ecossistemas aquáticos no estado de oxidação Zn<sup>2+</sup>, nas formas de íons hidratados, complexos, compostos dissolvidos ou insolúveis, que podem se associar, predominantemente, ao material em suspensão antes de se acumular no sedimento. O Zn ligado à matéria orgânica é menos móvel, pois forma compostos pouco solúveis (LABUNSKA *et al.*, 2000; ESTEVES, 1988). O Zn pode ser encontrado nos silicatos no lugar do Fe e do Mg e formar jazidas de Zn sob forma de ZnS (WEDEPOHL, 1953). Estas afirmações podem explicar os baixos valores de Zn encontrados nos três rios estudados, principalmente no rio Negro.

No que diz respeito à variação longitudinal e à sazonal para os três rios, observou-se que: as concentrações para os elementos-traço entre as estações de coleta no rio Urucu seguiram a tendência observada para os elementos majoritários ao se mostrarem muito próximas durante todo o ciclo hidrológico (com exceção para o ferro), de acordo com o comportamento padrão, onde os maiores valores para a maioria dos elementos-traço (Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Pb e Zn) foram determinados na seca, geralmente na estação URC 1, mais à montante; no rio Solimões, também observou-se grande proximidade dos valores das concentrações entre as estações de coleta, havendo um comportamento padrão, onde as maiores concentrações para Cd, Co, Cr, Mn, Pb e Zn foram determinadas na vazante, na estação RSM 1, mais à montante, a mesma estação onde foram determinadas as maiores concentrações para os elementos majoritários; com relação ao rio Negro, assim como para os dois rios anteriores, também foi verificada proximidade de valores das concentrações entre as estações de coleta, com maiores valores oscilando entre as fases de cheia e seca, e, repetindo a tendência dos elementos majoritários, as maiores concentrações também foram observadas principalmente nas estações de coleta RNG 2 (intermediária) e RNG 3 (mais à jusante).

Segundo Hynes (1970), em rios de grande porte ocorrem variações estacionais (sazonalidade) do total de material dissolvido, turbidez, conteúdo de oxigênio dissolvido etc. As flutuações diurnas são muito pequenas, mas ainda mensuráveis, e o suprimento de íons ocorre ao longo de todo o seu percurso incluindo seu trecho inferior. Por outro lado, em rios de pequeno porte ocorrem localmente flutuações irregulares em substituição às estacionais e as variações diurnas são muito marcantes.

O entendimento das causas da variabilidade sazonal de elementos-traço dissolvidos em rios pode ser complicada pela inter-relação entre fatores de controle potenciais, tais como a influência da água de outros rios ou de alguma variável medida, como, por exemplo, a temperatura (SHILLER, 1997). De acordo com Shiller (1997) o comportamento de certos elementos-traço relacionados com fatores, tais como, a litologia (Palmer e Edmond, 1983), processos de lixiviação (MURNANE e STALLARD, 1990) e adsorção (SHILLER e BOYLE, 1985) precisam ser considerados na variabilidade sazonal. Ainda mais porque, em estudo anterior, Setzer (1976) afirmou que nas regiões de clima úmido, as águas pluviais, relativamente abundantes, percolam através dos solos determinando sua lavagem, lixiviação e correspondente acidificação e influi na natureza dos minerais de argila do solo, o que pode ter influenciado na adsorção de elementos-traço nos rios Urucu, Solimões e Negro.

Uma potencial complicação na simples mistura de tributários é o comportamento não conservativo de muitos elementos-traço durante a mistura com os tributários (SHILLER e

BOYLE, 1985). Adicionalmente, processos internos no rio (por exemplo, entradas do fundo ou respiração) talvez adicionem ou removam elementos da solução. Outra possível causa da variabilidade é a variabilidade sazonal nos complexos orgânicos, afetando a solubilidade ou particionando os elementos-traço dissolvidos (SHILLER e BOYLE, 1985). Silva *et al.* (2000), ao comparar a capacidade de complexação do Cu em vários ambientes aquáticos, observou que os ambientes de águas pretas, cujas características são baixa concentração de material particulado, baixo valor de pH e alto teor de matéria orgânica, apresentam menor capacidade de complexação, enquanto que os rios de águas brancas, com variáveis físico-químicas semelhantes, apresentam capacidades de complexação bastante diferenciadas. Talvez os processos internos do rio e o fator da complexação, citados há pouco, possam estar relacionados com grande parte das maiores e menores concentrações de elementos-traço determinadas nos rios Urucu, Solimões e Negro.

É amplamente conhecido o poder das substâncias húmicas de formar complexos com íons metálicos, especialmente com íons de metais pesados (SCHEFFER e ULRICH, 1980; KLINGE e OHLE, 1964; SCHNITZER e KHAN, 1978). É interessante mencionar o fato de que o elemento-traço Fe, abundante em todos os solos até nos mais pobres em nutrientes, forma mesmo em condições ácidas, complexos muito estáveis com os ácidos fúlvicos das substâncias húmicas (JUNK e FURCH, 1980). No entanto, a concentração de Fe no rio Negro, apesar da grande capacidade do material húmico em formar complexos, foi maior que no rio Solimões, porém, menor que no Urucu. Entretanto, substâncias húmicas também mostram-se capazes de reduzir óxidos de Mn e Fe (ZAJICEK e POJASEK, 1976; WILSON e WEBER, 1979; SUNDA et al., 1983; STONE e MORGAN, 1984; STONE, 1987; WAINE et al., 1988), o que explicaria em parte, as pequenas concentrações de Mn no rio Negro. Contudo, dada a rápida velocidade de oxidação de Mn e Fe (e subseqüente remoção da solução), parece improvável que efeitos sazonais rio acima teriam como conseqüência tão pronunciada, as mais baixas concentrações destes dois elementos.

Muito provavelmente concentrações dissolvidas de Fe e Mn são determinadas pelo balanço dinâmico local entre velocidades de oxidação e redução. Mudanças neste balanço podem afetar não somente a concentração dissolvida de Fe e Mn, mas também de elementos fortemente sorvidos na superfície de óxidos, tais como Pb e Zn (BRICK e MOORE, 1996; VON GUNTEN *et al.*, 1991; DAVIS *et al.*, 1991; BUCKLEY, 1989; CERLING e TURNER, 1982; FILIPEK *et al.*, 1981).

A estabilização de Fe pela matéria orgânica, entretanto, tem mostrado ser importante nas águas superficiais (THEIS e SINGER, 1974; MILES e BREZONIK, 1981; SUZUKI et

al., 1992; CURTIS, 1993; HEIKKINEN, 1990). A quantidade de Fe nas águas de rios parece depender da presença de matéria orgânica solúvel, as quais segundo Whitton e Say (1975), parecem estabilizar o nível de Fe coloidal. Este efeito de estabilização não parece se estender para Mn.

No estudo de Perhac (1972) sobre metais pesados na água de dois córregos de Tenessee, três classes sólidas foram extraídas da água: partículas grossas (> 150 nm), partículas coloidais (< 150 nm, > 10 nm) e sólidos dissolvidos. Partículas coloidais sempre contêm elevado conteúdo de metais pesados, tipicamente mais que dez vezes que no material dissolvido. No entanto, geralmente mais do que 90% de cada metal ocorre no estado dissolvido e menos que 1% como colóides. Em estudo de Cr, Mn, Fe, Co, Ni e Cu nas águas dos rios Yukon e Amazonas, Gibbs (1973) separou cinco frações: solução, adsorvida, precipitada e co-precipitada, sólidos orgânicos e sólidos cristalinos. Ele descobriu que o transporte desses metais em solução é considerado com uma percentagem significante (acima de 17% do total transportado somente no caso do Mn). Stiff (1971) descobriu que valores de Cu de rios poluídos da Inglaterra foram retidos nas membranas de 0,45 μm em uma percentagem variando de 43 a 88%. Este fato parece não ter influenciado nas amostras dos rios Urucu, Solimões e Negro, pois os valores determinados para Cu nestes rios não foram os menores determinados para elementos-traço.

Segundo Esteves (1988), Cu e Zn não apresentam diferenças significativas entre os rios Negro e Solimões (Amazonas), que apresentam concentração destes elementos semelhantes àquela obtidas em água de chuva. Os resultados obtidos nos rios Urucu, Solimões e Negro discordam da afirmação deste autor, exceto para o Zn durante a cheia, pois de acordo com a análise de variância, foram detectadas diferenças significativas entre Cu e Zn nos rios Solimões e Negro. Cu e Zn têm mostrado interação com depósitos de fundo e matéria orgânica (NAKSINA e FEL'DMAN, 1972), tornando-se adsorvidos pela matéria orgânica. Esta informação é uma provável explicação para as baixas concentrações destes dois elementos nos três rios estudados, em especial para o Zn.

Ao estudarem a química da água de rios e igarapés na Bacia Amazônia e áreas adjacentes, Junk e Furch (1980) observaram que Zn e Fe encontram-se em concentrações elevadas, especialmente nas amostras pobres em eletrólitos e de cor marrom, por causa da presença de substâncias húmicas. Os resultados obtidos para os rios Urucu, Solimões e Negro, concordam com a afirmação destes autores, somente com relação ao Fe, visto que, nos rios Urucu e Negro, considerados pobres em eletrólitos, as concentrações para Zn foram menores que no rio Solimões.

A solução e a precipitação dos elementos químicos de rochas e solos, assim como sua migração, são dependentes dos seus potenciais iônicos (FENZL, 1986). De acordo com Goldschmidt (1954) os elementos podem ser divididos em grupos, segundo seus potenciais iônicos. Um dos grupos é formado por elementos com pequeno potencial iônico, que se mantém em solução. Eles são facilmente transportados, independente do pH da solução (por exemplo, K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>) ou precipitam como hidratos, sais básicos intermediários em solução fortemente alcalina (por exemplo, Co<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>). Estes últimos são transportados facilmente em soluções ácidas ou neutras. Outro grupo é composto pelos elementos que são hidrolisados e precipitam como hidróxidos (por exemplo, Cr<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Mn<sup>3+</sup>). Tais informações explicam muitos dos resultados obtidos nos rios Urucu, Solimões e Negro, visto que, as concentrações determinadas para K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> (e também para Mg<sup>2+</sup>) referentes aos elementos que permanecem em solução, foram maiores que para os demais elementos (com exceção do Fe), que provavelmente teriam precipitado.

Resumidamente, observa-se que as concentrações médias nos rios Urucu, Solimões e Negro, seguiram tendências diferentes entre si, mas durante todo o ciclo hidrológico, de forma geral, para os três rios as maiores concentrações foram referentes aos elementos chumbo e ferro, enquanto que as menores foram referentes a cádmio, manganês e zinco.

# 4.2.3 ANOVA: variação significativa na concentração de elementos majoritários entre os rios Urucu, Solimões e Negro em cada fase do ciclo hidrológico (variação do elemento entre os rios para cada fase).

#### Concentração de sódio (Na)

O teor médio de sódio apresentou variação significativa (p<0,05) entre os rios Urucu, Solimões e Negro durante todo o ciclo hidrológico, com variação total de 0,160 mg/L a 1,353 mg/L. Estes valores foram expressos pela relação de dominância na qual as concentrações médias de sódio no rio Urucu foram maiores que as do rio Negro, porém menores que as do rio Solimões (Negro < Urucu < Solimões). As concentrações médias de sódio nos rios Urucu e Negro assemelham-se nos períodos de enchente e cheia, enquanto que na vazante, os teores médios do Urucu foram semelhantes aos do Solimões. Na seca os três rios mostraram diferenças entre si quanto à concentração média de sódio em suas águas.

Na comparação do teor de sódio entre os rios verifica-se que em geral as concentrações no Solimões foram em torno de 2 vezes maiores do que no Urucu em todas as fases do ciclo

hidrológico, com exceção da vazante onde as concentrações foram praticamente as mesmas. Verifica-se, entretanto com relação ao rio Negro, que os teores registrados no Solimões foram de 4 a 7,5 vezes maiores entre as fases do ciclo hidrológico, com maiores diferenças encontradas na seca. Se compararmos estes dados com os obtidos por Furch (1984) para o rio Negro, para igarapés de floresta (com águas geralmente ácidas e pobres em nutrientes) e para água de chuva (que quando não é poluída tem pH ligeiramente ácido, em torno de 5,6), a dominância entre a concentração média de sódio do Solimões (1,103mg/L) e aqueles dados é, respectivamente, de 3, 5 e 9 vezes maior. Portanto, o teor de sódio do rio Negro encontrado durante o ciclo hidrológico de 2006 aproxima-se mais das concentrações encontradas na água de igarapés de floresta (0,216mg/L) e os de vazante às concentrações encontradas na água de chuva (0,119mg/L) (Figura 106).

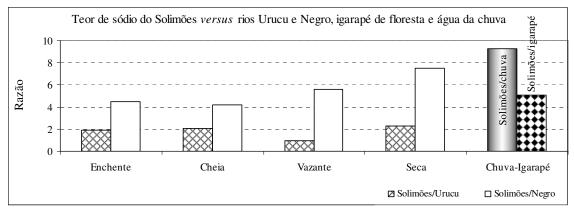


Figura 106 - Comparação entre a concentração de sódio do rio Solimões com os rios Urucu e Negro e com igarapé de floresta e água da chuva.

#### Concentração de potássio (K)

O teor médio de potássio apresentou variação significativa (p<0,05) entre os rios Urucu, Solimões e Negro durante todo o ciclo hidrológico, com variação total de 0,317 mg/L a 1,423 mg/L. Estes valores foram expressos pela relação de dominância na qual as concentrações médias de potássio no rio Urucu foram sempre maiores que as do rio Negro, porém, são consideradas de certa forma, maiores ou aproximadamente iguais às concentrações do rio Solimões em algumas fases do ciclo (Negro < Urucu  $\cong$  Solimões). Em todo o ciclo hidrológico os três rios mostraram diferenças entre si quanto à concentração média de potássio em suas águas.

Na comparação do teor de potássio entre os rios verifica-se que as concentrações no Solimões, durante a enchente e a cheia, foram aproximadamente 2 vezes maiores que as no

Urucu, enquanto que na vazante e na seca ocorreu o contrário, pois as concentrações no Urucu foram aproximadamente 2 vezes maiores que as do Solimões. Verifica-se, entretanto com relação ao rio Negro, que os teores registrados no Solimões foram de 2 a 3,2 vezes maiores entre as fases do ciclo hidrológico, com maiores diferenças encontradas na enchente. Essa diferença é maior com relação ao Urucu, no qual o teor médio de K foi até 4,1 vezes maior do que o registrado no rio Negro. Se compararmos os dados obtidos por Furch (1984) para o rio Negro, para igarapés de floresta e para água de chuva, a dominância entre a concentração média de potássio do Urucu (0,893 mg/L) e aqueles dados é, respectivamente, de 3, 6 e 9 vezes maior (Figura 108). O teor de potássio do rio Negro encontrado durante o ciclo hidrológico de 2006 é cerca de 9% maior que os valores determinados por Furch (1984). É pelo menos 2 vezes maior que as concentrações encontradas na água de igarapés de floresta (0,150 mg/L), e cerca de 4 vezes maior que as concentrações encontradas na água de chuva (0,100 mg/L) (Figura 107).

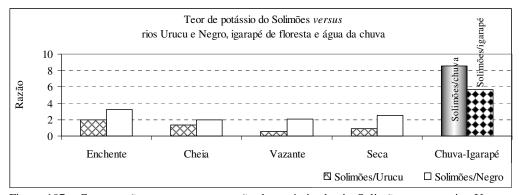


Figura 107 - Comparação entre a concentração de potássio do rio Solimões com os rios Urucu e Negro e com igarapé de floresta e água da chuva.

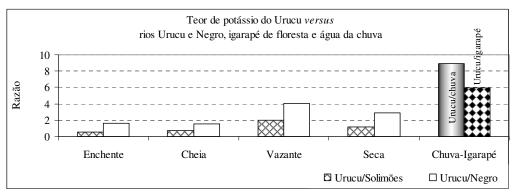


Figura 108 - Comparação entre a concentração de potássio do rio Urucu com os rios Solimões e Negro e com igarapé de floresta e água da chuva.

#### Concentração de cálcio (Ca)

O teor médio de cálcio apresentou variação significativa (p<0,05) entre os rios Urucu, Solimões e Negro durante todo o ciclo hidrológico, com variação total de 0,223 mg/L a 13,377 mg/L. Estes valores foram expressos pela relação de dominância na qual as concentrações médias de cálcio no rio Urucu foram maiores que as do rio Negro, porém menores que as do rio Solimões (Negro < Urucu < Solimões). As concentrações médias no rio Solimões diferenciam-se enormemente das referentes aos outros dois rios.

Na comparação do teor de cálcio entre os rios verifica-se que em geral as concentrações no Solimões foram em torno de 15,8 vezes maiores que as do Urucu e 37,4 vezes maior do que o teor médio do rio Negro. Verifica-se, entretanto com relação ao rio Negro, que os teores médios registrados no Solimões variaram, por fase do ciclo, de 26,3 (na cheia) a 59,9 (na enchente) vezes maiores do que no rio Negro. Se compararmos estes dados com os obtidos por Furch (1984) para o rio Negro, para igarapés de floresta e para água de chuva, a dominância entre a concentração média de cálcio do Solimões (10,625 mg/L) e aqueles dados é, respectivamente, de 50, 280 e 148 vezes maior. O teor de cálcio do rio Negro encontrado durante o ciclo hidrológico de 2006 é cerca de 7 vezes maior que as concentrações encontradas na água de igarapés de floresta (0,038 mg/L), e 4 vezes maior que as concentrações encontradas na água de chuva (0,072 mg/L) (Figura 109).

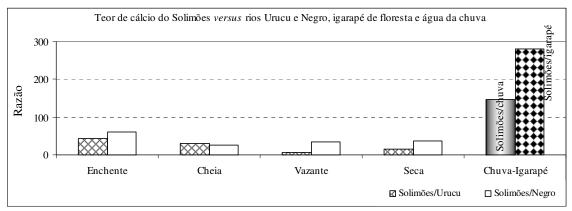


Figura 109 - Comparação entre a concentração de cálcio do rio Solimões com os rios Urucu e Negro e com igarapé de floresta e água da chuva.

# Concentração de magnésio (Mg)

O teor médio de magnésio apresentou variação significativa (p<0,05) entre os rios Urucu, Solimões e Negro durante todo o ciclo hidrológico, com variação total entre as fases de 0,130 mg/L a 1,723 mg/L. Estes valores foram expressos pela relação de dominância na qual as concentrações médias de magnésio no rio Urucu foram maiores que as do rio Negro, porém menores que as do rio Solimões (Negro < Urucu < Solimões), assim como tem sido observado na maior parte do ciclo hidrológico para os elementos anteriores. As concentrações médias de magnésio nos rios Urucu e Negro assemelham-se nos períodos de enchente e cheia, enquanto que na vazante e na seca os três rios mostraram grandes diferenças entre si quanto à concentração média de magnésio em suas águas.

Na comparação do teor de magnésio entre os rios verifica-se que em geral as concentrações no Solimões foram em torno de 3,5 vezes maiores do que no Urucu e 9,3 vezes maiores do que no rio Negro durante o ciclo hidrológico. Verifica-se, entretanto com relação ao rio Negro, que os teores registrados no Solimões foram de aproximadamente 7,5 a 13 vezes maiores entre as fases do ciclo hidrológico, com maiores diferenças encontradas na enchente. Esta diferença em relação ao Urucu foi de 1,5 vezes a 11,2 vezes maior, com maiores diferenças na enchente e na cheia. Se compararmos estes dados com os obtidos por Furch (1984) para o rio Negro, para igarapés de floresta e para água de chuva, a dominância entre a concentração média de magnésio do Solimões (1,414 mg/L) e aqueles dados é, respectivamente, de 12, 38 e 67 vezes maior. O teor de magnésio do rio Negro encontrado durante o ciclo hidrológico de 2006 é cerca de 4 vezes maior que as concentrações encontradas na água de igarapés de floresta (0,037 mg/L), e 7 vezes maior que as concentrações encontradas na água de chuva (0,021 mg/L) (Figura 110).

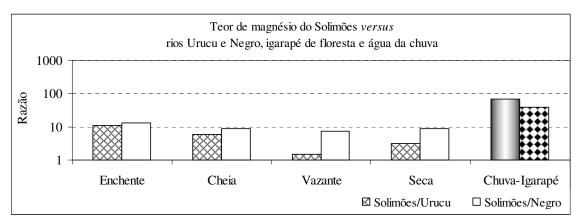


Figura 110 - Comparação entre a concentração de magnésio do rio Solimões com os rios Urucu e Negro e com igarapé de floresta e água da chuva.

No ciclo biogeoquímico de uma bacia de drenagem, a precipitação pluviométrica é o principal veículo de entrada de nutrientes para o ecossistema. Quando a chuva é forte e concentrada em um curto período de tempo, o enriquecimento do rio pode ser quase inteiramente resultante da chuva que transporta não apenas substâncias solúveis, mas também enormes quantidades de material em suspensão (GOLTERMAN, 1975). Provavelmente a precipitação pluviométrica teve influência significativa nas águas dos rios Solimões e Negro, pois a maior parte das maiores concentrações dos elementos majoritários foram determinadas nas fases de enchente e/ou de cheia. Mas, se durante algum tempo a chuva é fraca ou ausente, o enriquecimento é feito principalmente pelas águas subterrâneas, fato que também pode ter influenciado nas concentrações determinadas nos rios estudados. Estas, pelo longo tempo em contato com a rocha, principalmente quando em condições de supersaturação de CO<sub>2</sub>, usualmente possuem grande concentração de compostos dissolvidos. A diminuição da vazão provoca um aumento nos teores dos íons dominantes (dissolvidos), duas a dez vezes maior que as concentrações registradas nas maiores vazões (GOLTERMAN, 1975).

O fato de as maiores concentrações médias para os elementos majoritários terem sido observadas no rio Solimões já era esperado, visto que este rio é originário da região andina, que é geologicamente recente e de relevo bastante acentuado, fazendo com que haja o fornecimento de uma maior quantidade de nutrientes em comparação com os rios que drenam os escudos cristalinos Pré-Cambrianos. Segundo Santos (2004), os rios de águas claras têm concentrações intermediárias entre brancas e pretas, o que explica os valores obtidos neste estudo.

Águas com reduzida concentração de eletrólitos, como a água da chuva, são caracterizadas por concentrações extremamente baixas de Na, K e Mg. Deve ser notado que valores individuais podem ser até dez vezes menores que os valores médios apresentados na água do rio Solimões, sendo que, as menores concentrações médias são referentes à água da chuva. Os valores médios de Na, K e Mg não são alterados pela mistura com a água de florestas inundadas da Amazônia Central. No entanto, elevada mistura com as águas da Amazônia Central resulta em progressivo decréscimo na concentração média destes três elementos (FURCH, 1984).

Dentre os elementos majoritários o Ca apresenta particularmente grandes diferenças entre as águas ricas e pobres eletroliticamente. Isto claramente não se aplica para as águas pobres eletroliticamente nem para água de chuva (FURCH, 1984), apesar de no rio Negro o Ca ser o segundo elemento dominante. É interessante notar que, a concentração de Ca na água

da chuva, em média, é quase duas vezes mais altas que aquelas dos igarapés de floresta, um fenômeno que demonstra a extrema pobreza química das águas correntes da Amazônia Central (FURCH, 1984).

De forma geral, em todo o ciclo hidrológico, as concentrações médias dos três rios seguiram tendências diferentes entre si, de acordo com a seguinte relação de dominância: K > Ca > Na > Mg, nos rios Urucu e Negro; e Ca > Mg > Na > K, no rio Solimões. Apesar de os rios Urucu e Negro apresentarem a mesma relação de dominância, as concentrações de todos os elementos majoritários no rio Urucu são quase 3 vezes maiores do que no rio Negro, com variação de 2,4 vezes para o Ca, a 3,1 vezes para o Na. O K e o Mg são, respectivamente, 2,5 e 2,7 vezes maiores no rio Urucu.

No rio Urucu prevaleceram tanto os elementos alcalinos quanto os alcalino-terrosos, onde as concentrações de potássio superaram as de sódio, provavelmente porque o potássio tem a capacidade de deslocar o sódio pela capacidade de troca catiônica do solo e, em contrapartida, ser deslocado por outros cátions bivalentes ou monovalentes (PAGANINI, 1997), desta forma ficando mais disponível na coluna d'água.

No rio Solimões prevaleceram os elementos alcalino-terrosos. Na várzea do Solimões/Amazonas, os solos normalmente apresentam teores elevados de silte e de areia fina. São, freqüentemente, eutróficos, apresentando elevados valores de capacidade de troca de cátions e de cátions trocáveis, especialmente Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> e, em alguns casos, Na<sup>+</sup> e Al<sup>3+</sup>. Em contraste aos solos bem drenados de terra firme, apresentam reação menos ácida, níveis mais elevados de cátions básicos, baixos graus de saturação por alumínio e argilominerais de alta atividade (LIMA, 2001). A composição mineralógica dos solos da várzea é bastante rica, destacando-se a presença de minerais primários, tais como: mica, clorita e feldspato, além de conteúdo significativo de esmectita, caulinita e vermiculita (KITAGAWA e MÖLLER, 1979; IRION, 1984; MÖLLER, 1986) e, em menor concentração, lepidocrocita, hematita e gibsita (MÖLLER, 1991).

No rio Negro houve presença marcante na concentração tanto de elementos alcalinos (principalmente o K), quanto de alcalino-terrosos (principalmente o Ca), de forma semelhante à que foi observada no rio Urucu.

Nos rios Urucu e Negro o potássio e o magnésio foram, respectivamente, os elementos de maior e menor dominância quanto aos teores encontrados em suas águas. No caso do magnésio, isso pode se dever tanto pela pequena ocorrência dos minerais que o contêm, tais como, piroxênios, anfibólios e biotita (minerais traço nos sedimentos, segundo Berbert, 2003), quanto pela alta mobilidade deste em solução (KRAUSCOPF e BIRD, 1995).

# 4.2.4 ANOVA: variação significativa na concentração de elementostraço e majoritários entre os rios Urucu, Solimões e Negro em cada fase do ciclo hidrológico (variação do elemento entre os rios para cada fase)

#### Concentração de cádmio (Cd)

O teor médio de cádmio apresentou variação significativa (p<0,05) entre os rios Urucu, Solimões e Negro durante o ciclo hidrológico (com exceção da seca), com variação total de 0,007 mg/L a 0,019 mg/L. Estes valores foram expressos pela relação de dominância na qual a maior parte das concentrações médias de cádmio no rio Urucu foram maiores que as do rio Negro, porém menores que as do rio Solimões (Negro < Urucu < Solimões). As concentrações médias de cádmio nos rios Urucu e Negro assemelham-se durante todo o ciclo hidrológico, e na cheia, os teores médios do Negro também foram semelhantes aos do Solimões. Na seca os três rios mostraram semelhanças entre si quanto à concentração média de cádmio em suas águas.

Na comparação do teor de cádmio entre os rios verifica-se que em geral as concentrações no Solimões foram em torno de 1,5 vezes maiores do que no Urucu e no Negro em todas as fases do ciclo hidrológico (Figura 111).

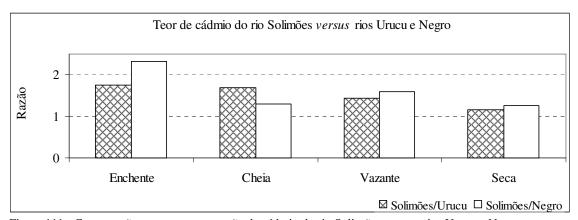


Figura 111 - Comparação entre a concentração de cádmio do rio Solimões com os rios Urucu e Negro.

#### Concentração de cobalto (Co)

O teor médio de cobalto apresentou variação significativa (p<0,05) entre os rios Urucu, Solimões e Negro durante o ciclo hidrológico (com exceção da seca, tal como para Cd), com variação total de 0,015 mg/L a 0,030 mg/L. Estes valores foram expressos pela relação de dominância na qual as concentrações médias de cobalto no rio Negro foram maiores que as do rio Urucu, porém menores que as do rio Solimões (Urucu < Negro < Solimões). As concentrações médias de cobalto nos rios Urucu e Negro assemelham-se durante todo o ciclo hidrológico, e na vazante, os teores médios do Negro também foram semelhantes aos do Solimões. Na seca, da mesma forma como ocorreu com o cádmio, os três rios mostraram semelhanças entre si quanto à concentração média de cobalto em suas águas.

Na comparação do teor de cobalto entre os rios verifica-se que em geral as concentrações no Solimões foram em torno de 1,3 vezes maiores do que no Urucu e no Negro em todas as fases do ciclo hidrológico (Figura 112).

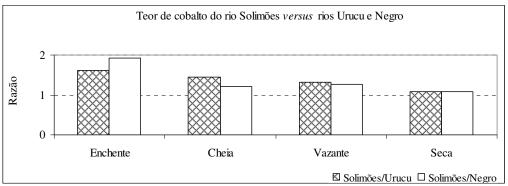


Figura 112 - Comparação entre a concentração de cobalto do rio Solimões com os rios Urucu e Negro.

#### Concentração de cromo (Cr)

O teor médio de cromo apresentou variação significativa (p<0,05) entre os rios Urucu, Solimões e Negro durante todo o ciclo hidrológico, com variação total de 0,017 mg/L a 0,036 mg/L. Estes valores foram expressos pela relação de dominância na qual as concentrações médias de cromo no rio Negro foram maiores que as do rio Urucu (com exceção da enchente), porém menores que as do rio Solimões (Urucu < Negro < Solimões). As concentrações médias de cromo nos rios Urucu e Negro assemelham-se nos períodos de enchente e vazante, enquanto que na cheia e na seca assemelham-se as concentrações dos rios Negro e Solimões.

Na comparação do teor de cromo entre os rios verifica-se que em geral as concentrações no Solimões foram em torno de 1,6 vezes maiores do que no Urucu, e cerca de 1,4 vezes maiores que no Negro em todas as fases do ciclo hidrológico (Figura 113).

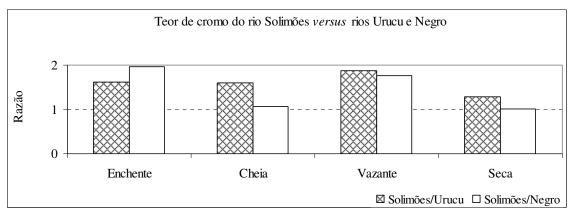


Figura 113 - Comparação entre a concentração de cromo do rio Solimões com os rios Urucu e Negro.

#### Concentração de cobre (Cu)

O teor médio de cobre apresentou variação significativa (p<0,05) entre os rios Urucu, Solimões e Negro durante todo o ciclo hidrológico, com variação total de 0,013 mg/L a 0,027 mg/L. Estes valores foram expressos pela relação de dominância na qual as concentrações médias de cobre no rio Urucu foram maiores que as do rio Negro, porém menores que as do rio Solimões (Negro < Urucu < Solimões), de forma semelhante à que ocorreu com o cádmio. As concentrações médias de cobre nos rios Urucu e Negro assemelham-se nos períodos de enchente e cheia, enquanto que na seca, as concentrações do Urucu foram semelhantes às do Solimões, e na vazante, os três rios mostraram diferenças entre si quanto à concentração média de cobre em suas águas.

Na comparação do teor de cobre entre os rios verifica-se que em geral as concentrações no Solimões foram em torno de 1,4 vezes maiores do que no Urucu, e cerca de 1,8 vezes maiores que no Negro em todas as fases do ciclo hidrológico. Se compararmos estes dados com os obtidos por Furch (1984) para o rio Negro, para igarapés de floresta e para água de chuva, a dominância entre a concentração média de cobre do Solimões (0,026 mg/L) e aqueles dados é, respectivamente, de 14, 17 e 8 vezes maior. Portanto, o teor de cobre do rio Solimões encontrado durante o ciclo hidrológico de 2006 não se aproxima das concentrações encontradas por Furch (1984) na água de chuva (0,0033 mg/L), nos igarapés de floresta (0,0015 mg/L) e no rio Negro (0,0018 mg/L) (Figura 114).

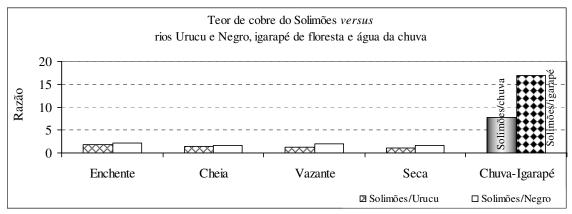


Figura 114 - Comparação entre a concentração de cobre do rio Solimões com os rios Urucu e Negro e com igarapé de floresta e água da chuva.

#### Concentração de ferro (Fe)

O teor médio de ferro apresentou variação significativa (p<0,05) entre os rios Urucu, Solimões e Negro durante todo o ciclo hidrológico, com variação total de 0,110 mg/L a 0,740 mg/L. Estes valores foram expressos pela relação de dominância na qual as concentrações médias de ferro no rio Negro foram maiores que as do rio Solimões, porém menores que as do rio Urucu (Solimões < Negro < Urucu).

Na comparação do teor de ferro entre os rios verifica-se que em geral as concentrações no Urucu foram cerca de 2 a aproximadamente 4 vezes maiores do que no Solimões. Verifica-se, entretanto com relação ao rio Negro, que os teores registrados no Urucu foram de 1 a 3 vezes maiores entre as fases do ciclo hidrológico, com maiores diferenças encontradas na vazante. Se compararmos estes dados com os obtidos por Furch (1984) para o rio Negro, para igarapés de floresta e para água de chuva, a dominância entre a concentração média de ferro do Urucu (0,450 mg/L) e aqueles dados é, respectivamente, de 3, 17 e 5 vezes maior. Portanto, o teor de ferro do rio Urucu encontrado durante o ciclo hidrológico de 2006 não se aproxima das concentrações encontradas na água do rio Negro (0,178 mg/L), e nem das referentes às concentrações de igarapés de floresta (0,098 mg/L) e água de chuva (0,026mg/L) (Figura 115).

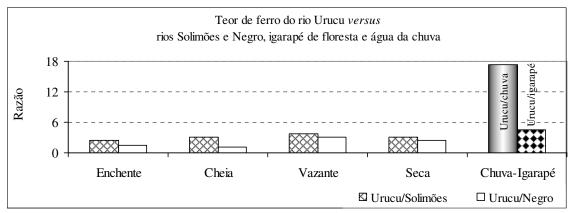


Figura 115 - Comparação entre a concentração de ferro do rio Urucu com os rios Solimões e Negro e com igarapé de floresta e água da chuva.

#### Concentração de manganês (Mn)

O teor médio de manganês apresentou variação significativa (p<0,05) entre os rios Urucu, Solimões e Negro durante todo o ciclo hidrológico, com variação total de 0,009 mg/L a 0,038 mg/L. Estes valores foram expressos pela relação de dominância na qual as concentrações médias de manganês no rio Solimões foram maiores que as do rio Negro, porém menores que as do rio Urucu (Negro < Solimões < Urucu). As concentrações médias de manganês nos rios Negro e Solimões assemelham-se nos períodos de cheia e seca. Ainda na cheia os teores do Solimões foram semelhantes ao do Urucu, enquanto que na enchente os teores médios do Negro foram semelhantes aos do Urucu. Na vazante os três rios mostraram diferenças significativas entre si.

Na comparação do teor de manganês entre os rios verifica-se que em geral as concentrações no Urucu foram cerca 1,3 a 2 vezes maiores do que no Solimões. Verifica-se, entretanto com relação ao rio Negro, que os teores registrados no Urucu foram de 1,4 a 3 vezes maiores entre as fases do ciclo hidrológico, com maiores diferenças encontradas na vazante. Se compararmos estes dados com os obtidos por Furch (1984) para o rio Negro, para igarapés de floresta e para água de chuva, a dominância entre a concentração média de manganês do Urucu (0,027 mg/L) e aqueles dados é, respectivamente, de 3, 19 e 8 vezes maior. Portanto, o teor de manganês do rio Urucu encontrado durante o ciclo hidrológico de 2006 não se aproxima das concentrações encontradas por Furch (1984) na água do rio Negro (0,009 mg/L), nos igarapés de floresta (0,0032 mg/L) e na água de chuva (0,0014mg/L) (Figura 116).

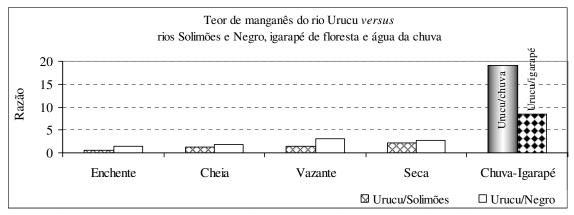


Figura 116 - Comparação entre a concentração de manganês do rio Urucu com os rios Solimões e Negro e com igarapé de floresta e água da chuva.

#### Concentração de níquel (Ni)

O teor médio de níquel apresentou variação significativa (p<0,05) entre os rios Urucu, Solimões e Negro durante todo o ciclo hidrológico, com variação total de 0,015 mg/L a 0,027 mg/L. Estes valores foram expressos pela relação de dominância na qual as concentrações médias de níquel no rio Negro foram maiores que as do rio Urucu, porém menores que as do rio Solimões (Urucu < Negro < Solimões). As concentrações médias de níquel nos rios Urucu e Negro assemelharam-se, enquanto que o Solimões diferenciou-se dos dois durante todo o ciclo hidrológico. Na comparação do teor de níquel entre os rios verifica-se que em geral as concentrações no Solimões foram de 1 a aproximadamente 2 vezes maiores do que no Urucu e no Negro (Figura 117).

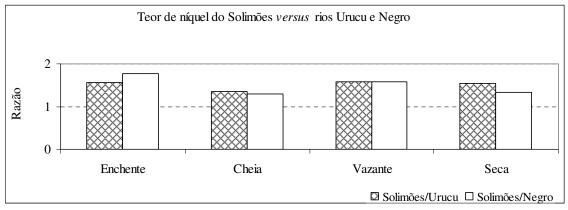


Figura 117 - Comparação entre a concentração de níquel do rio Solimões com os rios Urucu e Negro.

#### Concentração de chumbo (Pb)

O teor médio de chumbo apresentou variação significativa (p<0,05) entre os rios Urucu, Solimões e Negro durante o ciclo hidrológico, com variação total de 0,048 mg/L a 0,063 mg/L. Estes valores foram expressos pela relação de dominância na qual, de forma geral, as concentrações médias de chumbo no rio Negro foram maiores que as do rio Urucu, porém menores que as do rio Solimões (Urucu < Negro < Solimões). As concentrações médias de chumbo nos rios Urucu e Negro assemelham-se em todo o ciclo hidrológico, e nos períodos de cheia e seca, os três rios assemelham-se entre si.

Na comparação do teor de chumbo entre os rios verifica-se que em geral as concentrações no Solimões foram em torno de 1,1 vezes maiores do que no Urucu e Negro (Figura 118).

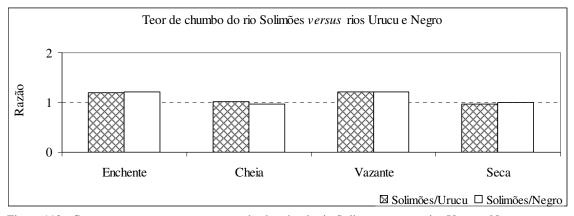


Figura 118 - Comparação entre a concentração de chumbo do rio Solimões com os rios Urucu e Negro.

## Concentração de zinco (Zn)

O teor médio de zinco apresentou variação significativa (p<0,05) entre os rios Urucu, Solimões e Negro durante todo o ciclo hidrológico, com variação total de 0,007 mg/L a 0,027 mg/L. Estes valores foram expressos pela relação de dominância na qual as concentrações médias de zinco no rio Urucu foram maiores que as do rio Negro, porém menores que as do rio Solimões (Negro < Urucu < Solimões). As concentrações médias de zinco nos rios Urucu e Negro assemelham-se nos períodos de enchente, cheia e seca. Ainda na cheia, as concentrações do Negro assemelharam-se às do Solimões. Enquanto que na vazante, os três rios mostraram diferenças entre si quanto à concentração média de zinco em suas águas.

Na comparação do teor de zinco entre os rios verifica-se que em geral as concentrações no Solimões foram aproximadamente 1,5 a 2,5 vezes maiores do que no Urucu, e cerca de 1 a

3 vezes maiores que no Negro em todas as fases do ciclo hidrológico. Se compararmos estes dados com os obtidos por Furch (1984) para o rio Negro, para igarapés de floresta e para água de chuva, a dominância entre a concentração média de zinco do Solimões (0,023 mg/L) e aqueles dados é, respectivamente, de 6, 6 e 5 vezes maior. Portanto, o teor de zinco do rio Solimões encontrado durante o ciclo hidrológico de 2006 não se aproxima das concentrações encontradas por Furch (1984) na água do rio Negro (0,0041 mg/L), nos igarapés de floresta (0,0040 mg/L) e na água de chuva (0,0046mg/L) (Figura 119).

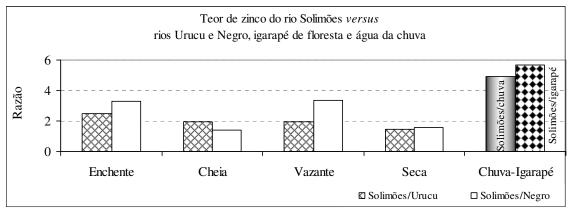


Figura 119 - Comparação entre a concentração de zinco do rio Solimões com os rios Urucu e Negro e com igarapé de floresta e água da chuva.

A composição química da água de rios apresenta grande variabilidade devido a diferentes solubilidades das rochas e solos da bacia de drenagem. Apresentam variações estacionais e diárias de escoamento devido a chuvas e à entrada de água subterrânea (MAIER e TOLENTINO, 1988). Esta, segundo Fritz *et al.*, (1976), mesmo durante picos positivos de intensidade de chuva, tem papel importante na recarga fluvial.

A composição química da água é a conseqüência de diversos processos e reações que ocorrem na área de captação. Quanto maior a área, tanto mais complexos são em geral os fatores influentes. Águas que refletem as condições hidroquímicas do Pré-Cambriano nas suas cabeceiras, são fortemente influenciadas pelas condições químicas da zona Pré-Andina, o que faz com que a água seja relativamente rica em eletrólitos, dado o material inorgânico em suspensão (JUNK e FURCH, 1980). Enquanto que as águas interiores do Terciário possuem sedimentos compostos por areias quartzonas e caulinitas pobres em nutrientes, o que faz com que suas águas também sejam pobres em eletrólitos e bastantes ácidas (JUNK e FURCH, 1980). Tais informações foram corroboradas com o estudo dos rios Urucu, Solimões e Negro, pois grande parte das maiores e menores concentrações obtidas para elementos-traço foram registradas nos rios Solimões e Negro, respectivamente.

As características geológicas da bacia de drenagem são de fundamental importância para determinação da concentração dos diferentes elementos-traço em ecossistemas fluviais. Exemplos deste fenômeno podem ser encontrados na região amazônica, onde existem rios que drenam as regiões andinas e pré-andinas, geologicamente jovens (Terciário) (ESTEVES, 1988). Estes rios são caracterizados por apresentarem as maiores concentrações de elementos-traço da região amazônica. Por outro lado, os rios que drenam a parte norte e central da região amazônica caracterizam-se pela baixa concentração de elementos-traço (FURCH, 1984a e b).

#### **4.3 ACP/ AHA**

Para complementação da interpretação e melhor visualização dos resultados obtidos neste estudo pela Análise Univariada de Variância (ANOVA), também foram utilizadas a Análise de Componentes Principais, ACP (ou Principal Components Analysis – PCA) e a Análise Hierárquica de Agrupamento, AHA (ou Hierarchical Cluster Analysis – HCA). Alguns trabalhos vêm sugerindo a utilização conjunta da análise univariada com a multivariada (PARREIRA, 2003; KELLY *et al.*, 2005; HAAN *et al.*, 2006; ESPINDOLA JR., 2006; BOCCARD *et al.*, 2006; GRATA *et al.*, 2007), para que uma possa complementar a outra e a análise dos resultados obtidos seja de maior credibilidade.

Quando o conjunto de dados observados é heterogêneo, ou quando se busca melhor compreensão de fenômenos complexos, as técnicas de análise multivariada são as mais indicadas (HAIR JR. *et al*, 1995). Elas são utilizadas para avaliar um conjunto de características levando em consideração as correlações existentes (MOITA NETO, 2004).

Em síntese, pode-se dizer que, enquanto a ANOVA é usada para avaliar a significância estatística de diferenças entre os valores médios de grupos, ACP e AHA reduzem o número de variáveis, verificam como as amostras se relacionam, ou o quanto elas são semelhantes segundo as variáveis estabelecidas.

A partir das médias aritméticas das concentrações dos elementos majoritários e traço, obtidas durante as fases de enchente, cheia, vazante e seca do ciclo hidrológico de 2006, aplicaram-se os métodos de análise de componentes principais (ACP) e a análise hierárquica de agrupamento (AHA).

Os autovalores obtidos na análise das componentes principais revelaram dois componentes, cujos autovalores são maiores que 1,0 (Tabela 23). Cada autovalor representa o total da variância contabilizada pelo componente em questão, como as demais componentes contêm poucas informações sobre as variáveis analisadas, elas foram excluídas.

Para compreender a relação dos elementos majoritários e traço com o efeito sazonal, foram escolhidas a componente principal 1 (CP 1) e a componente principal 2 (CP 2), que explicam 86,550 % das informações, o que representa que 67,187 % são pertencentes a CP 1 e 19,362 % são referentes a CP 2 da variância total. Os fatores (pesos) das variáveis mostrados na Tabela 23 revelam que as coordenadas CP 1 *versus* CP 2 são compostas por Na, Ca, Mg, Cd, Co, Cr, Ni, Pb e Zn com fator > 0,700 e por K, Fe e Mn com fator > 0,800, respectivamente.

Tabela 23: Fatores, autovalores, variância e variância cumulativa das componentes principais

Variáveis	Fator 1	Fator 2		
Na	0,823			
K		0,808		
Ca	0,911			
Mg	0,936			
Cd	0,946			
Co	0,896			
Cr	0,861			
Cu				
Fe		0,858		
Mn		0,828		
Ni	0,918			
Pb	0,774			
Zn	0,980			
Autovalor	8,734	2,517		
Variância (%)	67,187	19,362		
Variância cumulativa (%)	67,187	86,550		

A Figura 120 mostra o gráfico da CP 1 *versus* CP 2, cuja principal característica é exibir três grupos: o primeiro grupo (superior à esquerda) é referente a todas as coletas realizadas no rio Solimões, em todo o ciclo hidrológico; o segundo grupo (superior à direita) é referente a todas as coletas realizadas no rio Negro, em todo o ciclo hidrológico, sendo também, referente às fases de enchente e de cheia do rio Urucu; e o terceiro grupo (inferior central) é referente às fases de seca e vazante do rio Urucu. Os três grupos formados demonstram que as concentrações dos elementos majoritários e traço no rio Solimões são completamente diferentes das concentrações determinadas nos rios Negro e Urucu, enquanto que estes dois rios, apresentam parcial semelhança entre suas concentrações, com exceção das fases de seca e de vazante.

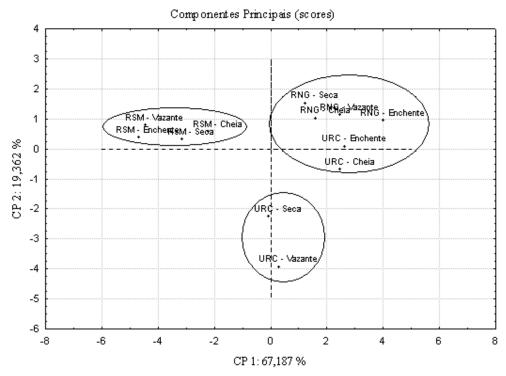


Figura 120 - Gráfico das componentes principais em relação às concentrações dos elementos majoritários e traço, nos rios Solimões, Urucu e Negro, durante o ciclo hidrológico de 2006.

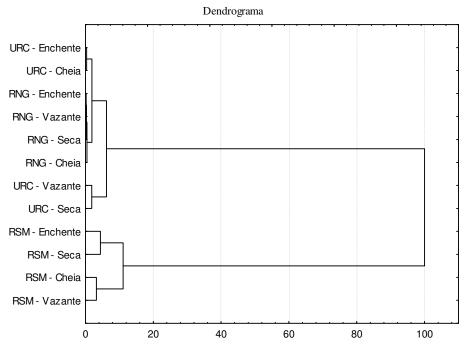


Figura 121 - Dendrograma referente às concentrações dos elementos majoritários e traço, nos rios Solimões, Urucu e Negro, durante o ciclo hidrológico de 2006.

O dendrograma (Figura 121) confirma por meio da separação dos grupos que a concentração dos elementos majoritários e traço mantém semelhança entre os rios Urucu e Negro, e diferença marcante entre estes e o rio Solimões. Há formação de dois agrupamentos, onde se percebe no primeiro agrupamento a formação de três subgrupos, e no segundo agrupamento, a formação de dois subgrupos. No primeiro agrupamento, há indicação de maior similaridade das fases de enchente e cheia do rio Urucu (primeiro subgrupo), com as fases de enchente, vazante, seca e cheia do rio Negro (segundo subgrupo), e menor similaridade destas, com as fases de vazante e seca do rio Urucu (terceiro subgrupo); no segundo agrupamento, percebe-se grande similaridade entre as fases de enchente e seca do rio Solimões (primeiro subgrupo), e menor similaridade destas fases, com as de cheia e vazante do mesmo rio.

Para verificar o grau de correlacionamento entre as variáveis, utilizou-se a matriz dos coeficientes de correlação de Pearson (Tabela 24).

Tabela 24: Matriz dos coeficientes de correlação de Pearson para: Na, K, Ca, Mg, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn.

	Na	K	Ca	Mg	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
Na	1,000												
K	0,742	1,000											
Ca	0,852		1,000										
Mg	0,925	0,632	0,967	1,000									
Cd	0,672		0,773	0,802	1,000								
Co	0,579		0,729	0,750	0,962	1,000							
Cr			0,756	0,693	0,885	0,853	1,000						
Cu	0,864	0,719	0,838	0,916	0,888	0,835	0,720	1,000					
Fe									1,000				
Mn		0,841						0,603	0,525	1,000			
Ni	0,744		0,949	0,892	0,817	0,750	0,881	0,805			1,000		
Pb			0,550	0,551	0,823	0,764	0,845	0,707			0,716	1,000	
Zn	0,768		0,855	0,874	0,937	0,878	0,899	0,934			0,903	0,823	1,000

Essa matriz é caracterizada por r > 0,540 para todos os elementos, desta forma, as correlações permitem dividir as variáveis em 5 grupos: 1) Mg, com correlação entre 0,632 e 0,967; 2) Cd e Cr, com correlação entre 0,672 e 0,885; 3) Co, correlação entre 0,579 e 0,962; 4) K, Ca, Cu, Ni e Zn, correlação entre 0,719 e 0,949; 5) Mn e Pb, com correlações entre 0,525 e 0,845.

Fe não tem correlação significativa com outros elementos; K e Ca têm correlação significativa com Na; Mg tem correlação significativa com Na, K e Ca; Cd tem correlação significativa com Na, Ca, Mg e Cd; Cr tem correlação significativa com Na, Ca, Mg e Cd; Cr tem correlação significativa com Ca, Mg, Cd e Co; Cu tem correlação significativa com Na, K, Ca, Mg, Cd, Co e Cr; Mn tem correlação significativa com K, Cu e Fe; Ni tem correlação significativa com Na, Ca, Mg, Cd, Co, Cr e Cu; Pb tem correlação significativa com Ca, Mg, Cd, Co, Cr, Cu e Ni; Zn tem correlação significativa com Na, Ca, Mg, Cd, Co, Cr, Cu, Ni e Pb.

# CAPÍTULO 5

# 5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A análise dos resultados obtidos neste estudo permitiu as seguintes considerações:

#### Temperatura

- Em todos os rios investigados, a água apresentou considerável uniformidade térmica. No rio Urucu a temperatura aumentou da enchente para a seca em todas as estações de coleta, com maiores valores variando entre as estações URC 2 e URC 3, esta a mais à jusante;
- No rio Solimões a temperatura diminuiu da enchente para a cheia e aumentou da cheia para a seca, em todas as estações de coleta, com maiores valores observados geralmente na estação mais à jusante (RSM 3);
- No rio Negro a temperatura diminuiu da enchente para a cheia e aumentou da cheia para a seca (mesmo comportamento observado no Solimões) em todas as estações de coleta, com maiores valores determinados com maior freqüência na estação RNG 1;
- Comparando os três rios, as maiores temperaturas foram determinadas no rio Negro, nas fases de enchente e de cheia, e no rio Urucu, nas fases de vazante e de seca.

#### **Condutividade Elétrica (CE)**

- No rio Urucu, assim como ocorreu com a temperatura, a CE aumentou gradativamente em todas as estações de coleta, da enchente para a seca, com os maiores valores determinados na estação URC 1, sendo que, na enchente e na cheia as condutividades determinadas foram semelhantes às encontradas no rio Negro;
- No rio Solimões foram determinadas as maiores condutividades elétricas, que são características de sistemas de água branca, e, seguindo o comportamento da temperatura, os valores diminuíram da enchente para a cheia e aumentaram da cheia para a seca, com exceção da estação RSM 1, a mais à montante, onde também foram observados os maiores valores entre as estações de coleta;
- No rio Negro houve maior homogeneidade entre as fases do ciclo e entre as estações de coleta. Os maiores valores foram determinados na estação RNG 2, na enchente e na cheia.
- Comparando os três rios com relação aos valores de CE, a ordem originada foi a seguinte: RSM > URC > RNG.

#### pH

- No rio Urucu predominou o caráter ácido a neutro, e, seguindo o comportamento da temperatura e da condutividade, o pH aumentou da enchente para a seca, em todas as estações de coleta, com os valores mais altos determinados, freqüentemente, na estação URC 2;
- Os maiores índices de pH foram determinados no rio Solimões, com valores próximos da neutralidade ao ligeiramente básico e, apesar da homogeneidade dos valores entre as estações, na estação RSM 1 (exceto na cheia) foram observados os maiores valores nas fases intermediárias do ciclo hidrológico, enchente e vazante;
- No rio Negro o pH ácido, característico das águas pretas, foi evidenciado. Em todas as estações os valores tenderam a aumentar nas fases de pico máximo, cheia e seca, com os maiores valores geralmente sendo observados na estação RNG 1;
- Comparando os três rios com relação aos maiores valores de pH, a ordem originada foi a seguinte: RSM > URC > RNG.

#### Oxigênio Dissolvido (OD)

- No rio Urucu, assim como foi observado para a temperatura, CE e pH, para o OD também foi observada a tendência de aumento progressivo da enchente para a seca, com exceção da estação URC 3, onde, para este parâmetro, os maiores teores foram registrados nas fases de enchente e vazante. Mas, levando em consideração as três estações, os maiores valores foram determinados na maioria das vezes na estação URC 2. De forma geral, no rio Urucu as variáveis físico-químicas seguem a mesma tendência, pois em todas os valores aumentam gradativamente da enchente para a seca.
- No rio Solimões, assim como foi observado para o pH, para o OD também ocorreu a tendência de os maiores teores determinados nas fases intermediárias do ciclo hidrológico, enchente e vazante. As maiores concentrações variaram entre as estações RSM 1 e RSM 3. No rio Solimões, com relação às variáveis físico-químicas, de um modo geral, o pH e o OD têm o mesmo comportamento, pois tendem a aumentar nas fases de enchente e de vazante, enquanto que a temperatura e a CE diminuem da enchente para a cheia e aumentam da cheia para a seca;
- No rio Negro, nas fases de enchente e de cheia foram registrados os maiores teores de OD (a exemplo da CE), geralmente na estação RNG 3. Considerando todo o ciclo hidrológico, e comparando os três rios, o rio Negro tem maiores concentrações de OD, sendo seguido pelos rios Urucu e Solimões, respectivamente. Os resultados referentes às variáveis físico-químicas no rio Negro, de forma geral, revelam que a CE e o OD têm comportamento

semelhante, pois seus maiores valores foram detectados nas fases de enchente e de cheia. Enquanto que a temperatura tende a diminuir da enchente para a cheia e aumentar da cheia para a seca, assim como no rio Solimões. Por outro lado, o pH no rio Negro teve maior aumento nos períodos de pico máximo (cheia e seca).

#### **ANOVA**

- A ANOVA indicou que no rio Urucu, dentre todos os elementos-traço e majoritários, somente para Cd, Cr e Ni não houve variação significativa (p>0,05) entre todas as fases do ciclo hidrológico; no rio Solimões somente para Na, Cd, Co e Cu não houve variação significativa (p>0,05) entre todas as fases do ciclo hidrológico; enquanto que, no rio Negro para K, Ca, Mg, Cu, Ni e Pb não houve variação significativa (p>0,05) entre todas as fases do ciclo hidrológico;
- A ANOVA ainda indicou que na fase da enchente, dentre todos os elementos-traço e majoritários (com exceção do K), não houve variação significativa (p>0,05) entre os rios Urucu e Negro, mas houve variação destes com o rio Solimões, com exceção para o Fe, onde também não houve variação significativa (p>0,05) entre os rios Solimões e Negro; na fase da cheia, somente para o Pb não houve variação significativa (p>0,05) entre os rios Urucu, Solimões e Negro. Para o K houve variação significativa (p<0,05) entre os três rios. E, para Cd, Cr, Mn e Zn não houve variação significativa (p>0,05) entre os rios Solimões e Negro, mas houve variação destes rios com o rio Urucu; na vazante, houve variação significativa (p<0,05) entre os três rios, para os elementos K, Mg, Cu, Mn e Zn. Não houve variação significativa entre os rios Urucu e Negro, para Ca, Cd, Co, Cr, Ni e Pb. Também não houve variação significativa (p>0,05) para Na, entre os rios Solimões e Urucu, e entre os rios Solimões e Negro, para o Fe; na seca, não houve variação significativa (p>0,05) entre os três rios para os elementos Cd, Co e Pb. No entanto, para Na, K e Mg, houve variação entre os três rios. Não houve variação significativa entre os rios Solimões e Negro para Cr, Fe e Mn, e, entre os rios Solimões e Urucu, para o Cu;

#### ACP/ AHA

- Pela estatística multivariada, percebe-se que: 1) durante todas as fases do ciclo hidrológico, a concentração dos elementos-traço e majoritários no rio Solimões apresentaram características bem diferentes dos rios Urucu e Negro; 2) os rios Urucu e Negro apresentam características similares entre si; 3) as correlações entre Mg e Na, Mg e Ca, Co e Cd, Cu e Mg, Ni e Ca, Zn e Cd, Zn e Cu e entre Zn e Ni, foram altas, com r>0,9; 4) os elementos

majoritários Na, K, Ca e Mg, assim como os elementos-traço Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn, apresentaram correlação significativa com outros elementos; 5) e o Fe não apresentou correlação com nenhum outro elemento.

Portanto, de acordo com os resultados deste estudo alguns valores dos parâmetros físico-químicos, elementos-traço e elementos majoritários são maiores que os encontrados em estudos anteriores, o que pode chamar a atenção para a hipótese de estar havendo alteração dos ambientes por atividade antrópica. No entanto, esta afirmação só pode ser comprovada com estudos mais detalhados na região.

# CAPÍTULO 6

## 6. SUGESTÕES

- (i) Implantar, de acordo com as características peculiares dos três tipos de águas amazônicas (clara, branca e preta), padrões de referência, resoluções ou normas regulamentadoras, para potabilidade e qualidade das águas na Amazônia, visto que estas águas não se enquadram nos valores dos padrões de referência já existentes, como por exemplo, nos do CONAMA;
- (ii) Desenvolver trabalhos relacionados com a especiação dos elementos-traço encontrados na região Amazônica, tendo em vista a necessidade de se determinar a forma em que alguns elementos químicos se encontram na água, para entender a função desses elementos em reações geoquímicas e biológicas;
- (iii) Subsidiar com base nos teores de elementos-traço e majoritários encontrados na Amazônia, a obtenção de soluções para os problemas ecológicos dessa região que são causados por alguns desses elementos, quando são adicionados ao meio ambiente por atividades antrópicas;
- (iv) Considerando-se que as características químicas dos rios amazônicos apresentam relação direta com a geologia da bacia de drenagem dos rios, e que os efeitos da ação antropogênica tendem a aumentar nesta região, é pertinente realizar estudos de fluxos de elementos majoritários e de elementos-traço por área das bacias de drenagem na Amazônia. Portanto, os dados apresentados neste trabalho e os de fluxos de elementos químicos por área de bacia de drenagem devem ser vistos como de um ecossistema equatorial praticamente inalterado podendo, desta forma, tornarem-se parte de um banco de dados para comparações posteriores.

# REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AB'SÁBER, A. N. Formas do relevo: texto básico. São Paulo: Edart, 1975.

ADRIANO, D.C. 2001. Trace elements in the terrestrial environment: biogeochemistry, bioavailability, and risks of metals. New York: Springer, 867p. 2001.

ALVES, L. F. (coord.); DARWICH, A. J.; MERA, P. A. S.; ROBERTSON, B. A.; SANTANA, G. P.; BRITO, J. G.; SOUSA, A. K. F.; FILHA, P. R. S. S.; RAPOSO, J. C. P.; OLIVEIRA, A. N. N. Estudos dos Corpos D'Água na Área de Influência da Obra de Construção do Gasoduto Urucu - Coari – Manaus. Relatório Técnico - 2ª Campanha de Campo. Fase de Enchente (27/05/06 a 08/06/06). 2006.

ANIDO, N. M. R. Caracterização hidrológica de uma microbacia experimental visando identificar indicadores de monitoramento ambiental. 69 p. Dissertação de Mestrado. Escola Superior de Agricultura "Luis de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba. 2002.

ANÔNIMO. Die Ionenfracht des Rio Negro, Staat Amazonas, Brasilien, nach Untersuchungen von Dr. Harald Ungemach. Amazoniana 3(2): 175-185. 1972.

ARCOVA, F. C. S.; CESAR, S. F.; CICCO, V. Qualidade da água e dinâmica de nutrientes em bacia hidrográfica recoberta por floresta de mata atlântica. Revista do Instituto Florestal, São Paulo, v.5, n.1, p.1-20, 1993.

ARCOVA, F. C. S.; CICCO, V. Qualidade da água de microbacias com diferentes usos do solo na região de Cunha, Estado de São Paulo. Scientia Forestalis, n.56, p.125-134, dez. 1999.

ATTIWILL, P. M. The chemical composition of rain-water in relation to cycling of nutrients in mature Eucalyptus forest. Plant and Soil XXIV, no 3: 390-406, 1966.

AYRES, J. M. As matas de várzea do Mamirauá. MCT-CNPq-Programa do Trópico Úmido-Brasília - DF. CNPq. Sociedade Civil Mamirauá. 123 p, 1995.

AZEVEDO, E. B. Poluição versus tratamento de água: duas faces da mesma moeda. Quím. Nov. Escol. São Paulo, n°10, p 21-25, novembro de 1999.

BAIRD, C. 2002. Química ambiental. Tradução de Maria Angeles Lobo Recio e Luiz Carlos Marques Carrera. 2ª Edição. Bookman: Porto Alegre, 622 p. 2002.

BARTHEM, R. B.; FABRÉ, N. N. Biologia e diversidade dos recursos pesqueiros na Amazônia. In: Mauro Luis Ruffino. (Org.). A pesca e os recursos pesqueiros na Amazônia brasileira. Manaus: 01 ed. Manaus, v. 01, p. 17-62. 2004.

BENCHIMOL, S. Zênite ecológico e nadir econômico social. Manaus: Valer, p. 200-201. 2001.

BENOIT G.; T. F. ROZAN. The influence of size distribution on the particle concentration effect and trace metal partitioning in rivers. Geochim. Cosmochim. Acta 63, 113-127. 1999.

BENOIT, G.; OKTAY, S.; CANTU, A.; HOOD, M.E.; COLEMAN, C.; CORAPCIOGLU, O.; SANTSCHI, P. H. Partitioning of Cu, Pb, Ag, Zn, Fe, Al, and Mn between filter-retained particles, colloids and solution in six Texas estuaries, Mar. Chem., 45/4, 307-336. 1994.

BERBERT, M. C. A mineração de areia no distrito areeiro de Itaguaí-Seropédica/RJ: geologia dos depósitos e caracterização das atividades de lavra e dos impactos ambientais. Dissertação de Mestrado. 120 f. UFRJ, Rio de Janeiro, 2003.

BERNER, R. A. A new geochemical classification of sedimentary environments. Journal of Sedimentary Petrology, v. 51, n° 2, p. 359-365. 1981.

BICUDO, C. E. M.; BICUDO, BICUDO, D. C. Amostragem em limnologia. São Carlos: RiMa, 351 p. 2004.

BLUNTSCHLI, H. Die Amazonasniederung als Harmonischer Organismus. Geogr. Z. 27, 49-67 (1921). A Amazônia como organismo harmônico. Trad. de H. Sioli, revisto por Arthur Hehl Neiva e Nunes Pereira. INPA, Manaus, Cadernos da Amazônia 1, 1-37.

BLUTER, J. N. Ionic Equilibrium: A Mathematical Approach. Addison-Wesley Educational Publishers Inc., U.S. 1st edition, december 1964. 547 p. 1964.

BOCCARD, J.; GRATA, E.; THIOCONE, A.; GAUVRIT, J. Y.; LANTÉRI, P.; CARRUPT, P. A.; WOLFENDER, J. L.; RUDAZ, S. Multivariate data analysis of rapid LC-TOF/MS experiments from Arabidopsis thaliana stressed by wounding. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems (86)189–197. 2007.

BOYLE, E. A. Copper in Natural Waters. In: Nriagu, J. O. Copper in the environment, Part I. New York: John Wiley & Sons Inc., 77-88, 1979.

BRANCO, S. M. Hidrologia aplicada à engenharia sanitária. 3.ed. São Paulo: CETESB/ASCETESB, 616 p. 1986.

BRICK C. M.; MOORE J. N. Diel variation of trace metals in the Upper Clark Fork River, Montana. Environ. Sci. Technol. 30, 1953-1960. 1996.

BRINKMANN, W. L. F. "Natural waters in Amazonia. 3. Ammonium molybdate-reactive silica." Amazoniana 2(4): 443-448. 1971.

BRINKMANN, W. L. F.; DOS SANTOS, A. Natural waters in Amazonia. V. Soluble magnesium properties. Turrialba 21, p. 459–465. 1971.

BUCKLEY A. An electron microprobe investigation of the chemistry of ferromanganese coatings on freshwater sediments. Geochim. Cosmochim. Acta 53, 115-124. 1989.

BURBA, P.; ASTER B.; NIFANT'EVA T.; SHKINEV, V.; SPIVAKOV B. Y. Membrane filtration studies of aquatic humic substances and their metal species: a concise overview - Part 1. Analytical fractionation by means of sequential-stage ultrafiltration. Talanta, Vol. 45, n° 5, March. p. 977-988(12). 1998.

CADERNO DA REGIÃO HIDROGRÁFICA AMAZÔNICA/ Ministério do Meio Ambiente, Secretaria de Recursos Hídricos. – Brasília: MMA, 124 p. 2006.

CAMPOS, M. L. Elementos-Traço em Solos, Sedimentos e Águas. Tópicos Ci. Solo, 4: 345-390. UFLA: Lavras, MG. 2005.

CARVALHO, N. O.; DA CUNHA, S. B. Estimativa da carga sólida do rio Amazonas e seus principais tributários para a foz e oceano: uma retrospectiva. A Água em Revista, v. 6, n. 10, p. 44-58p, 1998.

CASTILHOS, D. D.; VIDOR, C.; TEDESCO, M. J. Redução química e biológica do cromo hexavalente aplicado ao solo. Revista Brasileira de Ciência do Solo, 25, 509-514, 2001.

CERLING T. E.; TURNER R. R. Formation of freshwater Fe-Mn coatings on gravel and the behavior of <sup>60</sup>Co, <sup>90</sup>Sr, and <sup>137</sup>Cs in a small watershed. Geochim. Cosmochim. Acta 46, 1333-1343. 1982.

CHAPMAN, P. M. Current Approaches to Developing Sediment Quality Criteria. Environ. Toxicol. Chem. 8, 589–99. 1989.

CHRISTL, I.; KRETZSCHMAR, R. Interaction of copper and fulvic acid at the hematite-water interface. Geochimica et Cosmochimica Acta, 65, 20, 3435-3442, 2001.

COELHO, M. A. Geografia do Brasil. 4ª edição. São Paulo, Editora Moderna, 400 p. 1996.

COLUNA, N. M. E.; DIAS, H. C. T.; PINHEIRO, J. A. C. Análise temporal e espacial da qualidade da água na bacia hidrográfica do Zerede, Timóteo-MG. Anais I Seminário de Recursos Hídricos da Bacia Hidrográfica do Paraíba do Sul: o Eucalipto e o Ciclo Hidrológico, Taubaté, Brasil, IPABHi, p. 207-214. 07-09 novembro 2007.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (CETESB). Índices de qualidade das águas interiores do Estado de São Paulo. 2006. Disponível em: <a href="http://www.cetesb.sp.gov.br/Agua/rios/indice.asp">http://www.cetesb.sp.gov.br/Agua/rios/indice.asp</a>. Consultado no dia 28/03/08.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (CETESB). Relatório de qualidade das águas subterrâneas no Estado de São Paulo: 1995-2000. São Paulo: CETESB, 96 p. 2001.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA). 23p. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005.

COX, P. A. The Elements on Earth: Inorganic Chemistry in the Environment. Published in the United States by Oxford University Press Inc., New York, 1995.

CROWSON, P. Mineral Resources: The Infinitely Finite, The International Council on Metals and the Environment. 1992.

CURTIS P. J. Effect of dissolved organic carbon on <sup>59</sup>Fe scavenging. Limnol. Oceanogr. 38, 1554-1561. 1993.

DA CUNHA, H. B.; PASCOALOTO, D. Hidroquímica dos Rios da Amazônia. 147 p. 2006.

DA SILVA, A. R. Fluxos de N e P orgânicos e inorgânicos e íons majoritários no baixo curso do rio Campo Belo, Itatiaia, RJ. Universidade Federal Fluminense. Instituto de Química, Pósgraduação em Geociências (Geoquímica). 123 p. 2005.

DA VEIGA, J. E. Cidades imaginárias. O Brasil é menos urbano do que se calcula. Editora Autores Associados, Campinas/SP. 304 p. 2002.

DANIELSSON, A.; CATO, I.; CARMAN, R.; RAHM, L. Spatial clustering of metals in the sediments of the Skagerrak/Kattegat, Applied Geochemistry, 14:689-706. 1999.

DARWICH, A. J. Processos de decomposição *Echinochloa polystachya* (H.B.K.) Hitchcock (gramineae = poaceae), capim semi-aquático da várzea amazônica. Tese de doutorado. Pósgraduação em biologia tropical e recursos naturais, INPA/ UFAM, Manaus, AM. 327 p. 1995.

DARWICH, A. J.; APRILE, F. M.; ROBERTSON, B. A. ALVES, L. F. Limnologia do Lago Tupé: dinâmica espaço-temporal do oxigênio dissolvido. Cap. 3 P. 35-67. In: Santos-Silva *et al.* (ed.) BioTupé, Meio Físico, diversidade biológica e sociocultural do Baixo Rio Negro, Amazônia Central. 246p. 2005.

DAVIS A.; OLSON R. L.; WALKER D. R. Distribution of metals between water and entrained sediment in streams impacted by acid mine discharge, Clear Creek, Colorado, USA, Appl. Geochem. 36, 333-348. 1991.

DAVIS, J. A. Complexation of trace metals by adsorbed natural organic matter. Geochimica et Cosmochimica Acta. 48, 679-691, 1984.

DAY, J. A.; DAVIES, B. R. The Amazon System. In: Davies, B.R.; Walker, K. F. (eds.). The Ecology of River Systems. Dordrecht: Dr. W. Junk Publishers, p. 289-318. 1986.

DE AZEVEDO, F. A.; CHASIN, A. A. M. (coord.). Metais: gerenciamento da toxicidade. São Paulo: Editora Atheneu, 554 p. 2003.

DE CARVALHO, R. M. Um estudo da Geografia do Amazonas. Boa Vista: Gráfica Real – A.S. Chaves – ME, 130 p. 2001.

DE FARIAS, M. S. S. Monitoramento da qualidade da água na bacia hidrográfica do rio Cabelo. Universidade Federal de Campina Grande. Centro de Tecnologia e Recursos Naturais. Coordenação de pós-graduação em engenharia agrícola. 152 p. Campina Grande (PB), 2006.

DE FREITAS, M.; DE CASTRO JR., W. E. O ciclo hidrológico: Amazônia-Homem-Mundo. T&C Amazônia, Ano IV, n° 9, p 42-49. 2006.

DE HAAN, J. R.; WEHRENS, R.; BAUERSCHMIDT, S.; PIEK, E.; VAN SCHAIK, R. C. Interpretation of ANOVA models for microarray data using PCA. Bioinformatics Original Paper. Vol. 23 n°. 2 p. 184–190. 2007.

DE OLIVEIRA, T. C. S. Distribuição de metais pesados em sedimentos na região do Distrito Industrial de Manaus, AM. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Amazonas, Programa de Pós-Graduação em Química. 2002.

DOS SANTOS, G. M.; DOS SANTOS, A. C. M. Sustentabilidade da Pesca na Amazônia. Estudos Avançados 19 (54), 2005.

DUFFUS, J.H."Heavy Metals" - A Meaningless Term. Chemistry International, Research Triangle Park, 23(6):163–167, 2001.

DUNNE, T; MERTES, L. A. K; MEADE, R. H.; RICHEY, J. E.; FORSBERG, B. R.; FREITAS, M. A. V. Gestão de Recursos Hídricos na Bacia Amazônica. Manaus, ANA (CDrom). 2003.

EATON, J. S.; LIKENS, G. E.; BORMANN, H. Throughfall and stemflow chemistry in a northern hardwood forest. Journal of Ecology, 61: 495-508, 1973.

ELBAZ-POULICHET, F.; SEYLER, P.; MAURICE-BOURGOIN, L.; GUYOT, JEAN-LOUP; DUPUY, C. Trace element geochemistry in the upper Amazon drainage basin (Bolivia). Chemical Geology 157, 319-334. 1999.

ERTEL, J. R.; HEDGES, J.; DEVOL, A. H.; RICHEY, J. E.; RIBEIRO, M. N. G. Limnol. Oceanogr. 31, 739. 1986.

ESPINDOLA JR, A. Morfologia e anatomia foliar de duas espécies medicinais (*mikania glomerata* spreng. – asteraceae e *bauhinia forficata L*ink. - Leguminosae) associadas à erva mate, sob diferentes condições De luminosidade. Dissertação de mestrado em botânica, Apresentado ao curso de pós-graduação em botânica, setor de ciências biológicas, Universidade Federal do Paraná (UFPR). 82 p. 2006.

ESTEVES, F. A. Fundamentos de Limnologia. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 574p. 1988.

EWING, G. W. Métodos instrumentais de análise química. Tradução de Aurora Giora Albanese e Joaquim Teodoro de Souza Campos. São Paulo: Edgard Blücher, 294 p. 1914.

FENZL, N. Introdução à hidrogeoquímica. Editora UFPA, 189 p. 1986.

FILIPEK L. H.; CAO T. T.; CARPENTER R. H. Factors affecting the partitioning of Cu, Zn and Pb in boulder coatings and stream sediments in the vicinity of a polymetallic sulfide

deposit. Chem. Geol. 33, 45-64. 1981.

FILIZOLA JR., N. P. O Fluxo de Sedimentos em Suspensão nos Rios da Bacia Amazônica Brasileira. Dissertação de Mestrado. Brasília, DF: ANEEL. 1999.

FILIZOLA, H. F.; FERRACINI V. L.; SANS, L. M. A.; GOMES, M. A. F.; FERREIRA, C. J. A. Monitoramento e avaliação do risco de contaminação por pesticidas em água superficial e subterrânea na região de Guairá. Pesq. Agropec. Bras., v. 37, n. 5, p. 659-667, 2002.

FISHER, T. R. Plâncton e produção primária em sistemas aquáticos da bacia da Amazônia Central. Acta Amazônica, 8(4): 43-54. 1978.

FISHER, T. R.; PARSLEY, P. E. Amazon lakes - water storage and nutrient stripping by algae. Limnology and Oceanography, 24(3): 547-553. 1979.

FITTKAU E. J. Remarks on limnology of Central Amazon rain-forest stream. Verh.Internat. Verein.Limnol. 15: 1092-1096. 1964.

FITTKAU, E. J.; IRMLER, U.; JUNK, W. J.; REISS, F.; SCHMIDT, W. G. Productivity, Biomass, and Population Dynamics in Amazonian Water Bodies. Ecological Division of the Amazon Region. In F. Golley and E. Medina, eds., Tropical Ecological Systems, p. 289-311. New York: Springer-Verlag. 1975.

FLINN, E. W.; BREN, L. J.; HOPMANS, P. Soluble nutrient inputs from rain and outputs in stream water from small forested catchments. Australian Forestry, 42(1): 39-49, 1979.

FLORENCE, T. M. The speciation of trace elements in water. Talanta, 29, 345. 1982.

FONSECA, O. J.; SALEM, J. L.; GUARIN, V. L. Poluição e autopurificação do rio Negro nas cercanias de Manaus. Acta Amazonica, v. 12, nº 2, p. 271-278, 1982.

FORSBERG B.; ARAUJO LIMA, C. A. R. M.; MARTINELLI, L. A.; VICTORIA, R. L.; BONASSI, J. A. Autotrophic carbon sources for fishes of the central amazon. Ecology, v. 74, n. 3, p. 643 - 652. 1993.

FÖRSTNER, U.; WITTMANN, G. T. W. Metal Pollution in the Aquatic Environment. 2° ed. Berlin: Springer-Verlag. 486 pp. 1981.

FREUND, J. E. Estatística aplicada: economia, administração e contabilidade. Tradução Claus Ivo Doering. 11ª edição. Bookman: Porto Alegre, 536 p. 2006.

FRITZ, P.; CHERRY, J. A.; MEYER, R. V.; SKLASH, K. Stone run off analysis using environmental isotopes and major ions. In:\_\_\_\_\_\_Interpretation of environmental isotope and hidrochemical data in group water hidrology. AEA, Viena, p. 111-113. 1976.

FUNDAÇÃO NACIONAL DE SAÚDE (FUNASA). Portaria nº 1.469/2000, de 29 de dezembro de 2000: aprova o controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Brasília: Fundação Nacional de Saúde, 32 p. 2001.

FURCH, K. Haupt – und Spurenmetallgehalte zentralsmazonisher Gewässertypen (Erste Engeonisse). Biogeographica, 7: 27-43. 1976.

FURCH, K. Jahreszeitliche chemische Veränderungen in einem Várzea-See des mittleren Amazonas (Lago Calado, Brasilien), Arch. Hydrobiol. 95: 47-67. 1982.

FURCH, K. 1984a. Seasonal variation of the Major Cation content of the várzea – Lake Camaleão, middle Amazon, Brazil, in 1981 and 1982. Verh. Int. Ver. Limnl., 22: 1288-1293. 1984.

FURCH, K, 1984b. Water chemistry of the Amazon Basin: the distribution of chemical elements among freshwaters. In: SIOLI, H. (Ed.). The Amazon: Limnology and landscape ecology of a mighty tropical river and its basin. Dordrecht: Junk Publishers. 763 p. 1984.

FURCH, K. Amazonian rivers: their chemistry and transport of dissolved solids through their basins. 1. Major dissolved solids. Mitteilungen aus dem Geologisch-Paläontologischen Institut der Universität Hamburg 64: 311-323. 1987.

FURCH, K.; JUNK, W. J. Water chemistry and macrophytes of creeks and rivers in southern

Amazonia and the Central Brazilian shield. Tropical Ecology and Development. J. I. Furtado. Kuala Lumpur, International Society for Tropical Ecology: 771-796. 1980.

FURCH, K.; JUNK, W. J. Physicochemical conditions in the floodplains. In: Junk, W.J. (Ed). The Central Amazon Floodplain: Ecology of a Pulsing System. Springer-Verlag, Berlin. p. 69-108, 1997.

FURCH, K.; KLINGE, H. Towards characterization of the biogeochemistry of alkali and alkali-earth metals in northern South America. Acta Cient. Venezoniana, 29: 434-444. 1978.

FURCH, K.; JUNK, W. J.; KLINGE, H. Unusual chemistry of natural waters from the Amazon region. Acta Cient. Venezolana, 33:269-273. 1982.

GANF, G. G.; HORNE, A. J. Diurnal stratification, photosynthesis and nitrogen fixation in a shallow, equatorial lake (Lake George, Uganda). Freshwater Biol., 5, 13–39. 1975.

GARGIONI, V. Partição do Cádmio entre o sedimento e a água intersticial. Dissertação de mestrado, 99 p. UNICAMP, São Paulo. 1991.

GESSNER, F. Relatório provisório de pesquisas limnológicas na região amazônica. Publicações Avulsas do INPA, 1-29. 1958

GESSNER, F. O regime de oxigênio no rio Amazonas. Bol. Museu Paraense Emílio Goeldi, Nova série, Avulsa, 1: 43-71. 1962.

GIBBS, R. J. Mechanisms controlling world water chemistry. Science, 170: 1088-1090. 1970.

GIBBS, R. J. Mechanisms of trace metal transport in rivers. Science, N. Y., 180, 71-73. 1973. In: Studies in Ecology. Vol. 2. River Ecology. Edited by Whiton M. A. Blackwell Scientific Publications. 1975.

GIBBS, R. J. The geochemistry of the Amazon River system: Part I. The factors that control the salinity and the composition and concentration of the Suspended Solids, Geological Society of America Bulletin 78, p. 1203–1232. 1967.

GIBBS, R. J. Water chemistry of Amazon river. Geochim. Cosmochimica Acta 36: 1061 a 1066. 1972.

GILBERT J. J.; SCHRÖDER, T. Rotifers from diapausing, fertilized eggs: unique features and emergence, Limnol. Oceanogr. 49 (2004) (2), p. 1341–1354. 2004.

GLEIK, P. The World's Water 2000-2001, Washington D.C.: Island Press, 2000.

GOLDMAN, C. R.; HORNE, A. J. Limnology. New York: McGRAW-Hill, 464p. 1983.

GOLDSCHMIDT, V. M. Geochemistry. Oxford, Clarendon Press. 730p. 1954.

GOLOBOČANIN, D.; ŠKRBIĆ, B.; MILJEVIĆ N. Principal component analysis for soil contamination with PAHs, Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems 72, p. 219–223. 2004.

GOLTERMAN, H. L. Chemistry, p. 39-80. In: River ecology. B. A. Whitton (ed.), Blackwell Scient. Publ. 1975.

GORHAM, E. Factors Influencing supply of major ions to Inland Waters, with special reference to the atmosphere. Bull. Geol. Soc. Amer., 72: 795-840. 1961.

GOULDING, M.; CARVALHO, M. L; FERREIRA, E. G. Rio Negro: rich life in poor water. SPB Academic Publishing, The Hague. 200 p. 1988.

GRATA, E.; BOCCARD, J.; GLAUSER, G.; CARRUPT, P. A.; FARMER, E. E.; WOLFENDER, J. L.; RUDAZ, S. Development of a two-step screening ESI-TOF-MS method for rapid determination of significant stress induced metabolome modifications in plant leaf extracts: The wound response in Arabidopsis thaliana as a case study. J. Sep. Sci., 30, 2268 – 2278. 2007.

GREEN, J. Freshwater ecology in the Mato Grosso, Central Brasil. The conductivity of some waters. J. Nat. Hist., 4: 289-299. 1970.

GRZYBOVSKI, D. Revisão teórica sobre pesquisa quantitativa, mensuração, amostragem e

análise multivariada. Texto para Discussão nº 13/2005. Universidade de Passo Fundo. Faculdade de Ciências Econômicas, Administrativas e Contábeis. Passo Fundo - RS – Brasil, 20 p. 2005.

GUEDES, J. A.; LIMA, R. F. S.; DE SOUZA, L. C. Metais pesados em água do rio Jundiaí - Macaíba/RN. Revista de Geologia, Vol. 18, nº 2, 131-142, 2005.

GUEDES, N. C. C. Poluição aquática na microbacia do Igarapé do Quarenta, Manaus-AM. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Amazonas, Programa de Pós-Graduação em Química. 2003.

GUEDES, N. C. C. Poluição aquática na microbacia do Igarapé do Quarenta, Manaus-AM. Universidade Federal do Amazonas. Departamento de Química. 86 p. 2003.

GUERRA, A. J. T.; CUNHA, S. B., organizadores. Geomorfologia e meio ambiente. p 30-32. 327p. 2ª edição. Rio de Janeiro: Bertrand Brasil, 1998.

GUILHERME, L. R. G.; MARQUES, J. J.; PIERANGELI, M. A. P.; ZULIANI, D. Q.; CAMPOS, M. L.; MARCHI, G. Elementos-traço em solos e sistemas aquáticos. Tópicos Ci. Solo, 4: 345-390. 2005.

GUILHERME, L. R. G; MARQUES, J. J.; PIERANGELI, M. A. P.; ZULIANI, D. Q.; GUYOT J. L. Hydrogéochimie des fleuves de líAmazonie bolivienne. Etudes et thèses, Edition ORSTOM, Paris, 262 p. 1993.

GUYTON, A. C., *et al.* Textbook of medical physiology. 10th ed. Philadelfia: W. B. Saunders, p. 136-143; 297-311. 2004.

HAIR JR, J. F.; ANDERSON, R. E.; TATHAM, R. L.; BLACK, W. C. Multivariate data analysis with readings. 4<sup>a</sup> ed. New Jersey: Prentice Hall, 745p. 1995.

HAN, N.; THOMPSON, M. L. Copper-binding of dissolved organic matter derived from anaerobically digested biosolids. J. Environ. Qual., 28, 939. 1999.

HASWELL, S. J. Statistical evaluation of data. Practical guide to chemometrics. New York: Marcel Dekker, p.5-38. 1992.

HAYES, K. F.; TRAINA, S. J. Metal speciation and its significance in ecosystem health. In: Huang, P. M. (ed.) Soil chemistry and ecosystem health. Soil Science Society of America, Madison, p. 45–84. (SSSA Special Publication No 52). 1998.

HE, F. J.; MARKANDU, N. D.; SAGNELLA, G. A.; MACGREGOR, G. A. Effect of salt intake on renal excretion of water in humans. Hypertension. 38(3): 317-20. 2001.

HEATH, A. G. Water pollution and fish physiology. CRC Press, Lewis publishers, 2<sup>a</sup> ed. 360 p. 1995.

HEIKKINEN K. Seasonal changes in iron transport and nature of dissolved organic matter in a humic river in northern Finland. Earth Surface Proc. Land. 15, 583-596. 1990.

HELLAND, A.; BAKKE, T. Transport and sedimentation of Cu in a microtidal estuary, SE Norway. Marine Pollution Bulletin, 44, 149-155, 2002.

HEM, J. D. Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water. U.S. Geological Survey Water-Supply Paper 2254, 3<sup>a</sup> ed., 256 p., 1985.

HORBE, A. M. C.; GOMES, I. L. F.; MIRANDA, S. F.; DA SILVA, M. S. R. Contribuição à hidroquímica de drenagens no Município de Manaus-AM. Acta Amazônica, Manaus, v. 35, n. 2, p. 119-124, 2005.

HORBE, A. M. C.; GOMES, I. L. F.; MIRANDA, S. F.; DA SILVA, M. S. R. Contribuição à hidroquímica de drenagens no Município de Manaus – AM. Acta Amazônica, VOL. 35(2): 119 – 124. 2005.

HOWARD, A. G. Aquatic Environmental Chemistry. Oxford Chemistry Primers, 57. Editora: Oxford. 436p. 1998.

HUHEEY, J. E.; KEITER, E. A.; KEITER, R. L. Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity (4th Edition). Publisher: Prentice Hall. 964 p. 1993.

HUTCHINSON, G. E. A treatise on limnology, v. 1. Geography, Physics and Chemistry. Wiley. 1015p. 1957 a.

HUTCHINSON, G. E. A treatise on limnology. New York: John Wiley & Sons. 2v. 1975.

HYNES, H. B. N. Chemical characteristics of flowing water. In:\_\_\_\_\_\_. The ecology of running waters. Liverpool. Liverpoll University Press, p. 36-52. 1970.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia do Brasil. Região Norte. Rio de Janeiro: FIBGE, Diretoria Técnica. Geografia do Brasil. 466 p, 1977.

IRMLER, U. Ecological studies of the aquatic soil invertebrates in three inundation forests of Central Amazonia. Amazoniana 5(3): 337-409. 1975.

IRION, G. Quarternary sediments of the upper Amazon lowlands of Brasil. Biogeographica 7:163–167. 1976a.

IRION, G. Mineralogisch-geochemische Untersuchungen an der pelitischen Fraktion amazonischer Oberböden und Sedimente. Biogeographica 7, 7-25. 1976b. In: Sioli, H. Amazônia: fundamentos da ecologia da maior região de florestas tropicais. Tradução de Johann Becker. 3ª ed. Petrópolis: Vozes, (1991). 72 p.

IRION, G. Soil infertility in the Amazonian rain forest. Naturwissenschaften 65:515–519. 1978.

IRION, G. Clay minerals of Amazonian soils. In: The Amazon: limnology and landscape ecology of a mighty tropical river and its basin. SIOLI, H., ed. Dordrecht, Dr. W. Junk Publishers, p.537-579 (Monographiae biologicae, v. 56) 1984.

IRION, G. Sedimentation and sediments of Amazonian rivers and evolution of the Amazonian landscape sice Pliocene times. The Amazon. K. Academic Plublischers Goup. Dordrecht, Boston, Lancaster. 1984.

JARDIM, W. F. A contaminação dos recursos hídricos por esgoto doméstico e industrial. Quím. Nova, v. 15, n. 2, p. 144-146, 1992.

JORDÃO, C. P.; ALVES, N. M.; PEREIRA, J. L.; BELLATO, C. R. Adsorção de íons Cu<sup>2+</sup> em Latossolo vermelho-amarelo húmico. Química Nova, 23, 1, 2000.

JUNK, W. J. Ecology, fisheries and fish culture in Amazonia. In: The Amazon: limnology and landscape ecology of a mighty tropical river and its basin. Ed.: Sioli. W. Junk Publications, Netherlands, 443-476. 1984.

JUNK, W. J.; FURCH, K. Química da água e macrófitas aquáticas de rios e igarapés na Bacia Amazônica e nas áreas adjacentes. Parte I: Trecho Cuiabá - Porto Velho – Manaus. Acta Amazônica 19(3): 611-632. 1980.

JUNK, W. J.; FURCH, K. The Physical and Chemical Properties of Amazonian Waters and their Relationships with the Biota. In: Prance, G.T. & Lovejoy, T.E. (eds.) Key Environments AMAZONIA. Pergamon Press, Oxford, New York, Toronto, Sydney, Frankfurt, p 3-17. 1985.

FURCH, K.; KLINGE, H. Towards characterization of the biogeochemistry of alkali and alkali-earth metals in northern South America. Acta Cient. Venezoniana, 29: 434-444. 1978.

JUNK, W. J.; BAYLEY, P. B.; SPARKS, R. E. The flood pulse concept in river-floodplain systems. In: D. P. Dodge (ed.), Proceedings of the International Large River Symposium. Can. Spec. Publi. Fish. Aquat. Sci. 106. 1989.

JUNK, M. J.; SOARES, G. M.; CARVALHO, F. M. Distribution of fish species in a lake of the Amazon river flooplain near Manaus (lago Camaleão) with special reference to extreme oxygen conditions. Amazoniana, 7(4): 397-431. 1983.

KABATA-PENDIAS, A; PENDIAS, H. Trace elements in soils and plants. 3rd ed. Boca Raton, CRC Press, 413p. 2001.

KASUYA, M. Recent epidemiological studies on itai-itai disease as a chronic cadmium poisoning in Japan. Water Science & Technology, 42(7–8): 147–154, 2000.

KATZER, F. Grundzüge der Geologie des unteren Amazonasgebietes (des Staates Para in Brasilien): Leipzig, Max Weg, 298 p. (Crinoides p. 159). In: Sioli H. 1975. Tropical river: the Amazon. In: Whitton, B. A. ed. - River ecology. Berkeley, Univ. of California Press. : 461-488. 1903.

KELLY, S.; HEATON, K.; HOOGEWERFF, J. Tracing the geographical origin of food: The application of multi-element and multi-isotope analysis. Trends in Food Science & Technology 16 555–567. 2005.

KITAGAWA, Y.; MÖLLER, M. R. F. Clay mineralogy of some typical soils in the Brazilian Amazon region. Pesq. Agropec. Bras., 14: 201-208, 1979.

KLINGE H. Podzol soils : a source of blackwater rivers in Amazonia, 117-125. In: H. Lent (ed.). Atas do Simpósio sobre a Biota Amazônica - Limnologia. Belém: UFPA, vol. 3. 1967.

KLINGE, H. Podzol soils in the Amazon Basin. J. Soil. Sci., 16:96-103, 1965. In: KLINGE, H.; OHLE, W. Chemical properties of rivers in the Amazonian area in relation to soil conditions. Verh. Intern. Verein Limnol., 15: 1067-1076. 1964.

KUBIENA, W. L. Red-earth formation and lateritization (Their differentiation by micromorphological characteristics). Cong. Int. Sci. Sol, 6, Paris, 247-249. 1956. In: SIOLI H.; KLINGE H. Solos, tipos de vegetação e águas na Amazônia Brasileira. B. Mus. Paraen. Emilio Goeldi, nova sér., Avulsa. 1: 27-41. 1962.

KÜCHLER, I. L.; MIEKELEY, N.; FORSBERG, B. R. A contribuition to the Chemical Characterization of Rivers in the Rio Negro Basin, Brazil. J. Braz. Chem. Soc., Vol. 11,  $n^{\circ}$  3, 286-292, 2000.

LABUNSKA, I.; STRINGER, R.; BRIGDEN, K. Poluição por metais e compostos orgânicos associados à unidade Bayer, em Belford Roxo, Rio de Janeiro, Brasil. Chega de Poluição. Laboratório de Pesquisa do Greenpeace. Departamento de Ciências Biológicas. Universidade de Exeter, Reino Unido. Relatório de Pesquisa 23/00 (Expedição das Américas). 2000.

LACERDA, L. D. Aplicação da metodologia de abordagem pelos parâmetros críticos no estudo de poluição por metais pesados na Baia de Sepetiba, Rio de Janeiro. 1983. Tese de Doutorado - Instituto de Biofísica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 1983.

LANDIM, P. M. B; BÚSIO, N. J.; WU, F. T.; CASTRO, P. R. M. Minerais pesados provenientes de areais do leito do rio Amazonas. Acta Amazônica, v.13, p. 51-72. 1983.

LANGSTON, W.; BEBIANO, M.; BURT, G. Metal Metabolism in Aquatic Environments, Chapman and Hall, London. p. 219. 1998.

LEE, J. D. Química Inorgânica não tão Concisa. 4ª ed. Editora Edgard Blücher LTDA. Traduzido por Juergen Heinrich Maar. 452p. 1996.

LEENHEER, J. A. Origin and nature of humic substance in the waters of the Amazon river basin. Acta Amazônica. v. 10, p. 513-526, 1980.

LEENHEER, J. A.; SANTOS, U. M. Considerações sobre os processos de sedimentação na água preta ácida do rio Negro, Amazônia Central. Acta Amazônica, 10 (2): 343-355. 1980.

LEMES, M. J. L. Avaliação de metais e elementos-traço em águas e sedimentos das bacias hidrográficas dos rios Mogi Guaçu e Pardo, São Paulo. Instituto de Pesquisas Energética E Nucleares, Autarquia associada à Universidade de São Paulo. Dissertação de Mestrado. São Paulo, 2001.

LEWIS JR., W. M. Precipitation chemistry and nutrient loading by precipitation in a tropical watershed Water Resources Research, 17(1): 169-181, 1981.

LIMA, H. N. Gênese, química, mineralogia e micromorfologia de solos da Amazônia Ocidental. Tese de Doutorado. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 176p. 2001.

LIMA, H. N.; DE MELLO, J. W. V.; SCHAEFER, C. E. G. R.; KER, J. C.; LIMA, A. M. N. Mineralogia e química de três solos de uma toposseqüência da bacia sedimentar do Alto Solimões, Amazônia Ocidental. Seção II - química e Mineralogia do solo. R. Bras. Ci. Solo, 30: 59-68, 2006.

LIMA, W. P. Ação das chuvas no ciclo biogeoquímico de nutrientes em plantações de pinheiros tropicais e em cerradão. ESALQ-USP, Depto. de Silvicultura, Piracicaba-SP IPEF, n.30, p.13-17, ago. 1985.

LIMA, W. P. Alteração do pH, da condutividade e das concentrações de Ca, Mg e P da água da chuva em floresta de Pinus caribaea Mor. var. caribaea. IPEF, Piracicaba (18): 37-54, 1979.

LINDSAY, W. L. Chemical equilibria in soils. New York, N. Y.: John Wiley & Sons, p. 210-20, 1979.

LOPES, U. B.; SANTOS, U. M.; RIBEIRO, M. N. G. Limnologia química do Lago do Arroz (Ilha do Careiro), suas flutuações em função do meio hídrico do rio Amazonas. Acta Amazônica, 19(2), 227-253. 1983.

LORES, E. M.; PENNOCK, J. R. The Effect of Salinity on Binding of Cd, Cr, Cu and Zn to Dissolved Organic Matter. Chemosphere, v.37, n.5, 1998, p.861-874. 1998.

MACÊDO, J. A. B. Águas & Águas. Juiz de Fora: ORTOFARMA, 505p. 2000.

MAHAN, L. K.; ESCOTT-STUMP, L. Krause: alimentos, nutrição e dietoterapia. 9º ed. São Paulo: Roca. 1179 p. 1998.

MAIA NETO, R. F. Água para o desenvolvimento sustentável. A Água em Revista, Belo Horizonte, n.9,p.21-32.1997.

MAIER, M. H.; TOLENTINO, M. Aspectos climáticos e limnológicos da bacia do rio Jacaré Pepira, São Paulo, Brasil. Acta Limnol. Brasil., vol.11, 261-300. 1988.

MANAHAN, S. Environmental Chemistry, 8<sup>a</sup> ed. Editora CRC. 816 p. 2004.

MARKICH, S. J.; BROWN, P. L. Relative Importance of Natural and Anthropogenic Influence on the Fresh Surface Water Chemistry of the Hawkesbury-Nepean River, South-Eastern, Australia. The Science of the Total Environment, 217. p. 201-230. 1998.

MARGALEF, R. Limnologia. Ediciones Omega, S. A., Barcelona. 1013 p. 1983.

MARQUES, E. D. Hidrogeoquímica nas cavas de extração de areia na região do bairro Piranema – Distrito Areeiro de Seropédica-Itaguaí-RJ. Dissertação de Mestrado. 117 p. Universidade Federal Fluminense, Rio de Janeiro, 2006.

MARQUES, M. N. Cromatografia de Íons Aplicada na Especiação de Crômio Hexavalente em Amostras de Interesse Ambiental. Dissertação de Mestrado - IPEN/CNEN. 1999.

MATHEUS, C. E.; DE MORAES, A. J.; TUNDISI, T. M.; TUNDISI, J. G. Manual de análises limnológicas. São Carlos: Centro de Recursos Hídricos e Ecologia Aplicada, USP, 62 p. 1995.

MATTIAZZO-PREZZOTO, M. E. Comportamento de cobre, cádmio, cromo, níquel e zinco adicionados a solos de clima tropical em diferentes valores de pH. Tese de livre docência, 197p. Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Piracicaba, SP. 1994.

McBRIDE, M. B. Environmental Chemistry of Soils. New York: Oxford University Press, 415 p. 1994.

MCBRIDE, M.B. Environmental chemistry of soils. New York, Oxford University Press, Inc., 406p. 1994.

MEADE, R. H.; NORDIN, C. F.; CURTIS, W. F.; COSTA RODRIGUES, F. M.; DO VALE, C. M.; EDMOND J. M. Sediment loads in the Amazon River. Nature, vol. 278, p 161-163. 1979.

MELACK, J. M. Amazon floodplain lakes: Shape, fetch, and stratification. Verth int. Ver Limnol. vol. 22, p. 1278-1282, Oct. 1984.

MELO, E. G. F.; DA SILVA, M. S. R.; MIRANDA, S. Á. F. Influência antrópica sobre águas de igarapés na cidade de Manaus–AM. Revista on-line Caminhos de Geografia (http://www.ig.ufu.br/revista/caminhos.html), 7 (18) 73-79, jun. 2006.

MERTZ, W. E. Chromium occurence and function in biological systems. Physiology Reviews, Baltimore, v.49, p. 163-239. 1969.

MIGUEIS, R. Uma Introdução à Geografia do amazonas. Gráfica Real, 130 p. Boa Vista (RR), 2001.

MILES C. J.; BREZONIK P. L. Oxygen consumption in humic-colored waters by a photochemical ferrous-ferric catalytic cycle. Environ. Sci. Technol. 15, 1089-1095. 1981.

MILLIMAN, J. D; MEADE, R. H. World-wide delivery of river sediment to the oceans. Journal of Geology. v.91, p. 1-21, 1983.

MINISTÉRIO DA SAÚDE. Secretaria de Vigilância em Saúde. Coordenação-Geral de Vigilância em Saúde Ambiental. Portaria MS n.º 518/2004 / Ministério da Saúde, Secretaria de Vigilância em Saúde, Coordenação-Geral de Vigilância em Saúde Ambiental – Brasília: Editora do Ministério da Saúde, 28 p. – (Série E. Legislação em Saúde). 2005.

MOITA NETO, J. M; MOITA, G. C. Uma introdução a analise exploratória de dados multivariados. Química nova 21: 467-469. 1998.

MOLINIER, M.; GUYOT, J. L; DE OLIVEIRA, E.; GUIMARÃES, V. Hidrologia da Bacia do Rio Amazonas. A Água em Revista, 2(3): 31-36. CPRM, Rio de Janeiro: 1994.

MÖLLER, M. R. F. Mineralogia de argilas de solos da região Amazônica brasileira. In: SIMPÓSIO DO TRÓPICO ÚMIDO, 1., Belém, 1984. Anais. Belém, Embrapa-CPATU,

MONIZ, A. C. (Coord.) Elementos de Pedologia. Liv. Tec. Cient. Rio de Janeiro (RJ), 459 p. 1975.

MOORE, J. W.; RAMAMOORTHY, S. Heavy metals in natural waters – applied monitorinand impact assessment. New York, Springer-Verlag, 268 p. 1984.

MULLER, F. L. L. Colloids/sorption partitioning of metal-selective organic ligants, and its relevance to Cu, Pb and Cd cycling in the Firth of Clyde. Estuarine, Coastal and Shelf Science. 46, 419-437, 1998.

MULLER, F. L. L. Interactions of copper, lead and cadmium with dissolved, colloidal and particulate components of estuarine and coastal waters. Marine Chemistry. 52, 245-286, 1996.

MURNAME R. J.; STALLARD, R. F. Germanium and silicon in rivers of the Orinoco drainage basin. Nature, 344, 749-752. 1990.

NAKHSHINA, Y. P. Heavy metals in the water sediment interface of water bodies: a survey. Hydrobiol. J., 21: 92-101. 1985.

NAKHSINA, Y. E.; FEL'DMAN, M. V. The effect of certain factors on the banding of zinc and copper by the bottom oozes in water bodies. Hydrobiological J., 4, 12-17. (English-language translation of Russian journal, published by American Fisheries Society.). In: Studies in Ecology. Vol. 2. River Ecology. Edited by Whiton M. A. Blackwell Scientific Publications. 1975.

NALEWAJKO, C.; MURPHY, T. P. Effects of temperature, and availability of nitrogen and phosphorus on the abundance of Anabaena and Microcystis in Lake Biwa, Japan: an experimental approach. Limnology 2: 45–48. 2001.

NEIVA, M.; DA CUNHA, H. B. Estudo da composição química das precipitações sobre a região de Manaus. Jornada de Iniciação Científica do INPA, 9<sup>a</sup>, Manaus. p. 340-343. 2000.

NIENCHESKI, L. F.; WINDOM, H. L. Nutrient flux and budget in Patos Lagoon estuary. The Science of The Total Environment, v.149, n. 1-2, 1994/6/13, p. 53-60. 1994.

NORBERG, J. Biodiversity and ecosystem functioning: A complex adaptive systems approach. Limnol. Oceanogr. 49: 1269–1279. 2004.

NRIAGU, J. O. Global inventory of natural and anthropogenic emissions of trace metals to the atmosphere. Nature, 279: 409–411, 1979.

OTTO, M. Chemometrics and computer application in analytical chemistry. Weinheim, New York, 314 p. 1999.

PAGANINI, W. S. Disposição de esgoto no solo (Escoamento à superfície). São Paulo: AESA BESP, 232 p. 1997.

PALMER M. R.; EDMOND, J. M. Uranium in river water. Geochim. et Cosmochim. Acta, 57, 4947-4955. 1983.

PARK, S.; BRETT, M. T.; MULLER-SOLGER, A.; GOLDMAN, C. R. Climatic forcing and primary productivity in a subalpine lake: Interannual variability as a natural experiment. Limnol. Oceanogr., 49(2): 614-619. 2004.

PARREIRA, T. F. Utilização de Métodos Quimiométricos em Dados de Natureza Multivariada. Dissertação de Mestrado. 106 p. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. 2003.

PEHL, C. E.; RAY, K. F. Atmospheric nutrient inputs to three forest types in east Texas. Forest Ecology and Management, 7:11-18, 1983/84.

PEIXOTO, J. P.; OORT, A. H. Le cycle de l'eau et le climate; La recherche, vol 2, p. 570-579. France: 1990.

PERHAC, R. M. Distribution of Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb and Zn in dissolved and particulate solids from two streams in Tennessee. J. Hydrol. 15, 177-186. 1972. In: Studies in Ecology. Vol. 2. River Ecology. Edited by Whiton M. A. Blackwell Scientific Publications. 1975.

PETRÓLEO BRASILEIRO S.A. (PETROBRÁS). Disponível em: <www.petrobras.com.br>. Consultado no dia 28/03/08.

PHINNEY, H. K; MCINTIRE, C. D. Effect of temperature on metabolism of periphyton communities developed in laboratory streams. Limnology and Oceanography 10: 341-344. 1965.

PIERZYNSKI, G. M.; SIMS, J. T.; VANCE, G.F. Soils and environmental quality. Lewis Publishers, Boca Raton, 313 p. 1994.

PIGNATELLO, J. J. Sorption dynamics of organic compounds in soils and sediments; SSSA Special Publication n° 22, New Haven, Connecticut, p.45-80. 1989.

PINTO, A. G. N.; RIBEIRO, J. S. B.; SILVA, M. S. R.; GOMES, N. A. Hidroquímica do rio Urucu e tributários em área de exploração de petróleo, Amazonas-Brasil. In: IX Congresso Brasileiro de Limnologia. Anais. Juiz de Fora: UFMG. 2003.

PIRES, M. A. F.; KATSUÓKA, L.; COTRIM, M. E. B; MARTINS, E. A. J.; BITENCOURT, M.; IGNÁCIO, M. Avaliação de Riscos de Contaminação de Áreas Destinadas à Captação de Água Superficial para Abastecimento Público nos Municípios de São João da Boa Vista, Águas da Prata, Espírito Santo do Pinhal e Santo Antônio do Jardim, SP. p. 76. VI Encontro de Ecotoxicologia. Realizado em 3 a 6 de Setembro de 2000.

PORTO, F. A.; BRANCO, S. M.; LUCA, S. J. Caracterização da qualidade da água. In: PORTO, R. L. (Org.). Hidrologia ambiental, São Paulo: EDUSP, p.375-390. 1991.

POZEBON, D.; DRESSLER, V. L.; CURTIUS, A. J. Análise de cabelo: uma revisão dos procedimentos para a determinação de elementos traço e aplicações. Quím Nova 22, 6, p. 838–846. 1999.

PRANCE, G. T. Conservation problems in the Amazon Basin. In: Earthcare: Global Protection of Natural Areas, E. A. SCHOFIELD (ed.), Proc. 14th Biennial Wilderness Conf., Westview, p. 191–207. 1978.

PRASAD, A. S. Trace elements and iron in human metabolism. Plenum Medical Book Company. New York and London. 392 p. 1978.

RAMOS, M. A.; FIOL, S.; LÓPEZ, R.; ANTELO, J. M.; ARCE F. Analysis of the effect of pH on Cu<sup>2+</sup>-fulvic acid complexation using a simple electostatic model. Environ Sci. Technol. 36(14):3109-13, Jul 15 2002.

RAY, D.; EARY, L.; ZACHARA, E. Environmental chemistry of chromium. The Science of the Total Environment, 89, 15-23, 1989.

RELATÓRIO DE IMPACTOS AMBIENTAIS GASODUTO COARI-MANAUS (RIMA). Universidade Federal do Amazonas. 249 p. 2005/2006.

REZENDE, W. M. Post paleozoic geotectonics of south America related to plate tectonics and continental drift. Congresso Brasileiro de Geologia. v.3, p. 205-210, 1972.

RHEINHEIMER, D. S; GONÇALVES, C. S; PELLEGRINI, J. B. R. Impactos das atividades agropecuários na qualidade da água. Revista Ciência e Ambiente. v.20, p.186, 2003.

RIVAS, A.; CASEY, J. F.; KAHN, J. R. A preservação ambiental é um bem de luxo? Um estudo sobre valor de ecossistemas na Amazônia. ANPEC - Associação Nacional dos Centros de Pósgraduação em Economia. Anais do XXXIII Encontro Nacional de Economia, nº 138, p. 1-16. 2005.

ROCHA, J. C.; ROSA, A. H.; CARDOSO, A. A. Introdução à Química Ambiental. Bookman Companhia Editora. 154 p. 2004.

RODHE, W. The ionic composition of lake Waters. Verh. Int. Verein. Limnol. 10: 377-386. 1949.

RODIER, J. Régimes hydrologiques de l'Afrique noire à l' Ouest du Congo. Mémoires Orstom 6, 137 p. Orstom, Paris: 1964.

RODRÍGUEZ, M. P. Avaliação da qualidade da água da bacia do Alto Jacará-Guaçu/SP (Ribeirão do Feijão e rio do Monjolinho) através de variáveis físicas, químicas e biológicas. Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo. Tese de doutorado. 175 p. 2001.

SABARA, M. G. Comparação ecológica entre rios de menor ordem, drenando bacias cobertas por plantios agrícolas, pastagens e plantios de Eucalyptus grandis, na região do médio Rio Doce (MG). 259 p. Tese de Doutorado. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1999.

SALATI, E.; MARQUES, J. Climatology of the Amazon region, 85-126. In: The Amazon, Sioli, H. (ed.), W. Junk, Dordrecht. 763 p. 1984.

SALATI, E; JUNK, W. J; SCHUBART, H. O; OLIVEIRA, A. E. Amazônia: Desenvolvimento, Integração e Ecologia. São Paulo: Brasiliense, CNPq. 328 p, 1983.

SANTANA, G. P.; BARRONCAS, P. S. R. Estudo de metais pesados (Co, Cu, Fe, Cr, Ni, Mn, Pb e Zn) na Bacia do Tarumã-Açu, Manaus-AM. Acta Amazônica, Manaus, v. 37, n. 1, p. 109-116, 2007.

SANTOS, U. M.; BRINGEL, S. R. B.; BERGAMIN FILHO, H.; RIBEIRO, M. N. G.; BANANAEIRA, M. Rios da Bacia Amazônica. I. Afluentes do rio Negro. Acta Amazônica 14(1-2): 222-237. 1984.

SANTOS JR., A. F.; KORN, M. G. A.; JAEGER, H. V.; SILVA, N. M. S.; COSTA, A. C. S. Determinação de Mn, Cu e Zn em matrizes salinas após separação e pré-concentração usando Amberlite Xad-7 impregnada com vermelho de Alizarina s. Salvador – BA. Quim. Nova, vol. 25, n°. 6b, 1086-1090, 2002.

SANTOS, A. G. S. Hidrogeoquímica da região dos lagos da porção central do Estado do Amazonas. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Amazonas. Departamento de Química. 2004.

SANTOS, U. M.; RIBEIRO, M. N. G. A hidroquímica do rio Solimões-Amazonas. Acta Amaz., v.18, p. 145-72, 1988.

SAROBA, C. C. Produtividade primária do fitoplâncton e sua inter-relação com a intensidade luminosa incidente em um lago de várzea da Amazônia Central (Lago Camaleão, ilha da Marchantaria). Dissertação de Mestrado. Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia. Universidade Federal do Amazonas, Manaus-AM. 93 p. 2001.

SCHEFFER, F.; ULRICH, B. Lehrbuch der Aquakulturchemie und Bodenkunde. III. Humus und Humusdungung Stuttgart, Ferdinand Enke Verlag, 266 p. 1960.

SCHMIDT, G. W. Amounts of suspended solids and dissolved substances in the middle reaches of the cource of the one year (August 1969 – July 1970). Amazoniana, 3(2): 208-223. 1972.

SCHMIDT, G. W. Chemical properties of some waters in the tropical rain-forest region of Central Amazonia along the new road Manaus-Caracarai. Amazoniana 3(2): 199-207. 1972.

SCHMIDT, G. W. Primary production of phytoplancton in the three types of amazonian waters. IV. On the primary productivity of phytoplancton in a bay of the lower rio Negro (Amazonas, Brazil). Amazoniana. 5(4): 517-528. 1976.

SCHNITZER, M.; KHAN, U. Soil organic matter. Development in Soil Science 8, Amsterdam, Elsevier, 319 p., 1978.

SÉ, J. Monjolinho e sua bacia hidrográfica com entregadores de sistemas ecológicos: um conjunto de informações para o início de um processo de pesquisa ecológica de educação, planejamento e gerenciamento ambientais a longo prazo. Dissertação de Mestrado. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. 1992.

SETZER, J. Atlas de evapotranspiração efetiva no Estado de São Paulo, CTH, DAEE, 31 p. 1976.

SHIKLOMANOV, I. World Fresh Water Resources. Water in crisis. A guide to the World's Fresh Water Resources. Pacific Institute for Studies in Development, Environment and Security, Stockholm Environmental Institute, p. 13-24. 1998.

SHILLER A. M.; BOYLE, E. A. Dissolved zinc in rivers. Nature, 317, 49-52. 1985.

SHILLER, A. M. Dissolved trace elements in the Mississippi River: Seasonal, interannual, and decadal variability. Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 61, n° 20, p 4321-4330. 1997.

SIEPPEL, S. J.; HAMILTON, S. K.; MELACK, J. M. Inundation area and morphometry of lakes on the Amazon River floodplain. Arch. Hydrobiol. v. 123, p. 385-400, 1992.

SILVA, M. L. Hidroquímica elementar e dos isótopos de urânio no aqüífero de Manaus – Am. Rio Claro, Universidade Estadual Paulista. 82 p. Dissertação de Mestrado em Conservação e Manejo de Recursos. Centro de Estudos Ambientais/ Universidade Estadual Paulista. 1999.

SILVA, S. T.; GUIMARÃES, J. R.; JARDIM, W. F. Influência do pH e carbono orgânico na capacidade de complexação do cobre em sistemas aquáticos da bacia do rio Negro (AM e RR) e rio Atibaia (SP). In: 23ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química – MG, v. 3, Anais – Poços de Caldas. 2000.

SILVA, M. S. R.; RAMOS, J. F.; PINTO, A. G. N. Metais de Transição nos sedimentos de igarapés de Manaus – AM. Acta Limnol. Brasil., vol. 11(2): 89-100. 1999.

SINELLI, O. Geologia e água subterrânea no município de Ribeirão Preto e adjacências. Tese de Doutorado. Ribeirão Preto: Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, 116 p. 1970.

SIOLI, H. Das Wasser im Amazonasgebiet. Forsch.u.Fortschr., vol. 26, p. 274-280. 1950.

SIOLI, H. Zum alterungsprozess von flussen, and flusstypen in Amazonas gibiet. Arch. Hidrobiol., 43: 267-283. 1951.

SIOLI, H. Gewässerchemie und Vorgänge in den Böden im Amazonas-gebiet. Naturwissenschaften 41: 456-457. 1954.

SIOLI, H. Sedimentation im Amazonasgebiet. Geologische Rundschau 45, pp. 608–633. 1956.

SIOLI, H. Valores de pH de águas Amazônicas. Boletim do Museu Paraense Emilio Goeldi. Geologia, 1: 1-35. 1957.

SIOLI, H. Pesquisas limnológicas na região da Estrada de Ferro de Bragança, Estado do Pará-Brasil. Bol. Tec. Inst. Agron. Norte, (37):1-73. 1960.

SIOLI, H. General features of the limnology of Amazonia. Verhandlungen der Internationalen Vereinigung für Theoretische und Angewandte Limnologie 15: 1053-1058. 1964.

SIOLI H. A limnologia e sua importância em pesquisas na Amazônia. Amazoniana. 1(1): 11-35. 1965.

SIOLI, H. Hydrochemistry and Geology in the Brazilian Amazon Region. Amazoniana Bd. I H. 3:267–277. 1968.

SIOLI, H. Tropical Rivers as an expression of their terrestrial environment. In: Tropical Ecological Systems. Eds.: F. B. Golly e E. Medina. Springer-Verlag, New York. P. 275-288. 1975.

SIOLI, H. The Amazon and its main affluents: Hydrography, morphology of the river courses; and river types. In: SIOLI, H. (Ed.). The Amazon. Limnology and Landscape Ecology of a might Tropical River and its Basin. Dordrecht: Dr. W. JUNK Publishers, p. 127 - 165 p. 1984.

SIOLI, H. Amazônia: fundamentos da ecologia da maior região de florestas tropicais. Tradução de Johann Becker. 3ª ed. Petrópolis: Vozes, 72 p. 1991.

SIOLI H.; KLINGE, H. Solos, tipos de vegetação e águas na Amazônia Brasileira. B. Mus. Paraen. Emilio Goeldi, nova sér., Avulsa. 1: 27-41. 1962.

SOARES, H. M. V. M; BOAVENTURA, R. A. R.; MACHADO, A. A. S. C.; SILVA, J. C. G. E. Sediments as Monitors of Heavy Metal Contamination in the Ave River Basin (Portugal): Multivariate Analysis of Data. Experimental Pollution, 105, p. 311- 323. 1999.

SOARES, L. C. Hidrografia. In: Geografia do Brasil: região norte. Rio de Janeiro, IBGE, p.95-166. 1977.

SPARKS, D. L. Environmental soil chemistry. San Diego, Academic Press, 267 p. 1995.

STALLARD, R. F.; EDMOND, J. M. Geochemistry of the Amazon. 2. Influence of geology and watering environment on the dissolved load. Journal of Geophysical Research, 88 (C14): 9671 – 9688. 1983.

STIFF, M. J. The chemical states of copper in polluted freshwater and a scheme of analysis to differentiate them. Wat. Res. 5, 585-599. 1971. In: Studies in Ecology. Vol. 2. River Ecology. Edited by Whiton M. A. Blackwell Scientific Publications. 1975.

STONE A. T. Microbial metabolites and the reductive dissolution of manganese oxides: Oxalate and pyruvate. Geochim. et Cosmochim. Acta 51, 919-925. 1987.

STONE A. T.; MORGAN J. J. Reduction and dissolution of manganese(III) and manganese(IV) oxides by organics. 2. Survey of the reactivity of organics. Environ. Sci. Technol. 18, 617-624. 1984.

STUMM, W. Chemistry of the solid water interface – processes ate the mineral-water and particle-water-interface in natural systems. Nova York. John Wiley & Sons, 1992.

STUMM W. S.; MORGAN, J. J. Aquatic Chemistry. An Introduction Enphasizing Chemical

Equilibrium in natural Water. Ed. Wiley-Interscience, Nueva York, London, Sydney, Toronto, p. 583, 1970.

STUMM, W.; MORGAN, J. J. Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters. 3rd ed. New York, John Wiley & Sons Inc., 1022 p. 1996.

SUNDA W. G.; HUNTSMAN S. A.; HARVEY G. R. Photoreduction of manganese oxides in seawater and its geochemical and biological implications. Nature 301, 234-236. 1983.

SUZUKI Y.; KUMAK.; KUDO I.; HASEBE K.; MATSUNAGA K. Existence of stable Fe(II) complex in oxic fiver water and its determination. Water. Res. 11, 1421-1424. 1992.

SWANK, W. T.; HENDERSON, G. S. Atmospheric input of some cations and anions to forest ecosystems in North Carolina and Tennessee. Water Resources Research, 12(3): 541-546, 1976.

TEMPLETON. D. M.; ARIESE, F.; CORNELIS, R.; DANIELSSON, L. G.; MUNTAU, H.; van LEEUWEN, H. P.; LOBINSKI, R. Guidelines for terms related to chemical speciation and fractionation of elements. Definitions, structural aspects and methodological approaches. Pure Appl. Chem., 72, 1453. 2000.

THEIS T. L; SINGER P. C. Complexation of iron(II) by organic matter and its effect on iron(II) oxygenation. Environ. Sci. Technol. 8, 569-573. 1974.

TIERNEY Jr L. M. et al. Current medical diagnosis and treatment, New York: Lange McGraw-Hill, cap.20, p.778-832. 2004.

TONIETTO, A. E. Especiação química de Cu e Zn nas águas do reservatório do Iraí: efeitos da matéria orgânica e interação com microalgas. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Paraná. 2006.

TRESCASES, J. J. Chemical weathering. In: Butt, C.R.M. and Zeegers, H., Editors, 1992. Regolith Exploration Geochemistry in Tropical and Subtropical Terrains. Handbook of Geochmistry, Elsiever, Amsterdam, p. 25–40. 1992.

TUNDISI, J. G. Ciclo hidrológico e gerenciamento integrado. Cienc. Cult. Vol. 55, nº 4. São Paulo: 2003.

U.S. EPA. National Primary and Secondary Drinking Water Standards. 2003. Disponível em: <a href="https://www.epa.gov/safewater">www.epa.gov/safewater</a>. Consultado no dia 28/03/08.

UNGEMACH, H. Sobre o balanço metabólico de íons inorgânicos da área do sistema do Rio Negro. Atas do Simpósio Sobre a Biota Amazônica (Limnologia), Belém, Pará, Brasil, Conselho Nacional de Pesquisas, Rio de Janeiro. 1967.

VALE, C. A importância dos sedimentos no ciclo de poluentes metálicos no meio aquático. Bol. Soc. Port. Quím., 38: 49-52. 1989.

VASSALLO, D. V.; MASSARONI, L.; OLIVEIRA, E. M.; ROSSONI, L. V.; DO AMARAL, S. M. C.; VASSALLO, P. F. Ações Tóxicas Agudas do Mercúrio sobre o Aparelho Cardiovascular. Arq. Bras. Cardiol. Vol. 67, (nº 1), Vitória, ES - Santa Maria, RS. 1996.

VIANA, R. S. O direito ao desenvolvimento sustentável: Os *royalties* de petróleo de Coari-Amazonas. Dissertação de mestrado. Universidade do Estado do Amazonas. Programa de pós-graduação em direito ambiental. 2006.

VIEIRA, S. Análise de variância (ANOVA). Atlas: São Paulo, 204 p. 2006.

VON GUNTEN, H. R.; KARAMETAXAS, G.; KRÄHENBÜHL, U.; KUSLYS, M.; GIOVANOLI, R.; HOEHN, E.; KEIL, R. Seasonal biogeochemical cycles in riverborne groundwater, Geochim. Cosmochim. Acta, 55, 3597-3609. 1991.

VON SPERLING, M. Princípios do tratamento biológico de águas residuárias. Vol. 1. Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental - UFMG. 2ª ed., 452 p. 1996.

WAITE T. D.; WRIGLEY I. C.; SZYMCZAK R. Photoassisted dissolution of a colloidal manganese oxide in the presence of fulvic acid. Environ. Sci. Technol 22, 778-785. 1988.

WALKER, I. The biology of streams as part of Amazonian forest ecology. Experientiae, (73): 279-287. 1987.

WARD, J. H. Hierarchical grouping to optimize an objective function. Journal of the American Statistical Association, v.58, p.236-244, 1963.

WEBER, R. Sistemas costeiros e oceânicos. Quím, Nova, v. 15, n. 2, p. 137-143, 1992.

WEDEPOHL, K. H. Untersuchungen zur Geochemic des Zinks. Geochim. et Cosmochim. Acta. Oxford, 3, 93-142, 1953.

WETSELAAR, R.; HUTTON, J. T. The ionic composition of rainwater at Katherine, NT, and its part in the cycling of plant nutrients. Australian Journal of Agricultural Research, 14(3): 319-329, 1963.

WETZEL, R. G. Limnology. W. B. Saunders Company, Philadelphia, USA. 743 p. 1981.

WETZEL, R. G. Limnology. 2nd ed. Saunders College Publishing, Philadelphia. 860 pp. 1983.

WETZEL, R. G. Limnologia. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 2ª ed., 919 p. 1993.

WETZEL, R. G. Limnology: lake and river ecosystems. 3a ed. San Diego: Academic Press. 1006 p. 2001.

WETZEL, R. G.; LIKENS, G. E. Limnological analyses. Springer-Verlag, New York. 391 p. 1991.

WHITTON, B. A.; SAY, P. J. Heavy metals. In: Whitton, B. A. ed. River ecology. Oxford, Blackwell. p. 286-311. 1975.

WILSON S. A.; WEBER J. H. An EPR study of the reduction of vanadium (V) to vanadium (IV) by fulvic acid. Chem. Geol. 29, 345-354. 1979.

WINDOM, H.; BYRD, J.; SMITH, Jr. R.; HUNGSPREUGS, M.; DHARMVANIJ, S.; THUMTRAKUL, W; YEATS, P. Trace metal-nutrient relationships in estuaries. Marine Chemistry 32, 177–194. 1991.

WISSMAR, R. C.; RICHEY, J. E.; STALLARD, R. F.; EDMOND, J. M. Plankton metabolism and carbon processes in the Amazon River, its tributaries, and floodplain waters, Peru-Brazil, May-June 1977. Ecology 62: 1622–1633. 1981.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. WHO Library Cataloguing-in-Publication Data. Guidelines for drinking-water quality [electronic resource]: incorporating first addendum. Vol. 1, FIRST ADDENDUM TO THIRD EDITION Recommendations. – 3rd ed. Electronic version for the Web. 595p. 2006.

YÜDEL, Y.; DEMIR, C. Principal component analysis and cluster analysis for the characterization of marbles by capillary electrophoresis. Talanta, 63, 451. 2004.

ZAJICEK O. T.; POJASEK R. B. Fulvic acid and aquatic manganese transport. Water Resour. Res 12, 305-308. 1976.

ZAMBERLAN, J. F. Caracterização de águas de reservatórios superficiais para uso em microirrigação. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Maria. Centro de Ciências Rurais. Programa de pós-graduação em engenharia agrícola. Rio Grande do Sul, 98 p. 2007.

ZENEBON, O., *et al.* Determinação de mercúrio em águas sanitárias comercializadas em região do sudeste do Brasil. Revista de Saúde Pública, v. 28, n. 2, p. 127-130, 1994.

## **ANEXOS**

Tabela 25: Estatística das distribuições de freqüências das concentrações (mg/L) de elementos majoritários e traço no rio Urucu, enchente e cheia de 2006.

			Amn	litude			
Período	Elemento	N	Amp. Mínimo	Máximo	Média ±ep	s	ev
	Na	3	0,500	0,76	0,590±0,085	0,147	24,97
	K	3	0,460	0,55	0,513±0,027	0,047	9,21
	Ca	3	0,260	0,38	0,303±0,038	0,067	21,95
	Mg	3	0,15	0,16	$0,153\pm0,003$	0,006	3,77
4	Cď	3	0,007	0,012	0,010±0,002	0,003	26,03
nte	Co	3	0,017	0,020	0,018±0,001	0,002	9,62
he	Cr	3	0,017	0,025	$0,020\pm0,002$	0,004	20,48
Enchente	Cu	3	0,011	0,020	0,015±0,003	0,005	29,41
_	Fe	3	0,270	0,470	$0,353\pm0,060$	0,104	29,46
	Mn	3	0,010	0,016	$0,013\pm0,002$	0,003	23,08
	Ni	3	0,015	0,019	0,017±0,001	0,002	11,76
	Pb	3	0,047	0,049	0,048±0,001	0,001	2,39
	Zn	3	0,008	0,011	$0,010\pm0,001$	0,002	15,80
			Amp	litude			
	Elemento	N	Mínimo	Máximo	Média ±ep	S	cv
	Na	3	0,500	0,500	0,500±0,000	0,000	0,00
	K	3	0,500	0,680	0,610±0,056	0,096	15,81
	Ca	3	0,270	0,380	$0,330\pm0,032$	0,056	16,87
	Mg	3	0,170	0,250	$0,220\pm0,025$	0,0436	19,81
	Cd	3	0,007	0,012	$0,010\pm0,002$	0,0025	26,03
<u>a</u>	Co	3	0,018	0,019	0,018±0,0003	0,0006	3,15
Cheia	Cr	3	0,017	0,018	0,017±0,0003	0,0006	3,33
C	Cu	3	0,014	0,019	0,016±0,002	0,0026	16,54
	Fe	3	0,220	0,430	0,330±0,061	0,105	31,93
	Mn	3	0,020	0,025	0,023±0,002	0,003	11,10
	Ni	3	0,015	0,018	0,016±0,001	0,002	9,35
	Pb	3	0,049	0,052	0,051±0,001	0,0015	3,40
	Zn	3	0,008	0,011	0,010±0,001	0,0015	15,80

Tabela 26: Estatística das distribuições de freqüências das concentrações (mg/L) de elementos majoritários e traço no rio Urucu, vazante e seca de 2006.

			Amp	litude			
Período	Elemento	N	Mínimo	Máximo	Média ±ep	S	cv
	Na	3	0,80	0,97	0,913±0,057	0,098	10,75
	K	3	1,15	1,57	1,423±0,137	0,237	16,65
	Ca	3	0,76	1,57	1,290±0,265	0,459	35,6
	Mg	3	0,52	0,9	0,770±0,125	0,217	28,13
	Cd	3	0,011	0,015	0,013±0,001	0,002	15,38
Vazante	Co	3	0,020	0,025	$0,022\pm0,002$	0,003	11,27
zai	Cr	3	0,018	0,020	$0,019\pm0,001$	0,001	5,26
<b>8</b>	Cu	3	0,021	0,022	0,021±0,000	0,001	2,71
	Fe	3	0,620	0,870	$0,740\pm0,072$	0,125	16,93
	Mn	3	0,031	0,035	$0,033\pm0,001$	0,002	6,06
	Ni	3	0,015	0,017	0,016±0,001	0,001	6,25
	Pb	3	0,050	0,053	0,051±0,001	0,002	2,98
	Zn	3	0,014	0,015	0,014±0,0003	0,001	4,03
			Amp	litude			
	Elemento	N	Mínimo	Máximo	Média ±ep	S	cv
	Na	3	0,54	0,66	0,603±0,035	0,060	9,99
	K	3	0,97	1,07	1,023±0,029	0,050	4,92
	Ca	3	0,63	0,84	0,763±0,067	0,116	15,18
	Mg	3	0,42	0,56	$0,497\pm0,041$	0,0709	14,28
	Cď	3	0,012	0,016	$0,014\pm0,001$	0,002	15,23
•	Co	3	0,025	0,028	0,026±0,001	0,002	5,80
Seca	Cr	3	0,020	0,022	0,021±0,001	0,001	4,76
N	Cu	3	0,022	0,023	$0,023\pm0,000$	0,001	2,55
	Fe	3	0,270	0,430	0,377±0,053	0,092	24,52
	Mn	3	0,036	0,041	0,038±0,002	0,003	6,57
	Ni	3	0,014	0,016	0,015±0,001	0,001	6,67
	Pb	3	0,051	0,055	0,053±0,001	0,002	3,90
	Zn	3	0,014	0,016	0,015±0,001	0,001	6,67

Tabela 27: Estatística das distribuições de freqüências das concentrações (mg/L) de elementos majoritários e traço no rio Solimões, enchente e cheia de 2006.

			Amn	litude			
Período	Elemento	N	Mínimo	Máximo	Média ±ep	s	cv
	Na	3	0,84	1,37	$1,113 \pm 0,153$	0,265	23,84
	K	3	0,95	1,06	1,017±0,034	0,059	5,76
	Ca	3	9,83	16,4	13,377±1,915	3,316	24,79
	Mg	3	1,32	2,04	1,723±0,212	0,367	21,34
•	Cď	3	0,015	0,018	$0,017\pm0,001$	0,002	10,19
Enchente	Co	3	0,026	0,031	$0,029\pm0,002$	0,003	9,12
he	Cr	3	0,030	0,035	$0,033\pm0,002$	0,003	7,70
Enc.	Cu	3	0,026	0,029	$0,027\pm0,001$	0,002	6,42
_	Fe	3	0,120	0,190	$0,147\pm0,022$	0,038	25,81
	Mn	3	0,020	0,025	$0,023\pm0,002$	0,003	11,50
	Ni	3	0,026	0,027	$0,027\pm0,000$	0,001	2,17
	Pb	3	0,055	0,061	$0,058\pm0,002$	0,003	5,17
	Zn	3	0,023	0,026	$0,024\pm0,001$	0,002	6,28
			Amn	litude			
	Elemento	N	Mínimo	Máximo	Média ±ep	s	cv
	Na	3	0,89	1,27	1,047±0,115	0,199	18,97
	K	3	0,77	0,88	$0,823\pm0,032$	0,055	6,69
	Ca	3	9,34	10,1	9,640±0,234	0,405	4,20
	Mg	3	1,18	1,41	1,260±0,075	0,130	10,32
	Cd	3	0,016	0,017	$0,016\pm0,0003$	0,001	3,53
.g	Co	3	0,025	0,028	$0,027\pm0,001$	0,002	5,73
Cheia	Cr	3 0,025 0,02	0,029	0,028±0,001	0,002	8,35	
<u> </u>	Cu	3	0,020	0,027	$0,023\pm0,002$	0,0036	15,68
	Fe	3	0,105	0,110	$0,108\pm0,002$	0,003	2,66
	Mn	3	0,017	0,020	$0,018\pm0,001$	0,002	9,62
	Ni	3	0,020	0,023	0,022±0,001	0,002	7,87
	Pb	3	0,049	0,053	$0,051\pm0,001$	0,002	3,92
	Zn	3	0,015	0,020	$0,018\pm0,002$	0,003	14,24

Tabela 28: Estatística das distribuições de freqüências das concentrações (mg/L) de elementos majoritários e traço no rio Solimões, vazante e seca de 2006.

			Amn	litude			
Período	Elemento	N	Mínimo	Máximo	Média ±ep	S	cv
	Na	3	0,81	1,06	0,897±0,082	0,142	15,79
	K	3	0,72	0,74	$0,730\pm0,006$	0,010	1,37
	Ca	3	7,57	8,95	8,150±0,413	0,716	8,78
	Mg	3	1,08	1,22	$1,140\pm0,042$	0,072	6,33
	Cd	3	0,018	0,019	$0,019\pm0,0003$	0,001	3,09
Vazante	Co	3	0,027	0,032	$0,030\pm0,002$	0,003	8,48
zaı	Cr	3	0,033	0,038	$0,036\pm0,002$	0,003	7,06
\sqrt{a}	Cu	3	0,026	0,029	$0,027\pm0,001$	0,002	5,59
	Fe	3	0,180	0,220	$0,200\pm0,012$	0,020	10,00
	Mn	3	0,023	0,025	0,024±0,001	0,001	4,17
	Ni	3	0,023	0,027	$0,025\pm0,001$	0,002	8,22
	Pb	3	0,060	0,065	$0,063\pm0,002$	0,003	4,02
	Zn	3	0,027	0,028	0,027±0,0003	0,001	2,11
			Ampl	litude			
	Elemento	N	Mínimo	Máximo	Média ±ep	S	cv
	Na	3	1,34	1,37	1,353±0,009	0,015	1,13
	K	3	0,87	0,88	$0,877\pm0,003$	0,006	0,66
	Ca	3	11,0	11,7	11,333±0,203	0,351	3,10
	Mg	3	1,5	1,57	1,533±0,020	0,035	2,29
	Cď	3	0,013	0,018	0,016±0,002	0,003	16,54
æ	Co	3	0,026	0,030	0,028±0,001	0,002	7,35
Seca	Cr	3	0,024	0,030	$0,027\pm0,002$	0,003	11,11
<b>G</b>	Cu	3	0,023	0,027	0,025±0,001	0,002	8,44
	Fe	3	0,110	0,130	0,120±0,006	0,010	8,33
	Mn	3	0,017	0,020	0,018±0,001	0,002	8,33
	Ni	3	0,021	0,025	0,023±0,001	0,002	8,70
	Pb	3	0,050	0,055	$0,052\pm0,002$	0,003	5,09
	Zn	3	0,020	0,024	$0.022\pm0.001$	0,002	9,09

Tabela 29: Estatística das distribuições de freqüências das concentrações (mg/L) de elementos majoritários e traço no rio Negro, enchente e cheia de 2006.

			Amn	litude			
Período	Elemento	N	Mínimo	Máximo	Média ±ep	s	cv
	Na	3	0,25	0,25	0,250±0,000	0,000	0,00
	K	3	0,29	0,36	0,317±0,022	0,038	11,96
	Ca	3	0,15	0,37	0,223±0,073	0,127	56,87
	Mg	3	0,12	0,14	0,130±0,006	0,010	7,69
	Cď	3	0,007	0,008	0,007±0,0003	0,001	7,87
Enchente	Co	3	0,015	0,015	0,015±0,000	0,000	0,00
he	Cr	3	0,015	0,018	0,017±0,001	0,002	9,17
Snc.	Cu	3	0,010	0,015	$0,013\pm0,002$	0,003	19,87
_	Fe	3	0,210	0,240	$0,230\pm0,010$	0,017	7,53
	Mn	3	0,009	0,009	$0,009\pm0,000$	0,000	0,00
	Ni	3	0,014	0,016	$0,015\pm0,001$	0,001	6,67
	Pb	3	0,045	0,050	$0,048\pm0,002$	0,003	5,28
	Zn	3	0,007	0,008	0,007±0,0003	0,001	7,87
			Amp	litude			
	Elemento	N	Mínimo	Máximo	Média ±ep	S	cv
	Na	3	0,25	0,25	0,250±0,000	0,000	0,00
	K	3	0,35	0,44	$0,407\pm0,029$	0,049	12,13
	Ca	3	0,24	0,47	0,367±0,067	0,117	31,84
	Mg	3	0,11	0,17	$0,143\pm0,018$	0,031	21,31
	Cd	3	0,010	0,015	$0,013\pm0,002$	0,003	19,87
<u>.a</u>	Co	3	0,020	0,025	$0,022\pm0,002$	0,003	12,03
Cheia	Cr	3	0,024	0,028	0,026±0,001	0,002	7,69
Ö	Cu	3	0,014	0,015	0,015±0,0003	0,001	3,94
	Fe	3	0,280	0,300	0,290±0,006	0,010	3,45
	Mn	3	0,011	0,015	$0,013\pm0,001$	0,002	15,38
	Ni	3	0,016	0,018	0,017±0,001	0,001	5,88
	Pb	3	0,050	0,055	$0,053\pm0,002$	0,003	4,78
	Zn	3	0,010	0,015	$0,013\pm0,002$	0,003	19,87

Tabela 30: Estatística das distribuições de freqüências das concentrações (mg/L) de elementos majoritários e traço no rio Negro, vazante e seca de 2006.

			Amp	litude					
Período	Elemento	N	N Mínimo Máximo		Média ±ep	S	cv		
	Na	3	0,11	0,22	0,160±0,032	0,056	34,80		
	K	3	0,33	0,36	$0,350\pm0,010$	0,017	4,95		
	Ca	3	0,15	0,31	$0,240\pm0,473$	0,082	34,11		
	Mg	3	0,13	0,17	$0,153\pm0,012$	0,021	13,58		
	Cd	3	0,009	0,013	0,0117±0,001	0,002	19,79		
ıte	Co	3	0,021	0,027	$0,023\pm0,002$	0,003	13,78		
Zai	Cr	3	0,020	0,021	$0,020\pm0,0003$	0,001	2,84		
Vazante	Cu	3	0,013	0,014	$0,014\pm0,0003$	0,001	4,22		
ŗ	Fe	3	0,220	0,260	0,240±0,012	0,020	8,33		
	Mn	3	0,010	0,013	0,011±0,001	0,002	13,48		
	Ni	3	0,015	0,017	0,016±0,001	0,001	6,25		
	Pb	3	0,049	0,055	$0.052\pm0.002$	0,003	5,77		
	Zn	3	0,008	0,009	$0,008\pm0,0003$	0,001	6,93		
Amplitude									
	Elemento	N	Mínimo	Máximo	Média ±ep	s	cv		
	Na	3	0,17	0,19	0,180±0,006	0,010	5,56		
	K	3	0,34	0,36	0,350±0,006	0,010	2,86		
	Ca	3	0,27	0,37	$0,307\pm0,032$	0,055	17,96		
	Mg	3	0,17	0,19	0,180±0,006	0,010	5,56		
	Cď	3	0,010	0,014	0,013±0,001	0,002	18,23		
æ	Co	3	0,025	0,029	0,026±0,001	0,002	8,77		
Seca	Cr	3	0,025	0,028	0,027±0,001	0,002	5,73		
Š	Cu	3	0,015	0,017	0,016±0,001	0,001	6,25		
	Fe	3	0,120	0,200	$0,160\pm0,023$	0,040	25,00		
	Mn	3	0,012	0,016	0,014±0,001	0,002	14,29		
	Ni	3	0,016	0,019	0,017±0,001	0,002	8,81		
	Pb	3	0,049	0,054	$0,052\pm0,002$	0,003	4,87		
	Zn	3	0,011	0,016	$0.014\pm0.002$	0,003	18,41		

N = número de amostras; s = desvio; cv = coeficiente de variação; ep = erro padrão.

Tabela 31: ANOVA das concentrações de elementos majoritários e traços, entre as fases enchente (E) - cheia (C) - vazante (V) - seca (S), rio Urucu.

Elemento	Fonte de variação	gl	SQ	QM	F 0,05	p	Tukey: Comparação entre médias
Na	Entre Dentro	3	0,29280 0,06993	0,097610 0,008742	11,166	< 0,05**	CES-V
K	Entre Dentro	3	15,670 0,1404	0,52250 0,01755	29,771 <	: 0,05***	EC-S-V
Ca	Entre Dentro	3	19,290 0,4637	0,64310 0,05797	11,095	< 0,05**	ECS-SV
Mg	Entre Dentro	3 8	0,7173 0,1077	0,2391 0,01347	17,754 <	: 0,05***	EC-CS-SV
Cd	Entre Dentro	3	0,000041 0,000042	0,00001360 0,00000525	2,603	> 0,05 <sup>ns</sup>	ECVS
Co	Entre Dentro	3	0,0001383 0,000024	0,00004608 0,000003	15,361	< 0,05**	ECV-VS
Cr	Entre Dentro	3	0,00002358 0,00003933	0,000007861 0,000004917	1,599	> 0,05 <sup>ns</sup>	CVES
Cu	Entre Dentro	3	0,0001237 0,0000560	0,00004122 0,00000700	5,889	< 0,05*	ECV-CVS
Fe	Entre Dentro	3 8	0,33970 0,09233	0,11320 0,01154	9,810	< 0,05**	CES-V
Mn	Entre Dentro	3 8	0,00113700 0,00005133	0,000379000 0,000006417	59,061 <	: 0,05***	E-C-VS
Ni	Entre Dentro	3	0,00000625 0,00001667	0,000002083 0,000002083	1,000	> 0,05 <sup>ns</sup>	SVCE
Pb	Entre Dentro	3	0,00003800 0,00002200	0,000012660 0,000002750	4,606	< 0,05*	ECV-CVS
Zn	Entre Dentro	3 8	0,00007567 0,00001200	0,000025220 0,000001500	16,815 <	: 0,05***	EC-VS

gl = graus de liberdade; SQ = soma dos quadrados; QM = quadrado médio; F = razão de variâncias;

Fases do ciclo hidrológico agrupadas (E - C - V - S) representam médias iguais para determinado elemento.

<sup>\*</sup> = significante; ns = não significante; 0,05 = nível de significância; p = probabilidade da cauda;

Tabela 32: ANOVA das concentrações de elementos majoritários e traços entre as fases enchente (E) - cheia (C) - vazante (V) - seca (S), rio Solimões.

Elemento	Fonte de variação	gl	SQ	QM	F 0,05	p	Tukey: Comparação entre médias
Na	Entre Dentro	3	0,3256 0,2603	0,10850 0,03253	3,336	> 0,05 <sup>ns</sup>	VCES
K	Entre Dentro	3	0,12920 0,01320	0,043060 0,001650	26,094	< 0,05***	VC-CS-E
Ca	Entre Dentro	3	45,508 23,592	15,169 2,949	5,144	< 0,05*	VCS-CSE
Mg	Entre Dentro	3	0,6262 0,3171	0,20870 0,03964	5,265	< 0,05*	VCS-CSE
Cd	Entre Dentro	3	0,00001266 0,00002133	0,000004222 0,000002667	1,583	> 0,05 <sup>ns</sup>	SCEV
Co	Entre Dentro	3	0,00001491 0,00004000	0,000004972 0,000005000	0,9944	> 0,05 <sup>ns</sup>	CSEV
Cr	Entre Dentro	3	0,0001543 0,0000540	0,00005142 0,00000675	7,617	< 0,05**	SCE-EV
Cu	Entre Dentro	3	0,00003767 0,00004533	0,000012550 0,000005667	2,216	> 0,05 <sup>ns</sup>	CSEV
Fe	Entre Dentro	3	0,014970 0,003883	0,0049910 0,0004854	10,282	< 0,05**	CSE-EV
Mn	Entre Dentro	3	0,00008700 0,00002667	0,000029000 0,000003333	8,700	< 0,05**	CS-SE-EV
Ni	Entre Dentro	3	0,00004092 0,00002333	0,000013630 0,000002917	4,676	< 0,05*	CSV-SVE
Pb	Entre Dentro	3	0,00026830 0,00005267	0,000089420 0,000006583	13,582	< 0,05**	CS-SE-EV
Zn	Entre Dentro	3 8	0,0001497 0,0000260	0,000049890 0,000003250	15,350	< 0,05**	CS-SE-EV

gl = graus de liberdade; SQ = soma dos quadrados; QM = quadrado médio; F = razão de variâncias;

Fases do ciclo hidrológico agrupadas (E - C - V - S) representam médias iguais para determinado elemento.

<sup>\*=</sup> significante; ns = não significante; 0,05 = nível de significância; p = probabilidade da cauda;

Tabela 33: ANOVA das concentrações de elementos majoritários e traços entre as fases enchente (E) - cheia (C) - vazante (V) - seca (S), rio Negro.

Elemento	Fonte de variação	gl	SQ	QM	F 0,05	p	Tukey: Comparação entre médias
Na	Entre Dentro	3 8	0,019800 0,006400	0,006600 0,000800	8,250	< 0,05**	VS-SEC
K	Entre Dentro	3	0,012560 0,008533	0,004186 0,001067	3,924	> 0,05 <sup>ns</sup>	EVSC
Ca	Entre Dentro	3	0,03889 0,07900	0,012960 0,009875	1,313	> 0,05 <sup>ns</sup>	EVSC
Mg	Entre Dentro	3	0,004033 0,003133	0,0013440 0,0003917	3,433	> 0,05 <sup>ns</sup>	ECVS
Cd	Entre Dentro	3	0,00005825 0,00003467	0,000019420 0,000004333	4,481	< 0,05*	E-VCS
Co	Entre Dentro	3	0,00020730 0,00004533	0,000069110 0,000005667	12,196	< 0,05**	E-CVS
Cr	Entre Dentro	3	0,0002049 0,0000180	0,000068310 0,000002250	30,358	< 0,05***	EV-CS
Cu	Entre Dentro	3	0,00001825 0,00001600	0,000006083 0,000002000	3,042	> 0,05 <sup>ns</sup>	EVCS
Fe	Entre Dentro	3	0,025800 0,004800	0,0086000 0,0006000	14,333	< 0,05**	S-EVC
Mn	Entre Dentro	3	0,00004300 0,00002067	0,000014330 0,000002583	5,548	< 0,05*	EVC-VCS
Ni	Entre Dentro	3	0,00001000 0,00001066	0,000003333 0,000001333	2,500	> 0,05 <sup>ns</sup>	EVCS
Pb	Entre Dentro	3	0,0000460 0,0000560	0,00001533 0,00000700	2,190	> 0,05 <sup>ns</sup>	ESVC
Zn	Entre Dentro	3 8	0,00008833 0,00002667	0,000029440 0,000003333	8,833	< 0,05**	EV-VC-CS

gl = graus de liberdade; SQ = soma dos quadrados; QM = quadrado médio; F = razão de variâncias;

<sup>\* =</sup> significante; ns = não significante; 0,05 = nível de significância; p = probabilidade da cauda.

Fases do ciclo hidrológico agrupadas (E - C - V - S) representam médias iguais para determinado elemento.

Tabela 34: ANOVA das concentrações de elementos majoritários e traços, entre os rios, para a enchente.

Elemento	Fonte de variação	gl	SQ	QM	F	p	Tukey: Comparação entre médias
Na	Entre Dentro	2	1,135 0,1843	0,5674 0,03071	18,476	< 0,05**	NU-S
K	Entre Dentro	2	0,7820 0,01420	0,3910 0,002367	165,22	< 0,05***	N-U-S
Ca	Entre Dentro	2	343,93 22,034	171,96 3,672	46,826	< 0,05***	NU-S
Mg	Entre Dentro	2	5,004 0,2707	2,502 0,04512	55,451	< 0,05***	NU-S
Cd	Entre Dentro	2	0,00015270 0,00001933	0,000076330 0,000003222	23,690	< 0,05**	NU-S
Co	Entre Dentro	2	0,0003260 0,0000200	0,000163000 0,000003333	48,900	< 0,05***	NU-S
Cr	Entre Dentro	2	0,00042160 0,00005200	0,000210800 0,000008667	24,321	< 0,05**	NU-S
Cu	Entre Dentro	2	0,00034870 0,00005933	0,000174300 0,000009889	17,629	< 0,05**	NU-S
Fe	Entre Dentro	2	0,06487 0,02513	0,032430 0,004189	7,743	< 0,05*	SN-NU
Mn	Entre Dentro	2	0,00031200 0,00003200	0,000156000 0,000005333	29,250	< 0,05***	NU-S
Ni	Entre Dentro	2	0,00023360 0,00001066	0,000116800 0,000001778	65,688	< 0,05***	NU-S
Pb	Entre Dentro	2	0,00020070 0,00003333	0,000100300 0,000005556	18,060	< 0,05**	NU-S
Zn	Entre Dentro	2	0,0005096 0,0000100	0,000254800 0,000001667	152,87	< 0,05***	NU-S

gl = graus de liberdade; SQ = soma dos quadrados; QM = quadrados médios.

<sup>\*</sup> significante ao nível de 5%; ns não significante.

Tabela 35: ANOVA das concentrações de elementos majoritários e traços, entre os rios, para a cheia.

Elemento	Fonte de variação	gl	SQ	QM	F	p	Tukey: Comparação entre médias
Na	Entre Dentro	2	0,99600 0,07887	0,49800 0,01314	37,888	< 0,05***	NU-S
K	Entre Dentro	2	0,26050 0,02953	0,130200 0,004922	26,458	< 0,05**	N-U-S
Ca	Entre Dentro	2	172,67 0,3607	86,336 0,06011	1436,3	< 0,05***	UN-S
Mg	Entre Dentro	2 6	2,334 0,03947	1,167 0,006578	177,45	< 0,05***	NU-S
Cd	Entre Dentro	2	0,00006689 0,00002600	0,00003344 0,00000433	7,718	< 0,05*	UN-NS
Co	Entre Dentro	2	0,0001047 0,0000193	0,00005233 0,00000322	16,241	< 0,05**	UN-S
Cr	Entre Dentro	2	0,0001847 0,0000193	0,00009233 0,00000322	28,655	< 0,05***	U-NS
Cu	Entre Dentro	2	0,0001202 0,00004067	0,00006011 0,000006778	8,869	< 0,05*	NU-S
Fe	Entre Dentro	2	0,08374 0,02242	0,04187 0,003736	11,207	< 0,05**	S-NU
Mn	Entre Dentro	2	0,0001402 0,00002667	0,00007011 0,00000444	15,775	< 0,05**	NS-SU
Ni	Entre Dentro	2	0,00005756 0,00001266	0,00002878 0,000002111	13,632	< 0,05**	UN-S
Pb	Entre Dentro	2 6	0,00000867 0,00002533	0,000004333 0,000004222	1,026	> 0,05 <sup>ns</sup>	USN
Zn	Entre Dentro	2	0,00009800 0,00003000	0,00004900 0,00000500	9,800	< 0,05*	UN-NS

gl = graus de liberdade; SQ = soma dos quadrados; QM = quadrado médio; F = razão de variâncias;

<sup>\*</sup> = significante; ns = não significante; 0,05 = nível de significância; p = probabilidade da cauda;

Tabela 36: ANOVA das concentrações de elementos majoritários e traços, entre os rios, para a vazante.

Elemento	Fonte de variação	gl	SQ	QM	F	p	Tukey: Comparação entre médias
Na	Entre Dentro	2 6	1,110 0,06553	0,5552 0,01092	50,835	< 0,05***	N-SU
K	Entre Dentro	2	1,777 0,1131	0,8886 0,01884	47,153	< 0,05***	N-S-U
Ca	Entre Dentro	2 6	110,73 1,460	55,365 0,2433	227,53	< 0,05***	NU-S
Mg	Entre Dentro	2 6	1,491 0,1051	0,7453 0,01751	42,564	< 0,05***	N-U-S
Cd	Entre Dentro	2	0,00008289 0,00001933	0,00004144 0,00000322	12,862	< 0,05**	NU-S
Co	Entre Dentro	2 6	0,00009489 0,00004600	0,00004744 0,000007667	6,188	< 0,05*	UN-NS
Cr	Entre Dentro	2	0,0005147 0,00001533	0,000257300 0,000002556	100,70	< 0,05***	UN-S
Cu	Entre Dentro	2	0,0002816 0,0000060	0,00014080 0,00000100	140,78	< 0,05***	N-U-S
Fe	Entre Dentro	2 6	0,54320 0,03300	0,271600 0,005500	49,382	< 0,05***	SN-U
Mn	Entre Dentro	2 6	0,0007109 0,00001466	0,0003554 0,00000244	145,41	< 0,05***	N-S-U
Ni	Entre Dentro	2	0,0001742 0,00001266	0,00008711 0,00000211	41,263	< 0,05***	UN-S
Pb	Entre Dentro	2	0,0002427 0,00003533	0,000121300 0,000005889	20,604	< 0,05**	UN-S
Zn	Entre Dentro	2 6	0,0005660 0,0000020	0,000283000 0,000000333	849,00	< 0,05***	N-U-S

gl = graus de liberdade; SQ = soma dos quadrados; QM = quadrado médio; F = razão de variâncias;

<sup>\*</sup> = significante; ns = não significante; 0,05 = nível de significância; p = probabilidade da cauda;

Tabela 37: ANOVA das concentrações de elementos majoritários e traços, entre os rios, para a seca.

Elemento	Fonte de variação	gl	SQ	QM	F <sub>0,05</sub>	p	Tukey: Comparação entre médias
Na	Entre Dentro	2 6	2,118 0,007933	1,059 0,001322	801,08	< 0,05***	N-U-S
K	Entre Dentro	2	0,7523 0,005333	0,3761 0,0008889	423,15	< 0,05***	N-S-U
Ca	Entre Dentro	2 6	233,52 0,2796	116,76 0,04660	2505,6	< 0,05***	NU-S
Mg	Entre Dentro	2 6	3,006 0,01273	1,503 0,002122	708,33	< 0,05***	N-U-S
Cd	Entre Dentro	2 6	0,00001756 0,00003333	0,00000878 0,00000556	1,580	> 0,05 <sup>ns</sup>	NUS
Co	Entre Dentro	2	0,00000800 0,00002400	0,00000400 0,00000400	1,000	> 0,05 <sup>ns</sup>	UNS
Cr	Entre Dentro	2	0,00006822 0,00002467	0,00003411 0,00000411	8,297	< 0,05*	U-NS
Cu	Entre Dentro	2	0,0001236 0,0000133	0,00006178 0,00000189	32,706	< 0,05***	N-US
Fe	Entre Dentro	2	0,11440 0,02047	0,057210 0,003411	16,772	< 0,05**	SN-U
Mn	Entre Dentro	2	0,00101100 0,00002533	0,0005054 0,0000042	119,71	< 0,05***	NS-U
Ni	Entre Dentro	2	0,00010160 0,00001466	0,00005078 0,00000244	20,773	< 0,05**	UN-S
Pb	Entre Dentro	2	0,00000467 0,00003533	0,00000233 0,00000589	0,3962	> 0,05 <sup>ns</sup>	NSU
Zn	Entre Dentro	2	0,00012020 0,00002267	0,00006011 0,00000378	15,912	< 0,05**	NU-S

gl = graus de liberdade; SQ = soma dos quadrados; QM = quadrado médio; F = razão de variâncias;

<sup>\*</sup> = significante; ns = não significante; 0,05 = nível de significância; p = probabilidade da cauda;

## **GLOSSÁRIO**

**Pulso monomodal**: periodicidade de inundação de um único tipo ou modo, onde a flutuação do nível de água é lenta e mostra um ciclo anual previsível de períodos de cheia e de seca.

**Poliduto:** os dutos são classificados em oleodutos (transporte de líquidos), gasodutos (transporte de gases) e em terrestres (construídos no fundo do mar). Os oleodutos que transportam além do petróleo, produtos derivados e álcool, são também chamados de polidutos.

**Pressão antrópica:** reflete as modificações do meio natural que resultam de atividades humanas. A pressão antrópica é considerada como o melhor indicador do grau de artificialização dos ecossistemas e, portanto, do efetivo grau de urbanização dos territórios (DA VEIGA, 2002).

Variáveis abióticas: dentre as características que são medidas, controladas ou manipuladas em uma pesquisa, existem as chamadas variáveis abióticas, como por exemplo, condutividade elétrica, pH, turbidez, oxigênio dissolvido, fósforo total, nitrogênio total, nitrato, nitrogênio amoniacal e clorofila-a.

**Processos hidroquímicos:** são mecanismos dinâmicos, mediante os quais, se produzem quaisquer alterações na composição química das substâncias dissolvidas no meio aquático.

**Quimismo:** termo referente à composição química das águas, de acordo com a região de cabeceira das mesmas, o que faz com que sejam marcantes as diferenças físico-químicas entre as águas amazônicas.

**Evapotranspiração:** combinação da transpiração (T) e evaporação (E): ET = T + E. Evapotranspiração é a perda de água do solo por evaporação e a perda de água da planta por transpiração. Esses dois processos ocorrem concomitantemente e, devido à sua necessidade de mensuração (ou estimação), denominou-se evapotranspiração. A taxa de evapotranspiração é normalmente expressa em milímetros (mm) por unidade de tempo. Essa taxa representa a

quantidade de água perdida de um solo cultivado em unidades de profundidade de água. A unidade de tempo pode ser hora, dia, mês, década ou até mesmo um ciclo inteiro da cultura. Pode-se medir a evapotranspiração através de lisímetros ou estimá-la através de equações.

Ortoplataforma e Paraplataforma: os escudos antigos, conceito que incorpora a noção de ortoplataforma e paraplataforma, correspondem ao *craton* continental. Os escudos ou *cratons* correspondem às mais velhas plataformas dos continentes (ortoplataformas). Conforme Leinz e Leonardos (1971), Plataforma refere-se a "área rígida da crosta continental em que os movimentos tectônicos são geralmente de modesta grandeza e caráter epirogênico, em contraste com as áreas de grande mobilidade, denominadas geossinclinais". As plataformas dividem-se em Ortoplataforma, "que apresenta alto grau de consolidação de seu embasamento, recobrem-se de espessuras modestas de sedimentos litologicamente muito evoluídos e que podem estender-se a vastas áreas" e Paraplataforma, que "apresenta espessuras de sedimentos geralmente maiores, podendo ter caráter imaturo" com possibilidade de deformações intensas.

**Intracratônicas:** Bacias do Amazonas, Paraíba, Paraná etc. caracterizam-se por grandes dimensões e rampas com mergulhos suaves. As bacias intracratônicas, como é o caso da Bacia do Paraná, apresentam características favoráveis a sistemas petrolíferos normalmente alimentados e drenados lateralmente e com baixa resistência à dispersão dos fluidos

Planaltos sedimentares ou basálticos: planaltos são superfícies elevadas aplainadas, delimitadas por escarpas onde o processo de desgaste supera o de acúmulo de sedimentos. Apresentam altitudes superiores a 300 m, não são uniformes; apresentam diferenças, de acordo com sua estrutura geológica e sua evolução geomorfológica. Daí decorre a existência de dois grandes tipos: os planaltos cristalinos, muito antigos e desgastados, e os planaltos sedimentares, recentes.

**Planaltos tabuliformes**: com dissecação em forma de colinas de topo aplainado, com vales pouco profundos.

**Planaltos cuestiformes**: relacionado com a palavra cuesta, que é uma elevação assimétrica, tendo um lado escarpado e outro suave, formada pela erosão de camadas inclinadas com diferentes resistências ao ataque dos agentes de intemperismo.

**Arcos insulares**: é um tipo de arquipélago formado por processos tectônicos, quando uma placa tectónica é subductada sob uma outra, com produção de magma. Trata-se de um tipo de arco vulcânico.

**Unidade geotectônica**: relacionada ao estudo da estrutura e deformação da crosta terrestre, dos movimentos e processos deformativos que se originam no interior da Terra.

**Nutrientes lixiviados**: quando os nutrientes sofrem um processo de extração de uma substância sólida através da sua dissolução num líquido. O termo é utilizado em vários campos da ciência. Também é considerado uma forma de meteorização e intemperismo, que ocasiona a remoção de material solúvel por água percolante; deslocamento ou arraste.

**Pré-Cambriano**: está compreendido entre o aparecimento da Terra, há cerca de 4,5 bilhões de anos, até o surgimento de uma larga quantidade de fósseis, que marca o início do período Cambriano da era Paleozóica do éon Fanerozóico, há cerca de 540 milhões de anos atrás.

**Era Cenozóica**: Era do tempo geológico desde o final da Era Mesozóica (65 milhões de anos atrás) até hoje. A Era Cenozóica é dividida em dois períodos muito desiguais, o Terciário (que compõe quase todo o Cenozóico), e o Quaternário que é somente os últimos dois milhões de anos.

**Rios meândricos:** são rios tipicamente de planície, que descrevem curvas bem sinuosas, em forma de ferradura, que apresentam uma erosão fluvial dinâmica, isto é, construção e destruição de suas margens.

Cadeia trófica: A cadeia alimentar ou trófica é a maneira de expressar as relações de alimentação entre os organismos de uma comunidade/ecossistema, iniciando-se nos produtores e passando pelos herbívoros, predadores e decompositores, por esta ordem. Ao longo da cadeia alimentar há uma transferência de energia e de nutrientes(a energia diminui ao longo da cadeia alimentar), sempre no sentido dos produtores para os decompositores.

**Topografia:** (do idioma grego *topos*, lugar, região, e *graphein*, descrever: "descrição de um lugar") é a ciência que estuda todos os acidentes geográficos definindo a situação e a localização deles numa área qualquer. Tem a importância de determinar analiticamente as medidas de área e perímetro, localização, orientação, variações no relevo, etc e ainda representá-las graficamente em cartas (ou plantas) topográficas.

**Argilominerais:** Os argilominerais são os minerais característicos das argilas; quimicamente são silicatos de alumínio ou magnésio hidratados, contendo em certos tipos outros elementos como ferro, potássio, lítio e outros. Os principais grupos de argilominerais são caulinita, ilita e esmectitas ou montmorilonita.

**Solos podzólicos**: Classe de solos formados em climas temperados úmidos sob vegetação de coníferas, caracterizados por apresentarem horizonte claro e aluvial (E) sobre horizonte B espódico. No Brasil a maioria destes solos associa-se a materiais arenosos.

**Sedimentos Terciários**: Formados por areia e argila, cujos principais constituintes são minerais resistentes, como caulinita, quartzo e pequenas quantidades de óxidos de ferro e alumínio.

**Sedimentos do Pleistoceno**: Formados por depósitos profundos de areias quartzosas brancas, sobre as quais formam-se os Spodossolos.

**Ácido húmico**: Solução ácida resultante da extração de componentes orgânicos do solo ou do sub-solo, mormente *humus*, por soluções aquosas percolantes. Os ácidos húmicos são importantes nos processos de intemperismo e em vários outros processos, afetando o solo e sub-solo por onde migram como, por exemplo, na solubilização de Fe<sup>+3</sup> de óxidos e hidróxidos de Fe (oxidado e insolúvel) das limonitas de solos lateríticos através da redução para Fe<sup>+2</sup> pelo ácido húmico, propiciando a migração do Fe até locais de maior oxidação onde é novamente precipitado e fixado como óxidos e hidróxidos, podendo formar concreções, veios preenchidos, cimento de partículas, etc.

Caulinita: apresenta baixa capacidade de troca catiônica, portanto com pequena capacidade de troca de elementos com a coluna d'água. É um argilo-mineral de alumínio hidratado, 1:1, formado pelo intemperismo gerado pela hidrólise parcial, em condições de

drenagem menos eficientes, onde todo o potássio é totalmente eliminado pela quebra pela água, e 66% da sílica permanece no mineral, formado através da seguinte reação:

$$2 \text{ KAlSi}_3O_8 + 11 \text{ H}_2O \rightarrow \text{Si}_2\text{Al}_2O_5(OH)_4 + 4\text{H}_4\text{Si}O_4 + 2\text{K}^+ + 2OH^-$$

Latossolo: é o nome de uma classe de solos, cujas principais características são a inexistência de horizonte O superficial, horizonte A de espessura e concorrências líticas variadas e sobretudo, horizonte B latossólico rico em óxidos de ferro (que formam alguns tipos de latossolo vermelho) e de alumínio (os quais formam tipos de latossolo amarelo).

**Litologia:** o termo litologia pode se referir à ciência que estuda os processos de litificação, ou às categorizações referentes a esses mesmos processos e aos tempos geológicos em que ocorreram.

Laterização: Processo de alteração do solo, caracterizado pela ocorrência de lixiviação, que ocorre pelo excesso de chuvas ou irrigação, podendo vir a formar uma crosta constituída por nutrientes do solo, como Fe e Al, impedindo assim a penetração de água até níveis de profundidade superiores ao do laterito formado. Os solos originados por este processo são também chamados solos lateríticos.

**Podsolos:** Os solos podzólicos apresentam o horizonte B, onde se concentram os óxidos, textural bem desenvolvido, e nítida diferenciação da seqüência A – B – C. A espessura do horizonte B textural é variável entre 1 e 2 metros, estruturado em blocos e com cores matizadas entre o vermelho e o amarelo. Quando a espessura aumenta, em geral nas áreas mais aplainadas, passa de textural a latossólico, mudando a sua classificação. Os podsolos originados predominantemente de rochas sedimentares silto-argilosas têm erodibilidade moderada a alta, característica que se acentua com a passagem do horizonte B para o C.

**Polieletrólitos:** são classificados de acordo com a carga elétrica na cadeira do polímero, os carregados positivamente são chamados de catiônicos e os que não possuem carga elétrica são os não-iônicos. Os polieletrólitos são auxiliares de floculação que tem como função principal o aumento do tamanho das partículas geradas durante a coagulação, otimizando

dessa forma a capacidade de decantação ou flotação de partículas durante o tratamento de água e efluentes.

**Argila ilita**: formada a partir de soluções potássicas, apresenta baixa capacidade de troca catiônica, portanto com pequena capacidade de troca de elementos com a coluna d'água.

**Argila montemorilonita**: A montmorilonita é formada na presença de magnésio e metais alcalinos

**Argilas esmectitas**: formadas na presença de magnésio e metais alcalinos. As esmectitas são uma classe de argilominerais com unidade estrutural tipo 2:1 que possuem carga superficial entre 0,2 e 0,65 por fórmula unitária e que apresentam inchamento (afastamento das camadas), quando em presença de água. Elas possuem uma rede capaz de sofrer expansão, na qual todas as superfícies das camadas estão disponíveis para a hidratação e troca de cátions, sendo esta sua principal característica.

**Rochas ígneas**: rocha magmática ou rocha eruptiva é um tipo de rocha que resultou da consolidação devida a resfriamento de magma derretido ou parcialmente derretido.

**Depósitos evaporíticos**: constituem as mais importantes fontes de sais de potássio, pois os sais derivados desses depósitos são muito solúveis em água e podem ser explorados e processados mais facilmente. Os principais minerais evaporíticos de potássio são: silvita (KCl); carnalita (KCl.MgCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O); cainita (KCl.MgSO<sub>4</sub>.3H<sub>2</sub>O); e langbeinita (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. 2MgSO<sub>4</sub>).

Mecanicamente sorvidos: processo não manual referente ao fenômeno da sorção, que consiste na impregnação de uma substância dissolvida em um fluido na parte sólida de um meio poroso durante a percolação (PIGNATELO, 1989). Dentre os sub-fenômenos da sorção, destacam-se a adsorção e a absorção (sorção hidrofóbica). São fenômenos considerados químicos, porém não geram modificações nas substâncias envolvidas.

**Intemperismo químico**: ocorre quando estratos geológicos são expostos a águas correntes com compostos que reagem com os componentes minerais das rochas e alteram significativamente sua constituição. Esse fenômeno é o intemperismo químico, que provoca o

231

acréscimo de hidrogênio (hidratação), oxigênio (oxigenação) ou carbono e oxigênio

(carbonatação) em minerais que antes não continham nenhum desses elementos. Muitos

minerais secundários formaram-se por esses processos. Este tipo de intemperismo é mais

comum em climas tropicais úmidos.

Água meteórica: Água da chuva que, em seu ciclo, evapora em parte, é absorvida pelas

plantas, escoa como água superficial em riachos e rios e infiltra-se na terra abastecendo o

lençol de água subterrânea.

Regolitos: O produto mais evidente do intemperismo é um manto de material

inconsolidado proveniente de rochas decompostas. Este manto é conhecido como regolito. O

regolito forma uma capa (cobertura) contínua sobre as rochas sãs situadas em uma maior

profundidade. O termo regolito vem do grego rego = coberto. É uma camada de material

rochoso, macio e desagregado formado no local pela decomposição e desintegração das

rochas situadas em profundidades. A espessura do regolito vai desde poucos centímetros a até

centenas de metros, dependendo do clima, tipo de rocha e tempo de atuação dos processos

intempéricos. Muitas vezes em cortes de rodovias podemos observar a passagem do regolito

para a rocha sã.

Gibsita: a gibsita (Al(OH)3) é o óxido de alumínio mais comum. Apesar de ser

formada por um hidróxido, é considerada um óxido na química dos solos, estando incluídos

nesta classe, além dos óxidos, os oxi-hidróxidos e os hidróxidos.

Adsorção: é a adesão de moléculas de um fluido (o adsorvido) a uma superfície sólida

(o adsorvente); o grau de adsorção depende da temperatura, da pressão e da área da superfície.

Dessorção: Entende-se por dessorção a transferência de átomos, moléculas ou

agregados de um sólido para a fase gasosa. Um processo comum de dessorção é a evaporação,

onde moléculas neutras se desgarram da superfície do sólido. Se uma grande densidade de

energia é depositada subitamente em um material, o número de partículas ejetadas da

superfície aumenta drasticamente, aumentando também a probabilidade de ejeção de

partículas ionizadas, provocando a dessorção iônica.

Ressolubilização: ver dessorção.

**Reprecipitação**: A precipitação é a formação de um sólido durante uma reação química. O sólido formado "cai" da fase aquosa superficial, e se deposita no fundo do corpo hídrico. Porém o sólido formado poderá flutuar se ele for menos denso que a água, formando uma suspensão, podendo precipitar novamente (reprecipitação) no fundo do corpo hídrico.

**Processo de metilação**: Processo em que a entrada do mercúrio na cadeia alimentar ocorre através da transformação do íon  $Hg^{2+}$  em metilmercúrio (MeHg), onde o  $Hg^{2+}$  recebe um agrupamento metila (-CH<sub>3</sub>). Acredita-se que o processo de metilação no ambiente aquático seja realizado principalmente por bactérias. Assim, o MeHg torna-se biodisponível.

Interflúvio: Zona de cumeada que separa as nascentes de duas bacias de drenagem.

**Ria:** Não há um termo bem definido. Mas pode-se dizer que é um tipo de costa caracterizada por uma reentrância profunda do mar, resultante da submersão de um antigo vale de um rio, provocada pela subida do nível das águas do mar. A principal fonte da água dos lagos de ria são os rios de terra firme, que possuem baixa condutividade elétrica e baixo pH, que são de água clara ou preta e que saem da floresta.

Padrão meândrico: relacionado com a palavra "meandro", que é uma curva acentuada de um rio que corre em sua planície aluvial e que muda de forma e posição com as variações de maior ou menor energia e carga fluviais durante as várias estações do ano. Meandros são típicos em planícies aluviais (topografia madura), mas podem ocorrer de forma mais restrita, também, em outras condições como sobre terrenos sedimentares horizontalizados.

Morfometria da bacia: é a mensuração e estudo matemático das formações e configurações da superfície terrestre. A morfometria é um método que permite a utilização de técnicas para se obter índices de relações numéricas, existentes entre os atributos de uma bacia de drenagem, e possibilita o conhecimento das variáveis quantitativas lineares, areais e hipsométricas.

**Evaporitos:** são rochas sedimentares comumente formadas em ambientes de sedimentação de baixo aporte de terrígenos, submetidos a clima seco, onde as taxas de evaporação das águas são elevadas permitindo a formação de uma salmoura a partir da qual

minerais evaporíticos se formam. Na visão tradicional, evaporito(a) ou depósito salino é uma rocha sedimentar formada pela cristalização e precipitação química dos sais dissolvidos em um meio aquoso, devido a um processo de evaporação. Seu ambiente de formação são bacias fechadas sujeitas a evaporação intensa. Seu precipitado gera depósitos de carbonatos, sulfetos, boratos e cloretos.