

Variação espacial de cátions, ânions e variáveis físico-químicas no rio Solimões-Amazonas entre Manaus e Jutaí, bacia amazônica

Luís Fernando Lira SOUTO^{1*}, Tereza Cristina de Souza OLIVEIRA², Maria do Socorro Rocha da SILVA³

¹ Instituto Federal de Rondônia Câmpus Ji-Paraná, Departamento de Ensino, Rua Rio Amazonas, 151-Jardim dos Migrantes. CEP: 76900-730, Ji-Paraná, RO, Brasil.

² Universidade Federal do Amazonas, Departamento de Química, Programa de Pós Graduação em Química, Av. General Rodrigo Otávio Jordão Ramos, 3000 - Japiim. CEP: 69077-000, Manaus, AM, Brasil.

³ Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia. Coordenação de Dinâmica Ambiental, Av. André Araújo, 2.936 - Petrópolis . CEP: 69080-971, Manaus, AM, Brasil.

* Autor correspondente: lf100quimica@yahoo.com.br

RESUMO

Cátions e ânions majoritários são espécies químicas de grande importância nos diversos compartimentos aquáticos, porém, pouco abordados de forma exclusiva na bacia amazônica. Neste sentido, o objetivo deste estudo foi avaliar a dinâmica espacial de Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , Cl^- e SO_4^{2-} em um trecho do rio Solimões-Amazonas, levando-se em consideração a alcalinidade, potencial hidrogeniônico (pH), condutividade elétrica (CE), sólidos totais em suspensão (STS) e carbono orgânico total (COT). As coletas foram realizadas em maio, julho e setembro de 2012 em sete pontos na calha principal do rio Solimões-Amazonas e na foz de alguns dos principais tributários: rios Jutaí, Juruá, Japurá e Purus. Os cátions e ânions foram analisados por cromatografia de íons, STS por gravimetria, pH por potenciometria, alcalinidade por titulação potenciométrica, CE por condutimetria e o COT por oxidação catalítica por combustão. As concentrações médias dos cátions seguiram esta ordem $\text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$ e dos ânions $\text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$. De montante à jusante a tendência foi diminuição nas concentrações de cátions e ânions, das variáveis pH, CE, STS e alcalinidade, além do aumento das concentrações de COT. O presente estudo evidenciou mudanças nas características químicas sofridas pelo rio Solimões em seu curso. O aporte dos tributários pode ser apontado como um dos fatores responsáveis por essas modificações.

PALAVRAS CHAVE: hidroquímica, íons, rio Amazonas.

Spatial variation of cations, anions and physicochemical variables in the Solimões-Amazonas River, between Manaus and Jutaí, Amazon Basin

ABSTRACT

Major cations and anions are chemical species with great importance in different water compartments. However, no specific attention has been given to them in the Amazon basin. This study aimed to assess the spatial dynamic of Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , Cl^- and SO_4^{2-} in a specific section of the Solimões-Amazonas river taking into account the alkalinity, hydrogen potential (pH), conductivity electric (EC), total suspended solids (TSS) and total organic carbon (TOC). Samples were collected in May, July and September 2012 in seven points in the Solimões-Amazonas River and in the mouth of some of its main tributaries: rivers Jutaí, Juruá, Japurá and Purus. Cations and anions were analyzed by ion chromatography, TSS by gravimetry, pH by potentiometry, alkalinity by potentiometric titration, EC by conductimetry and TOC by catalytic oxidation combustion. The average cation concentrations followed this order: $\text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$ and anion $\text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$. From the upstream of the river towards its downstream section there was a tendency for a decrease in cations and anions accumulation, pH, EC, TSS and alkalinity. On the other hand, there was an increase in TOC. The present study showed changes in chemical characteristics of Solimões River along its course. It was observed the contribution of the tributary rivers as one of the responsible factors for these changes.

KEYWORDS: hydrochemistry, ions, Amazonas River.

INTRODUÇÃO

A bacia amazônica é a maior e a mais importante bacia hidrográfica tropical do mundo (Neill *et al.* 2006). A mesma tem uma vasta planície formada por um complexo sistema de rios, canais, lagos e ilhas que estão em constante mudança devido à sedimentação e ao transporte de material particulado (Sioli 1968; Junk *et al.* 1989; Affonso *et al.* 2011).

Nesse contexto, o rio Amazonas se destaca pelo grande volume de descarga anual de aproximadamente 169 000 m³ s⁻¹ em Óbidos (Callède *et al.* 2002; Kosuth *et al.* 2009), com suas principais nascentes no Peru onde é conhecido como Vilcanota, recebe posteriormente os nomes de Ucaiali, Urubamba e Marañon. Quando entra no Brasil, passa-se a chamar Solimões e após o encontro com o Rio Negro, perto de Manaus, recebe o nome de Rio Amazonas.

A Bacia do Solimões constitui uma bacia sedimentar intracratônica, com aproximadamente 500000 km² de área no limite com as rochas de idade paleozoica, cuja área sedimentar recobre quase que integralmente o estado do Amazonas (Eiras *et al.* 1994; Barata e Caputo 2007; Maia e Marmo 2010). De modo geral é uma região com cobertura vegetal de floresta densa, apresentando clima do tipo tropical quente e úmido com elevada umidade devido à alta taxa de evapotranspiração (Salati e Marques 1984; Cunha e Appi 1990).

Em um ambiente tão complexo e dinâmico, a distribuição, mobilidade e disponibilidade de espécies químicas dependem tanto de suas concentrações, como também de suas associações químicas e físicas. Íons presentes nos fluxos de água naturais podem ser provenientes da lixiviação das substâncias químicas contidas nas rochas, drenagem de água de chuva e descarga de águas de despejos de origem urbana, industrial e agropecuária (dos Santos *et al.* 2008).

Embora, nos últimos anos muitos estudos tem abordado a dinâmica de parâmetros químicos ao longo da bacia do rio Amazonas (dos Santos *et al.* 2008; Horbe *et al.* 2007; Viers *et al.*, 2005), sendo poucos voltados exclusivamente para o estudo da dinâmica de cátions e ânions maiores e suas relações com demais parâmetros químicos e físicos, como em Sánchez *et al.* (2015). Neste sentido, o objetivo deste estudo foi avaliar a dinâmica espacial de Na⁺, Ca²⁺, K⁺, Mg²⁺, Cl⁻ e SO₄²⁻ em um trecho do rio Solimões-Amazonas, levando-se em consideração a alcalinidade, potencial hidrogeniônico (pH), condutividade elétrica (CE), sólidos totais em suspensão (STS) e carbono orgânico total (COT).

MATERIAL E MÉTODOS

O estudo envolveu a coleta de sete amostras ao longo do canal principal do rio Solimões até o início do rio Amazonas após a confluência com o rio Negro, no Estado do Amazonas, entre Jutai e Manaus (Tabela 1). Seus limites situam-se entre

os paralelos 02°02' e 03°14' de latitude sul e os meridianos 068°11' e 058°59' de longitude oeste (Figura 1).

Esta área é dominada por rios e lagos, com cobertura de floresta densa típica da Amazônia. O índice pluviométrico é em média 2100 mm ano⁻¹ (Marengo 2005), o clima tropical chuvoso, a temperatura média anual de 27 °C e a elevada umidade relativa do ar, em torno de 80 a 90% nos meses mais chuvosos, na estiagem atinge o mínimo de 75% (Salati e Marques 1984; Cunha e Appi 1990). As águas dos rios Solimões, Juruá, Japurá e Purus são brancas, apenas no Jutai são classificadas como pretas (Sioli, 1968), as vazões médias de cada desses rios são mostradas na Tabela 2.

As campanhas de coleta foram realizadas no ano de 2012 em maio, mês que marca o final da enchente e início da estação de cheia, julho que corresponde à passagem da cheia para a vazante, e setembro na vazante próximo à estação seca. Essas campanhas foram realizadas a bordo de um barco de recreio de médio porte, típico da região amazônica, e as coletas foram executadas a bordo de pequenas lanchas de apoio.

Tabela 1. Localização dos sítios de amostragens no rio Solimões e tributários, onde: J=Jusante; M= Montante.

Descrição	Coordenadas	
	Latitude (S)	Longitude (O)
Pontos no rio Solimões/Amazonas		
S1- M. Jutai	02°42'30.8"	066°54'56.6"
S2- J. Juruá	02°38'48.0"	065°43'39.3"
S3- M. Tefé	03°18'49.6"	064°40'58.5"
S4- J. Coari	04°01'57.1"	062°59'51.8"
S5- M. Purus	03°45'23.3"	061°36'10.0"
S6-M. Manacapuru	03°19'48.2"	060°39'03.6"
S7- J. Novo Remanso	03°14'12.4"	058°59'31.5"
Pontos nos Tributários		
T1-rio Jutai	02°50'16.0"	066°55'48.2"
T2-rio Juruá	02°37'04.2"	065°47'26.0"
T3-rio Japurá	02°01'17.6"	065°13'37.2"
T4-rio Purus	03°51'57.1"	061°22'28.9"

Tabela 2. Vazão média anual em cada um dos rios em 2012 (ANA, 2015).

Rio	Estação	Vazão (m ³ s ⁻¹)
Solimões	Tabatinga	38.604
Solimões	Itapéua	99.090
Solimões	Jatuarana	13.3676
Jutai	Porto Seguro	22.07
Juruá	Ipixuna	31.66
Japurá	Vila Bittencourt	12.059
Purus	Canutama	55.86

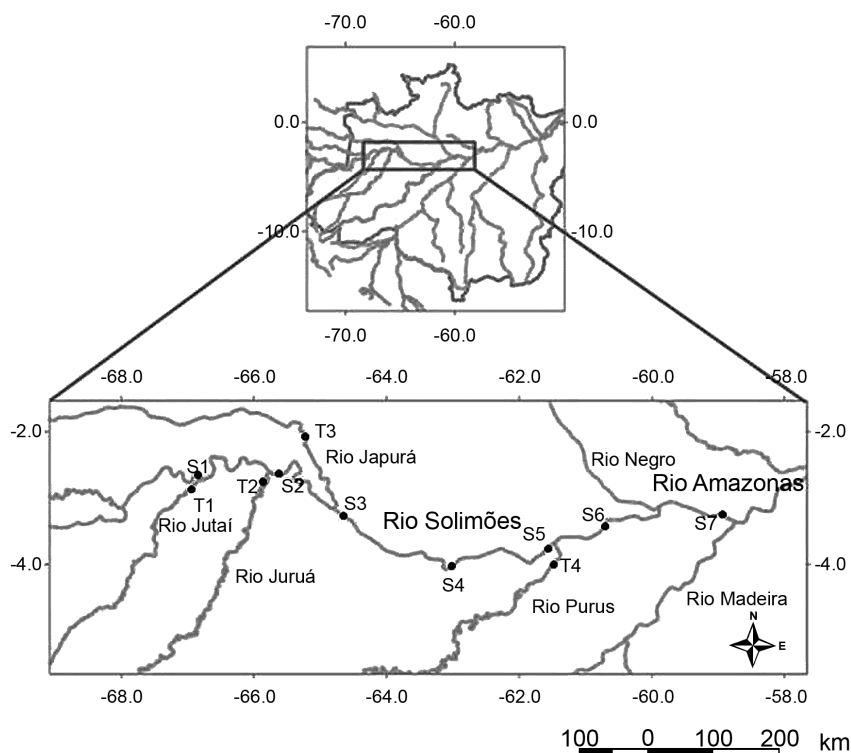


Figura 1. Área de estudo, calha do rio Solimões, onde os pontos marcados em S são os pontos da calha do Solimões e em T os pontos nos Tributários.

Com o objetivo de evitar qualquer influência vinda das margens e encontrar o ponto mais homogêneo, as coletas foram realizadas em pontos centrais no rio Solimões e em cada tributário, nesses últimos a coleta foi realizada relativamente próximo às respectivas confluências com o Solimões. Antes da coleta efetiva, nos pontos de amostragem foram determinados temperatura ambiente, temperatura da água, potencial hidrogeniônico (pH) e condutividade elétrica (CE).

As coletas foram realizadas a cerca de 30 cm abaixo da lâmina de superfície da água, em cada ponto foram coletadas três amostras, sendo duas de 1L em dois frascos de polietileno (PET) de mesmo volume e uma de 500 mL também em frasco de PET, previamente limpos e higienizados com água bidestilada.

Foram retiradas alíquotas de 125 mL em triplicata de uma das amostras de 1 L para a determinação de Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- e SO_4^{2-} , adicionou-se timol ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$) e filtrou-se com membrana de acetato de celulose 0,45 μm . A determinação dos ânions Cl^- e SO_4^{2-} e dos cátions Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} foi realizada por Cromatografia de Íons (CI), em um cromatógrafo de íons (ICS 1000, Dionex, CA, USA).

Os eluentes empregados foram uma mistura de carbonato de sódio (Na_2CO_3 P.A.) $1,7 \times 10^{-3}$ M e bicarbonato de sódio (NaHCO_3 P.A.) $1,7 \times 10^{-3}$ M para os ânions e ácido sulfúrico (H_2SO_4 P.A.) $1,7 \times 10^{-3}$ M para os cátions. A coluna analítica empregada foi a IonPac (As12A-4mm, Dionex, CA, USA)

o volume de injeção foi de 300 μL , com vazão igual a 1 mL min^{-1} e pressão oscilando entre 800 e 1800 psi.

Para a determinação do COT foram retiradas alíquotas de 20 mL em triplicata de cada amostra, essas alíquotas foram acidificadas com uma solução de ácido clorídrico (HCl) 2 M e filtradas em filtros de fibra de vidro, do tipo GF/D com 0,7 μm de porosidade. Como controle de qualidade foi preparado um branco das soluções de HCl e de cada lote de filtros utilizados. As determinações de COT foram realizadas em um analisador com injetor automático (TOC-VCPN, Shimadzu, Tóquio, Japão) empregando-se o método da diferença.

A alcalinidade foi determinada por titulação potenciométrica, o potencial hidrogeniônico (pH) por potenciometria, a condutividade elétrica (CE) por condutimetria e os sólidos totais em suspensão (STS) por gravimetria, essas determinações foram feitas de acordo com APHA *et al.* (1995).

Os dados obtidos foram submetidos à análise estatística descritiva, Análise dos Componentes Principais (PCA) e Análise de Agrupamento Hierárquico (HCA), a fim de se verificar relações e padrões de comportamento dos parâmetros analisados, locais de coleta e períodos amostrais.

Primeiro foi empregada a HCA (*Hierarchical Clustering Analysis*) com o objetivo de verificar a similaridade (ou dissimilaridade) entre os pontos amostrais, devido à presença

de unidades distintas, o conjunto de dados tratado por autoescalamento (Moita Neto e Moita 1998). Depois da padronização dos dados, a HCA foi aplicada empregando-se o método de Ward com distância euclidiana quadrática por terem apresentado os melhores resultados na formação dos agrupamentos.

A PCA (*Principal Components Analysis*) foi empregada com o objetivo de identificar as variáveis que apresentam mais significância no conjunto de dados e identificar possíveis padrões de similaridade entre os locais amostrais. Para essa análise foi utilizada a matriz de correlação devido às unidades distintas constantes no conjunto de dados. Dentre as componentes foram selecionadas àquelas cujos valores sejam superiores a 1 (um), ou que possuíssem juntas uma variância igual ou superior a 70% (Kaiser 1960).

Para verificar possíveis variações significativas dos parâmetros entre os períodos amostrais no rio Solimões, empregou-se a Análise de Variância (ANOVA) de único fator ($\alpha = 0,05$) precedida do teste de normalidade de Shapiro-Wilk. Quando os critérios de distribuição normal não foram atingidos procedeu-se à comparação pelo teste não paramétrico de Kruskal-Wallis, com emprego do *software* R 3.0.1 de 2013 em todos os testes.

RESULTADOS

Os resultados obtidos no teste de normalidade de Shapiro-Wilk ($\alpha = 0,05$) mostraram que apenas em maio duas variáveis não apresentaram distribuição normal, Mg^{2+} ($p = 0,027$) e COT ($p = 0,002$), portanto para esses dois conjuntos de dados foi empregado o teste não paramétrico de Kruskal-Wallis, no restante dos casos todos os dados apresentaram distribuição normal, cumprido assim com os requisitos para a aplicação da ANOVA ($\alpha = 0,05$). O conjunto de dados gerados para pH, CE, alcalinidade e COT encontra-se na Tabela 3.

Nas águas do Solimões o pH apresentou variação significativa ao longo dos meses de coleta ($p = 0,002$), em maio foram obtidos valores inferiores aos observados em julho e setembro. De modo geral, o pH manteve-se próximo à neutralidade, sendo que, no período de coleta em que os níveis das águas estavam mais baixos, em setembro, foi registrado o valor mais elevado (7,16) no ponto S2 localizado à jusante do rio Juruá, enquanto que o menor (5,08) foi medido em maio no ponto localizado no início do rio Amazonas (S7). Os valores encontrados para esse parâmetro apresentam boa concordância com outros estudos realizados no canal principal do Solimões (Sioli 1968; Gaillardet *et al.* 1997; Seyler e Boaventura 2003);

A condutividade elétrica (CE) não apresentou variação significativa ao longo dos meses de coleta ($p = 0,208$). Porém, nos três observou-se diminuição da CE de montante à jusante

do rio. O valor mais elevado ($155,4 \mu S cm^{-1}$) foi em setembro no ponto S2, enquanto que o menor ($23,8 \mu S cm^{-1}$) também foi em maio no ponto S7. Os valores encontrados estão dentro da faixa de obtida por Seyler e Boaventura (2003) ($6,3-289,0 \mu S cm^{-1}$) e Queiroz *et al.* (2009) ($86,0-122,0 \mu S cm^{-1}$) em estudos na calha principal do rio Solimões.

O carbono orgânico total (COT) também apresentou variação significativa entre as coletas ($p = 0,0003$) devido às concentrações mais elevadas em maio. Observou-se tendência de aumento na concentração de COT em julho e setembro, com menor valor ($2,53 mg L^{-1}$) no ponto S1 e maior ($7,71 mg L^{-1}$) no S7 (rio Amazonas). Os sólidos totais em suspensão (STS) não apresentaram variação significativa ao longo dos meses de coleta ($p = 0,214$), com maior concentração média em julho ($89,0 mg L^{-1}$) no ponto S3 e menor ($3,2 mg L^{-1}$) em maio no ponto S2.

A alcalinidade foi mais um parâmetro que não apresentou variação significativa ao longo dos meses de coleta ($p = 0,701$). O maior valor ($59,17 mg L^{-1}$) foi medido no ponto S1 em setembro, e o menor ($8,54 mg L^{-1}$) em maio no ponto S7. Quanto à variação espacial, ao longo dos pontos de coleta nos três meses foi observada uma diminuição na concentração dos STS de montante à jusante do rio, esse padrão de comportamento também foi observado por Mortatti *et al.* (1994).

Com relação às espécies catiônicas (Tabela 4), o Na^+ foi o segundo com maior teor em todos os pontos amostrados, esse mesmo padrão de comportamento foi verificado por Seyler e Boaventura (2003). As concentrações de Na^+ variaram bastante ao longo dos meses de coletas ($p = 0,008$), com diferença significativa entre maio e setembro. Assim como outras variáveis, as concentrações de Na^+ também apresentaram tendência de aumento de concentração entre os meses de coletas, com os menores observados em maio, em julho valores maiores que maio, e em setembro foram registrados os níveis mais altos de Na^+ . A concentração média ficou em torno de $4,222 mg L^{-1}$, o menor valor ($1,980 mg L^{-1}$) foi medido no ponto S7, rio Amazonas, e o valor máximo ($8,819 mg L^{-1}$) no ponto S1, à montante do rio Jutáí. Quanto à variação espacial, de montante à jusante do rio, principalmente em maio, a tendência é de diminuição na concentração desta espécie, com os menores teores no ponto S7.

O K^+ apresentou as menores concentrações dentre os cátions, permanecendo estáveis ($p = 0,186$) em torno de $1,005 mg L^{-1}$. Em maio foi medido o maior valor ($2,159 mg L^{-1}$) no ponto S3, localizado à montante de Tefé, e o menor ($0,510 mg L^{-1}$) em setembro no ponto S7, início do rio Amazonas.

O Mg^{2+} também foi encontrado em baixas concentrações e sua variação não foi significativa ($p = 0,240$). As concentrações médias de Mg^{2+} apresentaram-se em níveis próximos às de K^+ , as mesmas variaram em torno de $1 mg L^{-1}$. Para essa espécie foi observada em maio, julho e setembro tendência de diminuição

na concentração de montante a jusante do rio. Em setembro foi medida sua maior concentração (1,775 mg L⁻¹) no ponto S2 e o menor (0,550 mg L⁻¹) em julho no ponto S5, localizado à montante de Tefé.

Ao contrário do K⁺, o Ca²⁺ apresentou maiores concentrações dentre os cátions. Elas também se mantiveram estáveis (p = 0,244) ao longo das coletas, ficando em torno de 11,411 mg L⁻¹, com a maior concentração (19,730 mg L⁻¹) em maio no ponto S2, à jusante do rio Juruá, e a menor

(0,918 mg L⁻¹) em setembro no ponto S3, à montante de Tefé. De montante à jusante nos três meses de coletas houve tendência de diminuição de concentração de Ca²⁺ ao longo do rio Solimões-Amazonas.

As concentrações de cloreto (Cl⁻) apresentaram variação significativa (p = 0,012), com comportamento similar ao observado para o Na⁺, ou seja, tendência de elevação da concentração dessa espécie entre os meses de coleta. De montante à jusante a tendência é diminuição na concentração

Tabela 3. Conjunto de dados gerados para temperatura da água (T. água), pH, condutividade elétrica (CE), alcalinidade, sólidos totais em suspensão (STS) e carbono orgânico total (COT), onde S1, S2, S3, S4, S5, S6 e S7 são os pontos no rio Solimões-Amazonas, T1, T2, T3 e T4 os pontos nos tributários de acordo com a Tabela 1 e DP é o desvio padrão (n = 3).

Ponto	pH		CE μS cm ⁻¹		alcalinidade mgCaCO3 L ⁻¹		STS mg Kg ⁻¹		TOC mg L ⁻¹	
	Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP
MAIO										
S1	6,260	0,078	111,500	4,243	60,390	1,661	65,330	0,849	5,521	0,184
S2	6,220	0,212	91,800	2,121	25,010	0,629	3,200	0,651	5,028	0,992
S3	6,240	0,049	83,800	4,243	29,890	1,881	44,330	0,568	5,509	0,297
S4	5,620	0,078	78,100	4,384	37,210	1,765	25,330	1,129	5,000	0,256
S5	5,740	0,057	71,400	2,828	33,750	1,836	57,000	0,721	5,794	0,786
S6	6,450	0,134	67,600	3,041	31,110	1,414	38,000	0,141	5,082	0,427
S7	5,080	0,028	23,800	3,111	8,540	1,415	8,400	0,212	7,705	0,115
T1	5,860	0,247	58,700	3,536	18,300	0,919	9,600	1,103	5,837	0,279
T2	5,440	0,148	8,040	1,414	4,880	1,172	2,500	0,424	5,125	0,153
T3	5,140	0,085	10,660	2,828	3,660	1,110	4,800	0,191	4,598	0,465
T4	5,100	0,148	23,700	3,606	11,590	1,153	15,500	1,460	6,027	0,945
JULHO										
S1	7,160	0,057	103,700	2,496	45,750	0,286	89,000	2,135	3,595	0,396
S2	6,910	0,063	98,840	2,373	41,480	0,255	78,500	0,742	4,050	0,588
S3	6,670	0,106	91,720	1,273	40,260	0,306	68,000	0,544	3,815	0,778
S4	6,580	0,035	74,610	3,111	34,770	0,377	29,500	0,817	3,734	0,099
S5	6,750	0,092	76,100	2,199	30,500	0,230	43,000	0,936	4,763	0,612
S6	6,770	0,073	74,900	1,619	31,720	0,387	37,000	1,506	3,402	0,051
S7	6,300	0,125	47,800	2,476	18,910	0,849	24,000	1,133	4,344	0,178
T1	6,600	0,078	76,280	2,828	39,650	0,095	120,670	2,121	4,263	0,187
T2	5,830	0,141	11,700	2,121	6,100	0,157	7,000	0,177	3,649	0,175
T3	6,140	0,141	9,948	0,566	4,880	0,129	13,000	2,041	3,686	0,463
T4	6,420	0,148	56,100	2,121	22,570	0,363	5,000	1,430	4,614	0,388
SETEMBRO										
S1	6,120	0,206	152,600	5,119	56,730	1,101	89,000	0,721	2,596	0,430
S2	7,040	0,141	155,400	3,649	61,610	1,945	57,330	0,846	2,806	0,885
S3	6,890	0,114	89,400	2,871	9,760	0,262	7,000	1,245	3,490	0,858
S4	6,980	0,071	89,500	1,803	39,040	1,298	24,000	1,194	4,180	0,268
S5	6,850	0,106	87,600	2,828	37,820	0,624	52,800	0,885	5,257	3,620
S6	6,540	0,132	82,500	1,945	36,600	0,752	29,000	1,252	3,511	0,844
S7	6,480	0,171	51,000	1,577	16,470	0,366	13,400	1,089	4,923	0,115
T1	5,770	0,247	166,000	4,243	86,620	0,607	62,500	1,662	3,234	0,131
T2	6,180	0,035	20,800	3,946	4,270	0,693	23,600	2,432	2,609	0,168
T3	6,470	0,228	16,890	1,910	6,100	0,651	37,400	1,527	3,225	0,276
T4	6,080	0,035	48,800	2,418	12,200	0,552	5,600	1,669	4,752	0,503

Tabela 4. Conjunto de dados gerados para cátions e ânions, onde S1, S2, S3, S4, S5, S6 e S7 são os pontos no rio Solimões-Amazonas, T1, T2, T3 e T4 os pontos nos tributários de acordo com a Tabela 1 e DP é o desvio padrão (n = 3).

Ponto	Na ⁺ mg L ⁻¹		K ⁺ mg L ⁻¹		Mg ²⁺ mg L ⁻¹		Ca ²⁺ mg L ⁻¹		Cl ⁻ mg L ⁻¹		SO ₄ ²⁻ mg L ⁻¹	
	Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP
MAIO												
S1	4,269	0,100	1,327	0,009	1,679	0,153	19,73	0,289	3,005	0,001	4,503	0,020
S2	3,355	0,450	0,847	0,048	0,644	0,123	9,998	0,502	1,108	0,001	0,802	0,011
S3	3,882	0,023	2,160	0,118	1,667	0,006	13,377	0,042	2,377	0,007	2,665	0,005
S4	2,828	0,035	1,185	0,064	1,664	0,123	12,551	0,264	2,064	0,005	2,511	0,010
S5	2,83	0,004	1,104	0,002	1,584	0,119	12,531	0,39	1,954	0,000	2,18	0,002
S6	2,354	0,006	0,992	0,003	1,344	0,058	10,913	0,092	1,484	0,001	1,837	0,001
S7	1,98	0,016	0,510	0,000	0,551	0,049	3,346	0,064	0,572	0,001	0,604	0,001
T1	2,045	0,051	1,137	0,015	0,948	0,035	0,443	0,054	0,486	0,001	0,721	0,004
T2	0,753	0,039	0,442	0,001	0,138	0,000	1,381	0,224	0,383	0,000	0,121	0,003
T3	1,371	0,001	0,396	0,005	0,244	0,001	1,264	0,03	0,391	0,000	0,423	0,004
T4	1,313	0,003	1,009	0,003	0,575	0,010	2,873	0,172	0,525	0,001	0,67	0,004
T5	3,036	0,025	1,064	0,007	1,834	0,091	5,703	0,381	0,409	0,000	5,138	0,005
JULHO												
S1	5,230	0,011	0,865	0,083	1,013	0,023	13,500	0,096	3,664	0,000	5,473	0,041
S2	3,650	0,379	0,658	0,078	0,479	0,237	3,246	0,413	0,440	0,000	0,563	0,008
S3	5,195	0,764	1,034	0,015	1,297	0,137	12,558	0,727	3,013	0,026	4,234	0,037
S4	3,899	0,016	1,154	0,009	1,023	0,041	8,985	0,421	2,718	0,001	3,420	0,530
S5	3,806	0,004	0,886	0,002	0,550	0,725	8,315	0,028	2,368	0,002	2,765	0,214
S6	3,791	0,477	0,806	0,004	1,204	0,112	8,618	0,472	2,181	0,006	2,536	0,017
S7	2,284	0,001	0,647	0,001	0,720	0,012	2,224	2,989	1,242	0,003	1,396	0,038
T1	5,494	0,954	0,852	0,011	0,987	0,122	11,961	0,804	3,414	0,018	4,401	0,035
T2	3,170	0,020	1,236	0,036	1,447	0,027	8,296	0,117	0,271	0,005	0,897	0,011
T3	1,094	0,003	0,309	0,006	0,148	0,009	0,707	0,010	0,309	0,001	0,369	0,041
T4	2,315	0,006	0,943	0,007	0,871	0,000	5,777	0,127	1,113	0,004	1,403	0,010
SETEMBRO												
S1	7,969	0,040	0,984	0,015	1,653	0,005	18,139	0,067	6,607	0,011	8,164	0,008
S2	6,129	0,133	0,764	0,001	1,455	0,124	16,643	0,745	5,070	0,001	6,361	0,016
S3	2,733	0,001	1,172	0,018	0,218	0,011	0,918	0,112	0,902	0,001	0,235	0,008
S4	5,649	0,017	0,936	0,008	1,385	0,016	13,116	0,047	4,378	0,004	5,195	0,018
S5	4,921	0,014	0,871	0,010	1,168	0,008	12,733	0,626	3,698	0,008	4,320	0,004
S6	4,906	0,525	0,837	0,012	1,218	0,122	11,204	0,325	3,375	0,001	3,807	0,000
S7	3,170	0,009	1,210	0,028	0,060	0,008	9,547	0,188	2,336	0,011	1,367	0,000
T1	6,275	0,314	1,390	0,001	2,638	0,130	19,601	0,809	1,215	0,001	3,109	0,023
T2	2,044	0,001	0,817	0,005	0,115	0,001	1,041	0,037	1,475	0,002	0,205	0,001
T3	0,861	0,018	0,276	0,004	0,140	0,013	1,079	0,352	0,454	0,000	0,431	0,001
T4	2,246	0,007	1,057	0,001	0,851	0,004	5,464	0,103	0,949	0,001	0,843	0,004

dessa espécie nos três meses de coletas. Em setembro foi medido o valor mais elevado de concentração (5,070 mg L⁻¹) no ponto S1, em julho o menor (0,572 mg L⁻¹) no ponto S7. O SO₄²⁻ não apresentou variação significativa (p = 0,097), mas, apresentou tendência de diminuição de montante à jusante do rio. Em setembro obteve-se o valor mais elevado (8,164 mg L⁻¹) no ponto S2 e em maio o menor (0,235 mg L⁻¹) no ponto S3.

Quanto aos tributários, de modo geral, os valores da maioria dos parâmetros foram em média inferiores aos observados no

rio Solimões. Mas tiveram exceções, como exemplo o teor de STS foi mais elevado no rio Juruá (T2) (55,556 mg L⁻¹), os demais tributários apresentaram concentrações inferiores às encontradas no rio Solimões.

Os valores obtidos para pH, CE e alcalinidade estão em boa concordância com os citados por Seyler e Boaventura (2003) que também mediram esses parâmetros na foz desses e de outros tributários e na calha principal do rio Solimões. Com exceção do pH, os valores desses parâmetros nos rios

Jutai (T1) e Japurá (T3) permaneceram muito próximos entre si, apontando para possíveis similaridades entre os aspectos químicos de suas águas.

Em relação ao COT o comportamento foi similar para Solimões e tributários. Dentre os tributários o rio Purus (T4) se destacou por apresentar o valor mais elevado (5,131 mg L⁻¹), no Solimões os pontos S6 (localizado à montante de Manacapuru) e S7 (situado no início do rio Amazonas) apresentaram os maiores níveis de COT.

Com relação ao Na⁺, K⁺, Ca²⁺ e Mg²⁺ as concentrações médias foram maiores no rio Solimões, as exceção foi o rio Juruá (T2) onde em média o K⁺ (1,126 mg L⁻¹) e Na⁺ (4,605 mg L⁻¹) foram superiores aos do Solimões. Os demais tributários apresentaram concentrações inferiores às encontradas no rio Solimões, com destaque para o rio Japurá (T3) que apresentou as menores concentrações para todos os cátions, isso se reflete nas baixas condutividades medidas neste tributário.

Quanto ao Cl⁻ e SO₄²⁻, mais uma vez as concentrações foram maiores no rio Solimões. Os tributários mais pobres em Cl⁻ e SO₄²⁻, foram Jutai (T1) e Japurá (T3). No rio Purus (T4) em média as concentrações de Cl⁻ e SO₄²⁻ foram similares, no rio Juruá (T2) os níveis dessas espécies foram os mais elevados dentre os tributários e o SO₄²⁻ permaneceu na faixa dos pontos situados à jusante no rio Solimões (S4, S5 e S6).

O dendograma obtido a partir da análise por HCA é mostrado na Figura 2. Há dois agrupamentos. O primeiro é dominado pelos pontos no Solimões e está dividido em dois subgrupos, no primeiro estão os pontos à jusante S4, S5 e S6 mais o T2 (rio Juruá) e no segundo os pontos a montante S1, S2 e S3. O segundo agrupamento é formado pelos rios Japurá (T3), Jutai (T1), Purus (T4) e o ponto S7 no início do rio Amazonas.

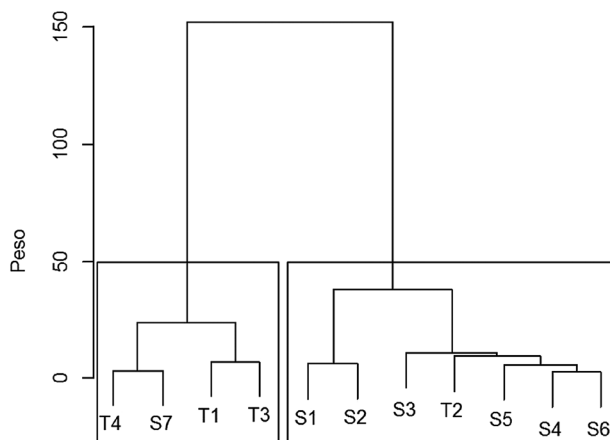


Figura 2. Distribuição hierárquica dos locais amostrais empregando-se o método Ward com distância euclidiana quadrática, onde em S são os pontos ao longo do rio Solimões e T são os tributários de acordo com a Tabela 1.

Na PCA as três primeiras componentes principais responsáveis por aproximadamente 84,67% da variabilidade total do conjunto de dados foram selecionadas para a análise. A Figura 3 mostra a distribuição entre a primeira e a segunda componente (CP1 x CP2).

Os resultados obtidos na PCA são similares aos da análise de HCA, os mesmos agrupamentos podem ser verificados. Sendo, o primeiro agrupamento formado pelos pontos localizados na calha principal do rio Solimões S1, S2, S3, S4, S5 e S6 mais o T2 (rio Juruá). O segundo agrupamento é formado pelos pontos T1 (rio Jutai), T3 (rio Japurá), T4 (rio Purus) e o ponto S7.

O Na⁺, CE, Ca²⁺, alcalinidade, SO₄²⁻, Cl⁻ respectivamente, foram as variáveis de maior importância. A segunda componente tem como variável de maior peso a temperatura da água e na terceira componente a de maior importância é o COT. A Figura 4 ilustra a dispersão das variáveis entre as duas primeiras componentes principais (PC1 x PC2).

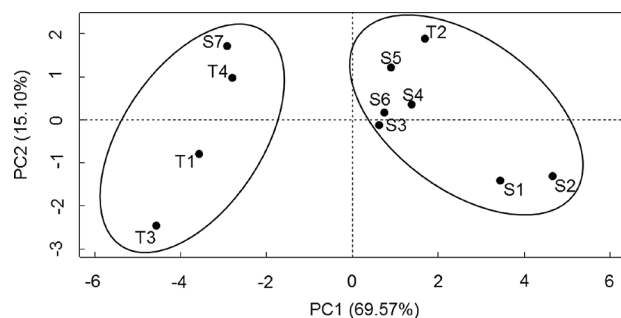


Figura 3. Distribuição dos pontos amostrais em todos os períodos de coleta (PC1xPC2), onde S1, S2, S3, S4, S6, S7, T1, T2, T3 e T4 são códigos dos pontos de acordo com a Tabela 1.

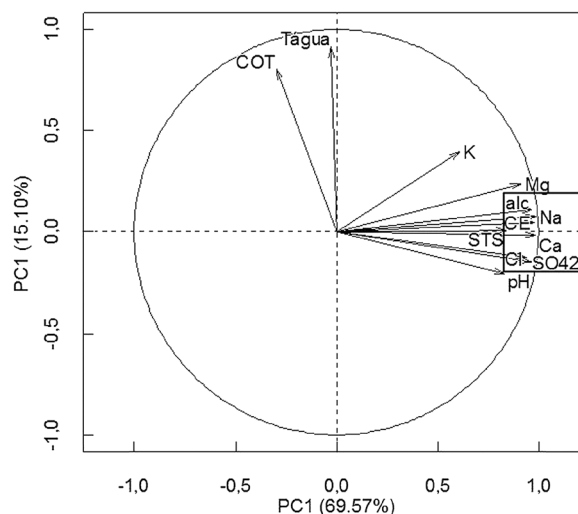


Figura 4. Distribuição da nuvem das variáveis (PC1xPC2), onde S1, S2, S3, S4, S6, S7, T1, T2, T3 e T4 são códigos dos pontos de acordo com a Tabela 1.

Observa-se a formação de três grupos no primeiro, terceiro e quarto quadrante. No primeiro quadrante, as variáveis Na^+ , CE, Ca^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} e alcalinidade estão bem próximas ao círculo, indicando que são mais representativas em relação às outras, e por estarem próximas uma das outras, isso indica que apresentam aproximadamente o mesmo nível de importância no conjunto de dados.

DISCUSSÃO

O pH nessas águas apresentou caráter levemente mais ácido em maio e o COT maior concentração neste mesmo período. Sabe-se que maio é período em que o volume do rio alcança níveis elevados, invadindo a várzea em um processo denominado pulso de inundação (Junk *et al.* 1989), além de ser um período com elevado índice pluviométrico.

As extensas áreas de mata inundadas pelo transbordo lateral do rio junto com o arraste de matéria orgânica das áreas de mata não alagadas pelas chuvas podem ter contribuído para esse resultado, tendo em vista que o material húmico presente na matéria orgânica em decomposição apresenta caráter ácido, o que conseqüentemente contribui para que essas águas apresentem concentrações de COT mais elevadas e pH levemente mais ácido. Esses dois parâmetros variaram de forma significativa entre as coletas, maio diferiu dos demais meses, onde a cheia foi responsável por essa forte variação.

Os parâmetros alcalinidade, CE e STS não variaram de forma significativa entre as coletas, porém, assim como o pH apresentaram tendência de diminuição de montante à jusante, no ponto S7 há queda acentuada. Nesse ponto as águas do Solimões ricas em cátions e ânions misturam-se com as águas escuras do rio Negro, que apresenta carga menor de espécies iônicas dissolvidas e conseqüentemente contribui fortemente para a queda desses parâmetros.

Na contramão dessa tendência, as concentrações de COT de montante à jusante aumentaram, provavelmente impulsionada pelos tributários de águas pretas que aportam ao longo do rio Solimões. Outro parâmetro que afeta diretamente o pH em águas naturais é a alcalinidade, os principais componentes da alcalinidade são os sais do ácido carbônico, ou seja, bicarbonatos e carbonatos, e os hidróxidos. Como esperado a alcalinidade acompanhou o pH com decaimento de montante à jusante do rio Solimões.

STS nos pontos de coleta em cada um dos três períodos apresentaram tendência de diminuição de montante à jusante do rio Solimões, esse padrão de comportamento também foi observado por Mortatti *et al.* (1994). Sabe-se que a estimativa da descarga total de sólidos em suspensão na bacia amazônica foi objeto de vários estudos (Gibbs 1967; Dunne *et al.* 1998; Filizola e Guyot 2004), segundo esses pesquisadores a maior parte da carga de sedimentos (cerca de 90%) carregada pelo rio Amazonas tem origem nos Andes. Queiroz *et al.* (2009)

afirmam que a influência do aporte de sedimentos dos Andes é diluída ao longo da bacia do Solimões e se reflete na formação das várzeas dos Solimões, isso vai ao encontro do que foi obtido no presente estudo.

As concentrações de Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , SO_4^{2-} e Cl^- também decaíram de montante à jusante ao longo dos pontos, com os menores teores encontrados no ponto S7, rio Amazonas. Esse comportamento apresenta boa concordância com os resultados citados por Martinelli *et al.* (1993) na análise da sedimentação no rio Solimões-Amazonas, esses autores verificaram que, de montante à jusante, enquanto a concentração de quartzo e kaolinita aumenta, a concentração de Na- e Ca-plagioclásios diminui, os quais são componentes da sedimentação oriunda dos Andes. Ao longo dos meses de coletas foi observado aumento das concentrações dessas espécies, com os menores valores em maio e setembro os mais elevados, por tratar-se de um período de águas baixas, portanto, com menor volume, dependendo da taxa de lixiviação, esperam-se concentrações mais elevadas para essas espécies.

A estatística multivariada reforçou esses resultados. As técnicas PCA e HCA apresentaram bom nível de concordância, classificando e distinguindo a partir de características químicas as águas do rio Solimões da maioria dos tributários elencados neste estudo. Com base no conjunto de variáveis empregadas no presente trabalho essas técnicas também classificaram os pontos amostrais do rio Solimões de acordo com suas respectivas localizações, distinguindo os pontos localizados à montante e à jusante do rio, sendo essa uma forte evidência do quanto às características desse rio vão se modificando ao longo do seu curso.

As variáveis apontadas pela PCA como mais significativas no conjunto foram SO_4^{2-} , Cl^- , Na^+ , alcalinidade, CE e Ca^{2+} , ou seja, esses foram os parâmetros responsáveis pela formação dos agrupamentos. Os ânions têm relação direta com a condutividade, Na^+ e Ca^{2+} são naturalmente associadas a carbonatos e bicarbonatos que tem forte contribuição na alcalinidade, Cl^- e SO_4^{2-} que podem estar presentes nas rochas e no material em suspensão carregado no rio.

O COT e a temperatura da água apresentaram-se como variáveis de maior importância na segunda componente (PC2). A temperatura da água é a única variável que não apresenta qualquer dependência das demais, mas tem bastante influência sob as mesmas, o COT representa a carga de matéria orgânica que também apresenta forte influência sob as demais variáveis, especialmente o pH.

CONCLUSÕES

O presente estudo evidenciou mudanças nas características químicas sofridas pelo rio Solimões em seu curso, que estão relacionadas à tendência de diluição das águas desse rio, indicada pela queda de montante à jusante nas concentrações de Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , Cl^- e das variáveis alcalinidade, STS,

CE e pH. O aporte dos tributários pode ser apontado como um dos fatores responsáveis por essas modificações. Outro destaque foram as diferenças nas características químicas entre Solimões e tributários apontadas pelas variáveis empregadas no estudo, em especial SO_4^{2-} , Cl^- , Na^+ , Ca^{2+} , alcalinidade e CE.

AGRADECIMENTOS

À equipe do laboratório de Química Ambiental do Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia (INPA), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal do Ensino Superior (Capes) pelo apoio financeiro.

BIBLIOGRAFIA CITADA

- ANA, Agência Nacional de Águas. 2015. Hidroweb, (<http://hidroweb.ana.gov.br/>). Acesso em 30/03/2015.
- Affonso, A.G.; Queiroz, H.L.; Novo, E.M.L.M. 2011. Limnological characterization of floodplain lakes in Mamirauá Sustainable Development Reserve, central Amazon (Amazonas state, Brazil). *Acta Limnologica Brasiliensia*, 23: 95-108.
- APHA – American Public Health Association; AWWA – American Water Work Association; WPCF – Water Pollution Control Federation. 1995. Standard methods of the experimentation of water and wastewater. New York, APHA, AWWA, WPCF. 1268pp.
- Barata, C. F.; Caputo, M. V. Geologia do petróleo da bacia do Solimões. 2007. (http://www.portalabpg.org.br/PDPetro/4/resumos/4PDPETRO_1_1_0147-1.pdf) Acesso em 20/01/2015.
- Callède J.; Guyot J.L.; Ronchail J.; Molinier, M.O.E. 2002. L'Amazone à Óbidos (Brésil). Etude statistique des débits et bilan hydrologique. *Hydrological Sciences Journal*, 47: 321-333.
- Cunha, F.B.; Appi, V.T. 1990. Controle geológico na definição de grandes domínios ambientais na planície amazônica. *Petrobrás/Cenpes*, 30-35.
- dos Santos, J.S.; Santos, M.L. P.; Oliveira, E. 2008. Estudo da mobilização de metais e elementos traços em ambientes aquáticos do semiárido brasileiro aplicando análises de componentes principais. *Química Nova*, 31: 1107-1111.
- Dunne, T.; Mertes, L.A.K.; Meade, R.; Richey, J.E.; Forsberg, B.R. 1998. Exchanges of sediment between the floodplain and channel of the Amazon River in Brazil. *Geological Society of America Bulletin*, 110: 450-467.
- Eiras, J.F.; Becker, C.R.; Souza, E.M.; Gonzaga, J.E.F.; Silva, L.M.; Daniel, L.M.F.; Matsuda, N.S.; Feijó, F.J. Bacia do Solimões. 1994. *Boletim de Geociências da Petrobras*, 8:17-45.
- Filizola, N.; Guyot, J.L. 2004. The use of doppler technology for suspended sediment discharge determination in the River Amazon. *Hydrological Sciences Journal*, 49: 143-153.
- Gaillardet, J.; Dupré, B.; Allègre, C.J.; Négrel, P. 1997. Chemical and physical denudation in the Amazon River Basin. *Chemical Geology*, 142: 141-173.
- Gibbs, R.J. 1967. Amazon rivers: environmental factors that control its dissolved and suspended load. *Science*, 156: 1734-1737.
- Horbe, A.M.C.; Paiva, M.R.P.; Motta, M.B.; Horbe, M.A. 2007. Mineralogia e geoquímica dos perfis sobre sedimentos neógenos e quaternários da bacia do Solimões na região de Coari – AM. *Acta Amazonica*, 37: 81- 90.
- Junk, W.J.; Bayley, P.B.; Sparks, R.E. 1989. The flood pulse concept in river floodplain systems. *Canadian Special Publication of Fisheries and Aquatic Sciences*, 106:110-127.
- Kaiser, H.F. 1960. The application of electronic computers to factor analysis. *Educational and Psychological Measurement*, 20: 141-151.
- Kosuth, P.; Callède, J.; Laraque, A.; Filizola, N.; Guyot, J.L.; Seyler, P.; Fristsch, J. M.; Guimarães, V. 2009. Sea-tide effects on flows in the lower reaches of Amazon River. *Hydrological Processes*, 23: 3141-3150.
- Maia, M. A. M.; Marmo, J. L. 2010. *Geodiversidade do estado do Amazonas*. CPRM, Manaus, 2010, 275p.
- Martinelli, L.; Victoria, R. L.; Dematte, J.L.L.; Richey, J.E.; Devol, A.H. 1993. Chemical and mineralogical composition of Amazon River floodplain sediments, Brazil. *Applied Geochemistry*, 8: 391-402.
- Marengo, J.A. 2005. Characteristics and spatio-temporal variability of the Amazon River basin water budget. *Climate Dynamics*, 24: 11-22.
- Moita Neto, J.M.; MOITA, G.C. 1998. Uma introdução à análise exploratória de dados multivariados. *Química Nova*, 21:467-469.
- Mortatti, J.; Probst, J.L.; Tardy, Y. 1994. Avaliação do escoamento superficial na bacia Amazônica através do transporte de material fluvial. *Geochimica Brasiliensis*, 8: 235-243.
- Neill, C.; Elsenbeer, H.; Krusche, A.V.; Lehmann, J.; Markewitz, D.; Figueiredo, R.O. 2006. Hydrological and biogeochemical processes in a changing Amazon: Results from small watershed studies and the large-scale biosphere- atmosphere experiment. *Hydrological Processes*, 20: 2467-2477.
- Queiroz, M.M. A.; Horbe, A.M.C.; Moura, C.A.V. 2009. Hidroquímica do rio Solimões na região entre Manacapuru e Alvarães – Amazonas – Brasil. *Acta Amazonica*, 39: 943-952.
- Salati, E.; Marques, J. 1984. Climatology of the Amazon region, 85-126. In: Sioli, H. (ed.). The Amazon limnology and landscape ecology of a mighty tropical river and its basin. Junk, Dordrecht: 763 p.
- Sánchez, L.S.H.; Horbe, A.M.C.; Moquet, J.S.; Sondag, F.; Guyot, J.L. 2015. Variação espaço-temporal do material inorgânico dissolvido na bacia Amazônica. *Acta Amazonica*, 45: 175 - 186
- Seyler, P.T.; Boaventura, G.R. 2003. Distribution and partition of trace metals in the Amazon Basin. *Hydrological Processes*, 17: 1345-1361.
- Sioli, H. 1968. Hydrochemistry and geology in the brasilian Amazon region. *Amazoniana*, 3: 267-277.
- Viers, J.; Barrouxa, G.; Pinellib, M.; Seylera, P.; Oliva, P.; Dupre, B.; Boaventura, G.R. 2005. The influence of the amazonian floodplain ecosystems on the trace element dynamics of the Amazon River mainstem (Brazil). *Science of the Total Environment*, 339: 219-232.

Recebido em 04/03/2015

Aceito em 28/04/2015

