

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**WAGNER PICANÇO MOREIRA**

**VARIAÇÃO ESPAÇO-TEMPORAL DOS PARÂMETROS FÍSICOS E  
QUÍMICOS E DO FLUXO DE ELEMENTOS-TRAÇO COMO INDICADORES  
BASAIS NO ARQUIPÉLAGO FLUVIAL DE ANAVILHANAS - AM**

MANAUS

2019

**WAGNER PICANÇO MOREIRA**

**VARIAÇÃO ESPAÇO-TEMPORAL DOS PARÂMETROS FÍSICOS E  
QUÍMICOS E DO FLUXO DE ELEMENTOS-TRAÇO COMO INDICADORES  
BASAIS NO ARQUIPÉLAGO FLUVIAL DE ANAVILHANAS - AM**

Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal do Amazonas como requisito para obtenção do título de Mestre em Química na área de concentração Métodos Analíticos e Estudos Ambientais.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Tereza Cristina Souza de Oliveira

MANAUS

2019

## Ficha Catalográfica

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

M838v Moreira, Wagner Picanço  
Variação espaço-temporal dos parâmetros físicos e químicos e do fluxo de elementos-traço como indicadores basais no Arquipélago Fluvial de Anavilhanas – AM / Wagner Picanço Moreira. 2019  
195 f.: il. color; 31 cm.

Orientadora: Tereza Cristina Souza de Oliveira  
Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Amazonas.

1. Parâmetros físico-químicos. 2. Elementos-traço. 3. Fluxo de elementos-traço dissolvidos. 4. Arquipélago de Anavilhanas. 5. Rio Negro. I. Oliveira, Tereza Cristina Souza de II. Universidade Federal do Amazonas III. Título

**“VARIAÇÃO ESPAÇO-TEMPORAL DOS PARÂMETROS FÍSICOS E QUÍMICOS E DO FLUXO DE ELEMENTOS-TRAÇO COMO INDICADORES BASAIS NO ARQUIPÉLAGO FLUVIAL DE ANAVILHANAS – AM”**

**Wagner Picanço Moreira**

Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal do Amazonas como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Química.

Aprovado, em 28 de junho de 2019.

COMISSÃO EXAMINADORA



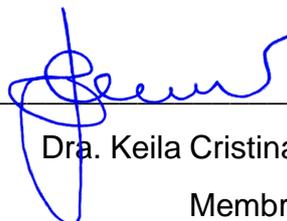
---

Dra. Tereza Cristina Souza de Oliveira  
Universidade Federal do Amazonas  
Orientadora



---

Dr. Marco Antonio dos Santos Farias  
Membro UFAM



---

Dra. Keila Cristina Pereira Aniceto  
Membro Externo/UFAM

Universidade Federal do Amazonas  
Manaus, 28 de junho de 2019.



Dedico a todas as mães solteiras, em especial a minha, Maria das Dores, pelo apoio incondicional em todos os momentos de nossas vidas.

## AGRADECIMENTOS

A Deus, pela dádiva da vida e por me permitir realizar tantos sonhos nesta existência. Obrigado por me permitir errar, aprender e crescer, por Sua eterna compreensão e tolerância, por Seu infinito amor, pela Sua voz “invisível” que não me permitiu desistir e principalmente por ter me dado pessoas tão especiais, enfim, obrigado por tudo.

À minha mãe, Maria das Dores, deixo um agradecimento especial, por todas as lições de amor, companheirismo, superação, caridade, dedicação, abnegação, compreensão e perdão que a senhora me dá a cada novo dia. Sinto-me orgulhoso e privilegiado por ter uma mãe que nunca mediu esforços para ver o futuro de seu filho, principalmente num curso superior. Aos meus familiares, em especial ao meu irmão, Darlem Roberto, por me apoiar em diversos momentos, principalmente por atender meus bilhetes deixados na mesa para crédito na carteirinha estudantil.

Ao meu namorado, Joed Augusto, por todo amor, carinho, compreensão e apoio incondicional em tantos momentos difíceis desta árdua caminhada. Obrigado por permanecer ao meu lado desde 2014, quando ainda éramos pobres graduandos de química e história, por entender as minhas ausências, a falta de carinhos rotineiros e da atenção devida nos poucos momentos que tínhamos juntos. Obrigado pelo presente de cada dia, pelo seu sorriso, por saber me fazer feliz e pelos ensinamentos históricos em diversos momentos. Obrigado por lutar ao meu lado contra o fascismo. Você me torna uma pessoa melhor a cada dia.

À minha orientadora, Professora Tereza Cristina, pela orientação, competência, profissionalismo e dedicação tão importantes para a conclusão desse estudo. Pela companhia, noites de sono perdido e por sua grande paixão nos inúmeros trabalhos de campos realizados em Anavilhanas. Obrigado por acreditar em mim desde a época que eu era apenas bolsista de extensão e posteriormente iniciação científica. Pelos tantos elogios e incentivos, assim como pelos puxões de orelha. Tenho certeza que não chegaria neste ponto sem o seu apoio. Você foi e está sendo muito mais que orientadora: para mim será sempre uma segunda mãe.

As minhas melhores amigas, Josiana Mar, Laiane Silva e Luana Leão (ordem alfabética) pelo amor e companheirismo desde a época de graduação em 2012. Pelas inúmeras lutas (que não foram poucas) em todas as disciplinas que cursamos juntos. Por todos os momentos da graduação que fortaleceram ainda mais essa amizade “pseudo-criminosa”. Sou grato a tudo que fizeram por mim nesses mais de 9 anos e muito feliz por todos nós estarmos em um Programa de Pós-Graduação na Universidade Federal do Amazonas. Vocês fazem parte desse momento.

A todos amigos que fiz no Laboratório de Análise de Água e Qualidade Ambiental (LAQUA): Alcinei Lopes, Arthur Patrocínio, Augusto Maia, Bárbara Sarmiento, Bruno Calvo, Carmem Machado, Livia Saraiva, Milton Viana e Taynara Vale, em especial à Heloisa Caetano e ao André Ricardo por todo suporte na realização desse estudo, por todas as coletas feitas com muito ‘amor’ em vossos corações. Sem vocês o caminho seria bem mais difícil. Esse projeto também é fruto dos seus esforços.

Ao Laboratório de Métodos Espectroscópicos (LAMESP), por todo o espaço disponível, disponibilidade com equipamentos, materiais e reagentes. Agradecimento especial a Prof<sup>a</sup> Cristine Machado e a Karenn Fernandes.

À Central Analítica (CA), por toda a estrutura dos laboratórios de análise, equipamentos e fomentos que tornaram esse projeto viável.

À Coordenação de Dinâmica Ambiental (CODAM) e ao Laboratório de Química Ambiental (LQA) – do Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia (INPA), pelas análises realizadas, em especial ao Prof. Ézio Sargentini e ao técnico Marcos Bolson.

Aos meus professores, que fizeram parte dessa trajetória e contribuíram para o meu crescimento acadêmico e pessoal.

Aos professores Rogério Marinho e Naziano Filizola, por todo apoio logístico e ensinamentos dentro e fora dos trabalhos de campo.

Ao experiente guia Valmir Borges Monteiro (Vermelinho) por suas histórias e conhecimentos de toda região amazônica. Seu amor pela natureza é invejável.

Ao Instituto Chico Mendes de Conservação da Biodiversidade (ICMBio) que disponibilizou o material e espaço para a execução dessa pesquisa.

Aos membros do exame de qualificação, Prof<sup>a</sup> Cristine Machado e Prof. Ézio Sargentini e aos membros da banca examinadora, Prof<sup>a</sup> Keila Aniceto e Prof. Marco Farias, que tão gentilmente aceitaram participar e colaborar com esta dissertação.

À Universidade Federal do Amazonas (UFAM) e ao seu Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ), por participarem desse grandioso estudo.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Amazonas (FAPEAM) pela bolsa de estudo concedida que foi essencial para a conclusão dessa pesquisa.

Aos futuros pesquisadores que utilizarão das informações presentes nesse estudo para embasamento da dinâmica hídrica presente nos rios de águas pretas na região amazônica.

Por fim, a todos aqueles que contribuíram, direta ou indiretamente, para a realização desta dissertação, o meu sincero agradecimento.

*Seria uma atitude ingênua esperar que as classes dominantes desenvolvessem uma forma de educação que proporcionasse às classes dominadas perceber as injustiças sociais de maneira crítica.*

*Paulo Freire*

## RESUMO

O bioma amazônico possui uma grande variedade de ambientes naturais com características específicas. A principal fonte de renovação dos nutrientes em áreas inundáveis é ocasionada pelo ciclo hidrológico e desempenha um importante papel na variação das características físicas e químicas das águas amazônicas. Nutrientes, tanto na forma dissolvida, quanto na forma suspensa são incorporados ou desagregados ao ambiente aquático. Nesse estudo, realizado no entorno do Parque Nacional de Anavilhanas no Rio Negro e com observação a montante desde a contribuição do Rio Branco, foram utilizados 24 pontos de coleta agrupados em 8 estações amostrais, por meio cinco coletas em diferentes períodos hidrológicos: enchente (março), cheia (maio e julho) e seca (outubro e novembro) em 2017. Os parâmetros avaliados foram: pH,  $E_H$ , CE, Temp COD, OD e STS em água superficial; elementos-traço (Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sb, Se, V, Zn) em água superficial, sólidos suspensos e sedimento de fundo por ICP-OES. Os dados obtidos foram submetidos a testes estatísticos de normalidade (Shapiro-Wilk) e conduzidos a testes adequados a fim de estabelecer a análise da variação espacial entre os parâmetros analisados nas diferentes fases hidrológicas. Todas as variáveis físico-químicas não apresentaram similaridade entre os períodos de enchente, cheia e seca (ANOVA e Friedman;  $p < 0,05$ ), até mesmo nas campanhas realizadas no mesmo período hidrológico, como observado na cheia (maio-julho) e seca (outubro-novembro). Em Anavilhanas, o Rio Negro apresentou valores médios de pH em  $4,86 \pm 0,41$ ;  $E_H$   $103,39 \pm 26,49$  mV; CE  $12,04 \pm 1,41$   $\mu\text{S cm}^{-1}$ ; Temperatura  $29,71 \pm 1,24$  °C; COD  $9,71 \pm 1,22$   $\text{mg L}^{-1}$ ; OD  $7,22 \pm 1,57$   $\text{mg L}^{-1}$ ; STS  $4,43 \pm 1,62$   $\text{mg L}^{-1}$ , que são valores característicos para rios de águas pretas naturais. As análises multivariadas de PCA e HCA mostraram que o Rio Branco, no período de cheia, apresentou maior influência sobre as estações em Anavilhanas devido à diferença nas características físico-químicas de suas águas brancas/claras e a maior vazão nesse período ( $11.055 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ), que correspondeu a 22,5% da vazão do Rio Negro, influenciando principalmente a margem esquerda do PARNA de Anavilhanas. Todos os elementos-traço exibiram variação entre os períodos hidrológicos em todos os compartimentos analisados (ANOVA e Friedman,  $p < 0,05$ ), exceto Cr e Pb em água superficial que não apresentaram modificação. A predominância desses elementos-traço em água superficial ficou estabelecida em  $\text{Fe} > \text{Mn} > \text{Pb} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{V} > \text{Cr} > \text{Cd}$ ; sólidos em suspensão em  $\text{Fe} > \text{Mn} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Pb} > \text{Cr} > \text{V} > \text{Ni} > \text{Cd}$ ; sedimento de fundo em  $\text{Fe} > \text{Mn} > \text{Zn} > \text{Pb} > \text{V} > \text{Cr} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Cd}$ . Foram observadas elevadas concentrações de metais em sedimento de fundo na seca (novembro), devido aos elementos-traço presentes em sólidos suspensos transportados pelo Rio Branco e depositados a jusante no Rio Negro, porém não ultrapassaram os valores limites estabelecidos por agências ambientais. O fluxo de elementos-traço dissolvido seguiu o mesmo padrão de vazão dos rios (Negro e Branco), sendo os maiores fluxos predominantes na cheia (julho), nas estações à montante do PARNA, próximo à Foz do Rio Branco. Os valores médios do balanço de massa no PARNA de Anavilhanas mostraram uma retenção do material transportado em 22,0% na cheia (julho) e 65,5% seca (novembro); e liberação de 24,1% na seca (novembro) durante a passagem pelo PARNA para todos os elementos traço, exceto Fe, que teve liberação em todos os períodos hidrológicos, com 32,9%, 0,5%, 3,7% e 16,7% em março, julho, outubro e novembro, respectivamente. A diferença no comportamento dos elementos-traço durante o ciclo hidrológico consiste na mobilidade dos elementos-traço por processos de deposição/sorção e lixiviação/ressolubilização em ambientes naturais aquáticos. Os dados apresentados nesse estudo podem ser visualizados como *background* natural para ambientes amazônicos de água preta natural, tornando-se como suporte para estudos posteriores quanto a variação espaço-temporal dos parâmetros físico-químicos e o comportamento de elementos-traço em diferentes compartimentos para diagnósticos de impacto ambiental.

**Palavras-chave:** Parâmetros físico-químicos, elementos-traço, fluxo, Anavilhanas.

## ABSTRACT

The Amazon biome has a great variety of natural environments with specific characteristics. The main source of nutrient renewal in floodable areas is caused by the hydrological cycle and plays an important role in the variation of the physical and chemical characteristics of Amazonian waters. Nutrients, both dissolved and suspended, are incorporated or disintegrated into the aquatic environment. In this study, carried out around the Anavilhanas National Park on the Rio Negro and with upstream observation since the contribution of the Rio Branco, 24 collection points were used grouped into 8 sample stations, through five collections in different hydrological periods: flood (March), flood (May and July) and dry (October and November) in 2017. The parameters evaluated were: pH,  $E_H$ , CE, Temp, COD, OD and STS in surface water; trace elements (Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sb, Se, V, Zn) in surface water, suspended solids and bottom sediment by ICP-OES. The data obtained were submitted to statistical tests of normality (Shapiro-Wilk) and conducted to appropriate tests in order to establish the analysis of the spatial variation between the parameters analyzed in the different hydrological phases. All physical-chemical variables showed no similarity between the flood, flood and dry periods (ANOVA and Friedman;  $p < 0.05$ ), even in the campaigns performed in the same hydrological period, as observed in flood (May-July) and dry (October-November). In Anavilhanas, the Rio Negro presented mean pH values at  $4.86 \pm 0.41$ ;  $E_H$   $103.39 \pm 26.49$  mV; CE  $12.04 \pm 1.41$   $\mu\text{S cm}^{-1}$ ; Temperature  $29.71 \pm 1.24$  °C; COD  $9.71 \pm 1.22$   $\text{mg L}^{-1}$ ; OD  $7.22 \pm 1.57$   $\text{mg L}^{-1}$ ; STS  $4.43 \pm 1.62$   $\text{mg L}^{-1}$ , which are characteristic values for rivers with natural black waters. Multivariate analyses of PCA and HCA showed that the Rio Branco, during the flood period, had a greater influence on the stations in Anavilhanas due to the difference in the physical-chemical characteristics of its white/clear waters and the greater flow in this period ( $11,055 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ), which corresponded to 22.5% of the flow in Rio Negro, influencing mainly the left margin of the PARNA of Anavilhanas. All trace elements exhibited variation between hydrological periods in all analyzed compartments (ANOVA and Friedman,  $p < 0.05$ ), except Cr and Pb in surface water that showed no modification. The predominance of these trace elements in surface water was established in  $\text{Fe} > \text{Mn} > \text{Pb} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{V} > \text{Cr} > \text{Cd}$ ; suspended solids in  $\text{Fe} > \text{Mn} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Pb} > \text{Cr} > \text{V} > \text{Ni} > \text{Cd}$ ; bottom sediment in  $\text{Fe} > \text{Mn} > \text{Zn} > \text{Pb} > \text{V} > \text{Cr} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Cd}$ . High concentrations of metals in background sediment were observed in the drought (November), due to trace elements present in suspended solids transported by the Rio Branco and deposited downstream in the Rio Negro, but they did not exceed the limit values established by environmental agencies. The flow of dissolved trace elements followed the same flow pattern of the rivers (Negro and Branco), with the largest predominant flows in the flood (July), in the upstream stations of PARNA, near the mouth of the Rio Branco. The average mass balance values at PARNA of Anavilhanas showed a retention of the transported material of 22.0% in the flood (July) and 65.5% in the dry (November); and release of 24.1% in the dry (November) during the passage through PARNA for all trace elements, except Fe, which had release in all hydrological periods, with 32.9%, 0.5%, 3.7% and 16.7% in March, July, October and November, respectively. The difference in the behavior of the trace elements during the hydrologic cycle consists in the mobility of the trace elements by deposition/sorption and leaching/resolubilization processes in natural aquatic environments. The data presented in this study can be visualized as a natural background for Amazonian environments of natural black water, becoming a support for further studies regarding the spatio-temporal variation of physical-chemical parameters and the behavior of trace elements in different compartments for environmental impact diagnosis.

**Keywords:** Physical-chemical parameters, trace elements, flow, Anavilhanas.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Bacia Hidrográfica do Rio Negro.....	27
<b>Figura 2.</b> Classificação e distribuição dos sólidos em função do tamanho.....	33
<b>Figura 3.</b> Esquema representativo da distribuição de metais em águas naturais. ....	38
<b>Figura 4.</b> Registros da área de estudo em Anavilhanas, 2017.....	41
<b>Figura 5.</b> Registros da área da Foz do Rio Branco. ....	43
<b>Figura 6.</b> Estações amostrais próximo a Foz do Rio Branco.....	45
<b>Figura 7.</b> Estações amostrais na área de estudo no Arquipélago Fluvial de Anavilhanas. ....	46
<b>Figura 8.</b> Pontos amostrais distribuídos nas estações de coleta.....	47
<b>Figura 9.</b> Coleta de amostras. ....	49
<b>Figura 10.</b> Análise de oxigênio dissolvido por método de Winkler.....	50
<b>Figura 11.</b> Armazenamento e filtração para determinação de sólidos totais suspensos.....	51
<b>Figura 12.</b> Filtração e secagem de filtros para STS. ....	51
<b>Figura 13.</b> Preparo de amostras para análise de COD. ....	52
<b>Figura 14.</b> Amostrador ASI-V e analisador de carbono Shimadzu TOC-V <sub>CPH</sub> . ....	53
<b>Figura 15.</b> Sistema de digestão de amostras. ....	55
<b>Figura 16.</b> Procedimento de coleta e armazenamento das amostras de sedimento de fundo .....	56
<b>Figura 17.</b> Espectrômetro de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado. ....	57
<b>Figura 18.</b> Perfilador Doppler Acústico de Corrente (ADCP).....	59
<b>Figura 19.</b> Ilustração de um ADCP montado em uma embarcação. ....	60
<b>Figura 20.</b> Cotograma da estação hidrométrica em 2017 e valores médios (2013-2016) e precipitação anual de 2017 em Novo Airão - AM. ....	68
<b>Figura 21.</b> Estações a montante de Anavilhanas. ....	71
<b>Figura 22.</b> Valores médios de pH das estações amostrais ao longo das 5 campanhas de 2017 (n=12) .....	73
<b>Figura 23.</b> Valores médios de E <sub>H</sub> das estações de coleta ao longo das 5 campanhas em 2017 (n=12).....	78
<b>Figura 24.</b> Correlação entre os parâmetros de E <sub>H</sub> e pH das estações estudadas com base no diagrama de Krauskopf (1972) e Johnson et al. (1989).....	82
<b>Figura 25.</b> Valores médios de CE das estações de coleta ao longo das 5 campanhas em 2017 (n=12).....	84
<b>Figura 26.</b> Valores médios de temperatura das estações de coleta nas 5 campanhas em 2017 (n=12) .....	88
<b>Figura 27.</b> Exemplo de estrutura de ácido húmico. ....	91
<b>Figura 28.</b> Exemplo de estrutura de ácido fúlvico.....	91
<b>Figura 29.</b> Estação no Rio Branco (BRA). (A) Período de cheia (julho); (B) Período de seca (novembro) ....	92
<b>Figura 30.</b> Valores médios de COD das estações amostrais nas 4 campanhas em 2017 (n=12).....	93
<b>Figura 31.</b> Valores médios de OD das estações de coleta nas 5 campanhas em 2017 (n=12) .....	97
<b>Figura 32.</b> Rio Branco no período de águas baixas (novembro). ....	102
<b>Figura 33.</b> Valores médios de STS das estações de coleta nas 5 campanhas em 2017 (n=6).....	102

<b>Figura 34.</b> Variação sazonal de sólidos totais suspensos no Rio Negro - Serrinha (2000-2008).....	104
<b>Figura 35.</b> Variação sazonal de sólidos totais suspensos no Rio Branco - Caracarái (2000-2014) .....	106
<b>Figura 36.</b> Somatório de STS (mg L <sup>-1</sup> ) na região de Anavilhanas nas 5 campanhas (2017).....	107
<b>Figura 37.</b> Diagrama E <sub>H</sub> -pH de especiação do cádmio .....	111
<b>Figura 38.</b> Comportamento do Cd nas campanhas de julho e novembro de 2017 .....	113
<b>Figura 39.</b> Diagrama E <sub>H</sub> -pH de especiação do cromo.....	115
<b>Figura 40.</b> Comportamento do Cr nas campanhas de julho e novembro de 2017 .....	116
<b>Figura 41.</b> Diagrama E <sub>H</sub> -pH de especiação do cobre.....	119
<b>Figura 42.</b> Comportamento do Cu nas campanhas de julho e novembro de 2017 .....	120
<b>Figura 43.</b> Diagrama E <sub>H</sub> -pH de especiação do ferro .....	122
<b>Figura 44.</b> Comportamento do Fe nas campanhas de julho e novembro de 2017 .....	124
<b>Figura 45.</b> Diagrama E <sub>H</sub> -pH de especiação do manganês .....	126
<b>Figura 46.</b> Comportamento do Mn nas campanhas de julho e novembro de 2017 .....	127
<b>Figura 47.</b> Diagrama E <sub>H</sub> -pH de especiação do níquel.....	129
<b>Figura 48.</b> Comportamento do Ni nas campanhas de julho e novembro de 2017.....	130
<b>Figura 49.</b> Diagrama E <sub>H</sub> -pH de especiação do chumbo .....	133
<b>Figura 50.</b> Comportamento do Pb nas campanhas de julho e novembro de 2017.....	134
<b>Figura 51.</b> Diagrama E <sub>H</sub> -pH de especiação do vanádio .....	137
<b>Figura 52.</b> Comportamento do V nas campanhas de julho e novembro de 2017.....	138
<b>Figura 53.</b> Diagrama E <sub>H</sub> -pH de especiação do zinco .....	140
<b>Figura 54.</b> Comportamento do Zn nas campanhas de julho e novembro de 2017.....	142
<b>Figura 55.</b> Percentuais de elementos-traço em água superficial (ng mL <sup>-1</sup> ), sólidos suspensos (ng g <sup>-1</sup> ) e sedimento de fundo (ng g <sup>-1</sup> ) em Anavilhanas. ....	144
<b>Figura 56.</b> Distribuição de concentração média das estações amostrais e percentuais de elementos-traço em água superficial (ng mL <sup>-1</sup> ), sólidos em suspensão (ng g <sup>-1</sup> ) e sedimento de fundo (ng g <sup>-1</sup> ) na região de Anavilhanas. ....	145
<b>Figura 57.</b> Fluxo de elementos-traço dissolvido (ton dia <sup>-1</sup> ) nas campanhas de março, julho, outubro e novembro em 2017.....	148
<b>Figura 58.</b> Comportamento dos fluxos de elementos-traço nas estações amostrais .....	151
<b>Figura 59.</b> Projeções dos componentes principais de março (enchente) – PC (1 x 2).....	156
<b>Figura 60.</b> Projeções dos componentes principais de maio (cheia) – PC (1 x 2) .....	156
<b>Figura 61.</b> Projeções dos componentes principais de julho (cheia) – PC (1 x 2) .....	157
<b>Figura 62.</b> Projeções dos componentes principais de outubro (seca) – PC (1 x 2).....	157
<b>Figura 63.</b> Projeções dos componentes principais de novembro (seca) – PC (1 x 2) .....	158
<b>Figura 64.</b> Análise hierárquica por (A) estações amostrais e por (B) variáveis para o mês de março .....	160
<b>Figura 65.</b> Análise hierárquica por (A) estações amostrais e por (B) variáveis para o mês de maio.....	160
<b>Figura 66.</b> Análise hierárquica por (A) estações amostrais e por (B) variáveis para o mês de julho.....	161
<b>Figura 67.</b> Análise hierárquica por (A) estações amostrais e por (B) variáveis para o mês de outubro .....	161
<b>Figura 68.</b> Análise hierárquica por (A) estações amostrais e por (B) variáveis para o mês de novembro ...	162

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Tipologia das águas amazônicas e suas principais características de diferenciação tal qual como são encontradas em seu estado natural .....	29
<b>Tabela 2.</b> Pontos de coleta georreferenciados na área de estudo.....	44
<b>Tabela 3.</b> Especificações da digestão ácida para filtros de celulose em micro-ondas MARS 6. ....	55
<b>Tabela 4.</b> Especificações para digestão ácida em micro-ondas. ....	56
<b>Tabela 5.</b> Comprimentos de onda e concentração dos metais analisados por ICP-OES .....	58
<b>Tabela 6.</b> Condições de análises do ICP-OES Thermo Scientific ICAP7600 DUO .....	59
<b>Tabela 7.</b> Parâmetros físico-químicos conforme o CONAMA 357/05 .....	61
<b>Tabela 8.</b> Valores máximos permitidos de metais em STS e sedimento de fundo segundo NOAA .....	61
<b>Tabela 9.</b> Intensidade do relacionamento de coeficientes de correlação.....	66
<b>Tabela 10.</b> Avaliação da normalidade e estatística descritiva para pH em Anavilhanas (0,05;15) .....	74
<b>Tabela 11.</b> Comparação dos valores de pH em ambientes naturais de água preta. ....	75
<b>Tabela 12.</b> Comparação dos valores de pH em ambientes naturais no Rio Branco. ....	76
<b>Tabela 13.</b> Avaliação da normalidade e estatística descritiva para $E_H$ em Anavilhanas (0,05;15).....	79
<b>Tabela 14.</b> Comparação dos valores de $E_H$ (mV) em ambientes naturais de água preta. ....	80
<b>Tabela 15.</b> Comparação de $E_H$ (mV) em ambientes naturais de água branca.....	81
<b>Tabela 16.</b> Avaliação da normalidade e estatística descritiva para CE em Anavilhanas (0,05;15).....	85
<b>Tabela 17.</b> Comparação dos valores de CE ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ ) em ambientes naturais de água preta .....	86
<b>Tabela 18.</b> Comparação dos valores de CE ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ ) no Rio Branco.....	87
<b>Tabela 19.</b> Avaliação da normalidade e estatística descritiva para Temp em Anavilhanas (0,05;15).....	89
<b>Tabela 20.</b> Comparação dos valores de temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ) para o Rio Negro e Rio Branco .....	90
<b>Tabela 21.</b> Avaliação da normalidade e estatística descritiva para COD em Anavilhanas (0,05;15) .....	94
<b>Tabela 22.</b> Comparação de COD ( $\text{mg L}^{-1}$ ) em estudos no Rio Negro.....	95
<b>Tabela 23.</b> Comparação de COD ( $\text{mg L}^{-1}$ ) em estudos no Rio Branco e rios de água branca.....	95
<b>Tabela 24.</b> Avaliação da normalidade e estatística descritiva para OD em Anavilhanas (0,05;15) .....	98
<b>Tabela 25.</b> Comparação de OD ( $\text{mg L}^{-1}$ ) em estudos em rios de água preta natural.....	99
<b>Tabela 26.</b> Comparação de OD ( $\text{mg L}^{-1}$ ) em estudos em rios de água branca.....	100
<b>Tabela 27.</b> Avaliação da normalidade e estatística descritiva para STS em Anavilhanas (0,05;18) .....	103
<b>Tabela 28.</b> Comparação de STS ( $\text{mg L}^{-1}$ ) em rios naturais de água preta.....	104
<b>Tabela 29.</b> Comparação de STS ( $\text{mg L}^{-1}$ ) em estudos em rios de água branca/clara. ....	105
<b>Tabela 30.</b> Concentrações de Cd em água superficial ( $\text{ng mL}^{-1}$ ), STS e sedimento de fundo ( $\text{ng g}^{-1}$ ) .....	110
<b>Tabela 31.</b> Concentrações de Cr em água superficial ( $\text{ng mL}^{-1}$ ), STS e sedimento de fundo ( $\text{ng g}^{-1}$ ) .....	114
<b>Tabela 32.</b> Concentrações de Cu em água superficial ( $\text{ng mL}^{-1}$ ) .....	117
<b>Tabela 33.</b> Concentrações de Cu em STS e sedimento de fundo ( $\text{ng g}^{-1}$ ).....	118
<b>Tabela 34.</b> Concentrações de Fe em água superficial ( $\text{ng mL}^{-1}$ ), STS e sedimento de fundo ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ).....	121
<b>Tabela 35.</b> Concentrações de Mn em água superficial ( $\text{ng mL}^{-1}$ ), STS e sedimento de fundo ( $\text{ng g}^{-1}$ ) .....	125

<b>Tabela 36.</b> Concentrações de Ni em água superficial ( $\text{ng mL}^{-1}$ ), STS e sedimento de fundo ( $\text{ng g}^{-1}$ ).....	128
<b>Tabela 37.</b> Concentrações de Pb em água superficial ( $\text{ng mL}^{-1}$ ), STS e sedimento de fundo ( $\text{ng g}^{-1}$ ).....	132
<b>Tabela 38.</b> Concentrações de V em água superficial ( $\text{ng mL}^{-1}$ ), STS e sedimento de fundo ( $\text{ng g}^{-1}$ ) .....	136
<b>Tabela 39.</b> Concentrações de Zn em água superficial ( $\text{ng mL}^{-1}$ ), STS e sedimento de fundo ( $\text{ng g}^{-1}$ ).....	139
<b>Tabela 40.</b> Predominância de elementos-traço nos compartimentos .....	143
<b>Tabela 41.</b> Descarga líquida ( $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$ ) das estações de coleta em 2017 .....	146
<b>Tabela 42.</b> Fluxo de elementos-traço dissolvido ( $\text{ton dia}^{-1}$ ) em março de 2017 .....	147
<b>Tabela 43.</b> Fluxo de elementos-traço dissolvido ( $\text{ton dia}^{-1}$ ) em julho de 2017 .....	147
<b>Tabela 44.</b> Fluxo de elementos-traço dissolvido ( $\text{ton dia}^{-1}$ ) em outubro de 2017.....	147
<b>Tabela 45.</b> Fluxo de elementos-traço dissolvido ( $\text{ton dia}^{-1}$ ) em novembro de 2017 .....	147
<b>Tabela 46.</b> Balanço de massa dos elementos-traços durante as coletas de mar, jul, out, e nov.....	150

## LISTA DE QUADROS

<b>Quadro 1.</b> Classificação de alguns elementos de acordo com a toxicidade na fauna e flora .....	36
<b>Quadro 2.</b> Algumas espécies químicas encontradas no ambiente aquático.....	37
<b>Quadro 3.</b> Ocorrência e comportamento dos elementos analisados .....	109

## LISTA DE SIGLAS E ACRÔNIMOS

%	-	Porcentagem
$\mu$	-	Média
$\mu\text{L}$	-	Microlitro
$\mu\text{m}$	-	Micrometro
$\mu\text{S}$	-	Microsiemens
ABNT	-	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ADCP	-	<i>Acoustic Doppler Current Profiler</i>
AHA	-	Análise Hierárquica de Agrupamento
AHIMOC	-	Administração Hidroviária da Amazônia Ocidental
Al	-	Alumínio
ANA	-	Agência Nacional de Águas
APA	-	Área de Proteção Ambiental
APC	-	Análise de Componentes Principais
APHA	-	<i>American Public Health Association</i>
Ar	-	Argônio
ARIE	-	Área de Relevante Interesse Ecológico
ARPA	-	Áreas Protegidas da Amazônia
As	-	Antimônio
Ba	-	Bário
Cd	-	Cádmio
CODAM	-	Coordenação de Dinâmica Ambiental
CE	-	Condutividade elétrica
CETESB	-	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CNRH	-	Conselho Nacional de Recursos Hídricos
CNUC	-	Cadastro Nacional de Unidades de Conservação
COD	-	Carbono Orgânico Dissolvido
CONAMA	-	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CPRM	-	Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais
Cr	-	Crômio
Cu	-	Cobre
$E_H$	-	Potencial de oxidação e redução
ESEC	-	Estação Ecológica
Fe	-	Ferro
FUNAI	-	Fundação Nacional do Índio
$H_0$	-	Hipótese Nula
$H_1$	-	Hipótese Alternativa
HCA	-	<i>Hierarchical Cluster Analysis</i>
HIBAM	-	Hidrologia e Geoquímica da Bacia Amazônica
HYBAM	-	<i>Geodynamical, hydrological and biogeochemical control of erosion, alteration and material transport in the Amazon basin</i>
IBGE	-	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
ICMBio	-	Instituto Chico Mendes de Conservação da Biodiversidade
ICP-OES	-	Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Acoplado Indutivamente
INPA	-	Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia
INPE	-	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
ISA	-	Instituto Socioambiental

<b>Km</b>	-	Quilômetro
<b>Km<sup>2</sup></b>	-	Quilômetro quadrado
<b>LAMESP</b>	-	Laboratório de Métodos Espectroscópicos
<b>LAQUA</b>	-	Laboratório de Análise de Água e Qualidade Ambiental
<b>LQA</b>	-	Laboratório de Química Ambiental
<b>M</b>	-	Mediana
<b>m<sup>3</sup></b>	-	Metro cúbico
<b>MBRN</b>	-	Mosaico de Áreas Protegidas do Baixo Rio Negro
<b>MES</b>	-	Material em suspensão
<b>MMA</b>	-	Ministério do Meio Ambiente
<b>Mn</b>	-	Manganês
<b>mV</b>	-	Milivolts
<b>NDIR</b>	-	<i>Non-Dispersive Infrared</i>
<b>Ni</b>	-	Níquel
<b>OD</b>	-	Oxigênio Dissolvido
<b>ORE</b>	-	<i>Observatoire de Recherche en Environnement</i>
<b>ORP / E<sub>H</sub></b>	-	Potencial de oxidação e redução
<b>PARNA / PN</b>	-	Parque Nacional
<b>Pb</b>	-	Chumbo
<b>PCA</b>	-	<i>Principal Component Analysis</i>
<b>PEL</b>	-	<i>Probable Effetc Levels</i>
<b>pH</b>	-	Potencial hidrogeniônico
<b>PI</b>	-	Proteção Integral
<b>PNA</b>	-	Parque Nacional de Anavilhanas
<b>PNM</b>	-	Parque Municipal
<b>ppb</b>	-	Parte por bilhão
<b>ppm</b>	-	Parte por milhão
<b>RAISG</b>	-	Rede Amazônica de Informação Socioambiental Georreferenciada
<b>Sb</b>	-	Antimônio
<b>Se</b>	-	Selênio
<b>SISR</b>	-	Serviço de Informação dos Sites Ramsar
<b>SMEWW</b>	-	<i>Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater</i>
<b>SNUC</b>	-	Sistema Nacional de Unidades de Conservação
<b>STD</b>	-	Sólidos Totais Dissolvidos
<b>STS</b>	-	Sólidos Totais Suspensos
<b>TEL</b>	-	<i>Threshold Effects Level</i>
<b>Temp</b>	-	Temperatura
<b>TI</b>	-	Terras Indígenas
<b>Ti</b>	-	Titânio
<b>TOC / COT</b>	-	<i>Total organic carbon</i> (Carbono Orgânico Total)
<b>U</b>	-	Urânio
<b>UC</b>	-	Unidades de Conservação
<b>UNESCO</b>	-	<i>United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization</i>
<b>US</b>	-	Uso Sustentável
<b>USEPA</b>	-	<i>United States Environmental Protection Agency</i>
<b>V</b>	-	Vanádio
<b>Zn</b>	-	Zinco

# SUMÁRIO

<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>20</b>
<b>CAPÍTULO I</b> .....	<b>25</b>
<b>1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>25</b>
1.1 Hidrografia mundial .....	25
1.1.1 Bacia Hidrográfica Amazônica .....	25
1.1.2 Bacia do Rio Negro .....	26
1.2 Classificação das águas superficiais na Bacia Amazônia .....	29
1.3 Monitoramento de parâmetros físico-químicos em ambientes amazônicos .....	30
1.4 Indicadores físicos e químicos da qualidade da água .....	32
1.5 Elementos-traço .....	35
1.5.1 Elementos-traço em compartimentos aquáticos.....	36
<b>CAPÍTULO II</b> .....	<b>40</b>
<b>2. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO</b> .....	<b>40</b>
2.1 Arquipélago de Anavilhanas.....	40
2.2 Foz do Rio Branco.....	42
2.3 Pontos de coleta.....	43
<b>CAPÍTULO III</b> .....	<b>48</b>
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>48</b>
3.1 Amostragem de água superficial e análises preliminares .....	48
3.1.1 Amostragem e análises <i>in loco</i> (CE, E <sub>H</sub> , pH e Temperatura) .....	48
3.1.2 Análises e preparo das amostras em laboratório .....	50
3.2 Amostragem de sedimento de fundo.....	55
3.2.1 Preparo de amostras em laboratório .....	56
3.3 Determinação de metais nas três matrizes .....	57
3.3.1 Construção das curvas de calibração.....	58
3.4 Determinação hidrométrica .....	59
3.5 Normas de referências sobre qualidade ambiental .....	60
<b>CAPÍTULO IV</b> .....	<b>62</b>
<b>4. ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS DADOS</b> .....	<b>62</b>
4.1 Testes de Normalidade .....	62
4.2 Testes de Variância.....	63
4.3 Comparação entre dois grupos .....	63
4.4 Comparação entre mais de dois grupos.....	64
4.5 Teste de Comparações Múltiplas .....	65
4.6 Teste de Correlação.....	65
4.7 Estatística multivariada: PCA e HCA.....	66
<b>CAPÍTULO V</b> .....	<b>67</b>
<b>PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS</b> .....	<b>67</b>
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>67</b>
5.1 Sazonalidade hidrológica .....	67
5.2 Parâmetros físico-químicos.....	69
5.2.1 Potencial Hidrogeniônico (pH).....	69
5.2.2 Potencial de Oxirredução (E <sub>H</sub> ).....	77
5.2.2.1 Interpretação dos valores de E <sub>H</sub> e diagrama E <sub>H</sub> x pH.....	81
5.2.3 Condutividade Elétrica (CE) .....	83
5.2.4 Temperatura (Temp) .....	87
5.2.5 Carbono Orgânico Dissolvido (COD).....	90

5.2.6 Oxigênio Dissolvido (OD) .....	96
5.2.7 Sólidos Totais Suspensos (STS) .....	100
<b>CAPÍTULO VI .....</b>	<b>108</b>
<b>ELEMENTOS-TRAÇO .....</b>	<b>108</b>
<b>6. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>108</b>
6.1 Elementos-traço .....	108
6.1.1 Cádmio (Cd) .....	109
6.1.2 Cromo (Cr) .....	113
6.1.3 Cobre (Cu) .....	117
6.1.4 Ferro (Fe) .....	120
6.1.5 Manganês (Mn) .....	124
6.1.6 Níquel (Ni) .....	128
6.1.7 Chumbo (Pb) .....	131
6.1.8 Vanádio (V) .....	135
6.1.9 Zinco (Zn) .....	138
6.2 Predominância de elementos-traço em água superficial, STS e SED .....	142
6.3 Fluxo de elementos-traço .....	146
6.4 Cálculo do balanço de massa .....	150
<b>CAPÍTULO VII .....</b>	<b>153</b>
<b>ESTUDO DE CORRELAÇÕES E SIMILARIDADES ENTRE AS VARIÁRIVEIS AMBIENTAIS ATRAVÉS DE ESTATÍSTICA MULTIVARIADA .....</b>	<b>153</b>
<b>7. ESTATÍSTICA MULTIVARIADA .....</b>	<b>153</b>
7.1 Correlações de Spearman .....	153
7.2 Análises dos componentes principais (PCA) .....	155
7.3 Análise Hierárquica de Agrupamento (HCA) .....	159
<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>164</b>
<b>CRONOGRAMA DE EXECUÇÃO DAS ATIVIDADES .....</b>	<b>167</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>168</b>
ANEXO I – Métodos existentes para tratamento estatístico .....	176
ANEXO II-A – Variação dos parâmetros físico-químicos ao longo dos pontos de coleta .....	177
ANEXO II-B – Variação dos parâmetros físico-químicos ao longo dos pontos de coleta .....	178
ANEXO II-C – Variação dos parâmetros físico-químicos ao longo dos pontos de coleta .....	179
ANEXO III-A – Testes estatísticos de múltiplas comparações (pH, E <sub>H</sub> /ORP, CE e TEMP) .....	180
ANEXO III-B – Testes estatísticos de múltiplas comparações (COD, OD e STS) .....	181
ANEXO IV-A – Testes estatísticos de múltiplas comparações (Cd, Cr, Cu, Fe e Mn) .....	182
ANEXO IV-B – Testes estatísticos de múltiplas comparações (Mn, Ni, Pb, V e Zn) .....	183
ANEXO V-A – Correlação de Spearman para o período de enchente em Anavilhanas .....	184
ANEXO V-B – Correlação de Spearman para o período de cheia (maio) em Anavilhanas .....	185
ANEXO V-C – Correlação de Spearman para o período de cheia (julho) em Anavilhanas .....	186
ANEXO V-D – Correlação de Spearman para o período de seca (outubro) em Anavilhanas .....	187
ANEXO V-E – Correlação de Spearman para o período de seca (novembro) em Anavilhanas .....	188
APÊNDICE I – Curva analítica dos elementos-traço .....	189
APÊNDICE II – Limite de Detecção (LD) e Quantificação (LQ) .....	190
APÊNDICE III-A – Concentração de Cd nas estações amostrais .....	190
APÊNDICE III-B – Concentração de Cr e Cu nas estações amostrais .....	191
APÊNDICE III-C – Concentração de Fe e Mn nas estações amostrais .....	192
APÊNDICE III-D – Concentração de Ni e Pb nas estações amostrais .....	193
APÊNDICE III-E – Concentração de V e Zn nas estações amostrais .....	194

## INTRODUÇÃO

A água possui uma importância fundamental para a conservação da vida no planeta e falar de sua relevância nos diferentes ambientes, inclusive amazônicos, é falar da sobrevivência da espécie humana, da conservação e do equilíbrio da biodiversidade e das relações de dependência entre seres vivos e ambientes naturais (BACCI; PATACA, 2008).

O ciclo da água, ou ciclo hidrológico, é considerado um circuito isolado em termos globais, o que significa que determinada quantidade de água disponível no planeta se mantém constante ao longo do tempo em determinada região. Entretanto, sua distribuição espacial e temporal apresenta grande variabilidade, principalmente em relação à parcela de água doce superficial que forma os rios, lagos naturais e córregos (PIELOU, 1998; SILVA; CALHEIROS, 2014).

A preservação e o monitoramento desses compartimentos são ferramentas indispensáveis para o controle dos recursos hídricos, visto que cerca de 97,5% da água em nosso planeta está presente nos oceanos e mares na forma de água salgada, ou seja, imprópria para o consumo humano. Dos 2,5% restantes que completam o total de água doce existente, 2/3 estão armazenados nas geleiras e calotas polares. Somente cerca de 0,77% de toda a água está disponível para consumo, sendo encontrada na forma de rios, lagos, água subterrânea, incluindo ainda a água presente no solo, atmosfera (umidade) e na biota (GRASSI, 2001; TUNDISI, 2006).

O Brasil apresenta 56,9% de água superficial da América do Sul; 34,9% do total das Américas e 12% do total mundial (18% considerando as contribuições oriundas de território estrangeiro), com grande destaque para a Bacia Amazônica que apresenta um papel fundamental na hidrodinâmica mundial (ANA, 2007; DEUS; SANTOS; FREITAS, 2011; JUNK, 1983).

Os rios amazônicos possuem ciclos hidrológicos que desempenham um papel fundamental sobre a renovação anual da fertilidade das áreas inundáveis, além de regular a locomoção populacional e de cargas (CARVALHO, 2004). Os ciclos dos grandes rios da Bacia Amazônica, como Solimões, Amazonas e Negro apresentam como característica um pulso monomodal (periodicidade de inundação de um único tipo, onde a flutuação do nível de água é lenta e mostra um ciclo anual previsível de

períodos de cheia e de seca (RAMALHO et al., 2009; SOUSA, 2008).

Na região do Baixo Rio Negro, o pico da cheia incide entre os meses de maio a julho, enquanto que o nível mais baixo comumente é registrado em outubro ou novembro. Essas variações hidrológicas alteram significativamente a variabilidade sazonal nos parâmetros limnológicos, a concentração de substâncias húmicas, elementos-traço e a quantidade de sedimentos transportados durante esses períodos na Região Amazônica (CARVALHO, 2004; JUNK, 1983; SOUSA, 2008).

Os estudos sobre as variações e interações dos componentes hidrogeoquímicos em diferentes bacias hidrográficas da região amazônica ainda são considerados muito carentes. Há grandes lacunas de informações sobre essas interações, ainda mais quando se trata das Unidades de Conservação (UC) na Amazônia. As UCs na Região Amazônica estão muitas vezes localizadas em regiões de grande sensibilidade ambiental e apresentam acúmulo de biodiversidade em toda sua extensão, o que dificulta o acesso e a pesquisa. O conhecimento dos grandes rios em meio tropical úmido ainda é bastante escasso, principalmente ao se considerar a extensão das regiões tropicais, a magnitude de seus rios, o tamanho de suas bacias hidrográficas e a importância dessas na economia (ALVES, 2013a).

São imprescindíveis os estudos que ressaltem a relação das variações sazonais sob as alterações dos parâmetros físicos e químicos, a disponibilidade, transporte e composição química da água, e como influenciam nos processos ecológicos e nas estruturas bióticas dos ambientes aquáticos (ABREU; CUNHA, 2015; BUSS et al., 2002). Compreender a dinâmica da Bacia Amazônica, em especial a Bacia do Rio Negro, é extremamente relevante, principalmente para melhor entendimento dos períodos hidrológicos e sua correlação com a qualidade da água nos diversos ecossistemas apresentados pela bacia (CUNHA, 2013).

A relação da hidroquímica dos corpos d'água com o meio drenado por essas determina as características naturais específicas para cada corpo hídrico, pois são ambientes que permanecem em constante movimento, renovação e mistura nas diferentes fases hidrológicas (CASTRO, 2015). A vasta heterogeneidade dos ambientes aquáticos amazônicos faz com que a representatividade dos estudos desenvolvidos nessas regiões não seja suficiente para oferecer devido suporte e referencial científico, mesmo com a diversidade de estudos realizados. Assim, a necessidade de estu-

dos científicos que visem a caracterização dos múltiplos ambientes amazônicos, naturais ou antropizados, em suas diferentes fases hidrológicas é essencial para fornecer dados sobre o monitoramento ambiental da região, e em muitos casos servir como caracterização a níveis basais (QUEIROZ et al., 2009).

Dentre os rios amazônicos, destaca-se o Rio Negro com suas águas ácidas de baixa concentração de material suspenso (LEENHEER; SANTOS, 1980). O rio possui extensão total de 1.700 km, sendo 1.200 km em território brasileiro até encontrar o Rio Solimões com extensão navegável descontínua de 801 km (ANTAQ, 2013; CNT, 2013), onde seu baixo curso, entre os municípios de Novo Airão e Manaus, apresenta um estreito e complexo padrão composto por centenas de ilhas, lagos e canais denominado de Arquipélago de Anavilhanas (LEENHEER; SANTOS, 1980). Situado próximo à confluência dos rios Negro e Solimões, o Arquipélago de Anavilhanas está compreendido entre os municípios de Manaus (30%) e Novo Airão (70%) e é considerado o segundo maior agrupamento de ilhas fluviais do mundo, constituído por mais de 400 ilhas e 600 lagos (ALVES, 2013a).

O Parque Nacional de Anavilhanas tem como objetivo a preservação do Arquipélago Fluvial de Anavilhanas, bem como suas diversas formações florestais, além de estimular a produção de conhecimento por meio da pesquisa científica e valorizar a conservação do bioma amazônico com base em ações de educação ambiental e turismo sustentável, buscando harmonizar as relações entre as comunidades do entorno e a unidade com ações de bases sustentáveis (ALVES, 2013a; ICMBIO, 2018). Outro aspecto que justifica a escolha da região de estudo é o elevado índice de preservação ambiental dessa unidade de conservação (ALVES, 2013a) e a carência de estudos sobre a dinâmica limnológica nas diferentes fases hidrológicas.

A caracterização e o monitoramento ambiental dessa área de conservação constituem importantes ferramentas ao acompanhamento sistemático da situação dos recursos ambientais dos meios físico e biótico, visando a recuperação, melhoria ou manutenção da qualidade ambiental (MMA, 2017). Os estudos acerca das características abióticas e bióticas sobre a região amazônica devem iniciar, sobretudo, em corpos d'água, pois fornecem informações fundamentais sobre os ambientes terrestres e aquáticos de toda a região, ou seja, são quase por completo produtos do ambiente terrestre, dependentes da paisagem circundante (CUNHA, 2013).

O diagnóstico periódico dos parâmetros físicos e químicos e o transporte de

elementos-traço em corpos d'água é essencial para o monitoramento das condições ambientais das bacias hidrográficas, dando suporte às tomadas de decisões que buscam a conservação e o uso sustentável de todos os compartimentos (ABREU; CUNHA, 2015; MIRANDA et al., 2009). Para permitir a melhor visualização dos fatores influenciadores na hidroquímica dos corpos hídricos, a realização de análises conjuntas dos diferentes compartimentos ambientais, tais como água superficial, sólidos em suspensão e sedimentos de fundo, dão maior robustez a caracterização ambiental, devido a forma heterogênea que as substâncias se distribuem nestas matrizes (CASTRO, 2015).

Considerando que vários recursos hídricos da região amazônica ainda se encontram em algum estado de preservação, somado localização do Parque Nacional de Anavilhanas que compreende a uma área submetida à crescente pressão antrópica pelas atividades realizadas no PARNA 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, foi elaborado o objetivo deste trabalho:

- Analisar a dinâmica espaço-temporal dos parâmetros físicos e químicos em água superficial, bem como a presença e fluxo de elementos-traço presentes em água superficial, sólidos em suspensão e sedimentos de fundo no Arquipélago Fluvial de Anavilhanas.

Para alcançar esse objetivo de investigação foi utilizado as seguintes etapas para esse estudo:

- a) Determinação os parâmetros físicos e químicos – potencial hidrogeniônico (pH), condutividade elétrica (CE), potencial redox ( $E_H$ ), temperatura (Temp), oxigênio dissolvido (OD), sólidos totais suspensos (STS) e carbono orgânico dissolvido (COD) –, em água superficial nas diferentes fases hidrológicas;
- b) Determinação dos elementos-traço – cádmio (Cd), cromo (Cr), cobre (Cu), ferro (Fe), manganês (Mn), níquel (Ni), chumbo (Pb), vanádio (V) e zinco (Zn) –, presentes em água superficial, sólidos totais suspensos e sedimentos de fundo por meio de espectrometria de emissão ótica com plasma acoplado indutivamente (ICP- OES);

- c) Avaliação da sazonalidade (enchente, cheia e seca) dos parâmetros físico-químicos e elementos-traço;
- d) Aplicação aos conjuntos dos dados obtidos, técnicas de estatística multivariada para obtenção de informações sobre a similaridade entre períodos sazonais e identificação dos parâmetros responsáveis pela variabilidade da matriz dos dados;
- e) Correlação dos parâmetros físico-químicos e elementos-traço em seus compartimentos a partir da Correlação de *Spearman*;
- f) Verificação dos padrões no comportamento das variáveis através das Análises de Componentes Principais (ACP) e de Análise Hierárquica de Agrupamento (AHA).

Tendo em vista toda a complexidade da área de estudo, elaborou-se as seguintes hipóteses para verificar o comportamento de sete parâmetros físico-químicos e nove elementos analisados:

- (i) Os parâmetros físicos e químicos apresentam variação espacial e temporal na região no Baixo Rio Negro?
- (ii) A região do Arquipélago Fluvial de Anavilhanas apresenta características de ambiente de natural de água preta?
- (iii) Os elementos-traço apresentam um comportamento de deposição ou liberação ao longo do Arquipélago?
- (iv) O Rio Branco exerce influência sob o Arquipélago de Anavilhanas?

É importante ressaltar que, devido ausência de estudos que caracterizam a composição física e geoquímica do Arquipélago Fluvial de Anavilhanas, os resultados do presente estudo poderão ser empregados como uma "linha de base teórica", eventualmente adotada como ponto de partida para estudos posteriores, por meio de uma avaliação mais abrangente da variação dos parâmetros da qualidade da água e suas interações com os processos hidrológicos sazonais em ecossistemas aquáticos tropicais, especificamente nas unidades de conservação na Bacia do Rio Negro.

# CAPÍTULO I

## 1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 1.1 Hidrografia mundial

A água doce é um recurso natural bastante escasso e distribuído de forma desigual no planeta. Sua disponibilidade para o consumo humano provém da possibilidade de captação em lagos, rios e aquíferos de menor profundidade (GIATTI; CUTOLO, 2012). Nas Américas, a quantidade de água doce superficial é de aproximadamente 39,6% do total mundial. A América do Sul apresenta 61% da água doce superficial das Américas, sendo o Brasil detentor de 57% de água superficial da América do Sul, que corresponde à 34,9% das Américas e 12% do total mundial (18% considerando as contribuições oriundas de território estrangeiro). Desse modo, o Brasil é considerado o país mais rico em água potável do mundo, com aproximadamente 8% das reservas mundiais, e para águas doces superficiais do planeta, essa porcentagem chega a 18% (ANA, 2007).

As águas em território brasileiro percorrem diversas bacias, atendendo aos diferentes usos. De acordo com o Conselho Nacional de Recursos Hídricos (CNRH) na Resolução nº32 de 2003, a hidrografia do país é dividida em 12 regiões como forma de apoiar o planejamento em escala nacional (ANA, 2017). Todavia, essas 12 regiões hidrográficas apresentam uma distribuição desigual na disponibilidade de água e, conseqüentemente, nos estados. Aproximadamente 80% da água superficial do país encontra-se na Região Hidrográfica Amazônica que, por outro lado, possui baixa densidade demográfica e pouca demanda por uso de água (ANA, 2017; GIATTI; CUTOLO, 2012; TUCCI; HESPANHOL; NETTO, 2001).

#### 1.1.1 Bacia Hidrográfica Amazônica

Apresenta um dos ecossistemas mais complexos e ricos do mundo com uma superfície de aproximadamente 6,15 milhões de km<sup>2</sup> correspondente a 5% das terras emersas continentais do globo, compondo o maior complexo hídrico do mundo com uma vasta malha de rios perenes e corpos d'água (MOLINIER et al., 1996). A bacia apresenta uma descarga anual de água para o mar de 210.000 m<sup>3</sup> por segundo

(OSBORNE, 2000; RAMALHO et al., 2009) e com o aporte do fluxo da matéria em suspensão na ordem de 600 a 800 milhões de toneladas por ano com contribuição de aproximadamente 17% na vazão de água doce para os oceanos (FILIZOLA, 2003; FILIZOLA; GUYOT, 2009; GUYOT; FILIZOLA; LARAQUE, 2005).

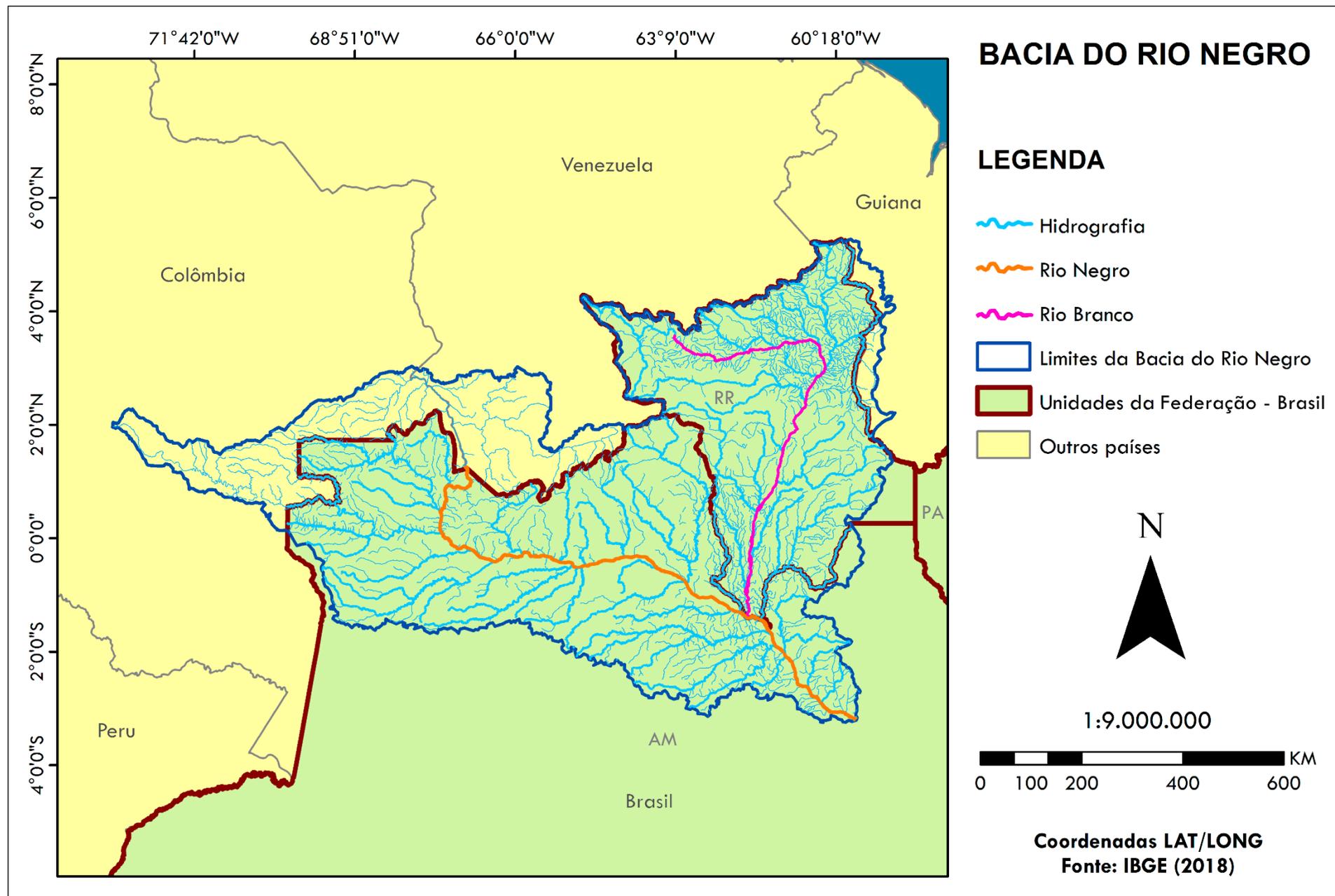
A bacia do rio Amazonas, estendendo-se desde 79° de longitude Oeste (rio Chamaya, Peru) até 48° de longitude Oeste (rio Pará, Brasil), e de 5° de latitude Norte (rio Cotingo, Brasil) a 20° de latitude Sul (Rio Parapeti, Bolívia). Esta bacia hidrográfica de dimensões continentais abrange territórios de vários países: Brasil (63% da área da bacia), Peru (17%), Bolívia (11%), Colômbia (5,8%), Equador (2,2%), Venezuela (0,7%) e Guayana (0,2%) (ALVES, 2013a; FILIZOLA et al., 2002).

Os rios da Bacia Amazônica são acompanhados ao longo de seus cursos por planícies de inundação, compostas por lagos e florestas inundáveis (JUNK, 1997), que afetam os processos de erosão, transporte, produção e sedimentação da matéria orgânica e dos sedimentos carregados pelos rios (AMORIM et al., 2009). Essa bacia aporta ao oceano um volume de água de aproximadamente  $6,6 \times 10^{12} m^3$  por ano, o que corresponde a cerca de 16% a 20% do total das águas doces continentais do planeta (FILIZOLA et al., 2011; MOLINIER et al., 1996).

A região localizada ao sul da bacia apresenta os níveis máximos de vazão nos meses de março a maio e as mínimas de agosto a outubro. Em contrapartida, na porção norte, as vazões máximas ocorrem entre junho e agosto e as mínimas de dezembro a março (VILLAR et al., 2009). Na malha fluvial da bacia Amazônica em território brasileiro, os cursos tributários assumem valiosa importância para a manutenção do rio principal. Destacam-se entre os principais afluentes, os rios Javari, Juruá, Jutai, Purus, Madeira, Tapajós e Xingu, que contribuem pela margem direita e, margem esquerda, os rios Içá, Japurá, Jari, Negro, Nhamundá, Trombetas, Uatumã. Para fins de gestão dos recursos hídricos e estudo, mais aprofundado, a região hidrográfica é dividida em dez sub-regiões hidrográficas (MMA, 2006).

### **1.1.2 Bacia do Rio Negro**

Estendendo-se pela Colômbia, Venezuela, Guayana e Brasil, a Bacia Hidrográfica do Rio Negro (Figura 1) abrange uma área de 696.810 km<sup>2</sup>, (FILIZOLA et al., 2011; MMA, 2006).



**Figura 1.** Bacia Hidrográfica do Rio Negro. Fonte: O autor (2019)

A Bacia do Rio Negro correspondente a 11,3% da Bacia Amazônica, coberta em quase sua totalidade por uma floresta tropical e contribui com 14% em termos de vazão de água (FILIZOLA et al., 2011; MMA, 2006).

O Rio Negro é o segundo maior afluente do rio Amazonas, o maior contribuinte da margem norte do rio Amazonas e o principal tributário da bacia do Rio Negro, com uma bacia de drenagem de 65.900 km<sup>2</sup>, descarga média anual de 29.000 m<sup>3</sup> por segundo e descarga específica de 0,041 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> km<sup>2</sup>, transporta, em média, 8 milhões de toneladas anuais de sedimentos suspensos, sendo 50% de sua carga constituída de matéria orgânica (ALVES, 2013a; FILIZOLA, 1999).

As águas escuras dos rios que compõem a Bacia do Rio Negro são ácidas e pobres em nutrientes (SANTOS et al., 1984). Apesar dessa pobreza de nutrientes, os ecossistemas associados aos rios de água preta apresentam grande diversidade biológica representada por um grande número de espécies concentradas num mesmo ambiente e também por uma grande variedade de ambientes. Possui aproximadamente 700 rios e 8.000 igarapés (ISA, 2011). As milhares de ilhas que preenchem o canal principal do Rio Negro constituem o primeiro e segundo maiores arquipélagos fluviais do mundo, Mariuá e Anavilhanas, respectivamente (ZEIDEMANN, 2001).

O regime hidrológico do Rio Negro é caracterizado localmente pela ocorrência de dois picos de descarga durante o ano. O primeiro pico ocorre nos primeiros noventa dias do ano, sendo mais fraco e de baixa amplitude. O segundo e maior pico corresponde à inundação anual, que ocorre perto do meio do ano civil, entre maio e julho (FILIZOLA et al., 2009). O Rio Negro é classificado como rio de água preta devido ao grande conteúdo de substâncias húmicas presente em suas águas (JUNK, 1997). A baixa concentração de sedimentos em suspensão de inferior a 10 mg L<sup>-1</sup> e confere ao rio transparência de 1,3 a 1,5 metros (SIOLI, 1984).

As primeiras informações geoquímicas que se conhecem sobre a bacia do Rio Negro foram reportadas nos anos de 1929 e 1956, por Paiva e Sioli, respectivamente. Os estudos abordavam a respeito da geologia, geografia e o clima, incluindo resultados analíticos dos rios Içana e Caiani-Uaupes. Esses estudos informaram sobre a diferença de coloração dos igarapés do alto Rio Negro (SANTOS et al., 1984).

## 1.2 Classificação das águas superficiais na Bacia Amazônia

As águas amazônicas foram originalmente classificadas de acordo com sua coloração pelo renomado naturalista Alfred Russel Wallace em: brancas, claras e negras, por meio de suas publicações, *Journey to Explore the Natural History of the Amazon River*, de 1950 e *On the Rio Negro*, de 1953 (MMA, 2006). Atualmente, essa classificação ainda é utilizada quando são considerados apenas os grandes rios da Região Hidrográfica, pois faz sentido mesmo do ponto de vista físico-químico pelo fato de, regionalmente, as características serem bem distintas quando associadas às cores dos grandes rios (MMA, 2006).

Estudos sobre a química da água em rios e igarapés da Amazônia foram realizados por vários pesquisadores, sendo Harald Sioli um dos primeiros pesquisadores em 1950. A classificação das águas amazônicas em três tipos: água branca, clara e preta (Tabela 1), relacionando-as com solos e as formações geológicas das respectivas áreas de captação (JUNK; FURCH, 1980).

**Tabela 1.** Tipologia das águas amazônicas e suas principais características de diferenciação tal qual como são encontradas em seu estado natural

TIPO DE ÁGUA	RIOS TÍPICOS	ORIGEM DAS ÁGUAS	CONDUTIVIDADE ( $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ )	pH	CARGA DE MES* ( $\text{mg L}^{-1}$ )
<b>Branca</b>	Solimões, Madeira, Juruá e Purus	Andina e sub-andina	> 60	6,5 a 7	> 100
<b>Clara</b>	Trombetas, Tapajós e Xingu	Escudos	6 a 5	5 a 6	< 100
<b>Preta</b>	Negro, Uatumã e Urubu	Escudos, em solos arenosos	8	4 a 5,5	< 10

Fonte: Adaptado de (SIOLI, 1950, 1967, 1975a); (FILIZOLA, 1999); (MEADE et al., 1979) apud (MMA, 2006)

\* MES – Material Em Suspensão.

As águas brancas são típicas dos rios Solimões, Amazonas, Madeira, Purus entre outros, carregam acentuada quantidade de sólidos em suspensão, elevada turbidez e sais dissolvidos provenientes da forte declividade da Bacia na porção Andina e sub-Andina e da erosão dos sedimentos encontrados ao longo das bacias de drenagens (QUEIROZ et al., 2009; SIOLI, 1967). O pH é próximo à 7, são relativamente ricas em  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{HCO}_3^-$  com classificação de “águas carbonatadas” (SIOLI, 1967).

As claras, típicas dos rios Tapajós Trombetas e Xingu, são oriundas da Amazônia Central. Possuem suas áreas de captação nos relevos menos acidentado, ocasionando menor quantidade material em suspensão e aspecto límpido. Possuem transparência de 60 cm a 4 m (SIOLI, 1967). Apresentam composição química variante em função do substrato geológico, com pouca produção de matéria orgânica e pH entre 4,0 e 6,6 (SANTOS; RIBEIRO, 1988).

As águas pretas, cujo principal representante é o Rio Negro, provém da drenagem dos escudos das Guianas e Brasileiro. Sua cor escura é resultado de substâncias fúlvicas e húmicas dissolvidas, dando-lhe um caráter ácido, pH entre 3,8 e 4,9 (SIOLI, 1967) e possui baixa concentração de sólidos suspensos (SANTOS; RIBEIRO, 1988). Nesses tipos de águas são registradas concentrações muito baixas de sólidos dissolvido ( $6 \pm 1 \text{ mg L}^{-1}$ ), quando comparadas aos outros tributários da Bacia Amazônica, como os rios Branco ( $35 \pm 7 \text{ mg L}^{-1}$ ), Tapajós ( $22 \pm 4 \text{ mg L}^{-1}$ ) e Xingu ( $24 \pm 2 \text{ mg L}^{-1}$ ), Madeira ( $70 \pm 12 \text{ mg L}^{-1}$ ) e Purus ( $51 \pm 18 \text{ mg L}^{-1}$ ) (MOQUET et al., 2016).

### **1.3 Monitoramento de parâmetros físico-químicos em ambientes amazônicos**

Estudos que visam compreender padrões de flutuação de parâmetros físicos e químicos em ecossistemas de ambientes lóticos sob diferentes focos (nictimeral, longitudinal, espacial e temporal) são muito importantes. Contudo, aspectos relacionados a padrões de variação espaço-temporal de parâmetros físicos e químicos e elementos-traço em ambientes aquáticos naturais, tais como rios e riachos, são raramente estudados nesse sentido (KRUPKEK; BRANCO; PERES, 2010). Esses estudos merecem atenção e necessitam de investigações que visem melhorar a compreensão de sua estrutura e dinâmica, antes que a ação antrópica possa interferir em seu equilíbrio (KRUPKEK; BRANCO; PERES, 2008). Além disso, são importantes auxiliadores na gestão ambiental, principalmente se desenvolvidos em diferentes regiões, para se conhecer tais ambientes e possibilitar comparações de padrões na flutuação sazonal de variáveis específicas em diferentes gradientes regionais (KRUPKEK; BRANCO; PERES, 2010).

Em ambiente amazônico, embora existam diversos estudos realizados em ambientes lóticos para avaliação das variantes físicas e químicas, a vasta heterogeneidade dos ambientes aquáticos amazônicos faz com que a representatividade dos es-

tudos desenvolvidos nessa região não seja suficiente para dar devido suporte e referencial científico, mesmo com a diversidade de estudos realizados (QUEIROZ et al., 2009). A ausência de investigações é ainda mais acentuada quando se volta a estudos em áreas com alguma proteção, como as unidades de conservação, visto que são, comumente, áreas de grandes dimensões e difícil acesso. Na Bacia Amazônica, esses fatores são somados ao regime hidrológico da região, que por muitas vezes acaba dificultando o monitoramento da região.

As séries hidrológicas presentes em uma bacia hidrográfica podem apresentar uma tendência, ou uma periodicidade ao longo do tempo, como resultado de variações naturais do clima ou alterações induzidas pela ação do homem (NAGHETTINI; PINTO, 2007). Na região Amazônica, devido a sazonalidade local, os grandes rios apresentam variação no nível de suas águas, com pulsos de inundação que constituem o sistema amazônico e duram vários meses (SIOLI, 1984). O Rio Negro, por exemplo, tem amplitude de cota média anual de 10 metros, e como consequência pode ocorrer diluição de materiais transportados, mesmo com o efeito de barramento hidráulico pela aproximação com o encontro das águas junto ao rio Solimões (LARAQUE; GUYOT; FILIZOLA, 2009).

As modificações dos parâmetros da qualidade da água podem se originar de processos predominantemente antropogênicos ou naturais. As modificações de origem antropogênicas são induzidas rapidamente ao ambiente, enquanto as de origem naturais comumente são lentas e graduais, decorrentes do processo de lixiviação terrestre e do escoamento hídrico (MAROTTA; SANTOS; ENRICH-PRAST, 2008). Essas alterações limnológicas constituem um importante recurso para investigação desses ambientes, tanto na compreensão dos principais mecanismos de funcionamento dos ecossistemas aquáticos, quanto no monitoramento e recuperação dos corpos de água (ALVES, 2013b).

O monitoramento desses ambientes está fundamentado na Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) sob nº 357/2005, a qual dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento dos corpos de água superficiais, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes (BRASIL, 2005). Porém, existem dificuldades para o enquadramento dos rios da Bacia Amazônica segundo essas normas, devido à grande versatilidade do bioma do amazônico e suas características específicas, que requisita da utilização de metodologias

de estimativas e curvas de permanência de qualidade dos corpos hídricos (SILVA; MIRANDA; SANTANA, 2016).

Entre os parâmetros utilizados na avaliação da qualidade da água, os que são diretamente influenciados pelo uso do solo na bacia de drenagem são as concentrações de fósforo, nitrogênio, oxigênio dissolvido, clorofila  $\alpha$  e carbono orgânico dissolvido, dureza, cor, temperatura, alcalinidade, acidez, matéria orgânica, pH, turbidez, condutividade elétrica, potencial redox, sólidos totais, algas, micronutrientes inorgânicos e orgânicos (MAROTTA; SANTOS; ENRICH-PRAST, 2008; SPERLING, 1996).

#### **1.4 Indicadores físicos e químicos da qualidade da água**

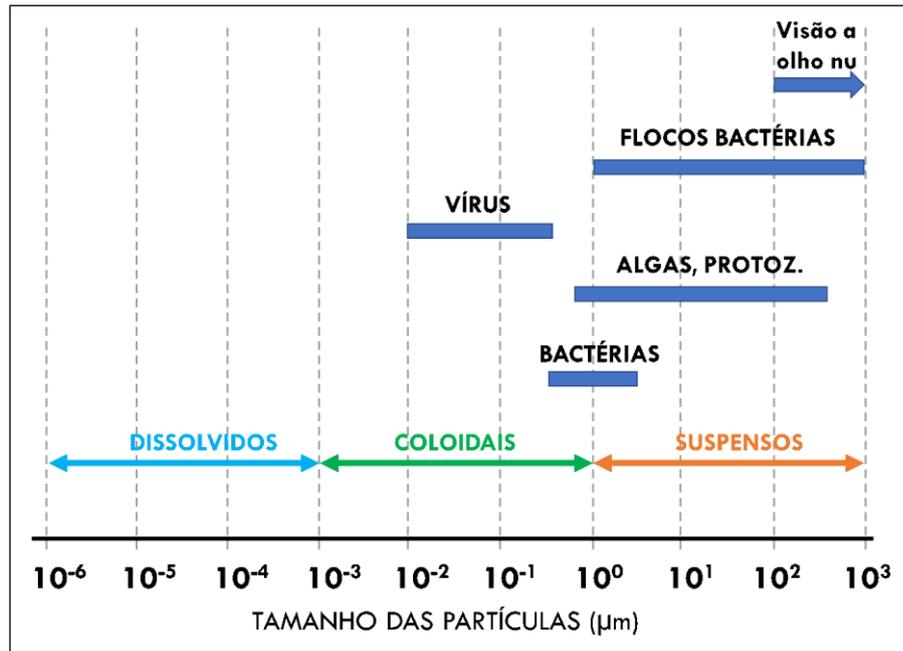
- **Temperatura**

A temperatura expressa medição da intensidade de calor, sendo seu gradiente o fenômeno responsável pela transferência de calor em um meio. A alteração da temperatura da água pode ser causada por fontes naturais (principalmente energia solar) ou antropogênicas (despejos industriais e águas de resfriamento de máquinas) (BRASIL, 2014; SPERLING, 1996).

Essas variações fazem parte do regime climático normal e de corpos d'água naturais. Apresentam variações sazonais e diurnas, bem como estratificação vertical, latitude, altitude, estação do ano, período do dia, taxa de fluxo e profundidade (PINTO; OLIVEIRA; PEREIRA, 2010). A temperatura desempenha um papel principal de controle no meio aquático, condicionando as influências de uma série de parâmetros físico-químicos, tais como oxigênio dissolvido e condutividade elétrica (SPERLING, 1996; ZUMACH, 2003).

- **Sólidos Totais Suspensos**

Toda substância que permaneça com as características acima, nas águas naturais e residuárias mesmo após várias operações como secagem e calcinação podem ser denominadas como sólidos (Figura 2) (SABESP, 1999).



**Figura 2.** Classificação e distribuição dos sólidos em função do tamanho  
 Fonte: Adaptado de Sperling (1996)

Todos os contaminantes da água, com exceção dos gases dissolvidos, contribuem para a carga de sólidos (SPERLING, 1996). A ocorrência desse parâmetro acontece tanto por via natural (processos erosivos, organismos e detritos orgânicos), quanto por ação antrópica (lançamentos de efluentes) (BRASIL, 2014). Os sólidos totais presentes na água podem ser classificados pelas características físicas em: suspensão, coloidais e dissolvidos. De maneira geral, são considerados como sólidos dissolvidos (STD) aqueles com diâmetro inferior a  $10^{-3}$   $\mu\text{m}$ , como sólidos coloidais aqueles com diâmetro entre  $10^{-3}$   $\mu\text{m}$  e  $10^0$   $\mu\text{m}$ , e como sólidos em suspensão (STS) aqueles com diâmetro superior a  $10^0$   $\mu\text{m}$  (SPERLING, 1996).

- **Condutividade Elétrica**

A condutividade elétrica (CE) é uma medida da habilidade de uma solução aquosa de conduzir uma corrente elétrica devido à presença de íons. Essa propriedade varia com a concentração total de substâncias ionizadas dissolvidas na água, com a temperatura, com a mobilidade dos íons, com a valência dos íons e com as concentrações real e relativa de cada íon (CPRM, 2007). Em média, as águas naturais apresentam teores de CE na faixa de 10 a 100  $\mu\text{S cm}^{-1}$  e em ambientes poluídos os valores podem chegar a 1000  $\mu\text{S cm}^{-1}$  (BRASIL, 2014; CETESB, 2017). A condutividade também fornece uma boa indicação das modificações na composição de uma

água, especialmente na sua concentração mineral, mas não fornece nenhuma indicação das quantidades relativas dos vários componentes (CETESB, 2017).

- **Potencial Hidrogeniônico**

O potencial hidrogeniônico (pH) representa a intensidade das condições ácidas ou alcalinas do meio líquido, por meio da medição da concentração de íons hidrônio ( $H_3O^+$ ). As alterações de pH podem ter origem natural (dissolução de rochas, fotossíntese) ou antropogênica (despejos domésticos e industriais) (BRASIL, 2014). O pH exerce influência direta e indireta sobre os ecossistemas aquáticos naturais. Diretamente, em função dos efeitos sobre a fisiologia das diversas espécies, indiretamente, por contribuir para a precipitação de elementos químicos tóxicos, como metais pesados, em condições específicas de pH, ou até mesmo sobre a solubilidade de nutrientes (ANTAS; MORAIS, 2011; CETESB, 2017).

- **Oxigênio Dissolvido**

O oxigênio dissolvido (OD) é um dos parâmetros mais significativos para expressar a qualidade de um ambiente aquático, pois é de essencial importância para os organismos aeróbios. Tem origem natural na dissolução do oxigênio atmosférico e na produção pelos organismos fotossintéticos. (BRASIL, 2014; SPERLING, 1996). A taxa de reintrodução de oxigênio dissolvido em águas naturais através da superfície depende das características hidráulicas e é proporcional à velocidade do corpo hídrico (CETESB, 2017). Durante a estabilização da matéria orgânica, as bactérias fazem uso do oxigênio nos seus processos respiratórios, podendo vir a causar uma redução da sua concentração no meio e dependendo da magnitude deste fenômeno, podem vir a morrer diversos seres aquáticos (SPERLING, 1996). Uma adequada provisão de oxigênio dissolvido é essencial para a manutenção de processos de autodepuração em sistemas aquáticos naturais e em estações de tratamento de esgotos (CETESB, 2017).

- **Carbono Orgânico Dissolvido**

O carbono orgânico presente nas águas brutas e residuárias, consiste de uma variedade de compostos orgânicos em diversos estados de oxidação (CETESB,

2017). Existem dois tipos de carbono orgânico no ecossistema aquático: carbono orgânico particulado (COP) e carbono orgânico dissolvido (COD).

O carbono orgânico dissolvido (COD) origina-se principalmente da decomposição de plantas e animais e a partir de produtos de excreção destes organismos. O COD é formado por um grupo de compostos que são tanto biológicos como quimicamente diferenciados (ESTEVES, 1998). O carbono orgânico dissolvido em ambientes aquáticos representa uma das maiores reservas de carbono orgânico ativo na biosfera. Representa um componente dinâmico na interação entre a geosfera, a hidrosfera e a biosfera e, como tal, tem o potencial de influenciar o ciclo global de carbono e a mudança climática (AMON; BENNER, 1996).

- **Potencial Redox**

Também conhecido como potencial de oxirredução ( $E_H$  ou ORP) está relacionado a alterações no estado de oxidação de muitos íons ou nutrientes. O potencial redox representa as alterações no estado de oxidação de muitos íons ou nutrientes estando relacionado à solubilidade de metais e à disponibilidade de nutrientes para as comunidades aquáticas (TUNDISI; TUNDISI, 2008). Medidas  $E_H$  ganharam importância no monitoramento ambiental nas últimas décadas e compõe a lista de parâmetros exigidos para um melhor diagnóstico destes sistemas (JARDIM, 2014).

## **1.5 Elementos-traço**

Elementos-traço ou metais-traço referem-se àqueles elementos que ocorrem em níveis de traço abaixo de  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Essa denominação pode abranger elementos de caráter tóxico, como Pb, Cd, Hg, As, Ti e U e elementos que são biologicamente essenciais como Co, Cu, Mn, Se e Zn (ALLOWAY, 1995). Comumente, são utilizados para definir elementos químicos que em baixas concentrações no ambiente podem vir a constituir uma fonte potencial para a poluição ambiental (MARTINS et al., 2011).

Os elementos metálicos encontrados na natureza são provenientes do ciclo geoquímico, porém a ação antrópica tem alterado cada vez mais as concentrações desses elementos no meio ambiente (MALDONADO; WENDLING, 2009). Em termos de poluição ambiental, os elementos podem ser classificados de acordo com três critérios: não-crítico; tóxico e muito tóxico (Quadro 1).

**Quadro 1.** Classificação de alguns elementos de acordo com a toxicidade na fauna e flora

<b>TOXIDADE</b>	<b>ELEMENTOS</b>
<b>Não crítico</b>	Na, K, Mg, Ca, H, O, N, C, P, Fe, S, Cl, Br, F, Li, Rb, Sr, Al e Si
<b>Tóxico</b>	Ti, Hf, Zr, W, Nb, Ta, Re, Ga, La, Os, Rh, Ir, Ru, Ba
<b>Muito tóxico</b>	Be, Co, Ni, Zn, Sn, As, Se, Te, Pd, Ag, Cd, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Cr, Sb e Bi

Fonte: Adaptado de (CHAVES, 2008)

A contaminação desses elementos atualmente um dos maiores problemas ambientais, principalmente em áreas onde há influência das atividades humanas (MALDONADO; WENDLING, 2009). Os metais de ocorrência natural nos ecossistemas aquáticos são provenientes da solubilização das rochas e sua lixiviação no solo. Suas concentrações em ambientes aquáticos naturais são de baixas concentrações (SPERLING, 1996).

### 1.5.1 Elementos-traço em compartimentos aquáticos

A concentração de elementos-traço em sistemas aquáticos superficiais é consequência da geoquímica das rochas de origem e solos da bacia hidrográfica (metais liberados pelo intemperismo); poluição antropogênica (derivada de resíduos ou da deposição atmosférica); e reações químicas (adsorção em partículas e outras superfícies e deposição nos sedimentos) (ESTEVES, 1998; GUILHERME et al., 2005). A diferença entre ambas as fontes residem na magnitude do impacto, na frequência (ocasional, contínua ou intermitente) e na duração (horas, meses e anos) em que ocorre a distribuição e contaminação pelos metais, ocasionando impactos consideráveis na estrutura e funcionamento dos ecossistemas (DORNFELD, 2002).

Uma vez inseridos no sistema aquático, os metais se distribuem no material em suspensão (biótico e abiótico), água superficial, água intersticial e sedimento de fundo (DORNFELD, 2002). Os compartimentos interagem entre si por processos de adsorção-dessorção, solubilização, precipitação, sedimentação e difusão e todos influenciam a assimilação de metais pela biota (GUILHERME et al., 2005). Os elementos-traço podem estar sob a forma iônica, complexada (principalmente a moléculas orgânicas) e particulada (principalmente como componente de detritos, biomassa e minerais) (Quadro 2) (ESTEVES, 1998; SOUSA, 2008).

**Quadro 2.** Algumas espécies químicas encontradas no ambiente aquático

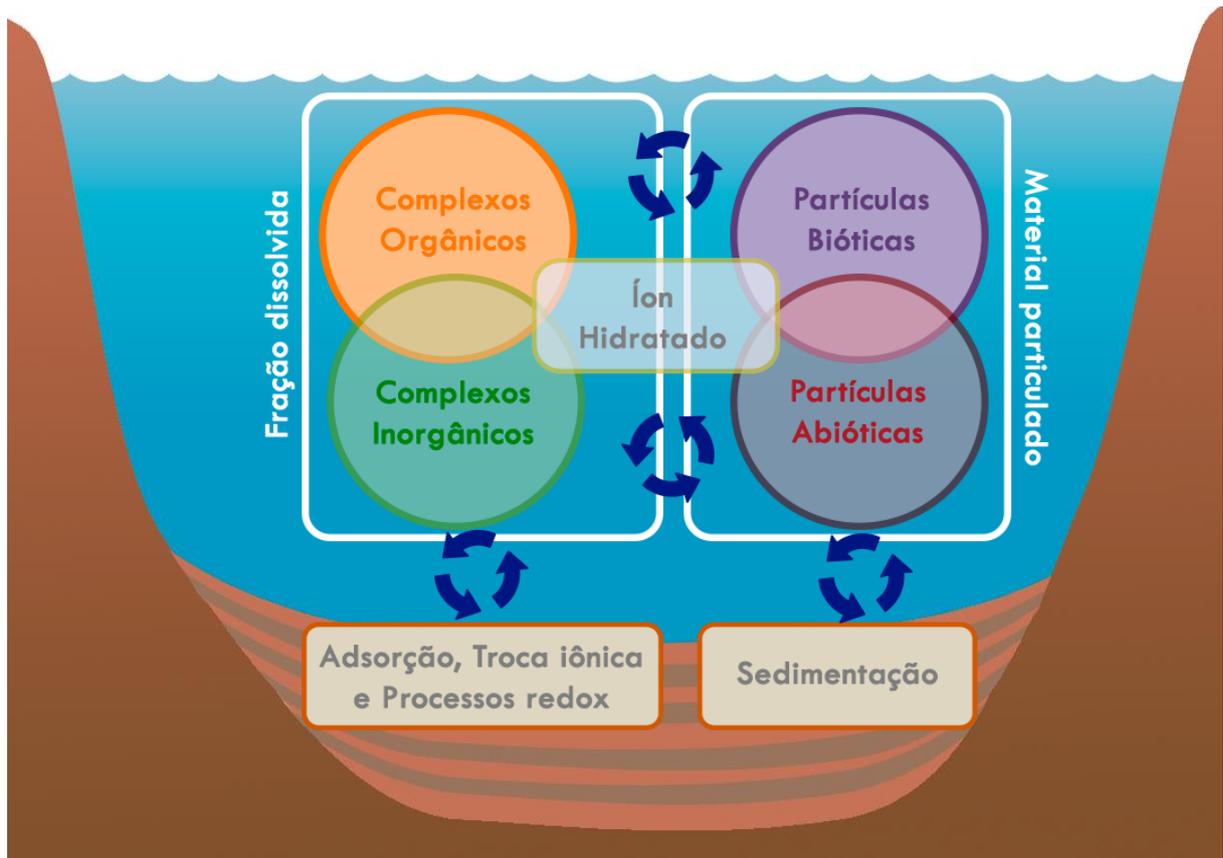
ELEMENTO	ESPÉCIE QUÍMICA
Na, K	$\text{Na}^+, \text{K}^+$
Ca, Mg	$\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$
Al	$\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}, [\text{Al}(\text{OH})_4]^-$
Pb	$\text{Pb}^{2+}, \text{PbCO}_3, \text{Pb}(\text{CO}_3)_2^{2-}, \text{Pb}(\text{OH})^+, \text{Pb}(\text{OH})_2$
As	$\text{HAsO}_4^{2-}, \text{H}_2\text{AsO}_4^-$
Cd	$\text{Cd}^{2+}, \text{Cd}(\text{OH})^+$
Cr	$\text{Cr}^{3+}, \text{Cr}(\text{OH})_3, \text{CrO}_4^{2-}, \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$
Co	$\text{Co}^{2+}, \text{Co}^{3+}$
Cu	$\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}(\text{OH})^+, \text{Cu}(\text{OH})_3^-, \text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$
Zn	$\text{Zn}^{2+}$
Fe	$\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Fe}(\text{OH})_2^+, \text{Fe}(\text{OH})_2^+$
Mn	$\text{Mn}^{2+}, \text{Mn}^{3+}, \text{Mn}^{4+}, \text{Mn}(\text{HCO}_3)_2$

Fonte: Adaptado de (SOUSA, 2008)

Os metais-traço são geralmente elementos reativos e persistentes, que entrando nas águas dos rios e/ou estuários podem reagir com o material suspenso, com a matéria orgânica dissolvida e com ânions sendo, finalmente, depositados para o sedimento de fundo (NIENCHESKI; WINDOM; SMITH, 1994). A ciclagem de elementos-traço em ecossistemas aquáticos pode ser compreendida usando-se um modelo conceitual constituído de três frações principais (GUILHERME et al., 2005):

- *Fração dissolvida*: contém íons livres, complexados e ligados coloidalmente com complexos orgânicos e inorgânicos;
- *Fração particulada*: abiótico (consistindo tanto de partículas orgânicas quanto de inorgânicas) e biótico (consistindo de fitoplâncton e bactérias);
- *Sedimentos do fundo*: é o maior compartimento da maioria dos sistemas aquáticos.

Essas interações entre a fração dissolvida, material particulado e sedimento estão representadas na Figura 3.



**Figura 3.** Esquema representativo da distribuição de metais em águas naturais.

Fonte: Adaptação de (TONIETTO, 2006)

Em ambientes naturais, com pouca ou sem nenhuma ocupação humana, os dados obtidos por pesquisas nesses espaços são considerados como diagnósticos ambientais, pois a presença de elementos-traço nos cursos d'água envolve uma perspectiva a nível basal destes elementos, que corresponde à sua abundância normal nos sistemas naturais (RODRIGUES, 2007). A literatura científica tem comprovado que as águas superficiais da Região Amazônica apresentam relações entre a química da água e a geologia/mineralogia, bem como a pedologia associada às águas nas cabeceiras, com diferença composição química das águas ente si (MENEZES, 1999). Essa diferença no quimismo relacionada à qualidade das regiões de cabeceira faz com que os rios se tornem corpos hídricos quimicamente heterogêneos, pois refletem o ambiente geológico por onde percolam (GIBBS, 1972; HORBE; OLIVEIRA, 2008; SIOLI, 1967).

Rios de águas negras, como o Rio Negro, possuem baixa concentração de íons (LEENHEER; SANTOS, 1980; SIOLI, 1967), porém o alto escoamento recebido pelo

alto rio Negro compensa parcialmente a baixa concentração, tornando os fluxos específicos de sólidos totais dissolvidos relativamente altos. De fato, o fluxo específico de STD fornecido por esta área é similar ao fluxo específico de STD medido nos rios Tapajós e Xingu, porém é baixa se comparada com o do rio Branco (MOQUET et al., 2016).

## CAPÍTULO II

### 2. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

A área de estudo dessa pesquisa compreende a duas regiões: o Arquipélago Fluvial de Anavilhanas (AM) e a Região de Foz do Rio Branco (RR). A região do Rio Branco – uma vez que deságua a margem esquerda do Rio Negro e se encontra a montante de Anavilhanas –, pode influenciar nas características naturais das águas pretas do PARNA, pois é um rio de águas claras com características distintas a rios de águas pretas (SANTOS et al., 1985).

#### 2.1 Arquipélago de Anavilhanas

A área objeto deste estudo situa-se no Arquipélago de Anavilhanas, localizado nos municípios de Manaus (30%) e Novo Airão (70%), no Estado do Amazonas, entre as coordenadas geográficas: 2°03'00"S e 3°02'00"S de latitude sul e 60°21'00"W e 61°12'00"W de longitude oeste (ALVES, 2013a; ICMBIO, 2018). O arquipélago é considerado o segundo maior agrupamento de ilhas fluviais do mundo<sup>1</sup>, apresentando ilhas alongadas, de formato relativamente triangular, com uma região “litoral” de deposição de material e uma região de barranco (LEENHEER; SANTOS, 1980).

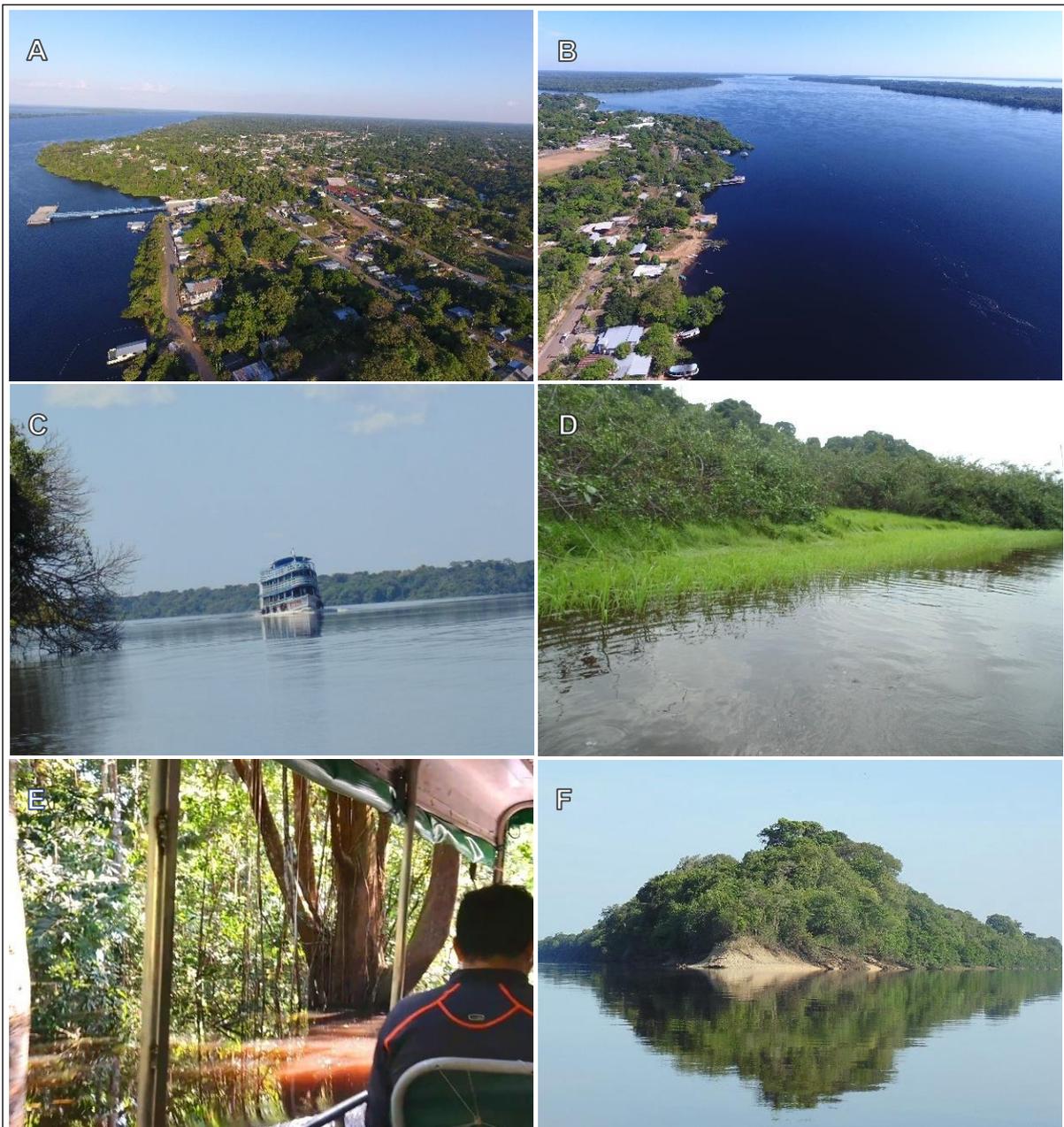
A região apresenta ilhas delimitadas por rios de águas pretas, com pobre valor nutricional, baixo pH e com florestas inundáveis, denominadas igapós e compõe a vegetação circundante dos lagos. A área de estudo exibe forte influência dos períodos de cheia e seca resultantes do ciclo hidrológico da bacia amazônica. A variação do nível das águas é de 8 a 12 metros de amplitude entre os períodos de cheia e seca (LEENHEER; SANTOS, 1980) e apresenta uma vazão média anual de 32.230 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> (FILIZOLA; GUYOT, 2007). A área é habitada por grupos sociais agroextrativistas que vivem em comunidades ou distribuídas no entorno dos rios e lagos. Existem cerca de 54 comunidades na área de entorno do Arquipélago de Anavilhanas (YAMAMOTO, 2011). A cidade de Novo Airão possui uma população estimada (2018) de 18.974 habitantes e apresenta uma densidade demográfica (2018) de 0,50 hab.km<sup>-2</sup> (Figura 4)

---

<sup>1</sup> O Arquipélago de Mariuá é considerado o maior arquipélago fluvial do mundo. As ilhas ficam situadas no Rio Negro, no estado do Amazonas, e possui mais de 1600 ilhas, 140 km de extensão e 20 km de largura.

(IBGE, 2019).

Atualmente, o arquipélago se enquadra nas UCs, no grupo de Proteção Integral a categoria de Parque Nacional (PARNA). O Parque Nacional de Anavilhanas (PNA) abrange uma área total de 3.500 km<sup>2</sup>: na parte fluvial com 130 km de extensão e em média 20 km de largura de parte fluvial, representa 60% da unidade, enquanto a porção de terra firme representa 40% (ICMBIO, 2018).



**Figura 4.** Registros da área de estudo em Anavilhanas, 2017. **(A)** Área urbana de Novo Airão (Fonte: Rogério Marinho); **(B)** Arquipélago de Anavilhanas em frente à cidade de Novo Airão (Fonte: Rogério Marinho); **(C)** Tráfego fluvial (Imagens do autor); **(D)** Vegetação lacustre (o autor); **(E)** Traversia pelos furos na mata de igapó (o autor); **(F)** Ilha fluvial (o autor).

O arquipélago exibe clima tropical chuvoso com temperaturas elevadas, precipitação pluvial abundante e bem distribuída ao longo do ano. O mês mais seco é em agosto, a área ainda apresenta elevada pluviosidade, com média mensal de 84 mm. O de maior precipitação é março, com uma média mensal de 329 mm. A pluviosidade média anual total é de 2504 mm. A Bacia do Rio Negro tem o clima mais chuvoso da Bacia Amazônica, com valores anuais médios de chuva entre 2.000 e 2.200 mm, alcançando níveis maiores que 3500 mm na região do alto Rio Negro (ZEIDEMANN, 2001). A região apresenta três macroambientes que influenciam diretamente a distribuição da fauna local: ilhas, vegetação inundável ao redor dos rios e floresta de terra-firme (ICMBIO, 2018).

O Parque Nacional de Anavilhanas possui vários títulos que reconhecem sua importância dentro do cenário internacional, nacional e regional. O PARNA compõe a Reserva da Biosfera da Amazônia Central (2001), reconhecida pela UNESCO. Faz parte do Complexo de Conservação da Amazônia Central desde 2000, como Patrimônio Natural da Humanidade e reconhecida pela UNESCO. Pertence ao Mosaico de Áreas Protegidas do Baixo Rio Negro (MBRN), aprovado pelo Ministério do Meio Ambiente em 2010. Em 2017 foi categorizado como Sítio RAMSAR – título que promove a proteção e a sustentabilidade de habitats aquáticos (ICMBIO, 2018).

## **2.2 Foz do Rio Branco**

Com 1.300 km de comprimento, o Rio Branco é o maior de Roraima e o principal afluente do Rio Negro. Sua bacia compreende 80% do estado e tem grande importância para a conservação da biodiversidade, dos recursos hídricos e dos serviços ambientais na Amazônia (ISA, 2011). O Rio Branco é dividido em três seções: a primeira vai de sua foz no Rio Negro até a cidade de Caracaraí; a segunda de Caracaraí até a sede do Território em Boa Vista e a terceira, de Boa Vista até os seus formadores (SANTOS et al., 1985). A bacia do rio Branco contribui com cerca de um terço da vazão e da área de drenagem da bacia do rio Negro (ISA, 2011). O volume anual de chuvas na bacia varia entre 2400 mm na parte oeste da bacia e decresce em direção a leste apresentando chuvas perto de 1100 mm na fronteira entre Roraima e Guiana (SANDER et al., 2014). Quanto aos resultados das análises físico-químicas, a bacia do Rio Branco e formadores apresentam rios com relativas concentrações de sais

minerais dissolvidos e rios pobres em eletrólitos (Figura 5) (SANTOS et al., 1985).



**Figura 5.** Registros da área da Foz do Rio Branco. **(A)** Comunidade de Rondonópolis próxima da Foz do Rio Branco; **(B)** Embarcação atracada na Comunidade de Rondonópolis; **(C)** Rio Branco no período de águas baixas; **(D)** Amostras de sedimento de fundo. Fonte: O autor (2017).

### 2.3 Pontos de coleta

As coletas ocorreram nos meses de março (enchente), maio e julho (cheia), outubro e novembro (seca) no ano de 2017 – abrangendo o período de enchente, cheia e seca – com coleta de água superficial para análise dos parâmetros físico-químicos e elementos-traço em cinco estações amostrais no entorno do Arquipélago de Anavilhanas: Monte (MON), Início (INI), Esquerda (ESQ), Direita (DIR), Jusante (JUS). Especificamente nos meses de julho (cheia) e novembro (seca) foram coletados também as estações no entorno do Rio Branco, a montante do arquipélago: Montante Branco (MBR), Branco (BRA), Jusante Branco (JBR) (Figura 6, Figura 7, Tabela 2) para a avaliação da provável influência do Rio Branco perante as características

hidroquímicas sobre o PARNA. Para MBR, BRA e JBR foram coletadas amostras de água superficial para análise dos parâmetros físico-químicos e elementos-traço, além das amostras de sedimentos de fundo para análise de elementos-traço.

**Tabela 2.** Pontos de coleta georreferenciados na área de estudo

ESTAÇÃO	PONTO	SIGLA	COORDENADA	DESCRIÇÃO
<b>Montante Branco (MBR)</b>	01	MBR_D	-1.36034847545,-61.9063651471	Estação localizada no Rio Negro, a montante da foz do Rio Branco e jusante a Mariuá.
	02	MBR_C	-1.37006447856,-61.9144257563	
	03	MBR_E	-1.37801547849,-61.9203494789	
<b>Branco (BRA)</b>	04	BRA_D	-1.30059147912,-61.8598614780	Estação localizada próxima à foz do Rio Branco
	05	BRA_C	-1.29944824761,-61.8637991281	
	06	BRA_E	-1.30103347891,-61.8565474762	
<b>Jusante Branco (JBR)</b>	07	JBR_D	-1.39694574552,-61.7445688441	Estação localizada em frente a comunidade de Remanso, Roraima; a jusante a foz do Branco
	08	JBR_C	-1.39415547545,-61.7415551471	
	09	JBR_E	-1.39137344786,-61.7384067563	
<b>Monte PARNA (MON)</b>	10	MON_D	-1,98818179665,-61,2571240269	Estação montante do Arquipélago de Anavilhanas
	11	MON_C	-1,98596618417,-61,2548374672	
	12	MON_E	-1,98372082396,-61,2526995725	
<b>Início PARNA (INI)</b>	13	INI_D	-2,16953695137,-61,1024176007	Estação localizada no início do PARNA de Anavilhanas
	14	INI_C	-2,16715841458,-61,1002990618	
	15	INI_E	-2,16476120843,-61,0983309634	
<b>Esquerda PARNA (ESQ)</b>	16	ESQ_D	-2,54378177970,-60,8474013023	Estação localizada a margem esquerda do arquipélago, região central do PARNA
	17	ESQ_C	-2,54080388738,-60,8462552339	
	18	ESQ_E	-2,53786202548,-60,8452564642	
<b>Direita PARNA (DIR)</b>	19	DIR_D	-2,62293398723,-60,9344359831	Estação localizada a margem direita do arquipélago, em frente a cidade de Novo Airão
	20	DIR_C	-2,62049012300,-60,9323920780	
	21	DIR_E	-2,61803234107,-60,9304991559	
<b>Jusante PARNA (JUS)</b>	22	JUS_D	-3,07273074489,-60,2643573929	Estação localizada jusante do PARNA de Anavilhanas, próxima a metrópole de Manaus
	23	JUS_C	-3,06955195954,-60,2646434527	
	24	JUS_E	-3,06647112265,-60,2650456359	

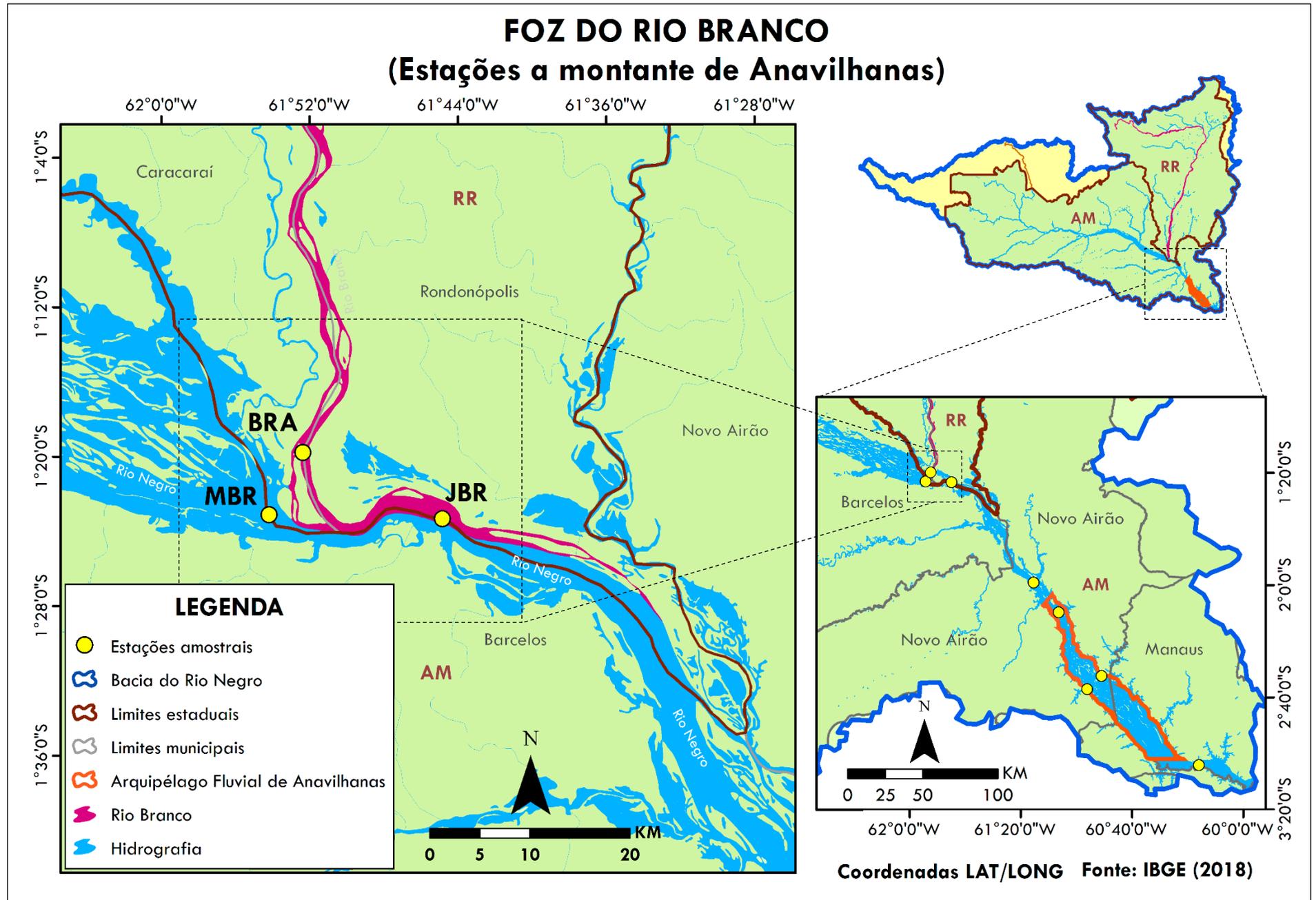
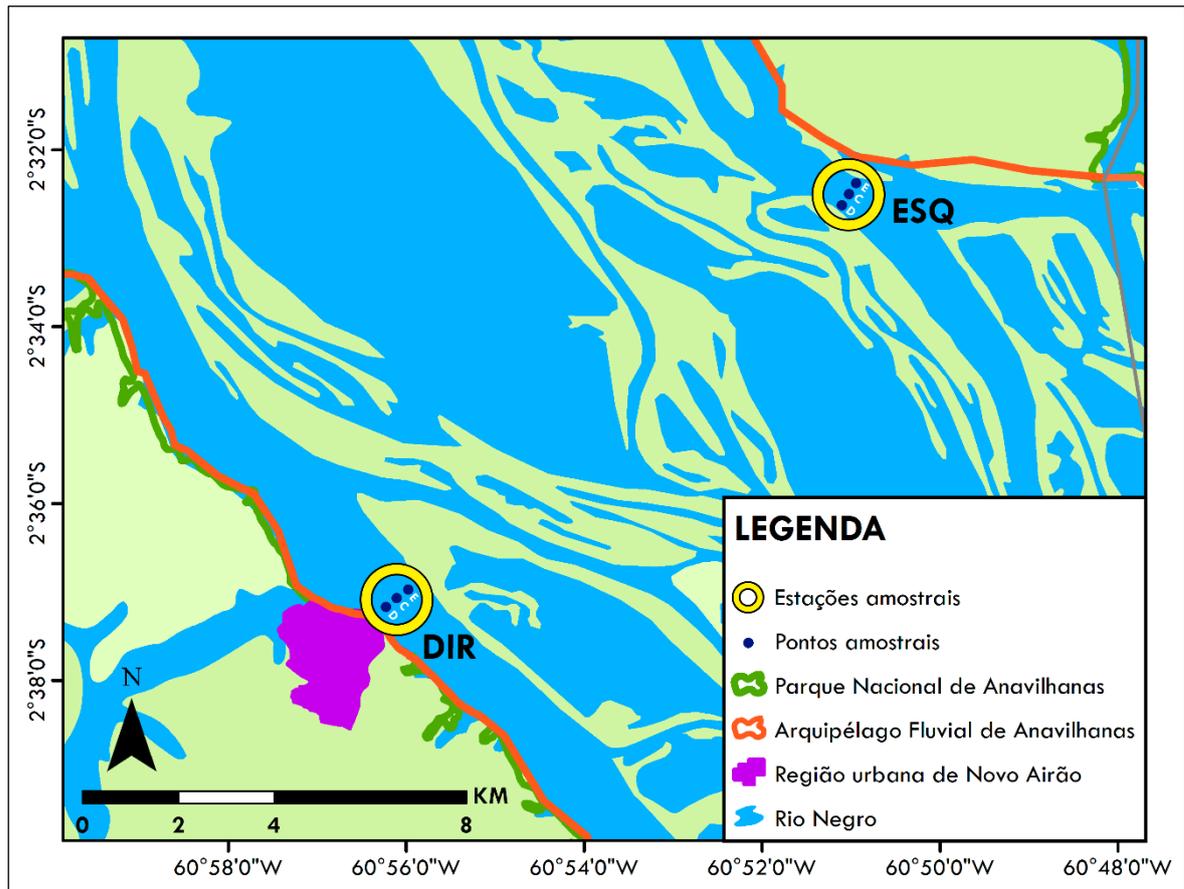


Figura 6. Estações amostrais próximo a Foz do Rio Branco. Fonte: O autor (2019)



Figura 7. Estações amostrais na área de estudo no Arquipélago Fluvial de Anavilhanas. Fonte: O autor (2019)

Em todas as campanhas, as estações de coleta corresponderam a três pontos amostrais com distância média de 250 m entre si (Figura 8). Essa distribuição entre os pontos foi adotada para avaliar com representatividade local as possíveis alterações entre as margens. Para todas as estações, a nomenclatura os pontos correspondem a: (D) Margem Direita, (C) Ponto Central e (E) Margem Esquerda.



**Figura 8.** Pontos amostrais distribuídos nas estações de coleta. Fonte: O autor (2019)

A logística para a realização do trabalho de campo teve apoio do Instituto Chico Mendes de Conservação da Biodiversidade (ICMBio) proporcionando os deslocamentos fluviais entre as estações amostrais nas cinco campanhas, as quais foram executados através de embarcações (tipo voadeira), com motor 90 HP. Os deslocamentos entre as estações e as coletas de amostras (água superficial e sedimento de fundo) e a determinação dos parâmetros físico-químicos tiveram, em média, duração de 01 dia para o conjunto de pontos de duas estações amostrais. O deslocamento rodoviário de Manaus até o município de Novo Airão teve apoio da Universidade Federal do Amazonas pela disponibilidade de carro (tipo caminhonete) para o carregamento de materiais e de pessoal.

## CAPÍTULO III

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

As metodologias adotadas seguiram as recomendações do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (SMEWW) – 22<sup>st</sup>, publicado pela APHA em 2012 –, para as amostras de água (APHA, 2012) e EPA (*Environmental Protection Agency*) 3050B para as amostras de sedimento de fundo (USEPA, 2007).

Para as amostras de água superficial, analisaram-se as seguintes variáveis físico-químicas: potencial hidrogeniônico (pH), condutividade elétrica (CE), potencial redox ( $E_H$ ), temperatura (Temp), oxigênio dissolvido (OD), sólidos totais suspensos (STS) e carbono orgânico dissolvido (COD). Foram analisados também os seguintes elementos-traço: cádmio (Cd), cromo (Cr), cobre (Cu), ferro (Fe), manganês (Mn), níquel (Ni), chumbo (Pb), vanádio (V) e zinco (Zn) por meio de espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP- OES) em água superficial, sólidos totais suspensos e sedimentos de fundo

#### 3.1 Amostragem de água superficial e análises preliminares

##### 3.1.1 Amostragem e análises *in loco* (CE, $E_H$ , pH e Temperatura)

Coletou-se amostras de água superficial para análises físicas e químicas diretamente da embarcação (Figura 9), sempre obedecendo o sentido contrário ao fluxo de água do rio, para que não houvesse nenhuma interferência da embarcação, principalmente por combustível. Dessa forma, coletou-se as amostras a aproximadamente 30 cm da lâmina d'água.

Para os parâmetros de pH, CE, ORP e temperatura utilizou-se uma garrafa de polietileno de 1L (Figura 9a), cuja as análises *in loco* foram realizadas por meio de equipamentos portáteis (Figura 9b). A determinação da condutividade elétrica (método potenciométrico, APHA 2510-B) e temperatura (digital) foi feita através de condutímetro (Marca YSI, Modelo 30) e para pH (método potenciométrico, APHA 4500-H<sup>+</sup>) e ORP (método potenciométrico, APHA 2580-B), por meio de pHmetro (Marca JENWAY, Modelo 350).

A coleta de água para determinação de STS e metais foram feitas com garrafas de polipropileno de 1L rosqueável (Figura 9c) – devidamente desmineralizadas em banho ácido ( $\text{HNO}_3$  a 10%) por 12 horas, para eliminação de quaisquer interferências na determinação de elementos-traço – e refrigeradas a aproximadamente  $5^\circ\text{C}$  para posterior processamento na base do ICMBio em Novo Airão.

Para a análise de componentes orgânicos, foram coletadas amostras em garrafas de vidro âmbar (Figura 9d) – adequadamente descontaminadas de quaisquer substâncias orgânicas por meio de banho alcalino (Extran<sup>®</sup> 5%) por 24 horas - e refrigeradas a aproximadamente  $5^\circ\text{C}$  para posterior processamento na base do ICMBio em Novo Airão.



**Figura 9.** Coleta de amostras. (A) Amostragem em garrafa de polietileno para medição *in loco* de CE, ORP, pH e Temperatura; (B) Sondas multiparamétricas portáteis; (C) Garrafa de polipropileno para análise de metais; (D) Garrafa de vidro âmbar para análise de orgânicos. Fonte: O autor (2017).

### 3.1.2 Análises e preparo das amostras em laboratório

O preparo prévio das amostras de água para determinação de OD, STS, COD e metais se deu inicialmente na base do ICMBio (Figura 10a).

- **Oxigênio Dissolvido (OD)**

As análises de OD (APHA 4500-O C) ocorreu com a fixação do oxigênio das amostras coletadas em frascos de Winkler (Figura 10b) em campo. Este método consiste em fixar o oxigênio dissolvido da amostra através da adição das soluções de sulfato manganoso ( $MnSO_4$ ) e a solução álcali-iodeto-azida, que contém hidróxido de sódio (NaOH), iodeto de sódio (NaI) e azida sódica ( $NaN_3$ ) (APHA, 2012).



**Figura 10.** Análise de oxigênio dissolvido por método de Winkler. Fonte: O autor (2017)

Na base do ICMBio, ocorreu a segunda fase da determinação de OD após a adição de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) 50%. O indicador desta reação é uma solução de amido (0,5% - 2,5%), com ponto de viragem da titulação do azul para incolor (APHA, 2012).

- **Sólidos Totais Suspensos (STS)**

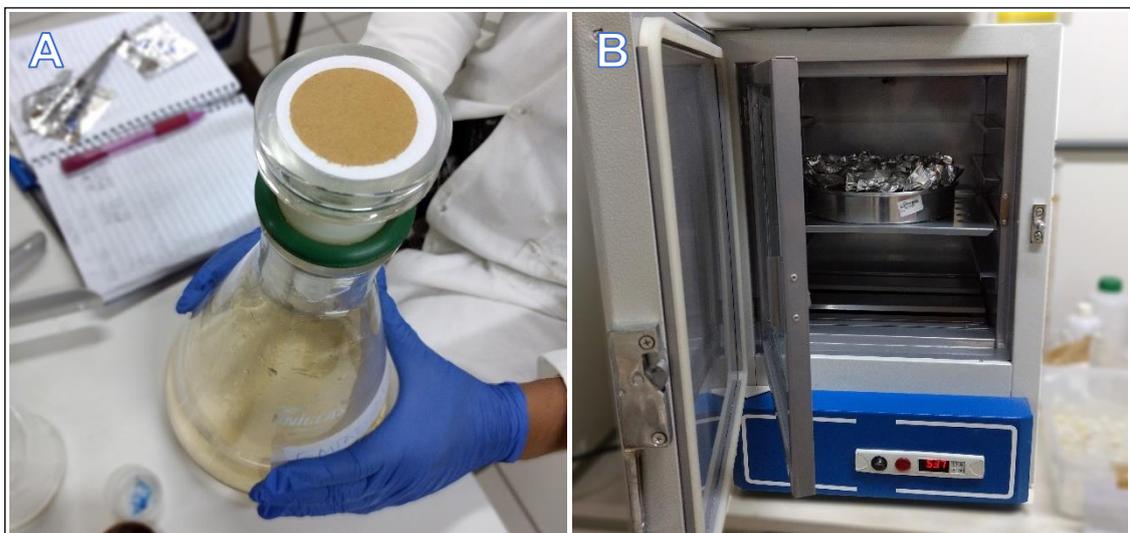
Para a análise de STS, as amostras foram armazenadas em frasco de polipropileno, refrigeradas com as demais amostras (Figura 11a) e transportadas até a base do ICMBio, onde foram realizadas as filtrações (Figura 11b).



**Figura 11.** Armazenamento e filtração para determinação de sólidos totais suspensos.

Fonte: O autor (2017)

A determinação de STS foi executada a partir de método gravimétrico (APHA 2540 B) através de membranas filtrantes – membrana HA em ésteres de celulose (nitrato 75-80% e acetato), porosidade  $0,45\mu\text{m}$ , 47mm de diâmetro, branca, lisa (Marca MERCK S/A HAWP04700). O volume utilizado variou para cada amostra, pois adotou-se a saturação do filtro como ponto final de filtração (Figura 12a). Após o processo, os filtros foram armazenados em envelopes e congelados a  $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$  em freezer na base do ICMBio. No Laboratório de Análises de Água e Qualidade Ambiental – LAQUA (Central Analítica - UFAM), os filtros foram secos  $50^{\circ}\text{C}$  (Figura 12b) até atingirem massa constante para análise gravimétrica, conforme a equação 1 (APHA, 2012).



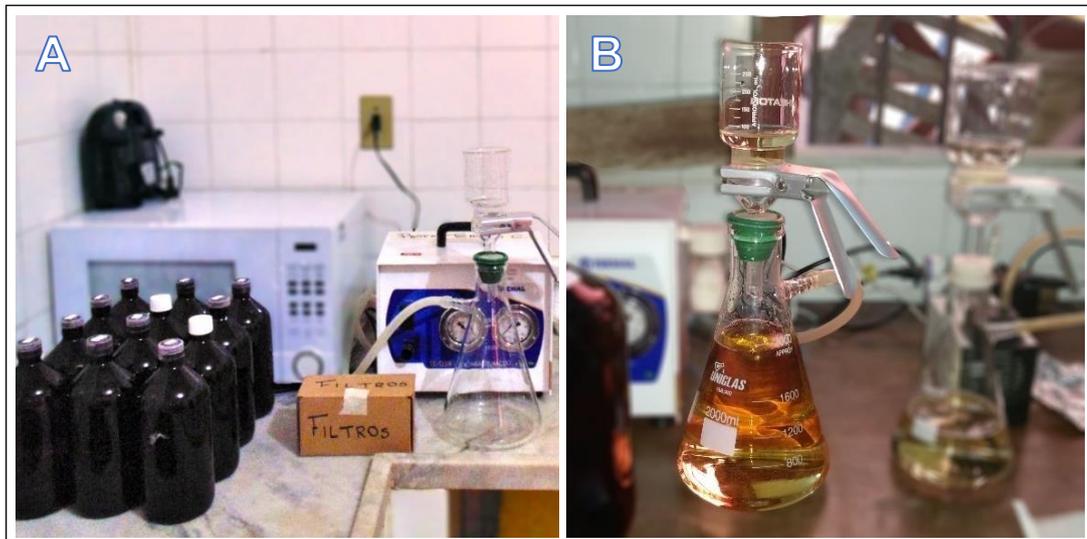
**Figura 12.** Filtração e secagem de filtros para STS. Fonte: O autor (2017)

$$STS (mg L^{-1}) = \frac{\text{massa filtro c/ amostra} - \text{massa do filtro s/ mostra} (mg)}{\text{volume} (L)} \quad (\text{equação 1})$$

Para o cálculo de sólidos totais suspensos foi adotado o volume utilizado até a saturação total da membrana filtrante (variando de 230mL a 1L).

- **Carbono Orgânico Dissolvido (COD)**

O preparo das amostras para a determinação de COD foi feita a partir da filtração das amostras (Figura 13a) com filtros analíticos – microfibra de vidro, sem resina, porosidade 0,7  $\mu\text{m}$ ; 47mm de diâmetro (MERK S/A AP4004700) – descontaminados para compostos orgânicos (calcinação a 450°C por 4h). O volume utilizado para filtração variou para cada amostra (470mL a 3,6L), pois também foi adotada a saturação do filtro como ponto final de filtração (Figura 13b).



**Figura 13.** Preparo de amostras para análise de COD. Fonte: O autor (2017)

Após a filtração, armazenou-se uma alíquota do volume filtrado em frascos de vidro âmbar de 50mL – descontaminados para orgânicos –, e refrigerados a 5 °C em geladeira na base do ICMBio. Posteriormente no Laboratório de Química Ambiental - LQA (INPA), determinou-se a concentração de COD através do autoamostrador ASI-V acoplado ao autoanalisador de carbono Shimadzu TOC-V<sub>CPH</sub> (Figura 14), pelo método de oxidação por combustão catalítica em alta temperatura (680° C) (APHA 5310

B) (APHA, 2012). Para calibração do aparelho foram construídas duas curvas de calibração com quatro pontos cada uma: 0,5; 1,0; 2,5 e 5,0 mg L<sup>-1</sup> e 5,0; 10; 25; 50 mg L<sup>-1</sup>, através da diluição da solução padrão de biftalato de potássio (C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>KO<sub>4</sub>).



**Figura 14.** Amostrador ASI-V e analisador de carbono Shimadzu TOC-V<sub>CPH</sub>.

Fonte: O autor (2017)

O CO<sub>2</sub> produzido na oxidação é quantificado por um detector de absorção infravermelho não dispersivo (NDIR), que contém uma região de luz infravermelha específica para o dióxido de carbono. A detecção ocorre por meio de sinais obtidos através da passagem deste gás na região de absorção, geralmente o sinal específico do CO<sub>2</sub> é de 4,26 μm (TOMÉ; FORTI, 2013).

- **Metais em água superficial e STS**

Os filtros e os volumes filtrados que foram empregados para determinação de STS foram utilizados para a determinação de metais em água superficial e em STS, pois todas vidrarias utilizadas para esse parâmetro estavam desmineralizadas.

- a. **Água**

Para a determinação de metais em água superficial, retirou-se uma alíquota 50 mL do filtrado e armazenou-se em tubos *Falcon*<sup>®</sup>, que continham 500μL de HNO<sub>3</sub> bidestilado (condicionando as amostras a pH aproximadamente 2) para fixação dos metais, método USEPA 1640 (APHA, 2012; USEPA, 1997) e depois refrigerados a 5°C em geladeira na base do ICMBio. Preparou-se brancos amostrais com HNO<sub>3</sub> bi-distilado a 1% em água deionizada e estocado da mesma forma até o momento da

análise por ICP-OES.

### **b. Sólidos totais suspensos**

Na avaliação dos elementos-traço em STS é necessário o preparo do material particulado presentes nos filtros, uma vez que a análise por Espectrômetro de Emissão Óptica por Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES) é conduzida somente em amostras aquosas.

Sendo assim, a primeira etapa da análise química consiste em submeter a amostra a um tratamento adequado, visando a sua preparação para progredir nas etapas que formam uma análise química. O procedimento de digestão de uma amostra deve apresentar simplicidade, rapidez, utilizar pequenos volumes de ácidos, permitir a dissolução de grande número de amostras e, finalmente, produzir resultados precisos e exatos. O tratamento da amostra pode envolver uma transformação substancial da espécie química de interesse em uma forma apropriada, para a aplicação do método de determinação escolhido (ARRUDA; SANTELLI, 1997).

Os parâmetros utilizados para o método de digestão ácida foram estabelecidos pelo Manual de Operação da CEM<sup>®</sup> que dispõe de mais de 307 métodos de extração para diferentes matrizes. A digestão dos filtros de celulose e quais elementos são extraíveis desta metodologia adotada estão dispostos no manual *Method Note Compendium*, na seção *Microwave Digestion of Filter Paper (Cellulose)* e no método USEPA 3150A (CEM, 2018; USEPA, 2007).

Foram utilizados seis filtros de STS para representar cada estação, configurando, portanto, uma amostra composta. Em seguida, foram introduzidos em tubos de teflon (Figura 15a). Posteriormente foram adicionados 5 mL de água deionizada e 5 mL ácido nítrico bidestilado nos tubos de teflon. Após, os tubos foram fechados e levados ao forno micro-ondas (Figura 15b) de marca CEM, modelo MARS 6 (CEM, 2018) no Laboratório de Métodos Espectroscópicos – LAMESP (Central Analítica – UFAM). A programação utilizada nessa etapa está detalhada na Tabela 3. Na sequência, as amostras totalmente digeridas foram transferidas para tubos Falcon<sup>®</sup>, avolumadas a 50 mL e refrigeradas a 5 °C na geladeira até o momento da análise por ICP-OES (Figura 15c).



**Figura 15.** Sistema de digestão de amostras. (A) Carretel com tubos teflon; (B) Forno-digestor micro-ondas CEM, Modelo MARS 6; (C) amostras digeridas de filtros. Fonte: (A) e (B) CEM (2018); (C) O autor (2017)

**Tabela 3.** Especificações da digestão ácida para filtros de celulose em micro-ondas MARS 6.

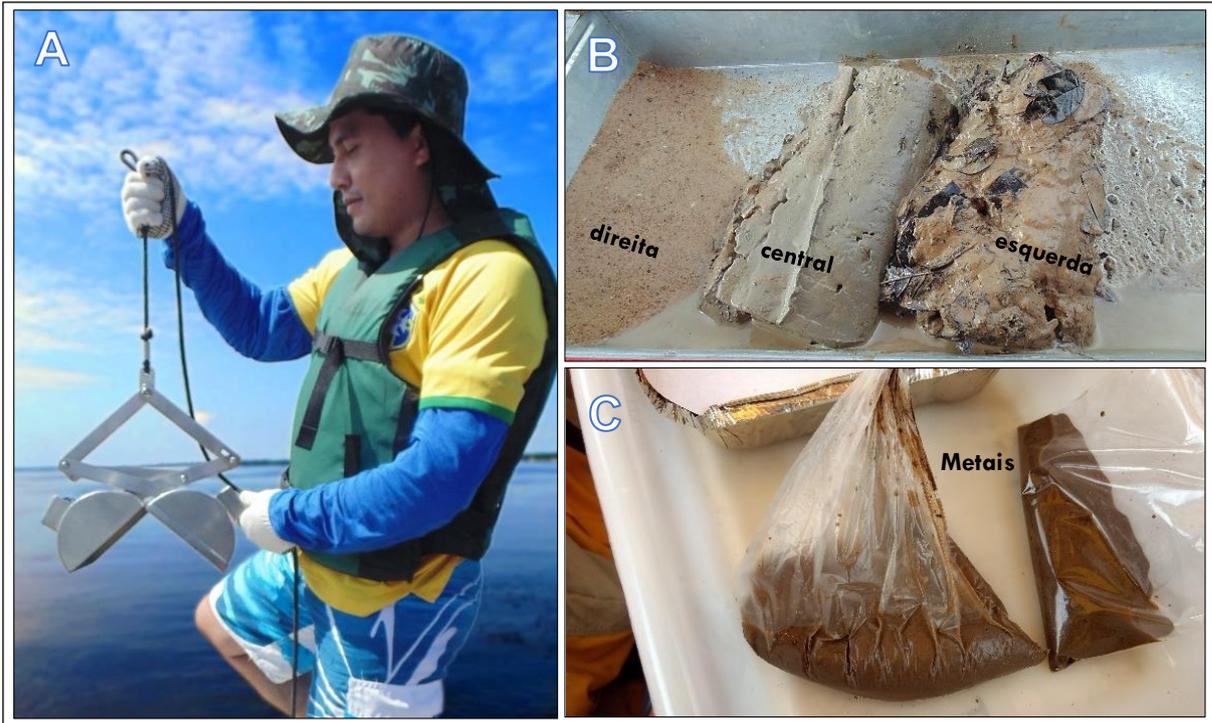
ESTÁGIO	POTÊNCIA		TEMPO DE RAMPA	PRESSÃO	TEMPERATURA	AGITAÇÃO	TEMPO DE ESPERA
1	Nível	%	mm:ss	Psi - limite	°C	Desligado	mm:ss
	400 W	100	15:00	350	180		10:00

Fonte: CEM (2018)

### 3.2 Amostragem de sedimento de fundo

As coletas de sedimento de fundo foram feitas durante as campanhas de julho (cheia) e novembro (seca) de 2017 nas oito estações amostrais: MBR, BRA, JBR, MON, INI, ESQ, DIR e JUS. Coletou-se sedimento de fundo com o auxílio de draga confeccionada em aço inoxidável da marca Petersen (Figura 16a), nos três pontos de cada estação, abrangendo a margem direita, área central e margem esquerda, produzindo uma amostra composta para estação estudada (Figura 16b).

Aplicou-se devida e adequada separação de amostras para determinação de metais, assim como para determinação granulométrica (Figura 16c). Seguiu-se todos os cuidados para evitar contaminações e preservação: as amostras foram armazenadas em sacos plásticos, previamente identificados, e resfriadas em caixa de isopor para serem transportadas até a base do ICMBio, onde foram mantidas sob refrigeração a aproximadamente  $-15^{\circ}\text{C}$ .



**Figura 16.** Procedimento de coleta e armazenamento das amostras de sedimento de fundo  
Fonte: O autor (2017)

### 3.2.1 Preparo de amostras em laboratório

- **Digestão das amostras de sedimentos**

As amostras seguiram o mesmo procedimento de secagem para STS com temperatura aproximadamente a 50 °C. Após a retirada de toda umidade, as amostras foram maceradas com pistilos de porcelana para posterior digestão química. Em seguida, as amostras foram submetidas à digestão ácida em micro-ondas MARS 6 juntamente com um branco amostral, seguindo o método SW846-3051 – US EPA adaptado (USEPA, 2007). Utilizou-se para digestão 1,0000g  $\pm$ 0,0001 de sedimento previamente seco e 10 mL de ácido nítrico bidestilado concentrado em forno-digestor micro-ondas. A programação da digestão utilizada para o método também foi estabelecida pela CEM<sup>®</sup>, *Microwave Digestion of Sediment* conforme a Tabela 4 (CEM, 2018).

**Tabela 4.** Especificações para digestão ácida em micro-ondas.

ESTÁGIO	POTÊNCIA	TEMPO DE RAMPA	PRESSÃO	TEMPERATURA	AGITAÇÃO	TEMPO DE ESPERA
1	W	mm:ss	psi	°C	Desligado	mm:ss
	900 - 1050	15:00	800	175		15:00

Fonte: CEM (2018)

Após a digestão ácida, retirou-se o sobrenadante e transferiu-se para em tubos *Falcon*<sup>®</sup> de 50 mL, sendo o volume aferido com água deionizada. Na sequência, as amostras foram refrigeradas até o momento das análises.

### 3.3 Determinação de metais nas três matrizes

A construção da curva de calibração dos elementos-traço e as análises foram feitas por meio de espectrômetro de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (Marca Thermo Scientific, modelo: ICAP7600 DUO) acoplado com nebulizador ultrassom (Figura 17) no Laboratório de Química Analítica Ambiental da Coordenação de Dinâmica Ambiental – CODAM/INPA com a metodologia SSW 846 USEPA 6010C - *Determination of Trace Elements in Water by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry* (USEPA, 2000).



**Figura 17.** Espectrômetro de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado.

Fonte: O autor (2018)

A técnica de ICP-OES é baseada na medida da intensidade da radiação emitida, quando um átomo ou íon excitado pelo plasma retorna ao seu estado fundamental. Esse fenômeno acontece quando os elétrons mais externos da espécie química são excitados a um nível de maior energia, estado excitado. Quando o elétron retorna ao seu estado fundamental emite energia, sob forma de energia luminosa (CINTRA, 2004; MONTASER; GOLIGHTLY, 1992; NOGUEIRA; PEREIRA, 2013).

Essa técnica executa um grande número de determinações em muito pouco tempo devido a possibilidade de escolha de comprimentos de onda ( $\lambda$ ). A intensidade da radiação emitida em um comprimento de onda, é proporcional aos átomos excitados no nível de energia correspondente (GINÉ-ROSIAS, 1998). No plasma, a temperatura mais elevada, a estabilidade e o ambiente quimicamente inerte a atmosfera de argônio eliminam a maioria das interferências encontradas nas análises usando chamas. A concentração de analito, necessária para obtermos um sinal adequado, pode ser reduzida em uma ordem de grandeza utilizando-se o nebulizador ultrassônico. A sensibilidade de instrumento que usa plasma acoplado indutivamente pode ser aumentada de 3 a 10 vezes observando-se a emissão ao longo de todo comprimento do plasma (vista axial) (HARRIS, 2016).

### 3.3.1 Construção das curvas de calibração

No ICP-OES, foram construídas as curvas analíticas dos elementos: cádmio (Cd), cromo (Cr), cobre (Cu), ferro (Fe), manganês (Mn), níquel (Ni), chumbo (Pb), vanádio (V) e zinco (Zn), com padrão mix – N° 9300224 – *Perkin Elmer*. As curvas analíticas dos elementos e seus respectivos comprimentos de onda ( $\lambda$ ) estão dispostos na Tabela 5.

**Tabela 5.** Comprimentos de onda e concentração dos metais analisados por ICP-OES

ELEMENTOS	COMPRIMENTO DE ONDA (nm)	VISTA	PONTOS DA CURVA ( $\mu\text{L L}^{-1}$ )
Cádmio (Cd)	228,802	Axial	0,10; 0,20; 2,00; 5,00; 10,00
Cromo (Cr)	267,716	Axial	0,20; 0,40; 4,00; 10,00; 20,00; 60,00
Cobre (Cu)	224,700	Axial	0,50; 1,00; 10,00; 25,00; 50,00
Ferro (Fe)	259,940	Radial	2,00; 4,00; 40,00; 100,00; 200,00; 600,00; 2.000,00; 4.000,00; 12.000,00
Manganês (Mn)	257,610	Axial	0,30; 0,60; 6,00; 15,00; 30,00; 90,00; 300,00
Níquel (Ni)	231,604	Axial	0,80; 1,60; 16,00; 40,00
Chumbo (Pb)	220,353	Axial	1,20; 3,00; 6,00; 18,00; 60,00
Vanádio (V)	292,402	Axial	1,00; 2,00; 20,00; 50,00; 100,00
Zinco (Zn)	206,200	Axial	20,00; 40,00; 120,00; 400,00

As condições operacionais do ICP-OES e parâmetros de aquisição de dados estão dispostas na Tabela 6.

**Tabela 6.** Condições de análises do ICP-OES *Thermo Scientific ICAP7600 DUO*

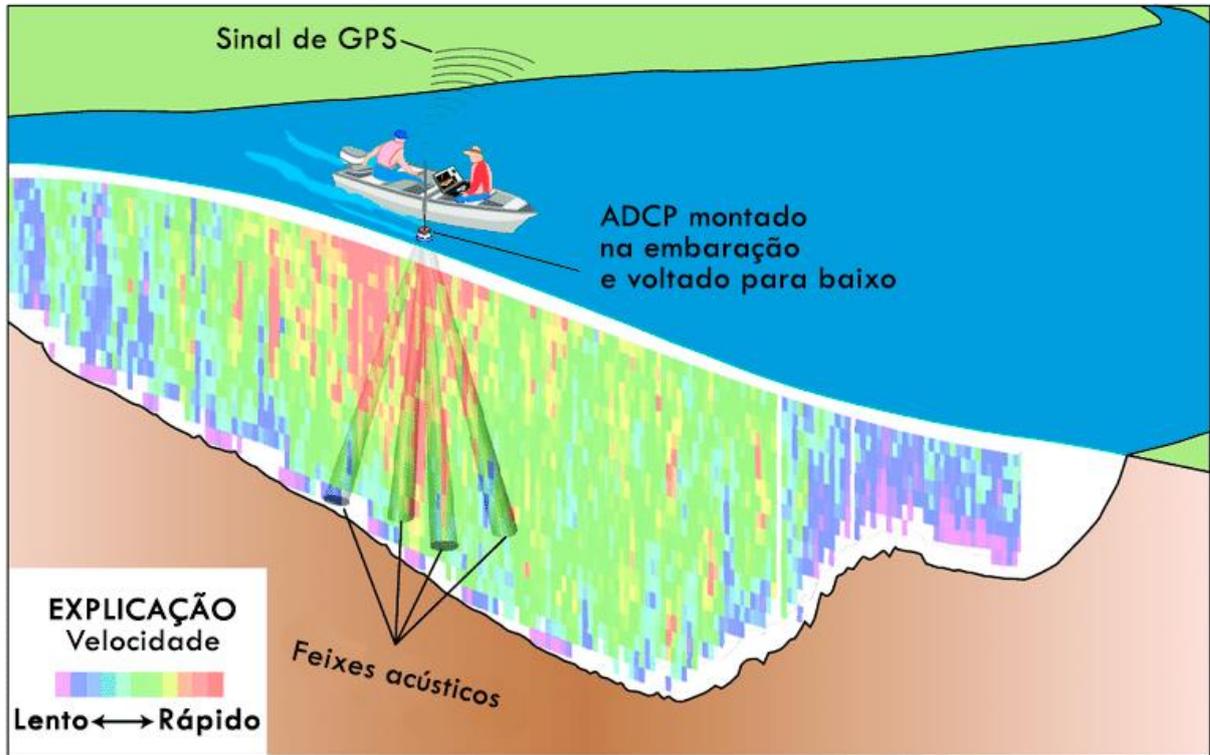
<b>CONDIÇÕES OPERACIONAIS DO ICP-MS E PARÂMETROS DE AQUISIÇÃO DE DADOS</b>	
Software	Qtegra
<b>PLASMA</b>	
Potência da Fonte	1150 W
<b>FLUXO DE GÁS</b>	
Gás	Argônio 5.0
Fluxo de gás da purga	Normal
Fluxo de gás auxiliar	0,50 L min <sup>-1</sup>
Fluxo de gás coolant	12 L min <sup>-1</sup>
Fluxo de gás no nebulizador	0,50 L min <sup>-1</sup>
<b>BOMBA PERISTÁLTICA</b>	
Velocidade da bomba	50 rpm

### 3.4 Determinação hidrométrica

As medições hidrométricas foram obtidas com o uso do Perfilador Doppler Acústico de Corrente (ADCP) operando na frequência de 600 kHz, acoplado com um receptor DGPS, seguindo as recomendações da ANA (2014) e de Filizola, Guyot e Guimarães (2009) através das medições executadas pelo professor Rogério Marinho (ANA, 2014; FILIZOLA; GUYOT; GUIMARÃES, 2009; MARINHO et al., 2019). A configuração de instalação do ADCP pode ser observada nas Figura 18 e Figura 19.



**Figura 18.** Perfilador Doppler Acústico de Corrente (ADCP). **(A)** ADCP utilizado na pesquisa; **(B)** em operação a 50 cm da linha d'água. Fonte: Marinho et al. (2019).



**Figura 19.** Ilustração de um ADCP montado em uma embarcação.  
 Fonte: Adaptado de (MUELLER et al., 2013).

Os ADCPs utilizam ondas acústicas em faixas tipicamente compreendidas entre 300 e 3.000 kHz para medir a vazão, através da mudança de frequência das ondas refletidas por material em suspensão (efeito Doppler) (TEIXEIRA, 2012). Nesse estudo, as medições hidrométricas com ADCP foram realizadas com o deslocamento da embarcação em velocidade média de  $1,50 \text{ m s}^{-1}$ . Deste modo, pode-se calcular a descarga líquida das seções transversais nas estações amostrais para cálculo do fluxo de elementos-traços dissolvidos na região de estudo.

### 3.5 Normas de referências sobre qualidade ambiental

Os parâmetros utilizados como indicadores ambientais em água superficial são estabelecidos conforme a Resolução 357/2005 – CONAMA, em que se aplicam os limites permitidos para a qualidade da água doce segunda a Classe 2, conforme a Tabela 7 (BRASIL, 2005).

**Tabela 7.** Parâmetros físico-químicos conforme o CONAMA 357/05

PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS							METAIS (ng mL <sup>-1</sup> )								
OD	pH	E <sub>H</sub>	Temp	CE	STS	COD	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	V	Zn
≥5 mg L <sup>-1</sup>	6 a 9	.	.	.	.	.	1,00	50,00	9,00	300,00	100,00	25,00	10,00	100,00	180,00

A resolução que normatiza a concentração de metais em sólidos totais suspensos e sedimentos de fundo é a NOAA (*National Oceanic and Atmospheric Administration*), essa diretiva é aplicada no controle de tolerância dos níveis dos metais tóxicos. Na NOAA, apresentam-se dois guias que indicam os níveis de contaminação presentes em ambiente: TEL (*Threshold Effect Level*) e PEL (*Probable Effects Levels*), conforme a Tabela 8 (BUCHMAN, 2008).

**Tabela 8.** Valores máximos permitidos de metais em STS e sedimento de fundo segundo NOAA

METAIS (ng g <sup>-1</sup> )									
Níveis	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	V	Zn
TEL <sup>1</sup>	596	37.300	37.700	-	-	18.000	35.000	-	123.000
PEL <sup>2</sup>	3.530	90.000	197.000	-	-	39.000	91.300	-	315.000

<sup>1</sup> TEL: representa a concentração abaixo da qual efeitos adversos são esperados apenas raramente.

<sup>2</sup> PEL: representa o nível acima do qual espera-se que efeitos adversos ocorram frequentemente.

## CAPÍTULO IV

### 4. ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS DADOS

Após a obtenção de todos os resultados, avaliou-se a distribuição das variáveis ambientais entre as fases hidrológicas e em diferentes ambientes aquáticos através de análises estatísticas descritiva e a comparações nas diferentes matrizes no Arquipélago Fluvial de Anavilhanas.

A realização de técnicas estatísticas para um monitoramento espaço-temporal coerente envolve a determinação de diversos parâmetros do ambiente aquático em vários locais e períodos, o que gera um grande número de informações correlacionadas em termos de informações importantes para caracterização da qualidade das águas (BERTOSSI et al., 2013). Tal fato frequentemente torna difícil a interpretação dos dados coletados para avaliação do ambiente de estudo. Para isso, os testes estatísticos utilizados contaram com softwares e técnicas estatísticas capazes de gerar resultados confiáveis e plausível.

Para a análise dos dados obtidos, utilizou-se os *softwares* STATISTICA® 10, Minitab® 18.1 e Microsoft® Excel® 2019. Os resultados numéricos foram submetidos, inicialmente, à estatística descritiva e, posteriormente, às análises estatísticas paramétricas específicas (Anexo I). Todos os testes estatísticos possuem nível de confiança a 95%, ou seja, a nível de significância de 0,05.

#### 4.1 Testes de Normalidade

O principal argumento pelo uso de testes de normalidade é verificar se os dados da pesquisa devem ser submetidos a testes de hipótese paramétricos ou não-paramétricos (PEREIRA; FERREIRA, 2012). Dessa maneira, as variáveis foram testadas quanto à normalidade por meio do teste de *Shapiro-Wilk*. A utilização desse teste dentre os demais (Cramer-von Mises, Anderson-Darling, qui-quadrado de Pearson, Lilliefors e Kolmogorov-Smirnov), se dá por sua eficiência independentemente do tamanho amostral analisado, com melhor desempenho frente aos demais em diversas simulações (LEOTTI; BIRCK; RIBOLDI, 2005; MIOT, 2017; PEREIRA; FERREIRA, 2012).

As hipóteses para o teste de normalidade são:

- **H<sub>0</sub>**: os dados seguem uma distribuição normal;
- **H<sub>1</sub>**: os dados não seguem uma distribuição normal.

Os resultados a nível de significância de 0,05 são:  $W_{\text{calculado}} > W_{\text{tabelado}}$  configura-se uma distribuição normal (paramétrica) com  $p > 0,05$ ;  $W_{\text{calculado}} < W_{\text{tabelado}}$  uma distribuição não-normal (não paramétrica) com  $p < 0,05$ .

## 4.2 Testes de Variância

A homogeneidade de variâncias caracteriza os grupos de dados de forma a direcioná-los aos tratamentos estatísticos mais convenientes. A variância constante ou homogeneidade de variâncias (homocedasticidade) é, na maioria das vezes, um requisito necessário para a análise de variância (ANOVA) (RIBOLDI et al., 2014). Um teste de homogeneidade segue as seguintes hipóteses:

- **H<sub>0</sub>**: as variâncias são iguais ( $\sigma_1^2 = \sigma_2^2 = \dots = \sigma_n^2$ )
- **H<sub>1</sub>**: as variâncias não são iguais (pelo menos um dos  $\sigma^2$ 's é diferente)

Os parâmetros que apresentaram normalidade, executou-se o Teste F quando eram avaliados a existência de efeitos entre os tratamentos para dois grupos. Para três grupos ou mais, executou-se o Teste de Bartlett. O Teste de Bartlett é considerado por muitos como o melhor teste para comparação de variâncias (NOGUEIRA; PEREIRA, 2013). Os testes F e de Bartlett são precisos apenas para dados normalmente distribuídos. Qualquer desvio da normalidade pode fazer com que estes testes produzam resultados imprecisos (MINITAB, 2017). Para os resultados não-paramétricos com um conjunto de dois ou mais grupos utilizou-se o Teste de Levene que considera a utilização do estimador da mediana no lugar da média para cálculo da homogeneidade de variâncias (NOGUEIRA; PEREIRA, 2013; RIBOLDI et al., 2014).

## 4.3 Comparação entre dois grupos

A comparação entre dois grupos amostrais é necessária para a verificação se os mesmos são dependentes ou independentes. As amostras dependentes são medições pareadas para um conjunto de itens. As amostras independentes são medições feitas em dois conjuntos de itens diferentes. Para um teste de hipótese usando duas

amostras aleatórias, é necessário escolher o tipo de teste mais adequado, pois ele é dependente das amostras em questão (MINITAB, 2017).

Os testes de comparação entre duas amostras com distribuições normais são: Teste  $t$  (amostras independentes) e Teste  $t$  Pareado (amostras dependentes). Em ambos os testes, as hipóteses se baseiam nas médias ( $\mu$ ). São elas:

- **H<sub>0</sub>**:  $\mu_1 = \mu_2$  (ou  $\mu_1 - \mu_2 = 0$ )
- **H<sub>1</sub>**:  $\mu_1 \neq \mu_2$  (ou  $\mu_1 - \mu_2 \neq 0$ )

Os testes de comparação entre duas amostras com distribuições não-normais são: Teste de Mann-Whitney (amostras independentes) e Teste de Wilcoxon Pareado (amostras dependentes). Para ambos os testes, as hipóteses se baseiam nas medianas ( $M$ ). São elas:

- **H<sub>0</sub>**:  $M_1 = M_2$  (ou  $M_1 - M_2 = 0$ )
- **H<sub>1</sub>**:  $M_1 \neq M_2$  (ou  $M_1 - M_2 \neq 0$ )

#### 4.4 Comparação entre mais de dois grupos

Comparações entre três ou mais grupos amostrais também são necessárias para verificação da dependência ou não entre os grupos. Esses métodos estatísticos comparativos permitem comparações simultâneas entre médias (ou medianas) sobre distintas populações (VIEIRA, 2006). Os testes de comparação são divididos em:

- ANOVA One-Way (amostras independentes) e ANOVA para Medidas Repetidas (amostras dependentes). Deve haver a premissa de distribuição normal e homocedasticidade em ambos. As hipóteses se baseiam nas médias ( $\mu$ ). São elas:

- **H<sub>0</sub>**:  $\mu_1 = \mu_2 = \mu_3 = \dots = \mu_k$
- **H<sub>1</sub>**: Há pelo menos uma diferença entre as médias das populações

- Teste de Kruskal-Wallis (amostras independentes) e Teste de Friedman (amostras dependentes) aplicados para amostras que não apresentam distribuição normal e sem critério de homocedasticidade (VIEIRA, 2006). Em ambos os testes, as hipóteses se baseiam nas medianas ( $M$ ). São elas:

- **H<sub>0</sub>**:  $M_1 = M_2 = M_3 = \dots = M_k$
- **H<sub>1</sub>**: Há pelo menos uma diferença entre as medianas das populações

#### 4.5 Teste de Comparações Múltiplas

Quando se rejeita a  $H_0$  da igualdade das médias ou medianas, não se tem informação sobre qual ou quais dos grupos são responsáveis pela diferença. Esse teste permite avaliar as diferenças entre médias ou medianas e criar intervalos de confiança para todas as diferenças entre as médias ou medianas dos níveis dos fatores controlando a taxa de erro global para um nível de significância especificado. Dessa maneira, as comparações múltiplas permitem a análise de quais são as médias ou medianas diferentes e estime em que grau elas são diferentes (MINITAB, 2017). Os testes são: Teste de Tukey Pareado (para amostras com distribuição paramétrica) e Teste de Wilcoxon Pareado (distribuição não-paramétrica).

#### 4.6 Teste de Correlação

Os testes de correlação são as medidas de intensidade e de direção sobre a associação entre duas variáveis através de um coeficiente de correlação. Um coeficiente de correlação mede o grau pelo qual duas variáveis tendem a se modificar conjuntamente (MINITAB, 2017). Os testes mais utilizados são o Teste de Correlação de Pearson (dados normais) e Spearman (dados não-paramétricos) a um nível de significância ( $\alpha$ ) de 0,05. Os coeficientes de correlação de Pearson ( $r$ ) e Spearman ( $\rho$ ) podem variar em valor de -1 a +1 e seguem as seguintes hipóteses (MINITAB, 2017).

Para a Correlação de Pearson:

- $H_0: r = 0$
- $H_1: r \neq 0$

Para a Correlação de Spearman:

- $H_0: \rho = 0$
- $H_1: \rho \neq 0$

Os valores das correlações são mostrados na Matriz de Correlação que possibilita a análise simultânea da associação entre variáveis, através dos coeficientes (DANCEY; REIDY, 2006). A Tabela 9 mostra a intensidade do relacionamento dos coeficientes de correlação.

**Tabela 9.** Intensidade do relacionamento de coeficientes de correlação.

INTERPRETAÇÃO	COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO (r e ρ)	
<b>Perfeito</b>	+1,0	-1,0
<b>Forte</b>	+ 0,9 α + 0,7	- 0,9 α - 0,7
<b>Moderado</b>	+ 0,6 α + 0,4	- 0,6 α - 0,4
<b>Fraco</b>	+ 0,3 α + 0,1	- 0,3 α - 0,1
<b>Zero</b>	0,0	0,0

Fonte: Dancey e Reidy (2006).

#### 4.7 Estatística multivariada: PCA e HCA

Para interpretação de um grande conjunto de dados, técnicas de estatística multivariada como a Análise de Componentes Principais (ACP), em inglês *Principal Component Analysis* (PCA) e a Análise Hierárquica de Agrupamento (AHA), em inglês *Hierarchical Cluster Analysis* (HCA), vêm sendo largamente utilizadas em estudos de caracterização e monitoramento de qualidade da água (BERTOSSO et al., 2013).

O Teste de PCA tem por finalidade reduzir os dados em duas dimensões e fazer uma estimativa das similaridades dos dados. O Teste de HCA é uma técnica usada para reconhecer padrões (similaridades) de amostras a partir de um conjunto de dados obtidos, ou seja, por meio das variáveis escolhidas esta técnica realiza o agrupamento das amostras (SOUSA, 2008).

## CAPÍTULO V

### PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS

#### 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na realização de qualquer pesquisa que abranja estudos nos ambientes aquáticos, é de extrema importância 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 em ecossistemas (ARCOVA; CICCIO, 1999; SOUSA, 2008). A qualidade da água dos rios de áreas naturais é o resultado das influências do clima, geologia, fisiografia, solos e vegetação da bacia hidrográfica (ARCOVA; CICCIO, 1999)

Para apresentação completa de resultados e discussão, os tópicos desse estudo foram divididos em quatro partes para melhor análise:

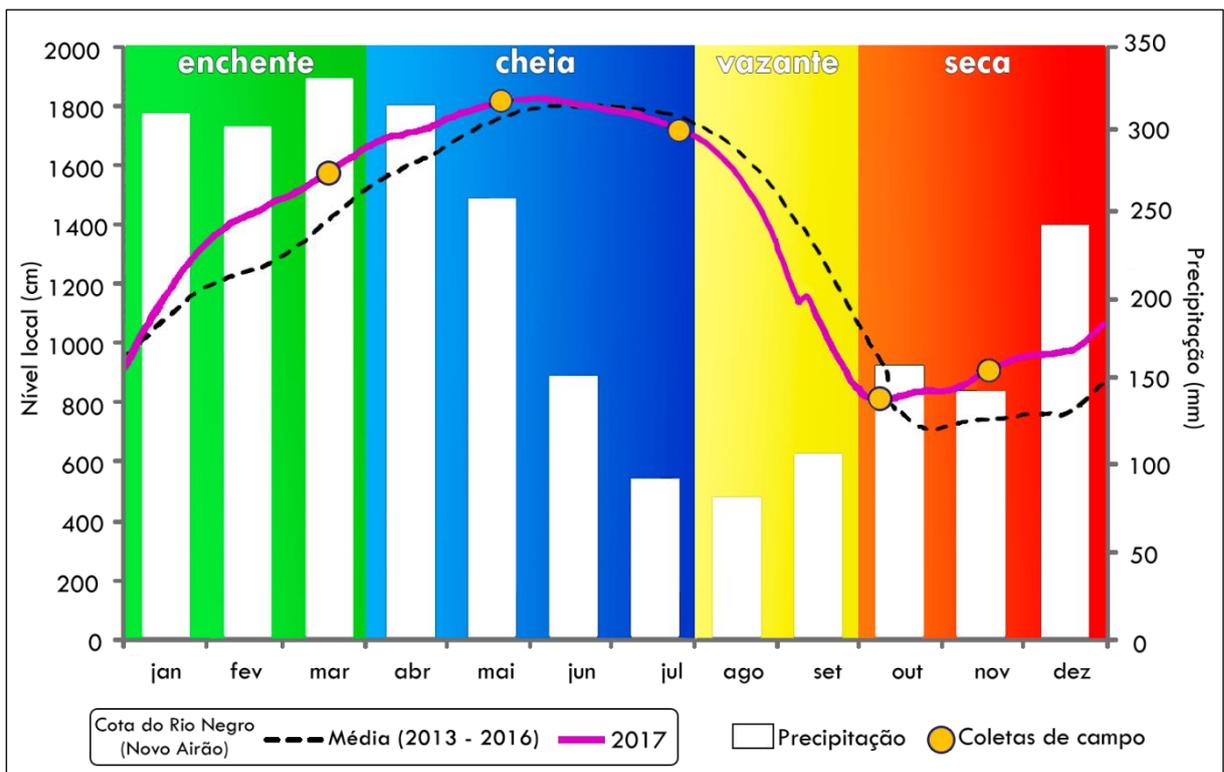
- **Sazonalidade hidrológica:** avaliação do nível das águas na região do PARNA;
- **Parâmetros físico-químicos:** análise da distribuição dos parâmetros no aspecto espaço-temporal e dos resultados conforme do CONAMA 357/2005.
- **Elementos-traço:** análise da distribuição da concentração dos elementos-traço no aspecto espaço-temporal em água superficial, sólidos totais suspensos e sedimentos de fundo e dos valores conforme a Resolução do CONAMA 357/2005 e da NOAA (BUCHMAN, 2008);
- **Fluxo de elementos-traço:** Cálculo e avaliação do balanço dos fluxos de matéria iônica dissolvida transportada pelo Arquipélago de Anavilhanas.

##### 5.1 Sazonalidade hidrológica

De maneira geral, pode-se dizer que a qualidade de uma determinada água em um ponto do rio é função do uso e da ocupação do solo na bacia hidrográfica (SPERLING, 1996). Ou seja, 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 (ANIDO, 2002; ARCOVA; CICCIO, 1999; SPERLING, 1996). As pronunciadas oscilações periódicas do nível de água, em combinação com mudanças entre a fase aquática e a fase terrestre nas áreas alagáveis constituem um ambiente específico carente de estudos (JUNK, 1980).

Um levantamento sobre os registros de cota do Rio Negro em Novo Airão foi feito para um melhor entendimento sobre as diferenças sazonais do comportamento de parâmetros físicos e químicos registrados nesse estudo, conforme a Figura 20 (ANA, 2018; MARINHO et al., 2019).



**Figura 20.** Cotagrama da estação hidrométrica em 2017 e valores médios (2013-2016) e precipitação anual de 2017 em Novo Airão - AM. Fonte: Adaptado de (MARINHO et al., 2019)

Um ciclo hidrológico completo, em geral, é subdividido em quatro períodos, definidos segundo critérios hidrológicos: seca, enchente, cheia e vazante. Nesse estudo adotou-se a divisão dos períodos baseada na média histórica de intensidade de descida ou subida do nível das águas no baixo Rio Negro. *Enchente*: período acentuado de subida do nível de água (01/jan a 31/mar). *Cheia*: período de subida de água grande amplitude (01/abr a 31/jul). *Vazante*: período marcante de descida do nível de

água (01/ago a 30/set). *Seca*: período de descida/subida de água sem amplitude elevada (01/out a 31/dez).

As variações do nível das águas no baixo Rio Negro são ocasionadas pela forte influência do barramento rio Solimões-Amazonas, estendendo-se até aproximadamente 300 km de distância, na confluência do Rio Negro com o Rio Branco. Por essa razão, entre os meses de novembro e fevereiro, quando descem os níveis da água do alto Rio Negro, o baixo Rio Negro encontra-se em período de inundação. A inundação é consequência de um represamento provocado pela alta do complexo Solimões-Amazonas, que recebe grandes quantidades de água de seus diversos tributários que estão em época de enchentes. Por isso, é na estação seca que, paradoxalmente, sobe o nível da água do baixo Rio Negro (ZEIDEMANN, 2001). A respeito da quantidade de água em Anavilhanas, foi possível observar que o ano hidrológico 2017 apresentou um comportamento do nível do Rio Negro acima da média durante o período de enchente. O valor máximo da cota do rio ocorreu no mês de junho, com valor de 1829 cm; o valor mínimo de cota observado foi de 801 cm em outubro, período de seca.

## **5.2 Parâmetros físico-químicos**

### **5.2.1 Potencial Hidrogeniônico (pH)**

O pH indica o grau de acidez de uma solução. É definido pela escala logarítmica da concentração de íons de hidrogênio:  $pH = -\log[H^+]$ . Pode apresentar variação de caráter ácido ( $0 < pH < 7$ ); neutro ( $pH = 7$ ); e alcalino ( $7 < pH < 14$ ). Importante parâmetro na qualidade de água, interferindo na solubilização de gases e íons na solução (BAIRD; CANN, 2005). É uma das variáveis físico-químicas que mais contribuem para o monitoramento ambiental e ao mesmo tempo é uma das mais difíceis de interpretação. A dificuldade de compreensão se deve aos diversos fatores que podem influenciá-la, tais como: origem natural – dissolução das rochas, absorção de gases da atmosfera, oxidação da matéria orgânica, fotossíntese – e antrópica – despejos domésticos com oxidação da matéria orgânica e despejos industriais como por exemplo a lavagem ácida de tanques (ESTEVES, 1998; SPERLING, 1996).

A área de estudo é compreendida majoritariamente pelo Rio Negro com provável influência do Rio Branco. Dessa maneira, é necessário categorizar ambos ambi-

entes para melhor compreensão. Os rios de água preta, como o Rio Negro, são caracterizados por elevada acidez, com pH entre 3,8 a 5,5 (JUNK, 1997; SIOLI, 1967), dependendo da paisagem circundante, principalmente em zona de cabeceira (SIOLI, 1967). Os rios de águas brancas, como o Rio Branco<sup>2</sup>, possuem variação de pH entre 6,5 e 7; dependendo do substrato geológico (FILIZOLA, 1999; MMA, 2006; SANTOS et al., 1984; SIOLI, 1967, 1975a).

Os valores de potencial hidrogeniônico desse estudo na região de Anavilhanas são apresentados no Anexo II-A, com valores médios ( $n = 4$ ) para cada ponto amostral nas cinco campanhas. Na região do parque, os valores de pH variaram de  $3,90 \pm 0,01$  na Estação Início - Margem Esquerda (INI\_E) em novembro (período de seca e precipitação média de aproximadamente 150 mm na região Arquipélago) a  $5,72 \pm 0,01$  em Estação Esquerda – Margem Direita (ESQ\_D) em julho (período de cheia e precipitação média de aproximadamente 90 mm), considerando apenas o Rio Negro. Ambos os resultados de mínimo e máximo, quando comparados com o CONAMA 357/05, não se enquadram na resolução, que estabelece um intervalo de pH para águas naturais entre 6,0 e 9,0. Os ambientes de águas preta (rios, lagos e igarapés) devido a uma série de fatores naturais, o pH encontra-se menor que 6,0 (CUNHA; PASCOALOTO, 2006; SILVA; MIRANDA; SANTANA, 2016; SIOLI, 1950).

Os valores ácidos encontrados na área de estudo podem ser justificados pela presença de grande quantidade de ácidos húmicos em suas águas, responsáveis por sua coloração peculiar (JUNK, 1997). As substâncias húmicas são biopolímeros, cujo peso molecular varia de 30 a 30.000 uma (unidade de massa atômica), contendo grupos fenólicos e carboxílicos e com baixo número de grupos alifáticos *OH*. A maioria das águas naturais, o pH da água é influenciado pela concentração de íons  $H^+$  originados da dissociação do ácido carbônico (reação 1) (ESTEVES, 1998).



O ácido carbônico nos corpos d'água 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 (reação 2) (BRANCO, 1986).

---

<sup>2</sup> O Rio Branco é considerado, de forma geral, como um rio de água branca, embora seus tributários possam ser classificados como rios de águas brancas, pretas ou claras, em função da sua localização. Fonte: ISA (2011)



Em todos os pontos de coleta, os maiores valores de pH foram encontrados no período de julho (cheia), assim como em todas as estações do arquipélago devido ao efeito de diluição provocado pelo maior volume de água. O Rio Branco é classificado com um rio de águas brancas e apresenta pH por volta de 6,5 (LEENHEER, 1980). Nesse estudo, o Branco apresentou valor máximo de  $6,47 \pm 0,01$  na cheia (jul) e mínimo de  $5,83 \pm 0,01$  na seca (nov). O Branco por desaguar a montante ao Parque Nacional de Anavilhanas (Figura 6) e apresentar pH mais elevado, em relação a águas pretas, altera essa variável nas áreas a jusante a sua foz e nas regiões a esquerda ao arquipélago, como pode ser observado nas estações JBR, MON, INI, e ESQ em Anavilhanas (Anexo II-A).

As alterações sobre variáveis físico-químicas em todas as estações a jusante ao Rio Branco são evidenciadas mais fortemente no período de cheia que na seca e apresentam relação direta com a vazão do Rio Branco. Para isso, foram medidas as vazões do Rio Negro e Branco durante a realização das coletas de amostras (Figura 21).

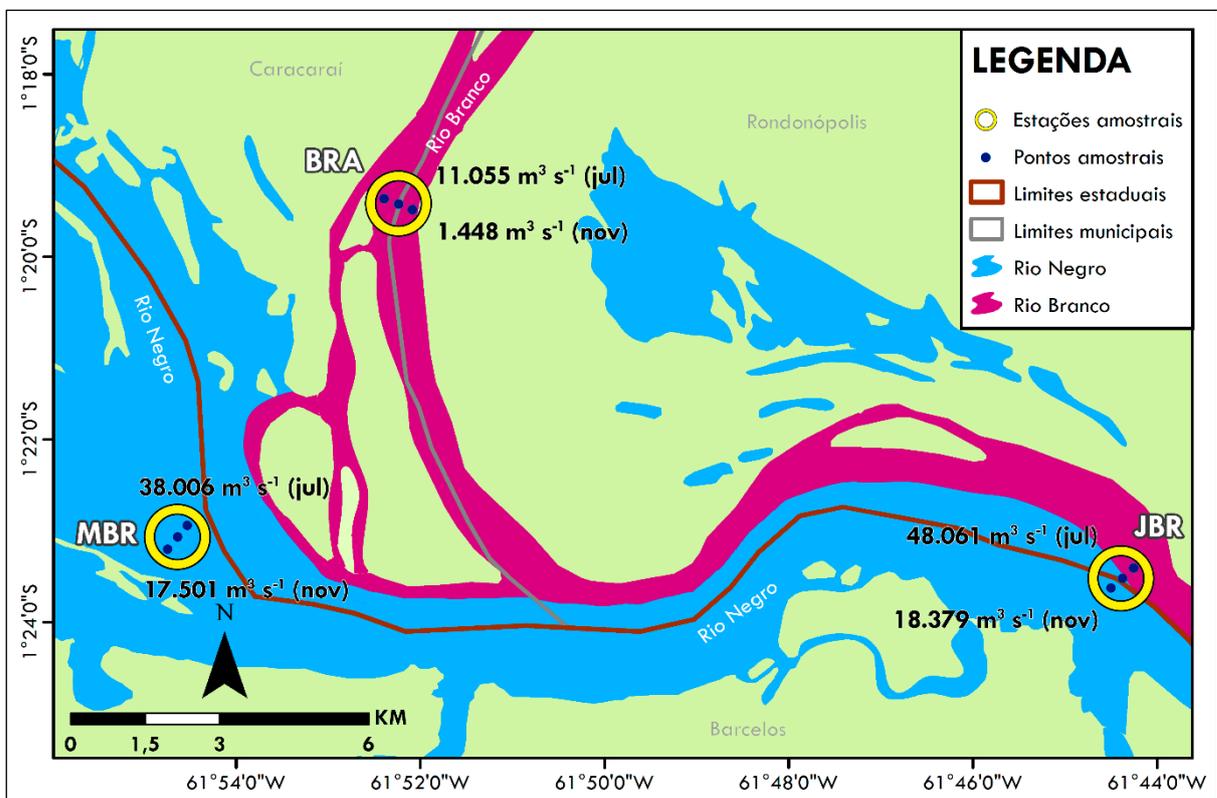


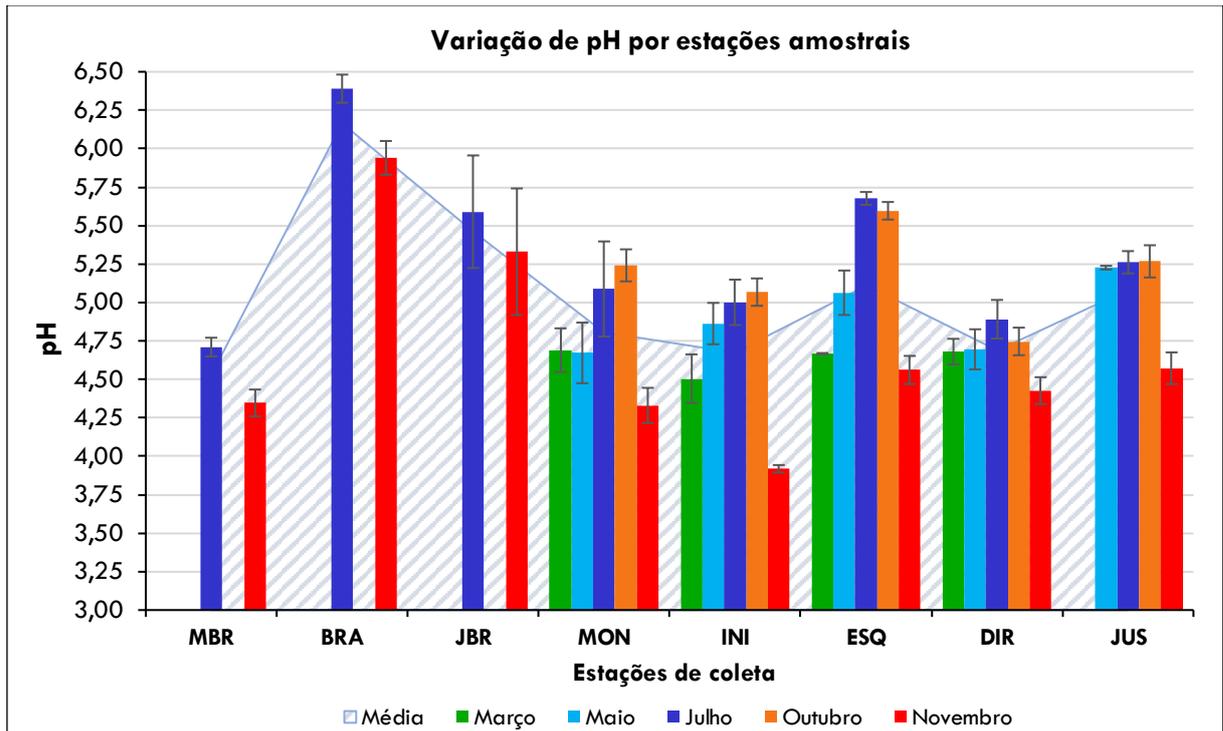
Figura 21. Estações a montante de Anavilhanas. Fonte: O autor (2019).

A vazão do Rio Branco é maior no período de cheia (jul) com  $11.055 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  e no período de seca (nov) a vazão é de apenas  $1.448 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ . Em compensação, a vazão do Rio Negro a montante a Foz do Branco (MBR) também aumentou na cheia (jul) ( $38.006 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ), frente a seca ( $17.501 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ). Dessa maneira, o Rio Branco contribuiu com 22,5% da vazão do Rio Negro na cheia (jul) e 7,9% na seca (nov). Nas três estações amostrais a montante ao parque (MBR, BRA e JBR) foi possível verificar o aumento de pH em JBR, principalmente nos pontos de coletas mais próximos a margem esquerda, causada pelas águas do Rio Branco (Anexo II-A). Algumas estações amostrais apresentaram tendência entre as margens em todos meses de coleta, como os pontos em MON exibiram aumento de pH da margem direita para a margem esquerda, com acréscimo em média 0,23 entre os pontos.

Os pontos de coleta em JBR também exibiram aumento, com acréscimo médio de 0,31 da margem direita à esquerda. Esse fenômeno é explicado pela influência das águas brancas do Rio Branco sobre as duas estações, porém mais evidente em JBR, por estar a 12,3 km a jusante da Foz do Branco, do que em MON, que se encontra a 102 km da foz.

Esse comportamento também foi observado por Duncan e Fernandes (2010) que avaliaram a variação dos parâmetros limnológicos desde a confluência do Rio Negro/Solimões até o Arquipélago de Mariuá (DUNCAN; FERNANDES, 2010). Os demais pontos dentre as estações não apresentam nenhum comportamento padrão entre os períodos hidrológicos avaliados. Para melhor visualização da variação de pH ao longo dos períodos hidrológicos, os valores médios dos pontos de coletas foram agrupados e representados por estações amostrais ( $n=12$ ) e apresentados na Figura 22.

Os valores médios das estações no Arquipélago de Anavilhanas tendem a ser maiores na cheia (jul), com máximo em 5,68 em ESQ, e também na seca (out) com valor máximo 5,60, também em ESQ. Os menores valores foram encontrados na seca (nov) com mínimo de 3,92 em INI, e na enchente (mar) com mínimo de 4,50 em MON. A região montante ao parque também apresentou o mesmo comportamento na variação de pH entre as estações: maiores valores na cheia (jul) e menores em seca (nov).



**Figura 22.** Valores médios de pH das estações amostrais ao longo das 5 campanhas de 2017 (n=12)

As variações médias do potencial hidrogeniônico nas estações ao longo das campanhas no Rio Negro mostraram um comportamento decrescente de JBR (5,46) a INI (4,67), seguido de aumento de INI (4,67) a ESQ (5,11), porém de INI (4,67) a DIR (4,68) não é notado um grande aumento de pH. A estações JUS (5,08) apresenta valores médios entre o que foi encontrado em DIR e ESQ (4,69 - 5,11). O pH no Rio Negro mostra comportamento oposto ao pH do rio Solimões, onde observa-se que a tendência do pH é aumentar durante os períodos intermediários de enchente e vazante e diminuir nos demais períodos (SOUSA, 2008).

De maneira geral, a região de Anavilhanas apresenta baixos valores de pH em todas campanhas, em desacordo com o CONAMA 357/05, que estipula uma faixa adequada de pH de 6 a 9 (BRASIL, 2005). Todavia, esses valores não contemplam a diversidade dos ambientes aquáticos da região amazônica. Conforme estudos na região, os resultados observados estão de acordo dos valores obtidos para ambientes de água pretas naturais devido ao alto teor de substâncias húmicas presentes em suas águas (JUNK, 1983; LEENHEER; SANTOS, 1980; MMA, 2006; SANTOS et al., 1984; SIOLI, 1967).

▪ **Avaliação do comportamento do pH durante o ciclo hidrológico**

Os dados foram testados a fim de determinar a variação das fases hidrológicas, bem como as múltiplas comparações entre as fases. A avaliação foi dividida em duas partes: *Região de Anavilhanas* (MON a JUS) e *Região de Foz do Rio Banco* (JBR a MBR). As estações MBR, BRA e JBR foram divididos das demais estações, pois abrangem apenas duas campanhas, além de BRA e JBR sofrerem forte influência das águas brancas.

• *Região de Anavilhanas (MON, INI, ESQ, DIR e JUS)*

O teste de normalidade de Shapiro-Wilk (nível de significância 0,05) demonstrou que há distribuição normal entre as réplicas de cada ponto, assim como para as estações ( $p > 0,05$ ). Os valores para o teste de normalidade de Shapiro-Wilk para os meses de coleta estão dispostos na Tabela 10.

**Tabela 10.** Avaliação da normalidade e estatística descritiva para pH em Anavilhanas (0,05;15)

Período hidrológico	W <sub>calculado</sub>	W <sub>tabelado</sub>	p-valor	Distribuição	Média	Desvio padrão	Variância	CoefVar
enchente (março)	0,940	0,881	0,376	Normal	4,65	0,10	0,01	2,05
cheia (maio)	0,923		0,213	Normal	4,90	0,25	0,06	5,10
cheia (julho)	0,927		0,249	Normal	5,18	0,32	0,10	6,13
seca (outubro)	0,956		0,629	Normal	5,18	0,30	0,09	5,73
seca (novembro)	0,882		0,051	Normal	4,23	0,18	0,03	4,27

Como todas campanhas apresentaram distribuição normal ( $p > 0,05$ ), procedeu-se com os testes para verificar a estimativa da variância ao longo das fases hidrológicas, utilizou-se dois testes paramétricos: Análise de Variância (ANOVA) para Medidas Repetidas – testa a hipótese de que as médias de duas ou mais populações são iguais – e Teste de Tukey Pareado – executa múltiplas comparações entre as populações (VIEIRA, 2006). Ambos testes possuem nível de significância de 0,05.

O resultado do Teste ANOVA para Medidas Repetidas mostrou que existe uma variação significativa de potencial hidrogeniônico entre os períodos hidrológicos ( $p < 0,001$ ). Dessa forma, seguiu-se para o Teste de Tukey Pareado para avaliar quais

períodos hidrológicos apresentaram diferença (Anexo III-A). Na região de Anavilhanas, o teste de Tukey apontou que apenas os meses de julho e outubro não apresentaram diferença entre as campanhas ( $p = 1,000$ ), ou seja, são estatisticamente semelhantes entre si. As demais comparações entre os períodos hidrológicos são significativamente diferentes ( $p < 0,05$ ), inclusive em campanhas que compreendem o mesmo período hidrológico: cheia (maio-julho) e seca (outubro-novembro). As maiores diferenças foram encontradas em julho-novembro- e outubro-novembro.

Os resultados deste estudo foram comparados com pesquisas realizadas por Leenheer e Santos (1980), com abrangência a quatro pontos amostrais no Arquipélago de Anavilhanas; Sousa (2008) que analisou as flutuações limnológicas no extremo sul do arquipélago; e demais estudos que avaliaram o potencial hidrogeniônico de águas pretas naturais na região amazônica. A disposição de tais resultados é apresentada na Tabela 11. Dividiu-se as fases hidrológicas nos seguintes períodos: *enchente* – janeiro a março (1ª coleta); *cheia 1* – abril a maio (2ª coleta) e *cheia 2* - junho a julho (3ª coleta); *seca 1* – outubro (4ª coleta:) e *seca 2* – novembro a dezembro (5ª coleta).

**Tabela 11.** Comparação dos valores de pH em ambientes naturais de água preta.

Período hidrológico	O autor (2019)	HYBAM (2003-2012)*	Leenheer e Santos (1980)	Sousa (2008)	Silva (2012)	Santos et al. (1984)	Kühler et al. (2000)	Cunha e Pa-socaloto (2006)	Horbe e Oliveira (2008)	Duncan e Fernandes (2010)	Oliveira e Ferreira (2008)
<b>enchente</b> (jan-mar)	4,65±0,10	4,74	4,60	4,46	-	4,37 <sup>1</sup>	4,98 <sup>3</sup>	4,95 <sup>1,2</sup>	5,15 <sup>1</sup>	4,50 <sup>2</sup>	4,58 <sup>3,4</sup>
<b>cheia 1</b> (abr-mai)	4,90±0,25	4,49	4,70	5,35	4,59						
<b>cheia 2</b> (jun-jul)	5,18±0,32	4,57									
<b>seca 1</b> (out)	5,18±0,30	4,84	5,20	4,90	5,72						
<b>seca 2</b> (nov-dez)	4,23±0,18	4,79									

\* Estação de referência HYBAM – Serrinha (Rio Negro) / <sup>1</sup>seca. <sup>2</sup>cheia. <sup>3</sup>enchente. <sup>4</sup>vazante.

Os valores médios para esse estudo variam de 4,23 no período de seca (nov) a 5,18 no período de cheia (jul) e seca (out). O estudo de Sousa (2008) apresentou o variação de pH entre os períodos hidrológicos, com maiores valores no período de cheia (pH 5,35), porém com menores valores no período de enchente (pH 4,46)

(SOUSA, 2008). As investigações de Leenheer e Santos (1980) e Silva (2012) mostraram os maiores valores no período de águas baixas, 5,20 e 5,72, respectivamente e menores no período de enchente e cheia, 4,60 e 4,59, respectivamente (LEENHEER; SANTOS, 1980; SILVA, 2012). A estação de referência do HYBAM – Serrinha, localizada no município de Santa Isabel do Rio Negro (AM), no intervalo de 9 anos de monitoramento, apresentou valores médios de pH em  $4,62 \pm 0,45$  ( $n=60$ ), com maiores valores no período de seca e menores na cheia (ORE-HYBAM, 2018). Os demais estudos citados na Tabela 11 corroboram a característica ácida das águas naturais do Rio Negro, com valores entre 4,37 e 5,72 (CUNHA; PASCOALOTO, 2006; DUNCAN; FERNANDES, 2010; HORBE; OLIVEIRA, 2008; KÜCHLER; MIEKELEY; FORSBERG, 2000; OLIVEIRA; FERREIRA, 2008; SANTOS et al., 1984).

- *Região de Foz do Rio Branco (MBR, BRA e MBR)*

O teste de Shapiro-Wilk mostrou que apenas a estação JBR apresentou comportamento não-paramétricos ( $p < 0,05$ ). Essa dispersão de valores de pH em JBR pode ser justificada pelo fato da estação estar mais próxima da foz do Rio Branco e, conseqüentemente, ser a mais afetada pelas águas de pH mais elevado do Rio Branco. Os testes de Wilcoxon Pareado (não-paramétrica) para JBR e t Pareado (paramétrica) para MBR e MBR foram realizados para analisar a variação entre o período de cheia (jul) e seca (nov). Os resultados dos testes indicaram que há diferenças significativas entre os períodos analisados ( $p < 0,01$ ). A Tabela 12 exhibe os resultados dos estudos realizados no Rio Branco a fim de exemplificar suas características naturais.

**Tabela 12.** Comparação dos valores de pH em ambientes naturais no Rio Branco.

Período hidrológico	O autor (2019)	HYBAM (2001-2011) *	Leenheer e Santos (1980)	Leenheer (1980)	Santos et al. (1984)	Duncan e Fernandes (2010)	Kuchler et al. (2000)	Santos et al. (1985)
<b>cheia 2</b> (jun-jul)	$6,39 \pm 0,09$	6,71	6,05	6,50 <sup>2,3</sup>	6,60 <sup>1</sup>	6,35 <sup>2</sup>	6,07 <sup>3</sup>	6,55
<b>seca 2</b> (nov-dez)	$5,94 \pm 0,11$	6,59	5,80					

\* Estação de referência HYBAM – Caracará (Rio Branco) (Fonte: <http://www.ore-hybam.org>) <sup>1</sup> seca. <sup>2</sup> cheia. <sup>3</sup> enchente.

O estudo de Leenheer e Santos (1980), que descreveu a flutuação de pH no Rio Branco cerca de 30 km acima de sua desembocadura no Rio Negro, encontrou

valores de pH entre 5,80 a 6,71, corroborando com valores de analisados nesse estudo, além de apresentar também os maiores valores no período de cheia, assim como a Estação de Referência de Caracarái (LEENHEER; SANTOS, 1980; ORE-HYBAM, 2018). Para Leenheer (1980), Santos et al. (1984;1985), Kuchler et al. (2000) e Duncan e Fernandes (2010) os valores de pH variaram de 6,60 a 6,07 em diferentes períodos, confirmando os valores típicos de águas brancas, entre 6,5 e 7,0 dependendo do substrato geológico (DUNCAN; FERNANDES, 2010; KÜCHLER; MIEKELEY; FORSBERG, 2000; LEENHEER, 1980; MMA, 2006; SANTOS et al., 1984, 1985).

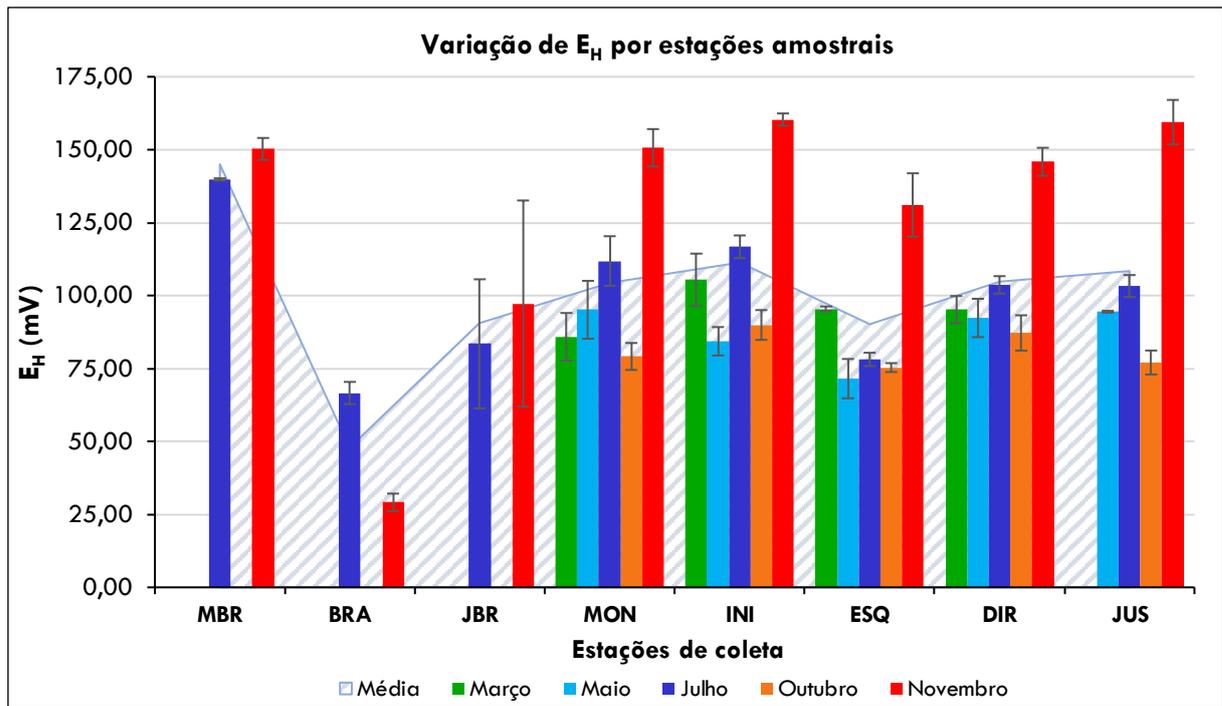
### 5.2.2 Potencial de Oxirredução ( $E_H$ )

Na natureza, muitas reações químicas envolvem transferência de elétrons. Em pH 7,0 e a 25°C, a água com concentrações saturadas de oxigênio apresenta um potencial de +500 mV. Esse fenômeno possui relação direta tanto por potencial redox ( $E_H$ ), como por potencial hidrogeniônico (pH), dependendo dessas duas variáveis, podem alterar de maneira brusca a mobilidade de elementos químicos, como ferro, manganês, carbono, nitrogênio e enxofre. Em alguns casos, essa variação de mobilidade química pode levar a toxicidade de determinado compartimento ambiental (JARDIM, 2014; TUNDISI; TUNDISI, 2008).

Os valores de  $E_H$  são apresentados no Anexo II-A. Na área de estudo em Anavilhanas, os resultados de  $E_H$  variaram de  $64,00 \pm 1,73$  mV em ESQ\_D na cheia (mai) a  $167,00 \pm 0,71$  mV em JUS\_C na seca (nov). O parâmetro não apresentou valores mínimos característicos em um período específico, variando entre as campanhas de maio e outubro, com valores mínimos de 64,00 mV em ESQ\_D na cheia (mai) e 73,80 em MON\_D na seca (out). As alterações significativas de  $E_H$  em ambientes aquáticos podem ocorrer de acordo com as alterações dos sistemas em função de diversos processos envolvidos (ESTEVES, 2011).

Analisando as três estações amostrais na Região de Foz do Rio Branco (MBR, BRA e JBR) verificou-se que a estação BRA apresentou menores valores de  $E_H$  em comparação com a região do PARNA. Em ambos períodos analisados, os valores para o Branco variaram de 25,80 mV na seca (nov) a 70,20 mV na cheia (jul). A estação JBR mostrou uma acentuada variação gradual de  $E_H$  de uma margem a outra, com diferença de 44,20 mV (cheia) e 69,40 mV (seca) entre as margens esquerda e

direita. A margem esquerda obteve os menores valores de potencial redox causados pela proximidade da foz do Rio Branco, com 60,80 mV e 66,40mV, cheia e seca respectivamente. A variação de  $E_H$  é melhor observada usando-se a média dos valores para cada estação amostral, conforme a Figura 23.



**Figura 23.** Valores médios de  $E_H$  das estações de coleta ao longo das 5 campanhas em 2017 (n=12)

As variações médias do  $E_H$  nas estações ao longo das campanhas no Rio Negro mostraram um comportamento decrescente de MBR (145,03 mV) a JBR (90,37 mV); da estação JBR os valores tendem a aumentar até INI (111,35 mV); de INI (111,35 mV) a ESQ (90,31 mV) os valores decrescem, assim como de INI (111,35 mV) a DIR (104,85 mV), porém com menor intensidade que ESQ. A estação JUS (108,57 mV) apresenta valor médio maior tanto para DIR, quanto para ESQ.

Os valores médios de potencial redox nas estações amostrais no Arquipélago de Anavilhanas tendem a ser maiores na seca (nov), com máximo em 160,33 mV em INI e menores também na seca (out) e na cheia (mai), com mínimo de 71,53 mV em ESQ em outubro. A região montante ao parque apresentou o mesmo comportamento na variação de  $E_H$  apenas para as estações MBR e JBR. A estação BRA exibiu comportamento contrário ao observado no Rio Negro, com maiores valores na cheia e menores na seca. Todavia, a baixa vazão do Branco no período de seca exerceu

pouca influência nesse período sobre as demais estações, exceto em JBR. Em águas naturais, os valores de  $E_H$  podem variar de -500 a +700 mV. Nesses ambientes, o agente oxidante mais importante é o oxigênio dissolvido, onde sob as condições de reação é reduzido para formação, em geral, de  $H_2O$  ou  $OH^-$  (ESTEVES, 2011).

▪ **Avaliação do comportamento do  $E_H$  durante o ciclo hidrológico**

- *Região de Anavilhanas (MON, INI, ESQ, DIR e JUS)*

O teste de normalidade de Shapiro-Wilk (nível de significância 0,05) demonstrou que houve distribuição normal entre as réplicas de cada ponto, assim como para as estações ( $p > 0,05$ ). Os valores para o teste de normalidade de Shapiro-Wilk para os meses de coleta estão dispostos na Tabela 13.

**Tabela 13.** Avaliação da normalidade e estatística descritiva para  $E_H$  em Anavilhanas (0,05;15)

Período hidrológico	$W_{\text{calculado}}$	$W_{\text{tabelado}}$	p-valor	Distribuição	Média (mV)	Desvio padrão	Variância	CoefVar
enchente (março)	0,896	0,881	0,082	Normal	95,45	8,10	65,69	8,49
cheia (maio)	0,946		0,472	Normal	87,56	10,71	114,76	12,23
cheia (julho)	0,889		0,065	Normal	102,73	14,36	206,26	13,98
seca (outubro)	0,888		0,062	Normal	81,73	7,10	50,46	8,69
seca (novembro)	0,928		0,257	Normal	149,48	12,54	157,2	8,39

O resultado da Análise de Variância (ANOVA) para Medidas Repetidas revelou que há variação significativa entre os períodos hidrológicos ( $p < 0,001$ ) na região do PARNA. O Teste de Tukey (Anexo III-A) mostrou que apenas as comparações entre os meses de outubro-maio ( $p = 0,589$ ), julho-março ( $p = 0,367$ ) e maio-março ( $p = 0,285$ ) não se diferiram entre as campanhas. As demais comparações são significativamente diferentes ( $p < 0,05$ ), inclusive nas campanhas que compreenderam os mesmos períodos hidrológico: maio-julho (cheia,  $p = 0,002$ ) e outubro-novembro (seca,  $p < 0,001$ ), que apresenta a maior diferença entre as campanhas.

Conforme estudos realizados por Horbe e Oliveira (2008) em 17 igarapés naturais de água preta; Pinto et al. (2009) e Mulholland et al., (2015) no Rio Negro, os ambientes de aquáticos não antropizados de água preta apresentam valores de 140

a 438 mV (Tabela 14).

**Tabela 14.** Comparação dos valores de  $E_H$  (mV) em ambientes naturais de água preta.

Período hidrológico	O autor (2019)	Pinto et al. (2009)	Mulholland et al. (2015)	Horbe e Oliveira (2008)
<b>enchente</b> (jan-mar)	95,45 ± 8,10	-	-	237 <sup>1</sup>
<b>cheia 1</b> (abr-mai)	87,56 ± 10,71	180	438	
<b>cheia 2</b> (jun-jul)	102,73 ± 14,36			
<b>seca 1</b> (out)	81,73 ± 7,10	140	385	
<b>seca 2</b> (nov-dez)	149,48 ± 12,54			

<sup>1</sup> seca

Os estudos Pinto et al. (2009) e Mulholland et al. (2015) encontraram mínimos de 140 mV e 385 mV, respectivamente, no período de seca, enquanto na cheia os valores variaram de 180 mV a 438 mV (MULHOLLAND et al., 2015; PINTO et al., 2009). Horbe e Oliveira (2008) encontraram valores médios de 237 mV, apresentando variação de 162 mV a 333 mV no período de seca para os igarapés de água preta (HORBE; OLIVEIRA, 2008). Em relação a variação sazonal, a região de Anavilhanas apresentou valores de  $E_H$  com grande variação nas campanhas dentro do mesmo período hidrológico, onde é possível observar os valores máximos e mínimos no período de seca.

- *Região de Foz do Rio Branco (MBR, BRA e MBR)*

O teste de Shapiro-Wilk mostrou resultados paramétricos para JBR ( $p = 0,116$ ) e não-paramétricos para as estações BRA ( $p = 0,004$ ) e MBR ( $p = 0,011$ ). O teste de t Pareado em JBR indicou que não houve variação de potencial redox entre as duas campanhas ( $p = 0,246$ ). No entanto, para MBR e BRA, o Teste de Wilcoxon Pareado apontou que houve variação significativa entre os períodos hidrológicos nas estações, MBR ( $p = 0,036$ ) e BRA ( $p = 0,027$ ). A Tabela 15 exhibe os resultados de um estudo realizado no Rio Solimões, a fim de exemplificar suas características naturais de águas brancas.

**Tabela 15.** Comparação de  $E_H$  (mV) em ambientes naturais de água branca.

Período hidrológico	O autor (2019)	Mulholland et al. (2015)
<b>cheia 2</b> (jun-jul)	$66,60 \pm 3,82$	322
<b>seca 2</b> (nov-dez)	$29,13 \pm 3,00$	334

A estação BRA apresentou menores valores em relação ao encontrado no Rio Negro em todas as campanhas desse estudo. Mulholland et al. (2015) encontrou valores que variam de 322 a 334 mV no período de cheia e seca, respectivamente no Rio Solimões. A Resolução CONAMA 357/05 não estabelece padrões máximos e mínimos para o potencial redox nos corpos hídricos. Estudos a respeito da avaliação da qualidade de uma água relacionados com a química de oxidação-redução apontam diferenças de potencial positivas entre 200 mV e 600 mV (máximo de 700 mV) indicam um meio fortemente oxidante. Diferenças de potencial entre -100 mV e -200 mV (mínimo de 500 mV) revelam meios redutores. Os valores observados em rio de águas naturais são fracamente oxidantes, devido à presença restrita de oxigênio dissolvido (ESTEVES, 2011; FIORUCCI; FILHO, 2005).

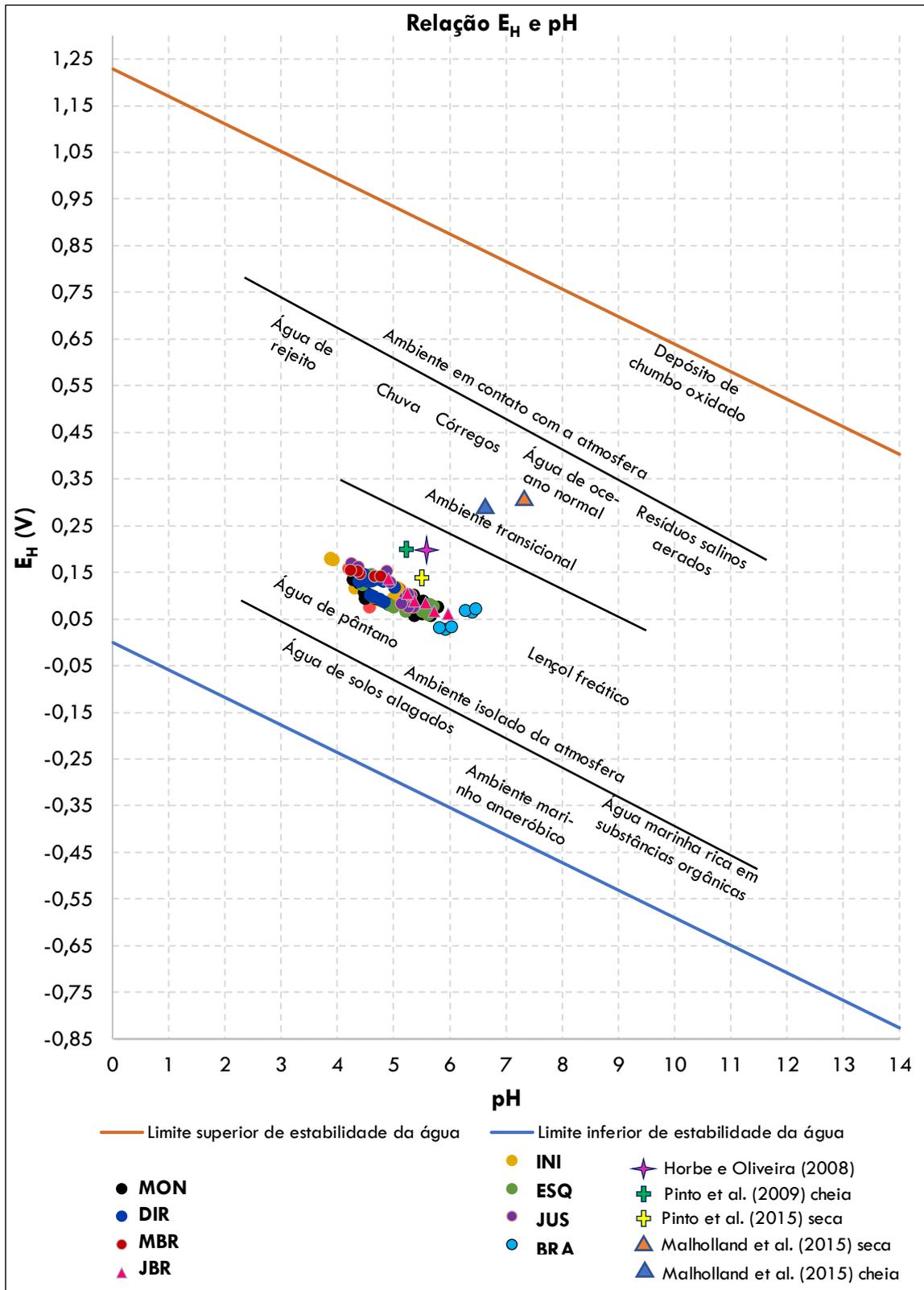
### 5.2.2.1 Interpretação dos valores de $E_H$ e diagrama $E_H$ x pH

As medições do potencial redox podem ser utilizadas para previsões e diagnósticos quanto à oferta ou deficiência de elétrons num dado meio, e consequentemente estabelecer espécies químicas predominantes por meio da sua mobilidade nos compartimentos (JARDIM, 2014; TUNDISI; TUNDISI, 2008).

Os valores de  $E_H$  precisam ser analisados com certa atenção, uma vez que nem sempre a cinética permite que as condições de equilíbrio termodinâmico sejam estabelecidas em ambientes complexos e que se alteram constantemente, como é o caso de sistemas aquáticos naturais (JARDIM, 2014). Os dados obtidos de pH e  $E_H$  foram inseridos no diagrama proposto por Krauskopf em 1972 e Pourbaix simplificado (Figura 24), que exhibe as posições generalizadas de alguns ambientes aquáticos (PALMER; JOHNSON, 1989).

A relação entre pH e  $E_H$  indica que o ambiente aquático de Anavilhanas varia de transicional para ambiente isolado da atmosfera com caráter ácido. Os valores de potencial redox medidos em sistemas naturais deverão se situar dentro dos limites

superior e inferior de estabilidade da água mostrados no diagrama.



**Figura 24.** Correlação entre os parâmetros de  $E_H$  e pH das estações estudadas com base no diagrama de Krauskopf (1972) e Johnson et al. (1989).

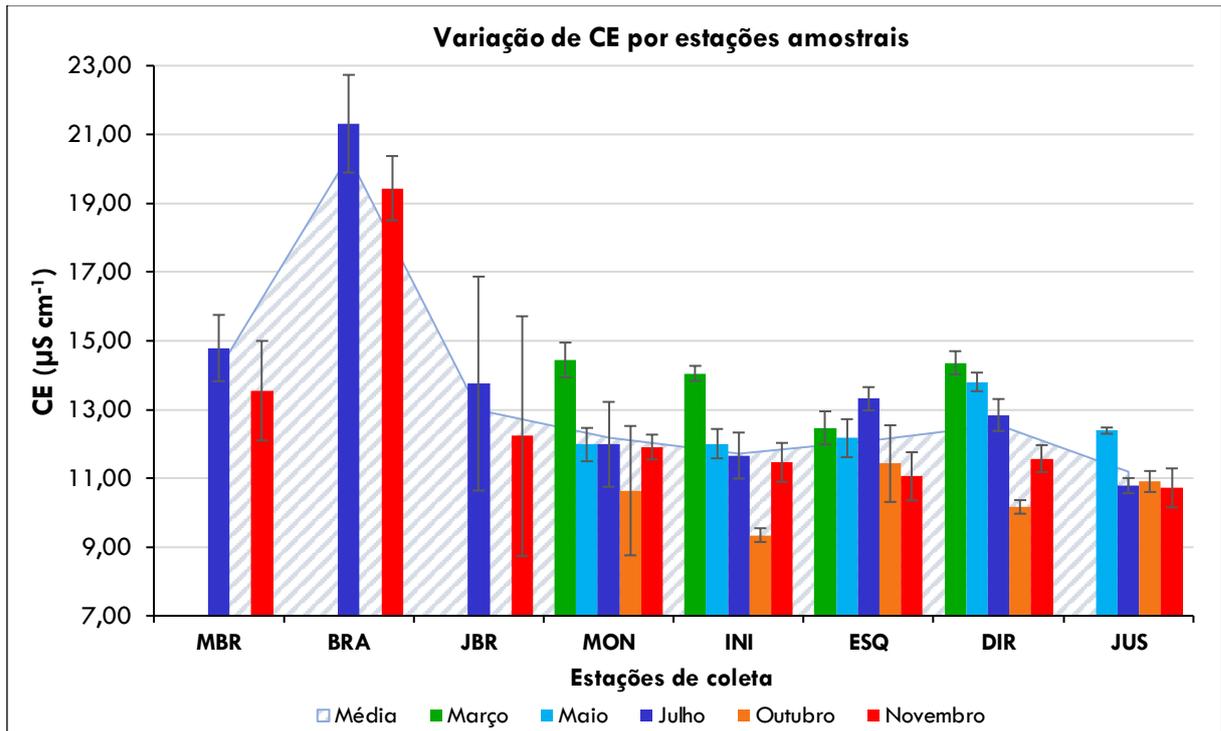
Essa relação de variáveis possibilita apontar quais espécies predominantes podem ser encontradas na amostra investigada, muito embora nem sempre a cinética química permita que esta previsão ocorra, em especial em reações mediadas por micro-organismos (JARDIM, 2014).

### 5.2.3 Condutividade Elétrica (CE)

A condutividade elétrica é a expressão numérica da capacidade de um corpo conduzir a corrente elétrica. Esse parâmetro depende das concentrações iônicas e da temperatura e indica a quantidade de sais existentes na coluna d'água e, portanto, representa uma medida indireta da concentração de poluentes (CETESB, 2017). É um dos parâmetros mais úteis, pois fornece informações tanto sobre o metabolismo do ecossistema aquático quanto para alterações em uma bacia de drenagem (ESTEVES, 1998). Os valores de condutividade elétrica são apresentados no Anexo II-A.

Na área de estudo em Anavilhanas, os valores de CE variaram de  $9,12 \pm 0,11 \mu\text{S cm}^{-1}$  em INI\_C na seca (out) a  $14,89 \pm 0,01$  em MON\_E na enchente. A condutividade elétrica não apresentou valores mínimos característicos em uma campanha específica, variando entre as campanhas de outubro e novembro. O período de enchente apresentou majoritariamente os maiores valores de condutividade elétrica na região do parque de Anavilhanas, exceto na estação ESQ, onde todos os pontos da estação apresentaram maiores valores de CE no período de cheia (jul).

Nas três estações amostrais a montante ao parque (MBR, BRA e JBR) é possível verificar a alteração de CE em JBR\_E causada pelas águas de maior condutividade elétrica do Rio Branco (Anexo II-A). Em BRA, os valores de CE variaram de  $22,74 \mu\text{S cm}^{-1}$  (jul) a  $18,48 \mu\text{S cm}^{-1}$  (nov). Seus maiores valores em relação ao Rio Negro são característicos de rios de água branca (MMA, 2006). As estações a montante do parque exibiram maiores resultados no período da cheia, com notável aumento de CE margem esquerda em JBR. Esse efeito é explicado pela influência do aporte da foz do Rio Branco sobre as estações a jusante, contribuindo para aumento em pontos mais próximos a foz (DUNCAN; FERNANDES, 2010). A variação de CE é melhor observada utilizando-se a média dos valores para cada estação (Figura 25).



**Figura 25.** Valores médios de CE das estações de coleta ao longo das 5 campanhas em 2017 (n=12)

Os valores médios de condutividade elétrica nas estações mostraram um comportamento decrescente de MBR ( $14,17 \mu\text{S cm}^{-1}$ ) a JBR ( $12,99 \mu\text{S cm}^{-1}$ ) mesmo com a contribuição do Rio Branco ( $30,38 \mu\text{S cm}^{-1}$ ) sobre a margem esquerda; a partir estação JBR os valores tendem a diminuir de MON ( $12,19 \mu\text{S cm}^{-1}$ ) até INI ( $11,71 \mu\text{S cm}^{-1}$ ); de INI ( $11,71 \mu\text{S cm}^{-1}$ ) a ESQ ( $12,09 \mu\text{S cm}^{-1}$ ) os valores aumentam, assim como de INI a DIR ( $12,55 \mu\text{S cm}^{-1}$ ). A estação JUS ( $11,20 \mu\text{S cm}^{-1}$ ) apresenta valor médio menor tanto para a estação DIR, quanto para ESQ.

Conforme a literatura, rios de águas brancas apresentam valores acima de  $60 \mu\text{S cm}^{-1}$  enquanto rios de águas negras exibem CE por volta de  $8,0 \mu\text{S cm}^{-1}$  (MEADE et al., 1979; MMA, 2006; SIOLI, 1967). No entanto, o Rio Branco apresenta um comportamento atípico em suas características hidroquímicas: no auge do período seco (dezembro a março), o Rio Branco é mais semelhante aos rios de água clara ( $5,0$  a  $6,0 \mu\text{S cm}^{-1}$ ), como o Tapajós, do que aos rios de água branca, como o Solimões. A dificuldade em enquadrar o Rio Branco no clássico sistema de rios de água branca, preta ou clara levou pesquisadores a proporem sua classificação como rio de “água semelhante à branca”, embora seus tributários possam ser classificados como rios de águas brancas, pretas ou claras, em função da sua localização (ISA, 2011).

- **Avaliação do comportamento do CE durante o ciclo hidrológico**
- *Região de Anavilhanas (MON, INI, ESQ, DIR e JUS)*

O teste de normalidade de Shapiro-Wilk demonstrou que houve distribuição normal entre as réplicas de cada ponto, assim como para as estações ( $p > 0,05$ ). Os valores para o teste de normalidade estão dispostos na Tabela 16.

**Tabela 16.** Avaliação da normalidade e estatística descritiva para CE em Anavilhanas (0,05;15)

Período hidrológico	$W_{\text{calculado}}$	$W_{\text{tabelado}}$	p-valor	Distribuição	Média ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ )	Desvio padrão	Variância	CoefVar
enchente (março)	0,940	0,881	0,389	Normal	13,75	0,83	0,69	6,06
cheia (maio)	0,883		0,052	Normal	12,47	0,78	0,62	6,29
cheia (julho)	0,896		0,084	Normal	12,12	1,09	1,18	8,97
seca (outubro)	0,910		0,136	Normal	10,50	1,11	1,24	10,61
seca (novembro)	0,955		0,599	Normal	11,34	0,62	0,39	5,48

O teste ANOVA para Medidas Repetidas mostrou que existe variação significativa entre os períodos hidrológicos ( $p < 0,001$ ). O Anexo III-A contém quais meses apresentaram similaridade a partir de teste de Tukey. O teste de Tukey apontou que apenas as comparações entre os meses de maio-julho ( $p = 0,826$ ) ambos do período de cheia, julho- novembro ( $p = 0,147$ ) e outubro-novembro ( $p = 0,090$ ) ambos no período de seca, não se diferiram entre as campanhas. As demais comparações são significativamente diferentes ( $p < 0,05$ ), sendo março-outubro os períodos que mais apresentaram diferença de condutividade.

A condutividade elétrica analisada em rios de água preta com características naturais na região amazônica está disposta na Tabela 17 para avaliação e comparação com as demais pesquisas nessa região.

**Tabela 17.** Comparação dos valores de CE ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ ) em ambientes naturais de água preta

Período hidrológico	O autor (2019)	HYBAM (2003-2011)*	Sousa (2008)	Leenheer e Santos (1980)	Silva (2012)	Santos et al. (1984)	Kuchler et al. (2000)	Cunha e Pascoaloto (2006)	Horbe e Oliveira (2008)	Duncan e Fernandes (2010)	Oliveira e Ferreira (2008)
enchente (jan-mar)	13,75±0,83	7,47	9,90	11,40	-	11,23 <sup>1</sup>	9,70 <sup>3</sup>	10,00 <sup>1,2</sup>	11,43 <sup>1</sup>	16,00 <sup>2</sup>	11,14 <sup>3,4</sup>
cheia 1 (abr-mai)	12,47±0,78	7,15	11,10	10,80	14,08						
cheia 2 (jun-jul)	12,12±1,09	6,98									
seca 1 (out)	10,50±1,11	7,22	9,50	8,95	10,40						
seca 2 (nov-dez)	11,34±0,62	7,35									

\* Estação de referência HYBAM - Serrinha / <sup>1</sup>seca. <sup>2</sup>cheia. <sup>3</sup>enchente. <sup>4</sup>vazante

Em relação ao período sazonal, a região de Anavilhanas apresentou os maiores resultados de CE no período de enchente, influenciado principalmente pelo lixiviação provocado pela forte precipitação nesse período (330 mm), seguido do período de cheia e menores valores seca. Esse mesmo comportamento é observado por Leenheer e Santos (1980), porém Sousa (2008) descreve o período de cheia como de maior condutividade elétrica em águas pretas (LEENHEER; SANTOS, 1980; SOUSA, 2008). A investigação de Silva (2012) apresentou valores entre 10,40 a 14,17  $\mu\text{S cm}^{-1}$  no período de seca e cheia, respectivamente (SILVA, 2012).

A estação de monitoramento do HYBAM Serrinha apresentou valores de 6,98 a 7,47  $\mu\text{S cm}^{-1}$  sendo os maiores no período de enchente, seguido da seca e menores na cheia. A média geral (n=123) em Serrinha no intervalo de 8 anos de monitoramento da estação é  $7,37 \pm 3,37 \mu\text{S cm}^{-1}$  (ORE-HYBAM, 2018). Os demais estudos corroboram os valores característicos de rios naturais de água preta, com condutividade elétrica aproximadamente 8,00  $\mu\text{S cm}^{-1}$  (CUNHA; PASCOALOTO, 2006; DUNCAN; FERNANDES, 2010; HORBE; OLIVEIRA, 2008; KÜCHLER; MIEKELEY; FORSBERG, 2000; MMA, 2006; OLIVEIRA; FERREIRA, 2008; SANTOS et al., 1984).

- *Região de Foz do Rio Branco (MBR, BRA e MBR)*

O teste de normalidade mostrou resultados paramétricos apenas em BRA ( $p = 0,086$ ); MBR ( $p = 0,010$ ) e JBR ( $p = 0,008$ ) apresentaram valores não-paramétricos. O teste t Pareado em BRA mostrou que há variação significativa entre as duas campanhas ( $p < 0,001$ ). O teste de Wilcoxon Pareado evidenciou que a estação MBR ( $p$

= 0,058) não apresenta variação entre o período de cheia e seca, mas JBR ( $p = 0,009$ ) exibiu variação entre os períodos em razão da margem esquerda apresentar os maiores valores. Os resultados para o comportamento do Rio Branco em outros estudos são apresentados na Tabela 18. Os dados mostram maiores valores condutividade elétrica do Rio Branco em relação ao Rio Negro em todos os estudos as campanhas.

**Tabela 18.** Comparação dos valores de CE ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ ) no Rio Branco

Período hidrológico	O autor (2019)	HYBAM (2001-2011) *	Leenheer e Santos (1980)	Leenheer (1980)	Santos et al. (1984)	Kuchler et al. (2000)	Duncan e Fernandes (2010)	Santos et al. (1985)
<b>cheia 2</b> (jun-jul)	$19,44 \pm 4,86$	25,97	20,65	33,00 <sup>2,3</sup>	15,62 <sup>1</sup>	10,00 <sup>3</sup>	19,50 <sup>2</sup>	21,46 <sup>3</sup>
<b>seca 2</b> (nov-dez)	$21,31 \pm 3,16$	26,07	17,4					

\* Estação de referência HYBAM - Caracaraí / <sup>1</sup> seca. <sup>2</sup> cheia. <sup>3</sup> enchente

Mesmo sendo um rio de água semelhante a branca, o Branco apresentou condutividade elétrica abaixo do padrão esperado para rios de águas brancas ( $>60,0 \mu\text{S cm}^{-1}$ ) e acima para rios de águas claras (5 a  $6,0 \mu\text{S cm}^{-1}$ ) em todo os períodos. A variação de CE em estudos no Rio Branco apresentou uma variação de  $10,0 \mu\text{S cm}^{-1}$  a  $33,0 \mu\text{S cm}^{-1}$  (DUNCAN; FERNANDES, 2010; KÜCHLER; MIEKELEY; FORSBERG, 2000; LEENHEER, 1980; LEENHEER; SANTOS, 1980; SANTOS et al., 1984, 1985). A estação do HYBAM Caracaraí apresentou, no intervalo de 10 anos de monitoramento, média geral ( $n = 284$ ) de  $22,16 \pm 4,78 \mu\text{S cm}^{-1}$  (ORE-HYBAM, 2018).

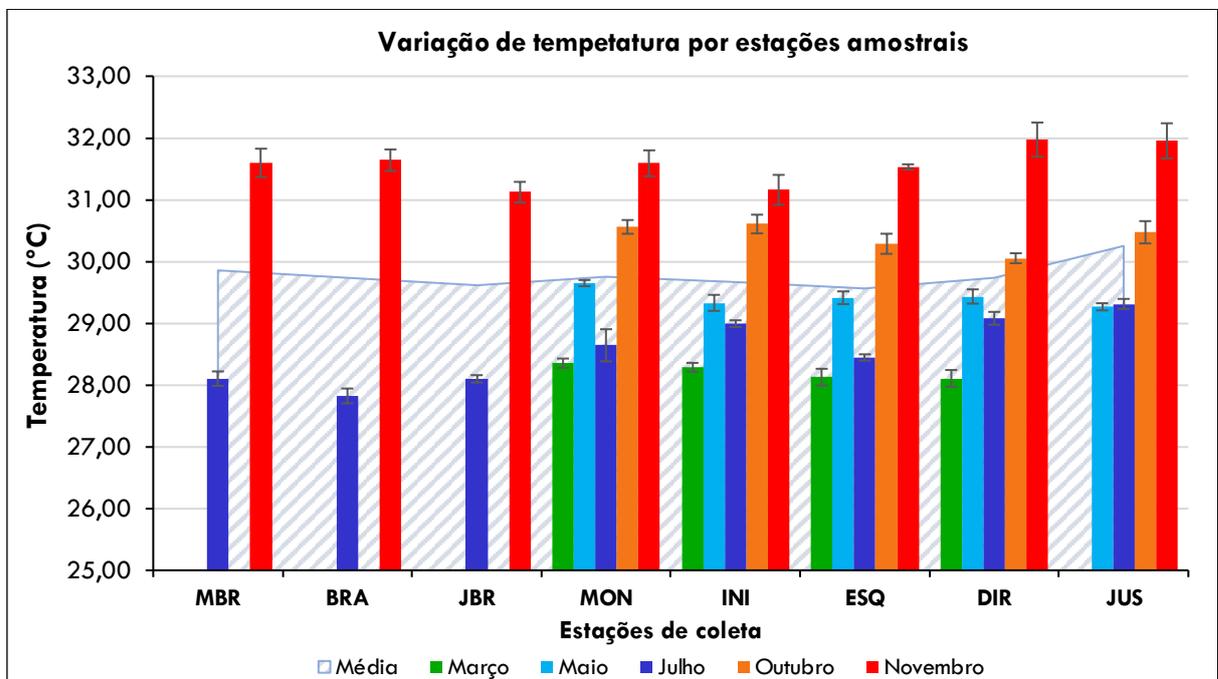
A CE fornece uma boa indicação das modificações na composição das águas, especialmente na sua concentração mineral, mas não fornece nenhuma indicação das quantidades relativas dos vários componentes. O CONAMA 357/05 não estabelece valores máximos de condutividade elétrica. A concentração de íons presentes nos corpos hídricos aumenta à medida que mais sólidos dissolvidos são adicionados, assim altos valores podem indicar características corrosivas da água. A CETESB estipula que níveis superiores a  $100 \mu\text{S cm}^{-1}$  indicam ambientes impactados (CETESB, 2017).

#### 5.2.4 Temperatura (Temp)

Variações de temperatura são parte do regime climático normal. Os corpos hídricos naturais apresentam variações sazonais e diurnas, bem como estratificação

vertical. A temperatura superficial é influenciada por fatores tais como latitude, altitude, estação do ano, período do dia, taxa de fluxo e profundidade (CETESB, 2017). Em geral, as medições de temperatura ocorram entre as 13h as 15h. Os dados obtidos nas campanhas estão dispostos no Anexo II-B.

Na área de estudo em Anavilhanas, a temperatura variou de  $32,29 \pm 0,11$  °C em DIR\_C na seca (nov) a  $28,00 \pm 0,07$  °C em DIR\_D na enchente. A temperatura apresentou valores mínimos majoritariamente na campanha de março em todos os pontos avaliados e maiores valores na campanha de novembro. Nas três estações amostrais a montante ao parque (MBR, BRA e JBR) é possível verificar que não existe variação de temperatura entre as estações no mesmo período (Anexo II-B). No período de seca, o mês novembro foram obtidos os maiores valores de temperatura, com máximo de  $31,86 \pm 0,01$  °C em MBR\_D e na seca (jul) os menores valores, com mínimo de  $27,70 \pm 0,01$  em BRA\_D. A variação de temperatura nas estações amostrais ao longo de todas as campanhas pode ser observada na Figura 26. É possível notar a predominância de maiores temperaturas no período de seca na região.



**Figura 26.** Valores médios de temperatura das estações de coleta nas 5 campanhas em 2017 (n=12)

A temperatura média nas estações apresentou pequena variação entre os pontos de coleta, com máximo de  $30,25$  °C em JUS e mínima de  $29,61$  °C em JBR. 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 (SOUSA, 2008).

- **Avaliação do comportamento do Temp durante o ciclo hidrológico**
- *Região de Anavilhanas (MON, INI, ESQ, DIR e JUS)*

O teste de normalidade de Shapiro-Wilk demonstrou que há distribuição normal entre as réplicas de cada ponto, assim como para as estações ( $p > 0,05$ ). Os valores para o teste de normalidade para os meses de coleta estão dispostos na Tabela 19.

**Tabela 19.** Avaliação da normalidade e estatística descritiva para Temp em Anavilhanas (0,05;15)

Período hidrológico	W <sub>calculado</sub>	W <sub>tabelado</sub>	p-valor	Distribuição	Média (°C)	Desvio padrão	Variância	CoefVar
enchente (março)	0,939	0,881	0,368	Normal	28,20	0,14	0,02	0,49
cheia (maio)	0,932		0,294	Normal	29,42	0,16	0,02	0,54
cheia (julho)	0,912		0,147	Normal	28,90	0,34	0,12	1,18
seca (outubro)	0,957		0,636	Normal	30,40	0,24	0,06	0,80
seca (novembro)	0,955		0,610	Normal	31,64	0,37	0,13	1,16

O teste ANOVA para Medidas Repetidas mostrou que existe variação significativa entre os períodos hidrológicos ( $p < 0,001$ ). O Anexo III-A contém quais meses apresentam similaridade a partir de teste de Tukey. O teste de Tukey apontou que nenhuma das comparações entre os meses apresentou similaridade entre as campanhas, sendo março-novembro os períodos que mais apresentaram diferença de temperatura.

- *Região de Foz do Rio Branco (MBR, BRA e MBR)*

O teste de normalidade de Shapiro-Wilk mostrou resultados não-paramétricos para todas as estações. O teste de Levene demonstrou a homogeneidade entre as variâncias no período de cheia e seca ( $p\text{-valor} > 0,05$ ) nas três estações. O teste de Wilcoxon Pareado mostrou que em todas as estações houve variação acentuada entre o período de cheia e seca ( $p < 0,001$ ).

Os estudos de Sousa (2008), Silva (2012) e Mulholland et al. (2015) que analisaram a variabilidade da temperatura em rios naturais da região amazônica, mostraram modificação desse parâmetro conforme as fases hidrológicas do Rio Negro, sendo o período de seca aquele que apresentou maiores temperaturas (MULHOLLAND et al., 2015; SILVA, 2012; SOUSA, 2008). A Tabela 20 reúne os valores para os estudos citados, bem como os dados das Estações de Referência do HYBAM (Serrinha e Caracarái).

**Tabela 20.** Comparação dos valores de temperatura (°C) para o Rio Negro e Rio Branco

Período hidrológico	O autor (2019) <sup>1</sup>	Serrinha (2003-2008) <sup>1*</sup>	Sousa (2008) <sup>1</sup>	Silva (2012) <sup>1</sup>	Mulholland et al. (2015) <sup>1</sup>	O autor (2019) <sup>2</sup>	Caracarái (1999-2010) <sup>2*</sup>
<b>enchente</b> (jan-mar)	28,20 ± 0,14	27,80	28,80	-	-	-	-
<b>cheia 1</b> (abr-mai)	29,42 ± 0,16	27,85	28,20	28,50	29,00	27,82 ± 0,12	28,25
<b>cheia 2</b> (jun-jul)	28,90 ± 0,34	27,93					
<b>seca 1</b> (out)	30,40 ± 0,24	28,38	30,90	31,00	32,28	31,64 ± 0,17	28,78
<b>seca 2</b> (nov-dez)	31,64 ± 0,37	28,05					

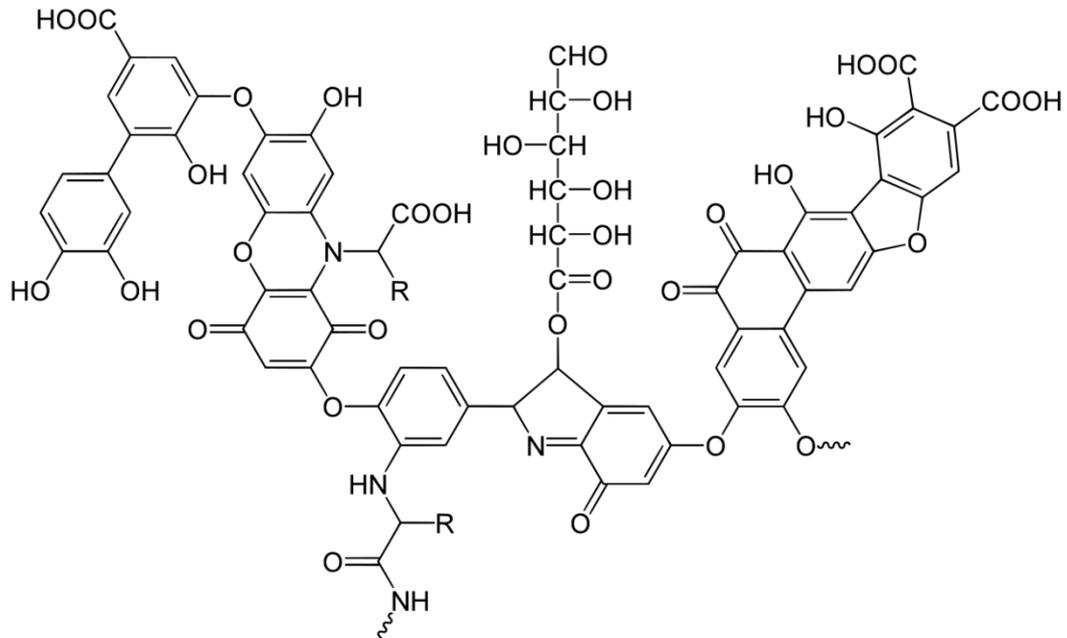
\* Estação de referência HYBAM / <sup>1</sup> Rio Negro. <sup>2</sup> Rio Branco

Em geral, os menores valores de temperatura estão presentes nos períodos de enchente e cheia com mínimo entre 27,80 a 28,20°C. Para os maiores resultados de temperatura, o período de seca, tanto para o Rio Negro, foi o que apresentou altas temperaturas com máximo de 32,28°C. Os dados do observatório do HYBAM Serrinha (2003 a 2008) apresentam valores médios (n=90) de 28,02 ± 0,22 °C; Caracarái (1999 a 2011) exibe valores médios (n=371) de 28,56 ± 0,98 °C.

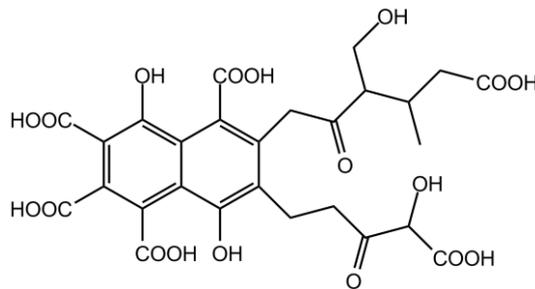
### 5.2.5 Carbono Orgânico Dissolvido (COD)

O carbono orgânico dissolvido (COD) – ou DOC (*dissolved organic carbon*) é formado por substâncias de variado peso molecular. As substâncias de maior peso são os ácidos húmicos (Figura 27) e fúlvicos (Figura 28), e os de menores são os oligopeptídeos, ácidos orgânicos e açúcares (LEENHEER; CROUÉ, 2003). Os compostos húmicos podem ser classificados em três grupos segundo sua solubilidade em meio alcalino ou ácido – *ácidos húmicos*, que são solúveis em solução alcalina mas

que se precipitam em meio ácido; *ácidos fúlvicos*, que constituem a fração das substâncias húmicas solúveis em meio ácido; *humina*, que constitui a fração que não pode ser extraída nem por meio básico nem ácido. (ESTEVES, 1998).



**Figura 27.** Exemplo de estrutura de ácido húmico.



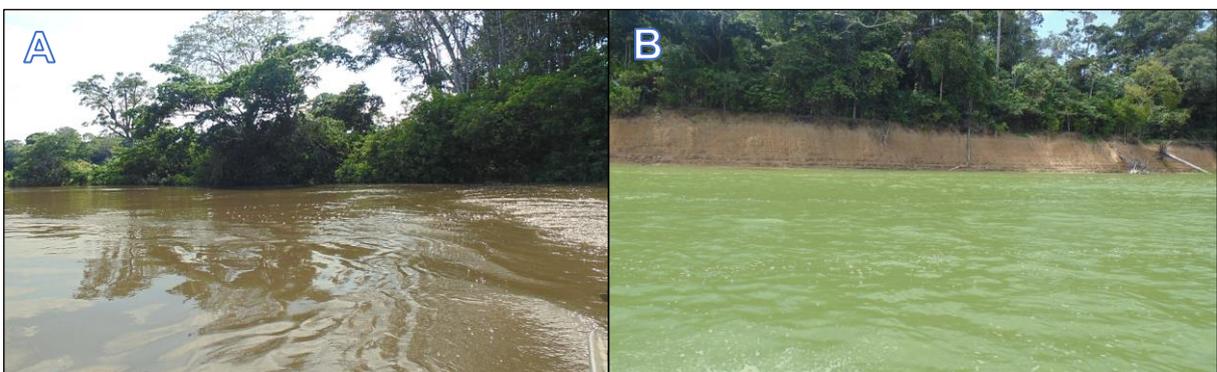
**Figura 28.** Exemplo de estrutura de ácido fúlvico.

As concentrações de COD não dependem apenas da natureza da bacia hidrográfica, mas também são influenciadas por variações sazonais e insumos de carbono orgânico articulado (COP), como escoamento superficial ou florescimento de algas. O COD influencia a dinâmica dos ecossistemas aquáticos de diversas formas (ESTEVES, 1998; LEENHEER; CROUÉ, 2003). Esse parâmetro possui importante papel como fonte de energia para bactérias e algas cianofíceas e atua como agente de interferência na fotossíntese dos organismos aquáticos. Além disso, ainda desem-

penha um importante papel como agente complexador de metais, especialmente metais que apresentam toxicidade (Cd, Zn, Cu, Ni, Pb, Co, Mn, Mg, Cr) e uma vez complexados ao COD, os metais são arrastados para o sedimento (CETESB, 2017; ESTEVES, 1998).

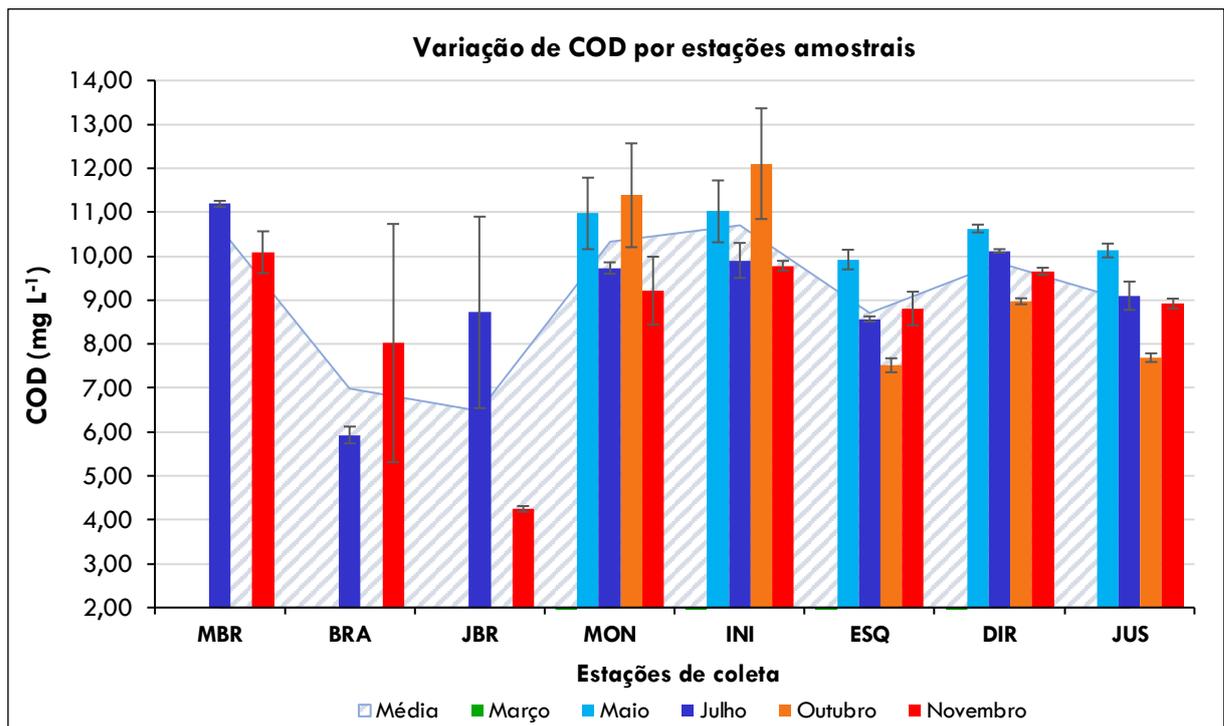
Os dados obtidos nas campanhas estão dispostos no Anexo II-B. Na área de estudo em Anavilhanas, os valores de COD variaram de  $13,52 \pm 0,20 \text{ mg L}^{-1}$  em INI\_C na seca (out) a  $7,41 \pm 0,14 \text{ mg L}^{-1}$  em ESQ\_D também na seca (out). Em geral, as maiores concentrações de COD são encontradas majoritariamente na cheia (mai), exceto na estação INI\_D/C e MON\_C/E; as menores concentrações no período de seca (out), com exceção em MON e INI. O mesmo comportamento foi identificado por Richey et al. (1990), demonstrando que a concentração de COD no Rio Negro aumenta no período de cheia, muito provavelmente associado ao processo de inundação que ocorre neste período aumentando a quantidade de matéria orgânica provenientes de vegetação oriundas das florestas (RICHEY et al., 1990; SILVA, 2012).

Nas estações amostrais a montante ao parque houve a variação na concentração de COD entre as estações no mesmo período (Anexo II-B). Nas estações MBR e JBR, o período de seca foi o período com as menores concentrações de COD, com exceção dos pontos BRA\_C e BR\_E. O aumento da concentração de COD nos pontos BRA\_C e BRA\_E (seca), cujo os valores característicos para esse período são por volta de  $5,68 \pm 0,87 \text{ mg L}^{-1}$  (ORE-HYBAM, 2018), foi devido a presença de algas que se proliferaram no período de águas baixas na região, resultando no aumento da produtividade biológica (Figura 29B) (ISA, 2011).



**Figura 29.** Estação no Rio Branco (BRA). (A) Período de cheia (julho); (B) Período de seca (novembro)  
Fonte: O autor (2017)

No período de cheia, principalmente em maio, as altas concentrações de COD são causadas pela forte precipitação na região, provocando além do arraste de substâncias orgânicas do ambiente terrestre, a dissolução de compostos orgânicos presentes na atmosfera. Em julho, houve um aumento gradativo na concentração de COD da margem direita para esquerda em JBR. Esse comportamento, assim como para demais variáveis estudadas nessa pesquisa, foi influenciado por águas contendo baixo teor de COD provenientes do Rio Branco e maior vazão nesse período, afetando principalmente a margem esquerda de JBR. Esse comportamento não é observado em nenhum dos pontos em de JBR no período de seca, pois a contribuição do Rio Branco para vazão do Rio Negro foi de apenas 7,9% no período de águas baixas. A variação de carbono orgânico dissolvido nas estações amostrais ao longo de todas as campanhas pode ser observada na Figura 30.



**Figura 30.** Valores médios de COD das estações amostrais nas 4 campanhas em 2017 (n=12)

Houve acentuada variação de COD entre as estações amostrais. Os valores médios COD mostraram um comportamento decrescente de MBR ( $10,64 \text{ mg L}^{-1}$ ) a JBR ( $6,48 \text{ mg L}^{-1}$ ) pela contribuição do Rio Branco ( $6,98 \text{ mg L}^{-1}$ ); a partir estação JBR os valores tendem a aumentar de MON ( $10,33 \text{ mg L}^{-1}$ ) até INI ( $10,70 \text{ mg L}^{-1}$ ); de INI a ESQ ( $8,71 \text{ mg L}^{-1}$ ) os valores diminuem, assim como de INI a DIR ( $9,85 \text{ mg L}^{-1}$ ), porém

com menor amplitude. A estação JUS apresenta valor médio menor tanto para a estação DIR, quanto para ESQ. A estação JUS (8,96 mg L<sup>-1</sup>) apresenta valores médios entre o que foi encontrado em DIR e ESQ (8,71 – 9,85 mg L<sup>-1</sup>).

- **Avaliação do comportamento do COD durante o ciclo hidrológico**
- *Região de Anavilhanas (MON, INI, ESQ, DIR e JUS)*

O teste de normalidade de Shapiro-Wilk demonstrou que há distribuição normal entre as réplicas de cada ponto, assim como para as estações ( $p > 0,05$ ), exceto em MON e INI ( $p < 0,05$ ). Os valores para o teste de normalidade para os meses de coleta estão dispostos na Tabela 21.

**Tabela 21.** Avaliação da normalidade e estatística descritiva para COD em Anavilhanas (0,05;15)

Período hidrológico	W <sub>calculado</sub>	W <sub>tabelado</sub>	p-valor	Distribuição	Média (mg L <sup>-1</sup> )	Desvio padrão	Variância	CoefVar
cheia (maio)	0,861	0,881	0,025	Não-normal	10,49 *	0,62	0,39	5,90
cheia (julho)	0,912		0,146	Normal	9,48	0,62	0,39	6,57
seca (outubro)	0,880		0,048	Não-normal	8,95 *	2,06	4,25	21,63
seca (novembro)	0,934		0,318	Normal	9,28	0,52	0,27	5,60

\* mediana

O resultado do teste de Friedman (distribuição não-paramétrica) exibiu variação significativa entre os períodos hidrológicos ( $p < 0,001$ ). O teste de Wilcoxon Pareado apontou que apenas as comparações entre maio-novembro e maio-julho (ambos períodos de cheia) não apresentaram similaridade ( $p < 0,001$ ). As demais comparações não se diferem estatisticamente, sendo julho-outubro ( $p = 0,999$ ) e outubro-novembro (ambos períodos de seca) ( $p = 0,965$ ) as que mais se assemelharam (Anexo III-B).

A concentração de COD avaliada em diferentes estudos para ambiente amazônico mostrou maiores concentrações para ambientes de águas pretas em relação a águas brancas (Tabela 22 e Tabela 23). A concentração de carbono orgânico dissolvido é modificada em função da sua origem (SPERLING, 1996).

**Tabela 22.** Comparação de COD (mg L<sup>-1</sup>) em estudos no Rio Negro

Período hidrológico	O autor (2019)	Serrinha (1999-2016) *	Silva (2012)	Leenheer e Santos (1980)	Leenheer (1980)	Richey et al (1990)	Kuchler (2000)
<b>cheia 1</b> (abr-mai)	10,49 ± 0,62	14,37	11,07	10,00 <sup>1</sup>	11,70 <sup>1,2</sup>	8,50 <sup>2,3</sup>	11,40 <sup>1</sup>
<b>cheia 2</b> (jun-jul)	9,48 ± 0,62	14,00					
<b>seca 1</b> (out)	8,95 ± 2,06	13,75	6,33				
<b>seca 2</b> (nov-dez)	9,28 ± 0,27	13,77					

\* Estação de referência HYBAM / <sup>1</sup> enchente. <sup>2</sup> cheia. <sup>3</sup> seca.

Conforme Leenheer (1980), Leenheer e Santos (1980), Kuchler et al. (2000) e Silva (2012), além da Estação de Referência do HYBAM (Serrinha), o Rio Negro apresenta concentração de carbono orgânico dissolvido que varia de 6,33 a 14,37 mg L<sup>-1</sup> (KÜCHLER; MIEKELEY; FORSBERG, 2000; LEENHEER; SANTOS, 1980; ORE-HYBAM, 2018; RICHEY et al., 1990; SILVA, 2012). Nos estudos que avaliaram a variação sazonal, o período de cheia no Rio Negro apresentou as maiores concentrações, sendo o mesmo comportamento observado nesse estudo.

- *Região de Foz do Rio Branco (MBR, BRA e MBR)*

O resultado teste de normalidade de Shapiro-Wilk exibiu comportamento não-paramétricos para todas as estações. O teste de Wilcoxon Pareado mostrou que em todas as estações houve variação acentuada entre o período de cheia e seca: MBR (p = 0,039), BRA (p = 0,002) e JBR (p = 0,009). Os estudos realizados no Rio Branco por Kuchler (2000), Leenheer (1980) e Leenheer e Santos (1980), Silva (2012) e a estação de monitoramento do HYBAM (Caracarái) estão dispostos na Tabela 23.

**Tabela 23.** Comparação de COD (mg L<sup>-1</sup>) em estudos no Rio Branco e rios de água branca

Período hidrológico	O autor (2019)	Caracarái (2003-2015)*	Silva (2012)**	Leenheer e Santos (1980)	Leenheer (1980)	Kuchler (2000)
<b>cheia 2</b> (jun-jul)	5,91 ± 0,19	6,48	5,59	2,00 <sup>1</sup>	4,70 <sup>1,2</sup>	2,70 <sup>1</sup>
<b>seca 2</b> (nov-dez)	9,22 ± 2,71	5,68	3,82			

\* Estação de referência HYBAM / <sup>1</sup> enchente. <sup>2</sup> cheia.

\*\* Valores do Rio Solimões (comparativo por se tratar de rio de água branca)

O Rio Branco apresentou comportamento oposto ao observado no Rio Negro,

com a maior concentração de COD no período de seca ( $9,22 \text{ mg L}^{-1}$ ) e menor no período de cheia ( $5,91 \text{ mg L}^{-1}$ ). Os menores valores de COD no período de cheia podem ser justificados pelo comportamento do Rio Branco que tem o pico de cheia bem marcado no segundo semestre e apresenta maior aporte de sólidos em suspensão (SANTOS et al., 1984). A presença de sólidos em suspensão em águas brancas faz com que diminua a porcentagem de solutos hidrofóbicos (especialmente ácidos hidrofóbicos), devido à adsorção de ácidos húmicos e fúlvicos aos sólidos em suspensão (LEENHEER, 1980).

A pesquisa de Silva (2012) e a Estação de Referência HYBAM (2003-2015) seguiram o mesmo padrão do Rio Negro, com maiores concentrações de COD na cheia. Os dados de COD no observatório do HYBAM Caracaraí (2003 a 2015) exibem valores médios ( $n = 127$ ) de  $5,81 \pm 0,26 \text{ mg L}^{-1}$  (ORE-HYBAM, 2018; SILVA, 2012). Essa diferença de COD entre o Rio Negro e o Rio Branco é justificada por conta da maior quantidade de substâncias húmicas dissolvidas nos rios de água preta (LEENHEER, 1980).

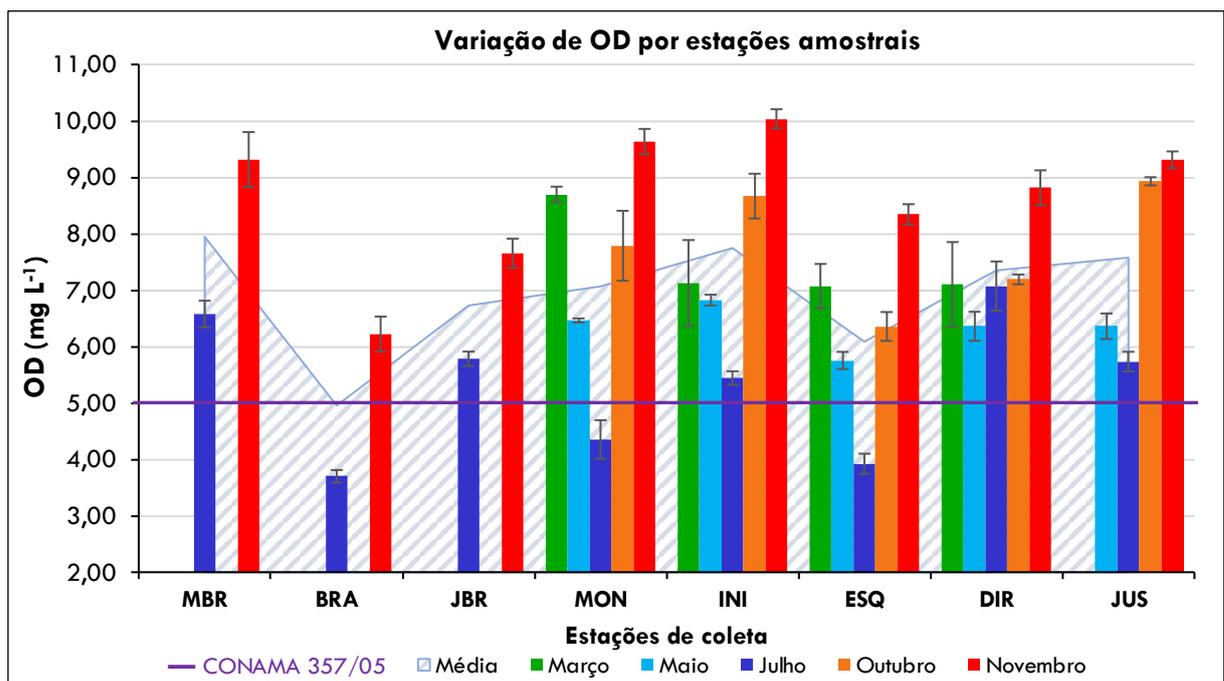
### **5.2.6 Oxigênio Dissolvido (OD)**

O oxigênio dissolvido é um dos mais importantes parâmetros na dinâmica e na caracterização de ecossistemas aquáticos. As principais fontes de oxigênio para a água são a atmosfera e a fotossíntese (ESTEVES, 1998). De acordo com a resolução CONAMA 357/05, os níveis de oxigênio dissolvido não devem estar abaixo de  $5,00 \text{ mg L}^{-1}$  (águas doces – classe II) (BRASIL, 2005). Os dados obtidos nas campanhas estão dispostos no Anexo II-B. Na região de Anavilhanas, as concentrações de OD variaram de  $3,73 \pm 0,07 \text{ mg L}^{-1}$  em ESQ\_D na campanha na cheia (jul) a  $10,21 \pm 0,10 \text{ mg L}^{-1}$  em INI\_C, seca (nov). A concentração oxigênio dissolvido apresentou valores mínimos majoritariamente na cheia, em julho, (período de maior quantidade de material em suspensão), exceto nos pontos em DIR, e maiores valores na campanha de novembro.

Os baixos valores de OD são característicos para rios de águas pretas da região Amazônica, pois possuem acentuada quantidade de material orgânico dissolvido (SIOLI; KLINGE, 1962). Dessa maneira, os rios Negro em excelente estado de conservação, podem apresentar baixas concentrações de oxigênio dissolvido no período

de águas altas devido ao maior aporte de material em suspensão (DARWICH et al., 2005; SILVA, 2012). A lixiviação de solos pelas chuvas e as consequentes águas de rolamento superficial fluem para os cursos d'água ocasionam o transporte da matéria orgânica, que aparece sob as formas dissolvida e particulada (PICCOLO; STEVENSON, 1982). A matéria orgânica dissolvida tem média de 60% do total COD, com valores ligeiramente mais elevados para os afluentes de águas negras (RICHEY et al., 1990). As perdas de oxigênio dissolvido em águas são dadas pela decomposição de matéria orgânica, perdas para a atmosfera, respiração de organismos aquáticos e oxidação de íons metálicos como, por exemplo, ferro e manganês (ESTEVEZ, 1998).

Na região da Foz do Rio Branco foi possível verificar o mesmo comportamento das estações de Anavilhanas (Anexo II-B), com maiores valores de OD no período da seca (máximo de  $9,65 \pm 0,17 \text{ mg L}^{-1}$  em MBR\_C) e menores na cheia (mínimo de  $3,60 \pm 0,17 \text{ mg L}^{-1}$  em BRA\_C). Todos os pontos em BRA no período de cheia apresentaram concentrações abaixo do recomendado pelo CONAMA 357/05. Nesse período, o Rio Branco apresenta uma coloração de cor barrenta, semelhante à do rio Solimões (Amazonas), com maior aporte de sólidos em suspensão (SANTOS et al., 1984). A variação de oxigênio dissolvido nas estações amostrais ao longo de todas as campanhas pode ser observada na Figura 31.



**Figura 31.** Valores médios de OD das estações de coleta nas 5 campanhas em 2017 (n=12)

Houve uma marcante variação de OD entre os períodos hidrológicos e também entre as estações amostrais. Os valores médios OD mostraram um comportamento decrescente de MBR (7,95 mg L<sup>-1</sup>) a JBR (6,72 mg L<sup>-1</sup>) pela contribuição do Rio Branco (4,96 mg L<sup>-1</sup>); a partir da estação JBR os valores tendem a aumentar de MON (7,06 mg L<sup>-1</sup>) até INI (7,74 mg L<sup>-1</sup>); de INI a ESQ (6,09 mg L<sup>-1</sup>) os valores diminuem, assim como de INI a DIR (7,36 mg L<sup>-1</sup>), porém com menor amplitude que em DIR. A estação JUS (7,58 mg L<sup>-1</sup>) apresenta valor médio maior tanto para a estação DIR, quanto para ESQ.

▪ **Avaliação do comportamento do OD durante o ciclo hidrológico**

- *Região de Anavilhanas (MON, INI, ESQ, DIR e JUS)*

O teste de normalidade de Shapiro-Wilk demonstrou que há distribuição normal entre as réplicas de cada ponto, assim como para as estações ( $p > 0,05$ ). Os valores para o teste de normalidade para os meses de coleta estão dispostos na Tabela 24.

**Tabela 24.** Avaliação da normalidade e estatística descritiva para OD em Anavilhanas (0,05;15)

Período hidrológico	$W_{\text{calculado}}$	$W_{\text{tabelado}}$	p-valor	Distribuição	Média (mg L <sup>-1</sup> )	Desvio padrão	Variância	CoefVar
enchente (março)	0,944	0,881	0,432	Normal	7,42	0,80	0,63	10,73
cheia (maio)	0,958		0,649	Normal	6,35	0,39	0,15	6,07
cheia (julho)	0,936		0,336	Normal	5,31	1,17	1,37	22,07
seca (outubro)	0,907		0,124	Normal	7,79	1,02	1,05	13,16
seca (novembro)	0,938		0,357	Normal	9,23	0,64	0,41	6,98

O teste ANOVA para Medidas Repetidas mostrou que existe variação significativa entre os períodos hidrológicos ( $p < 0,001$ ). O Anexo III-B contém quais meses apresentam similaridade a partir de teste de Tukey. O teste de Tukey apontou que apenas a comparação entre março-outubro (enchente e seca) apresentaram similaridade ( $p = 0,759$ ). As demais comparações se diferem estatisticamente, inclusive as campanhas que abrangem o mesmo período hidrológico: maio-julho ( $p = 0,010$ ) e outubro-novembro ( $p = 0,001$ ). As campanhas que mais se diferenciaram estatisticamente foram julho e novembro ( $p < 0,0001$ ) cheia e seca, respectivamente.

Estudos realizados na região em diferentes sub-bacias avaliaram os teores de oxigênio dissolvido em rios da Amazônia sem influência antrópica e estão dispostos na Tabela 25. Os estudos na região do Rio Negro verificaram menores contrações de OD no período de cheia em comparação com a seca (CLETO; WALKER, 2001; DARWICH et al., 2005; PINTO et al., 2009; SILVA, 2012; YAMAMOTO, 2011). No entanto, Sousa (2008) encontrou maiores concentrações no período da cheia que pode estar associado à maior movimentação da massa de água devido ao influxo fluvial e a presença de gradientes térmicos discretos (SOUSA, 2008).

**Tabela 25.** Comparação de OD ( $\text{mg L}^{-1}$ ) em estudos em rios de água preta natural.

Período hidrológico	O autor (2019) *	Darwich et al. (2005)	Sousa (2008)	Yamamoto (2011)	Cleto e Walker (2001)	Silva (2012)	Pinto et al. (2009)	Oliveira e Ferreira (2008)	Silva et al. (2013) *
enchente (jan-mar)	$7,42 \pm 0,80$	11,00	5,63	2,38	4,75	-	-	4,30 <sup>3,4</sup>	4,40 <sup>1,2</sup>
cheia 1 (abr-mai)	$6,35 \pm 0,39$	5,50	6,60	2,84	4,50	2,31	5,15		
cheia 2 (jun-jul)	$5,31 \pm 1,17$								
seca 1 (out)	$7,79 \pm 1,02$	9,20	5,81	5,85	5,60	5,41	8,10		
seca 2 (nov-dez)	$9,23 \pm 0,64$								

<sup>1</sup>seca. <sup>2</sup>cheia. <sup>3</sup>enchente. <sup>4</sup>vazante.

Nos estudos avaliados, pode-se notar uma variação sazonal de oxigênio dissolvido, com variação de 2,31 a 11,00  $\text{mg L}^{-1}$ . Em geral, o período de águas baixas apresentou maior concentração de OD, mesmo apresentando as maiores temperaturas – a solubilidade de gases em água diminui com a elevação da temperatura (FIORUCCI; FILHO, 2005). Esse efeito é devido ao menor aporte de sólidos neste período e, conseqüentemente a penetração de luz e produtividade primária são maiores (SILVA, 2012).

- *Região de Foz do Rio Branco (MBR, BRA e MBR)*

O teste de normalidade de Shapiro-Wilk exibiu resultados não-paramétricos para todas as estações. O teste de Wilcoxon Pareado mostrou que em todas as estações houve variação acentuada entre o período de cheia e seca: MBR ( $p = 0,001$ ),

BRA ( $p = 0,004$ ), JBR ( $p = 0,009$ ). O estudo realizado no Rio Branco por Silva et al. (2013) apresentou concentração de OD de  $6,21 \text{ mg L}^{-1}$  (valor médio para seca e cheia). Demais estudos em rios de água branca, como o Solimões, são apresentados na Tabela 26 a fim de avaliar a sazonalidade do Rio Branco.

**Tabela 26.** Comparação de OD ( $\text{mg L}^{-1}$ ) em estudos em rios de água branca.

Período hidrológico	O autor (2019) *	Sousa (2008) **	Silva (2012) **	Darwich (1995) **	Silva et al. (2013) *	Silva et al. (2013) **
<b>cheia 2</b> (jun-jul)	$3,70 \pm 0,11$	4,49	2,30	2,90	6,21 <sup>1,2</sup>	3,29 <sup>1,2</sup>
<b>seca 2</b> (nov-dez)	$6,22 \pm 0,31$	5,55	5,25	6,50		

\* Rio Branco \*\* Rio Solimões / <sup>1</sup> cheia. <sup>2</sup> seca.

O Rio Branco também exibiu o mesmo comportamento do Rio Negro, com menores valores na cheia, com maior aporte de sólidos em suspensão nesse período (SANTOS et al., 1984). Essa característica para águas brancas também é observada em demais estudos, com variação média de  $2,30$  e  $6,50 \text{ mg L}^{-1}$ , no período de cheia e seca, respectivamente (DARWICH et al., 2005; SILVA, 2012; SILVA et al., 2013; SOUSA, 2008). O consumo de oxigênio por esses processos, em condições naturais, é compensado pelo oxigênio produzido na fotossíntese e pelo “reabastecimento” de oxigênio com a aeração da água através do fluxo da água e variam conforme a fase do ciclo hidrológico (DARWICH et al., 2005; FIORUCCI; FILHO, 2005).

### 5.2.7 Sólidos Totais Suspensos (STS)

Os rios exportam para os oceanos uma grande parte dos materiais incluídos no processo de erosão, tanto sob forma dissolvida como sob forma particulada (FILIZOLA; GUYOT, 2007). O material em suspensão nos corpos hídricos de água preta é caracterizado por baixa concentração de STS, aproximadamente  $10 \text{ mg L}^{-1}$ , enquanto os ambientes aquáticos de água branca possuem altas concentrações, acima de  $100 \text{ mg L}^{-1}$  (FILIZOLA, 1999; SANTOS; RIBEIRO, 1988; SIOLI, 1967, 1975a). Os dados obtidos nas campanhas estão dispostos no Anexo II-C.

Na área de estudo em Anavilhanas, as concentrações de STS variaram de  $1,26 \pm 0,03 \text{ mg L}^{-1}$  em INI\_D no período de enchente, a  $8,41 \pm 0,04 \text{ mg L}^{-1}$  em MON\_E na cheia (jul). A concentração de sólidos em suspensão apresentou os menores valores

na campanha de março e maiores na campanha de julho, exceto nas estações DIR e JUS onde o período de maio (cheia) exibiu as maiores concentrações. A acentuada variação entre as campanhas é justificada pelas quantidades de sedimentos em suspensão; uma função do fluxo de água que varia, por sua vez, com os níveis de precipitação e com as fases de inundações (CLETO; WALKER, 2001).

Nas estações MON, ESQ e INI foi possível observar as maiores concentrações de sólidos em suspensão, decrescentemente, dentro da região do arquipélago, além de apresentar maiores concentração nas margens esquerdas dessas três estações em todas as campanhas. Esse comportamento, principalmente no período da cheia, se deve as altas taxas de material em suspensão transportado no período de águas altas (Anexo II-C). O transporte de sedimentos suspensos na região de Anavilhanas é um fenômeno sazonal julgado ser principalmente dependente das taxas de entrada de sedimento do Rio Branco e das velocidades da corrente no baixo Rio Negro, e, secundariamente, dependente das mudanças na química da água (LEENHEER; SANTOS, 1980).

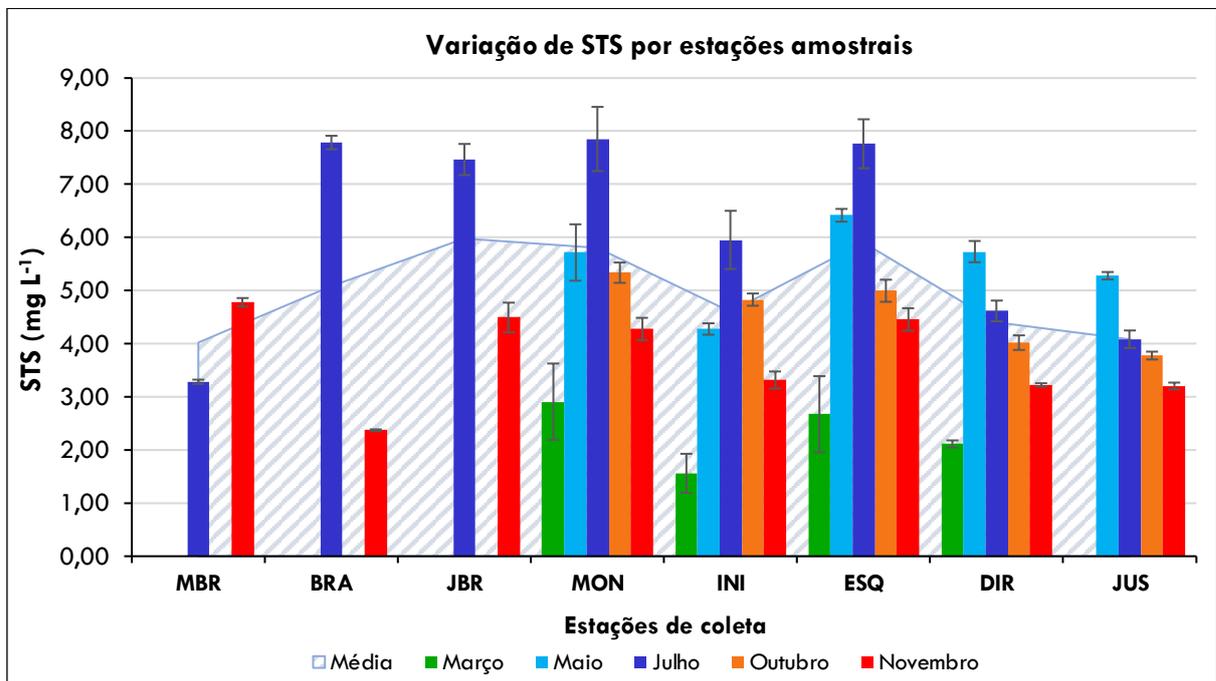
No período de cheia, foi possível notar que as concentrações de sólidos em suspensão de JBR aumentaram em relação a MBR, enquanto no período de seca houve uma pequena diminuição na concentração de sedimentos. A presença de maiores concentrações de sólidos em suspensão na estação JBR no período de águas altas é justificável tanto pelo maior aporte de material em suspensão do Rio Branco (SANTOS et al., 1984), quanto pela maior vazão ( $11.055 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ) que corresponde a 22,5% no período de cheia.

A redução de sólidos suspensos em JBR, em relação a MBR na seca (nov) foi devido ao pequeno aporte de material em suspensão transportado pelo Branco. A amplitude da redução de STS não foi intensa quanto a cheia, pois a vazão do Rio Branco ( $1.448 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ) é muito pequena em relação ao Rio Negro, correspondendo a 7,9%. No período de seca, a cor da água do Branco se torna escura (Figura 32), devido a diminuição da erosão, à velocidade da correnteza nas margens dos afluentes e rio, à precipitação do sedimento e, a um aumento das atividades biológicas; como menor nível de água, sua coloração fica límpida e esverdeada (SANTOS et al., 1984).



**Figura 32.** Rio Branco no período de águas baixas (novembro). Fonte: O autor (2017)

A variação de sólidos totais suspensos nas estações amostrais ao longo de todas as campanhas pode ser observada na Figura 33. Verificou-se uma acentuada variação de STS entre os períodos hidrológicos e também entre as estações amostrais.



**Figura 33.** Valores médios de STS das estações de coleta nas 5 campanhas em 2017 (n=6)

Os valores médios STS mostraram um comportamento decrescente (seca) de MBR (4,78 mg L<sup>-1</sup>) a JBR (4,49 mg L<sup>-1</sup>) pela pequena contribuição do Rio Branco (2,37 mg L<sup>-1</sup>), porém houve um comportamento crescente se levarmos em consideração a cheia, de MBR (3,28 mg L<sup>-1</sup>) a JBR (7,47 mg L<sup>-1</sup>) sendo Rio Branco (7,79 mg L<sup>-1</sup>) a

estação de maior concentração de STS. A região de Anavilhanas apresenta um padrão em todas as campanhas: a partir de MON (5,80 mg L<sup>-1</sup>) os valores decrescem até INI (4,59 mg L<sup>-1</sup>); de INI a ESQ (5,91 mg L<sup>-1</sup>) os valores médios aumentam, porém na margem direita do arquipélago, de INI a DIR (4,40 mg L<sup>-1</sup>) há uma pequena redução na concentração. A estação JUS (4,09 mg L<sup>-1</sup>) apresenta menor concentração de STS tanto para a estação DIR, quanto para ESQ.

- **Avaliação do comportamento da Temp durante o ciclo hidrológico**
  - *Região de Anavilhanas (MON, INI, ESQ, DIR e JUS)*

O teste de normalidade de Shapiro-Wilk demonstrou que há distribuição normal entre as réplicas de cada ponto, assim como para as estações ( $p > 0,05$ ). Os valores para o teste de normalidade para os meses de coleta estão dispostos na Tabela 27.

**Tabela 27.** Avaliação da normalidade e estatística descritiva para STS em Anavilhanas (0,05;18)

Período hidrológico	W <sub>calculado</sub>	W <sub>tabelado</sub>	p-valor	Distribuição	Média (mg L <sup>-1</sup> )	Desvio padrão	Variância	CoefVar
enchente (março)	0,909	0,881	0,129	Normal	2,33	0,65	0,42	27,76
cheia (maio)	0,919		0,186	Normal	5,49	0,76	0,58	13,92
cheia (julho)	0,892		0,073	Normal	6,05	1,65	2,73	27,30
seca (outubro)	0,900		0,097	Normal	4,59	0,63	0,40	13,69
seca (novembro)	0,787		0,002	Não-Normal	3,27*	0,59	0,34	15,87

\* mediana

O resultado do teste de Friedman mostrou variação significativa entre os períodos hidrológicos ( $p < 0,001$ ). O Anexo III-B contém quais meses apresentaram similaridade ou não a partir de teste de Wilcoxon Pareado. O teste de Wilcoxon apontou que apenas a comparação entre maio-julho (ambos períodos de seca) apresentou similaridade ( $p = 0,745$ ). As demais comparações se diferem estatisticamente, inclusive as campanhas que abrangem o mesmo período hidrológico: outubro-novembro ( $p = 0,003$ ). As campanhas que mais se diferenciaram estatisticamente foram março e julho ( $p < 0,0001$ ), enchente e cheia, respectivamente.

Os resultados desse estudo e de demais pesquisas realizadas em rios de água

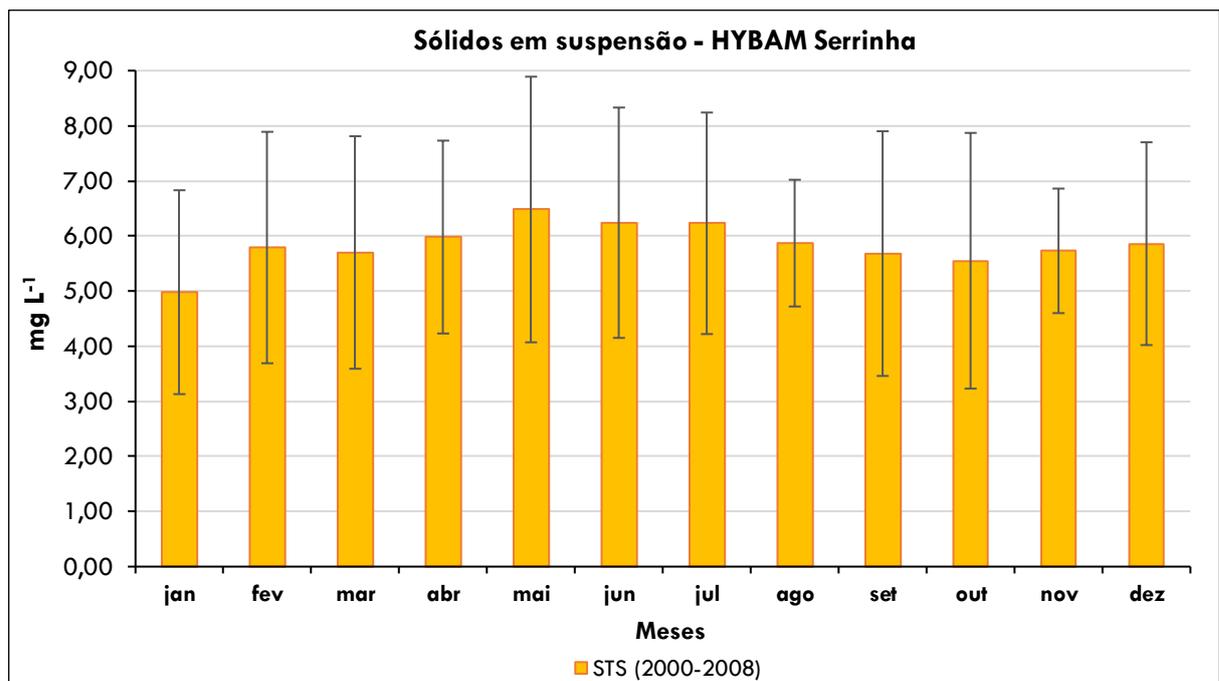
preta mostraram variação significativa entre os períodos analisados, com maiores valores concentrando-se no período de águas altas (GIBBS, 1967; ORE-HYBAM, 2018; SILVA, 2012). Conforme a Tabela 28, os valores médios variaram de 2,33 mg L<sup>-1</sup> na enchente (março) a 6,05 mg L<sup>-1</sup> na cheia (julho).

**Tabela 28.** Comparação de STS (mg L<sup>-1</sup>) em rios naturais de água preta.

Período hidrológico	O autor (2019)	Serrinha (2000-2008) *	Gibbs (1967)	Silva (2012)	Allard et al. (2004)	Cleto e Walker (2001)
<b>enchente</b> (jan-mar)	2,33 ± 0,65	5,75	-	-	2,50 <sup>2</sup>	3,75 <sup>1,2</sup>
<b>cheia 1</b> (abr-mai)	5,49 ± 0,76	6,23	9,00	11,16		
<b>cheia 2</b> (jun-jul)	6,05 ± 1,65	6,11				
<b>seca 1</b> (out)	4,59 ± 0,63	5,55	1,00	2,80		
<b>seca 2</b> (nov-dez)	3,27 ± 0,59	5,52				

\* Estação de referência HYBAM / <sup>1</sup> cheia. <sup>2</sup> seca.

A estação de referência do HYBAM (Serrinha) entre os anos 2000 e 2008 apresentou concentração média de STS que variam de 5,52 mg L<sup>-1</sup> (seca 2) a 6,23 mg L<sup>-1</sup> (cheia 1) com média geral (n=199) de 5,84 ± 3,05 mg L<sup>-1</sup> (Figura 34).



**Figura 34.** Variação sazonal de sólidos totais suspensos no Rio Negro - Serrinha (2000-2008)

Os rios de água preta são mais límpidos e mais pobres em partículas suspensas. Apresentam tanto no período de estiagem, como no chuvoso, quantidades ínfimas de quantidades de partículas em suspensão (ALLARD et al., 2004; CLETO; WALKER, 2001; SIOLI, 1985). Nesses tipos de águas são registradas baixas concentrações de sólidos totais suspensos, como aproximadamente  $6,0 \text{ mg L}^{-1}$ , quando comparadas com as outras três tributárias da Bacia amazônica, como os rios Branco, Tapajós e Xingu (MOQUET et al., 2016).

- *Região de Foz do Rio Branco (MBR, BRA e MBR)*

O teste de normalidade de Shapiro-Wilk mostrou resultados não-paramétricos para todas as estações ( $p < 0,001$ ). O teste de Wilcoxon Pareado mostrou que em todas as estações houve variação acentuada entre o período de cheia e seca: MBR ( $p = 0,010$ ), BRA ( $p = 0,001$ ), JBR ( $p = 0,003$ ). Na Tabela 29 são apresentados estudos de Sander et al. (2014) e Allard et al. (2004) na região do alto Rio Branco a fim de avaliar a sazonalidade do Rio Branco nos períodos de seca e cheia, o estudo de Silva (2012) nas diferentes bacias na região amazônica (Rio Tapajós e Madeira), além da estação de monitoramento do HYBAM Caracaraí.

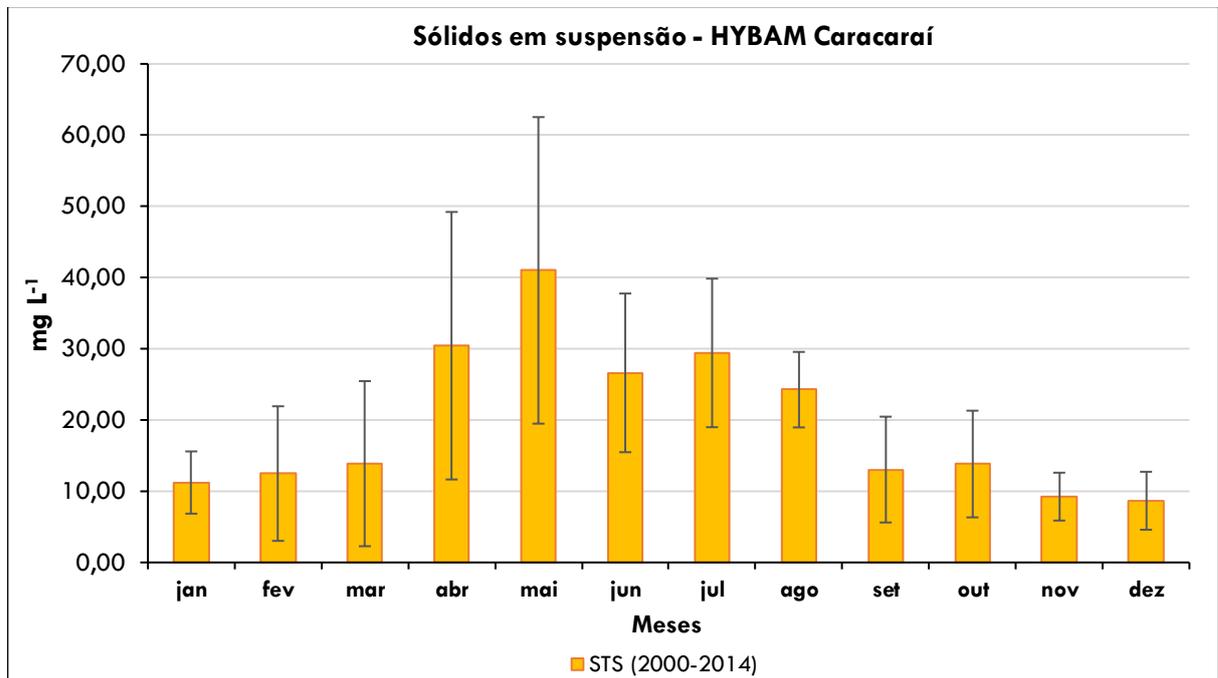
**Tabela 29.** Comparação de STS ( $\text{mg L}^{-1}$ ) em estudos em rios de água branca/clara.

Período hidrológico	O autor (2019)	Caracaraí (2000-2014) *	Sander et al. (2014) (Rio Branco)	Allard et al. (2004)	Silva (2012) (Rio Solimões)	Silva (2012) (Rio Tapajós)
<b>cheia 2</b> (jun-jul)	$7,78 \pm 0,13$	29,42	95,03	21,20 <sup>1</sup>	83,80	5,60
<b>seca 2</b> (nov-dez)	$2,37 \pm 0,02$	9,24	28,35		60,18	3,20

\* Estação de referência HYBAM / <sup>1</sup> seca.

A estação BRA apresentou o mesmo comportamento das estações de Anavihanas, apresentando as maiores concentrações de sólidos em suspensão no período da cheia ( $7,78 \text{ mg L}^{-1}$ ) – assim como os demais estudos –, com turbidez aparente no momento da coleta, enquanto na seca o rio aparentou transparência e cor esverdeada (Figura 32), com baixa concentração de STS ( $2,37 \text{ mg L}^{-1}$ ). O monitoramento pela Estação de Caracaraí mostrou variação da concentração de STS nos diferentes períodos hidrológicos de 2000 a 2014 (Figura 35). Os valores médios de STS foram de

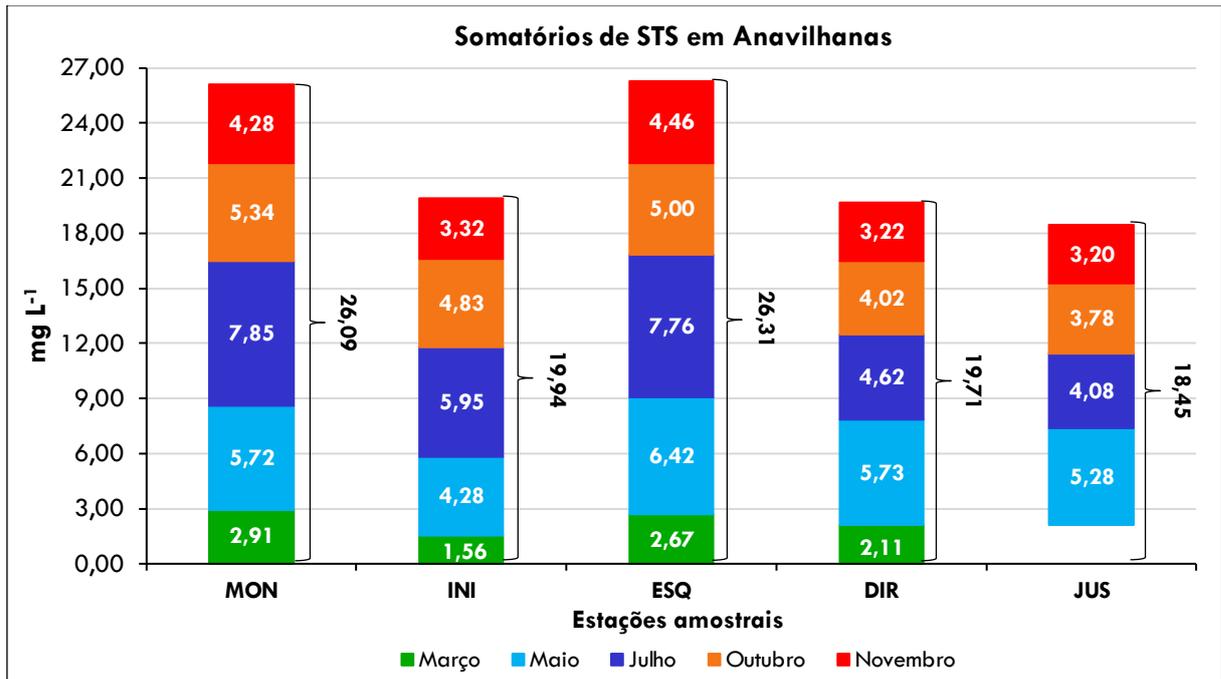
20,38 ± 14,99 mg L<sup>-1</sup> (n = 459), esse elevado desvio padrão se dá ao comportamento do Rio Branco durante a variação sazonal: as maiores concentrações em média foram obtidas de abril a agosto, com média de 32,88 mg L<sup>-1</sup>, enquanto as menores de setembro e março, média de 11,76 mg L<sup>-1</sup>. As variações sazonais no trabalho de Silva (2012) refletem o comportamento de rios de águas claras (Tapajós) – onde o Rio Branco se enquadra no período de águas baixas – e brancas (Solimões) – comportamento do Rio Branco na cheia.



**Figura 35.** Variação sazonal de sólidos totais suspensos no Rio Branco - Caracarái (2000-2014)

Comparando-se os valores encontrados em estação BRA com demais estudos no Rio Branco pode-se perceber concentração menores, em ambos períodos. Os valores de amplitude tendem a serem mais baixos no Baixo Rio Branco, pois nesta região predominam amplas planícies alagadas e áreas florestadas que reduzem a ação de processos de geração de sedimentos em suspensão (SANDER et al., 2014).

O somatório de sólidos em suspensão na região de Anavilhanas nas cinco coletas (Figura 36) mostrou valores de 18,45 a 26,31 mg L<sup>-1</sup>. A concentração dos sólidos suspensos teve redução de valores de MON (26,09 mg L<sup>-1</sup>) a JUS (18,45 mg L<sup>-1</sup>), sugerindo deposição do material em suspensão, com retenção de 29% dos sólidos transportados ao longo da Arquipelago de Anavilhanas.



**Figura 36.** Somatório de STS (mg L<sup>-1</sup>) na região de Anavilhanas nas 5 campanhas (2017)

Em função do significativo aporte de sedimentos vindo do Rio Branco, na margem esquerda da parte central do PARNA, há uma diferença entre as águas que correm nas margens direita e esquerda do rio, com essas últimas sendo mais claras e possuindo maior diversidade de algumas espécies, como macrófitas e peixes de menor porte (ICMBIO, 2018). A maior contribuição de STS ocorreu no período de águas altas, pois essa característica é decorrente ao comportamento do Rio Branco durante a variação do nível das águas (SIOLI, 1985). A avaliação de material em suspensão indicou que, tanto nas campanhas, quanto no somatório total, ocorreu uma deposição de sólidos em suspensão no arquipélago, sendo evidenciado principalmente no curso do Rio Negro pela margem direita (DIR) do PARNA. A maior contribuição do Rio Branco está sobre a estação ESQ, que apresenta tanto maior concentração de sólidos em suspensão, quanto nas demais variáveis físico-químicas.

O somatório também indicou que este material está sendo transportado em suspensão pelo Rio Negro no período de cheias e, em grande parte, depositado durante a descida das águas (ALVES, 2013a). Os sedimentos ali depositados, no entanto, não são derivados da zona das cabeceiras do Rio Negro, mas foram trazidos por seus afluentes, o Rio Branco, que se torna turvo na época do ano devido aos sedimentos da região da Parima (SIOLI, 1984).

## CAPÍTULO VI

### ELEMENTOS-TRAÇO

## 6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 6.1 Elementos-traço

Os elementos-traço estão presentes em águas superficiais e subterrâneas, solos, rochas e atmosfera, e suas fontes estão associadas a processos naturais ou atividades antrópicas. Os processos naturais básicos que contribuem com elementos-traço para as águas são: desgaste químico das rochas, processos de intemperismo e lixiviação do solo e deposição atmosférica. Ambos os processos também podem ser amplamente controlados por fatores químicos, biológicos e físicos (ESTEVES, 1998; KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001).

A maioria dos elementos, especialmente metais que apresentam alguma toxicidade, não permanecem nas águas nas formas solúveis por muito tempo. Eles estão presentes principalmente como coloides suspensos ou são fixados por substâncias orgânicas e minerais. Assim, a sua concentração nos sedimentos do fundo é mais frequentemente adequada para uma indicação da poluição da água por elementos-traço (DOSSIS; WARREN, 1980; KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001).

As curvas analíticas e os coeficientes de determinação dos elementos estudados nessa pesquisa estão presentes no Apêndice I. Os Limites de Detecção (LD) e Quantificação (LQ) estão dispostos no Apêndice II. No Quadro 3 estão descritas algumas das principais características dos elementos-traço (Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, V, Zn), e seus comportamentos nos corpos hídricos. Ressalta-se que a determinação de tais elementos para um ambiente natural amazônico de água preta torna-se um *background* natural (faixa de referência geoquímica ou valores de referência), pois pode ser definido como sendo uma concentração natural dos elementos em uma amostra, considerando as variáveis temporais, isento de fontes antropogênicas de poluição (RODRIGUES; NALINI, 2009).

**Quadro 3.** Ocorrência e comportamento dos elementos analisados

Elemento	Ocorrência	Comportamento
<b>Cd</b>	Geralmente encontrado em minerais e minérios junto com Zn, é lançado na atmosfera por atividades vulcânicas	Apresenta significativa mobilidade em água, podendo ser transportado nos rios em até 50km da fonte
<b>Cr</b>	O minério cromita ( $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$ ) é o mais abundante composto de Cr encontrado na natureza; também pode ser encontrado em animais, plantas, solo, poeira e névoas vulcânicas	A maior parte liberada na água deposita-se nos sedimentos. Apenas uma pequena parte pode estar presente na água nas formas solúveis ( $\text{Cr}^{6+}$ e complexos de $\text{Cr}^{3+}$ ) e insolúvel
<b>Cu</b>	Em minérios, na forma de óxidos ou sulfetos, sendo a malaquita, calcopirita e calcocita suas principais fontes naturais; nos vulcões, processos biogênicos, incêndios florestais e nas névoas aquáticas	É adsorvido rapidamente no sedimento, por óxidos de Fe, Al, e Mn, argilas e húmus, sendo este comportamento favorecido pelo aumento do pH
<b>Fe</b>	Na forma de minérios (hematita, magnetita, limonita e siderita); constitui 80% do núcleo da Terra	Na água pode ocorrer em estado coloidal ou disperso. Em condições aeróbias, ou quando o pH está próximo da neutralidade a forma férrica ( $\text{Fe}^{3+}$ ) mais estável é a que prevalece
<b>Mn</b>	Em diversos tipos de rochas, na forma particulada, na água e na atmosfera	Quase todos sais manganosos ( $\text{Mn}^{2+}$ ) são solúveis em água. O Mn é frequentemente transportado nos rios, adsorvidos nos sólidos suspensos
<b>Ni</b>	A maior parte ocorre com o ferro, magnésio, minerais de rochas metamórficas e ígneas, na forma de óxidos; quando oriundos dos vulcões e das queimadas, está na forma de poeira	Nos rios, é transportado como partículas precipitadas com material orgânico; nos lagos, a formação iônica é predominante, associada com material orgânico
<b>Pb</b>	Quase sempre na forma de galena ( $\text{PbS}$ ); também ocorre como emissões vulcânicas, intemperismo geoquímico e névoas aquáticas	Na água, divide-se rapidamente entre os sedimentos e a fase aquosa, dependendo do pH da água e dos sais nela dissolvidos, além da presença de agentes complexantes orgânicos
<b>V</b>	Na natureza pode ser encontrado em vários tipos de minerais, no carvão mineral, no óleo combustível e no óleo bruto como, por exemplo, no petróleo, que são as fontes mais difundidas de descarga de vanádio no meio ambiente	Naturalmente abundante em rochas fosfáticas e de ferro. Os níveis naturais na água doce estão entre 0,2 e 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ e entre 0,2 e 29 $\mu\text{g L}^{-1}$ na água salgada, dependendo da localização geográfica
<b>Zn</b>	Pode ser encontrado no ar, solo e água, principalmente no estado de oxidação +2, seja como íon de zinco livre (hidratado), ou como complexos e compostos dissolvidos e insolúveis	Grande parte do Zn nas águas, deposita-se no fundo. Pequena quantidade pode permanecer dissolvido na água ou como fina suspensão. O Zn é distribuído para os sedimentos por adsorção, sobre o Fe e óxidos de Mn, argila mineral e materiais orgânicos

Fonte: Sousa (2008)

Devido a presença dos elementos-traço com comportamento diferenciado no ambiente e a realização de atividades específicas que podem ser relacionadas a outros parâmetros. Os elementos estudados neste trabalho serão apresentados separadamente.

### 6.1.1 Cádmiio (Cd)

Os valores das concentrações de cádmio nas estações amostrais (JBR, BRA, MBR, MON, INI, DIR, ESQ e JUS) nas cinco campanhas em água superficial, sólidos

em suspensão e sedimentos de fundo estão dispostos no Apêndice III-A, que representa a média dos três pontos amostrais analisados em cada estação. A Tabela 30 contém os valores médios para cada um dos compartimentos nos períodos analisados no ambiente de Anavilhanas. As concentrações de Cd apresentaram distribuição não-normal em todas as campanhas para água superficial ( $p < 0,05$ ); com concentrações mínimas (quantificáveis) de  $0,10 \text{ ng mL}^{-1}$  em MON (julho) a de  $0,59 \text{ ng mL}^{-1}$  em DIR (novembro). Durante o ciclo hidrológico no Rio Negro, a concentração mediana de cádmio variou de  $0,11 \text{ ng mL}^{-1}$  em julho (cheia) a  $0,26 \text{ ng mL}^{-1}$  em novembro (seca).

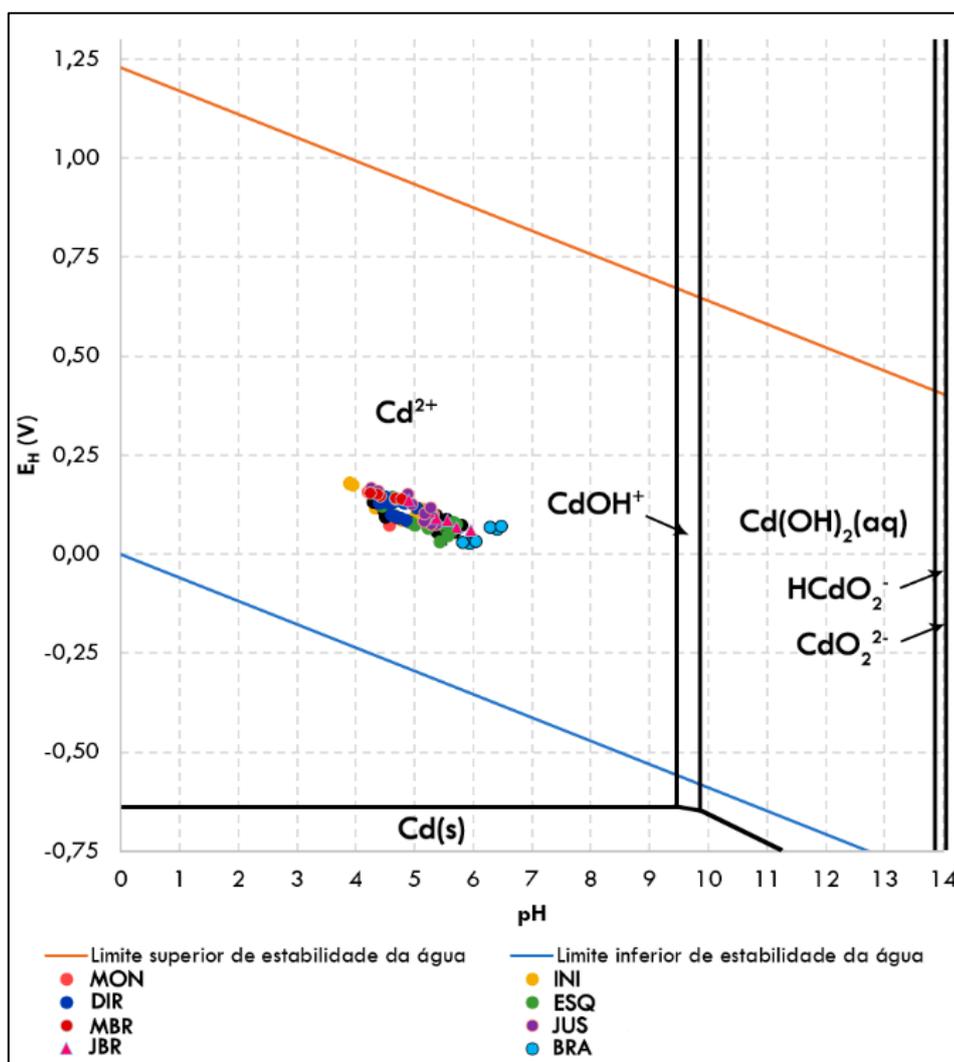
A estação HYBAM Serrinha (2003-2013) apresentou o mesmo comportamento durante o ciclo hidrológico:  $0,056 \text{ ng mL}^{-1}$  (cheia) a  $0,001 \text{ ng mL}^{-1}$  (seca). Porém, Sousa (2008) observou concentrações médias de cádmio de  $7,0 \text{ ng mL}^{-1}$  (enchente) a  $13,0 \text{ ng mL}^{-1}$  (cheia e seca) (SOUSA, 2008). Nenhuma das estações analisadas nessa pesquisa apresentaram valores acima dos máximos permitidos pelo CONAMA 357/05 ( $1,00 \text{ ng mL}^{-1}$ ).

**Tabela 30.** Concentrações de Cd em água superficial ( $\text{ng mL}^{-1}$ ), STS e sedimento de fundo ( $\text{ng g}^{-1}$ )

Mês	p-valor	Distribuição	Média	Desvio Padrão	Variância	Mínimo	Mediana	Máximo
<b>ÁGUA SUPERFICIAL</b>								
Março	0,001	Não-Normal	0,25	0,19	0,04	0,15	0,15	0,59
Maio	0,005	Não-Normal	0,22	0,12	0,01	0,12	0,21	0,41
Julho	0,001	Não-Normal	0,12	0,02	0,01	<LQ	0,11	0,14
Outubro	0,008	Não-Normal	0,14	0,01	0,01	0,13	0,14	0,16
Novembro	0,001	Não-Normal	0,26	0,11	0,01	0,19	0,24	0,45
<b>SÓLIDOS TOTAIS EM SUSPENSÃO *</b>								
Março	0,001	Não-Normal	4,27	1,32	1,75	3,01	3,62	5,84
Maio	0,008	Não-Normal	4,94	3,21	10,30	2,27	3,49	10,36
Julho	0,026	Não-Normal	0,73	0,35	0,12	0,32	0,82	1,21
Outubro	-	-	<LQ	-	-	<LQ	<LQ	<LQ
Novembro	0,005	Não-Normal	2,42	0,78	0,60	1,53	2,49	3,21
<b>SEDIMENTO DE FUNDO *</b>								
Julho	0,060	Normal	0,09	0,03	0,001	<LQ	0,09	0,14
Novembro	0,003	Não-Normal	0,20	0,24	0,06	<LQ	0,10	0,54

LQ =  $0,098 \text{ ng mL}^{-1}$  \* As concentrações de Cd em STS e SED são referentes a 1g de amostra.

Em água superficial, o teste de Friedman mostrou que existe variação significativa entre os períodos hidrológicos ( $p < 0,001$ ). O Anexo IV-A contém as múltiplas comparações de similaridade a partir do teste de Wilcoxon Pareado, que apontou as comparações mais similares foram entre março-novembro ( $p = 1,00$ ), maio-março ( $p = 0,960$ ) e maio-novembro ( $0,936$ ); e as que mais se distanciaram foram julho-novembro ( $p = 0,001$ ) e março-julho ( $p=0,002$ ). Considerando o diagrama de Pourbaix e os valores obtidos de  $E_H$  e pH (TAKENO, 2005), foi possível encontrar as condições esperadas para existência do cádmio sob as distintas formas quando em contato com meio aquoso (Figura 37).



**Figura 37.** Diagrama  $E_H$ -pH de especiação do cádmio

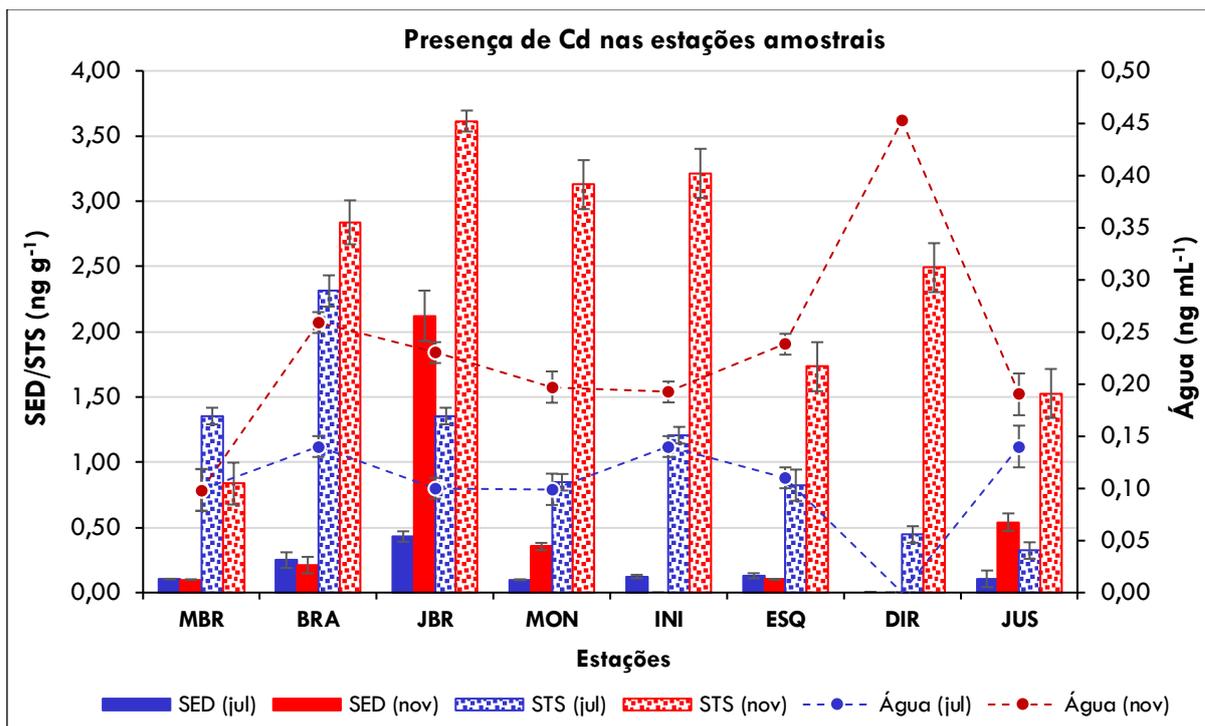
O cádmio é encontrado em meio aquoso exclusivamente na forma de íon  $Cd^{2+}$  (hidratado ou como um complexo iônico com outras substâncias inorgânicas ou

orgânicas). A baixa presença de Cd nesse compartimento é associada a maior mobilidade do Cd em ecossistemas aquáticos do que a maioria dos metais. Enquanto as formas solúveis podem migrar na água, o Cd em complexos insolúveis ou adsorvido a sedimentos é relativamente imóvel (LABUNSKA; STRINGER; BRIGDEN, 2000; SOUSA, 2008).

Em STS, os valores de Cd apresentaram comportamento não-paramétrico em todas as suas campanhas, exceto em outubro (todas as estações estiveram abaixo de LQ). Os valores variaram de 0,32 ng g<sup>-1</sup> em julho a 5,84 ng g<sup>-1</sup> em março. Durante o ciclo hidrológico no Rio Negro, a concentração mediana de cádmio variou de 0,82 ng g<sup>-1</sup> na cheia (jul) a 3,62 ng g<sup>-1</sup> na seca (nov). A legislação da NOAA não define valores máximo de elementos-traço para STS, portanto, nesse trabalho foi utilizado os valores máximos permitidos referentes a sedimento, tanto para sedimentos de fundo, quanto para sólidos em suspensão.

Os valores recomendados pela NOAA para Cd são de TEL (de menor impacto) 596,0 ng g<sup>-1</sup> e PEL (de maior impacto) 3530,0 ng g<sup>-1</sup>. Todos os compartimentos, sólidos em suspensão e sedimento de fundo, estão abaixo do limite estipulados pela NOAA, tanto em TEL, quanto em PEL. O teste de Friedman para STS mostrou que existe variação significativa entre os períodos hidrológicos ( $p < 0,001$ ). O teste de Wilcoxon Pareado (Anexo IV- A) apontou que apenas a comparação entre março-maio ( $p = 0,685$ ) apresentou similaridade; as que mais se distanciaram foram maio-julho ( $p = 0,001$ ) e março-julho ( $p = 0,001$ ).

A concentração de Cd para sedimentos de fundo não apresentou variação entre as duas campanhas conforme o teste de Wilcoxon Pareado ( $p = 0,700$ ), com valores medianos de 0,09 a 0,10 ng g<sup>-1</sup>, cheia (jul) e seca (nov), respectivamente. Em sedimentos, de fundo, a concentração de Cd está muito abaixo dos limites estipulados pela NOAA, é menor até quando comparada a STS, como mostra a Figura 38. O estudo de Lopes (2010) apontou concentrações de 100,00 ng g<sup>-1</sup> para sedimentos de fundo próximo à estação JUS (LOPES, 2010).



**Figura 38.** Comportamento do Cd nas campanhas de julho e novembro de 2017

A estação JBR apresentou as maiores concentrações de Cd para sedimento de fundo ( $2,12 \text{ ng g}^{-1}$ ). Tais concentrações foram provenientes do Cd transportado pelo Rio Branco, principalmente em suspensão uma vez que atuam como importante transportador de metais quimicamente ligados a matéria orgânica, e depositado a jusante. Com a redução de pH em JBR o cádmio transportado precipitou-se, uma vez que a complexação de cádmio com substâncias húmicas apresenta solubilidade em pH alto e precipitação a pH baixo (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001).

### 6.1.2 Cromo (Cr)

As concentrações de cádmio em todas as estações amostrais nas 5 campanhas estão dispostas no Apêndice III-B. A Tabela 31 contém os valores médios para cada um dos compartimentos nos períodos analisados no ambiente de Anavilhanas. As concentrações de Cr apresentaram distribuição não-normal em todas as campanhas para água superficial ( $p < 0,05$ ). Durante o ciclo hidrológico no Rio Negro a concentração mediana de cromo variou de  $0,29 \text{ ng mL}^{-1}$  na cheia (jul) a  $0,34 \text{ ng mL}^{-1}$  em cheia (mai). Nenhuma das estações analisadas nessa pesquisa apresentaram valores acima dos máximos ( $50,00 \text{ ng mL}^{-1}$ ) permitidos pelo CONAMA 357/05 (BRASIL, 2005).

**Tabela 31.** Concentrações de Cr em água superficial (ng mL<sup>-1</sup>), STS e sedimento de fundo (ng g<sup>-1</sup>)

Mês	p-valor	Distribuição	Média	Desvio Padrão	Variância	Mínimo	Mediana	Máximo
<b>ÁGUA SUPERFICIAL</b>								
<b>Março</b>	0,001	Não-Normal	0,38	0,14	0,02	0,29	0,31	0,62
<b>Maio</b>	0,0002	Não-Normal	0,29	0,17	0,03	<LQ	0,34	0,45
<b>Julho</b>	0,023	Não-Normal	0,29	0,08	0,01	<LQ	0,29	0,39
<b>Outubro</b>	0,005	Não-Normal	0,29	0,09	0,01	<LQ	0,30	0,37
<b>Novembro</b>	0,001	Não-Normal	0,38	0,14	0,02	0,29	0,33	0,63
<b>SÓLIDOS TOTAIS EM SUSPENSÃO *</b>								
<b>Março</b>	0,014	Não-Normal	908,10	125,10	1,6E+04	783,30	858,30	1.092,60
<b>Maio</b>	0,001	Não-Normal	273,90	73,40	5,4E+03	146,10	301,80	323,80
<b>Julho</b>	0,037	Não-Normal	332,70	100,40	1,0E+04	194,70	330,00	475,50
<b>Outubro</b>	0,500	Normal	653,50	79,70	6,3E+03	544,70	636,80	762,60
<b>Novembro</b>	0,103	Normal	636,40	194,00	3,8E+04	383,70	602,90	891,80
<b>SEDIMENTO DE FUNDO *</b>								
<b>Julho</b>	0,001	Não-Normal	118,80	156,40	2,4E+04	34,40	43,70	397,00
<b>Novembro</b>	0,020	Não-Normal	345,00	263,00	6,9E+04	40,00	301,00	653,00

LQ = 0,2783 ng mL<sup>-1</sup> \*As concentrações de Cr em STS e SED são referentes a 1g de amostra.

O teste de Friedman mostrou que não houve variação significativa entre os períodos hidrológicos ( $p = 0,165$ ). O teste de Wilcoxon Pareado (Anexo IV-A) apontou que as comparações mais semelhantes foram maio-julho e março-novembro ( $p = 1,00$ ). Comparando-se os valores em ambientes naturais de água preta, a estação HYBAM Serrinha (2003-2013) apresentou valores médios que variaram de 0,208 ng mL<sup>-1</sup> (cheia) a 0,212 ng mL<sup>-1</sup> (seca). Para Sousa (2008), as concentrações médias foram de 17,00 ng mL<sup>-1</sup> (enchente) a 27,00 ng mL<sup>-1</sup> (seca) (SOUSA, 2008). Outros estudos mostraram concentração média de 100,00 ng mL<sup>-1</sup> (KÜCHLER; MIEKELEY; FORSBERG, 2000).

Considerando o diagrama de Pourbaix foi possível encontrar as condições esperadas para existência do cromo sob as distintas formas quando em contato com meio aquoso (Figura 39). O cromo trivalente é a espécie predominante na forma de Cr(OH)<sup>2+</sup>, espécie possui baixa mobilidade em águas naturais e baixa toxicidade quando absorvida por organismos (SOUZA, 2013).

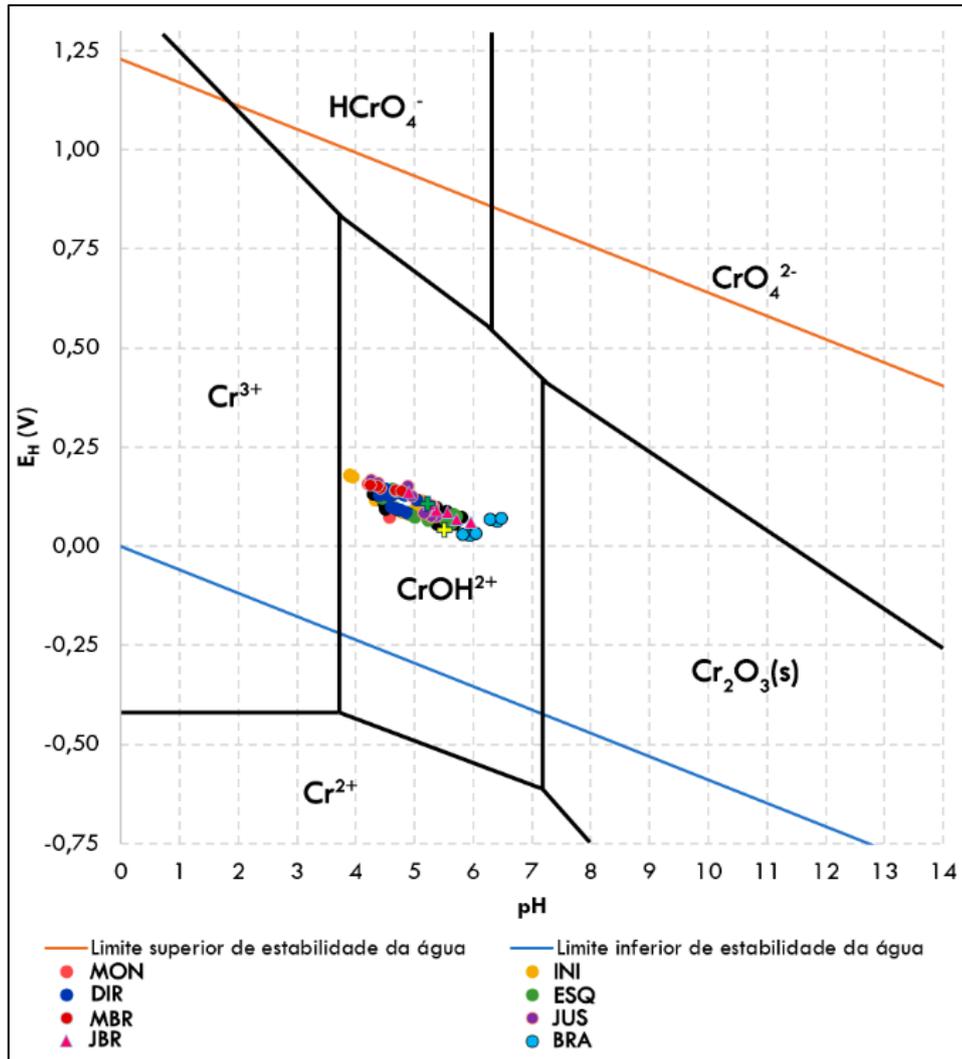


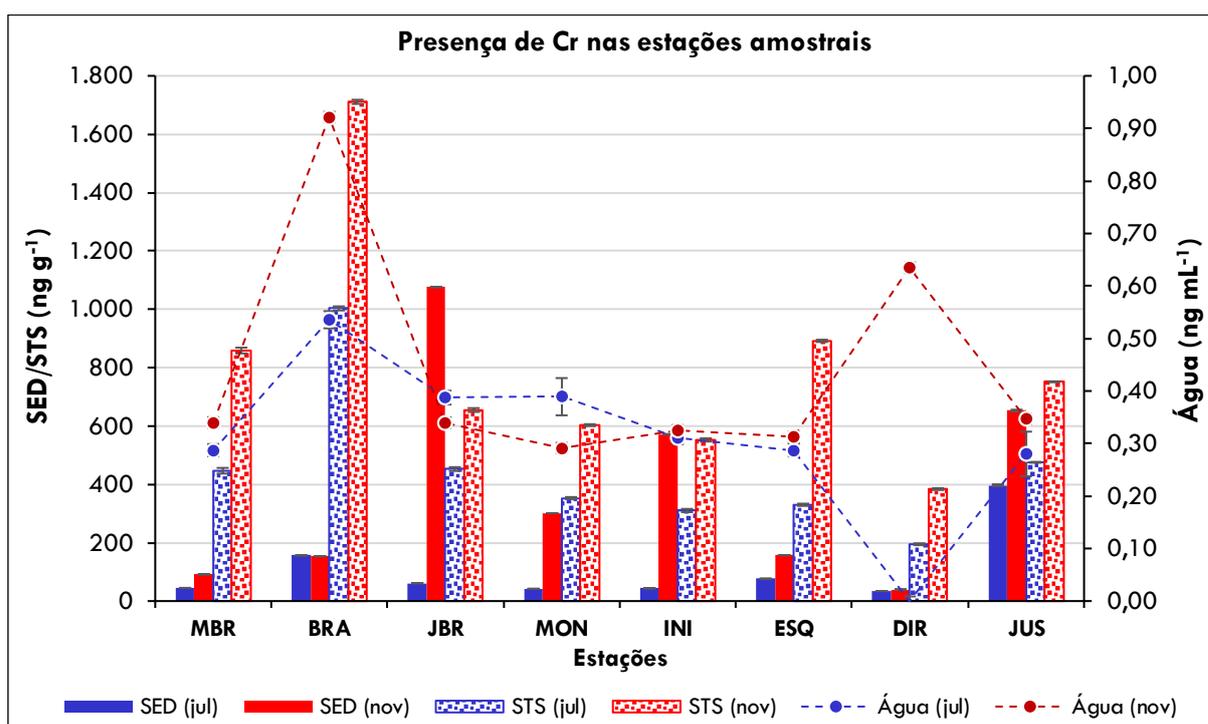
Figura 39. Diagrama E<sub>H</sub>-pH de especiação do cromo

Em STS, o cromo apresentou comportamento não-paramétrico na enchente e cheia (maio e julho) ( $p < 0,05$ ). Porém, na seca (outubro e novembro) apresentou comportamento paramétrico, demonstrando existir pouca variação entre as estações. Os valores variaram de  $146,10 \text{ ng g}^{-1}$  na cheia (maio) a  $1.092,60 \text{ ng g}^{-1}$  na enchente. Durante o ciclo hidrológico no Rio Negro a concentração mediana de cromo variou de  $301,80 \text{ ng g}^{-1}$  na cheia (maio) a  $858,30 \text{ ng g}^{-1}$  na enchente. Para Gaillardet et al. (1997) as concentrações encontradas em STS para o Rio Negro foram de  $52.000 \text{ ng g}^{-1}$ .

Os valores recomendados pela NOAA para Cr são de  $37.300 \text{ ng g}^{-1}$  (TEL) e  $90.000 \text{ ng g}^{-1}$  (PEL). Todos as estações para sólidos em suspensão e sedimento de fundo estão abaixo do limite estipulados pela NOAA, tanto em TEL, quanto em PEL. O teste de Friedman para STS mostrou que existe variação significativa entre os períodos hidrológicos ( $p < 0,002$ ). O teste de Wilcoxon Pareado (Anexo IV-A) apontou

que apenas as comparações entre outubro-novembro ( $p = 0,994$ ), ambos períodos de seca, e maio-julho ( $p = 0,617$ ), ambos períodos de cheia, apresentaram similaridade; as que mais se distanciaram foram março-maio ( $p = 0,001$ ) e março-julho ( $p = 0,001$ ).

A concentração de Cr para sedimentos de fundo apresentou variação entre as duas campanhas conforme teste de Wilcoxon Pareado ( $p = 0,006$ ), com valores médios de 43,70 a 301,00  $\text{ng g}^{-1}$  na cheia (jul) e seca (nov), respectivamente. O estudo de Lopes (2010) apontou concentrações de 21.000  $\text{ng g}^{-1}$  para sedimentos de fundo próximo à estação JUS (LOPES, 2010). A grande diferença entre os períodos, aproximadamente 7 vezes, é devido a maior sedimentação do material transportado pelo Rio Negro no período de seca. O comportamento de Cr nos três compartimentos é representado na Figura 40.



**Figura 40.** Comportamento do Cr nas campanhas de julho e novembro de 2017

A estação BRA apresentou as maiores concentrações dentre das demais estações, em ambos períodos. O estudo de Kuchler et al. (2000) em água superficial exibiu concentração de 8.900  $\text{ng mL}^{-1}$ . Em JBR foi observado as maiores concentrações de Cr em sedimento de fundo na seca, um aumento de quase 12 vezes em relação a MBR. Em ambientes aquáticos, o cromo está presente predominantemente em forma solúvel (Figura 39). Essa forma solúvel pode ser estável o suficiente para sofrer o

transporte entre meios. Através de associações com espécies redutoras como substâncias orgânicas e pH baixo, o cromo (VI) ocasionalmente é convertido em cromo (III). Essa forma trivalente geralmente não migra significativamente em sistemas naturais, sendo rapidamente precipitada e adsorvida a partículas suspensas e sedimentos de fundo (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001). Portanto, no ambiente aquático estudado, possivelmente, o cromo detectado está na forma de cromo (III), como pode ser visto na Figura 40, predominantemente associado aos sólidos suspensos.

### 6.1.3 Cobre (Cu)

O cobre pode existir em águas naturais em forma dissolvida como íon cúprico (+2) ou complexada com ânions inorgânicos ou ligantes orgânicos, como carbonatos, ácidos húmicos ou fúlvicos (LABUNSKA; STRINGER; BRIGDEN, 2000). As concentrações de cobre nas águas superficiais de Anavilhanas mostraram-se baixas em todos períodos hidrológicos e foram mais representativas em material em suspensão. Os dados em todas as estações amostrais das campanhas estão dispostos no Apêndice III-B.

As Tabela 32 e Tabela 33 contém os valores médios para cada um dos compartimentos nos períodos analisados na região de Anavilhanas. Nenhuma das estações analisadas nessa pesquisa apresentaram valores acima dos máximos permitidos pelo CONAMA 357/05 (9,00 ng mL<sup>-1</sup>) para água superficial e NOAA (TEL 37.700 ng g<sup>-1</sup> e 197.000 ng g<sup>-1</sup>) para sólidos em suspensão e sedimento de fundo.

**Tabela 32.** Concentrações de Cu em água superficial (ng mL<sup>-1</sup>)

Mês	p-valor	Distribuição	Média	Desvio Padrão	Variância	Mínimo	Mediana	Máximo
<b>ÁGUA SUPERFICIAL</b>								
Março	0,011	Não-Normal	1,00	0,52	0,27	<LQ	0,97	1,82
Maio	0,114	Normal	1,03	0,47	0,22	<LQ	0,99	1,66
Julho	0,035	Não-Normal	1,72	1,01	1,01	<LQ	1,58	3,05
Outubro	0,001	Não-Normal	1,11	1,70	2,87	<LQ	0,80	3,83
Novembro	0,020	Não-Normal	2,73	1,62	2,62	<LQ	2,57	4,38

LQ = 0,56277 ng mL<sup>-1</sup>

**Tabela 33.** Concentrações de Cu em STS e sedimento de fundo (ng g<sup>-1</sup>)

Mês	p-valor	Distribuição	Média	Desvio Padrão	Variância	Mínimo	Mediana	Máximo
<b>SÓLIDOS TOTAIS EM SUSPENSÃO*</b>								
Julho	0,076	Normal	487,30	128,00	16395,00	334,60	462,40	674,30
Outubro	0,695	Normal	667,30	124,50	15510,00	523,60	651,80	852,00
Novembro	0,050	Normal	622,00	307,00	94026,00	179,00	692,00	955,00
<b>SEDIMENTO DE FUNDO*</b>								
Julho	0,002	Não-Normal	9,33	6,45	41,67	3,97	8,30	19,82
Novembro	0,011	Não-Normal	149,70	118,9	14132,4	21,00	94,90	308,3

LQ = 0,5677 ng mL<sup>-1</sup> \*As concentrações de Cu em STS e SED são referentes a 1g de a amostra.

As concentrações de Cu apresentaram distribuição não-normal em todas as campanhas para água superficial ( $p < 0,05$ ), exceto em maio. Durante o ciclo hidrológico no Rio Negro a concentração mediana de cromo variou de 0,80 ng mL<sup>-1</sup> em outubro a 2,57 ng mL<sup>-1</sup> em novembro, demonstrando grande variação dentro do período de seca. O teste de Friedman mostrou que há variação significativa entre os períodos hidrológicos ( $p = 0,003$ ).

O teste de Wilcoxon Pareado (Anexo IV-A) apontou que as comparações mais semelhantes foram maio-março ( $p = 0,839$ ) e maio-outubro ( $p = 0,681$ ); as comparação mais distintas foram entre março-novembro e maio-novembro ( $p < 0,001$ ). Comparando-se os valores em ambientes naturais de água preta, a estação HYBAM Serinha (2003-2013) apresentou valores médios que variaram de 0,120 ng mL<sup>-1</sup> (seca) a 3,810 ng mL<sup>-1</sup> (cheia). Para Sousa (2008), as concentrações médias foram de 13,00 ng mL<sup>-1</sup> (enchente) a 16,00 ng mL<sup>-1</sup> (seca) (SOUSA, 2008). Outros estudos mostraram concentrações média de 1,80 ng mL<sup>-1</sup> (JUNK; OWARD-WILLIAMS, 1984) a 420,00 ng mL<sup>-1</sup> (KÜCHLER; MIEKELEY; FORSBERG, 2000).

Considerando o diagrama de *Pourbaix* foi possível encontrar as condições esperadas para existência do cobre sob as distintas formas quando em contato com meio aquoso (Figura 41). O cobre apresenta predominância na forma iônica monovalente Cu<sup>+</sup> em quase todas estações e bivalente Cu<sup>2+</sup> nas estações INI, JUS e MBR. O cobre (II) forma complexos estáveis com muitos compostos orgânicos (SOUZA, 2013) e solúvel em condições ácidas como apresentado no Rio Negro.

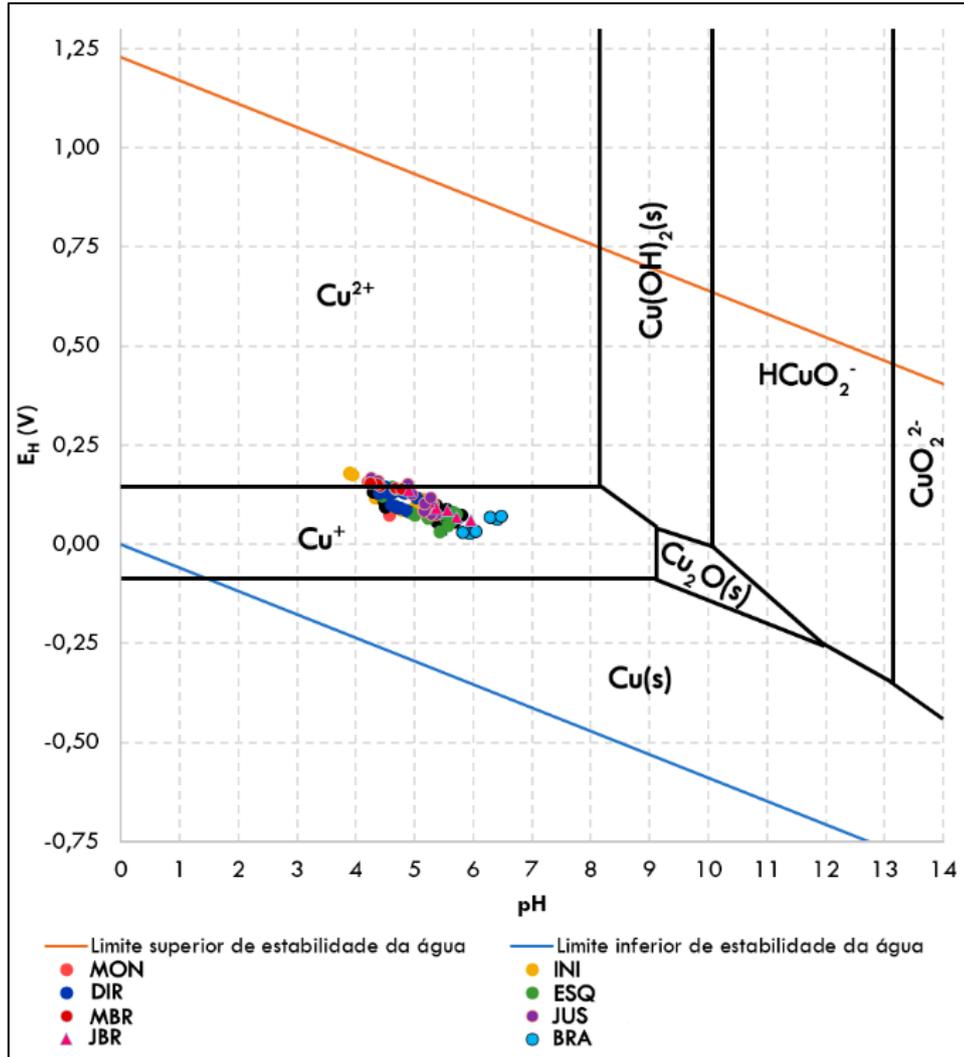
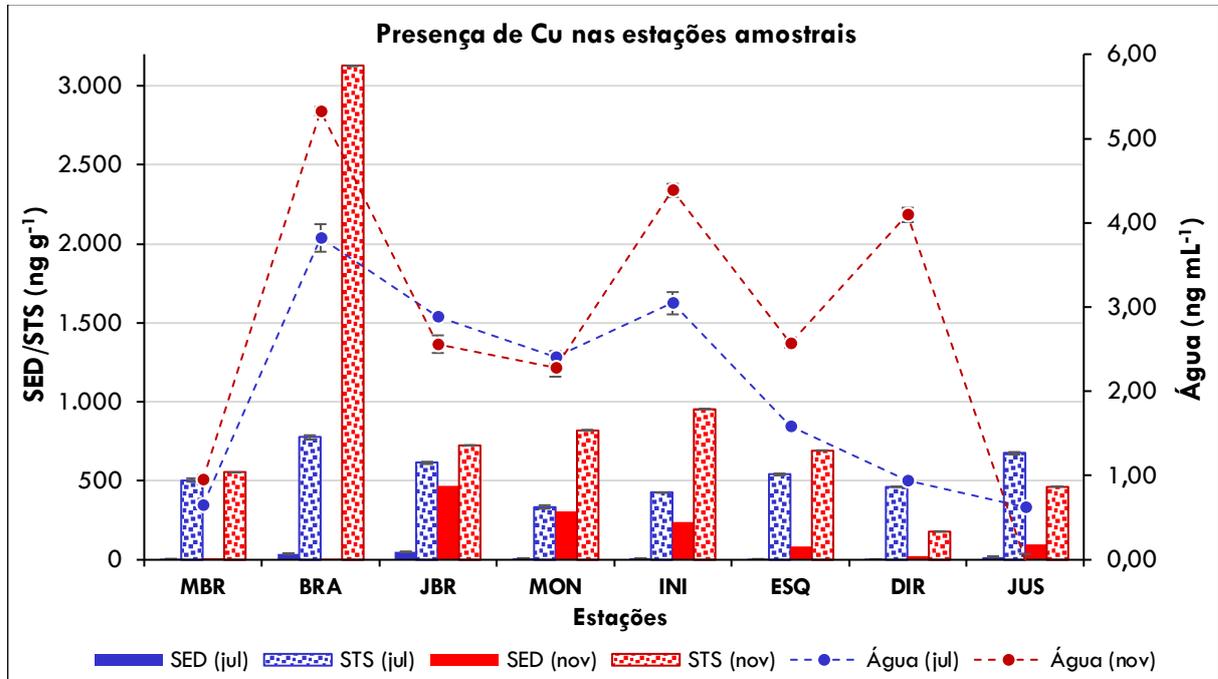


Figura 41. Diagrama  $E_H$ -pH de especiação do cobre

Em STS, os valores de Cu apresentaram comportamento paramétrico em todas campanhas ( $p > 0,05$ ). As concentrações médias variaram de  $487,30 \text{ ng g}^{-1}$  em julho a  $667,30 \text{ ng g}^{-1}$  em outubro. O teste Anova para Medidas Repetidas mostrou que existe variação significativa entre os períodos hidrológicos ( $p < 0,004$ ). O teste de Tukey (Anexo IV-A) apontou que as comparações entre outubro-novembro ( $p = 0,519$ ) e julho-novembro ( $p = 0,058$ ) apresentaram similaridade, enquanto julho-outubro apresentaram diferença significativa ( $p = 0,013$ ).

A concentração de Cu para sedimento de fundo apresentou variação entre as duas campanhas conforme o teste de Wilcoxon Pareado ( $p = 0,001$ ), com valores medianos de  $8,30$  a  $94,90 \text{ ng g}^{-1}$ , julho e novembro, respectivamente. Isso mostra que a grande afinidade Cu no período de seca em sedimentos, uma vez que o cobre pode ser adsorvido a sedimentos de fundo ou existir como particulados sedimentados

(LABUNSKA; STRINGER; BRIGDEN, 2000). O estudo de Lopes (2010) apontou concentrações de  $5.000 \text{ ng g}^{-1}$  para sedimentos de fundo próximo a JUS (LOPES, 2010). O comportamento de Cu nos três compartimentos é representado na Figura 42.



**Figura 42.** Comportamento do Cu nas campanhas de julho e novembro de 2017

No período de novembro, a estação BRA apresentou baixas concentrações de cobre em sedimento de fundo ( $2,20 \text{ ng g}^{-1}$ ), porém altíssimas concentrações em STS ( $3.125 \text{ ng g}^{-1}$ ). Esse alto teor de cobre em STS acaba depositando-se gradualmente nas estações a jusantes a foz do Branco. Esse efeito, porém, não é observado no período de cheia, pois concentrações relativas de cada uma dessas formas é dependente de uma série de parâmetros químicos. De forma geral, estudos demonstram que a concentração de íon +2 livre é baixa, comparada aos níveis de cobre associados a sedimentos suspensos e de fundo, pois o cobre tem uma alta afinidade para adsorção e absorção por ligantes orgânicos e inorgânicos (LABUNSKA; STRINGER; BRIGDEN, 2000).

#### 6.1.4 Ferro (Fe)

O ferro presente nos três compartimentos apresentou elevadas concentrações,

principalmente em sólidos em suspensão, seguido de sedimento de fundo e água superficial. Em Anavilhanas, a concentração de Fe dissolvido em água apresentou concentração acima dos valores recomendados pelo CONAMA 357/05 ( $300 \text{ ng mL}^{-1}$ ) em algumas estações no período de março ( $303,2 \text{ ng mL}^{-1}$ ) e julho ( $382,2 \text{ ng mL}^{-1}$ ). As águas do rio Negro, que transportam uma grande quantidade de matéria orgânica em suspensão, a especiação do Fe é caracterizada por uma forte contribuição de colóides orgânicos e dos mais altos níveis de ferro complexado na matéria orgânica (ALLARD et al., 2004; ALVES, 2013a).

Os dados em todas as estações amostrais das campanhas estão dispostos no Apêndice III-C. A Tabela 34 contém os valores médios para cada um dos compartimentos nos períodos analisados no ambiente de Anavilhanas.

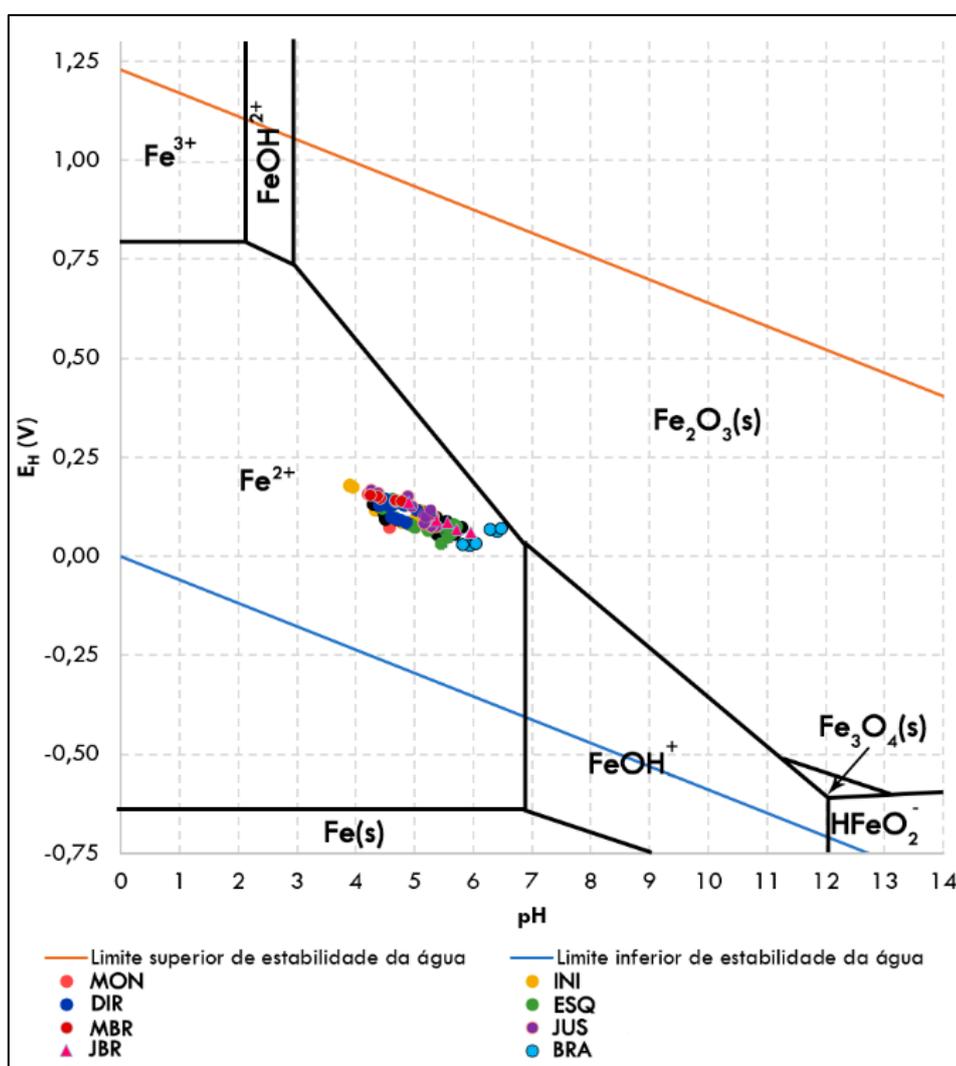
**Tabela 34.** Concentrações de Fe em água superficial ( $\text{ng mL}^{-1}$ ), STS e sedimento de fundo ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )

Mês	p-valor	Distribuição	Média	Desvio Padrão	Variância	Mínimo	Mediana	Máximo
<b>ÁGUA SUPERFICIAL</b>								
Março	0,001	Não-Normal	282,01	34,34	1.173,90	221,28	295,21	303,28
Maio	0,007	Não-Normal	262,40	24,45	596,12	222,72	265,23	288,52
Julho	0,004	Não-Normal	315,92	50,78	2.570,61	265,31	288,62	382,20
Outubro	0,019	Não-Normal	243,80	14,51	210,50	225,41	244,98	259,12
Novembro	0,091	Normal	213,88	23,82	567,2	185,94	211,01	247,62
<b>SÓLIDOS TOTAIS EM SUSPENSÃO*</b>								
Julho	0,016	Não-Normal	198,82	80,54	6,5E+06	107,41	224,64	306,61
Outubro	0,001	Não-Normal	323,78	75,89	5,8E+06	252,87	303,55	452,81
Novembro	0,094	Normal	233,50	72,32	5,2E+06	137,38	236,19	320,29
<b>SEDIMENTO DE FUNDO*</b>								
Julho	0,001	Não-Normal	80,40	53,36	2,8E+06	45,64	56,52	174,12
Novembro	0,129	Normal	229,14	163,59	2,7E+07	21,04	232,81	454,88

LQ =  $3,0099 \text{ ng mL}^{-1}$  \* As concentrações de Fe em STS e SED são referentes a 1g de amostra.

As concentrações de Fe apresentaram distribuição não-normal em quase todas as campanhas para água superficial ( $p < 0,05$ ). Durante o ciclo hidrológico no Rio Negro a concentração mediana de ferro variou de  $211,0 \text{ ng mL}^{-1}$  em novembro (seca) a  $295,2 \text{ ng mL}^{-1}$  em março (enchente). O teste de Friedman mostrou que há variação

significativa entre os períodos hidrológicos ( $p = 0,015$ ). O teste de Wilcoxon Pareado (Anexo IV-A) apontou que as comparações que se pareceram foram maio-outubro ( $p = 0,090$ ) e maio-março ( $p = 0,074$ ); mais distinta ocorreu entre julho-novembro ( $p < 0,001$ ). Considerando o diagrama de Pourbaix foi possível encontrar as condições esperadas para existência do ferro sob as distintas formas quando em contato com meio aquoso (Figura 43). O Fe predominante neste estudo está na forma de  $Fe^{2+}$  e em águas doces naturais aproximadamente 99% do ferro está na forma livre e 1% na forma de sulfato (TURNER; WHITFIELD; DICKSON, 1981)



**Figura 43.** Diagrama  $E_H$ -pH de especiação do ferro

Comparando-se os valores em água preta, a estação HYBAM Serrinha (2003-2013) apresentou valores médios que variaram de  $193,38 \text{ ng mL}^{-1}$  (cheia) a  $185,17 \text{ ng mL}^{-1}$  (baixa)

mL<sup>-1</sup> (seca). Para Sousa (2008), as concentrações médias de ferro variaram de 160,0 ng mL<sup>-1</sup> (seca) a 290,0 ng mL<sup>-1</sup> (cheia) (SOUSA, 2008). Demais estudos mostraram altas concentrações de Fe, sendo encontrado 178,0 ng mL<sup>-1</sup> (JUNK; OWARD-WILLIAMS, 1984); 189,0 ng mL<sup>-1</sup> (KÜCHLER; MIEKELEY; FORSBERG, 2000); 150,0 ng mL<sup>-1</sup> (SIOLI, 1975b); 379,75 ng mL<sup>-1</sup> (ALLARD et al., 2004) e 414,20 ng mL<sup>-1</sup> (GAILLARDET et al., 1997).

Em STS, os valores de Fe variaram de 224,64 µg g<sup>-1</sup> em julho a 303,55 µg g<sup>-1</sup> em outubro. O estudo de Gaillardet et al. (1997) em sólidos suspensos também mostrou alta concentração para a região do Rio Negro, com valor de 41.423,0 µg g<sup>-1</sup> (GAILLARDET et al., 1997). O teste de Friedman mostrou que existe variação significativa entre os períodos hidrológicos ( $p < 0,001$ ). O teste de Wilcoxon Pareado (Anexo IV-A) apontou que apenas comparações entre julho-novembro ( $p = 0,186$ ) apresentou similaridade, indicando que o período de cheia (jul) e seca (nov) apresentam a mesma concentração estatisticamente de Fe em STS; as comparações de julho-outubro e outubro-novembro ( $p < 0,001$ ) apresentam diferença entre os períodos analisados.

A avaliação da normalidade para os sedimentos de fundos mostrou que apenas o período de seca (novembro) apresentou normalidade (assim como os demais compartimentos, representando que o Fe nesse período se distribuiu igualmente entre as estações de Anavilhanas). Houve acentuada variação entre duas campanhas, como mostrado pelo teste de Wilcoxon Pareado ( $p = 0,002$ ), com valores variando de 56,52 a 232,81 µg g<sup>-1</sup>. O estudo de Lopes (2010) apontou concentrações de 11.747,00 µg g<sup>-1</sup> para sedimentos de fundo próximo a JUS (LOPES, 2010). Na região de Anavilhanas durante a seca, foi possível notar que o teor de Fe nas águas foi reduzindo, mesmo comportamento observado para Cr, Cu até a estação DIR (Figura 44).

Nesse mesmo período, o Rio Branco apresentou maiores concentração de ferro em STS, contribuindo para a sedimentação do ferro em águas pretas. A estação de monitoramento HYBAM Caracaráí (2003-2013) apresentou valores médios que variaram de 311,57 µg mL<sup>-1</sup> na cheia (julho) a 437,82 µg mL<sup>-1</sup> na seca (novembro). Nas águas do Rio Negro a especiação do Fe é caracterizada por uma forte contribuição de coloides orgânicos e dos mais altos níveis de ferro complexado na matéria orgânica (ALVES, 2013a).

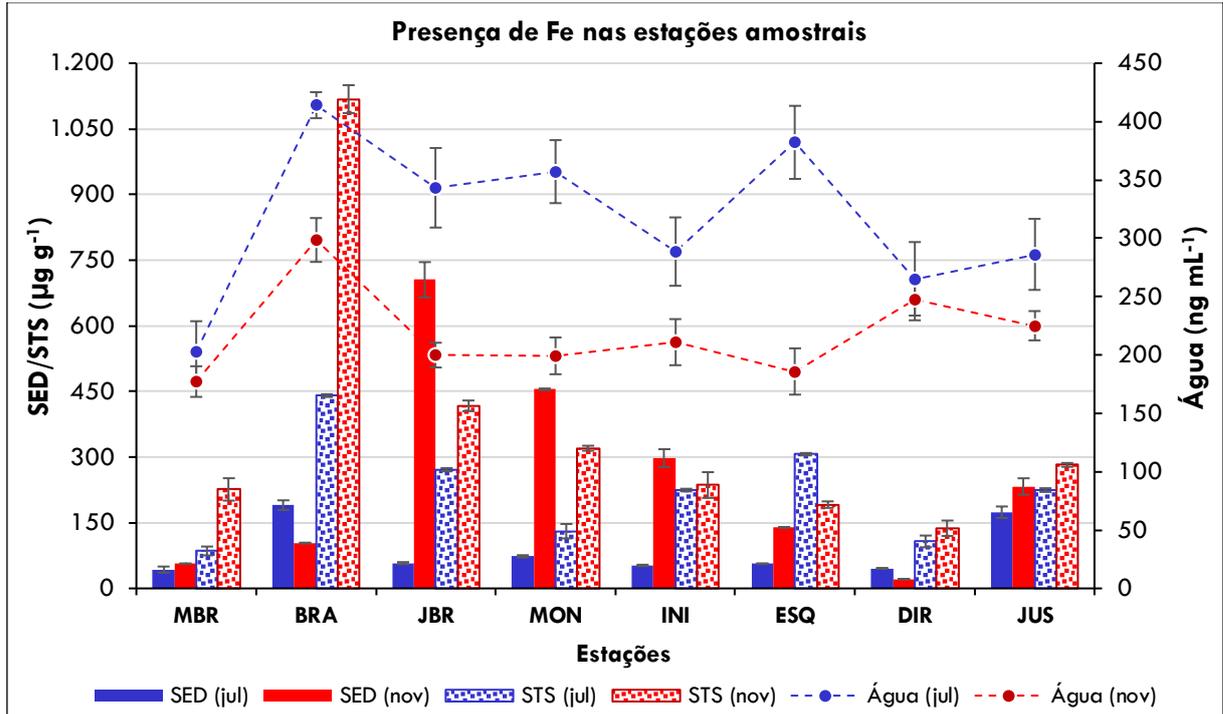


Figura 44. Comportamento do Fe nas campanhas de julho e novembro de 2017

### 6.1.5 Manganês (Mn)

Ocorre naturalmente na água superficial e subterrânea e raramente atinge concentrações de  $1.000 \text{ ng mL}^{-1}$  em águas superficiais naturais e, normalmente, está presente em quantidades de  $200 \text{ ng mL}^{-1}$  ou menos (CETESB, 2017). Em Anavilhanas, a concentração de Mn dissolvido em água apresentou concentração abaixo dos valores máximos recomendados pelo CONAMA 357/05 ( $100 \text{ ng mL}^{-1}$ ), variando de  $2,77 \text{ ng mL}^{-1}$  em julho a  $33,70 \text{ ng mL}^{-1}$  em março. Os valores para cada um dos compartimentos nos estão dispostos na Tabela 35 e detalhados no Apêndice III-C.

As concentrações de Mn apresentaram distribuição não-normal para água superficial em todas as campanhas ( $p < 0,05$ ). Durante o ciclo hidrológico no Rio Negro a concentração mediana de ferro variou de  $4,48 \text{ ng mL}^{-1}$  em julho (cheia) a  $18,32 \text{ ng mL}^{-1}$  em março (enchente). O teste de Friedman mostrou que há variação significativa entre os períodos hidrológicos ( $p = 0,001$ ). O teste de Wilcoxon Pareado (Anexo IV-A) apontou que apenas as comparações foram maio-novembro ( $p = 0,775$ ) e outubro-novembro ( $p = 0,065$ ) foram similares; dentre as que não apresentaram similaridades, as mais distintas fora entre março-julho ( $p < 0,001$ ) e março-novembro ( $p < 0,001$ ). Comparando-se os valores em ambientes naturais de água preta, a estação HYBAM Serrinha (2003-2013) apresentou valores médios sem distinção entre cheia e seca, as

concentrações variaram de 2,50 ng mL<sup>-1</sup> a 15,79 ng mL<sup>-1</sup>.

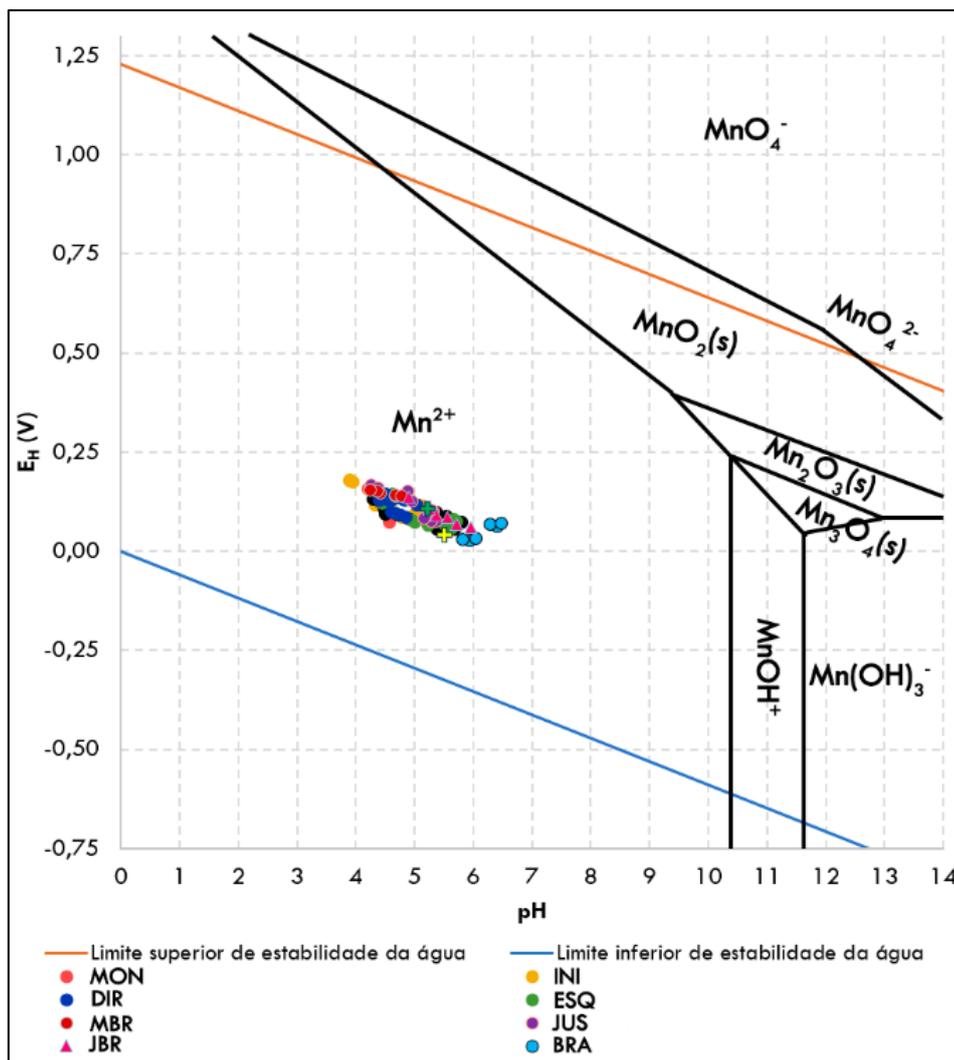
**Tabela 35.** Concentrações de Mn em água superficial (ng mL<sup>-1</sup>), STS e sedimento de fundo (ng g<sup>-1</sup>)

Mês	p-valor	Distribuição	Média	Desvio Padrão	Variância	Mínimo	Mediana	Máximo
<b>ÁGUA SUPERFICIAL</b>								
Março	0,022	Não-Normal	21,35	8,13	66,06	12,24	18,32	33,70
Maio	0,008	Não-Normal	9,97	1,53	2,33	7,52	10,17	11,67
Julho	0,029	Não-Normal	5,11	2,18	4,77	2,44	4,48	7,77
Outubro	0,001	Não-Normal	13,99	8,80	77,38	7,79	9,12	28,38
Novembro	0,003	Não-Normal	10,51	0,97	0,93	8,91	10,65	11,50
<b>SÓLIDOS TOTAIS EM SUSPENSÃO*</b>								
Julho	0,014	Não-Normal	963,00	382,00	1,46E+05	558,00	1.027,00	1.450,00
Outubro	0,001	Não-Normal	2.605,00	296,00	8,76E+04	2.375,00	2.437,00	3.027,00
Novembro	0,034	Não-Normal	1.378,00	674,00	4,54E+05	504,00	1.202,00	2.180,00
<b>SEDIMENTO DE FUNDO*</b>								
Julho	0,001	Não-Normal	497,00	492,00	2,42E+05	126,00	289,00	1.310,00
Novembro	0,004	Não-Normal	2.617,00	1.919,00	3,68E+06	761,00	2.084,00	4.940,00

LQ = 0,54299 ng mL<sup>-1</sup> \*As concentrações de Mn em STS e SED são referentes a 1g de amostra.

No estudo de Sousa (2008), as concentrações médias de manganês apresentaram comportamento diferente, exibindo a variação de 9,0 ng mL<sup>-1</sup> na enchente e 14,0 ng mL<sup>-1</sup> na seca (SOUSA, 2008). Demais estudos mostraram concentrações de manganês em águas pretas similares as encontradas nessa pesquisa: 9,00 ng mL<sup>-1</sup> (JUNK; OWARD-WILLIAMS, 1984); 8,00 ng mL<sup>-1</sup> (GAILLARDET et al., 1997); 10,70 ng mL<sup>-1</sup> (KÜCHLER; MIEKELEY; FORSBERG, 2000) e 13,64 (LAGES, 2010).

Considerando o diagrama de Pourbaix foi possível encontrar as condições esperadas para existência do manganês sob as distintas formas quando em contato com meio aquoso (Figura 45). O manganês apresenta predominância na forma iônica Mn<sup>2+</sup>. Em meio ácido e com baixos valores de E<sub>H</sub> (meio redutor), o Mn está na forma de cátions livres (98%) e 2% na forma de sulfato (TURNER; WHITFIELD; DICKSON, 1981).

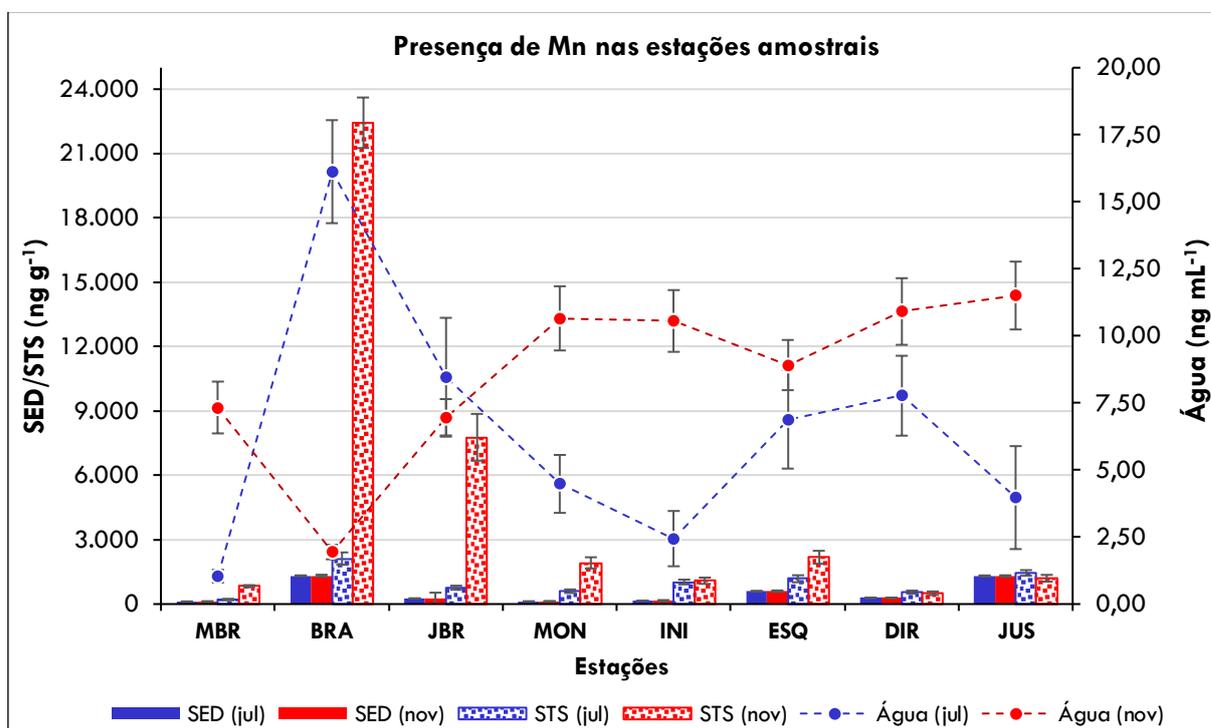


**Figura 45.** Diagrama  $E_H$ -pH de especiação do manganês

As concentrações de manganês do material em suspensão foram muito elevadas em comparação com a água superficial, demonstrando maior afinidade com o material particulado. O manganês interage com todas as frações orgânicas presentes nos corpos hídricos, apesar da baixa afinidade (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001). Os valores medianos de Mn variaram de  $1.027,0 \text{ ng g}^{-1}$  em julho a  $2.437,0 \text{ ng g}^{-1}$  em novembro. O teste de Friedman mostrou que existe variação significativa entre os períodos hidrológicos ( $p < 0,001$ ). O teste de Wilcoxon Pareado (Anexo IV-B) apontou que nenhuma comparação apresentou similaridade: julho-novembro ( $p = 0,014$ ), julho-outubro ( $p < 0,001$ ) e outubro-novembro ( $p < 0,001$ ).

Os sedimentos de fundo apresentaram valores que variaram de  $126,00 \text{ ng g}^{-1}$  no período de cheia e  $4.940,00 \text{ ng g}^{-1}$  na seca. O estudo de Lopes (2010) apontou concentrações de  $56.000 \text{ ng g}^{-1}$  para sedimentos de fundo próximo a JUS (LOPES,

2010). Houve acentuada variação entre duas campanhas, como mostrado pelo teste de Wilcoxon Pareado ( $p < 0,001$ ). Os altos valores encontrados no período de seca em sedimento e sólidos em suspensão estão principalmente relacionados com as altas concentrações de Mn provenientes do material em suspensão do Rio Branco ( $22.434,18 \text{ ng g}^{-1}$ ) nesse período (Figura 46), porém, ao contrário dos metais já citados, não há uma forte deposição de magnésio como observado para Cd, Cr, Cu e Fe, permanecendo em suspensão ao longo do arquipélago.



**Figura 46.** Comportamento do Mn nas campanhas de julho e novembro de 2017

A estação BRA apresentou valores inversamente proporcionais em água superficial e sedimentos de fundo. Comparando os períodos de seca e cheia, o Mn apresenta maiores concentrações durante a cheia em água superficial e menores em sedimento de fundo, e vice-versa para o período de seca. A estação de monitoramento do HYBAM (Caracará) apresenta valores médios de  $9,57 \text{ ng mL}^{-1}$  (cheia) a  $7,11 \text{ ng mL}^{-1}$  (seca), para água superficial (ORE-HYBAM, 2018). Outro estudo encontrou na região de foz do Branco valores de  $3,40 \text{ } \mu\text{g mL}^{-1}$  (KÜCHLER; MIEKELEY; FORSBERG, 2000).

### 6.1.6 Níquel (Ni)

Concentrações de níquel em águas superficiais naturais podem chegar a 100 ng mL<sup>-1</sup> e valores elevados podem ser encontrados em áreas de mineração (CETESB, 2017). Em Anavilhanas, no período de março e julho, apenas uma estação apresentou valores acima do limite de quantificação. Dessa maneira, não foi exposto a estatística descritiva para essas duas campanhas. Para os demais períodos, a concentração de Ni dissolvido em água apresentou concentração abaixo dos valores máximos recomendados pelo CONAMA 357/05 (25 ng mL<sup>-1</sup>), com variação de 0,59 ng mL<sup>-1</sup> a 4,65 ng mL<sup>-1</sup> ambos em novembro. Os valores para cada um dos compartimentos nos estão dispostos na Tabela 36 e de forma detalhada no Apêndice III-D.

**Tabela 36.** Concentrações de Ni em água superficial (ng mL<sup>-1</sup>), STS e sedimento de fundo (ng g<sup>-1</sup>)

Mês	p-valor	Distribuição	Média	Desvio Padrão	Variância	Mínimo	Mediana	Máximo
<b>ÁGUA SUPERFICIAL</b>								
Março	-	-	0,53 <sup>1</sup>	-	-	-	-	-
Maio	0,009	Não-Normal	0,50	0,51	0,26	< LQ	0,58	1,17
Julho	-	-	1,40 <sup>1</sup>	-	-	-	-	-
Outubro	0,040	Não-Normal	2,96	1,57	2,47	0,59	3,15	4,65
Novembro	0,001	Não-Normal	0,49	0,61	0,37	<LQ	0,44	1,49
<b>SÓLIDOS TOTAIS EM SUSPENSÃO*</b>								
Julho	0,001	Não-Normal	117,20	23,00	5,3E+02	92,40	128,60	142,00
Outubro	0,001	Não-Normal	208,80	30,10	9,1E+02	188,00	194,20	261,10
Novembro	0,019	Não-Normal	205,96	10,25	1,1E+02	191,73	204,94	216,52
<b>SEDIMENTO DE FUNDO*</b>								
Julho	0,001	Não-Normal	33,60	36,30	1,32E+03	14,00	16,40	98,10
Novembro	0,007	Não-Normal	119,50	113,20	1,28E+04	16,40	80,40	279,40

LQ = 0,416 ng mL<sup>-1</sup> \*Concentrações em STS e SED são referentes a 1g de amostra. <sup>1</sup> valor unitário

As concentrações de Ni apresentaram distribuição não-normal para água superficial em todas as campanhas ( $p < 0,05$ ). Durante o ciclo hidrológico no Rio Negro a concentração mediana de níquel variou de 0,44 ng mL<sup>-1</sup> em novembro (seca) a 3,15 ng mL<sup>-1</sup> em outubro (seca). O teste de Friedman mostrou que há variação significativa entre os períodos hidrológicos ( $p < 0,001$ ). O teste de Wilcoxon Pareado (Anexo IV-B)

apontou que apenas a comparação foram maio-novembro ( $p = 0,965$ ) apresentou similaridade; as demais comparações apresentaram não apresentaram similaridade ( $p < 0,001$ ).

Em ambientes naturais de água preta, a estação HYBAM Serrinha (2003-2013) apresentou valores médios sem distinção entre cheia e seca ( $0,15 \text{ ng mL}^{-1}$ ), as concentrações variaram de  $0,06 \text{ ng mL}^{-1}$  a  $0,25 \text{ ng mL}^{-1}$ . Sousa (2008) apresentou valores médios que variaram de  $15,00 \text{ ng mL}^{-1}$  (enchente) a  $17,00 \text{ ng mL}^{-1}$  (cheia-seca) (SOUSA, 2008). Demais estudos mostraram concentrações de Ni em águas pretas superiores as encontradas nessa pesquisa:  $0,21 \text{ ng mL}^{-1}$  (GAILLARDET et al., 1997) e  $210 \text{ ng mL}^{-1}$  (KÜCHLER; MIEKELEY; FORSBERG, 2000). Considerando o diagrama de Pourbaix foi possível encontrar as condições esperadas para existência do níquel sob as distintas formas quando em contato com meio aquoso (Figura 47).

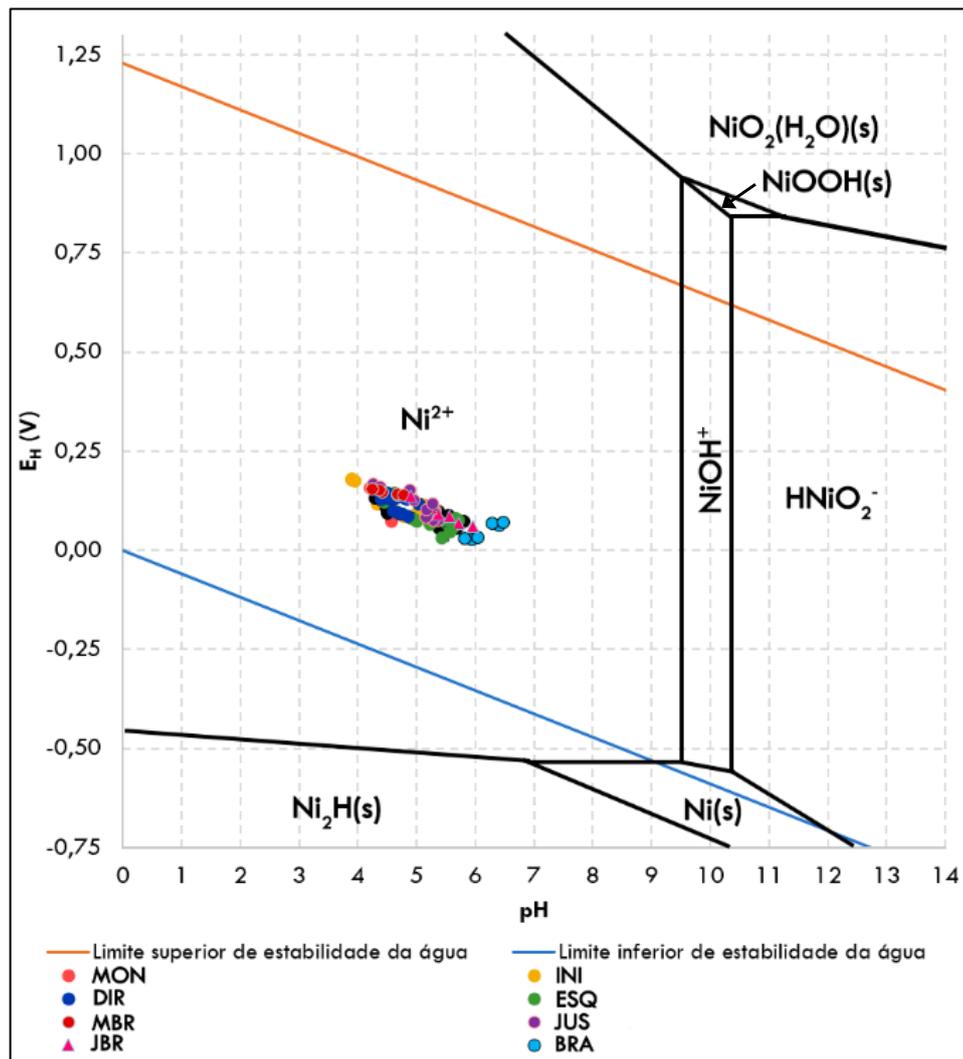
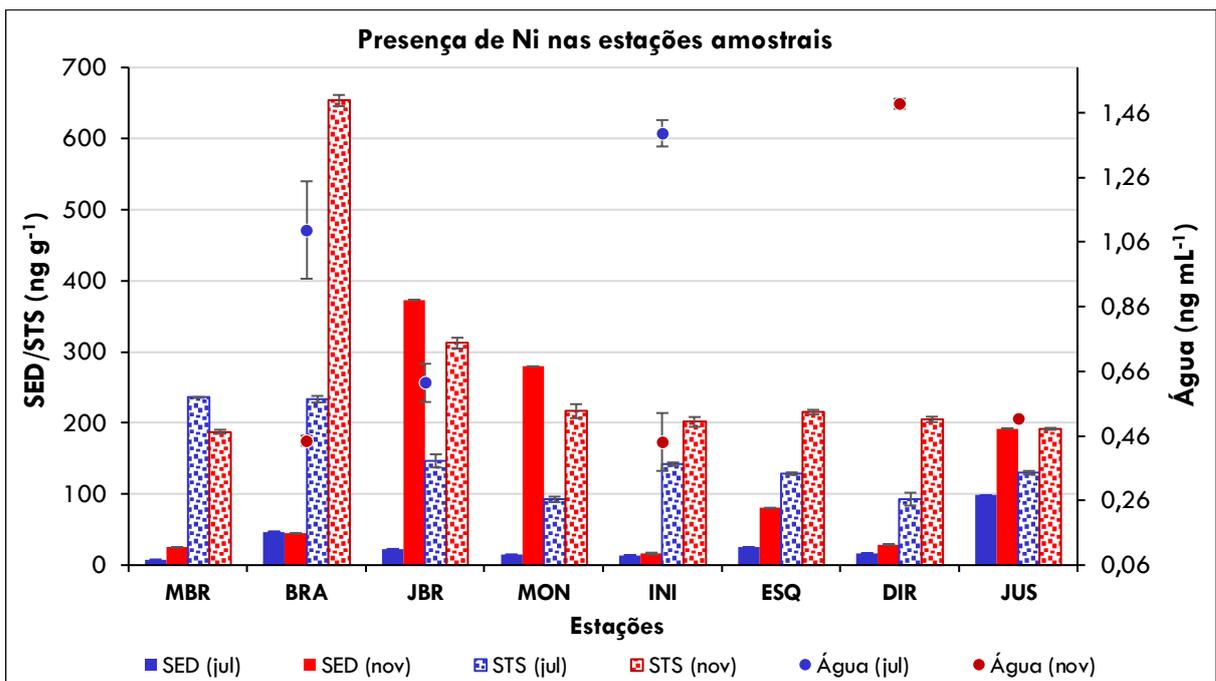


Figura 47. Diagrama  $E_H$ -pH de especiação do níquel

O níquel apresenta predominância na forma iônica  $Ni^{2+}$  e se comporta de modo semelhante ao Cu (II) com baixa mobilidade (GUILHERME et al., 2005). Para as concentrações de níquel em material em suspensão foram muito elevadas em comparação com a água superficial, demonstrando maior afinidade com o material particulado. Os valores medianos de Ni variaram de 128,60  $ng\ g^{-1}$  em julho a 204,94  $ng\ g^{-1}$  em novembro. O estudo de Gaillardet et al. (1997) em sólidos suspensos mostrou alta concentração para a região do Rio Negro, com valor de 69,00  $\mu g\ g^{-1}$  (GAILLARDET et al., 1997). O teste de Friedman mostrou que existe variação significativa entre os períodos hidrológicos ( $p < 0,001$ ). O teste de Wilcoxon Pareado (Anexo IV-B) apontou que apenas outubro-novembro ( $p = 0,715$ ) apresentaram similaridade; as demais exibiram grande diferença entre si ( $p < 0,001$ ).

Os sedimentos de fundo apresentaram valores que variaram de 16,40  $ng\ g^{-1}$  no período de cheia e 84,40  $ng\ g^{-1}$  na seca, valores inferiores em relação ao encontrado no material em suspensão. O estudo de Lopes (2010) apontou concentrações de 5.000  $ng\ g^{-1}$  para sedimentos de fundo próximo a JUS. Os compartimentos de sólidos em suspensão e sedimentos de fundo não apresentaram valores acima dos limites estipulados pelo NOAA (Figura 48). Houve acentuada variação entre duas campanhas, como mostrado pelo teste de Wilcoxon Pareado ( $p = 0,001$ ).



**Figura 48.** Comportamento do Ni nas campanhas de julho e novembro de 2017

A Figura 48 mostra o efeito da sedimentação de Ni causada pelo grande aporte trazido do Rio Branco no período de seca, sedimentando-se principalmente nas estações a jusantes mais próximas (JBR e MON), como observado para os elementos Cd, Cr, Cu e Fe. A estação de monitoramento do HYBAM (Caracaraí) entre 2003 a 2013 apresentou valores médios (seca e cheia) de  $0,63 \text{ ng mL}^{-1}$  para água superficial (ORE-HYBAM, 2018). Porém Kuchler e colaboradores (2000) encontraram na foz do Branco concentrações de  $43,00 \text{ } \mu\text{g mL}^{-1}$ , valores maiores que qualquer compartimento desse estudo (KÜCHLER; MIEKELEY; FORSBERG, 2000).

### 6.1.7 Chumbo (Pb)

O chumbo a se acumular em solos e sedimentos, onde, devido à baixa solubilidade, pode permanecer acessível à cadeia alimentar. Dois estados de oxidação do chumbo, o +2 e o +4, são estáveis, mas a química ambiental é dominada pelo íon  $\text{Pb}^{+2}$ , seus compostos e complexos (LABUNSKA; STRINGER; BRIGDEN, 2000). Em Anavilhanas nos períodos de maio e julho, todas as estações analisadas apresentaram valores abaixo do limite de quantificação para água superficial ( $\text{LQ} = 4,7825 \text{ ng mL}^{-1}$ ).

Para as demais campanhas, a concentração de Pb dissolvido em água apresentou concentração abaixo dos valores máximos recomendados pelo CONAMA 357/05 ( $25 \text{ ng mL}^{-1}$ ) (BRASIL, 2005), exceto no período de março em MON que apresentou concentração de  $37,33 \text{ ng mL}^{-1}$ . Esse valor pode estar associado ao retorno do Pb para águas de superfície como resultado da erosão de particulados do solo contendo chumbo ou através da conversão de sulfato de chumbo relativamente solúvel na superfície do solo/sedimento (LABUNSKA; STRINGER; BRIGDEN, 2000).

O Pb em água superficial exibiu variação de  $3,16 \text{ ng mL}^{-1}$  a  $37,33 \text{ ng mL}^{-1}$ , em outubro e março, respectivamente. Os valores para cada um dos compartimentos nos estão dispostos na Tabela 37 e os resultados detalhados no Apêndice III-D. As concentrações de Pb apresentaram distribuição não-normal para água superficial em todas as campanhas ( $p < 0,05$ ). Durante o ciclo hidrológico no Rio Negro, a concentração mediana de chumbo variou de  $4,83 \text{ ng mL}^{-1}$  em novembro a  $10,01 \text{ ng mL}^{-1}$  em outubro, ambos no mesmo período de seca. O teste de Friedman mostrou que não há variação significativa entre os períodos hidrológicos ( $p = 0,165$ ). O teste de Wilcoxon

Pareado (Anexo IV-B) apontou que a comparação outubro-novembro ( $p = 0,985$ ) apresentou maior similaridade.

**Tabela 37.** Concentrações de Pb em água superficial ( $\text{ng mL}^{-1}$ ), STS e sedimento de fundo ( $\text{ng g}^{-1}$ )

Mês	p-valor	Distribuição	Média	Desvio Padrão	Variância	Mínimo	Mediana	Máximo
<b>ÁGUA SUPERFICIAL</b>								
Março	0,001	Não-Normal	10,87	15,06	226,92	<LQ	5,19	37,33
Maio	-	-	<LQ	-	-	-	-	-
Julho	-	-	<LQ	-	-	-	-	-
Outubro	0,001	Não-Normal	10,01	7,19	51,65	3,16	10,01	15,09
Novembro	0,001	Não-Normal	3,89	3,69	13,64	<LQ	4,83	7,41
<b>SÓLIDOS TOTAIS EM SUSPENSÃO*</b>								
Março	0,002	Não-Normal	856,00	268,00	7,2E+04	438,00	992,00	1.076,00
Maio	0,008	Não-Normal	227,60	78,40	6,1E+03	109,70	228,60	329,90
Julho	0,010	Não-Normal	365,40	145,40	2,1E+04	139,80	411,20	501,70
Outubro	0,025	Não-Normal	701,70	151,70	2,3E+04	490,40	707,50	857,10
Novembro	0,090	Normal	700,00	234,00	5,5E+04	410,00	719,00	1.032,00
<b>SEDIMENTO DE FUNDO*</b>								
Julho	0,037	Não-Normal	259,30	58,60	3,4E+03	195,10	241,60	341,30
Novembro	0,027	Não-Normal	955,00	304,00	9,2E+04	507,00	984,00	1.263,00

LQ =  $4,7825 \text{ ng mL}^{-1}$  \*As concentrações de Pb em STS e SED são referentes a 1g de amostra.

Em ambientes naturais de água preta, a estação HYBAM Serrinha (2003-2013) apresentou valores médios de  $0,21 \text{ ng mL}^{-1}$  na cheia (maio) a  $0,17 \text{ ng mL}^{-1}$  (seca), concentrações inferiores em relação a esse estudo. Sousa (2008) apresentou valores médios que variaram de  $48,00 \text{ ng mL}^{-1}$  (enchente) a  $53,00 \text{ ng mL}^{-1}$  (cheia) (SOUSA, 2008). Demais estudos mostraram variação nas concentrações de Pb em águas preta sendo de  $0,40 \text{ ng mL}^{-1}$  (LAGES, 2010) a  $160,00 \text{ ng mL}^{-1}$  (KÜCHLER; MIEKELEY; FORSBERG, 2000). Considerando o diagrama de Pourbaix foi possível encontrar as condições esperadas para existência do níquel sob as distintas formas quando em contato com meio aquoso (Figura 49).

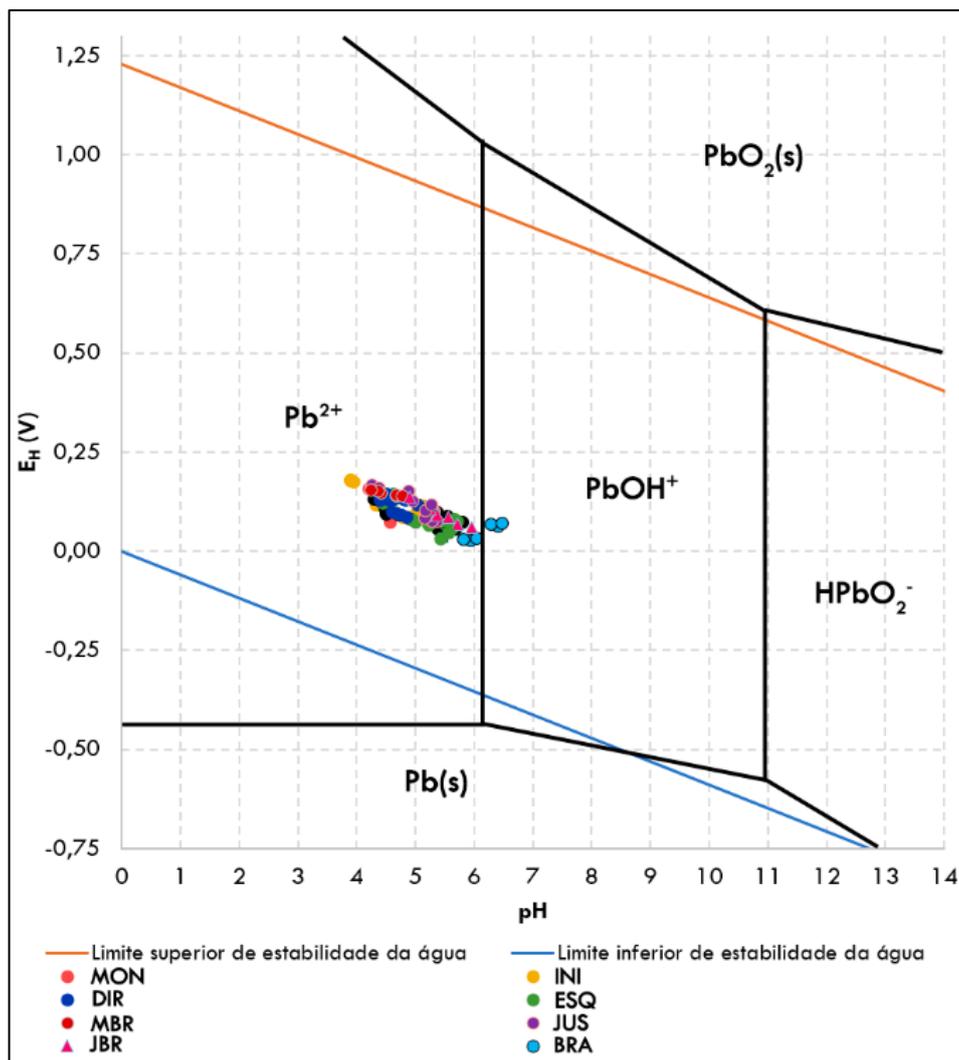


Figura 49. Diagrama E<sub>H</sub>-pH de especiação do chumbo

O chumbo apresenta predominância na forma iônica  $Pb^{2+}$  em todas as estações, exceto em BRA no período de cheia, onde a espécie é  $PbOH^+$ . Em geral, o íon +2 livre é mais tóxico do que complexos inorgânicos, e portanto qualquer fator que aumente a complexação e diminua a concentração do íon livre pode afetar a toxicidade do chumbo negativamente (LABUNSKA; STRINGER; BRIGDEN, 2000).

Para o material em suspensão, a variação de Pb foi de 228,60 ng g<sup>-1</sup> em maio (cheia) a 992,00 ng g<sup>-1</sup> em março (enchente). O estudo de Gaillardet et al. (1997) em sólidos suspensos mostrou alta concentração para a região do Rio Negro, com valor de 62,80 µg g<sup>-1</sup> (GAILLARDET et al., 1997). O teste de Friedman mostrou que existe variação significativa entre os períodos hidrológicos ( $p < 0,001$ ). O teste de Wilcoxon Pareado (Anexo IV-B) apontou que apenas outubro-novembro ( $p = 0,982$ ) apresentaram similaridade; as demais exibiram grande diferença entre si, sendo março-maio os

períodos que mais diferiram ( $p < 0,001$ ). Durante o período de cheia (julho), a concentração de Pb em material em suspensão foi maior que em sedimentos de fundo. Todavia, durante o período de seca (novembro), o chumbo tem um comportamento oposto, sendo maiores teores encontrados em sedimentos de fundo do que em sólidos suspensos (Figura 50).

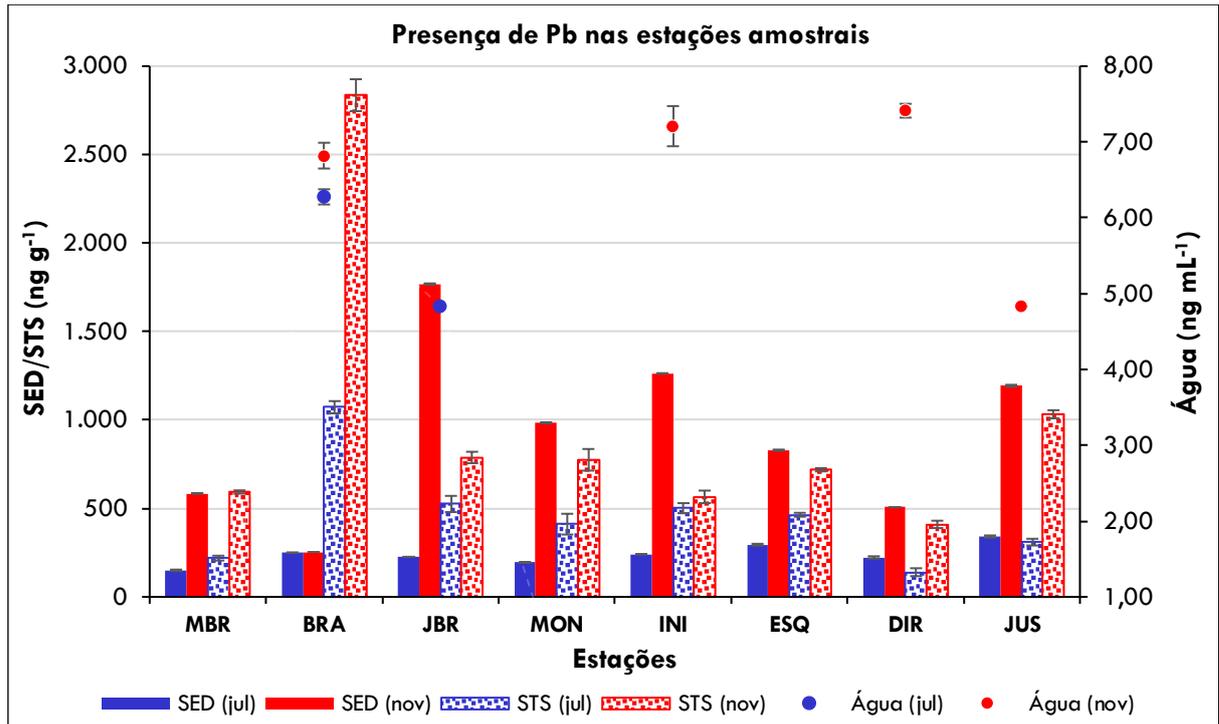


Figura 50. Comportamento do Pb nas campanhas de julho e novembro de 2017

Esse fato deve-se principalmente a mudanças dos parâmetros durante os dois períodos, uma vez que uma fração significativa de chumbo insolúvel pode ser incorporada em material particulado de superfície de escoamentos, ou como íons absorvidos e adsorvidos, ou pode ser transportada como parte de matéria orgânica viva ou não-viva (LABUNSKA; STRINGER; BRIGDEN, 2000).

Os sedimentos de fundo apresentaram valores que variaram de 241,60 ng g<sup>-1</sup> no período de cheia e 984,00 ng g<sup>-1</sup> na seca, mesmo comportamento encontrado em STS. Houve acentuada variação entre duas campanhas, como mostrado pelo teste de Wilcoxon Pareado ( $p < 0,001$ ). Os sedimentos de fundo e STS não apresentaram valores acima dos limites estipulados pelo NOAA (TEL = 35.000 ng g<sup>-1</sup> e PEL = 91.300

ng g<sup>-1</sup>). O estudo de Lopes (2010) apontou concentrações de 12.000 ng g<sup>-1</sup> para sedimentos de fundo próximo a JUS (LOPES, 2010).

A estação BRA apresentou as maiores concentrações de Pb em STS dentre todas as estações analisadas, principalmente na seca. O grande aporte de Pb em STS é o principal contribuinte para a presença de chumbo nas estações a jusantes, principalmente em JBR. A estação de monitoramento do HYBAM (Caracará) entre 2003 a 2013 apresentou valores médios (seca e cheia) de 0,19 ng mL<sup>-1</sup> para água superficial (ORE-HYBAM, 2018). Porém Kuchler e colaboradores encontraram na foz do Branco concentrações de 250,00 ng mL<sup>-1</sup>, valores maiores que qualquer compartimento desse estudo (KÜCHLER; MIEKELEY; FORSBERG, 2000). Em solos e sedimentos, o chumbo é complexado a organometálicos relativamente estáveis, sendo muito pouco transportado em água de superfície ou água subterrânea (LABUNSKA; STRINGER; BRIGDEN, 2000).

#### **6.1.8 Vanádio (V)**

As características geoquímicas do vanádio são fortemente dependentes do seu estado de oxidação (+2, +3, +4 e +5) e da acidez do meio. Quando cátions de Pb, Zn e Cu estão presentes, a precipitação de vanadatos podem ocorrer: por exemplo, (Pb<sub>2</sub>Cl (VO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>) e Pb(Cu, Zn)(OH)(VO<sub>4</sub>) (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001). Em Anavilhanas, o vanádio dissolvido em água apresentou concentração abaixo dos valores máximos recomendados pelo CONAMA 357/05 (100 ng mL<sup>-1</sup>) (BRASIL, 2005). O vanádio em água superficial exibiu variação de 0,271 ng mL<sup>-1</sup> a 0,710 ng mL<sup>-1</sup>, em março e novembro, respectivamente. Os valores para cada um dos compartimentos nos estão dispostos na Tabela 38 e os resultados detalhados no Apêndice III-E.

As concentrações de vanádio apresentaram distribuição não-normal para água superficial apenas nas campanhas de março e maio ( $p < 0,05$ ). Durante o ciclo hidrológico no Rio Negro, a concentração mediana de chumbo variou de 0,28 ng mL<sup>-1</sup> em março (enchente) a 0,58 ng mL<sup>-1</sup> em novembro (seca). O teste de Friedman mostrou que há variação significativa entre os períodos hidrológicos ( $p < 0,001$ ). O teste de Wilcoxon Pareado (Anexo IV-B) apontou que apenas as comparações de março-maio ( $p = 0,187$ ) e julho-outubro ( $p = 0,124$ ) apresentaram similaridade; as demais apresentaram grande diferença, sendo a comparação de março-novembro ( $p < 0,001$ ) a

que mais se diferenciou.

**Tabela 38.** Concentrações de V em água superficial ( $\text{ng mL}^{-1}$ ), STS e sedimento de fundo ( $\text{ng g}^{-1}$ )

Mês	p-valor	Distribuição	Média	Desvio Padrão	Variância	Mínimo	Mediana	Máximo
<b>ÁGUA SUPERFICIAL</b>								
Março	0,001	Não-Normal	0,30	0,05	2,2E-03	0,27	0,28	0,38
Maio	0,006	Não-Normal	0,34	0,05	2,6E-03	0,29	0,36	0,39
Julho	0,201	Normal	0,47	0,13	1,7E-02	0,29	0,51	0,62
Outubro	0,068	Normal	0,43	0,09	8,2E-03	0,32	0,40	0,54
Novembro	0,103	Normal	0,57	0,10	9,5E-03	0,47	0,58	0,71
<b>SÓLIDOS TOTAIS EM SUSPENSÃO*</b>								
Julho	0,161	Normal	236,40	86,40	7,5E+03	130,40	259,90	343,80
Outubro	0,002	Não-Normal	550,70	115,50	1,3E+04	457,10	512,90	750,20
Novembro	0,001	Não-Normal	470,70	134,90	1,8E+04	237,00	517,40	560,00
<b>SEDIMENTO DE FUNDO*</b>								
Julho	0,001	Não-Normal	149,20	118,90	1,4E+04	80,20	104,70	360,70
Novembro	0,034	Não-Normal	462,00	310,00	9,6E+04	171,00	438,00	962,00

LQ = 0,2701  $\text{ng mL}^{-1}$  \*As concentrações de V em STS e SED são referentes a 1g de amostra.

Em ambientes naturais de água preta, a estação HYBAM Serrinha (2003-2013) apresentou valores médios sem distinção entre cheia e seca ( $0,44 \text{ ng mL}^{-1}$ ), as concentrações variaram de  $0,18 \text{ ng mL}^{-1}$  a  $0,99 \text{ ng mL}^{-1}$ . KÜCHLER e colaboradores encontraram valores de  $320,00 \text{ ng mL}^{-1}$  para a região do Rio Negro (KÜCHLER; MIEKELEY; FORSBERG, 2000).

Considerando o diagrama de Pourbaix foi possível encontrar as condições esperadas para existência do vanádio sob as distintas formas quando em contato com meio aquoso (Figura 51). O vanádio apresenta grande parte das estações a espécie  $\text{VO}^{2+}$  e  $\text{VO}_3^-$  em BRA, JBR e ESQ e apresenta baixa mobilidade. O vanádio (IV) é adsorvido fortemente em óxidos metálicos e argila e complexado com húmus (GUILHERME et al., 2005).

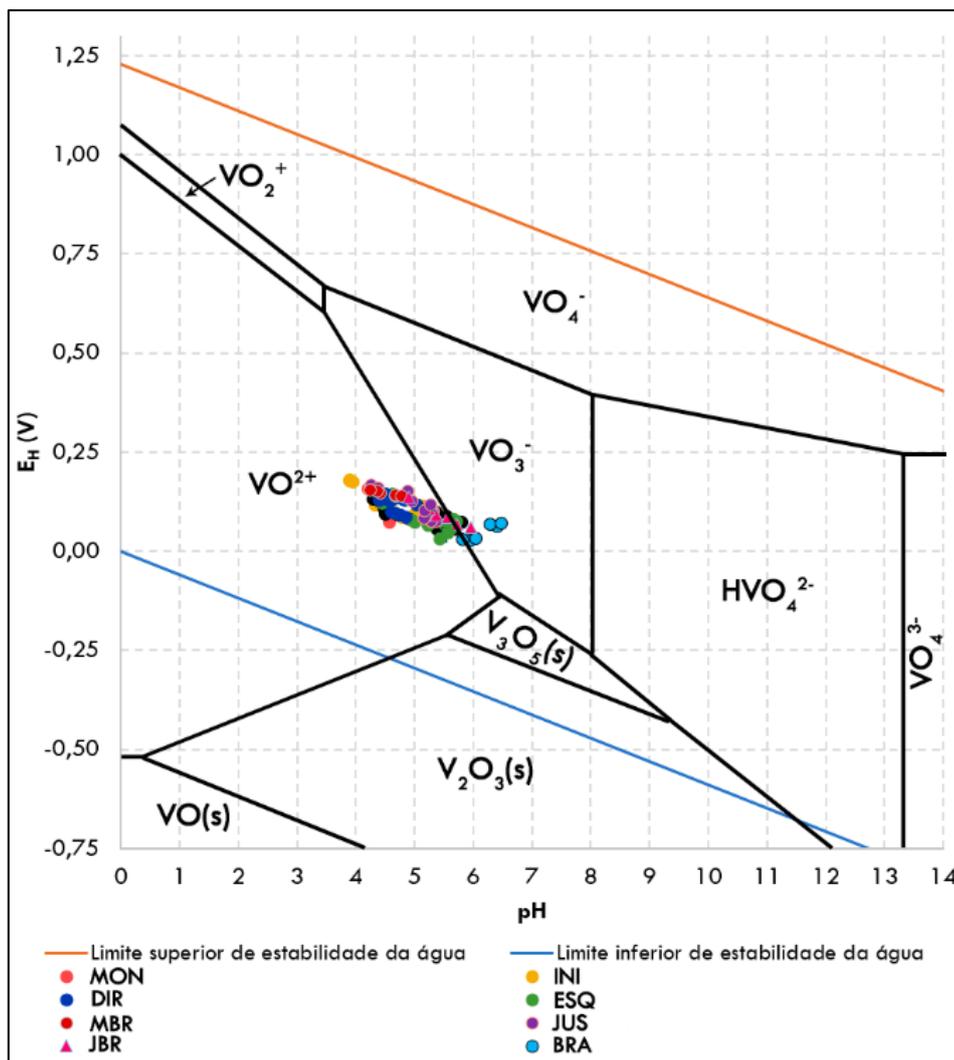
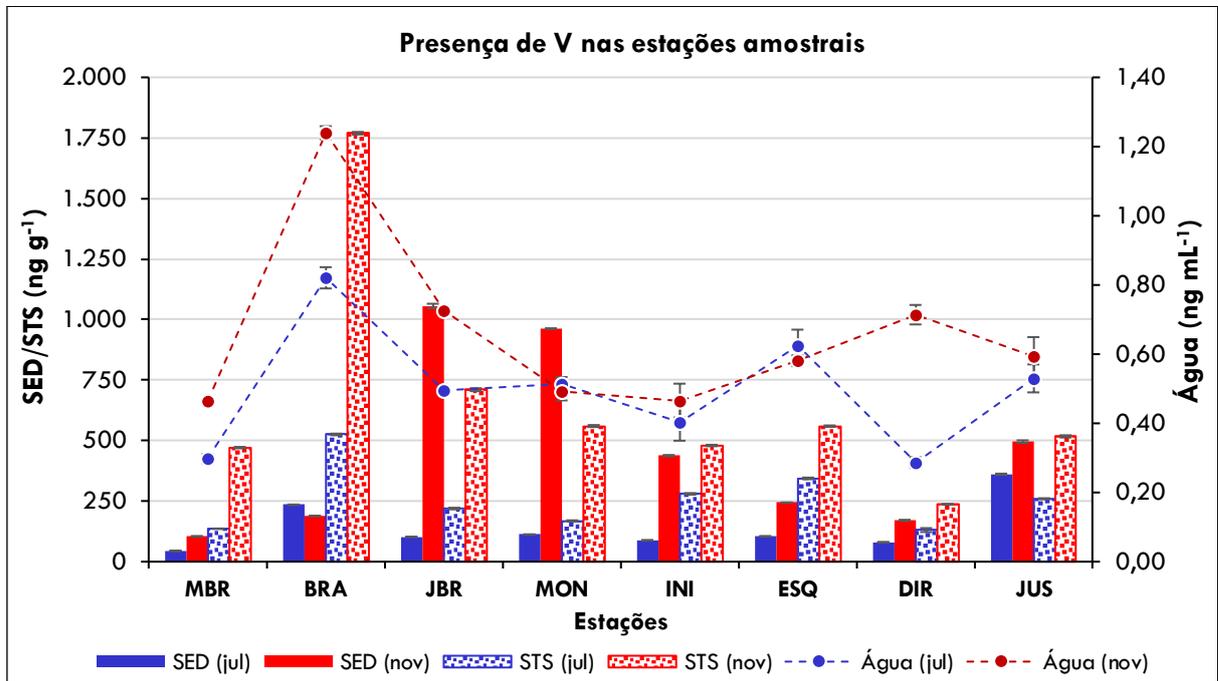


Figura 51. Diagrama  $E_H$ -pH de especiação do vanádio

O vanádio em sólidos em suspensão exibiu maiores valores em relação a água superficial, sendo sua variação de  $259,90 \text{ ng g}^{-1}$  em julho (cheia) a  $517,40 \text{ ng g}^{-1}$  em novembro (seca). O teste de Friedman mostrou que existe variação significativa entre os períodos hidrológicos ( $p < 0,001$ ). O teste de Wilcoxon Pareado (Anexo IV-B) apontou que nenhum das comparações apresentou similaridade: outubro-novembro ( $p = 0,044$ ), julho-outubro e julho-novembro ( $p < 0,001$ ).

Os sedimentos de fundo apresentaram valores que variaram de  $104,70 \text{ ng g}^{-1}$  no período de cheia e  $438,00 \text{ ng g}^{-1}$  na seca, o mesmo comportamento encontrado em STS. Houve acentuada variação entre duas campanhas, como mostrado pelo teste de Wilcoxon Pareado ( $p = 0,006$ ). O estudo de Lopes (2010) apontou concentrações de  $29.000 \text{ ng g}^{-1}$  para sedimentos de fundo próximo a JUS (LOPES, 2010). A interação entre os três compartimentos no período de seca e cheia pode melhor ser

observado na Figura 52.



**Figura 52.** Comportamento do V nas campanhas de julho e novembro de 2017

A estação BRA apresentou as maiores concentrações de vanádio em STS dentre todas as estações analisadas, principalmente no período de seca. O grande aumento nos valores de vanádio em sedimento de fundo em JBR e MON, em reação a MBR, ocorreu principalmente pelo aporte de vanádio em STS transportado pelo Rio Branco, fato já observado para os elementos Cd, Cr, Cu, Fe e Pb. A estação de monitoramento do HYBAM (Caracará) entre 2003 a 2013 apresentou valores médios (seca e cheia) de  $1,36 \text{ ng mL}^{-1}$  para água superficial (ORE-HYBAM, 2018). Porém para o estudo Kuchler e colaboradores, os valores encontrados para a foz do Branco foram de  $1.100,00 \text{ ng mL}^{-1}$  (KÜCHLER; MIEKELEY; FORSBERG, 2000). Em solos e sedimentos, o V tende a estar associado à matéria orgânica e, portanto, sua concentração elevada nesses compartimentos (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001).

### 6.1.9 Zinco (Zn)

O zinco ocorre no meio ambiente principalmente no estado de oxidação +2, seja como íon de zinco livre (hidratado), ou como complexos e compostos dissolvidos

e insolúveis (LABUNSKA; STRINGER; BRIGDEN, 2000). A presença de zinco é comum nas águas superficiais naturais, em concentrações geralmente abaixo de 10 ng mL<sup>-1</sup> (CETESB, 2017).

Em Anavilhanas, a concentração de Zn em água apresentou concentração abaixo dos valores máximos recomendados pelo CONAMA 357/05 (180 ng mL<sup>-1</sup>) (BRASIL, 2005). O zinco em água exibiu variação de 0,33 ng mL<sup>-1</sup> a 8,42 ng mL<sup>-1</sup>, em outubro e novembro, respectivamente. Os valores para cada um dos compartimentos nos estão dispostos na Tabela 39 e os resultados detalhados no Apêndice III-E.

**Tabela 39.** Concentrações de Zn em água superficial (ng mL<sup>-1</sup>), STS e sedimento de fundo (ng g<sup>-1</sup>)

Mês	p-valor	Distribuição	Média	Desvio Padrão	Variância	Mínimo	Mediana	Máximo
<b>ÁGUA SUPERFICIAL</b>								
Março	0,018	Não-Normal	3,98	1,33	1,76	2,21	4,05	5,92
Maio	0,002	Não-Normal	2,88	1,98	3,92	1,22	1,89	5,68
Julho	0,021	Não-Normal	1,73	1,01	1,01	0,48	1,86	2,82
Outubro	0,001	Não-Normal	1,37	1,32	1,73	0,33	0,75	3,49
Novembro	0,003	Não-Normal	6,03	1,45	2,12	4,48	5,62	8,42
<b>SÓLIDOS TOTAIS EM SUSPENSÃO*</b>								
Julho	0,023	Não-Normal	437,00	280,00	7,9E+04	129,00	481,00	800,00
Outubro	0,010	Não-Normal	1.432,00	412,00	1,7E+05	854,00	1.372,00	1.836,00
Novembro	0,001	Não-Normal	2.298,00	1.060,00	1,1E+06	1.419,00	2.081,00	4.128,00
<b>SEDIMENTO DE FUNDO*</b>								
Julho	0,001	Não-Normal	228,40	208,20	4,3E+04	106,50	133,70	598,00
Novembro	0,072	Normal	995,00	602,00	3,6E+05	257,00	902,00	1.648,00

LQ = 0,26938 ng mL<sup>-1</sup> \*As concentrações de V em STS e SED são referentes a 1g de amostra.

As concentrações de Zn apresentaram distribuição não-normal para água superficial para todas as campanhas ( $p < 0,05$ ). Durante o ciclo hidrológico no Rio Negro, a concentração mediana de zinco variou de 0,75 ng mL<sup>-1</sup> em outubro a 5,62 ng mL<sup>-1</sup> em novembro, ambos no período de seca, mostrando grande variação de valores dentro do mesmo período hidrológico. O teste de Friedman mostrou que há variação significativa entre os períodos hidrológicos ( $p < 0,001$ ). O teste de Wilcoxon Pareado

(Anexo IV-B) apontou que apenas julho-outubro ( $p = 0,456$ ) apresentaram similaridade; as demais apresentaram grande diferença, sendo a comparação de outubro-novembro ( $p < 0,001$ ) a que mais se diferenciou.

Considerando o diagrama de Pourbaix foi possível encontrar as condições esperadas para existência do zinco sob as distintas formas quando em contato com meio aquoso (Figura 53). O zinco apresenta predominância no estado de oxidação +2 na forma iônica  $Zn^{2+}$ , seja como íon de zinco livre (hidratado), ou como complexos e compostos dissolvidos e insolúveis (LABUNSKA; STRINGER; BRIGDEN, 2000). O  $Zn^{2+}$  é adsorvido fortemente em óxidos metálicos e argilas; forma sulfetos insolúveis com baixa mobilidade e em baixo pH, é adsorvido fracamente e apresenta alta mobilidade (GUILHERME et al., 2005).

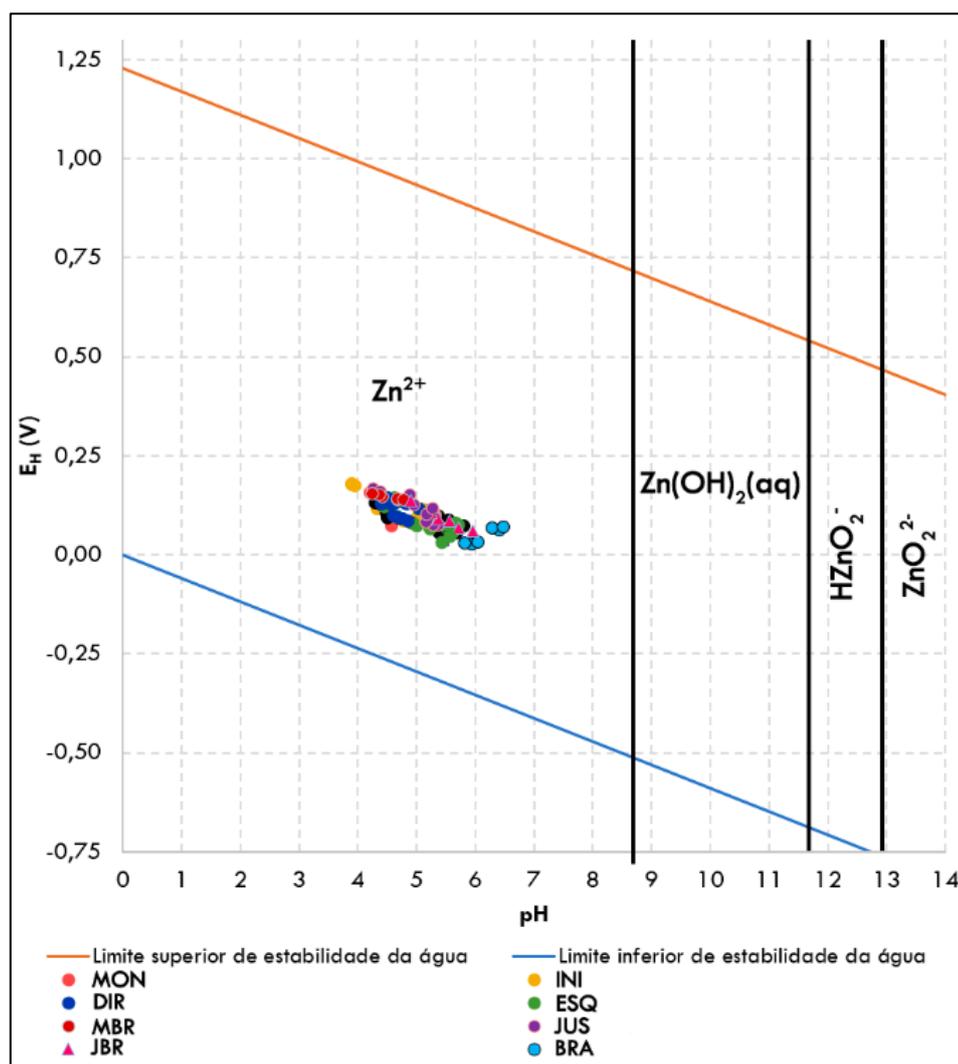


Figura 53. Diagrama  $E_H$ -pH de especiação do zinco

Em ambientes naturais de água preta, a estação HYBAM Serrinha (2003-2013) exibiu valores médios de  $2,78 \text{ ng mL}^{-1}$  no período de cheia a  $3,43 \text{ ng mL}^{-1}$  na seca. Sousa (2008) apresentou valores médios que variaram de  $7,00 \text{ ng mL}^{-1}$  (enchente) a  $14,00 \text{ ng mL}^{-1}$  (seca) (SOUSA, 2008). Demais estudos mostraram concentrações de Zn em águas pretas em  $1,80 \text{ ng mL}^{-1}$  (GAILLARDET et al., 1997);  $4,10 \text{ ng mL}^{-1}$  (JUNK; OWARD-WILLIAMS, 1984);  $4,00 \text{ ng mL}^{-1}$  (LAGES, 2010). As maiores concentrações foram observados no estudo de Kuchler (2000) com  $2,70 \mu\text{g mL}^{-1}$  (KÜCHLER; MIEKELEY; FORSBERG, 2000).

O Zn em sólidos em suspensão exibiu maiores valores em relação a água superficial, porém nenhuma das estações apresentaram valores maiores do que o recomendado pela NOAA (TEL  $123.00 \text{ ng g}^{-1}$  e PEL  $315.00 \text{ ng g}^{-1}$ ) (BUCHMAN, 2008). As três campanhas exibiram comportamento não-paramétrico, tendo variação de  $418,00 \text{ ng g}^{-1}$  em julho (cheia) a  $2.081,00 \text{ ng g}^{-1}$  em novembro (seca). O teste de Friedman mostrou que existe variação significativa entre os períodos hidrológicos ( $p < 0,001$ ). O teste de Wilcoxon Pareado (Anexo IV-B) apontou que nenhum das comparações apresentou similaridade ( $p < 0,001$ ).

Os sedimentos de fundo apresentaram valores que variaram de  $133,70 \text{ ng g}^{-1}$  no período de cheia e  $902,00 \text{ ng g}^{-1}$  na seca, o mesmo comportamento encontrado em STS. Houve acentuada variação entre duas campanhas, como mostrado pelo teste de Wilcoxon Pareado ( $p < 0,001$ ). O estudo de Lopes (2010) apontou concentrações de  $5.000 \text{ ng g}^{-1}$  para sedimentos de fundo próximo a JUS (LOPES, 2010). A interação entre os três compartimentos pode melhor ser observado na Figura 54.

A concentração de Zn em material suspenso foi maior que a encontrada nos sedimentos de fundo em quase todas as estações amostrais na cheia e seca. Esse fato deve-se ao comportamento do zinco no meio aquático, pois frequentemente permanece fortemente sorvido, e no ambiente aquático o zinco se prenderá predominantemente ao material suspenso antes de se acumular no sedimento de fundo (LABUNSKA; STRINGER; BRIGDEN, 2000). A estação BRA apresentou as maiores concentrações de Zn em STS dentre todas as estações analisadas, principalmente no período de seca ( $6.535,10 \text{ ng g}^{-1}$ ). O grande aumento de Zn em sedimentos de fundo em JBR, MON e INI, em reação a MBR, ocorreu principalmente pelo aporte de zinco em material suspenso transportado pelo Rio Branco e sendo depositado

ao longo do arquipélago (fato também observado para Cd, Cr, Cu, Fe, Pb e V).

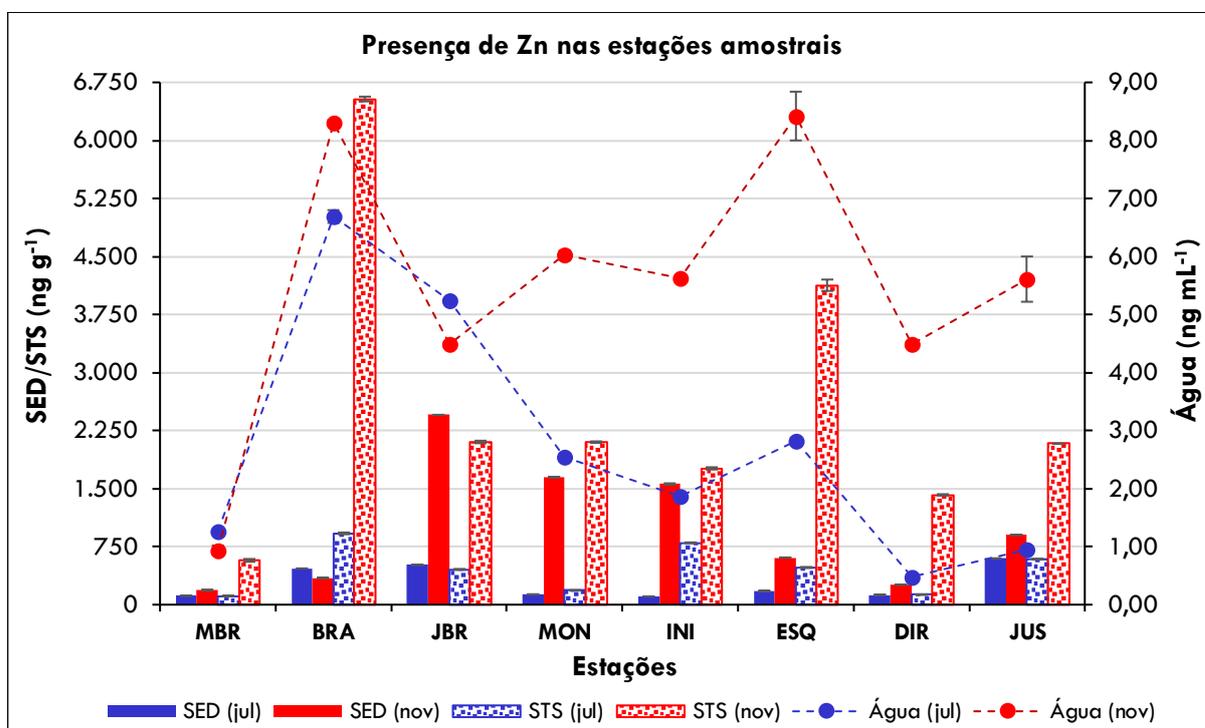


Figura 54. Comportamento do Zn nas campanhas de julho e novembro de 2017

A estação de monitoramento do HYBAM (Caracaraí) entre os anos 2003 a 2013 apresentou valores médios de  $3,81 \text{ ng mL}^{-1}$  (cheia) a  $7,02 \text{ ng mL}^{-1}$  para (seca) água superficial (ORE-HYBAM, 2018); ambos valores abaixo do encontrado em BRA,  $6,69 \text{ ng mL}^{-1}$  e  $8,30 \text{ ng mL}^{-1}$  na cheia e seca, respectivamente. O estudo Kuchler (2000) mostrou maiores valores para a foz do Branco com concentrações de  $121,00 \mu\text{g mL}^{-1}$ , porém baixos valores de COD ( $2,7 \text{ mg L}^{-1}$ ) nesse período (KÜCHLER; MIEKELEY; FORSBERG, 2000). A ressobilização em fase aquosa é possível sob certas condições físico-químicas: na presença de ânions solúveis, na ausência de matéria orgânica, minerais da argila e hidróxidos de ferro e manganês (LABUNSKA; STRINGER; BRIGDEN, 2000).

## 6.2 Predominância de elementos-traço em água superficial, STS e SED

Houve a presença de elementos-traço nas amostras em todas as campanhas com predominância acentuada para alguns (Tabela 40). O ferro predominou em todos os compartimentos analisados, sendo majoritariamente transportado com material em

suspensão; seguido de manganês (exceto em novembro para STS, sendo zinco o segundo colocado). Os metais Cd, Cr, Ni e V apresentam as menores concentrações em todos os compartimentos analisados.

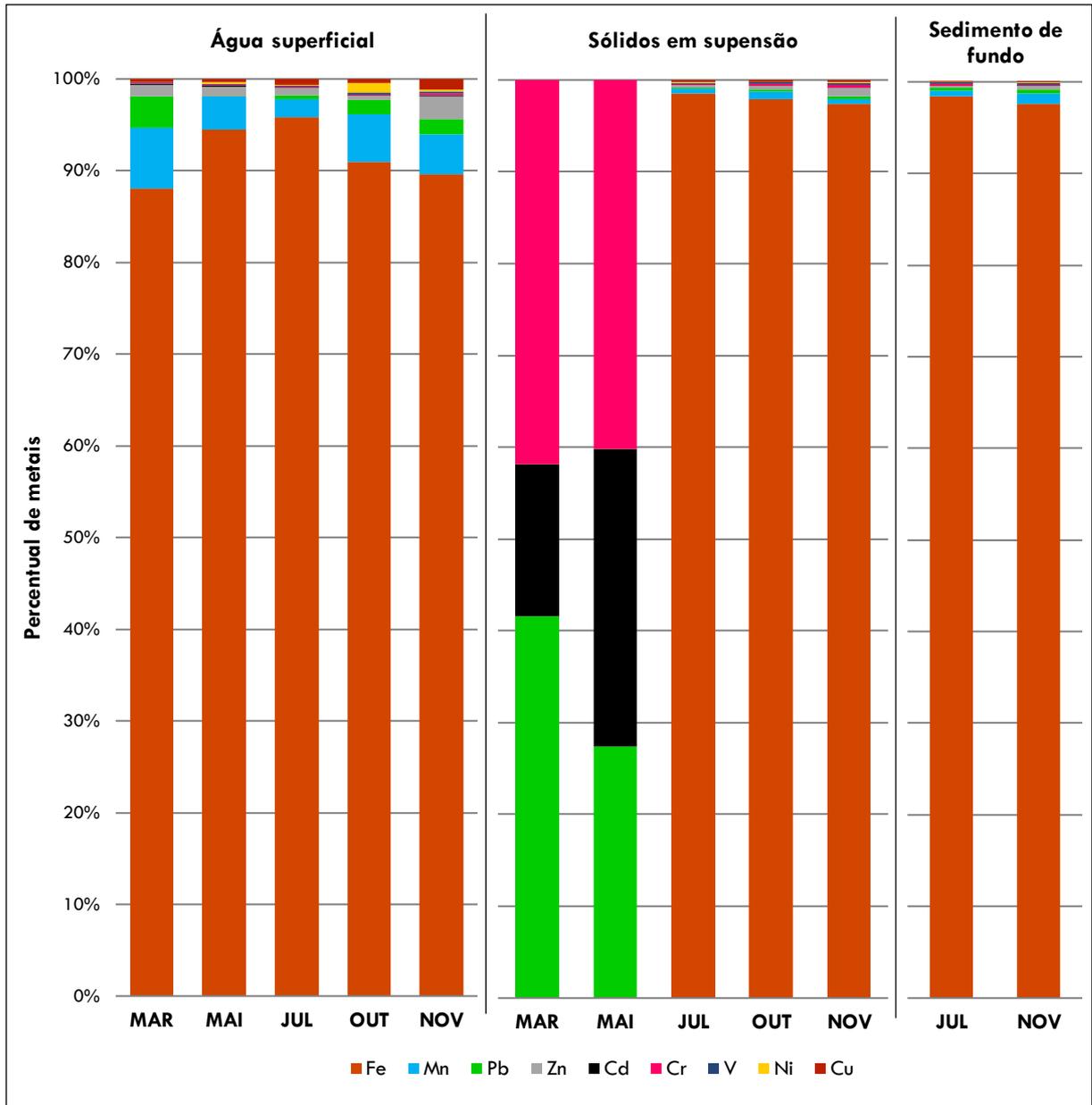
**Tabela 40.** Predominância de elementos-traço nos compartimentos

Mês	Água superficial	Sólidos em suspensão	Sedimento de fundo
<b>Março</b>	Fe > Mn > Pb > Zn > Cu > Cr > V > Cd > Ni	Cr > Pb > Cd (*)	-
<b>Maio</b>	Fe > Mn > Zn > Cu > Ni > V > Cr > Cd > Pb	Cr > Cd > Pb (*)	-
Mês	Água superficial	Sólidos em suspensão	Sedimento de fundo
<b>Julho</b>	Fe > Mn > Zn > Cu > Pb > V > Ni > Cr > Cd	Fe > Mn > Cu > Zn > Pb > Cr > V > Ni > Cd	Fe > Mn > Pb > Zn > V > Cr > Ni > Cu > Cd
<b>Outubro</b>	Fe > Mn > Pb > Ni > Zn > Cu > V > Cr > Cd	Fe > Mn > Zn > Pb > Cu > Cr > V > Ni > Cd	-
<b>Novembro</b>	Fe > Mn > Zn > Pb > Cu > V > Ni > Cr > Cd	Fe > Zn > Mn > Pb > Cr > Cu > V > Ni > Cd	Fe > Mn > Zn > Pb > V > Cr > Cu > Ni > Cd

( - ) não analisado ( \* ) analisado apenas Cd, Cr e Pb

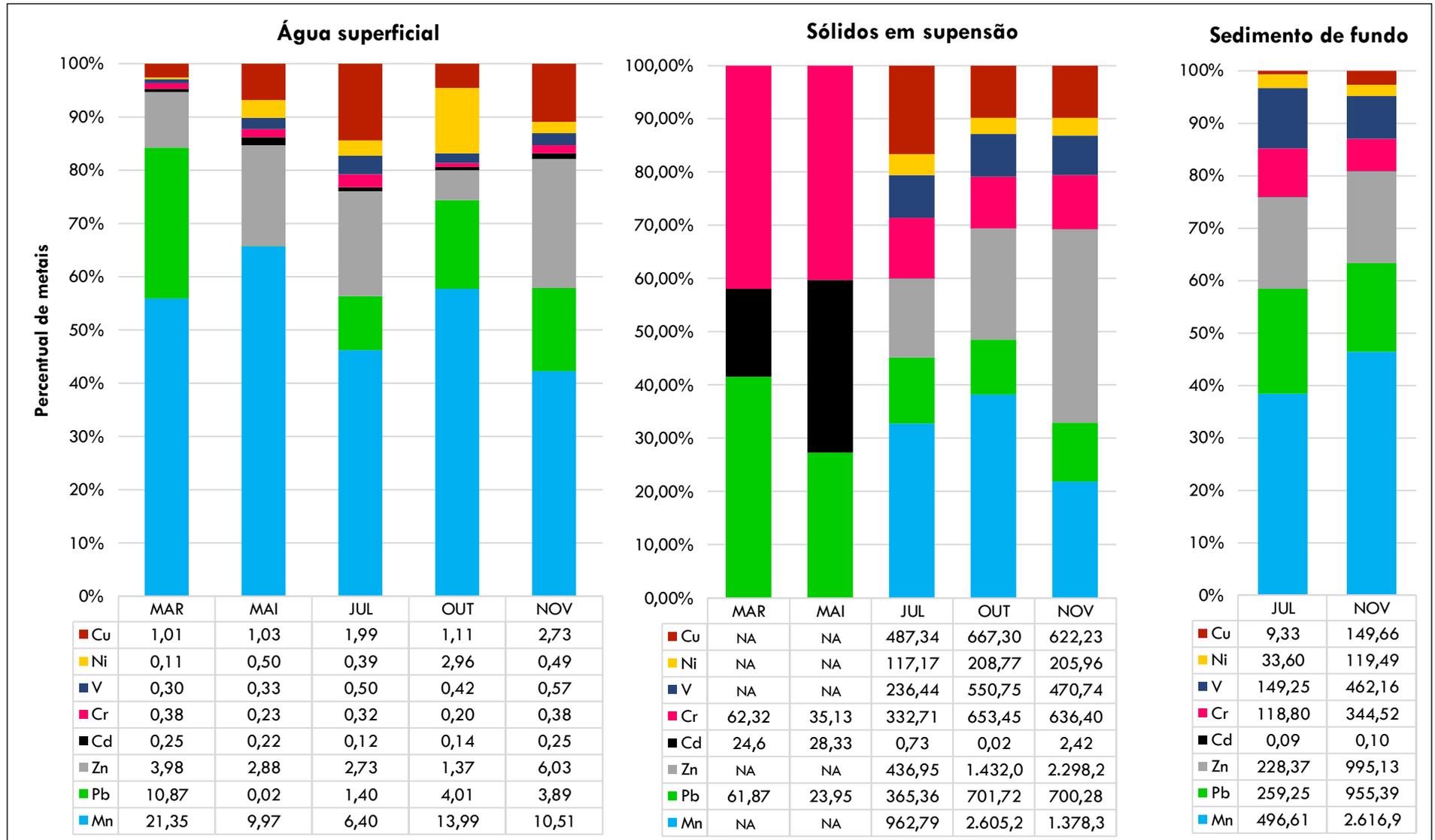
Os rios de água preta apresentam pobreza de elementos químicos em suas águas, principalmente sódio e potássio. Todavia, exibem grandes percentagens de ferro, cobre, zinco e alumínio (GIBBS, 1972; SIOLI, 1967). As altas concentrações de Fe nos três compartimentos ocasionaram altas percentagens de ferro (86,02% a 98,54%) e também grandes concentrações de manganês em todos compartimentos.

Os percentuais do somatório de elementos-traço em água superficial ( $\text{ng mL}^{-1}$ ), sólidos em suspensão ( $\text{ng g}^{-1}$ ) e sedimento de fundo ( $\text{ng g}^{-1}$ ) nas estações amostrais em Anavilhanas estão dispostos na Figura 55.



**Figura 55.** Percentuais de elementos-traço em água superficial ( $\text{ng mL}^{-1}$ ), sólidos suspensos ( $\text{ng g}^{-1}$ ) e sedimento de fundo ( $\text{ng g}^{-1}$ ) em Anavilhanas.

O ferro é predominante sobre os demais elementos-traço e as médias das estações em Anavilhanas atinge valores de 213,75 a 382,2  $\text{ng mL}^{-1}$  em água superficial; 198.818 a 323.784  $\text{ng g}^{-1}$  em sólidos em suspensão; e 80.402 a 229.136  $\text{ng g}^{-1}$  em sedimento de fundo. Dessa maneira, como apresenta altas percentuais em relação aos demais, optou-se na remoção de tal elemento para melhor visualização da disposição dos elementos-traço (Figura 56).



**Figura 56.** Distribuição de concentração média das estações amostrais e percentuais de elementos-traço em água superficial ( $\text{ng mL}^{-1}$ ), sólidos em suspensão ( $\text{ng g}^{-1}$ ) e sedimento de fundo ( $\text{ng g}^{-1}$ ) na região de Anavilhanas. (NA) não analisado

### 6.3 Fluxo de elementos-traço

Os grandes rios são os principais caminhos para os produtos de erosão dos continentes até os oceanos. A investigação geoquímica de grandes rios fornece informações importantes sobre os ciclos biogeoquímicos dos elementos, taxas de intemperismo e taxas de erosão física (GAILLARDET et al., 1997). Os rios respondem muito rápido às condições do meio existente na superfície dos continentes, em alguns meses para o caso do transporte em solução, e em alguns anos para o caso do transporte em suspensão (FILIZOLA; GUYOT, 2007). A análise da presença de elementos-traço através do estudo de seus fluxos numa bacia é importante para observação do quantitativo transportado ao ano, para servir como referência a estudo de bacias hidrográficas que tem a influência de instalações de usinas hidrelétricas aonde é alterada a vazão do rio.

O fluxo de elementos-traço foi calculado através da utilização da equação proposta por Filizola e Guyot (2009),  $Q_{s_{\text{ton.dia}^{-1}}} = Q \times [\text{MES}] \times c$ , onde **Q<sub>s</sub>** pode ser entendido como fluxo da matéria dissolvida/suspensa ( $\text{ton.dia}^{-1}$ ); **Q**, a descarga líquida ou vazão (Tabela 41); **[MES]**, a concentração da matéria dissolvida ou suspensa ( $\text{mg L}^{-1}$ ); **c**, a constante (0,0864) para obtenção dos resultados em  $\text{ton.dia}^{-1}$  (FILIZOLA; GUYOT, 2009).

**Tabela 41.** Descarga líquida ( $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$ ) das estações de coleta em 2017

Estações	Março	Julho	Outubro	Novembro
<b>MBR</b>	-	38.005,93	-	17.500,93
<b>BRA</b>	-	11.055,08	-	1.448,05
<b>JBR</b>	-	49.061,01	-	18.378,72
<b>MON</b>	26.125,27	48.247,77	20.425,08	18.253,38
<b>ESQ</b>	12.923,70	21.975,98	10.684,51	9.487,73
<b>DIR</b>	13.105,82	22.796,91	9.767,13	8.847,35
<b>JUS</b>	29.328,39	60.523,86	22.404,74	18.862,98

( - ) não analisado. Não houveram medições de descarga líquida em maio de 2017

A Tabela 42 a Tabela 45 e a Figura 57 exibem o fluxo de elementos-traço na região de Anavilhanas e foz do Rio Branco nos períodos de enchente, cheia e seca.

**Tabela 42.** Fluxo de elementos-traço dissolvido (ton dia<sup>-1</sup>) em março de 2017

Estações	Zn	Fe	Pb	Mn	Cd	Cr	V	Ni	Cu
MON	9,15	499,33	84,26	76,06	1,33	1,39	0,86	1,19	1,32
ESQ	6,61	334,04	8,79	13,67	0,17	0,32	0,32	0,00	2,03
DIR	2,50	329,75	0,00	27,62	0,16	0,35	0,30	0,00	0,58
JUS	-	-	-	-	-	-	-	-	-

(-) não analisado

**Tabela 43.** Fluxo de elementos-traço dissolvido (ton dia<sup>-1</sup>) em julho de 2017

Estações	Zn	Fe	Pb	Mn	Cd	Cr	V	Ni	Cu
MBR	4,13	665,64	0,03	3,42	0,32	0,94	0,98	0,00	2,13
BRA	6,39	395,46	5,99	15,40	0,13	0,51	0,78	1,05	3,65
JBR	22,25	1.454,99	20,47	35,85	0,42	1,64	2,10	2,64	12,21
MON	10,62	1.488,63	0,04	18,68	0,41	1,62	2,14	0,00	10,01
ESQ	5,36	725,64	0,08	13,08	0,21	0,55	1,19	0,00	3,00
DIR	0,95	522,47	0,02	15,30	0,19	0,34	0,56	0,00	1,86
JUS	5,01	1.496,58	0,05	20,76	0,73	1,37	2,77	0,00	3,27

**Tabela 44.** Fluxo de elementos-traço dissolvido (ton dia<sup>-1</sup>) em outubro de 2017

Estações	Zn	Fe	Pb	Mn	Cd	Cr	V	Ni	Cu
MON	6,15	457,20	26,64	29,12	0,23	0,66	0,70	5,57	3,07
ESQ	0,31	236,52	0,01	7,19	0,13	0,13	0,49	0,54	0,00
DIR	0,63	190,19	0,01	23,95	0,11	0,11	0,27	3,37	0,00
JUS	0,92	474,17	0,02	17,65	0,31	0,30	0,97	4,72	0,00

**Tabela 45.** Fluxo de elementos-traço dissolvido (ton dia<sup>-1</sup>) em novembro de 2017

Estações	Zn	Fe	Pb	Mn	Cd	Cr	V	Ni	Cu
MBR	1,42	267,97	0,02	11,08	0,15	0,51	0,70	0,02	1,44
BRA	1,04	37,35	0,85	0,24	0,03	0,12	0,16	0,06	0,67
JBR	13,19	474,05	10,83	3,08	0,41	1,46	1,97	0,71	8,45
MON	9,49	314,26	0,00	16,80	0,31	0,46	0,78	0,00	3,59
ESQ	6,90	152,35	0,00	7,31	0,20	0,26	0,48	0,00	2,10
DIR	3,42	189,26	5,67	8,34	0,35	0,49	0,55	1,14	3,13
JUS	9,14	366,82	7,87	18,75	0,38	0,57	0,97	0,84	0,57

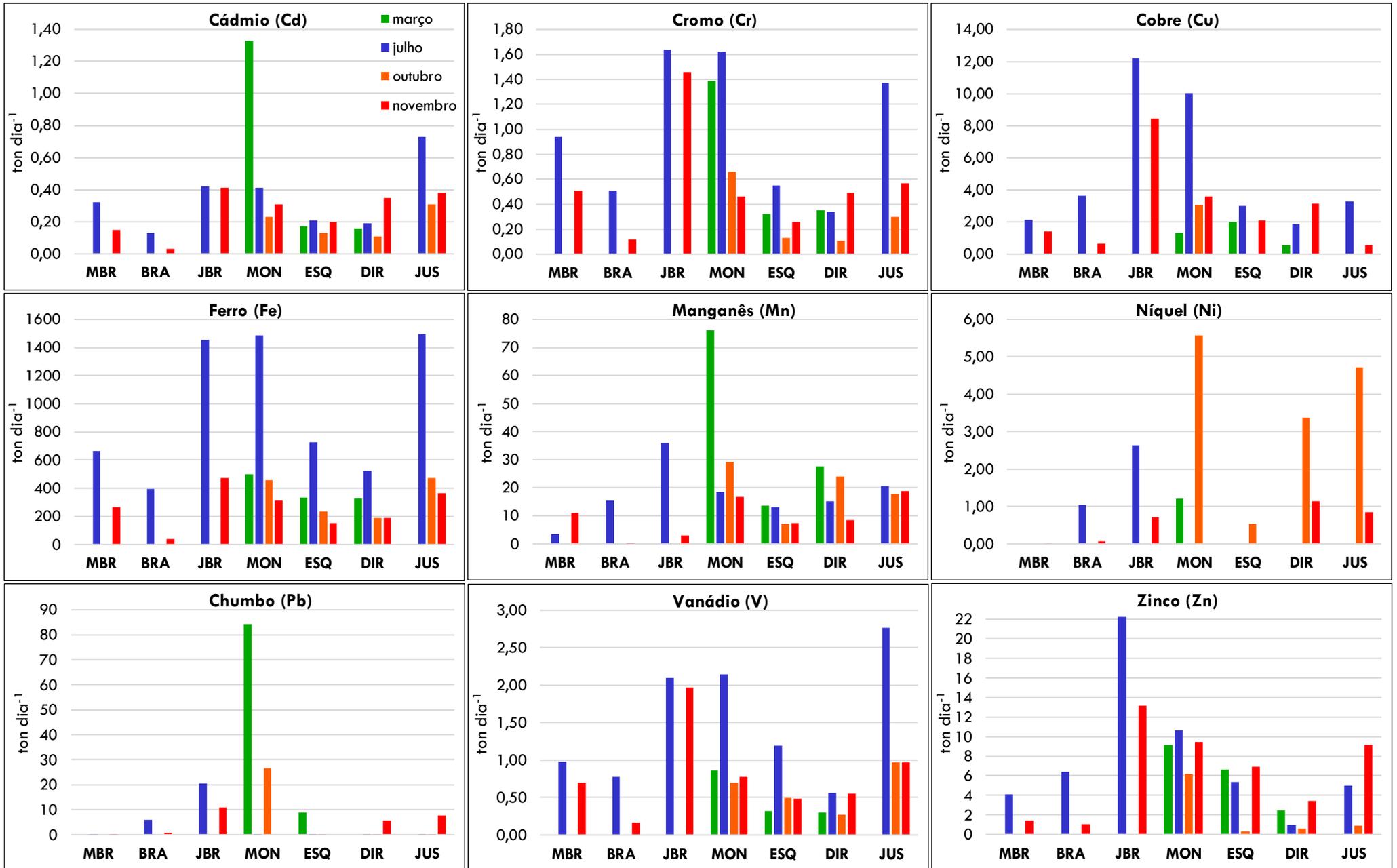


Figura 57. Fluxo de elementos-traço dissolvido (ton dia<sup>-1</sup>) nas campanhas de março, julho, outubro e novembro em 2017

O cádmio apresentou o maior fluxo de matéria dissolvida no período de enchente em Anavinhanas ( $1,16 \text{ ton dia}^{-1}$ ) em MON, porém ao percorrer o Rio Negro, o fluxo de Cd foi reduzido ao longo das estações. Nas demais campanhas, o fluxo que chega em JUS é maior que o encontrado em MON ( $\text{MON} < \text{JUS}$ ), indicando que o aumento de cádmio presente na estação jusante pode ter sido ocasionado em decorrência do intemperismo na região de Anavinhanas ou da re-solubilização de cádmio presente em material suspenso ou sedimento de fundo.

Através do cromo em águas transportado em BRA, a estação JBR, apresentou o maior fluxo para esse metal ( $1,64 \text{ ton dia}^{-1}$ ) durante o período de cheia. Na região de Anavinhanas, o fluxo de cromo em julho e outubro foi reduzido ao longo das estações ( $\text{MON} > \text{JUS}$ ), podendo ter adsorvido ao material suspenso no rio, além das interações com matéria orgânica presente nas águas, depositando-se no sedimento de fundo. Todavia, em novembro, houve maior fluxo na região a jusante ( $\text{MON} < \text{JUS}$ ).

O cobre apresenta os maiores fluxos presentes no período de águas altas, sendo JBR a estação mais evidenciada ( $12,21 \text{ ton dia}^{-1}$ ). Em todas as campanhas, o fluxo de cobre presente em JUS é menor do que encontrado em MON ( $\text{MON} < \text{JUS}$ ). O maior fluxo de matéria dissolvida de todos os elementos-traço foi observado para o ferro, chegando a  $1.496 \text{ ton dia}^{-1}$  na região de JUS no período de cheia.

Em todas as campanhas, o ferro apresentou maiores concentração na região a jusante do arquipélago em relação a montante ( $\text{MON} < \text{JUS}$ ), tal efeitos, assim para as demais observações, pode ser em decorrência do lixiviamento do solo, ressuspensão ou re-solubilização de ferro presente nos demais compartimentos. Assim como observado para cádmio, o manganês apresentou os maiores valores de fluxo no período de enchente (março) ( $76,06 \text{ ton dia}^{-1}$ ). Em julho (cheia) e novembro (seca) há maior fluxo na região jusante ( $\text{MON} < \text{JUS}$ ), enquanto o oposto é observado no período de outubro (seca) ( $\text{MON} > \text{JUS}$ ).

O níquel teve poucas estações concentrações quantificáveis. Devido a isso, ocasionou poucos fluxos calculados para as estações durante as campanhas, sendo outubro (seca) em MON a estação com maior fluxo ( $5,57 \text{ ton dia}^{-1}$ ), porém o fluxo é reduzido até JUS ( $\text{MON} > \text{JUS}$ ); em novembro o fluxo de níquel dissolvido pode ser observado em JUS ( $\text{MON} < \text{JUS}$ ). O maior fluxo de chumbo dissolvido foi observado em março (enchente) com  $84,26 \text{ ton dia}^{-1}$  em MON, reduzindo-se na margem esquerda do arquipélago, enquanto na margem direita não foi observado fluxo de Pb

(MON > ESQ > DIR). Em outubro o fluxo é apenas observado em MON, e em novembro a região de Anavilhanas apresentou fluxo apenas em DIR e JUS.

Os maiores fluxos de vanádio foram observados no período de cheia (julho) com 2,77 ton dia<sup>-1</sup> em JUS, sendo MON < JUS. Durante o período de seca (outubro e novembro) também apresentaram maior fluxo de vanádio em JUS em comparação a MON. Para o fluxo de zinco, observou-se que para o período de cheia (julho) e seca (outubro e novembro); a estação MON apresentou os maiores fluxos de (MON > JUS).

#### 6.4 Cálculo do balanço de massa

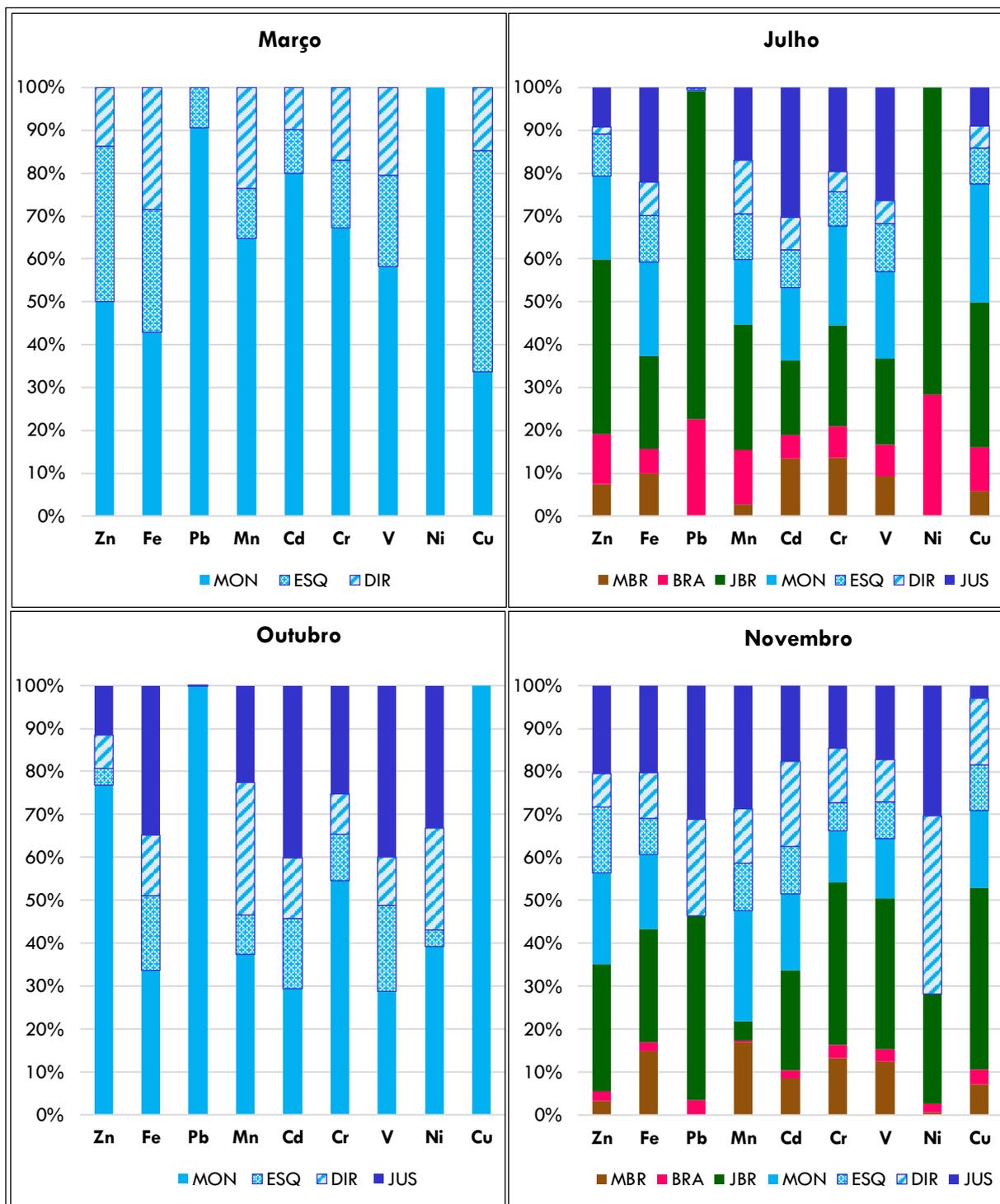
O cálculo do balanço de massa entre as estações amostrais a montante e a jusante fornece informações a respeito do comportamento desses metais em ambiente aquático (Tabela 46). Assim, se MBR + BRA > JUS (ou MON > JUS) pode-se inferir que houve mobilidade do metal resultando em fixação no ambiente por sedimentação ou complexação com matéria orgânica; caso MBR + BRA < JUS (ou MON < JUS), houve alguma contribuição para a presença desses metais dissolvidos, ou seja, ressolubilização ou intemperismo, havendo a mobilidade do metal resultando em sua liberação para a coluna d'água.

**Tabela 46.** Balanço de massa dos elementos-traços durante as coletas de mar, jul, out, e nov

Mês	Zn	Fe	Pb	Mn	Cd	Cr	V	Ni	Cu
<b>MAR</b> (enchente)	MON > ESQ + DIR	MON < ESQ + DIR	MON > ESQ + DIR	MON < ESQ + DIR					
	-0,4%	32,9%	-89,6%	-45,7%	-75,0%	-51,5%	-28,2%	-100,0%	97,7%
<b>JUL</b> (cheia)	MBRA + BRA > JUS	MBRA + BRA < JUS	MBRA + BRA > JUS	MBRA + BRA < JUS	MBRA + BRA < JUS	MBRA + BRA > JUS	MBRA + BRA < JUS	MBRA + BRA > JUS	MBRA + BRA > JUS
	-52,4%	41,0%	-99,1%	10,3%	60,1%	-6,0%	57,4%	-100,0%	-43,4%
<b>OUT</b> (seca)	MON > JUS	MON < JUS	MON > JUS	MON > JUS	MON < JUS	MON > JUS	MON < JUS	MON > JUS	MON > JUS
	-85,1%	3,7%	-99,9%	-39,4%	36,9%	-53,8%	39,2%	-15,2%	-100,0%
<b>NOV</b> (seca)	MBRA + BRA < JUS	MBRA + BRA > JUS	MBRA + BRA < JUS	MBRA + BRA < JUS	MBRA + BRA > JUS				
	271,6%	20,1%	806,5%	65,6%	71,2%	-10,1%	12,8%	1079,6%	-73,0%
<b>NOV</b> (seca)	MON > JUS	MON < JUS	MON < JUS	MON < JUS	MON > JUS	MON < JUS	MON < JUS	MON < JUS	MON > JUS
	-3,7%	16,7%	100%	11,6%	-0,3%	23,1%	24,1%	100%	-84,2%

■ retenção e ■ ressolubilização do elemento-traço analisado

Para esta observação a Figura 58 apresenta a contribuição percentual de cada estação em relação ao somatório total dos elementos-traço.



**Figura 58.** Comportamento dos fluxos de elementos-traço nas estações amostrais

Utilizou-se as estações DIR e ESQ ao invés de JUS na coleta realizada em março, pois a estação a jusante do parque não foi analisada. A coleta de outubro

apresenta as estações a montante e jusante a Anavilhanas, além das estações a margem esquerda e direita do PARNA. Em julho e outubro, além das estações comumente analisadas, utilizou-se também as MBR, BRA e JBR.

Um ponto que merece destaque é a estação a jusante da foz do Rio Branco (JBR) que apresenta os maiores fluxos de matéria dissolvida, maiores até quando comparados a soma do fluxo de MBR e BRA. Essa estação apresenta as maiores concentrações de metais em sedimento de fundo, o que pode ter contribuído para a disponibilidade em água superficial através da ressolubilização.

Para campanha de março, utilizou-se ESQ e DIR como região jusante para o cálculo do balanço de massa, pois não houve coleta em JUS. Notou-se que os elementos-traço nessa campanha tiveram os maiores fluxos em MON, exceto para Fe e Cu. Em julho, o cálculo do balanço de massas com JUS foi realizado de duas formas: MBR + BRA (a fim de analisar o fluxo proveniente do Rio Negro acima da foz do Branco somado com o fluxo do Rio Branco, que apresenta 22,5% do da vazão líquida nesse período) e MON (analisar o fluxo presente na região do PARNA) (sendo a mesma análise feita em novembro). Apenas Pb apresentou diferença entre as duas comparações; os elementos Zn, Cr, Ni e Cu tiveram redução do fluxo na região a jusante, enquanto para Fe, Mn, Cd e V apresentaram aumento do fluxo em JUS.

Em outubro, Zn, Pb, Mn, Cr, Ni e Cu apresentaram menores fluxos em JUS (sedimentação e/ou complexação com matéria orgânica), enquanto para Fe, Cd e V houve um aumento no fluxo de matéria dissolvida a jusante do arquipélago (ressolubilização e/ou lixiviação). No período de novembro, Zn, Cd, Cr apresentaram diferença entre as duas formas de balanço. Apenas Cu apresentou redução em JUS nos dois balanços, e Fe, Pb, Mn, V e Ni exibiram aumento em JUS.

## CAPÍTULO VII

### ESTUDO DE CORRELAÇÕES E SIMILARIDADES ENTRE AS VARIÁRIVEIS AMBIENTAIS ATRAVÉS DE ESTATÍSTICA MULTIVARIADA

#### 7. ESTATÍSTICA MULTIVARIADA

A estatística multivariada consiste em um conjunto de ferramentas e análises com a finalidade de avaliar três ou mais variáveis simultaneamente. As técnicas de estatística multivariada utilizadas neste trabalho foram as análises de componentes principais (ACP) e de análise hierárquica de agrupamentos (AHA) e a correlação de Spearman (não-paramétrico).

##### 7.1 Correlações de Spearman

Utilizou-se a correlação de Spearman para a matriz de correlação devido à grande parte dos dados, principalmente os elementos traço, comportarem-se de maneira não-paramétrica. Os valores das correlações são mostrados nas matrizes de correlação que possibilita a análise simultânea da associação entre variáveis, através dos coeficientes (DANCEY; REIDY, 2006). As matrizes de correlação foram separadas através das coletas realizadas nos períodos de enchente (Anexo V-A), cheia-maio (Anexo V-B), cheia-julho (Anexo V-C), seca-outubro (Anexo V-D) e seca-novembro (Anexo V-E) para verificação do efeito da sazonalidade. A sazonalidade apresentou grande variações nas correlações entre os compartimentos ambientais, água (A), sólidos totais suspensos (STS), sedimento de fundo (SED) e os parâmetros físico-químicos e elementos-traço determinados.

Avaliando-se as correlações entre as variáveis, pode-se verificar que no período de enchente houveram relações inversas entre pH e  $E_H$  (ORP) sendo um comportamento esperado como observado por Jardim (2014). As relações Fe x  $E_H$  e Fe x pH indicaram forte dependência entre esses dois parâmetros, além do Fe apresentar uma forte relação inversa com quase todos os metais, principalmente com manganês e níquel em água superficial, enquanto as relações pH apresenta relações positivas com cádmio, cromo, vanádio, níquel e manganês. A temperatura teve relação positiva todos os parâmetros, sendo Cd em água superficial uma perfeita relação e forte em

Ni, V, Cr, Cd e Pb.

A relação OD x STS apresenta comportamento negativo, evidenciando que as concentrações de matéria orgânica presente no material em suspensão controlam os níveis de oxigênio dissolvido em ambiente natural. A condutividade elétrica teve correlação positiva com todos os metais em água superficial e negativa com metais presentes em suspensão. Uma vez que a condutividade depende das concentrações iônicas e da temperatura e aumenta à medida que mais sólidos dissolvidos são adicionados (SPERLING, 1996).

No período de cheia (maio e julho) foi observado maior número de correlações fracas e nulas entre as variáveis, demonstrando baixa relação entre os parâmetros. Todavia algumas correlações merecem destaque: o COD apresentou moderada e forte correlação negativa com os elementos-traços dissolvidos e positiva com a fração suspensa. O COD atua como importante agente complexador de metais, notadamente metais com toxicidade como por exemplo: Cd, Zn, Cu, Ni, Pb, Co, Mn, Mg, Cr. A correlação de COD x metais\_SED correspondeu de forma forte negativamente, uma vez complexados ao COD, os metais são arrastados para o sedimento de fundo (ESTEVES, 1998). A condutividade elétrica apresentou forte correlação positiva com o material dissolvido, principalmente com ferro dissolvido (correlação perfeita) e fraca com o particulado. A concentração de oxigênio dissolvido exibiu correlação negativa, tanto em STS, como para COD. Esse resultado pode estar relacionado não somente com a matéria orgânica presente no material suspenso, como dissolvida em água, como observado por Silva (2012), onde os valores baixos de OD nos ambientes naturais ocorreram pela grande presença de matéria orgânica. Dentre os elementos-traço, o Zn em água superficial e em suspensão apresentou as correlações mais forte com os demais metais nas coletas.

Na seca (outubro e novembro), além correlação de COD com metais nos diferentes compartimentos, os metais Zn, Fe, Pb e V em sedimento de fundo apresentaram correlações perfeitas com COD. Essa relação é devida a maior presença desses metais no compartimento de fundo, uma vez que grande parte dos metais transportados na forma dissolvida e particulada precipitam-se e são arrastados para o sedimento de fundo, como pode ser observado nas fortes correlação entre Cu\_SED x Zn\_SED, Cu\_SED x Fe\_SED, Zn\_SED x Fe\_SED e Zn\_SED x Pb\_SED. Além disso, foi eviden-

ciado a relação negativa entre condutividade elétrica e os elementos-traço e sedimento de fundo.

## 7.2 Análises dos componentes principais (PCA)

Para melhor extração de informações das amostras e variáveis e uma avaliação mais minuciosa dos dados, aplicou-se a análise de componentes principais a fim de observar semelhanças e/ ou diferenças entre as estações amostrais (Figura 59 a Figura 63). A análise dos componentes principais explicou em 81,08% em março (PC1 58,83% - PC2 24,25%); **94,10% em maio** (PC1 88,98% - PC2 5,12%); **84,61% em julho** (PC1 62,27% - PC2 22,34%); **96,58% em outubro** (PC1 93,02% - PC2 3,56%); e **83,98% em novembro** (PC1 56,27% - PC2 27,71%). Pode-se considerar que os gráficos bidimensionais apresentados estão adequados para avaliar as relações entre as variáveis, uma vez que explicam grande parte da variabilidade dos dados.

As estações amostrais apresentaram um comportamento bastante variável entre os períodos analisados. Em março, a estação MON apresentou as maiores concentrações para a maioria dos metais em água superficial (Pb, V, Ni, Cr, Cd, Mn), STS, CE, pH, OD e temperatura; as estações DIR e INI caracterizaram-se pelas maiores concentrações de ferro dissolvido, cromo em suspensão e ORP; a estação ESQ apresentou as maiores concentrações de zinco e cobre dissolvido.

Na cheia (período de maio), as estações MON e INI apresentaram as maiores concentrações para os metais em água superficial e material em suspensão, temperatura, COD, OD e  $E_H$ ; JUS e ESQ exibiram os maiores valores para pH e STS; enquanto DIR apresentou a maior condutividade elétrica para o período. Em julho, as estações amostrais apresentaram comportamento diferente do observado em maio. A estação JUS apresentou as maiores concentrações dos metais presentes em sedimento de fundo e em sólidos em suspensão.

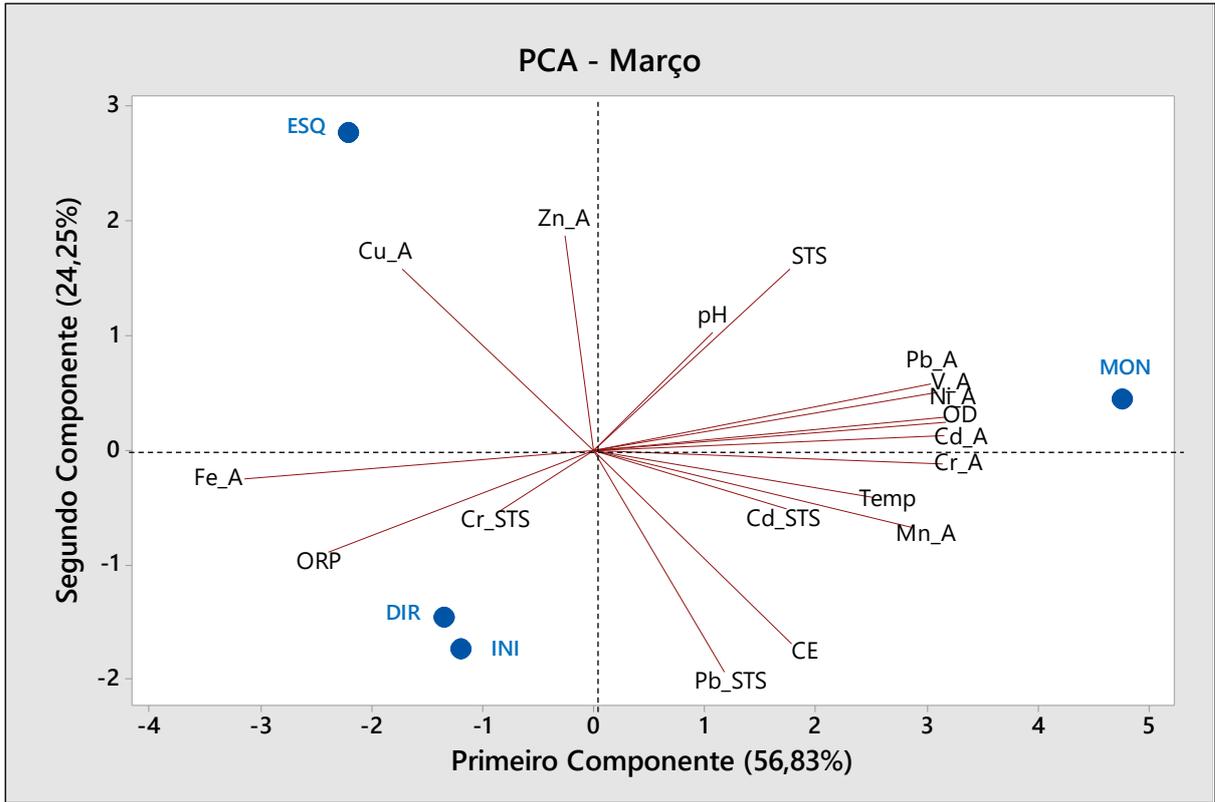


Figura 59. Projeções dos componentes principais de março (enchente) – PC (1 x 2)

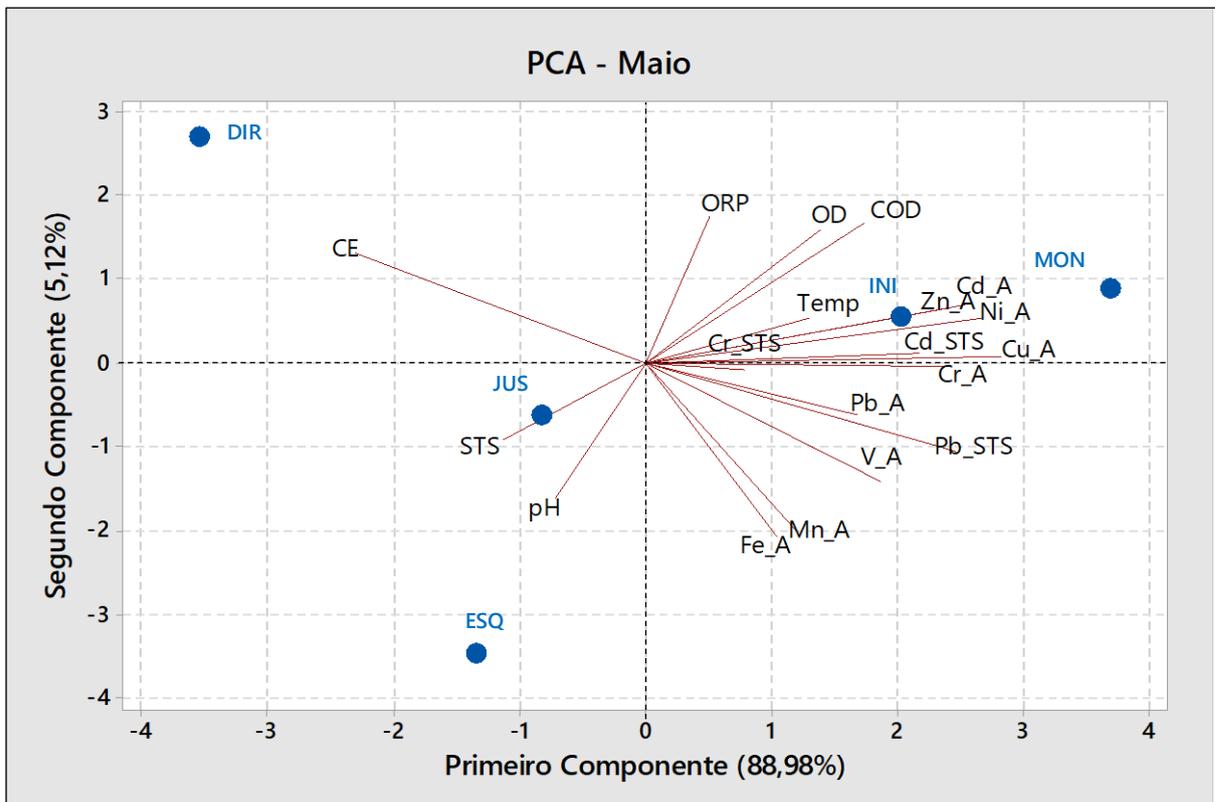
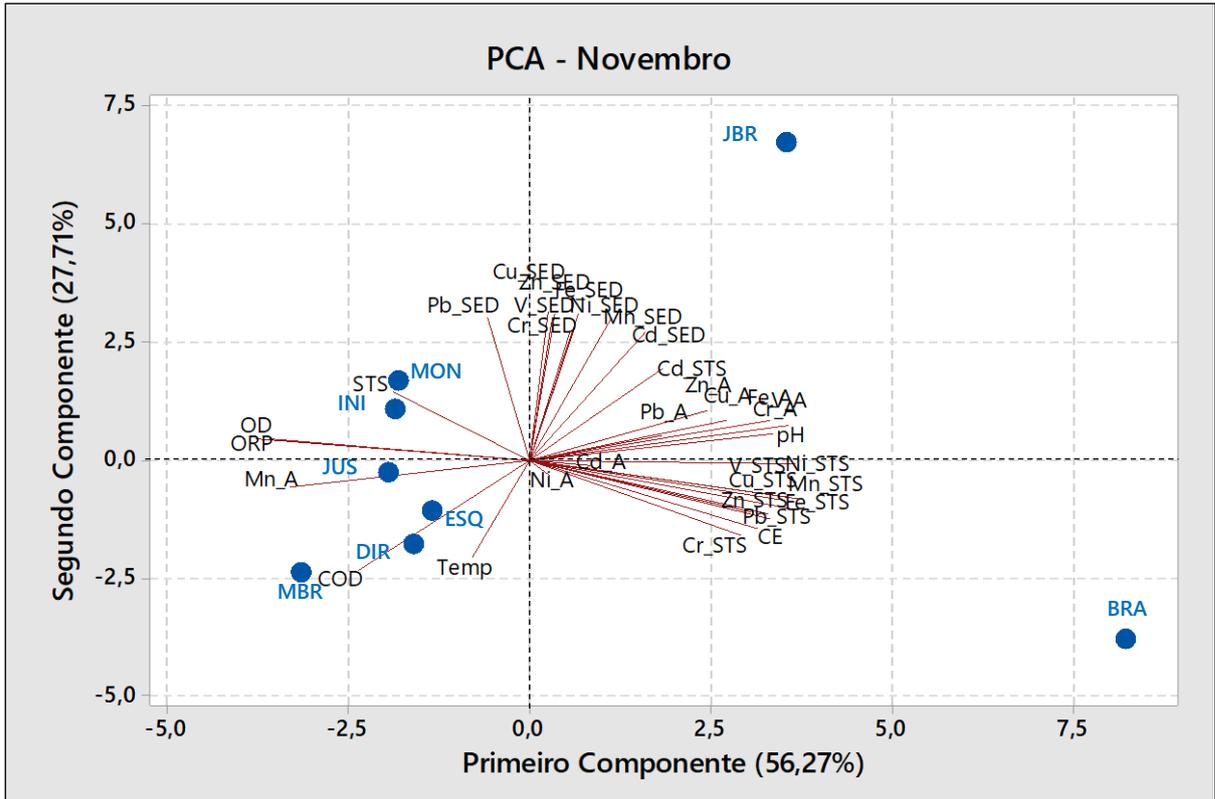


Figura 60. Projeções dos componentes principais de maio (cheia) – PC (1 x 2)





**Figura 63.** Projeções dos componentes principais de novembro (seca) – PC (1 x 2)

Ainda em julho, BRA e JBR também apresentaram boa relação com metais em água superficial e sólidos totais suspensos; MON, INI, DIR e MBR não apresentaram valores acentuados de metais, porém, exibiram os maiores valores para COD, OD e ORP; a estação ESQ apresenta boa relação com metais presentes no material particulado e dissolvido, visto tem apresenta forte influência do Rio Branco nesse período.

No período de seca (outubro), os metais apresentaram-se dispersos entre as estações; ESQ apresentou maiores valores de CE, pH e Ni, V, Fe, Cu (em suspensão) e V, Cd (em água superficial); JUS teve o mesmo comportamento de ESQ, porém de maneira não tão acentuada; INI e MON tiveram boa relação com COD, metais em dissolvidos (Cu, Zn, Pb e Cr) e STS, sendo esses últimos mais acentuados em INI; DIR exibiu maiores níveis de manganês dissolvido e potencial redox.

Em novembro, os metais presentes em sedimento de fundo encontram-se majoritariamente em JBR. Esse comportamento já era esperado para essa estação, visto que nesse período foi observado elevadas concentrações de metais presentes em sólidos suspensos em BRA e transportados até JBR e lá depositados nos sedimentos de fundo; como exposto anteriormente, BRA apresentou as maiores concentrações

de metais de sólidos em suspensão para a maioria dos metais analisados e maior condutividade elétrica e pH; MON e INI exibiram os maiores valores para OD e elevados valores para STS ORP; JUS apresentou os maiores valores para ORP e Mn em água superficial, além de boa relação com OD; MBR e DIR apresentaram as maiores concentrações de COD.

### 7.3 Análise Hierárquica de Agrupamento (HCA)

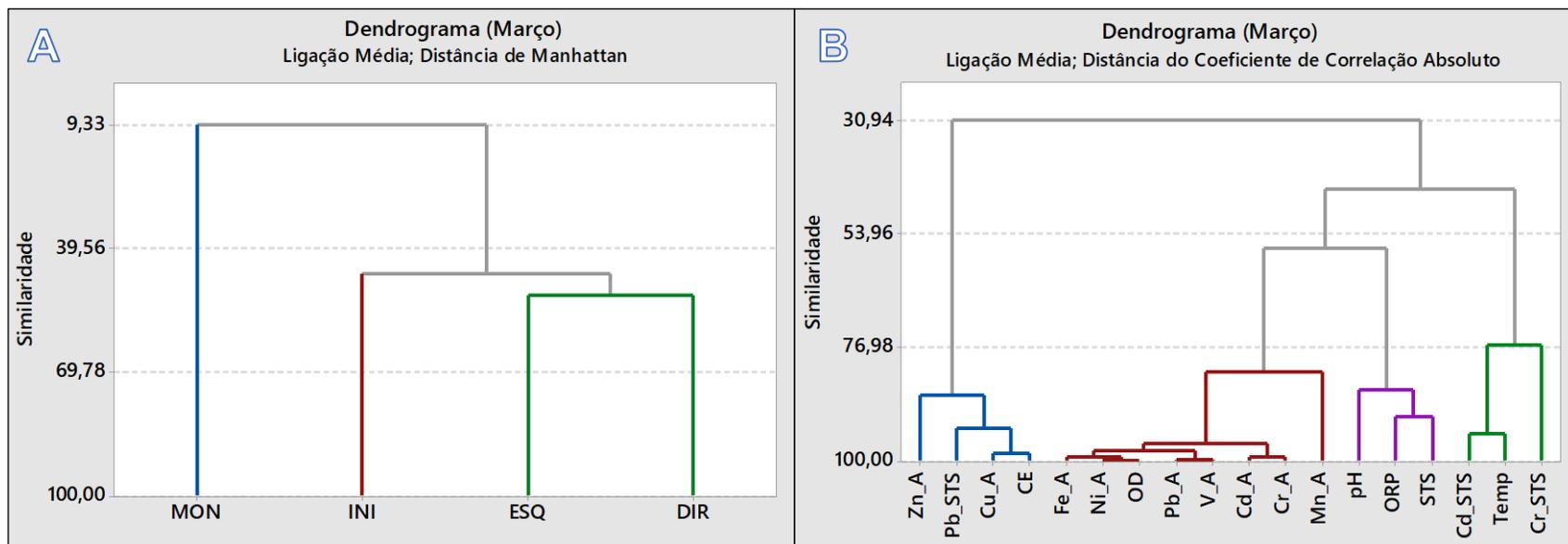
Aplicou-se a ferramenta de análise hierárquica de agrupamentos, de maneira a reduzir o dimensionamento dos dados e encontrar as similaridades entre eles. Os critérios utilizados para plotagem dos dendrogramas foram: medida de distância de Manhattan, método dá menos peso aos *outliers*; e método de ligação por média, usa uma medida mais central do local e tem menor sensibilidade à ruídos (MINITAB, 2017). Da Figura 64 a Figura 68 apresentam primeiramente a relação entre as estações de coleta com as variáveis físico-químicas e as concentrações de elementos-traços entre os compartimentos ambientais<sup>3</sup>.

Todas as conclusões observadas nos agrupamentos hierárquicos complementaram ou corroboraram o estudo da análise de componentes principais. Os agrupamentos hierárquicos das variáveis complementam, com dados das distâncias, as discussões realizadas as análises de componentes principais e nas matrizes de correlação de Spearman.

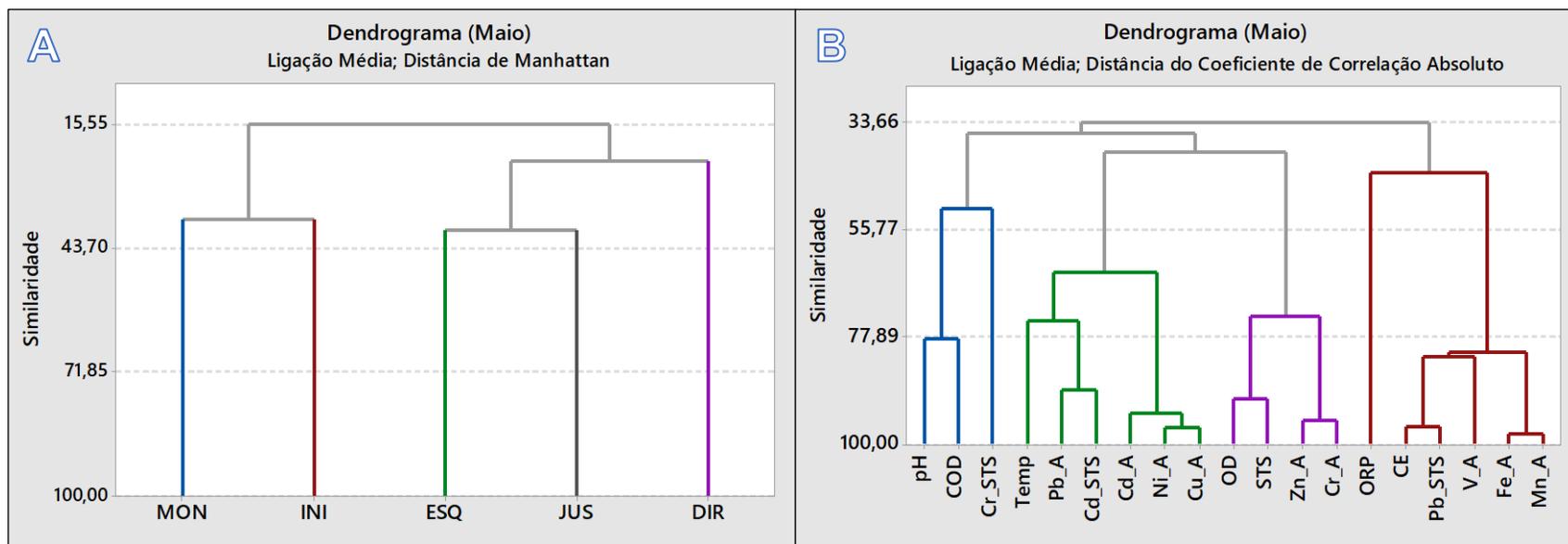
No ápice da cheia (julho), Figura 66, notou-se que as estações BRA e JUS se diferiram em relação as estações em Anavilhanas (MON, INI, ESQ, DIR) e região a montante a foz do Rio Branco (MBR) e a jusante (JBR) com similaridade abaixo de 50%. As estações MBR, DIR, MON, ESQ, INI, JBR, apresentaram similaridade acima de 58%, visto que nenhuma das estações apresentou acentuado nível de metais nos três compartimentos analisados em relação a JUS e BRA. Para as variáveis analisadas, as distribuições foram bastantes similares, principalmente para a maioria elementos-traço em sedimento de fundo (acima de 67%), exceto Cd e Cu; os metais em sólidos em suspensão e água superficial apresentaram similaridade acima de 50%, porém subdividem-se em três grupos.

---

<sup>3</sup> As cores adotadas no agrupamento das estações amostrais foram geradas aleatoriamente e não refletem relação alguma com as variáveis em questão.



**Figura 64.** Análise hierárquica por (A) estações amostrais e por (B) variáveis para o mês de março



**Figura 65.** Análise hierárquica por (A) estações amostrais e por (B) variáveis para o mês de maio

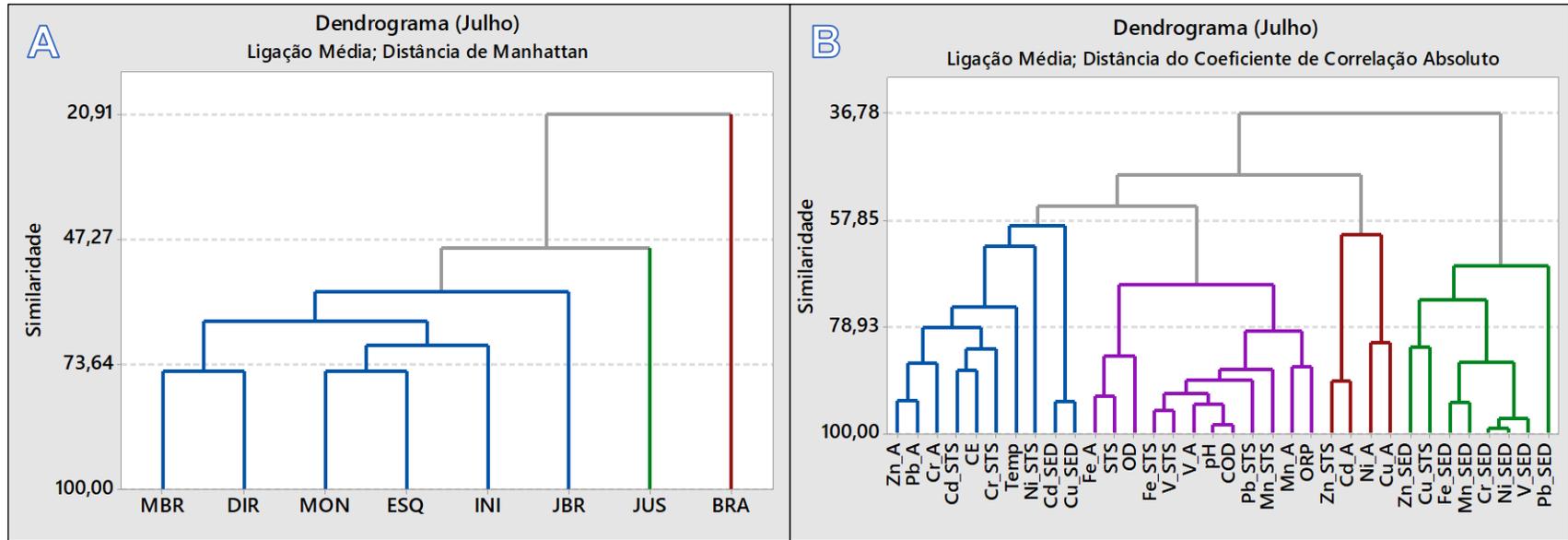


Figura 66. Análise hierárquica por (A) estações amostrais e por (B) variáveis para o mês de julho

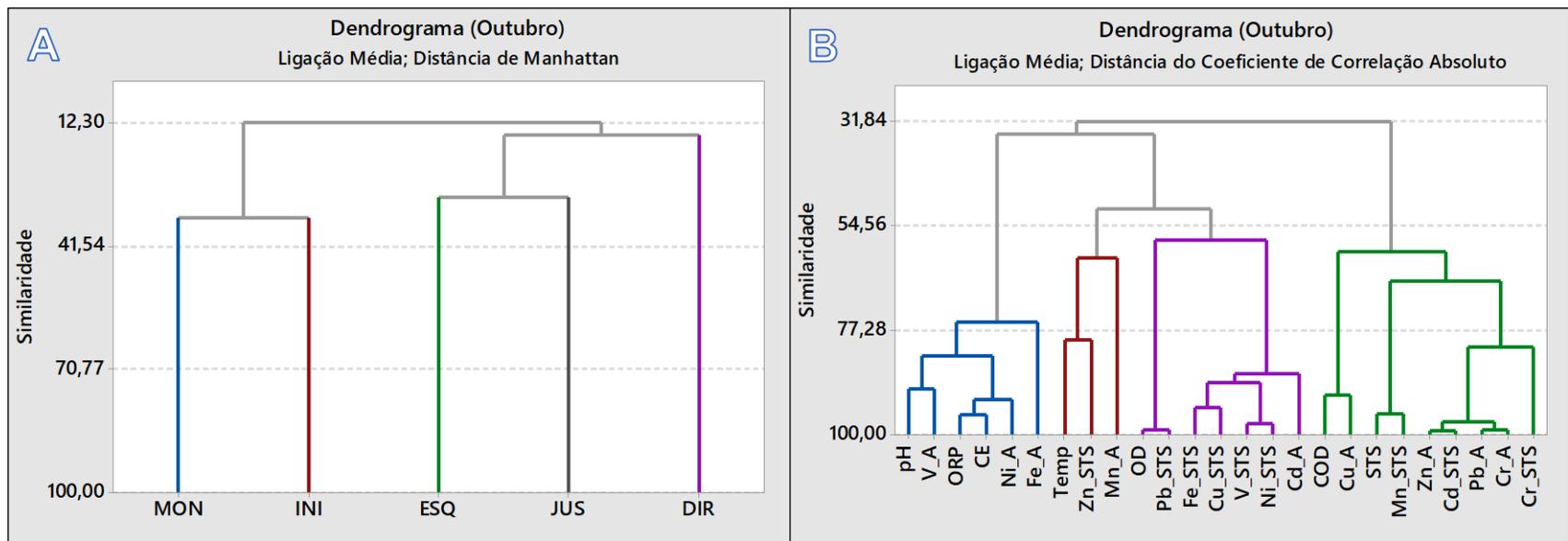
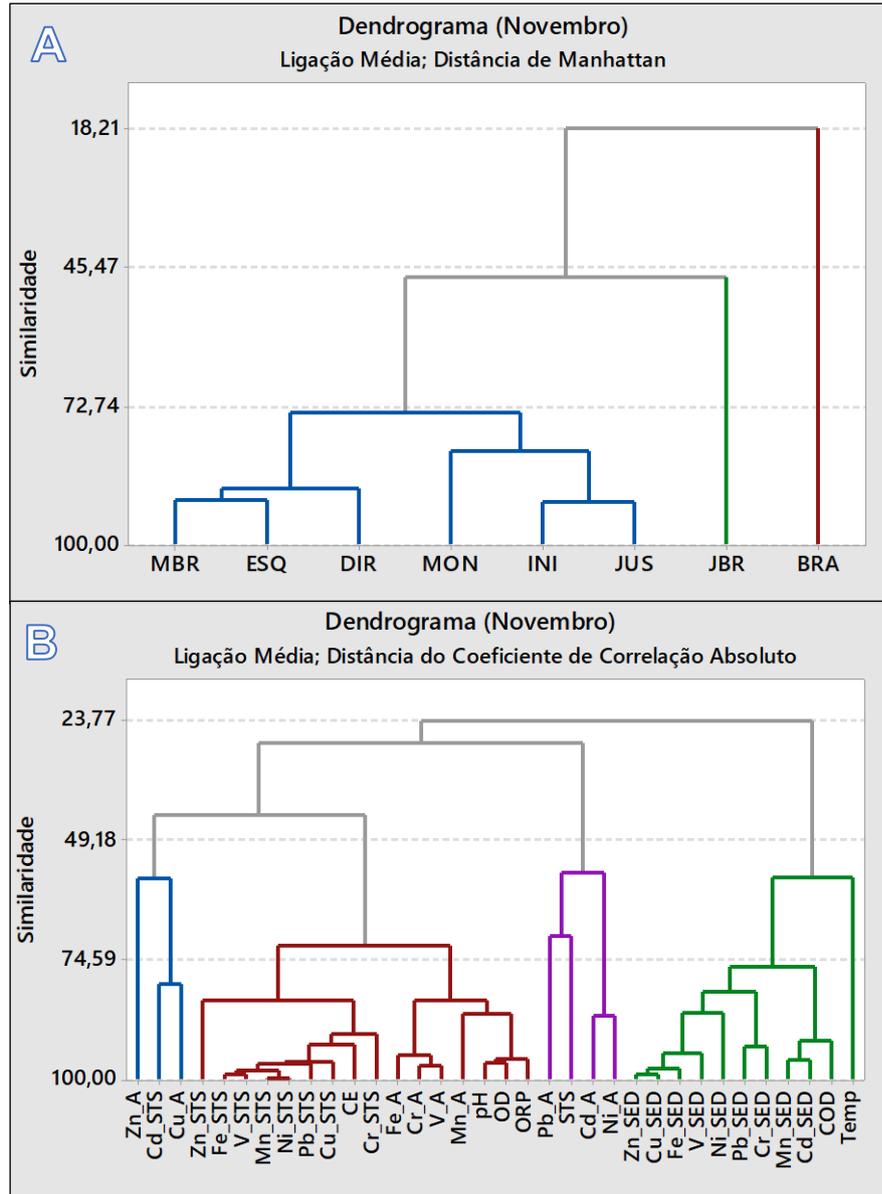


Figura 67. Análise hierárquica por (A) estações amostrais e por (B) variáveis para o mês de outubro



**Figura 68.** Análise hierárquica por (A) estações amostrais e por (B) variáveis para o mês de novembro

Foi possível verificar, no auge da seca (novembro), Figura 68, que a estação BRA continuou apresentando baixa similaridade com as demais estações em Anavihanas (19%), porém a estação JBR passou a apresentar similaridade não tão acentuada como em julho. A segregação de JUN foi devida, principalmente, as altas concentrações de metais presentes em sedimento de fundo, enquanto em BRA, as maiores concentrações de metais presentes nos sólidos em suspensão e maior pH e condutividade elétrica. As estações MBR, ESQ, DIR, MON, INI e JUN apresentam elevada similaridade entre si, sendo acima de 72%. As variáveis apresentaram altíssima similaridade em metais em sedimento e em sólidos em suspensão; pH, ORP e OD também

apresentaram alta similaridade nesse período.

No período de maio e outubro, Figura 65 e Figura 67, todas as estações analisadas mostraram baixa similaridade entre si, abaixo de 40%, e o mesmo agrupamento hierárquico entre as estações. As variáveis distinguem-se para os períodos, sendo em outubro observado maior similaridade do que maio, principalmente com os elementos-traços em sólidos em suspensão, enquanto para água superficial, os elementos traços agrupam-se com demais metais ou parâmetros físico-químicos de maneira desigual.

Na enchente, Figura 64, o Arquipélago de Anavilhanas apresenta similaridade entre as estações ESQ e DIR (51%), sendo essas com também similares a INI (46%). A estação MON apresenta baixa similaridade com as demais estações, apresentando maiores valores de metais em água superficial. As variáveis exibiram altíssima similaridade entre os metais em água superficial (Fe, Ni, Pb, V, Cd, Mn) e oxigênio dissolvido (acima de 82%); pH, ORP e STS apresentaram similaridade acima de 86%.

## CONCLUSÃO

A análise dos resultados obtidos neste estudo permitiu as seguintes considerações para a área de estudo:

O Arquipélago Fluvial de Anavilhanas apresenta características típicas de rios de águas pretas naturais. As concentrações elevadas de matéria orgânica dissolvida, 7,41 a 13,52 mg L<sup>-1</sup>, provenientes de substâncias fúlvicas e húmicas dissolvidas, são responsáveis por sua coloração peculiar, dando-lhe um caráter ácido, pH entre 3,91 a 5,68; baixa concentração de sólidos em suspensão, 1,26 a 8,41 mg L<sup>-1</sup>, confirmou a pobreza em partículas suspensas no Rio Negro, conferindo aspecto mais límpidos. A baixa condutividade elétrica, 9,12 a 14,89  $\mu\text{S cm}^{-1}$ , revela a pobreza de sais dissolvidos em suas águas e o potencial redox indica que o ambiente aquático de Anavilhanas varia de transicional para ambiente isolado da atmosfera com caráter ácido,  $103,39 \pm 26,49$  mV. As variações de temperatura são parte do regime climático normal e os corpos hídricos naturais apresentam variações sazonais e diurnas, bem como estratificação vertical tendo amplitude de 28,00 a 32,29 °C. Os valores de oxigênio dissolvido, 3,73 a 10,21 mg L<sup>-1</sup>, apresentaram concentrações abaixo do recomendado por órgãos governamentais, porém ainda resultados de um ambiente quático com acentuada quantidade de material orgânico dissolvido.

Os parâmetros físico-químicos de pH, E<sub>H</sub>, CE, temperatura e OD apresentaram comportamento paramétrico em todas as estações amostrais ao longo do região de Anavilhanas, demonstrando que tais variáveis apresentam distribuição normal na extensão de Anavilhanas. A concentração de COD e STS exibe comportamento não-paramétrico pelo menos em algum período hidrológico. Todas as variáveis físico-químicas não apresentaram similaridade entre os períodos hidrológicos (enchente, cheia e seca), até mesmo dentro do mesmo período, indicando que existe forte flutuação de valores nas campanhas realizadas.

O Rio Branco, por se tratar de um rio de águas brancas/claras, apresentou resultados distintos em comparação com as águas pretas do Rio Negro: valores mais acentuados de pH, CE e STS e menores em E<sub>H</sub>, OD e COD. Essa diferença do quimismo das águas do Rio Negro e Branco provoca uma influência sobre as grandes jusante a Foz do Branco, principalmente no período de águas altas, onde o Branco

se comporta com características físico-químicas mais próximas a rios de águas brancas.

No período de cheia (julho) a vazão do Rio Branco é mais elevada, corresponde a 22,5% do Rio Negro, e é observada maior influência de suas águas sobre as estações a jusante, principalmente em JBR, MON e INI e na margem esquerda do parque (ESQ). Enquanto na seca (novembro) o aporte é apenas 7,9% e não apresenta forte influência sobre as estações a jusantes. As análises multivariadas de PCA e HCA confirmam que o Rio Branco, no período de cheia, apresentou maior influência sobre as estações em Anavilhanas devido à diferença nas características físico-químicas de suas águas brancas e a maior vazão nesse período, corroborando a influência sobre a margem esquerda do PARNA.

Todos os elementos-traço exibiram variação entre os períodos nos compartimentos analisados ( $p < 0,05$ ), exceto Cr e Pb em água superficial. A predominância desses elementos-traço em água superficial ficou estabelecida em  $Fe > Mn > Pb > Zn > Cu > Ni > V > Cr > Cd$ ; sólidos em suspensão em  $Fe > Mn > Zn > Cu > Pb > Cr > V > Ni > Cd$ ; sedimento de fundo em  $Fe > Mn > Zn > Pb > V > Cr > Cu > Ni > Cd$ . As altas concentrações de Fe nos três compartimentos ocasionaram altas percentagens de ferro (86,02% a 98,54%) e também elevadas concentrações de manganês em todos compartimentos. As espécies químicas encontradas no ambiente aquático de Anavilhanas e do Rio Branco de acordo com o diagrama de Pourbaix foram:  $Cd^{2+}$ ,  $Cr(OH)^{2+}$ ,  $Cu^+$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $VO^{2+}$ ,  $VO_3^-$ ,  $VO_3^-$  e  $Zn^{2+}$ .

Foram observadas elevadas concentrações de metais em sedimento de fundo na seca (novembro), devido aos elementos-traço presentes em sólidos suspensos transportados pelo Rio Branco e logo em seguida depositados a jusante no Rio Negro devido a maior presença de carbono orgânico dissolvido, como mostrado nas fortes correlações com os metais em sedimento de fundo. Todavia, as concentrações não ultrapassaram os valores limites estabelecidos por agencias ambientais.

O fluxo de elementos-traço dissolvido seguiu o padrão de vazão dos rios, sendo os maiores fluxos predominantes na cheia (julho), nos pontos à montante do PARNA. Os valores médios do balanço de massa mostraram uma retenção do material transportado em 22,0% na cheia (julho) e 65,5% seca (novembro); e liberação de 24,1% na seca (novembro) durante a passagem pelo PARNA para todos os elementos traço,

exceto Fe, que teve liberação em todos os períodos, com 0,5 %, 3,7% e 16,7% em julho, outubro e novembro, respectivamente. A diferença no comportamento dos elementos-traço durante o ciclo hidrológico consiste na mobilidade dos elementos-traço por processos de deposição/sorção e lixiviação/ressolubilização em ambientes naturais aquáticos.

Os dados apresentados nesse estudo podem ser visualizados como background natural para ambientes amazônicos de água preta natural, tornando-se como suporte para estudos posteriores quanto a variação espaço-temporal dos parâmetros físico-químicos e o comportamento de elementos-traço em diferentes compartimentos para diagnósticos de impacto ambiental

## CRONOGRAMA DE EXECUÇÃO DAS ATIVIDADES

ATIVIDADES	2017									2018										2019							
	Abril	Maio	Junho	Julho	Agosto	Setembro	Outubro	Novembro	Dezembro	Janeiro	Fevereiro	Março	Abril	Maio	Junho	Julho	Agosto	Setembro	Outubro	Novembro	Dezembro	Janeiro	Fevereiro	Março	Abril	Maio	Junho
Elaboração do Tema	R	R																									
Revisão Bibliográfica	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R
Disciplinas	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R																
Elaboração do Plano de Dissertação				R	R	R	R	R	R	R	R																
Exame de Conhecimentos																			R								
Coleta de Amostras		R		R			R	R																			
Preparo de Amostras	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R														
Curvas Analíticas	R												R														
Análise por ICP-OES	R												R														
Tabulação de Resultados	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R				R	R	R		R	R	R							
Submissão Artigo e Apresentação Trabalho em Congresso						R	R														R	R	R	R	R	R	R
Redação da Dissertação																		R	R	R	R	R	R	R	R	R	
Defesa																											R

R = REALIZADO

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABREU, C. H. M. DE; CUNHA, A. C. DA. Variações espaço-sazonais da qualidade da água e da hidrodinâmica em ecossistemas aquáticos sob impactos ambientais no baixo rio Jari - AP. **Biota Amazônia**, v. 5, n. 2, p. 119–131, 2015.
- ALLARD, T. et al. Revealing forms of iron in river-borne material from major tropical rivers of the Amazon Basin (Brazil). **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 68, n. 14, p. 3079–3094, 2004.
- ALLOWAY, B. J. **Heavy Metals in Soils**. 2. ed. New York: Springer Netherlands, 1995.
- ALVES, N. DE S. **Mapeamento Hidromorfodinâmico do Complexo Fluvial de Anavilhanas. Contribuição aos estudos de Geomorfologia Fluvial de rios Amazônicos**. São Paulo: FFLCH/USP, 2013a.
- ALVES, R. I. DA S. **Parâmetros limnológicos, metais e bioagentes patogênicos na Bacia Hidrográfica do Pardo: Avaliação de risco à saúde humana e análise multivariada**. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2013b.
- AMON, R. M. W.; BENNER, R. Bacterial utilization of different size classes of dissolved organic matter. **Limnology and Oceanography**, v. 41, n. 1, p. 41–51, 1996.
- AMORIM, M. A. et al. Origem e dinâmica da deposição dos sedimentos superficiais na Várzea do Lago Grande de Curuai, Pará, Brasil. **Acta Amazonica**, v. 39, n. 1, p. 165–171, 2009.
- ANA, (AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS). **Disponibilidade e Demandas de Recursos Hídricos no Brasil**. Brasília: ANA, 2007.
- ANA, (AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS). **Medição de descarga líquida em grandes rios: manual técnico**. 2. ed. Brasília: ANA, 2014.
- ANA, (AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS). **Conjuntura dos recursos hídricos no Brasil 2017 [recurso eletrônico] : relatório pleno**. Brasília: ANA, 2017.
- ANA, (AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS). **Monitoramento hidrológico 2018**. [s.l.: s.n.].
- ANIDO, N. M. R. **Caracterização hidrológica de uma microbacia experimental visando identificar indicadores de monitoramento ambiental**. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2002.
- ANTAQ, (AGÊNCIA NACIONAL DE TRANSPORTES AQUAVIÁRIOS). **Plano Nacional de Integração Hidroviária - PNIH - Relatório Técnico - Bacia Amazônica**. 2013. ed. Brasília: ANTAQ/UFSC/LabTrans, 2013.
- ANTAS, F. P. S.; MORAIS, E. R. C. Monitoramento da qualidade química da água para fins de irrigação no Rio Açú- RN. **Holos**, v. 4, n. 27, p. 23–28, 2011.
- APHA, A. W. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 22. ed. Washington DC: American Public Health Association, 2012.
- ARCOVA, F. C. S.; CICCO, V. DE. Qualidade da água de microbacias com diferentes usos do solo na região de Cunha, Estado de São Paulo. **Scientia Forestalis/Forest Sciences**, n. 56, p. 125–134, 1999.
- ARRUDA, M. A. Z.; SANTELLI, R. E. Mecanização no preparo de amostras por microondas: O estado da arte. **Química Nova**, v. 20, n. 6, p. 638–643, 1997.
- BACCI, D. D. L. C.; PATACA, E. M. Educação para a água. **Estudos Avançados**, v. 22, n. 63, p. 211–226, 2008.
- BAIRD, C.; CANN, M. **Environmental chemistry**. 3. ed. New York: W.H. Freeman and Company, 2005.
- BERTOSSI, A. P. A. et al. Seleção e agrupamento de indicadores da qualidade de águas utilizando Estatística Multivariada. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 34, n. 5, p. 2025,

17 out. 2013.

- BRANCO, S. M. **Hidrologia aplicada à engenharia sanitária**. 3. ed. São Paulo: CETESB/ASCETESB, 1986.
- BRASIL, M. (MINISTÉRIO DA S. **Manual de controle da qualidade da água para técnicos que trabalham em ETAS**. 1. ed. Brasília: FUNASA, 2014. v. 1 ed.
- BRASIL, M. (MINISTÉRIO DO M. A. **Resolução CONAMA nº357, de 17 de março de 2005. Classificação de águas, doces, salobras e salinas do Território Nacional**. BRASIL, 2005.
- BUCHMAN, M. F. **NOAA screening quick reference tables**. Seattle: OR&R Report, 2008.
- BUSS, D. et al. Influence of water chemistry and environmental assemblages in a river basin in south-east Brazil. **Hydrobiologia**, v. 481, p. 125–136, 2002.
- CARVALHO, R. M. DE. **Uma Introdução a Geografia do Amazonas**. [s.l.] Editora Valer, 2004.
- CASTRO, L. M. DE. **Estudo do comportamento de indicadores ambientais nos sistemas fluviais Madeira/Amazonas e Solimões/Amazonas**. [s.l.] Universidade Federal do Amazonas, 2015.
- CEM, C. **Microwave Acid Digestion: Method Note Compendium**. MARS 6 ed. North Carolina: [s.n.].
- CETESB, (COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO). **Apêndice E Significado Ambiental e Sanitário das Variáveis de Qualidade**. 2017. ed. Sao Paulo: [s.n.].
- CHAVES, E. V. **Absorção de metais pesados de solos contaminados do aterro sanitário e Pólo Industrial de Manaus pelas espécies de plantas Senna multijuca, Schizolobium amazonicum E Caesalpinia echinata**. [s.l.] Universidade Federal do Amazonas, 2008.
- CINTRA, A. T. DE F. **Entradas atmosféricas de nutrientes e poluentes em um ecossistema florestal urbano, Maciço da Pedra Branca, RJ**. [s.l.] Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro - PUC-Rio, 2004.
- CLETO, S. E. N.; WALKER, I. Efeitos da ocupação urbana sobre a macrofauna de invertebrados aquáticos de um igarapé da cidade de Manaus/AM - Amazônia Central. **Acta Amazonica**, v. 31, n. 1, p. 69–89, 2001.
- CNT, (CONFEDERAÇÃO NACIONAL DO TRANSPORTE). **Pesquisa CNT da navegação interior 2013**. Brasília: CNT, 2013.
- CPRM, (COMPANHIA DE PESQUISAS DE RECURSOS MINERAIS). **Medição in loco: Temperatura, pH, Condutividade Elétrica e Oxigênio Dissolvido**. Belo Horizonte: [s.n.].
- CUNHA, A. C. DA. Revisão descritiva sobre ecossistemas aquáticos na perspectiva da modelagem da qualidade da água. **Biota Amazônia**, v. 3, n. 1, p. 124–143, 2013.
- CUNHA, H. B.; PASCOALOTO, D. **Hidroquímica dos rios da Amazônia**. [s.l.] Governo do Estado do Amazonas, Secretaria de Estado da Cultura, Centro Cultural dos Povos da Amazônia, 2006.
- DANCEY, C. P.; REIDY, J. **Estatística sem matemática para psicologia**. 3. ed. Porto Alegre: ABDR, 2006.
- DARWICH, A. J. et al. Limnologia do Lago Tupé: dinâmica espaço-temporal do oxigênio dissolvido. In: **Biotupé: Meio Físico, Diversidade Biológica e Sociocultural do Baixo Rio Negro, Amazônia Central**. Manaus: INPA, 2005. p. 33.
- DEUS, L. A. B. DE; SANTOS, C. S. M. DOS; FREITAS, M. A. V. DE. A Utilização de Sistema de Informação Geográfica como Suporte ao Gerenciamento de Bacias Hidrográficas Transfronteiriças. **Revista Geográfica de América Central**, v. 2, 2011.
- DORNFELD, C. B. **Utilização de análises limnológicas, bioensaios de toxicidade e**

- macroinvertebrados bentônicos para o diagnóstico ambiental do reservatório de Salto Grande (Americana, SP).** [s.l.] Universidade de São Paulo, 2002.
- DOSSIS, P.; WARREN, L. J. Distribution of heavy-metals between the minerals and organic debris in a contaminated marine sediment. In: **Contaminants and Sediments.** [s.l.] Ann Arbor Science Publishers, 1980. p. 119–139.
- DUNCAN, W. P.; FERNANDES, M. N. Physicochemical characterization of the white, black, and clearwater rivers of the Amazon Basin and its implications on the distribution of freshwater stingrays (Chondrichthyes, Potamotrygonidae). **Pan-American Journal of Aquatic Sciences**, v. 5, n. 3, p. 454–464, 2010.
- ESTEVES, F. DE A. **Fundamentos de Limnologia.** 2. ed. Ribeirão Preto: Interciência, 1998.
- ESTEVES, F. DE A. Carbono Inorgânico. In: **Fundamentos de Limnologia.** 3. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2011. p. 828.
- FILIZOLA, N. **O fluxo de sedimentos em suspensão nos rios da Bacia Amazônica brasileira.** Brasília: ANEEL, 1999.
- FILIZOLA, N. et al. **Caracterização hidrológica da Bacia Amazônica**: Rivas, A. & Freitas, C.E. de C. **Amazônia uma perspectiva interdisciplinar.** Manaus: Rivas, A. & Freitas, C.E. de C. **Amazônia uma perspectiva interdisciplinar.**, , 2002.
- FILIZOLA, N. **Transfer sédimentaire actuel par les fleuves amazoniens.** [s.l.] UNIVERSITE TOULOUSE III - PAUL SABATIER, 2003.
- FILIZOLA, N. et al. The Rio Negro and Rio Solimões confluence point – hydrometric observations during the 2006/ 2007 cycle. **River, Coastal and Estuarine Morphodynamics. RCEM 2009**, n. 1964, p. 1003–1006, 2009.
- FILIZOLA, N. et al. The Significance of Suspended Sediment Transport Determination on the Amazonian Hydrological Scenario. **Sediment Transport in Aquatic Environments**, p. 45–64, 2011.
- FILIZOLA, N.; GUYOT, J.-L. Suspended sediment yields in the Amazon basin: An assessment using the Brazilian national data set. **Hydrological Processes**, v. 23, n. 22, p. 3207–3215, 2009.
- FILIZOLA, N.; GUYOT, J. **Balço do fluxo de sedimentos em suspensão da Bacia Amazônica.** Workshop – Geotecnologias aplicadas nas áreas de várzea da Amazônia. **Anais...** Manaus: ProVárzea – IBAMA, 2007
- FILIZOLA, N.; GUYOT, J. L.; GUIMARÃES, V. Measuring the discharge of the Amazon River using Doppler technology (Manacapuru, Amazonas, Brazil). **Hydrological Processes**, v. 23, n. 22, p. 3151–3156, 30 out. 2009.
- FIORUCCI, A. R.; FILHO, E. B. A importância do oxigênio dissolvido em ecossistemas aquáticos. **Química Nova na Escola**, v. 22, n. 4, p. 10–16, 2005.
- GAILLARDET, J. et al. Chemical and physical denudation in the Amazon River Basin. **Chemical Geology**, v. 142, n. 3–4, p. 141–173, out. 1997.
- GIATTI, L. L.; CUTOLO, S. A. Acesso à água para consumo humano e aspectos de saúde pública na Amazônia Legal. **Ambiente & Sociedade**, v. 15, n. 1, p. 93–109, 2012.
- 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. **Bulletin of the Geological Society of America**, v. 78, n. 10, p. 1203–1232, 1967.
- GIBBS, R. J. Water chemistry of the Amazon River. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 36, n. 9, p. 1061–1066, 1972.
- GINÉ-ROSIAS, M. F. **Espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente.** Piracicaba: CPG/CENA, 1998. v. 3
- GRASSI, M. T. As águas do planeta Terra. **Química Nova**, p. 10, 2001.
- GUILHERME, L. R. G. et al. Elementos-Traço Em Solos E Sistemas Aquáticos. In: **Revista Brasileira de Geomorfologia.** Viçosa: [s.n.]. v. 27p. 345–390.

- GUYOT, J.-L.; FILIZOLA, N.; LARAQUE, A. **Régime et bilan du flux sédimentaire de l'Amazone à Obidos (Para, Brésil) de 1995 à 2003** *Sediment Budgets I (Proceedings of symposium S1 held during the Seventh IAHS Scientific Assembly at Foz do Iguaçu, Brazil, April 2005)*. Foz do Iguaçu, 2005.
- HARRIS, D. **Análise química quantitativa**. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2016.
- HORBE, A. M. C.; OLIVEIRA, L. G. DE S. Química de igarapés de água preta do nordeste do Amazonas - Brasil. **Acta Amazonica**, v. 38, n. 4, p. 753–760, 2008.
- IBGE, (INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA). **Novo Airão**. Disponível em: <<https://cidades.ibge.gov.br/brasil/am/novo-airao/panorama>>. Acesso em: 13 jan. 2019.
- ICMBIO, (INSTITUTO CHICO MENDES DE CONSERVAÇÃO DA BIODIVERSIDADE). **Ministério do Meio Ambiente. Parque Nacional de Anavilhanas**. Disponível em: <<http://www.icmbio.gov.br/parnaanavilhanas/quem-somos/historia.html>>. Acesso em: 10 jun. 2018.
- ISA, (INSTITUTO SOCIOAMBIENTAL). **Diversidade Socioambiental de Roraima: subsídios para debater o futuro sustentável da região**. São Paulo: Câmara Brasileira do Livro, 2011.
- JARDIM, W. F. Medição e interpretação de valores do potencial redox (EH) em matrizes ambientais. **Química Nova**, v. 37, n. 7, p. 1233–1235, 2014.
- JUNK, W. J. Áreas inundáveis - Um desafio para Limnologia. **Acta Amazonica**, v. 10, n. 4, p. 775–795, 1980.
- JUNK, W. J. As águas da Região Amazônica. In: SALATI, E.; JUNK, W. J.; SHUBART, H. O. R.; OLI-VEIRA, A. E. **Amazônia: desenvolvimento, integração e ecologia**, p. 54–55, 1983.
- JUNK, W. J. **The central Amazon floodplain: ecology of a pulsing system**. [s.l.] Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1997.
- 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 Amazonica**, v. 10, n. 3, p. 611–633, 1980.
- JUNK, W. J.; OWARD-WILLIAMS, C. Ecology of aquatic macrophytes in Amazonia. In: **The Amazon**. [s.l.] Dr W. Junk Publishers, 1984. p. 269–293.
- KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace Elements in Soils and Plants**. 3rd editio ed. [s.l.] CRC Press, 2001.
- KRUPEK, R. A.; BRANCO, C. C. Z.; PERES, C. K. Variação sazonal de alguns parâmetros físicos e químicos em três rios pertencentes a uma bacia de drenagem na região centro-sul do Estado do Paraná, Sul do Brasil. **Acta Scientiarum - Biological Sciences**, v. 30, n. 4, p. 431–438, 2008.
- KRUPEK, R. A.; BRANCO, C. C. Z.; PERES, C. K. Variação sazonal das variáveis físicas e químicas em riachos de duas bacias da região centro-sul do estado do Paraná, sul do Brasil. **Ambiência**, v. 6, n. 2, p. 297–310, 5 nov. 2010.
- KÜCHLER, I. L.; MIEKELEY, N.; FORSBERG, B. R. A Contribution to the Chemical Characterization of Rivers in the Rio Negro Basin, Brazil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 11, n. 3, p. 286–292, 2000.
- LABUNSKA, I.; STRINGER, R.; BRIGDEN, K. **Poluição por metais e compostos orgânicos associada à unidade da Bayer em Belford Roxo, Rio de Janeiro, Brasil 2000**. Exeter, [s.n.].
- LAGES, A. DA S. **Geoquímica da água preta de rios do município de Apuí, Amazonas**. [s.l.] Universidade Federal do Amazonas, 2010.
- LARAQUE, A.; GUYOT, J. L.; FILIZOLA, N. Mixing processes in the Amazon River at the confluences of the Negro and Solimões Rivers, Encontro das Águas, Manaus, Brazil. **Hydrological Processes**, v. 23, n. 22, p. 3131–3140, 2009.

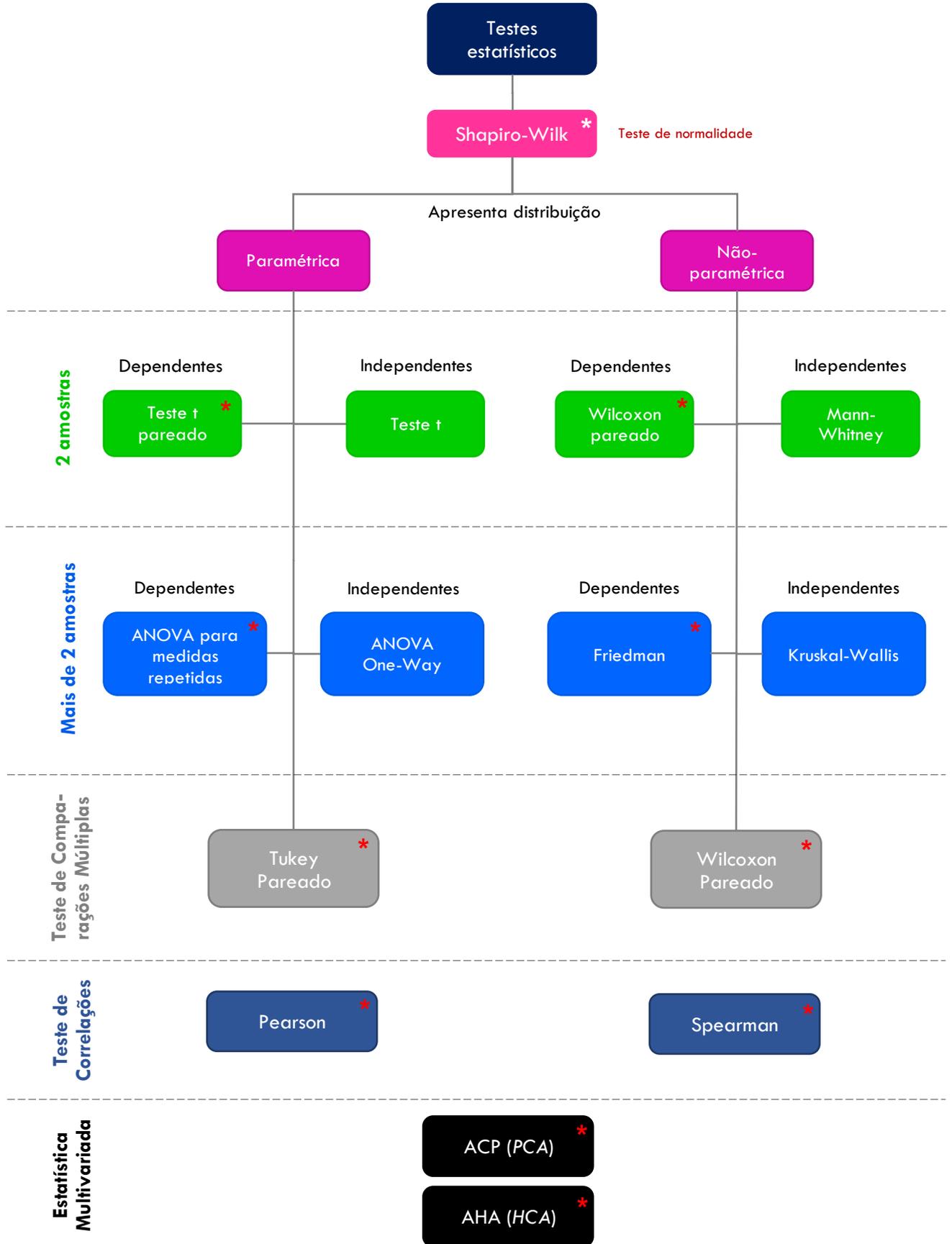
- LEENHEER, J. A. Origin and nature of humic substances in the waters in the Amazon river basin. **Acta Amazonica**, v. 10, n. 10, p. 513–526, 1980.
- LEENHEER, J. A.; CROUÉ, J.-P. Characterizing Dissolved. **Environmental science and Technology**, v. 37, p. 18A-26A, 2003.
- LEENHEER, J. A.; SANTOS, U. DE M. Considerações sobre os processos de sedimentação na água preta ácida do rio Negro ( Amazônia Central ). **Acta Amazonica**, v. 10, n. 2, p. 343–355, 1980.
- LEOTTI, V. B.; BIRCK, A. R.; RIBOLDI, J. **Comparação dos Testes de Aderência à Normalidade Kolmogorov- Smirnov, Anderson-Darling, Cramer–Von Mises e Shapiro-Wilk por Simulação**. 11º Simpósio de Estatística Aplicada à Experimentação Agronômica e a 50ª Reunião Anual da Região Brasileira da Sociedade Internacional de Biometria (RBRAS). **Anais...**Londrina: 2005
- LOPES, A. P. **Estudo de hidrocarbonetos e metais em sedimentos de fundo do rio Negro na orla urbana de Manaus**. [s.l.] Universidade Federal do Amazonas, 2010.
- MALDONADO, A. C. D.; WENDLING, B. Manejo de ecossistemas aquáticos contaminados por metais pesados. **Agropecuária Técnica**, v. 30, n. 1, p. 21–32, 2009.
- MARINHO, R. R. et al. O PROJETO HIDROGEOS-NEGRO NO ARQUIPÉLAGO DE ANAVILHANAS, NOVO AIRÃO (AM). **REVISTA GEONORTE**, v. 10, n. 34, p. 153–167, 7 jul. 2019.
- MAROTTA, H.; SANTOS, R. O. DOS; ENRICH-PRAST, A. Monitoramento limnológico: um instrumento para a conservação dos recursos hídricos no planejamento e na gestão urbano-ambientais. **Ambiente & sociedade**, v. 11, n. 1, p. 67–79, 2008.
- MARTINS, C. A. S. et al. A dinâmica de metais-traço no solo. **Revista Brasileira de Agrociência**, v. 17, n. 3–4, p. 383–391, 2011.
- MEADE, R. H. et al. Sediment loads in the Amazon River. **Nature**, v. 278, p. 161, 8 mar. 1979.
- MENEZES, L. B. DE C. **Caracterização biogeoquímica de ecossistemas amazônicos: rios e lagos selecionados das microrregiões Bragantina, do Salgado e Guajarina - PA**. [s.l.] Universidade Federal do Pará, 1999.
- MINITAB. **Introdução ao MINITAB 18**. [s.l.] Minitab Inc., 2017.
- MIOT, H. A. Avaliação da normalidade dos dados em estudos clínicos e experimentais. **Jornal Vascular Brasileiro**, v. 16, n. 2, p. 88–91, 2017.
- MIRANDA, R. et al. Qualidade dos recursos hídricos da Amazônia - Rio Tapajós: avaliação de caso em relação aos elementos químicos e parâmetros físico-químicos. **Ambiente e Agua - An Interdisciplinary Journal of Applied Science**, v. 4, n. 2, p. 75–92, 2009.
- MMA, - (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE). **Caderno da Região Hidrográfica Amazônica**. Brasília: BRASIL, 2006.
- MMA, - (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE). **Programa de Áreas Protegidas da Amazônia (ARPA) - O que é o ARPA**. Disponível em: <<http://arpa.mma.gov.br/oquee>>. Acesso em: 10 dez. 2017.
- MOLINIER, M. et al. **Les régimes hydrologiques de l'Amazone et de ses affluents**L'hydrologie tropicale: géoscience et outil pour le développement (Actes de la conférence de Paris, mai 1995), 1996. Disponível em: <[http://horizon.documentation.ird.fr/exl-doc/pleins\\_textes/divers09-03/010009811.pdf](http://horizon.documentation.ird.fr/exl-doc/pleins_textes/divers09-03/010009811.pdf)>
- MONTASER, A.; GOLIGHTLY, D. W. **Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry**. 2. ed. [s.l.] Wiley-VCH, 1992.
- MOQUET, J. S. et al. Amazon River dissolved load: temporal dynamics and annual budget from the Andes to the ocean. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, n. 12, p. 11405–11429, 2016.

- MUELLER, D. S. et al. Applications of Hydraulics. In: **Measuring Discharge with Acoustic Doppler Current Profilers from a Moving Boat**. [s.l: s.n.]. p. 116.
- MULHOLLAND, D. S. et al. Insights into iron sources and pathways in the Amazon River provided by isotopic and spectroscopic studies. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 150, p. 142–159, 2015.
- NAGHETTINI, M.; PINTO, É. J. **Hidrologia Estatística**. Belo Horizonte: Ernesto von Sperling, José Márcio Henriques Soares, 2007.
- NIENCHESKI, L. F.; WINDOM, H. L.; SMITH, R. Distribution of particulate trace metal in Patos Lagoon estuary (Brazil). **Marine Pollution Bulletin**, v. 28, n. 2, p. 96–102, 1994.
- NOGUEIRA, D. A.; PEREIRA, G. M. Desempenho de testes para homogeneidade de variâncias em delineamentos inteiramente casualizados. **Sigmae**, v. 2, n. 1, p. 7–22, 2013.
- OLIVEIRA, E. C.; FERREIRA, E. J. G. Spawning areas, dispersion and microhabitats of fish larvae in the Anavilhanas Ecological Station, rio Negro, Amazonas State, Brazil. **Neotropical Ichthyology**, v. 6, n. 4, p. 559–566, 2008.
- ORE-HYBAM. **SO HYBAM - The Environmental Research Observatory on the Rivers of the Amazon, Orinoco and Congo Basins**. Disponível em: <<http://www.sohybam.org/index.php/por/>>. Acesso em: 4 abr. 2018.
- OSBORNE, P. L. Rivers, floodplains and estuaries: the flood-pulse and river continuum concepts. In: **Tropical Ecosystems and Ecological Concepts**. 1. ed. Madrid: United Kingdom at the University Press, Cambridge, 2000. v. 54p. 275–282.
- PALMER, C. D.; JOHNSON, R. L. **Physical processes controlling the transport of contaminants in the aqueous phase**. Transport and Fate of Contaminants in the Subsurface, U.S. Environmental Protection Agency, Center for Environmental Research Information. **Anais...US: Environmental Protection Agency**, 1989
- PEREIRA, N. DE A.; FERREIRA, D. F. Teste Monte Carlo de Normalidade Univariado baseado em distâncias. **Revista Brasileira de Biometria**, v. 30, n. 3, p. 401–416, 2012.
- PICCOLO, A.; STEVENSON, F. J. Infrared spectra of Cu<sup>2+</sup> Pb<sup>2+</sup> and Ca<sup>2+</sup> complexes of soil humic substances. **Geoderma**, v. 27, n. 3, p. 195–208, abr. 1982.
- PIELOU, E. C. **Fresh Water**. [s.l.] University of Chicago Press, 1998.
- PINTO, A. G. N. et al. Efeitos da ação antrópica sobre a hidrogeoquímica do rio Negro na orla de Manaus/AM. **Acta Amazonica**, v. 39, n. 3, p. 627–638, set. 2009.
- PINTO, A. L.; OLIVEIRA, G. H. DE; PEREIRA, G. A. Avaliação da eficiência da utilização do oxigênio dissolvido como principal indicador da qualidade das águas superficiais da bacia do córrego Bom Jardim, Brasilândia/MS. **Revista de Geografia, Meio Ambiente e Ensino**, v. 1, n. 1, p. 69–82, 2010.
- QUEIROZ, M. M. A. et al. Hidroquímica do rio Solimões na região entre Manacapuru e Alvarães: Amazonas - Brasil. **Acta Amazonica**, v. 39, n. 4, p. 943–952, 2009.
- RAMALHO, E. E. et al. Ciclo hidrológico nos ambientes de várzea da Reserva de desenvolvimento Sustentável Mamirauá- Médio Rio Solimões, período de 1990 a 2008. **Uakari**, v. 5, n. 1, p. 61–87, 2009.
- RIBOLDI, J. et al. Precisão E Poder De Testes De Homocedasticidade Paramétricos E Não-Paramétricos Avaliados Por Simulação. **Revista Brasileira de Biometria**, v. 32, n. 3, p. 334–344, 2014.
- RICHEY, J. E. et al. Biogeochemistry of carbon in the Amazon River. **Limnology and Oceanography**, v. 35, n. 2, p. 352–371, 1990.
- RODRIGUES, A. S. DE L.; NALINI, H. A. J. Valores de background geoquímico e suas implicações em estudos ambientais. **Rem: Revista Escola de Minas**, v. 62, n. 2, p. 155–165, 2009.

- RODRIGUES, M. L. K. **Origem, distribuição e mobilidade potencial de metais em ambiente fluvial impactado por curtumes.** [s.l.] Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2007.
- SABESP, (COMPANHIA DE SANEAMENTO BÁSICO DO ESTADO DE SÃO PAULO). **Norma Técnica Interna SABESP NTS 013 – Sólidos, Métodos de Ensaio.** 1. ed. São Paulo: NORMA TÉCNICA INTERNA SABESP - NTS, 1999.
- SANDER, C. et al. Características do transporte de Sedimentos em suspensão na Bacia do Rio Branco, Estado de Roraima. **ACTA Geográfica**, v. 8, n. 17, p. 71–85, 2014.
- SANTOS, U. DE M. et al. Rios da Bacia Amazônica. Afluentes do Rio Negro. **Acta Amazonica**, v. 14, n. 1–2, p. 222–237, 1984.
- SANTOS, U. DE M. et al. Rios da bacia amazônica II. Os afluentes do rio Branco (\*). **Acta Amazonica**, v. 15, n. 1–2, p. 147–156, jun. 1985.
- SANTOS, U. DE M.; RIBEIRO, M. DE N. G. A Hidroquímica do Rio Solimões. **Acta Amazonica**, v. 18, n. 3–4, p. 145–172, 1988.
- SILVA, B. C. DA; CALHEIROS, H. C. Águas Superficiais. In: **Ciências ambientais para engenharia.** 1. ed. Rio de Janeiro: Elsevier Editora Ltda, 2014.
- SILVA, L. M. DA. **Estudo da correlação entre o oxigênio dissolvido e a matéria orgânica em diferentes ambientes aquáticos da Região Amazônica.** [s.l.] Universidade Federal do Amazonas, 2012.
- SILVA, M. DO S. R. DA et al. Classificação dos Rios da Amazônia: Uma estratégia para preservação desses recursos. **HOLOS Environment**, v. 13, n. 2, p. 163–174, 2013.
- SILVA, M. DO S. R. DA; MIRANDA, S. A. F.; SANTANA, G. P. Bacia Hidrográfica do Rio Amazonas: Condições de suas águas versus Resolução N° 357/CONAMA/2005. **Scientia Amazonia**, v. 6, n. 2, p. 83–90, 2016.
- SIOLI, H. Das Wasser im Amazonasgebiet. **Forschungen und Fortschritte**, v. 26(21/22), p. 274–280, 1950.
- SIOLI, H. Studies in Amazonian Waters. In: LENT, H. (Ed.). **Atas do Simpósio sobre a Biota Amazônica.** Rio de Janeiro: Conselho Nacional de Pesquisas, 1967. p. 9–50.
- SIOLI, H. Amazon tributaries and drainage basins. **Ecological Studies-Analysis and Synthesis**, v. 10, p. 199–213, 1975a.
- SIOLI, H. Tropical rivers as an expression of their terrestrial environment. In: **Tropical ecological systems.** [s.l: s.n.]. p. 275–288.
- SIOLI, H. The Amazon and its main affluents: Hydrography, morphology of the river courses, and river types. In: **The Amazon: Limnology and landscape ecology of a mighty tropical river and its basin.** [s.l.] Springer Netherlands, 1984. p. 127–165.
- SIOLI, H. **Amazônia: Fundamentos da ecologia da maior região de florestas tropicais.** Petrópolis: Vozes, 1985.
- SIOLI, H.; KLINGE, H. Solos, tipos de vegetação e águas na Amazônia. **Boletim do Museu Paraense Emilio Goeldi**, p. 27–41, 1962.
- SOUSA, A. K. F. DE. **Variação sazonal e espacial da concentração de elementos-traço nos rios Urucu, Solimões e Negro - Amazônia Ocidental, Brasil.** [s.l.] Universidade Federal do Amazonas, 22 ago. 2008.
- SOUZA, M. D. C. DE. **Fracionamento de elementos traços no sistema de transposição do Rio Paraíba do Sul por ultrafiltração tangencial.** [s.l.] Universidade Federal Fluminense, 2013.
- SPERLING, M. VON. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos.** Reimpressã ed. Belo Horizonte: [s.n.].
- TAKENO, N. Atlas of Eh-pH diagrams, intercomparison of thermodynamic. **Databases of the National Institute of Advanced ...**, v. 1, n. 419, p. 33, 2005.
- TEIXEIRA, N. DE Q. **Fluxo de matéria iônica dissolvida nos rios da Amazônia brasileira:**

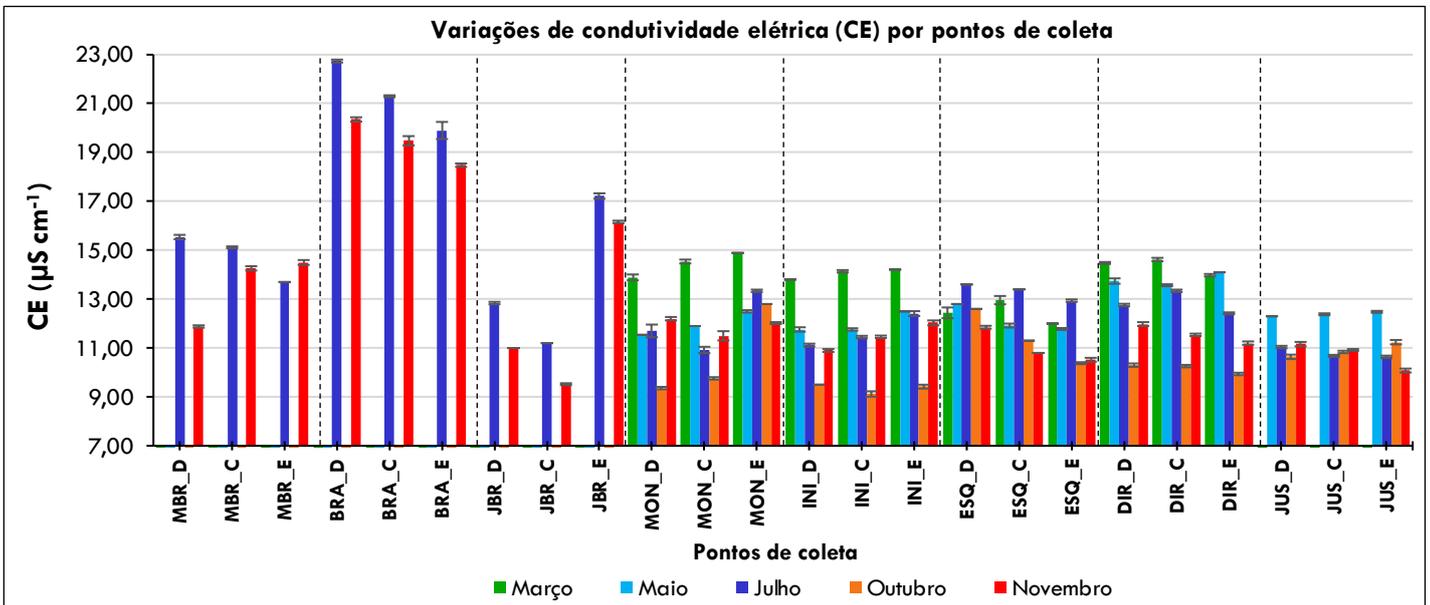
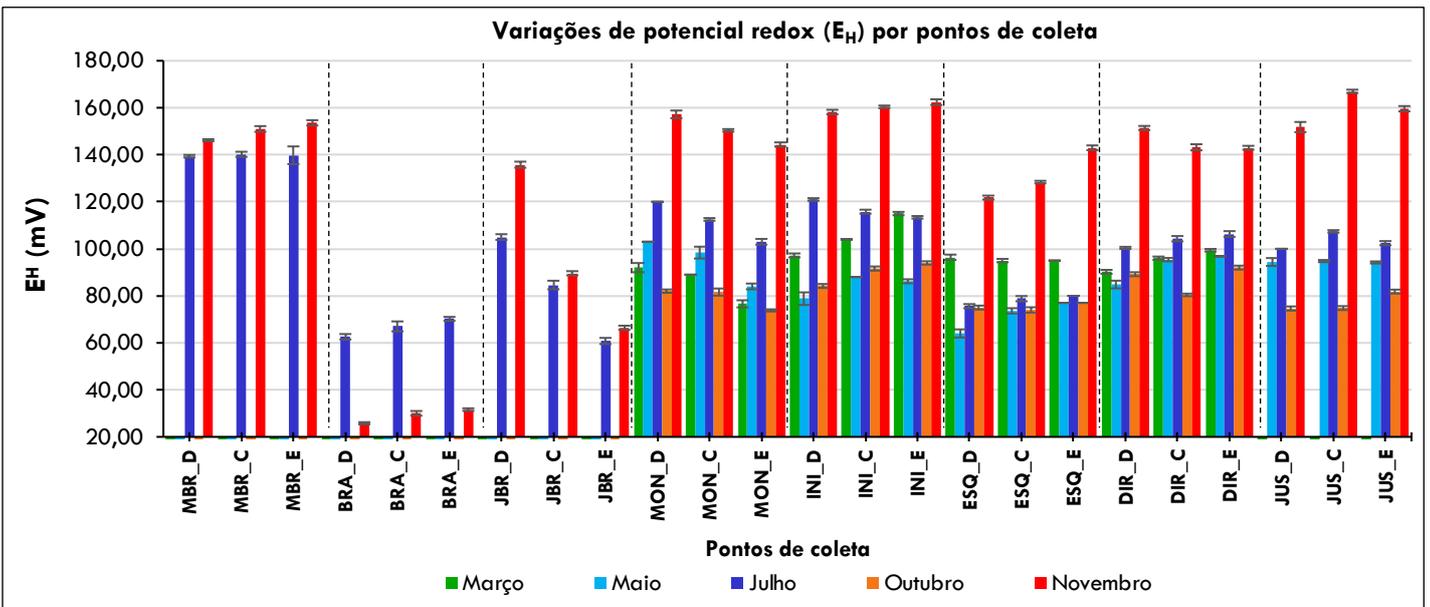
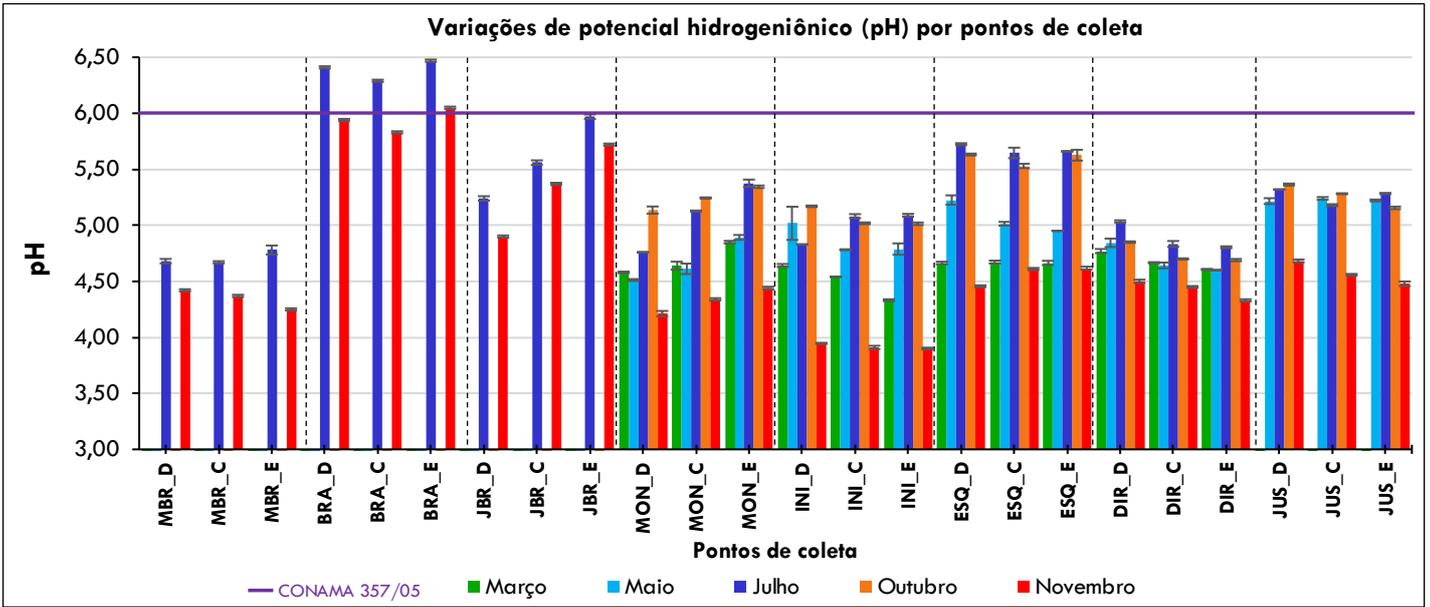
- uma análise a partir da base de dados do observatório Ore-Hybam.** [s.l.] Universidade Federal do Amazonas, 2012.
- TOMÉ, V. D.; FORTI, M. C. Protocolo de análise de carbono dissolvido nos corpos de água superficiais e o princípio de funcionamento do TOC Shimadzu VCPH/CPN. **Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE**, p. 29, 2013.
- TONIETTO, A. E. **Especiação química de cobre e zinco nas águas do reservatório do Iraí: efeitos da matéria orgânica e interação com microalgas.** [s.l.] Universidade Federal do Paraná, 2006.
- TUCCI, C. E. M.; HESPANHOL, I.; NETTO, O. DE M. C. **Gestão da Água no Brasil.** Brasília: UNESCO, 2001.
- TUNDISI, J. G. Novas perspectivas para gestão de recursos hídricos. **Revista USP**, v. 70, p. 24–35, 2006.
- TUNDISI, J. G.; TUNDISI, T. M. **Limnologia.** 1. ed. São Paulo: Oficina de Textos, 2008.
- TURNER, D. .; WHITFIELD, M.; DICKSON, A. . The equilibrium speciation of dissolved components in freshwater and sea water at 25°C and 1 atm pressure. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 45, n. 6, p. 855–881, jun. 1981.
- USEPA, (U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY). **Method 1640: Determination Of Trace Elements In Water By Preconcentration And Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry.** Washington, DC: Environmental Protection Agency, 1997.
- USEPA, (U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY). **Method 6010C (SW-846): Determination of Trace Elements in Ambient Waters by Inductively Coupled Plasma — Mass Spectrometry.** Washington, DC: Environmental Protection Agency, 2000.
- USEPA, (U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY). **Method 3051A (SW-846): Microwave Assisted Acid Digestion of Sediments, Sludges, and Oils.** Washington, DC: Environmental Protection Agency, 2007.
- VIEIRA, S. **Análise de variância: Anova.** São Paulo: Atlas, 2006.
- VILLAR, J. C. E. et al. Contrasting regional discharge evolutions in the Amazon basin (1974 – 2004). **Journal of Hydrology**, v. 375, n. 3–4, p. 297–311, 2009.
- YAMAMOTO, K. C. **Efeitos do aumento da complexidade ambiental sobre as assembleias de peixes em lagos do Parque Nacional de Anavilhanas, rio Negro (Amazonas – Brasil).** [s.l.] Universidade Federal do Amazonas, 2011.
- ZEIDEMANN, V. K. O Rio das Águas Negras. In: **As Florestas do Rio Negro.** Sao Paulo: Companhia das Letras, 2001. p. 61–87.
- ZUMACH, R. **Enquadramento de curso de água: Rio Itajaí-Açu e seus principais afluentes em Blumenau.** [s.l.] Universidade Federal de Santa Catarina, 2003.

**ANEXO I – Métodos existentes para tratamento estatístico**

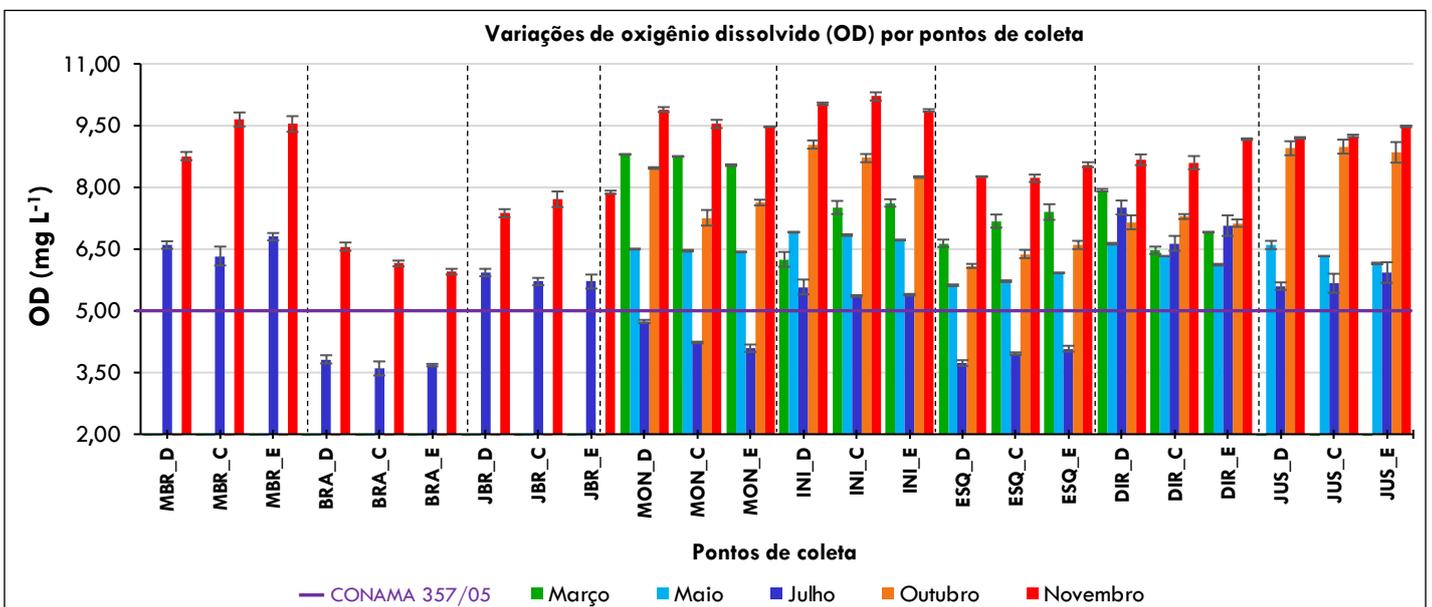
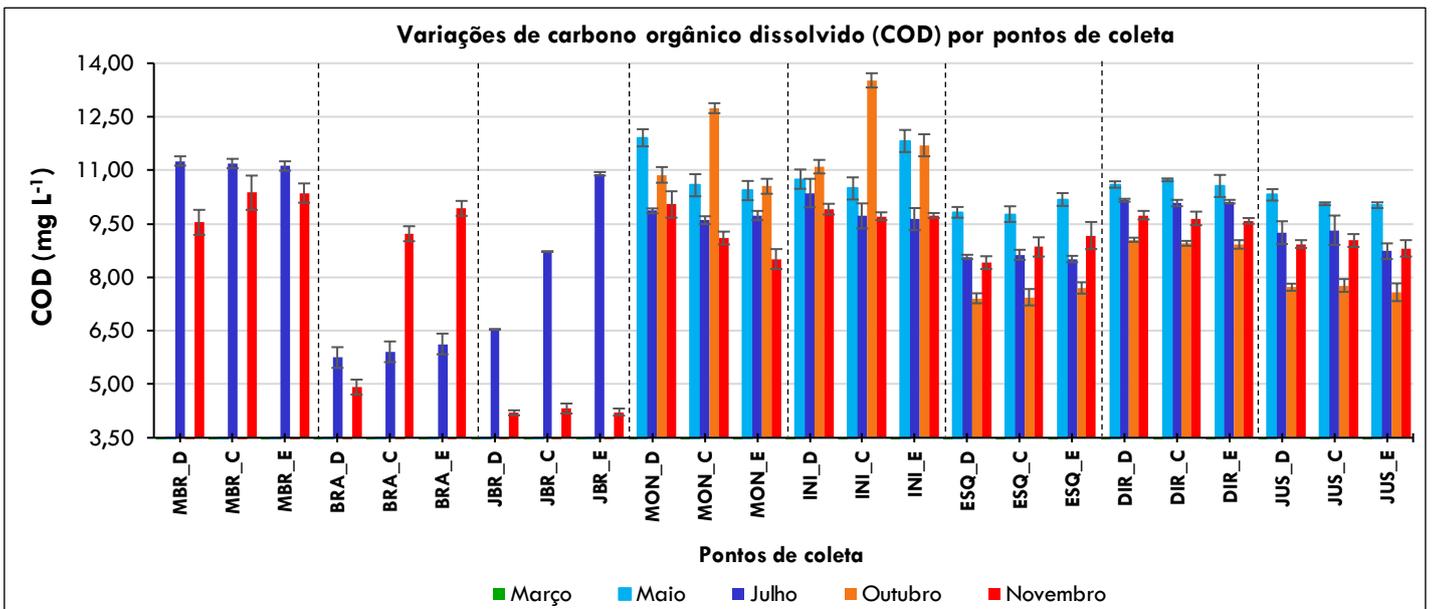
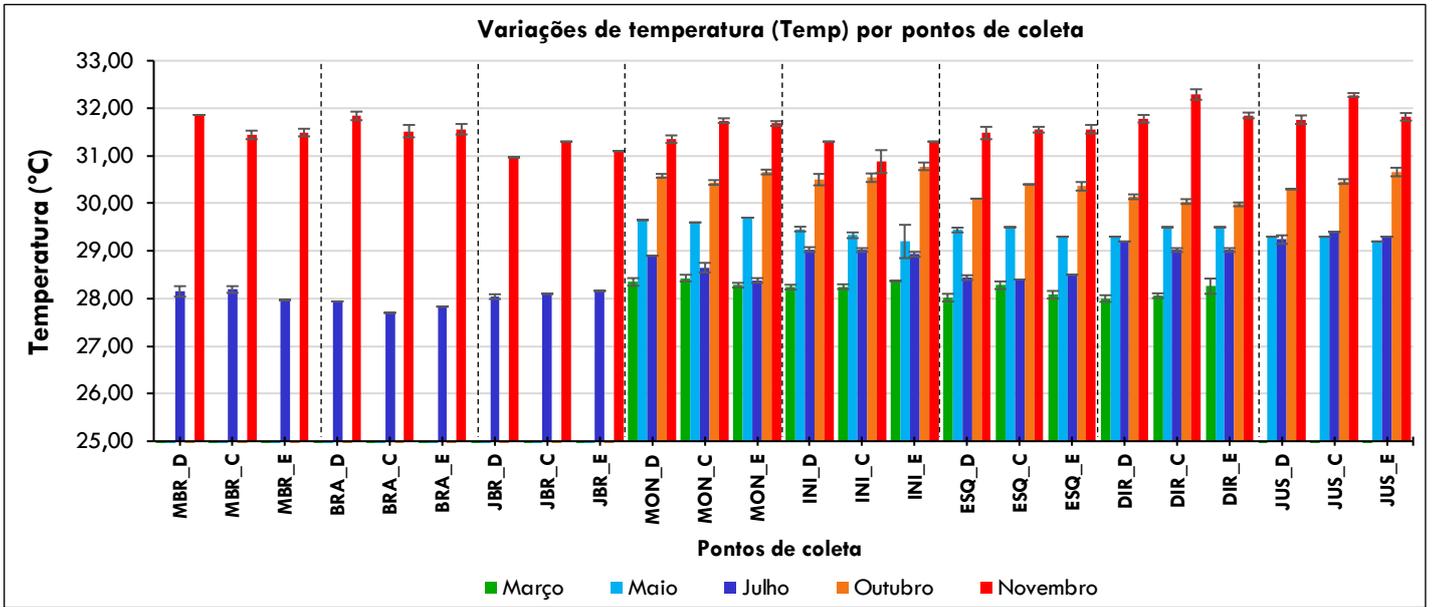


\* testes utilizados

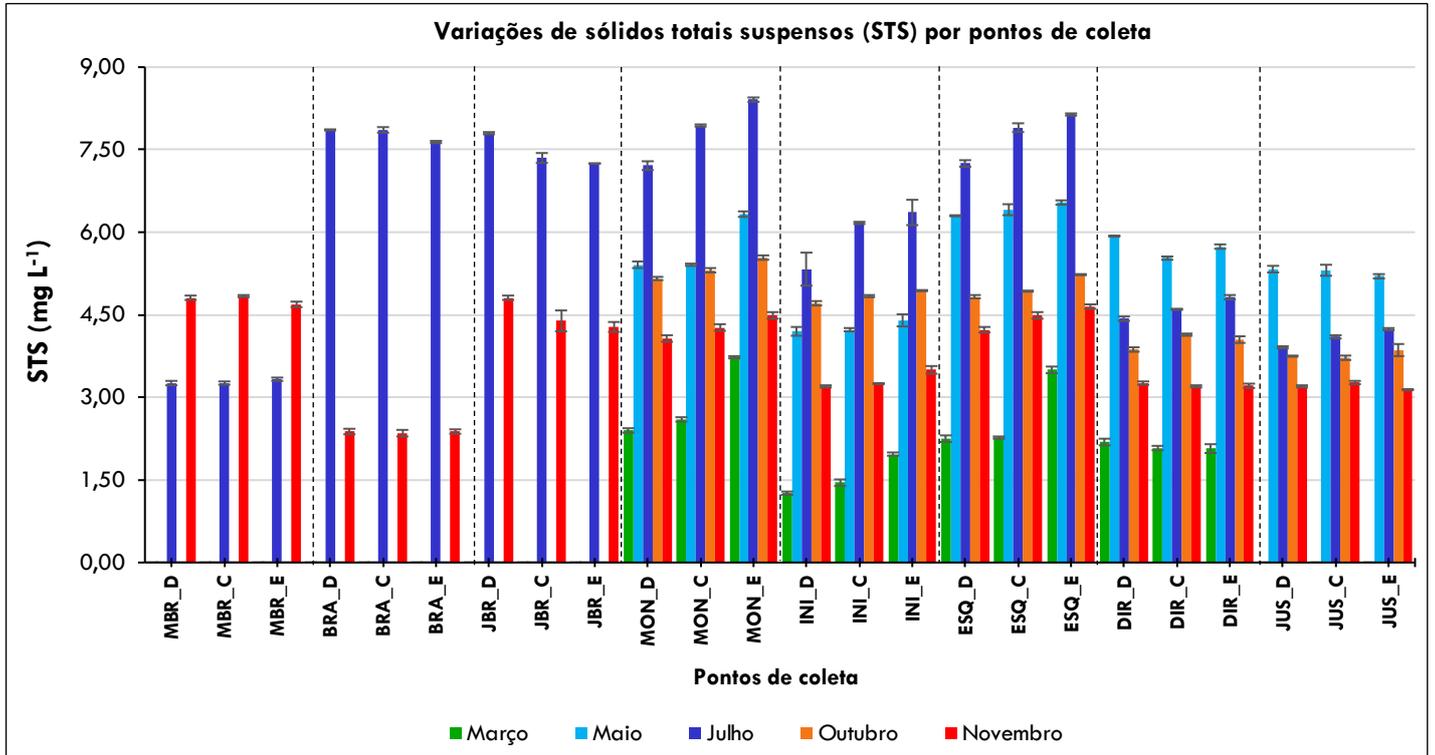
**ANEXO II-A – Variação dos parâmetros físico-químicos ao longo dos pontos de coleta**



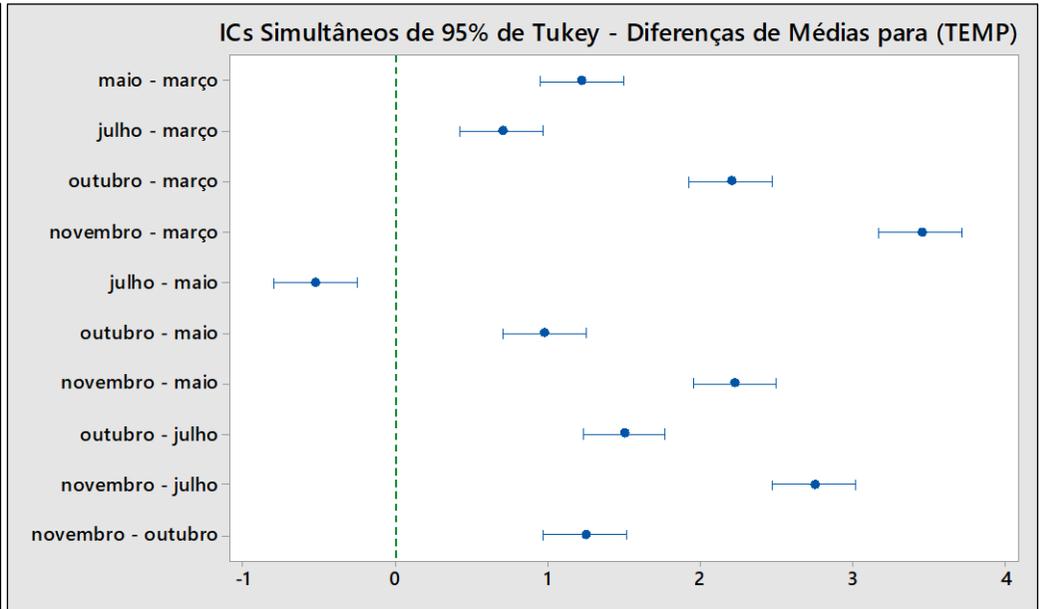
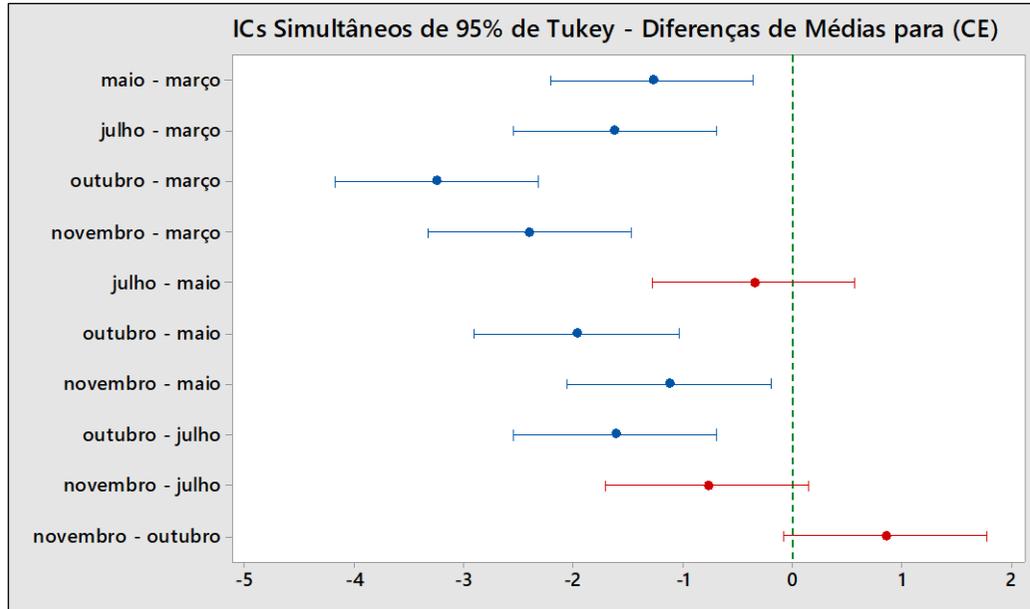
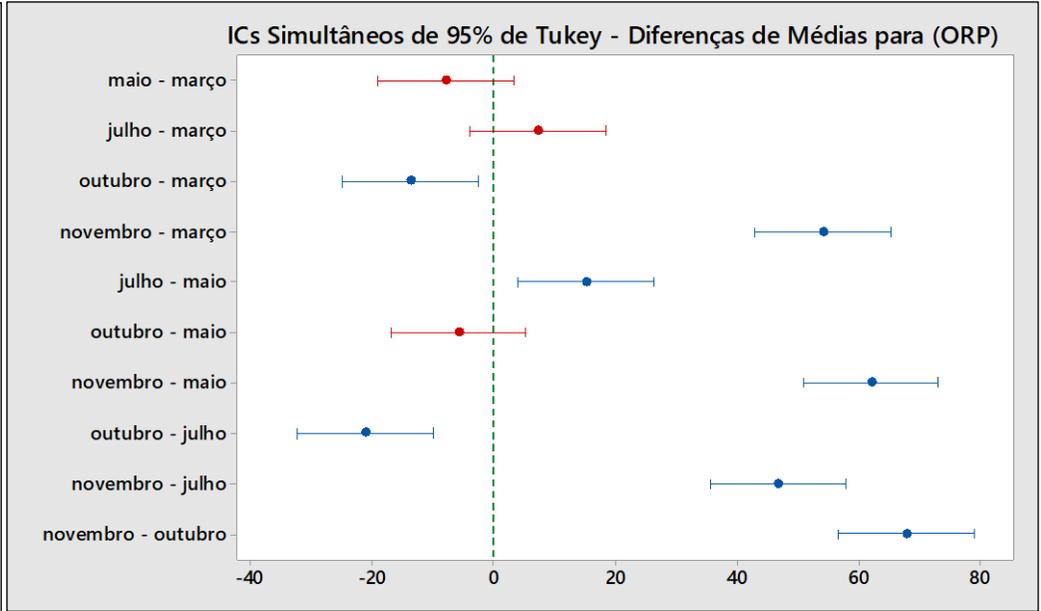
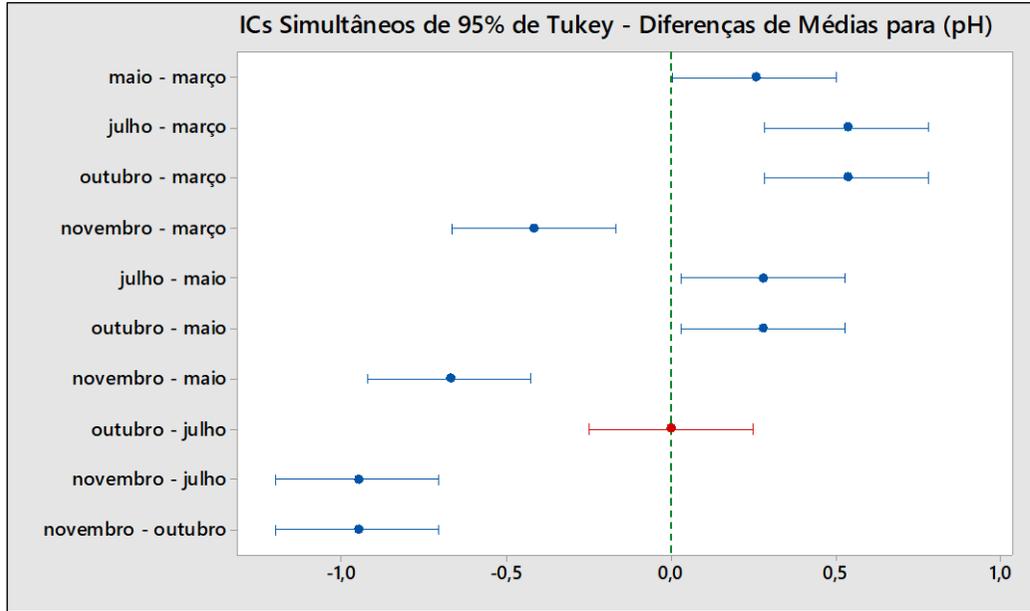
**ANEXO II-B – Variação dos parâmetros físico-químicos ao longo dos pontos de coleta**



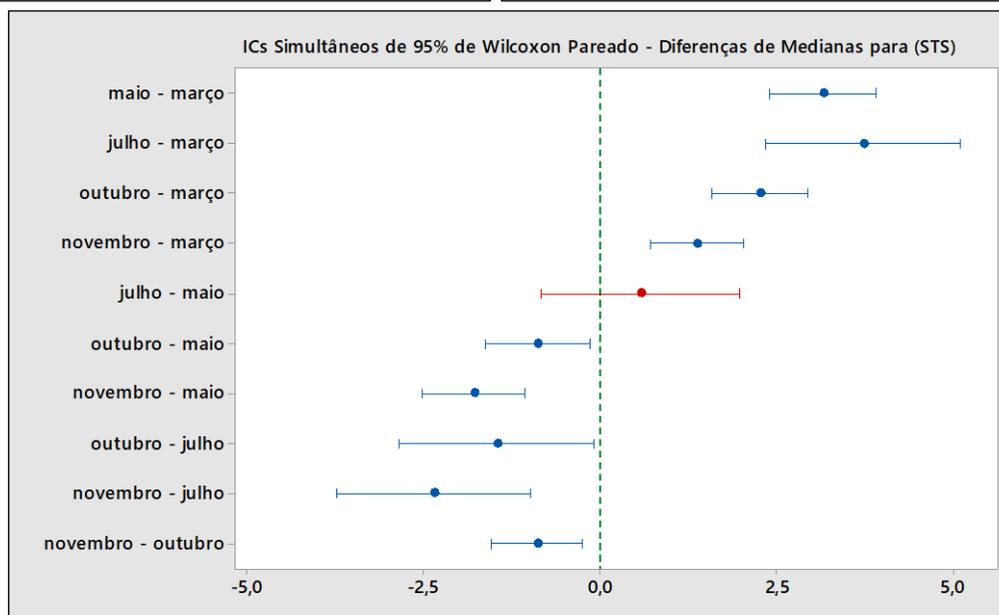
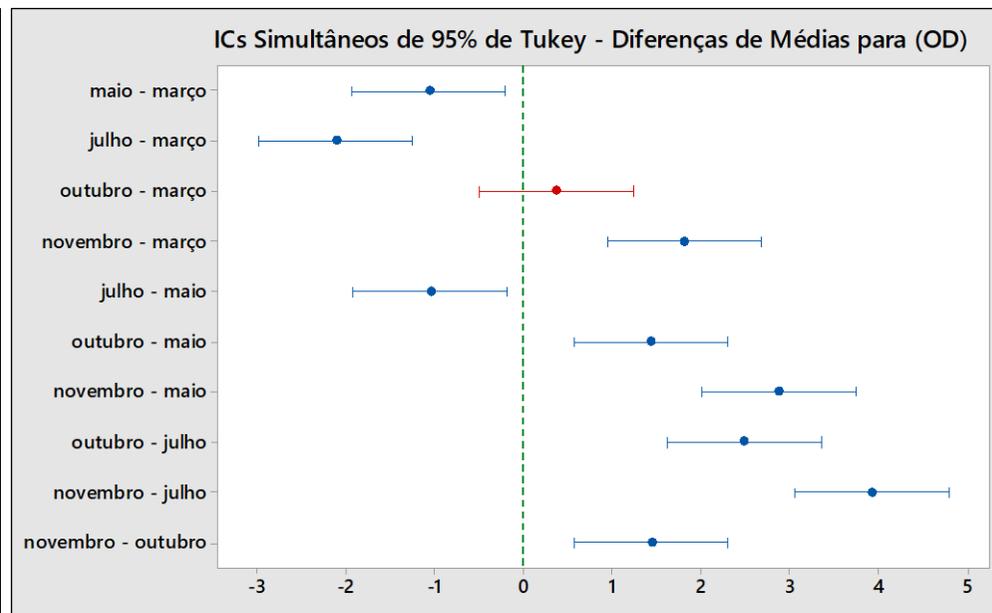
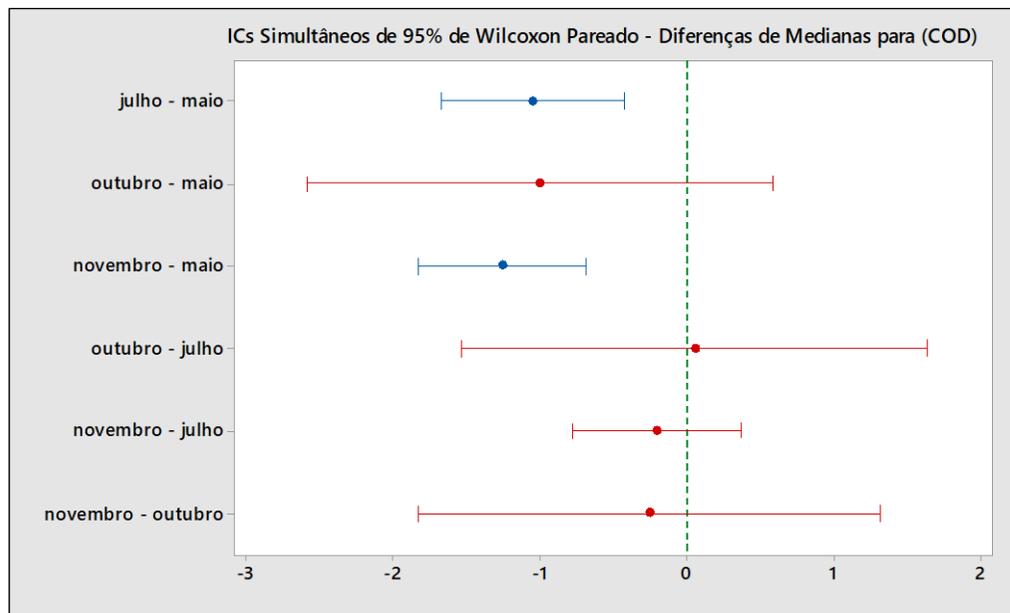
## ANEXO II-C – Variação dos parâmetros físico-químicos ao longo dos pontos de coleta



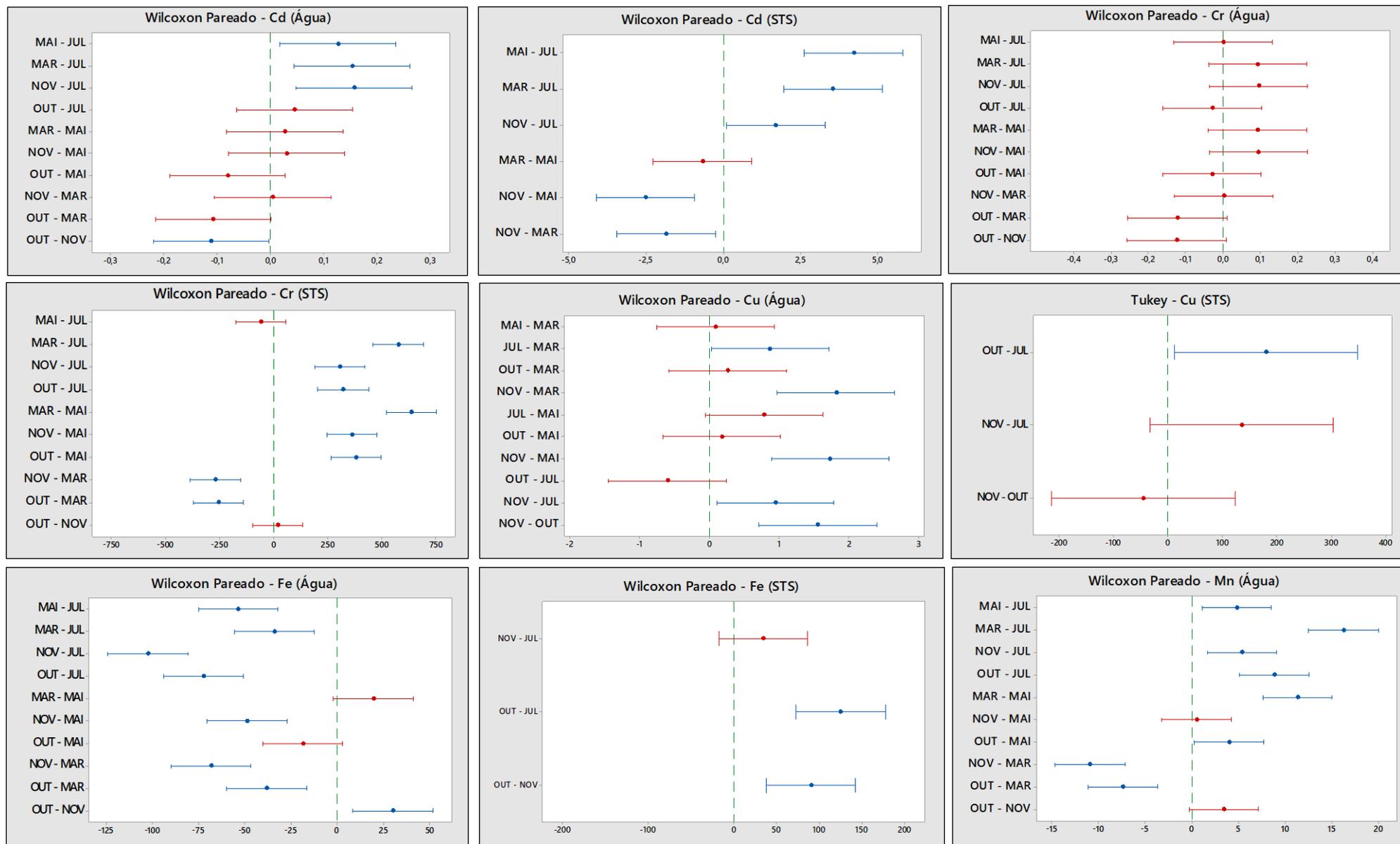
### ANEXO III-A – Testes estatísticos de múltiplas comparações (pH, EH/ORP, CE e TEMP)



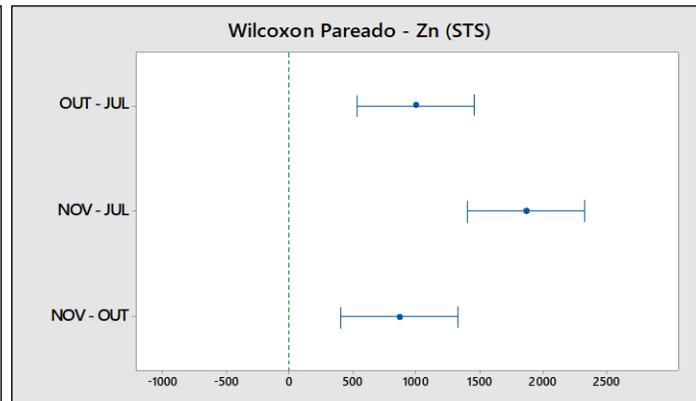
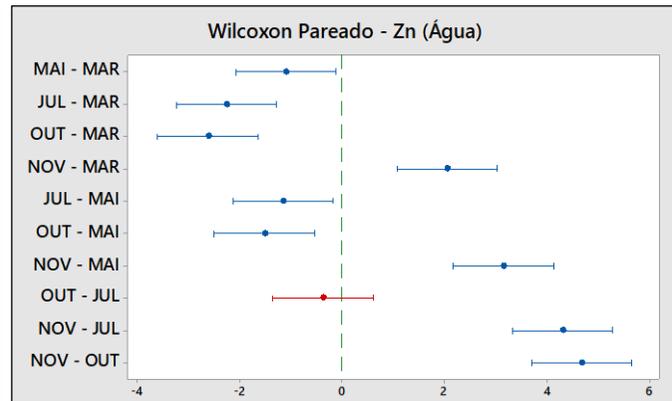
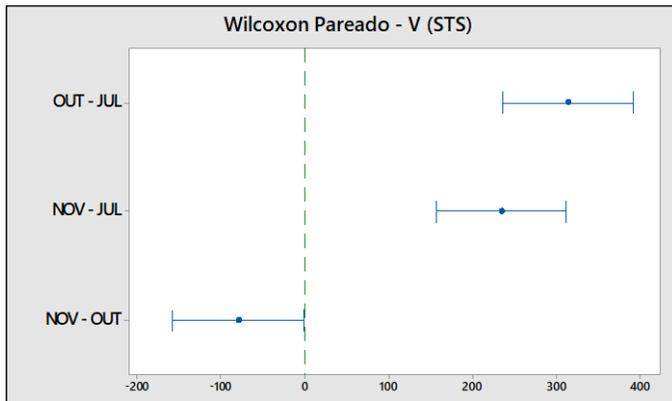
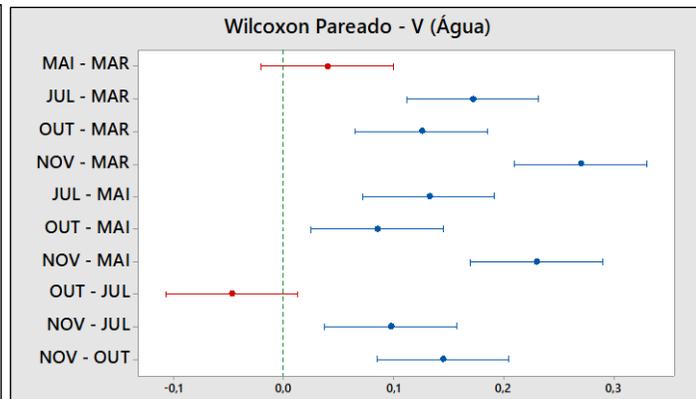
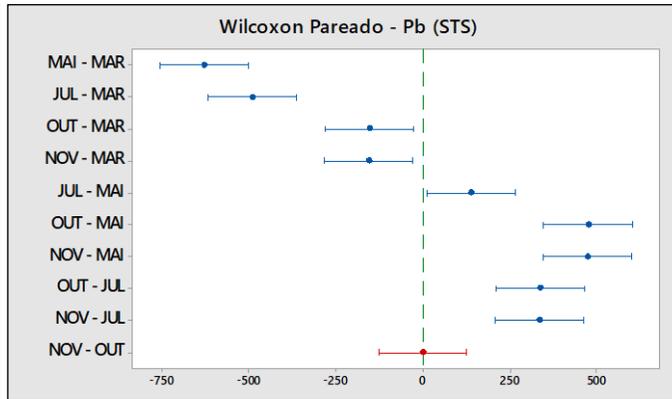
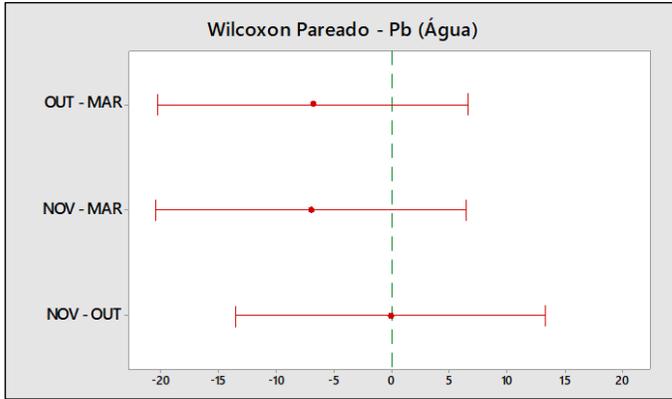
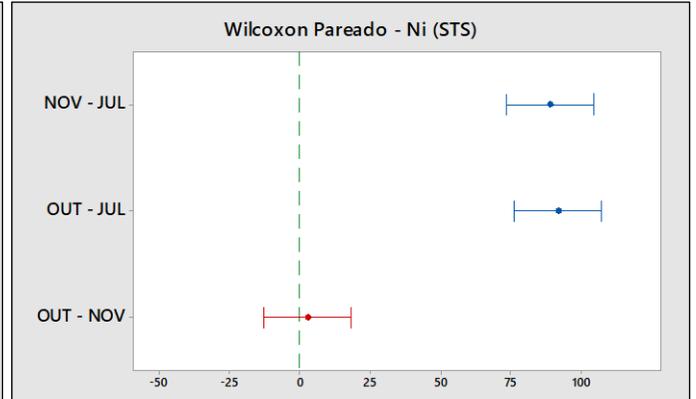
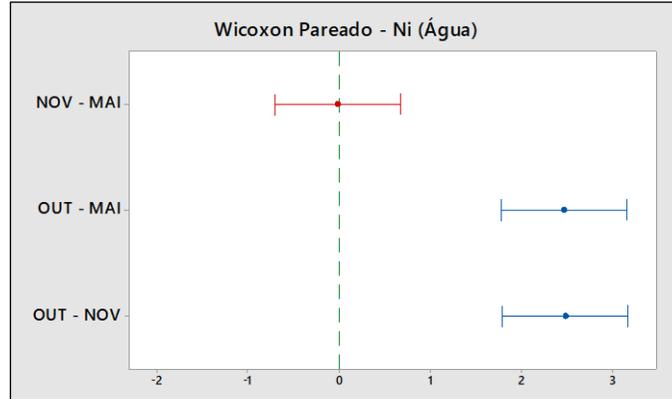
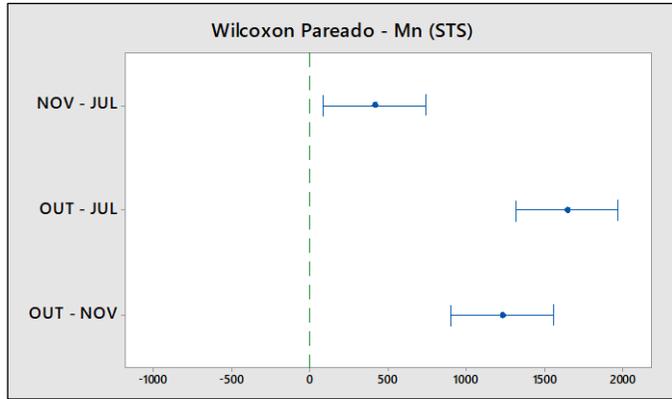
## ANEXO III-B – Testes estatísticos de múltiplas comparações (COD, OD e STS)



## ANEXO IV-A – Testes estatísticos de múltiplas comparações (Cd, Cr, Cu, Fe e Mn)



### ANEXO IV-B – Testes estatísticos de múltiplas comparações (Mn, Ni, Pb, V e Zn)



### ANEXO V-A – Correlação de Spearman para o período de enchente em Anavilhanas

	pH	ORP	CE	Temp	OD	STS	Zn_A	Fe_A	Pb_A	Pb_STS	Mn_A	Cd_A	Cd_STS	Cr_A	Cr_STS	V_A	Ni_A
ORP	-1,00																
CE	0,70	-0,70															
Temp	0,01	0,01	0,30														
OD	0,40	-0,40	0,90	0,60													
STS	0,60	-0,60	0,10	0,40	-0,50												
Zn_A	-0,20	0,20	-0,70	0,20	-0,60	0,60											
Fe_A	-1,00	1,00	-0,70	0,01	-0,40	-0,60	0,20										
Pb_A	0,10	-0,10	0,10	0,90	0,30	0,70	0,50	-0,10									
Pb_STS	-0,10	0,10	0,60	0,10	0,70	-0,70	-0,90	0,10	-0,30								
Mn_A	0,90	-0,90	0,90	0,10	0,70	0,30	-0,50	-0,90	0,01	0,30							
Cd_A	0,01	0,01	0,30	1,00	0,60	0,40	0,20	0,01	0,90	0,10	0,10						
Cd_STS	-0,40	0,40	0,10	0,90	0,50	0,01	0,10	0,40	0,70	0,30	-0,20	0,90					
Cr_A	0,40	-0,40	0,90	0,60	0,70	0,01	-0,60	-0,40	0,30	0,70	0,70	0,60	0,50				
Cr_STS	0,40	-0,40	-0,10	-0,90	-0,50	0,01	-0,10	-0,40	-0,70	-0,30	0,20	-0,90	0,50	-0,50			
V_A	0,30	-0,30	0,01	0,70	0,10	0,90	0,70	-0,30	0,90	-0,60	0,10	0,70	0,40	0,10	-0,40		
Ni_A	0,71	-0,71	0,71	0,71	0,71	0,71	0,01	-0,71	0,71	0,01	0,71	0,71	0,35	0,71	-0,35	0,71	
Cu_A	-0,60	0,60	-0,90	0,10	-0,70	0,20	0,90	0,60	0,30	-0,70	-0,80	0,10	0,20	-0,70	-0,20	0,40	-0,35

Perfeita

Forte

Moderada

Fraca

Nula

(A) água superficial; (STS) sólidos em suspensão

### ANEXO V-B – Correlação de Spearman para o período de cheia (maio) em Anavilhanas

	pH	ORP	CE	Temp	COD	OD	STS	Zn_A	Fe_A	Pb_A	Pb_STS	Mn_A	Cd_A	Cd_STS	Cr_A	Cr_STS	V_A	Ni_A
ORP	-0,40																	
CE	0,40	-0,20																
Temp	-0,90	0,30	-0,30															
COD	-0,60	0,30	-0,50	0,20														
OD	-0,60	0,30	-0,50	0,20	-0,90													
STS	-0,10	-0,30	0,30	0,50	0,70	-0,70												
Zn_A	-0,30	0,40	-0,60	-0,10	0,90	0,90	-0,90											
Fe_A	0,80	-0,50	-0,10	-0,60	-0,60	-0,60	0,10	-0,30										
Pb_A	-0,15	0,36	-0,56	0,41	-0,70	-0,31	0,36	-0,15	0,31									
Pb_STS	-0,40	0,20	-1,00	0,30	0,50	0,50	-0,30	0,60	0,10	0,56								
Mn_A	0,60	-0,70	-0,30	-0,50	-0,30	-0,30	0,03	-0,10	0,90	0,15	0,30							
Cd_A	-0,50	0,70	-0,70	0,20	-0,80	0,80	-0,70	0,90	-0,40	0,21	0,70	-0,30						
Cd_STS	0,05	0,60	-0,60	0,10	0,60	-0,10	-0,10	0,20	0,30	0,87	0,60	0,10	0,50					
Cr_A	-0,10	0,20	-0,80	-0,20	-0,70	0,70	-0,80	0,90	0,10	0,10	0,80	0,30	0,80	0,40				
Cr_STS	-0,30	-0,40	-0,60	0,60	0,60	-0,10	0,50	-0,20	0,30	0,56	0,60	0,50	-0,10	0,20	0,10			
V_A	0,20	-0,60	-0,60	-0,10	-0,80	-0,10	0,10	0,02	0,70	0,36	0,60	0,90	-0,10	0,20	0,40	0,80		
Ni_A	-0,41	0,62	-0,82	0,15	-0,72	0,75	-0,67	0,87	-0,21	0,34	0,82	-0,10	0,98	0,62	0,87	0,05	0,10	
Cu_A	-0,30	0,50	-0,90	0,10	-0,60	0,60	-0,60	0,80	0,07	0,46	0,90	0,10	0,90	0,70	0,90	0,20	0,30	0,98

Perfeita
Forte
Moderada
Fraca
Nula

(A) água superficial; (STS) sólidos em suspensão

### ANEXO V-C – Correlação de Spearman para o período de cheia (julho) em Anavilhanas

	PH	ORP	CE	Temp	COD	OD	STS	Zn_A	Zn_STS	Zn_SED	Fe_A	Fe_STS	Fe_SED	Pb_A	Pb_STS	Pb_SED	Mn_A	Mn_STS	Mn_SED	Cd_A	Cd_STS	Cd_SED	Cr_A	Cr_STS	Cr_SED	V_A	V_STS	V_SED	Ni_A	Ni_STS	Ni_SED	Cu_A	Cu_STS	Cu_SED							
ORP	-0,70																																								
CE	0,10	-0,40																																							
Temp	-0,40	0,10	0,60																																						
COD	-1,00	0,70	-0,10	0,40																																					
OD	-0,70	0,20	-0,40	0,90	-0,70																																				
STS	0,20	0,20	0,50	-0,90	0,75	-0,80																																			
Zn_A	0,70	-0,20	0,85	-0,90	-0,70	-1,00	-0,80																																		
Zn_STS	0,30	0,20	-0,60	0,10	0,55	-0,20	0,50	0,20																																	
Zn_SED	0,80	-0,80	-0,10	0,10	0,85	-0,20	-0,20	0,20	-0,55																																
Fe_A	0,70	-0,20	1,00	-0,90	-0,70	-1,00	0,75	0,90	0,20	-0,40																															
Fe_STS	0,90	-0,60	0,30	-0,30	0,75	-0,60	0,95	0,60	0,60	0,60	0,60																														
Fe_SED	0,70	-0,30	-0,50	0,10	-0,95	-0,30	0,01	0,30	0,30	0,80	0,30	0,50																													
Pb_A	0,71	-0,71	0,71	-0,71	-0,71	-0,71	0,35	0,71	0,06	0,35	0,71	0,71	0,01																												
Pb_STS	0,30	0,30	0,10	-0,60	0,64	-0,70	0,70	0,70	0,70	-0,75	0,70	0,50	0,03	0,35																											
Pb_SED	0,60	-0,60	-0,30	0,30	-0,90	0,20	-0,60	0,04	0,60	0,60	0,06	0,80	0,40	0,35	0,10																										
Mn_A	-0,10	-0,50	0,80	-0,20	0,40	0,02	0,10	-0,10	-0,90	0,10	-0,10	-0,30	-0,40	0,35	-0,60	-0,30																									
Mn_STS	0,80	-0,50	-0,40	0,10	0,80	-0,30	0,65	0,30	0,70	0,70	0,30	0,90	0,70	0,04	0,30	0,90	-0,50																								
Mn_SED	0,50	-0,80	-0,10	0,40	-0,55	0,01	-0,70	-0,20	0,20	0,70	-0,20	0,60	0,30	0,35	-0,30	0,90	0,10	0,70																							
Cd_A	0,41	0,05	0,67	0,21	-0,41	-0,15	-0,31	0,15	0,98	0,21	0,15	0,67	0,46	0,30	0,56	0,72	-0,87	0,82	0,36																						
Cd_STS	-0,20	0,70	0,10	-0,60	0,40	-0,50	0,70	0,50	0,30	-0,70	0,50	-0,10	-0,30	0,01	0,80	-0,50	-0,40	-0,30	-0,80	0,10																					
Cd_SED	0,30	0,20	-0,60	0,10	-0,85	-0,20	-0,20	0,20	0,85	0,00	0,20	0,60	0,30	0,04	0,70	0,60	-0,90	0,70	0,20	0,98	0,30																				
Cr_A	0,70	-0,20	0,70	-0,60	-0,70	-0,80	0,70	0,80	-0,65	0,50	0,80	0,40	0,70	0,35	0,30	-0,10	-0,10	0,30	-0,20	0,05	0,20	0,00																			
Cr_STS	0,70	-0,30	-0,50	0,10	0,70	-0,30	0,75	0,30	0,30	0,80	0,30	0,50	0,90	0,01	0,02	0,40	-0,40	0,70	0,30	0,46	-0,30	0,30	0,70																		
Cr_SED	0,80	-0,50	-0,40	0,10	-0,90	-0,30	-0,30	0,30	0,70	0,70	0,30	0,90	0,70	0,35	0,30	0,90	-0,50	0,90	0,70	0,82	-0,30	0,70	0,30	0,70																	
V_A	1,00	-0,70	0,40	-0,40	-1,00	-0,70	0,20	0,70	0,30	0,80	0,70	0,90	0,70	0,71	0,30	0,60	-0,10	0,80	0,50	0,41	-0,20	0,30	0,70	0,70	0,80																
V_STS	0,70	-0,30	0,10	-0,50	0,75	-0,70	0,80	0,70	0,70	0,20	0,70	0,90	0,20	0,71	0,80	0,60	-0,40	0,70	0,30	0,67	0,30	0,70	0,30	0,20	0,70	0,70															
V_SED	0,70	-0,30	-0,50	0,10	-0,60	-0,30	0,05	0,30	0,40	0,80	0,30	0,50	0,95	0,05	0,01	0,40	-0,40	0,70	0,02	0,46	-0,30	0,30	0,70	0,80	0,70	0,70	0,20														
Ni_A	-0,35	0,71	0,35	0,03	0,35	0,02	0,04	0,01	0,71	-0,71	0,04	0,02	-0,35	-0,25	0,71	0,04	-0,71	0,02	-0,35	0,54	0,71	0,71	-0,35	-0,35	0,10	-0,35	0,35	-0,35													
Ni_STS	0,10	0,10	-0,50	0,30	0,40	0,10	0,85	-0,10	0,90	-0,10	-0,10	0,50	0,01	0,02	0,50	0,70	-0,70	0,60	0,40	0,87	0,10	0,90	-0,40	0,20	0,60	0,10	0,60	0,02	0,71												
Ni_SED	0,60	-0,90	0,05	0,30	-0,75	0,10	-0,50	-0,10	-0,10	0,90	-0,10	0,50	0,50	0,35	-0,50	0,70	0,30	0,60	0,90	0,10	-0,90	-0,10	0,10	0,50	0,60	0,60	0,10	0,50	-0,71	0,04											
Cu_A	-0,20	0,70	0,75	-0,60	0,25	-0,50	-0,50	0,50	-0,55	-0,70	0,50	-0,10	-0,30	0,06	0,80	-0,50	-0,40	-0,30	-0,80	0,10	0,95	0,30	0,01	-0,30	-0,03	-0,20	0,01	-0,30	0,71	0,10	-0,90										
Cu_STS	0,50	-0,80	-0,10	0,40	0,45	0,20	0,70	-0,20	0,60	0,70	-0,20	0,60	0,30	0,35	-0,30	0,90	0,10	0,70	0,75	0,36	-0,80	0,20	-0,20	0,30	0,70	0,50	0,04	0,05	-0,35	0,40	0,90	-0,80									
Cu_SED	0,40	0,10	-0,80	0,30	-0,70	-0,10	-0,10	0,10	0,50	0,50	0,10	0,30	0,90	-0,35	0,10	0,30	-0,70	0,60	0,10	0,62	-0,10	0,50	0,50	0,90	0,60	0,40	0,10	0,90	0,01	0,20	0,05	-0,10	0,10								



(A) água superficial; (STS) sólidos em suspensão; (SED) sedimento de fundo

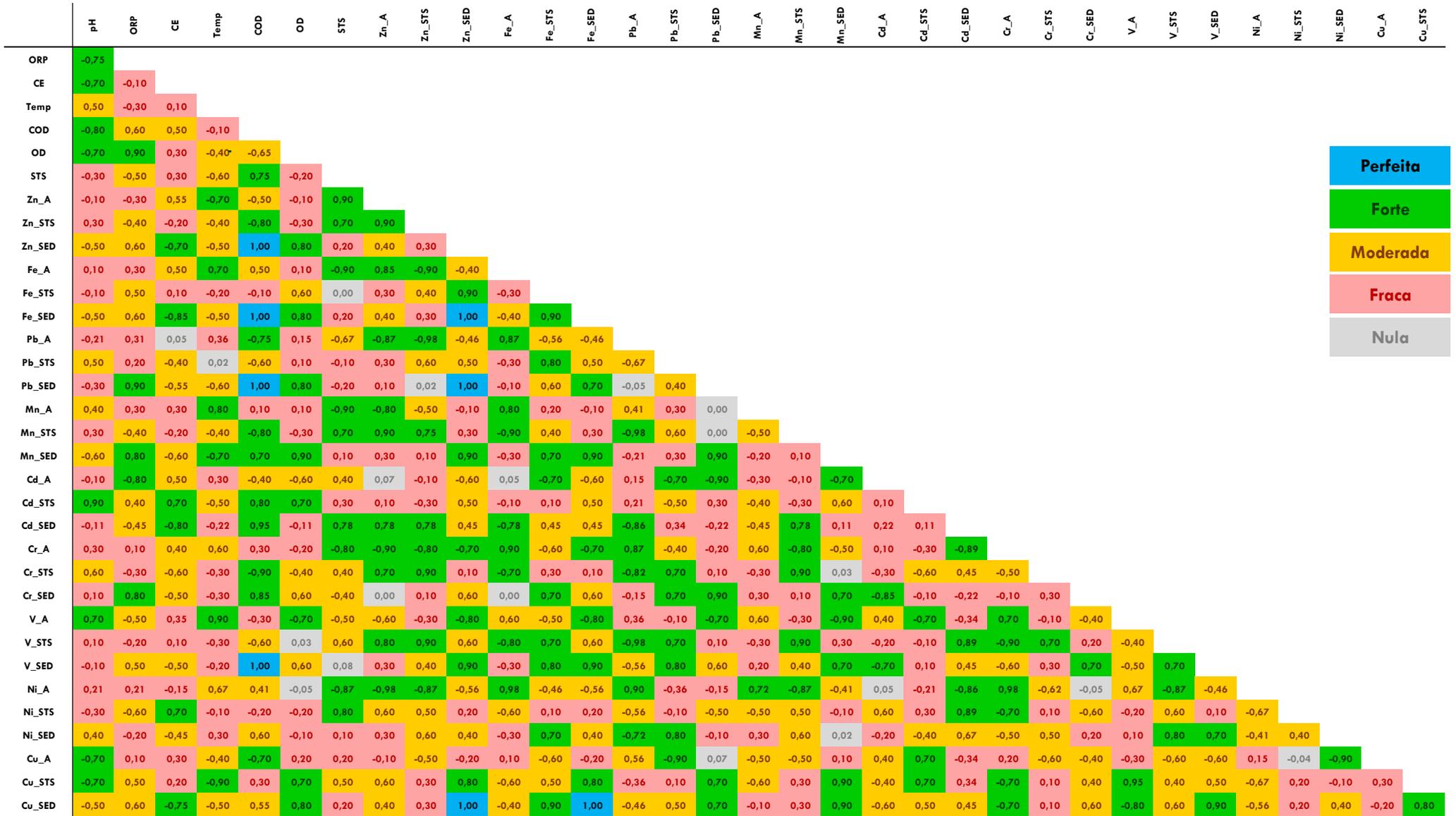
### ANEXO V-D – Correlação de Spearman para o período de seca (outubro) em Anavilhanas

	pH	ORP	CE	Temp	COD	OD	STS	Zn_A	Zn_STS	Fe_A	Fe_STS	Pb_A	Pb_STS	Mn_A	Mn_STS	Cd_A	Cd_STS	Cr_A	Cr_STS	V_A	V_STS	Ni_A	Ni_STS	Cu_A	
ORP	-0,90																								
CE	0,90	0,90																							
Temp	0,35	0,40	0,50																						
COD	-0,70	0,90	-0,90	0,70																					
OD	-0,10	0,30	-0,30	0,60	-0,65																				
STS	0,20	-0,10	0,10	0,30	0,80	-0,75																			
Zn_A	-0,60	0,70	-0,70	0,60	-0,90	0,30	0,40																		
Zn_STS	0,40	-0,20	0,20	0,60	0,75	0,80	-0,10	0,20																	
Fe_A	0,70	-0,60	0,80	0,30	-0,50	-0,55	0,70	0,10	0,50																
Fe_STS	0,90	-0,80	-0,65	0,10	0,60	0,30	-0,10	-0,50	0,70	-0,60															
Pb_A	-0,22	0,45	0,50	0,78	-0,80	0,22	0,67	0,89	0,34	0,45	-0,22														
Pb_STS	-0,30	0,60	-0,60	0,80	0,70	0,90	-0,30	0,50	0,60	-0,20	0,04	0,45													
Mn_A	-0,70	0,40	0,85	-0,30	-0,45	0,10	-0,20	0,50	-0,10	-0,30	-0,50	0,11	0,00												
Mn_STS	0,10	-0,30	0,30	-0,60	0,60	0,20	-0,90	-0,70	0,03	-0,50	0,30	-0,89	-0,10	0,10											
Cd_A	0,50	-0,20	0,70	0,50	-0,50	0,70	-0,40	-0,30	0,70	0,10	0,70	-0,11	0,60	-0,60	0,30										
Cd_STS	-0,22	0,45	-0,45	0,78	0,78	0,22	0,67	0,89	0,34	0,45	-0,22	0,95	0,45	0,11	-0,89	-0,11									
Cr_A	0,10	0,20	0,50	0,90	-0,60	0,50	0,50	0,70	0,70	0,60	0,20	0,89	0,60	-0,10	-0,70	0,30	0,89								
Cr_STS	-0,20	-0,10	-0,25	-0,80	0,35	-0,10	-0,80	-0,60	-0,40	-0,70	-0,10	-0,89	-0,30	0,30	0,90	-0,10	-0,89	-0,90							
V_A	0,90	-0,90	0,90	0,03	-0,70	-0,10	0,20	-0,60	0,40	0,70	0,90	-0,22	-0,30	-0,70	0,10	0,50	-0,22	0,10	-0,20						
V_STS	0,30	0,01	0,08	0,70	0,20	0,90	-0,30	0,10	0,90	0,20	0,60	0,22	0,80	-0,30	0,10	0,90	0,22	0,60	-0,30	0,30					
Ni_A	-0,90	0,85	0,80	0,40	-0,90	0,30	-0,10	0,70	-0,20	-0,60	-0,80	0,45	0,60	0,40	-0,30	-0,20	0,45	0,20	-0,10	-0,90	0,05				
Ni_STS	-0,30	0,40	-0,40	0,30	0,40	0,90	-0,80	0,10	0,50	-0,50	0,10	-0,11	0,80	0,20	0,50	0,60	-0,11	0,10	0,30	-0,30	0,70	0,40			
Cu_A	-0,34	0,67	-0,95	0,89	-0,75	0,34	0,45	0,78	0,22	0,11	-0,34	0,88	0,67	-0,11	-0,78	0,11	0,88	0,78	-0,78	-0,34	0,34	0,67	0,11		
Cu_STS	0,80	-0,60	0,60	0,20	-0,25	0,40	-0,30	-0,60	0,60	0,30	0,90	-0,34	0,20	-0,70	0,40	0,90	-0,34	0,10	0,08	0,80	0,70	-0,60	0,30	-0,22	

Perfeita
Forte
Moderada
Fraca
Nula

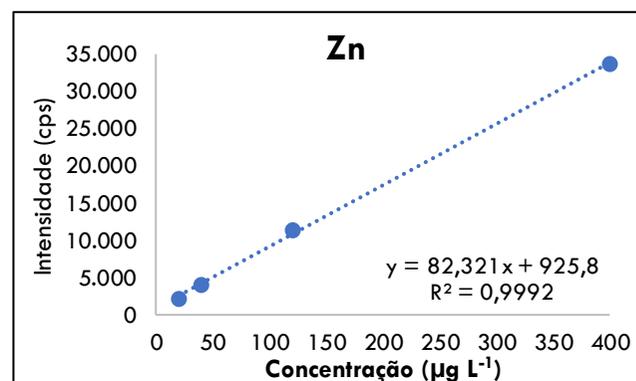
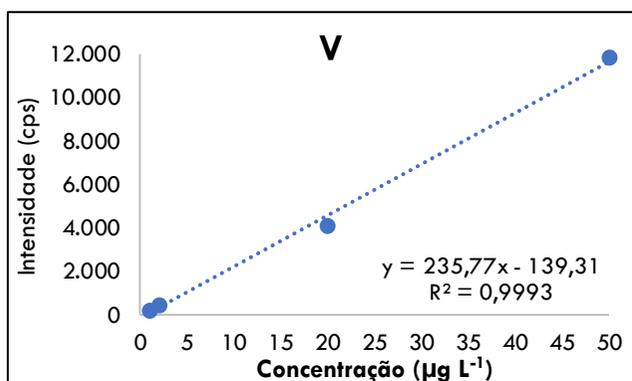
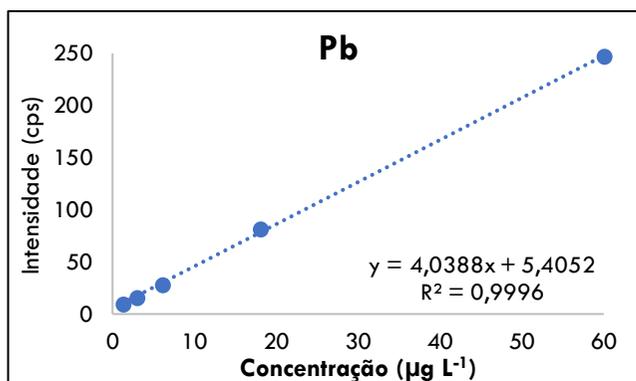
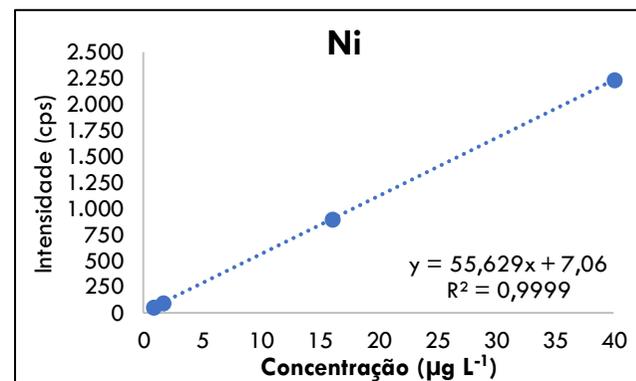
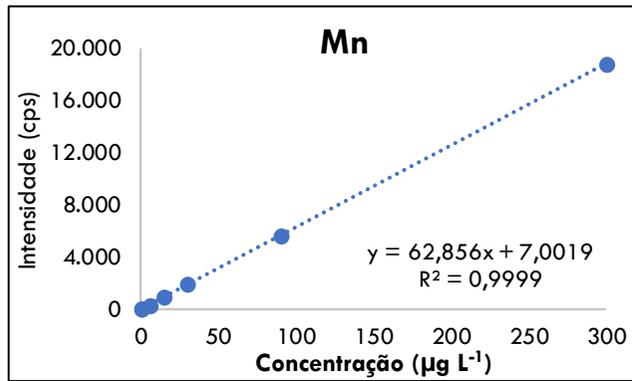
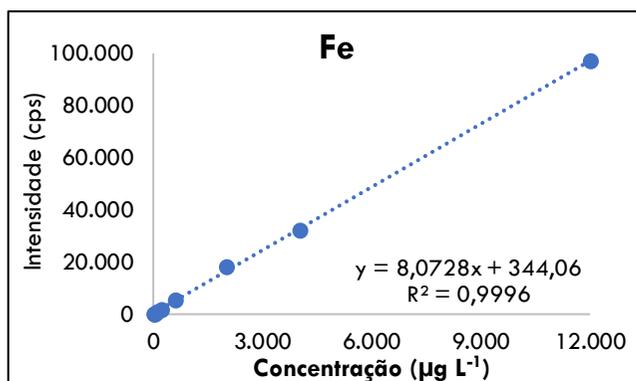
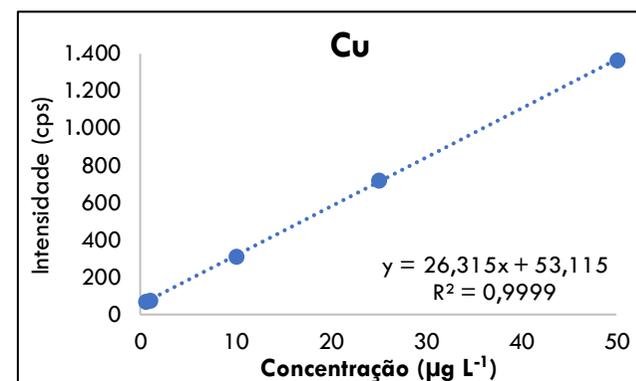
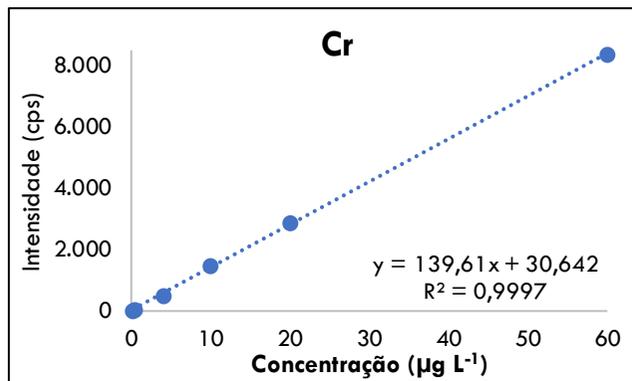
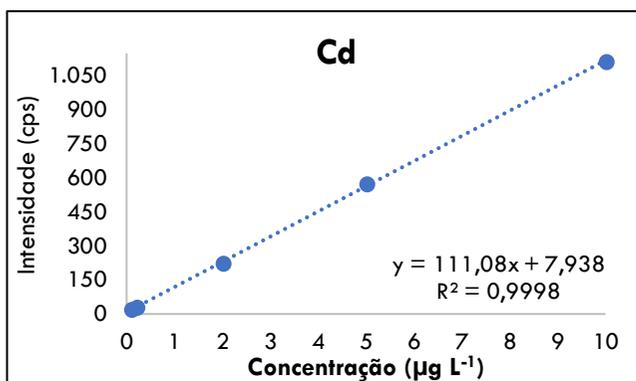
(A) água superficial; (STS) sólidos em suspensão

### ANEXO V-E – Correlação de Spearman para o período de seca (novembro) em Anavilhanas



(A) água superficial; (STS) sólidos em suspensão; (SED) sedimento de fundo

## APÊNDICE I – Curva analítica dos elementos-traço



## APÊNDICE II – Limite de Detecção (LD) e Quantificação (LQ)

Limite de Detecção (LD) (ppb)								
Fe 259,940 {130} (Radial)	Zn 206,200 {463} (Axial)	Pb 220,353 {453} (Axial)	Mn 257,610 {131} (Radial)	Cd 228,802 {447} (Axial)	Cr 267,716 {126} (Axial)	V 292,402 {115} (Axial)	Ni 231,604 {445} (Axial)	Cu 224,700 {450} (Axial)
0,90299	0,08081	1,43475	0,16290	0,02946	0,08350	0,08104	0,12467	0,16883
Limite de Quantificação (LQ) (ppb)								
3,00996	0,26938	4,78250	0,54299	0,09820	0,27833	0,27013	0,41556	0,56277

## APÊNDICE III-A – Concentração de Cd nas estações amostrais

CÁDMIO (Cd)										
ÁGUA SUPERFICIAL										
-	MARÇO		MAIO		JULHO		OUTUBRO		NOVEMBRO	
GRADES	Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP
	(ng mL <sup>-1</sup> )		(ng mL <sup>-1</sup> )		(ng mL <sup>-1</sup> )		(ng mL <sup>-1</sup> )		(ng mL <sup>-1</sup> )	
MBR	-	-	-	-	0,1	0,02	-	-	0,1	0,01
BRA	-	-	-	-	0,14	0,01	-	-	0,26	0,01
JBR	-	-	-	-	0,1	0,01	-	-	0,23	0,01
MON	0,59	0,02	0,41	0,04	0,1	0,02	0,13	0,03	0,2	0,01
INI	0,22	0,03	0,24	0,01	0,14	0,01	0,15	0,01	0,19	0,01
ESQ	0,15	0,01	0,12	0,01	0,11	0,01	0,14	0,01	0,24	0,02
DIR	0,15	0,03	0,14	0,02	<LQ	-	0,13	0,01	0,45	0,01
JUS	-	-	0,21	0,03	0,14	0,02	0,16	0,02	0,19	0,02
SÓLIDOS TOTAIS SUSPENSOS										
MBR	-	-	-	-	1,35	0,06	-	-	0,84	0,16
BRA	-	-	-	-	2,31	0,12	-	-	2,84	0,17
JBR	-	-	-	-	1,35	0,06	-	-	3,62	0,08
MON	5,54	22,82	10,36	0,45	0,85	0,06	<LQ	-	3,13	0,19
INI	5,84	11,92	3,35	0,41	1,21	0,06	<LQ	-	3,21	0,19
ESQ	3,62	51,66	3,49	1,09	0,82	0,12	<LQ	-	1,73	0,19
DIR	3,01	13,18	2,27	0,4	0,45	0,06	<LQ	-	2,49	0,19
JUS	-	-	5,2	0,59	0,32	0,06	<LQ	-	1,53	0,19
SEDIMENTO DE FUNDO										
MBR	-	-	-	-	0,1	0,02	-	-	0,1	0,01
BRA	-	-	-	-	0,14	0,01	-	-	0,26	0,01
JBR	-	-	-	-	0,1	0,01	-	-	0,23	0,01
MON	-	-	-	-	0,1	0,02	-	-	0,2	0,01
INI	-	-	-	-	0,14	0,01	-	-	0,19	0,01
ESQ	-	-	-	-	0,11	0,01	-	-	0,24	0,02
DIR	-	-	-	-	<LQ	-	-	-	0,45	0,01
JUS	-	-	-	-	0,14	0,02	-	-	0,19	0,02

(-) não coletado; (DP) desvio padrão; n = 3; LQ = 0,09820 ppb

### APÊNDICE III-B – Concentração de Cr e Cu nas estações amostrais

CROMO (Cr)											COBRE (Cu)										
ÁGUA SUPERFICIAL											ÁGUA SUPERFICIAL										
-	MARÇO		MAIO		JULHO		OUTUBRO		NOVEMBRO		-	MARÇO		MAIO		JULHO		OUTUBRO		NOVEMBRO	
	Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP		Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP
GRADES	(ng mL <sup>-1</sup> )		(ng mL <sup>-1</sup> )		(ng mL <sup>-1</sup> )		(ng mL <sup>-1</sup> )		(ng mL <sup>-1</sup> )		GRADES	(ng mL <sup>-1</sup> )		(ng mL <sup>-1</sup> )		(ng mL <sup>-1</sup> )		(ng mL <sup>-1</sup> )		(ng mL <sup>-1</sup> )	
MBR	-	-	-	-	0,29	0,01	-	-	0,34	0,01	MBR	-	-	-	-	0,65	0,02	-	-	0,95	0,06
BRA	-	-	-	-	0,54	0,02	-	-	0,92	0,01	BRA	-	-	-	-	3,82	0,16	-	-	5,32	0,05
JBR	-	-	-	-	0,39	0,01	-	-	0,34	0,01	JBR	-	-	-	-	2,88	0,02	-	-	2,56	0,1
MON	0,62	0,04	0,45	0,02	0,39	0,04	0,37	0,05	0,29	0,01	MON	0,58	0,07	1,66	0,02	2,4	0,08	1,74	0,05	2,28	0,1
INI	0,38	0,03	0,35	0,05	0,31	0,02	0,28	0,02	0,33	0,01	INI	0,97	0,07	1,3	0,12	3,04	0,13	3,83	0,09	4,38	0,08
ESQ	0,29	0,02	0,29	0,01	0,29	0,01	<LQ	-	0,31	0,01	ESQ	1,81	0,04	0,75	0,17	1,58	0,01	<LQ	-	2,57	0,05
DIR	0,31	0,03	<LQ	-	<LQ	-	0,34	0,01	0,63	0,01	DIR	<LQ	-	<LQ	-	0,95	0,03	<LQ	-	4,09	0,08
JUS	-	-	0,34	0,03	0,28	0,04	0,3	0,03	0,35	0,01	JUS	<LQ	-	0,99	0,03	0,62	0,04	<LQ	-	<LQ	-
SÓLIDOS TOTAIS SUSPENSOS											SÓLIDOS TOTAIS SUSPENSOS										
MBR	-	-	-	-	446,67	9,78	-	-	858,63	3,24	MBR	-	-	-	-	504,89	11,04	-	-	552,96	8,62
BRA	-	-	-	-	1003,05	7,08	-	-	1711,1	7,74	BRA	-	-	-	-	774,59	13,61	-	-	3125,98	9,02
JBR	-	-	-	-	452,46	6,57	-	-	654,76	1,76	JBR	-	-	-	-	613,23	7,26	-	-	724,42	8,57
MON	830,79	4,32	317,46	21,27	353,04	3,4	544,72	3,6	602,89	4,73	MON	-	-	-	-	334,57	10,95	596,53	4,53	820,45	12,03
INI	783,33	7	301,82	8,3	310,3	5,52	636,58	3,45	552,24	1,55	INI	-	-	-	-	425,13	1,53	651,77	4,86	954,99	10,36
ESQ	858,32	4,89	323,77	10,24	329,98	3,85	636,83	6,37	891,84	9,5	ESQ	-	-	-	-	540,32	5,82	712,61	5,79	692,31	12,52
DIR	1092,64	4,02	280,39	9	194,74	3,17	762,58	3,04	383,73	4,32	DIR	-	-	-	-	462,41	1,51	523,64	7,78	179,33	7,79
JUS	-	-	146,1	27,87	475,51	1,52	686,54	3,14	751,32	4,52	JUS	-	-	-	-	674,27	7,96	851,96	3,19	464,08	11,08
SEDIMENTO DE FUNDO											SEDIMENTO DE FUNDO										
MBR	-	-	-	-	44,97	0,37	-	-	91,42	0,55	MBR	-	-	-	-	4,96	0,43	-	-	8,96	0,96
BRA	-	-	-	-	156,53	0,44	-	-	153,81	0,59	BRA	-	-	-	-	38,96	0,43	-	-	2,5	0,2
JBR	-	-	-	-	61,17	0,07	-	-	1076,06	8,02	JBR	-	-	-	-	50,29	0,03	-	-	464,99	0,56
MON	-	-	-	-	42,07	0,21	-	-	300,98	0,43	MON	-	-	-	-	10,3	0,11	-	-	308,28	0,49
INI	-	-	-	-	43,74	0,4	-	-	572,01	2,38	INI	-	-	-	-	8,3	0,3	-	-	237,91	1,44
ESQ	-	-	-	-	76,75	0,27	-	-	157,18	0,37	ESQ	-	-	-	-	4,25	1,11	-	-	86,25	0,28
DIR	-	-	-	-	34,4	0,2	-	-	39,6	0,18	DIR	-	-	-	-	3,97	0,05	-	-	20,97	1,5
JUS	-	-	-	-	397,04	3,07	-	-	652,84	4,2	JUS	-	-	-	-	19,82	0,45	-	-	94,89	0,11

(-) não coletado; (DP) desvio padrão; n = 3; LQ = 0,27833 ppb

(-) não coletado; (DP) desvio padrão; n = 3; LQ = 0,56277 ppb

### APÊNDICE III-C – Concentração de Fe e Mn nas estações amostrais

FERRO (Fe)										
ÁGUA SUPERFICIAL										
-	MARÇO		MAIO		JULHO		OUTUBRO		NOVEMBRO	
	Média	DP								
GRADES	(ng mL <sup>-1</sup> )									
MBR	-	-	-	-	202,71	26,23	-	-	177,22	13,13
BRA	-	-	-	-	414,03	11,15	-	-	298,53	18,8
JBR	-	-	-	-	343,25	34,08	-	-	199,9	10,59
MON	221,22	32,25	262,17	23,05	357,1	27	259,08	28,11	199,27	15,76
INI	303,17	25,71	265,2	28,6	288,59	29,3	233,13	27,51	210,99	19,76
ESQ	299,15	37,54	288,53	29,47	382,17	31,31	256,21	26,37	185,85	19,83
DIR	291,21	33,27	222,7	26,56	265,26	31,48	225,38	25,76	247,59	17,87
JUS	-	-	273,24	29,72	286,19	30,44	244,95	28	225,07	12,55
SÓLIDOS TOTAIS SUSPENSOS										
MBR	-	-	-	-	85,56	10,12	-	-	226,17	25,57
BRA	-	-	-	-	440,58	3,19	-	-	1.117,96	31,8
JBR	-	-	-	-	271,13	3,61	-	-	417,2	12,16
MON	-	-	-	-	130,72	16,42	303,55	8,35	320,29	5,67
INI	-	-	-	-	224,64	3,04	294,03	2,18	236,19	29,42
ESQ	-	-	-	-	306,61	2,77	315,66	5,62	191,44	7,43
DIR	-	-	-	-	107,41	13,35	252,87	6,43	137,38	17,66
JUS	-	-	-	-	224,71	4,23	452,81	7,96	282,21	4,36
SEDIMENTO DE FUNDO										
MBR	-	-	-	-	42,97	6,97	-	-	56,56	0,45
BRA	-	-	-	-	190,26	11,03	-	-	103,46	1,07
JBR	-	-	-	-	57,67	2,44	-	-	705,22	40,32
MON	-	-	-	-	73,22	2,69	-	-	454,88	1,89
INI	-	-	-	-	52,52	1,61	-	-	297,66	20,47
ESQ	-	-	-	-	56,52	0,74	-	-	139,29	0,7
DIR	-	-	-	-	45,64	1,15	-	-	21,04	0,03
JUS	-	-	-	-	174,12	13,13	-	-	232,81	18,82

MANGANÊS (Mn)										
ÁGUA SUPERFICIAL										
-	MARÇO		MAIO		JULHO		OUTUBRO		NOVEMBRO	
	Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP
GRADES	(ng mL <sup>-1</sup> )		(ng mL <sup>-1</sup> )		(ng mL <sup>-1</sup> )		(ng mL <sup>-1</sup> )		(ng mL <sup>-1</sup> )	
MBR	-	-	-	-	1,04	0,24	-	-	7,33	0,97
BRA	-	-	-	-	16,12	1,92	-	-	1,94	0,27
JBR	-	-	-	-	8,46	2,22	-	-	6,97	0,68
MON	33,7	1,01	9,94	1,35	4,48	1,08	16,5	1,87	10,65	1,2
INI	18,12	2,86	10,57	1,21	2,44	1,03	8,17	1,29	10,56	1,15
ESQ	12,24	2,35	11,67	1,22	6,89	1,84	7,79	1,11	8,91	0,94
DIR	24,39	1,71	7,52	0,9	7,77	1,49	28,38	2,01	10,91	1,24
JUS	-	-	10,17	1,07	3,97	1,92	9,12	1,28	11,5	1,27
SÓLIDOS TOTAIS SUSPENSOS										
MBR	-	-	-	-	208,51	36,63	-	-	834,27	49,08
BRA	-	-	-	-	2.117,53	289,82	-	-	#####	1.177,70
JBR	-	-	-	-	760,52	95,58	-	-	7.773,02	1.089,40
MON	-	-	-	-	599,63	82,7	2.375,04	287,8	1.919,63	261,95
INI	-	-	-	-	1.026,94	111,26	2.380,49	317,25	1.086,78	146,78
ESQ	-	-	-	-	1.179,29	163,44	2.437,04	333,54	2.179,72	302,4
DIR	-	-	-	-	558,02	69,83	2.806,40	360,92	503,74	83,92
JUS	-	-	-	-	1.450,09	132,53	3.027,23	372,89	1.201,97	158,21
SEDIMENTO DE FUNDO										
MBR	-	-	-	-	110,56	14,86	-	-	384,74	23,93
BRA	-	-	-	-	1319,03	18,72	-	-	864,19	48,46
JBR	-	-	-	-	260,92	11,01	-	-	19517,9	269,37
MON	-	-	-	-	125,62	5,4	-	-	4323,16	17,48
INI	-	-	-	-	158,55	5,05	-	-	4940,31	27,82
ESQ	-	-	-	-	600,49	6,22	-	-	976,47	34,59
DIR	-	-	-	-	288,56	2,42	-	-	760,94	9,84
JUS	-	-	-	-	1309,84	26,37	-	-	2084,04	31,67

( - ) não coletado; (DP) desvio padrão; n = 3; LQ = 3,0099 ppb

( - ) não coletado; (DP) desvio padrão; n = 3; LQ = 0,54299 ppb

### APÊNDICE III-D – Concentração de Ni e Pb nas estações amostrais

NÍQUEL (Ni)											CHUMBO (Pb)										
ÁGUA SUPERFICIAL											ÁGUA SUPERFICIAL										
-	MARÇO		MAIO		JULHO		OUTUBRO		NOVEMBRO		-	MARÇO		MAIO		JULHO		OUTUBRO		NOVEMBRO	
GRADES	Média	DP	GRADES	Média	DP																
	(ng mL <sup>-1</sup> )		(ng mL <sup>-1</sup> )		(ng mL <sup>-1</sup> )		(ng mL <sup>-1</sup> )		(ng mL <sup>-1</sup> )			(ng mL <sup>-1</sup> )		(ng mL <sup>-1</sup> )		(ng mL <sup>-1</sup> )		(ng mL <sup>-1</sup> )		(ng mL <sup>-1</sup> )	
MBR	-	-	-	-	< LQ	-	-	-	< LQ	-	MBR	-	-	-	-	< LQ	-	-	-	< LQ	-
BRA	-	-	-	-	1,1	0,15	-	-	0,45	0,02	BRA	-	-	-	-	6,28	0,1	-	-	6,82	0,17
JBR	-	-	-	-	0,62	0,06	-	-	< LQ	-	JBR	-	-	-	-	4,83	0,01	-	-	< LQ	-
MON	0,53	0,06	1,17	0,08	< LQ	-	3,15	0,07	< LQ	-	MON	37,33	1,18	< LQ	-	< LQ	-	15,09	0,12	< LQ	-
INI	< LQ	-	0,77	0,05	1,4	0,04	4,65	0,02	0,44	0,09	INI	5,19	0	< LQ	-	< LQ	-	4,93	0,01	7,21	0,27
ESQ	< LQ	-	< LQ	-	< LQ	-	0,58	0,06	< LQ	-	ESQ	7,87	0,51	< LQ	-						
DIR	< LQ	-	< LQ	-	< LQ	-	3,99	0,05	1,49	0,02	DIR	< LQ	-	7,41	0,09						
JUS	-	-	0,57	0,01	< LQ	-	2,44	0,01	0,51	0,00	JUS	-	-	< LQ	-	< LQ	-	< LQ	-	4,83	0
SÓLIDOS TOTAIS SUSPENSOS											SÓLIDOS TOTAIS SUSPENSOS										
MBR	-	-	-	-	235,85	0,53	-	-	187,7	2,79	MBR	-	-	-	-	219,39	13,63	-	-	593,03	9,29
BRA	-	-	-	-	233,44	4,6	-	-	653,51	7,89	BRA	-	-	-	-	1.072,19	34,6	-	-	2.835,93	90,29
JBR	-	-	-	-	146,64	9,22	-	-	312,27	7,61	JBR	-	-	-	-	525,28	45,77	-	-	788,3	32,2
MON	-	-	-	-	92,43	3,91	192,77	4,18	216,52	9,93	MON	991,58	35,92	329,93	19,03	411,24	58,67	707,48	11	775,04	61,04
INI	-	-	-	-	142,04	2,39	207,8	6,14	201,45	6,91	INI	1075,89	18,77	241,5	12,33	501,74	28,32	857,09	32,16	565,51	35,5
ESQ	-	-	-	-	128,65	1,76	188,02	6,45	215,16	3,3	ESQ	438,35	17,28	228,65	32,82	464,44	11,12	490,35	62,89	718,68	9,05
DIR	-	-	-	-	92,76	9,1	194,24	5,02	204,94	3,84	DIR	1035,29	43,89	0	0	139,76	22,41	622,21	12,28	410,01	20,83
JUS	-	-	-	-	130	2,56	261,05	2,21	191,73	1,37	JUS	0	0	228,04	12,32	309,6	19,06	831,47	63,16	1032,19	23,18
SEDIMENTO DE FUNDO											SEDIMENTO DE FUNDO										
MBR	-	-	-	-	6,96	0,96	-	-	25,15	0,2	MBR	-	-	-	-	150,58	3,84	-	-	584,73	2,39
BRA	-	-	-	-	46,98	0,24	-	-	44,91	0,31	BRA	-	-	-	-	250,18	0,77	-	-	253,86	0,23
JBR	-	-	-	-	22,47	0,36	-	-	373,2	0,21	JBR	-	-	-	-	226,34	0,57	-	-	1.768,82	3,28
MON	-	-	-	-	14,67	0,22	-	-	279,42	0,3	MON	-	-	-	-	195,05	2,19	-	-	984,06	2,92
INI	-	-	-	-	13,98	0,19	-	-	16,37	1,15	INI	-	-	-	-	241,62	0,06	-	-	1263,14	1,58
ESQ	-	-	-	-	24,8	0,3	-	-	80,4	0,29	ESQ	-	-	-	-	295	5,35	-	-	829,05	3,71
DIR	-	-	-	-	16,38	0,19	-	-	29,01	0,18	DIR	-	-	-	-	223,28	6,52	-	-	507,23	0,67
JUS	-	-	-	-	98,15	0,19	-	-	192,25	0,26	JUS	-	-	-	-	341,31	6,11	-	-	1193,46	5,4

(-) não coletado; (DP) desvio padrão; n = 3; LQ = 0,41556 ppb

(-) não coletado; (DP) desvio padrão; n = 3; LQ = 4,7825 ppb

### APÊNDICE III-E – Concentração de V e Zn nas estações amostrais

VANÁDIO (V)										
ÁGUA SUPERFICIAL										
-	MARÇO		MAIO		JULHO		OUTUBRO		NOVEMBRO	
	Média	DP								
GRADES	(ng mL <sup>-1</sup> )									
MBR	-	-	-	-	0,3	0,01	-	-	0,46	0
BRA	-	-	-	-	0,82	0,03	-	-	1,24	0,02
JBR	-	-	-	-	0,5	0,01	-	-	0,73	0
MON	0,38	0,02	0,36	0,01	0,51	0,02	0,4	0,02	0,49	0,03
INI	0,27	0,02	0,38	0,03	0,4	0,05	0,37	0,05	0,47	0,05
ESQ	0,28	0,03	0,39	0,04	0,62	0,05	0,53	0,03	0,58	0,02
DIR	0,28	0,04	0,29	0,02	0,29	0,02	0,32	0,04	0,71	0,03
JUS	-	-	0,29	0,01	0,53	0,04	0,5	0,02	0,59	0,06
SÓLIDOS TOTAIS SUSPENSOS										
MBR	-	-	-	-	135,98	0,94	-	-	470,92	2,97
BRA	-	-	-	-	525,38	3,51	-	-	1.769,31	5,39
JBR	-	-	-	-	219,31	3,34	-	-	710,24	5,98
MON	-	-	-	-	168,3	2,52	512,86	1,75	559,97	4,2
INI	-	-	-	-	279,82	3,15	540,12	4,03	479,68	3,01
ESQ	-	-	-	-	343,77	3,43	493,44	2,06	559,71	2,85
DIR	-	-	-	-	130,44	8,21	457,14	1,78	236,98	0,62
JUS	-	-	-	-	259,86	2,12	750,18	7,38	517,39	4,7
SEDIMENTO DE FUNDO										
MBR	-	-	-	-	44,3	0,92	-	-	104,78	0,61
BRA	-	-	-	-	235,25	0,78	-	-	188,92	0,6
JBR	-	-	-	-	102,59	0,28	-	-	1056,01	9,08
MON	-	-	-	-	112,32	0,8	-	-	962	0,55
INI	-	-	-	-	88,27	0,31	-	-	437,76	2,81
ESQ	-	-	-	-	104,72	0,47	-	-	243,96	0,45
DIR	-	-	-	-	80,18	0,27	-	-	171,14	0,37
JUS	-	-	-	-	360,74	2,78	-	-	495,91	5,15

(-) não coletado; (DP) desvio padrão; n = 3; LQ = 0,27012 ppb

ZINCO (Zn)										
ÁGUA SUPERFICIAL										
-	MARÇO		MAIO		JULHO		OUTUBRO		NOVEMBRO	
	Média	DP								
GRADES	(ng mL <sup>-1</sup> )									
MBR	-	-	-	-	1,26	0,02	-	-	0,94	0,08
BRA	-	-	-	-	6,69	0,11	-	-	8,3	0,05
JBR	-	-	-	-	5,25	0,01	-	-	4,48	0,04
MON	4,05	0,35	4,24	0,01	2,55	0,06	3,49	0,01	6,02	0,08
INI	3,64	0,08	5,67	0,07	1,86	0,08	1,79	0,03	5,62	0,03
ESQ	5,92	0,14	1,22	0,29	2,82	0,06	0,33	0,03	8,42	0,42
DIR	2,21	0,16	1,38	0,05	0,48	0,04	0,75	0,02	4,48	0,04
JUS	-	-	1,89	0,02	0,96	0,05	0,47	0,05	5,61	0,39
SÓLIDOS TOTAIS SUSPENSOS										
MBR	112,8	3,01	-	-	572,53	18,25	112,8	3,01	-	-
BRA	921,44	11,61	-	-	6.535,10	31,05	921,44	11,61	-	-
JBR	456,13	5,93	-	-	2.102,88	16,62	456,13	5,93	-	-
MON	186,06	2,45	1.822,20	10,03	2.101,07	9,75	186,06	2,45	1.822,20	10,03
INI	800,12	5,24	1.371,64	6,41	1.761,57	15,12	800,12	5,24	1.371,64	6,41
ESQ	480,8	6,74	1.276,77	12,66	4.128,28	73,56	480,8	6,74	1.276,77	12,66
DIR	129,22	4,19	853,64	9,57	1.419,45	8,87	129,22	4,19	853,64	9,57
JUS	588,58	2,28	1.836,18	4,42	2.080,74	2,22	588,58	2,28	1.836,18	4,42
SEDIMENTO DE FUNDO										
MBR	-	-	-	-	116	0,98	-	-	189,32	0,41
BRA	-	-	-	-	467,89	0,74	-	-	345,7	2,58
JBR	-	-	-	-	515,88	0,68	-	-	2451,97	2,28
MON	-	-	-	-	133,72	0,24	-	-	1648	0,84
INI	-	-	-	-	106,49	0,96	-	-	1559,92	8,54
ESQ	-	-	-	-	177,1	1,28	-	-	608,6	1,98
DIR	-	-	-	-	126,55	1,57	-	-	257,38	0,37
JUS	-	-	-	-	598	1,14	-	-	901,73	2,94

(-) não coletado; (DP) desvio padrão; n = 3; LQ = 0,26938 ppb

