FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DE RONDÔNIA
NÚCLEO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM DESENVOLVIMENTO REGIONAL E MEIO AMBIENTE

DINÂMICA DOS ELEMENTOS-TRAÇO NO RIO MADEIRA E TRIBUTÁRIOS, RONDÔNIA

WALKIMAR ALEIXO DA COSTA JÚNIOR

Porto Velho - RO
Novembro de 2017

FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DE RONDÔNIA

NÚCLEO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM DESENVOLVIMENTO REGIONAL E MEIO AMBIENTE

DINÂMICA DOS ELEMENTOS-TRAÇO NO RIO MADEIRA E TRIBUTÁRIOS, RONDÔNIA

WALKIMAR ALEIXO DA COSTA JÚNIOR

Orientador: Prof. Dr. Wanderley Rodrigues Bastos

Dissertação de mestrado apresentada junto ao Programa de Pós-Graduação em Desenvolvimento Regional e Meio Ambiente. Área de concentração em desenvolvimento sustentável e diagnóstico ambiental, na linha de pesquisa: Ambiente, saúde e sustentabilidade, para obtenção do Título de Mestre em Desenvolvimento Regional e Meio Ambiente.

Porto Velho - RO

Novembro de 2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

Fundação Universidade Federal de Rondônia

Gerada automaticamente mediante informações fornecidas pelo(a) autor(a)

C837d Costa Júnior, Walkimar Aleixo da.

Dinâmica dos elementos-traço no Rio Madeira e tributários, Rondônia / Walkimar Aleixo da Costa Júnior. -- Porto Velho, RO, 2017.

71 f. : il.

Orientador(a): Prof. PhD Wanderley Rodrigues Bastos

Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento Regional e Meio Ambiente) - Fundação Universidade Federal de Rondônia

1.Elementos-traço. 2.Rio Madeira. 3.Tributários. I. Bastos, Wanderley Rodrigues. II. Título.

CDU 502/504(811.1)

Bibliotecário(a) Ozelina do Carmo de Carvalho CRB 11

WALKIMAR ALEIXO DA COSTA JUNIOR

DINÂMICA DOS ELEMENTOS-TRAÇO NO RIO MADEIRA E TRIBUTÁRIOS, RONDÔNIA

Comissão Examinadora

Dr. Wanderley Rodrigues Bastos
Orientador
Fundação Universidade Federal de Rondônia

Dra. Mariangela Soares de Azevedo
Membro Titular
Fundação Universidade Federal de Rondônia

Dr. Dario Pires de Carvalho
Membro Titular
Fundação Universidade Federal de Rondônia

Porto Velho, 20 de novembro de 2017.

Resultado: Aprovado.

AGRADECIMENTOS

Antes de tudo, agradeço a Deus por essa vida que tenho e pelo acordar de cada dia que se segue, por me proteger e guiar.

Agradeço a meus pais, Walkimar e Alice, pela dedicação que tiveram em me educar todos os anos e por acreditarem em mim, por me incentivarem, me aconselharem e apoiarem nas minhas decisões.

À minha irmã Aline, que mesmo longe sempre torceu e acreditou em mim.

Ao professor Wanderley Bastos, pela oportunidade, confiança e paciência dadas.

À professora Mariangela e ao Dario, por comporem a banca examinadora e pelas inúmeras contribuições para este trabalho.

Aos companheiros do Laboratório de Biogeoquímica Ambiental que sempre estiveram me dando forças e me motivando.

Dedico esta dissertação à minha família e aos meus amigos. Sem eles não tenho nada, não sou nada.

RESUMO

A partir da década de 70, as concentrações de vários elementos-traço em diversas matrizes ambientais (solos, água, sedimentos, plantas, animais, entre outros) foram classificados como fatores que podem trazer graves riscos à saúde do homem e ao meio ambiente. Esse grupo de substâncias possui uma grande importância sob o ponto de vista ecotoxicológico, uma vez que alguns deles, mesmo em baixíssimas concentrações, são capazes de desencadear graves efeitos tóxicos em organismos vivos. Os estudos sobre a biogeoquímica dos elementos-traço são fundamentais para o delineamento de um panorama referente às contribuições naturais e antrópicas para o ecossistema amazônicos, além de contribuir para a identificação de possíveis áreas das fontes de contaminação. Este trabalho se propôs a estudar a relação entre as matrizes água filtrada, sedimento de fundo e material particulado em suspensão (MPS) quanto à dinâmica dos seguintes elementos-traço: alumínio (Al), arsênio (As), bário (Ba), cobre, (Cu), chumbo (Pb), estrôncio (Sr), níquel (Ni), manganês (Mn), vanádio (V) e zinco (Zn) nos quatro períodos hidrológicos amazônicos: enchente, águas altas, vazante e águas baixas, durante os anos de 2015 e 2016. Para a quantificação dos elementos-traço, utilizou-se a técnica da Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES). Na comparação geral entre os sistemas, os sedimentos de fundo do rio Madeira apresentaram majoritariamente valores superiores dos elementos-traço (exceto, Al, Ba e Pb que apresentaram igualdade) em relação aos tributários, enquanto que no material particulado em suspensão (MPS), as concentrações nos tributários foram maiores, exceto para Al e As que foram estatisticamente iguais e Cu e Ni, que no rio Madeira se mantiveram superiores. Quanto à variação sazonal, os elementos apresentaram um padrão de comportamento no sistema rio Madeira para as matrizes sedimento e MPS, em que as menores concentrações foram observadas nos períodos de enchente e águas altas e as maiores concentrações durante as vazante e águas baixas. Para o sistema tributários, esse padrão não foi observado, devido às características heterogêneas dos corpos d'água que o compõem. A comparação espacial utilizando os sistemas rio Madeira a montante e jusante da hidrelétrica Santo Antônio, revelou que estatisticamente não há diferenças entre as concentrações antes e depois da barragem para as duas matrizes (sedimento e MPS), exceto para Al, Ba e Sr no sedimento de fundo. Os resultados obtidos nesse estudo indicaram que os valores encontrados nas amostras de água filtrada e sedimento ficaram dentro dos padrões ambientais requeridos, exceto para o elemento Ni para o sedimento nos períodos de vazante e nas águas baixas. E em amostras de água filtrada em alguns tributários, verificou-se os valores para Al, Pb e Mn se encontraram acima dos limites estabelecidos pela legislação.

Palavras-chave: elementos-traço; rio Madeira; tributários.

ABSTRACT

Since the 1970s, concentrations of various trace elements in different environmental matrices (soils, water, sediments, plants, animals, and others) have received careful studies and have been classified as conditions that can represent serious risks to human health and to the environment. These substances have high importance under the ecotoxicological point of view because even in very low concentrations they can induce serious toxic effects on living organisms. Studies of the biogeochemistry of trace elements are fundamental for the verification of the natural and anthropic contributions to the Amazonian ecosystem and contribute to the identification of possible areas of the sources of contamination. This work proposes to study the dynamics of these trace elements: aluminum (Al), arsenic (As), barium (Ba), copper Cu), lead (Pb), strontium (Sr), nickel (Ni), manganese (Mn), vanadium (V) and zinc (Zn) in four different hydrologic periods during the years of 2015 and 2016 in filtered water, bottom sediment and suspended particulate matter (SPM) samples. For the quantification of trace elements, the technique of Optical Emission Spectrometry with Inductively Coupled Plasma (ICP-OES) was used. In the general comparison of the systems, the bottom sediments of the Madeira River presented the highest values of the trace element (except Al, Ba and Pb that presented equality) in relation to the tributaries, while in the suspended particulate material (SPM), the concentrations in the tributaries were higher, except for Al and As that were statistically equal and Cu and Ni, which in the Madeira river remained higher. Seasonally, the elements showed a behavior pattern in the Madeira river system for the sediment and SPM, in which the lowest concentrations were observed in the periods of flood and high waters and the highest during the falling limb and low waters. For the tributary system, this pattern was not observed due to the heterogeneous characteristics of the waters that compose it. The spatial comparison using the Madeira river systems upstream and downstream of the Santo Antônio HPP showed that there are statistically no differences between the pre and post-dam concentrations for the two matrices (bottom sediment and SPM) except for Al, Ba and Sr in the bottom sediment. The results of this study indicated that the values found in the filtered water and bottom sediment samples were within the required environmental standards, except for the Ni for the bottom sediment during the falling limb and low waters. In samples of filtered water in some tributaries, the values for Al, Pb and Mn were above the limits established by the legislation.

Keywords: trace elements; Madeira river; tributaries.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Lista de figuras

Figura 1 - Rio Madeira e sua localização dentro do território brasileiro..... 16
Figura 2 - Esquema de funcionamento de um ICP-OES 25
Figura 3 - Área de estudo localizada no rio Madeira entre o afluente rio Caripunas-RO e o Igarapé do Belmont 28
Figura 4 - Vazão do rio Madeira de janeiro de 2008 a setembro de 2016 (a seta em vermelho representa a cheia histórica do rio Madeira, ocorrida no ano de 2014, enquanto que a seta em azul representa o período de coleta deste trabalho)..... 30
Figura 5 - Amostragem de sedimento de fundo 31
Figura 6 - Sistema de filtração a vácuo para obtenção de MPS. 32
Figura 7 - Etapas do processo de preparação das amostras de sedimento de fundo: a) peneiramento, b) secagem, c) maceração e d) após a solubilização química..... 33
Figura 8 - Filtros de MPS após a filtração e em estufa para secagem. 34
Figura 9 - Amostras de água acidificadas após a filtração prontas para as determinações de elementos-traço 34
Figura 10 - Equipamento ICP-OES marca Perkin Elmer, modelo Optima 8300 com amostrador automático modelo S10 utilizado para as determinações dos elementos-traço..... 35
Figura 11 - Boxplots referentes aos resultados sazonais de (a) condutividade elétrica e (b) pH39
Figura 12 - Boxplots referentes aos resultados sazonais de (a) oxigênio dissolvido e (b) turbidez 40
Figura 13 - Análise discriminante dos resultados de sedimento (MD = Madeira, TB = tributários, AA = águas altas, AB = águas baixas, E = enchente e V = vazante)..... 41
Figura 14 - Teores de sólidos em suspensão dos sistemas Madeira e tributários durante o período de estudo..... 43
Figura 15. Análise discriminante dos resultados de MPS (MD = Madeira, TB = tributários, AA = águas altas, AB = águas baixas, E = enchente e V = vazante) 44
Figura 16 - Boxplots referentes aos resultados sazonais de Al nas amostras de sedimento ... 49
Figura 17 - Boxplots referentes aos resultados sazonais de Al nas amostras de MPS..... 49
Figura 18 - Boxplots referentes aos resultados sazonais de As nas amostras de sedimento ... 50
Figura 19 - Boxplots referentes aos resultados sazonais de As nas amostras de MPS 51
Figura 20 - Boxplots referentes aos resultados sazonais de Ba nas amostras de sedimento ... 51
Figura 21 - Boxplots referentes aos resultados sazonais de Ba nas amostras de MPS 52
Figura 22 - Boxplots referentes aos resultados sazonais de Cu nas amostras de sedimento ... 53
Figura 23 - Boxplots referentes aos resultados sazonais de Cu nas amostras de MPS 53
Figura 24 - Boxplots referentes aos resultados sazonais de Pb nas amostras de sedimento ... 54
Figura 25 - Boxplots referentes aos resultados sazonais de Pb nas amostras de MPS..... 54
Figura 26 - Boxplots referentes aos resultados sazonais de Mn nas amostras de sedimento .. 55
Figura 27 - Boxplots referentes aos resultados sazonais de Mn nas amostras de MPS 56
Figura 28 - Boxplots referentes aos resultados sazonais de Ni nas amostras de sedimento ... 57
Figura 29 - Boxplots referentes aos resultados sazonais de Ni nas amostras de MPS..... 57
Figura 30 - Boxplots referentes aos resultados sazonais de Sr nas amostras de sedimento 58
Figura 31 - Boxplots referentes aos resultados sazonais de Sr nas amostras de MPS 58
Figura 32 - Boxplots referentes aos resultados sazonais de V nas amostras de sedimento..... 59
Figura 33 - Boxplots referentes aos resultados sazonais de V nas amostras de MPS 59
Figura 34 - Boxplots referentes aos resultados sazonais de Zn nas amostras de sedimento ... 60
Figura 35 - Boxplots referentes aos resultados sazonais de Zn nas amostras de MPS 60

Lista de tabelas

Tabela 1 - Caracterização das águas superficiais amazônicas 17
Tabela 2 - Funções biológicas e toxicidade de alguns elementos-traço 22
Tabela 3 - Disponibilidade dos elementos-traço em solos 23
Tabela 4 - Valores utilizados dos parâmetros do ICP-OES 36
Tabela 5 - Recuperações absolutas e percentuais da amostra certificada SS2 (SSP-SCIENCE) (sedimento e MPS) e os limites de detecção da técnica (LDT) para as duas matrizes 38
Tabela 6 - Distâncias de Mahalanobis para as amostras de sedimento (MD = Madeira, TB = tributários, AA = águas altas, AB = águas baixas, E = enchente e V = vazante) 42
Tabela 7 - Distância de Mahalanobis (MD = Madeira, TB = tributários, AA = águas altas, AB = águas baixas, E = enchente e V = vazante) 45
Tabela 8 - Valores de TFP (sazonais e anual) para os dez elementos-traço deste estudo 45
Tabela 9 - Comparação geral dos sistemas Madeira e tributários para os elementos-traço avaliados para as amostras de sedimento de fundo e MPS 47
Tabela 10 - Período de ocorrência das concentrações máximas e mínimas dos elementos-traço para sedimento de fundo e MPS no sistema Madeira 61
Tabela 11 - Período de ocorrência das concentrações máximas e mínimas dos elementos-traço para sedimento de fundo e MPS no sistema tributários 62
Tabela 12 - Concentrações mínimas e máximas dos elementos-traço presentes nas amostras de água filtrada (fração dissolvida) 63
Tabela 13 - Comparação espacial dos sistemas Madeira e tributários para os elementos-traço avaliados para as amostras de sedimento e MPS 65

Lista de quadros

Quadro 1 - Descrição das estações de coleta com suas respectivas coordenadas geográficas.29

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO 14

1 - **REVISÃO DA LITERATURA** 16
1.1 - **Hidrografia do rio Madeira** 16
1.2 - **Pulso de inundação** 18
1.3 - **Histórico de estudos de elementos-traço na bacia do Rio Madeira** 18
1.4 - **Sedimentos de fundo e material particulado em suspensão (MPS) – aspectos gerais e composição química** 19
1.5 - **Elementos-traço e seu transporte no ambiente aquático** 20
1.6 - **Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES)** 24

2 **OBJETIVOS** 27
2.1 **Objetivo geral** 27
2.2 **Objetivos específicos** 27

3 - **METODOLOGIA** 28
3.1 - **Área de estudo** 28
3.2 - **Desenho experimental** 28
3.3 - **Amostragem** 30
3.3.1 – Período das coletas 30
3.3.2 – Parâmetros limnológicos 31
3.3.3 - Sedimento de fundo (SD) 31
3.3.4 - Material particulado em suspensão (MPS) e água (AG) 31
3.4 - **Preparação das amostras e análise** 32
3.4.1 - Sedimentos de fundo (SD) 32
3.4.2 - Material particulado em suspensão (MPS) 33
3.4.3 - Água subsuperficial e de fundo 34
3.4.4 - Controle de qualidade analítica 35
3.4.5 - Condições de análise no ICP-OES 36
3.4.6 - Tratamento estatístico 36

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO 38
4.1 - Controle de qualidade 38
4.2 - Parâmetros físico-químicos 39
4.3 - Sedimentos (SD) 41
4.3.1 - Análise discriminante para os resultados de sedimento (SD) 41
4.4 - Material particulado em suspensão (MPS) 42
4.4.1 - Transporte de Material Particulado em Suspensão (MPS) e fluxo particulado dos elementos-traço 42
4.4.2 - Análise discriminante para os resultados de MPS 43
4.4.3 - Transporte fluvial particulado (TFP) dos elementos-traço 45
4.5 - Elementos-traço nos sedimentos de fundo (SD), material particulado em suspensão (MPS) e água (AG) 46
4.5.1 - Comparações gerais entre sedimento de fundo e MPS 46
4.5.2 - Comparações sazonais dos sedimentos de fundo e MPS 48
a) Alumínio (Al) 48

b) Arsênio (As) 50
c) Bário (Ba) 51
b) Cobre (Cu) 52
c) Chumbo (Pb) 53
d) Manganês (Mn) 55
e) Níquel (Ni) 56
f) Estrôncio (Sr) 57
g) Vanádio (V) 58
h) Zinco (Zn) 59
4.5.3 - Comparações sazonais da água filtrada (dissolvida) 62
4.5.4 - Comparações espaciais para os sedimentos e MPS 64

5 CONCLUSÕES 66

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 67

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E UNIDADES

< LDT	Abaixo do limite de detecção da técnica
$\mu g.L^{-1}$	Micrograma por litro
µm	Micrômetro
$\mu S.cm^{-1}$	Microsiemens por centímetro
ACP	Análise de Componentes Principais
Al	Alumínio
As	Arsênio
Ba	Bário
Co	Cobalto
Cu	Cobre
DP	Desvio-padrão
Fe	Ferro
$g.cm^{-3}$	Grama por centímetro cúbico
HCl	Ácido clorídrico
Hg	Mercúrio
HNO_3	Ácido nítrico
ICP-OES	Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy (Espectrômetro de Emissão Óptica com Plasma Acoplado Indutivamente)
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry (União Internacional de Química Pura e Aplicada)
K	Potássio
km	Quilômetro
km^2	Quilômetros quadrados
KW	Kruskal-Wallis
m	metro
$m^3.s^{-1}$	Metro cúbico por segundo
$mg.g^{-1}$	Miligrama por grama
$mg.kg^{-1}$	Miligrama por quilo
$mg.L^{-1}$	Miligrama por litro
mL	Mililitro
mm	Milímetro
Mn	Manganês
MPS	Material Particulado em Suspensão
MW	Mann-Whitney
N	Normal
Ni	Níquel
NTU	Nephelometric Turbidity Units (Unidade nefelométrica de turbidez)
ºC	Grau *Celsius*
Pb	Chumbo
pH	Potencial Hidrogeniônico
ppb	Partes por Bilhão
ppm	Partes por Milhão
RO	Rondônia
Si	Silício
Sr	Estrôncio
TFP	Transporte Fluvial Particulado
TSS	Total de Sólidos em Suspensão

UNIR	Universidade Federal de Rondônia
V	Vanádio
WCP	Wolfgang Christian Pfeiffer
Zn	Zinco

INTRODUÇÃO

Inicialmente, os estudos sobre os elementos-traço abordavam pesquisas relacionadas a implementação de técnicas analíticas e a compreensão da formação e uso do solo, assim como a nutrição de vegetais. A partir da década de 70, as concentrações de vários elementos-traço em diversas matrizes ambientais (solos, água, sedimentos, plantas, animais, entre outros) têm recebido cuidadosos estudos e foram classificados como fatores que podem trazer graves riscos à saúde do homem e ao meio ambiente.

Esse grupo de substâncias possui uma grande importância sob o ponto de vista eco-toxicológico, uma vez que alguns deles, mesmo em baixíssimas concentrações, são capazes de desencadear graves efeitos tóxicos em organismos vivos. Essa toxicidade pode ser explicada pela sua grande afinidade pelo radical sulfidrila (-SH) presentes nas proteínas. Algumas enfermidades que podem ser destacadas são a doença de Wilson, o mal de Minamata e a doença de Itai-itai, além de inúmeras formas de câncer (IARC, 1993).

Para isso, as políticas públicas de diversos países passaram a buscar basicamente três aspectos: a) determinação e quantificação de agentes xenobióticos em amostras ambientais; b) estabelecimento de níveis de referências em ambientes naturais ("*background*") e c) compreensão do comportamento e da distribuição desses contaminantes tanto em ambientes naturais quanto nos antropizados.

Para a diminuição dos impactos causados pela presença desses contaminantes no ambiente, é necessário a realização de uma *análise de risco*. Nesses casos, são investigadas formas de se definir normas de segurança, de modo que o contato com o poluente seja mínimo e que as concentrações estejam sempre abaixo dos limites estabelecidos por resoluções nacionais e internacionais.

No Brasil, esses valores de concentração são muito escassos, o que dificulta qualquer tomada de decisão de políticas ambientais, uma vez que os estudos na área foram majoritariamente realizados as regiões mais industrializadas do país (sul e sudeste). No que se diz respeito à Amazônia, principalmente devido ao histórico da atividade garimpeira de ouro na região do alto rio Madeira, muitas foram as pesquisas realizadas no intuito de compreender a biogeoquímica do mercúrio (Hg), em detrimento de outros elementos-traço tão nocivos quanto. Os estudos sobre a biogeoquímica dos elementos-traço são fundamentais para o delineamento de um panorama referente às contribuições naturais e antrópicas para o ecossistema amazônicos, além de contribuir para a identificação de possíveis áreas das fontes de contaminação.

A proposta deste trabalho justifica-se pela preocupação de estudar a relação entre as matrizes água, sedimento e material particulado em suspensão quanto à dinâmica dos seguintes elementos-traço: alumínio (Al), arsênio (As), bário (Ba), cobre (Cu), manganês (Mn), chumbo (Pb), níquel (Ni), estrôncio (Sr), vanádio (V) e zinco (Zn), em quatro períodos hidrológicos bem distintos: enchente, águas altas, vazante e águas baixas, durante os anos de 2015 e 2016 na bacia hidrográfica do rio Madeira (RO). Partindo do princípio que qualquer interferência no sistema pode causar sérios impactos no que se refere à ecotoxicologia desse ambiente, uma vez que o sedimento de fundo é local de deposição acumuladora dos poluentes e uma fonte de contaminação em potencial. Ademais, alterações em parâmetros físico-químicos importantes tais como o pH, condutividade, e/ou potencial redox, podem ocasionar a disponibilidade (dessorção) de elementos traço para o curso d'água, possibilitando a inserção na biota.

O local de estudo selecionado foi o rio Madeira e seus afluentes devido às grandes modificações que vem ocorrendo nos últimos anos nessa área, como por exemplo, a construção e instalação do Complexo Hidrelétrico do rio Madeira. Como o rio Madeira tem seus quatro períodos sazonais bem definidos (águas altas, vazante, águas baixas e enchente) e propõe-se estações de coleta com características bem heterogêneas: algumas em regiões relativamente isoladas de atividades a montante da cidade de Porto Velho, outras se localizam próximo a locais onde o rio Madeira recebe toda a carga de esgoto proveniente da cidade de Porto Velho, via Igarapé Belmont. Devido à inexistência de um sistema de saneamento básico eficiente na cidade de Porto Velho (RO), toda a carga de esgoto produzida pelos habitantes acaba se dirigindo ao rio Madeira e se depositando no sedimento, o que a torna outra provável fonte de contaminação do corpo hídrico com elementos-traço (SOUSA et al., 2015).

1. REVISÃO DA LITERATURA

1.1 Hidrografia do Rio Madeira

A bacia amazônica, no que se refere à sua área de drenagem e vazão, cobre 6.112.000 km^2 e descarrega no oceano Atlântico, um volume de água que corresponde a cerca de 15% do total que deságua nos oceanos. Além disso, se estende por sete países: o Brasil (63%), o Peru (16%), a Bolívia (12%), a Colômbia (5,6%), o Equador (2,3%), a Venezuela (0,8%) e a Guiana (0,3%) (MOLINIER, 1994).

A sub-bacia do Rio Madeira, que representa cerca de 23% de toda a bacia amazônica se estende sobre três países (Bolívia, Brasil e Peru), com uma área de 1400000 km^2 e vazão média de 31200 m^{3}s^{-1} sendo assim, o principal afluente do Amazonas (MOLINIER et al., 1993). Seu principal rio, o Madeira (figura 1), é o principal contribuinte da margem direita do sistema Solimões-Amazonas, no estado do Amazonas, sendo o mais habitado e com o maior comércio da região.

Figura 1. Rio Madeira e sua localização dentro do território brasileiro.

Fonte: Enciclopédia britânica (2013); https://www.britannica.com/place/Madeira-River

As cabeceiras e alguns dos tributários da bacia do rio Madeira são de origem andina, localizado na área sudoeste da bacia amazônica, enquanto que outros rios são oriundos no Escudo Brasileiro. O rio Madeira, com aproximadamente 1450 km de extensão e com largura média de 500 m, é originado a partir da confluência dos rios Mamoré e Beni, originário dos

planaltos andinos. Dentro do estado de Rondônia, percorre aproximadamente 540 km, passando pela capital Porto Velho, ponto inicial de longos trajetos de navegação fluvial, de grande importância para a região amazônica. Trata-se de um rio de águas barrentas amareladas que possui profundidades limites de visibilidade que vão de 10 a 50 cm, com a presença de áreas de várzea em alternância com áreas de terra firme, enquanto seus tributários apresentam águas claras, tais como o rio Aripuanã e o rio Machado (Ji-Paraná), ambos na margem direita, e uma minoria de tributários de pequeno porte com águas pretas (CPRM, 2010; LYONS e BIRD, 1995; RAPP PY-DANIEL, 2007; SEDAM, 2002; SIOLI, 1985).

O rio Madeira apresenta a maior drenagem de sedimentos em suspensão do estado de Rondônia, e um dos maiores transportadores desse material a nível global (CPRM, 2010). Apresenta em sua extensão, um grande número de unidades geológicas diferentes que atuam como fonte de origem de produtos de erosão e consequentemente de material em suspensão que serão carreados por todo o seu trajeto, cujos valores chegam a cerca de 258.106 $t.ano^{-1}$ até desaguar no rio Amazonas (GUYOT et al., 1995; HORBE et al., 2013). Esse material em suspensão traz consigo características provenientes dos latossolos, cujos principais minerais são oriundos da argila, a caolinita e a gipsita, minerais amorfos e óxidos de ferro e alumínio (GOMES et al., 2009).

A concentração e a natureza dos sólidos em suspensão variam de acordo com muitos parâmetros tais como: a pluviometria (agindo no transporte e aumento na deposição), uso da terra (acelerando o fenômeno da erosão), mineração e a formação geológica (GOMES et al., 2009). Esses aspectos citados, estão diretamente relacionados com a classificação clássica dos rios amazônicos, proposta por Sioli (1984), segundo algumas características gerais (organolépticas e físico-químicas), que podem ser verificadas na tabela 1:

Tabela 1: Caracterização das águas superficiais amazônicas

	Tipos de rios quanto às águas superficiais		
	Águas brancas	Águas claras	Águas negras
Turbidez	Alta	Baixa	Baixa
Transparência[1] (em metros)	0,10 a 0,50	1,10 a 4,30	1,30 a 2,90
Coloração	Ocre	Verde a verde-oliva	Marrom-oliva a marrom-café
pH	6,2-7,2	4,5-7,8	3,8-4,9

Exemplos	Rio Solimões-Amazonas, Rio Madeira	Rio Tapajós, Rio Xingú	Rio Negro, Rio Cururú (tributário do Rio Tapajós)

[1] baseada na transparência do Disco de Secchi

1.2 Pulso de inundação

A combinação da quantidade de chuvas que ocorrem na bacia de drenagem juntamente com o degelo anual da cordilheira dos Andes que ocorrem no verão é responsável por um fenômeno denominado pulso de inundação, característico dos grandes rios amazônicos (JUNK et al., 1989).

Este fenômeno monomodal, que ocasiona a variação no nível de água e controla o funcionamento ecológico, hidrológico, físico, químico e biológico do sistema, apresenta quatro estações hidrológicas bem definidas (enchente, cheia ou águas altas, vazante e seca ou águas baixas). Ademais, é responsável pela transferência de uma grande quantidade de material orgânico presente no ambiente terrestre para os corpos d'água, alterando inúmeros parâmetros físico-químicos, tais como o pH, turbidez, carbono e oxigênio dissolvido, entre outros (BRITO et al., 2017; TUNDISI et al., 2002).

1.3 Histórico de estudos de elementos-traço na bacia do Rio Madeira

Dentre os inúmeros estudos realizados na bacia do Rio Madeira, as amostras ambientais mais utilizadas foram água, sedimentos em suspensão e sedimentos de fundo tanto de rios quanto de lagos.

Lacerda et al. (1990) compararam as concentrações de elementos-traço provenientes de sedimentos de rios de águas brancas, claras e pretas. Verificou-se que o teor de matéria orgânica é maior nos rios de águas negras (9,0%) quando comparado com os de águas claras (5,2%) e os de águas brancas (3,9%). Quanto à composição química, Fe e Mn apresentaram altas concentrações nos rios de águas claras, enquanto que Cu, Zn e Hg as maiores médias foram nas águas negras e Cr, Pb, Co e Ni com grande proximidade dos resultados nos três ambientes. Desse modo, os autores concluíram que os parâmetros hidroquímicos usados para a classificação dos rios amazônicos podem ser estendidos para os sedimentos de fundo.

Galvão et al. (2009) investigaram as variações sazonais do material em suspensão e elementos-traço comparando a estação seca (novembro de 2003) e uma estação chuvosa (fevereiro de 2004) e puderam inferir que as concentrações de Cr, Hg, Mn, Co e Fe presentes no

material sólido em suspensão não variavam quando comparados os dois períodos sazonais avaliados. Verificou-se que a quantidade de sólidos em suspensão no período de cheia foi superior à do período de seca. Ademais, apenas as concentrações de Cu, Pb e Zn apresentaram diferenças entre os períodos estudados, porém, associações de causa e efeito não puderam ser feitas para esses elementos-traço em relação aos sólidos em suspensão.

Gomes et al. (2009) avaliaram a relação entre os sedimentos em suspensão e as concentrações de elementos-traço (Cd, Cr, Cu, Zn, Pb, Fe, Co, Mn e Hg) em dois períodos sazonais: vazante (22 a 25 de novembro de 2003) e cheia (22 a 25 de fevereiro de 2004) através da análise de componentes principais – ACP (Análise de Componentes Principais) no Alto rio Madeira e seus tributários. Verificou-se que somente o Hg apresentou uma influência antrópica no local de estudo. Além disso, o uso da análise das componentes principais revelou que inúmeros fatores sazonais, como: os solos da margem, o uso do solo para atividades agropecuárias, a interferência de áreas de várzea e dos rios tributários podem alterar as características geoquímicas dos sólidos em suspensão do rio Madeira.

Queiroz et al. (2011) realizaram um estudo com base em análises granulométricas, mineralógicas e químicas no rio Madeira e tributários (rio Sampaio, rio Aripuanã, rio Manicoré, rio Marmelos, rio Antônio, rio Puruzinho, rio Machado e rio Jamari). Os autores verificaram que os sedimentos do rio Madeira são mais arenosos, e quanto à sua composição, possuem maior quantidade de quartzo e menores concentrações de elementos-traço quando comparados aos dos tributários.

Horbe et al. (2013) avaliaram as águas do rio Madeira e de seus principais tributários entre a cidade de Humaitá até a foz, no rio Amazonas. Os parâmetros físico-químicos avaliados foram: pH, condutividade elétrica, turbidez, íons maiores, elementos-traço e isótopos de Sr nos períodos de águas baixas, enchente e vazante no período de 2009 e 2010. Comparando apenas os mesmos elementos-traço deste trabalho, constataram que o Al, Ba, Cu, Mn, Sr e Zn estavam com teores acima de 1 $\mu g.L^{-1}$, enquanto que o As, Ni, Pb e V estavam a uma concentração entre 0,5 e 1 $\mu g.L^{-1}$, com uma influência da sazonalidade, onde se encontravam mais diluídos nas águas altas, do que na vazante e águas baixas.

1.4 Sedimentos de fundo e material particulado em suspensão (MPS) – aspectos gerais e composição química

Os sedimentos de fundo são matrizes ambientais de origem mineral e orgânica que atuam como carreadores e possíveis fontes de contaminantes de sistemas aquáticos e são

compostos por partículas morfologicamente e quimicamente diferentes. Os contaminantes associados aos sedimentos de fundo não estão necessariamente fixos à sua estrutura, mas apresentam um comportamento altamente dinâmico com a coluna d'água por meio de atividades biológicas e químicas que podem alterar determinadas condições ambientais (p. ex. pH, salinidade e/ou potencial de oxirredução) (FORSTNER, 1989). Desse modo, essas matrizes ambientais são importantes para a realização de especiações químicas de ambientes aquáticos, uma vez que sua composição pode fornecer informações sobre o histórico do ecossistema local quanto de suas respostas diante a ações antrópicas (ESTEVES, 2011).

O Conselho Nacional de Pesquisa Americano (2003) define o sedimento de fundo como todo material sólido originado por intemperismos e podem ser formados por erosão e deposição por água (como praias), ar (como dunas) ou gelo (como morainas) e ficam depositados em fundos de rios, lagos ou oceanos por muito tempo. Segundo Davie (2008), os sedimentos podem indicar tanto contaminações recentes em grande escala quanto contaminações mais antigas com níveis baixos de poluentes. No entanto, ressalta-se que há poluentes que não permanecem associados aos sedimentos, tornando dessa forma conveniente apenas o estudo de um grupo menor de substâncias como os metais pesados e o fósforo.

Os sólidos totais em suspensão ou material particulado em suspensão (MPS) são formados pela ressuspensão do sedimento que se encontra no fundo de um ambiente aquático e o seu grau de formação está relacionado com a intensidade de circulação da massa d'água, quando compara-se, por exemplo, os ambientes lóticos (p. ex. rios) aos lênticos (p.ex. lagos e lagoas) (MEGER, 2007). Além disso, o regime pluviométrico, o uso da terra, atividades de mineração e a própria formação geológica do ambiente também são fatores decisivos que interferem na dinâmica do rio e na quantidade de MPS transportado pelas águas (GOMES et al. 2009).

1.5 Elementos-traço e seu transporte no ambiente aquático

Um dos aspectos mais discutidos quando se trata de elementos-traço é inicialmente a sua definição para esses grupos de espécies químicas. Elemento-traço pode ser definido como qualquer espécie que está presente na litosfera em níveis abaixo de 0,1%, ou concentrações na ordem de partes por bilhão (ppb) a partes por milhão (ppm) em diversos sistemas ambientais. Estão inclusas várias subcategorias de compostos como: os metais-traço, metais pesados, micronutrientes (em concentrações <50 $mg.g^{-1}$ para crescimento de vegetais) e espécies-traço inorgânicas. Ressalta-se que o termo "metais-pesados" (metais com densidade acima de 5,0

g.cm^{-3}) vem caindo em desuso, principalmente pelo fato de nunca ter sido aceito por entidades oficiais de química, como o IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada), por exemplo (ESTEVES, 2011; SPARKS, 2003). No entanto, apesar de ser a mais correta, a definição "elementos-traço" também não é totalmente precisa, uma vez que um mesmo elemento pode se comportar como "traço" em materiais biológicos, mas em um compartimento ambiental ser abundante. Ademais, este termo é muito abrangente, pois serve para se referir a elementos que estão inclusos nas categorias de metais (como o cádmio, cromo, cobalto, cobre, ouro, chumbo, manganês, mercúrio, molibdênio, níquel, etc.), metaloides (boro, arsênio e antimônio), não-metais (selênio), actinóides (urânio) e halogênios.

Os elementos-traço são componentes da litosfera e podem se tornar disponíveis no ambiente naturalmente, por processos de intemperismo de rochas e de erosão dos solos ou através de atividades antrópicas como atividades industriais e de mineração, despejo de efluentes urbanos nos corpos hídricos e águas provenientes de regiões com uso intenso de fertilizantes e defensivos agrícolas (ESTEVES, 2011). Ademais, as atividades vulcânicas e as erosões causadas pela água são as principais de mobilização e distribuição dos elementos-traço para vários compartimentos ambientais (BONNER e BRIDGES, 1983).

Segundo Guilherme et al. (2005), a contaminação dos solos por elementos-traço é oriunda principalmente pela queima do carvão e descarte inadequado de produtos comerciais, ao passo que para os ecossistemas aquáticos, as fontes incluem efluentes domésticos (As, Cr, Cu, Mn e Ni), energia gerada pela queima do carvão (As, Hg e Se), fundição de metais não-ferrosos (Cd, Ni, Pb e Se), fabricação de ferro e aço (Cr, Mo, Sb e Zn), descarte de lodo de esgoto (As, Mn e Pb) e a deposição atmosférica (Pb e V).

Desse modo, os elementos-traço estão inclusos na categoria de poluentes globais mais comuns, e a sua presença nas águas e/ou na biota pode estar associada a presença de fontes naturais ou antropogênicas destas espécies químicas (PAPAFILIPPAKI et al., 2008).

Do ponto de vista biológico, alguns elementos-traço são considerados essenciais, uma vez que possuem papeis importantes no metabolismo celular como por exemplo, o cromo, ferro, níquel, selênio e zinco. Normalmente, esses elementos se encontram numa faixa de concentração muito baixa, mas o seu desbalanceamento no organismo devido à contaminação ambiental, pode elevar as concentrações, tornando-se danoso a organismos vivos (tabela 2) possível até mesmo a morte. (MOHIUDDIN et al., 2012). Já entre os elementos-traço que não se conhece nenhuma função biológica (ou não essenciais), pode-se citar o arsênio, cádmio, mercúrio e chumbo (EMBRAPA, 2009).

Tabela 2: Funções biológicas e toxicidade[a] de alguns elementos-traço

Elemento		Função Biológica	Toxicidade relativa	
Nome	**Símbolo**		**Plantas[b]**	**Mamíferos**
Arsênio	As	Desconhecido em animais. Constituinte de fosfolipídios em algas e fungos	MA (5-20)	A
Bário	Ba	Desconhecido	B (500)	A (formas solúveis)
Cromo	Cr	Pode estar envolvido no metabolismo de açúcares em mamíferos.	MA (5-30)	A (Cr^{6+}) M (Cr^{3+})
Cobre	Cu	Essencial para todos os organismos. Cofator em enzimas oxiredutoras e no transporte de O_2.	MA (20-100)	M
Manganês	Mn	Essencial para todos os organismos. Envolvido na quebra de moléculas de água na reação da fotossíntese.	BM (300-500)	M
Níquel	Ni	Desconhecido em mamíferos. Pode ser essencial para plantas. Encontrado na enzima urease.	MA (10-100)	M
Chumbo	Pb	Desconhecido.	M (30-300)	A (cumulativo)
Vanádio	V	Requerido por algas verdes; pode estar envolvido na fixação de N_2. Constituinte da hemoglobina e porfirina.	A (5-10)	A
Zinco	Zn	Essencial para todos os organismos. Cofator em inúmeras enzimas	BM (100-400)	BM

[a]As letras representam a toxicidade do elemento como baixa (B), moderada (M) e alta (A).
[b]Os números em parênteses denotam a concentração do elemento no tecido foliar ($\mu g.g^{-1}$ peso seco ou ppm).

Fonte: Adaptado de McBRIDE (1994)

O transporte de elementos-traço nos corpos d'água está relacionado à adsorção desses contaminantes nas partículas de MPS, fenômeno que ocorre facilmente em condições físico-químicas normais. Vale ressaltar que o fenômeno de carreamento é dependente do comportamento geoquímico do contaminante, de parâmetros físico-químicos como o pH e potencial redox, além da interação entre os sólidos e as espécies químicas envolvidas (FÖRSTNER E WITTMANN, 1983; BONOTTO e SILVEIRA, 2003).

Desse modo, rios que apresentam um histórico de recebimento de rejeitos industriais e/ou domésticos, revelam grandes concentrações de elementos químicos na fase dissolvida,

enquanto que rios que não sofreram intervenções antrópicas apresentam a maior porcentagem do teor associado ao material particulado em suspensão (HATJE et al., 2003). A tabela 3 elenca alguns fatores que contribuem para a disponibilidade ou retenção dos elementos-traço nos solos.

Tabela 3: Disponibilidade dos elementos-traço em solos

Atributo do solo	Base para o impacto	Impacto na mobilidade
Ligantes inorgânicos dissolvidos	Aumento da solubilidade do elemento-traço	Aumento
Ligantes orgânicos dissolvidos	Aumento da solubilidade do elemento-traço	Aumento
Baixo pH	Redução na adsorção de cátions em óxidos de Fe, Al e Mn	Aumento
	Aumento na adsorção de ânions em óxidos de Fe, Al e Mn	Diminuição
	Precipitação crescente de oxiânions	Diminuição
Alto pH	Precipitação crescente de cátions como carbonatos e hidróxidos do metal	Diminuição
	Aumento na adsorção de cátions em óxidos de Fe, Al e Mn	Aumento
	Complexação crescente de alguns cátions por ligantes dissolvidos	Aumento
	Aumento na adsorção de cátions por material humificado sólido	Diminuição
	Redução na adsorção de ânions	Aumento
Alto conteúdo de argila	Aumento na troca catiônica (em qualquer valor de pH)	Diminuição

Alto conteúdo de húmus	Aumento da complexação para a maioria dos cátions	Diminuição
Presença de óxidos ou de revestimentos de Fe, Al ou Mn	Aumento na adsorção de cátions com o aumento do pH	Diminuição
	Aumento na adsorção de ânions com o decréscimo de pH	Diminuição
Redox	Diminuição da solubilidade em baixo potencial redox na forma de sulfetos do metal quando na presença de enxofre	Diminuição
	Aumento da solubilidade de óxidos e hidróxidos de metais divalentes quando comparados com os trivalentes	Aumento
	Diminuição da complexação em solução para os menores estados de oxidação	Aumento
	Redução na adsorção para os menores estados de oxidação	Aumento

Fonte: Adaptado de HAYES e TRAINA (1998).

1.6 Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES)

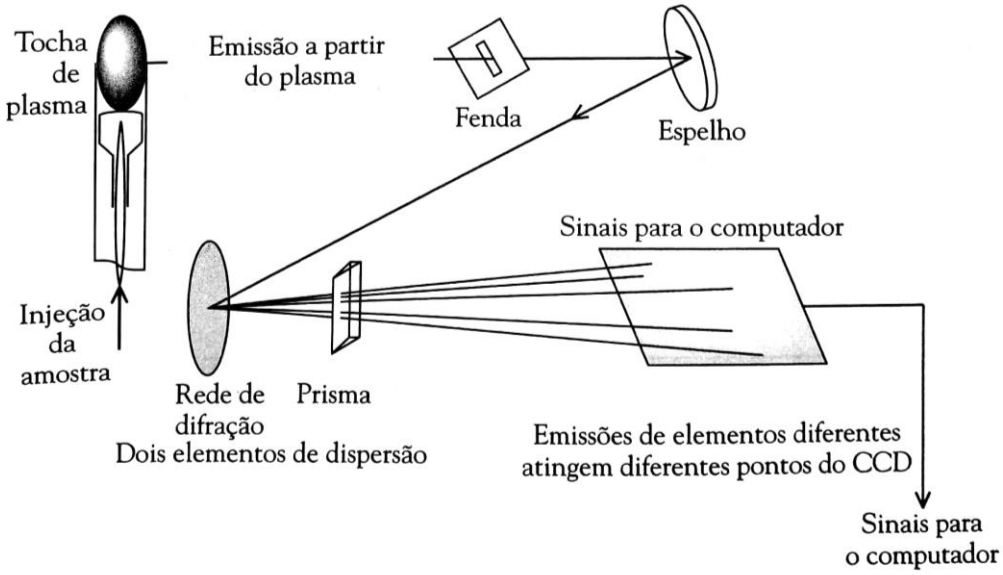
Na espectrometria de emissão atômica, uma fonte de energia externa (calor ou energia elétrica) é responsável pela excitação dos átomos de um determinado analito. Normalmente essa fonte de energia se encontra sob a forma de um plasma, uma chama, uma descarga sob baixa pressão ou um laser de potência (SKOOG et al., 2008). Os espectros de emissão podem ser obtidos a partir de uma única condição de excitação, desse modo, espectros para dezenas de elementos químicos em uma faixa ampla de concentração são formados simultaneamente a partir de uma única alíquota amostral. E como consequência dessa simultaneidade analítica, há uma redução na quantidade de amostra a ser requerida para as análises (SKOOG et al., 2002).

Na espectrometria de emissão de plasma, o gás, que geralmente é o argônio (Ar), se ioniza formando um plasma a partir de um campo elétrico forte, que podem ser basicamente de três tipos: o plasma de acoplamento indutivo (*inductively coupled plasma* – ICP), o plasma

de corrente direta (*direct current plasma* – DCP) e o plasma induzido por micro-ondas (*microwave induced plasma* – MIP) (SKOOG et al., 2002).

Simplificadamente, o funcionamento do ICP-OES (figura 2) ocorre da seguinte forma: a) com a atomização das amostras pelo plasma, a radiação eletromagnética proveniente da amostra é encaminhada para lentes e espelhos e focalizada para uma grade de difração, b) há uma separação dos comprimentos de onda, com posterior focalização sobre um tubo fotomultiplicador (TFM) ou outro detector (para detecção simultânea de comprimentos de onda, normalmente é usado o CCD - *charge-coupled device* ou em português, dispositivo de carga acoplada), onde haverá a conversão de cada radiação em sinal eletrônico e c) os comprimentos de onda identificam os elementos que emitiram os fótons e a intensidade de cada radiação medida pelo TFM reflete a concentração individual dos elementos na amostra (BAIRD, 2002).

Figura 2: Esquema de funcionamento de um ICP-OES (BAIRD, 2002).



As temperaturas no plasma alcançam valores muito elevados (7000 a 15000 K), o que propicia uma baixa interferência nas análises dos elementos químicos, uma vez que o plasma alcança temperaturas muito mais elevadas e devido à presença do ambiente estável e quimicamente inerte da atmosfera de argônio, quando comparado às análises que fazem o uso de chamas, cujo ambiente é violento e altamente reativo. Outras vantagens são que o uso do plasma permite a quantificação de elementos que tendem a formar compostos resistentes à

decomposição térmica como o boro (B), fósforo (P), tungstênio (W), urânio (U), zircônio (Zr) e nióbio (Nb) e a possibilidade de determinação de não-metais como o cloro (Cl), bromo (Br), iodo (I) e enxofre (S) (SKOOG et al., 2002; VOGEL et al., 2002).

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

- Compreender a dinâmica e identificar as fontes potenciais dos elementos-traço no rio Madeira e afluentes

2.2 Objetivos específicos

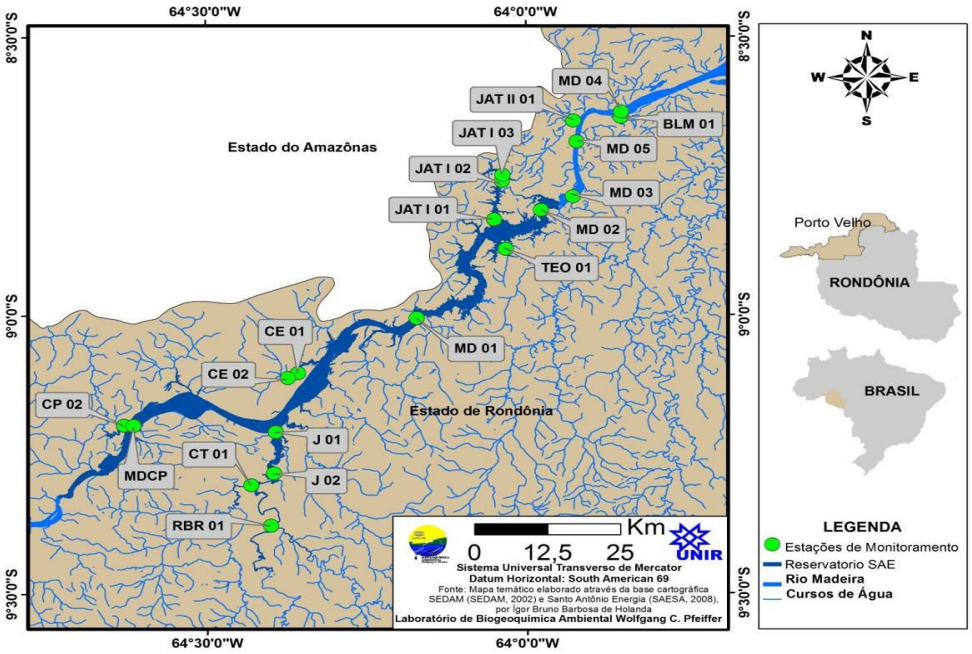
- Quantificar os níveis dos seguintes elementos-traço: alumínio (Al), arsênio (As), bário (Ba), cobre (Cu), manganês (Mn), níquel (Ni), estrôncio (Sr), chumbo (Pb), vanádio (V) e zinco (Zn), em amostras de água, sedimento e material particulado em suspensão (MPS) coletadas na Bacia Hidrográfica do rio Madeira.
- Implementar a técnica de quantificação de elementos-traço por ICP-OES (Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Acoplado Indutivamente) no laboratório de Biogeoquímica Ambiental Wolfgang Christian Pfeiffer.
- Correlacionar os elementos-traço com parâmetros limnológicos: pH, condutividade, oxigênio dissolvido e turbidez.

3. METODOLOGIA

3.1 Área de estudo

A área de estudo (figura 3) localiza-se no rio Madeira entre a montante e jusante da barragem da Usina Hidrelétrica Santo Antônio, cuja distância da cidade de Porto Velho é de cerca de 10 km. Seu limite a montante se encontra no eixo da barragem de Jirau, antiga cachoeira do Caldeirão do Inferno (aproximadamente a 130 km de Porto Velho) e a jusante o igarapé Belmont, cerca de 10 km de Porto Velho.

Figura 3: Área de estudo localizada no rio Madeira entre o afluente rio Caripunas e o Igarapé do Belmont.



3.2 Desenho experimental

Os pontos de coleta das amostras de sedimento de fundo, MPS e água podem ser verificadas no quadro 1 e foram georreferenciados por meio do Sistema de Posicionamento Global por Satélite, através do aparelho receptor para GPS, marca Garmin®, modelo GPSmap 62sc.

Quadro 1: Descrição das estações de coleta com suas respectivas coordenadas geográficas.

Código de campo	**Coordenadas: UTM/Datum: Sad 69/ Zona: 20L**		**Descrição dos pontos de coleta**	**Código de campo (monitoramento limnológico)**
	Longitude	**Latitude**		
BLM 01	406273,967	9044400,601	Igarapé Belmont, cerca de 1 km a montante de sua foz na margem direita do rio Madeira	BEL
CP 02	321048,621	8982950,455	Segunda estação do rio Caripunas, a cerca de 1 km a montante de sua foz	CAR
RBR 01	346294,888	8963076,064	Rio Branco, cerca de 1Km a montante de sua foz na margem direita do rio Jaci Paraná	-
CT 01	342915,750	8971137,340	Rio Contra, cerca de 1km a montante de sua foz na margem esquerda do rio Jaci Paraná	-
J 01	347109,686	8981698,192	Próximo a Foz do rio Jaci-Paraná	JAC 01
J 02	346781,596	8973505,777	Meandro do Rio Jaci-Paraná (Lago Madalena)	Próximo - JAC 02
JAT I 01	384536,320	9024007,790	Rio Jatuarana, próximo a sua Foz no Rio Madeira	Antigo – JAT I
JAT I 02	385860,000	9031612,000	Rio Jatuarana I, a cerca de 10 km a montante da Foz no Rio Madeira	JAT I 01
JAT I 03	385966,168	9032853,925	Rio Jatuarana I, a cerca de 2km a montante da Estação JAT I 02	JAT I 02
JAT II 01	398124,206	9043686,424	Rio Jatuarana II, cerca de 1Km a montante de sua foz na margem esquerda do rio Madeira	JAT II
MDCP	322645,757	8982927,388	Rio Madeira, próximo ao rio Caripunas a Montante da hidrelétrica Santo Antônio	MON 05
MD 01	371247,682	9004371,914	Rio Madeira, próximo as Corredeiras dos Morrinhos	Próximo – MON 03
MD 02	392579,799	9025917,021	Rio Madeira a Montante hidrelétrica Santo Antônio	MON 01
MD 03	398060,995	9028624,335	Rio Madeira a Jusante hidrelétrica Santo Antônio	JUS 01
MD 04	406280,354	9045466,597	Rio Madeira a Jusante hidrelétrica Santo Antônio em frente ao Igarapé Belmont	JUS 02
MD 05	398645,000	9039495,000	Rio Madeira a Jusante hidrelétrica-Santo Antônio entre as estações MD 03 e MD 04	-
CE 01	353334,000	8995132.000	Igarapé Ceará aproximadamente 7 km a montante de sua foz	CEA 01
CE 02	349168,101	8992470,319	Igarapé Ceará aproximadamente 1,5 km a montante da estação CE 01	CEA 02
TE 01	386560,698	9018142,317	Igarapé Teotônio aproximadamente 5 km a montante de sua antiga foz	TEO 02

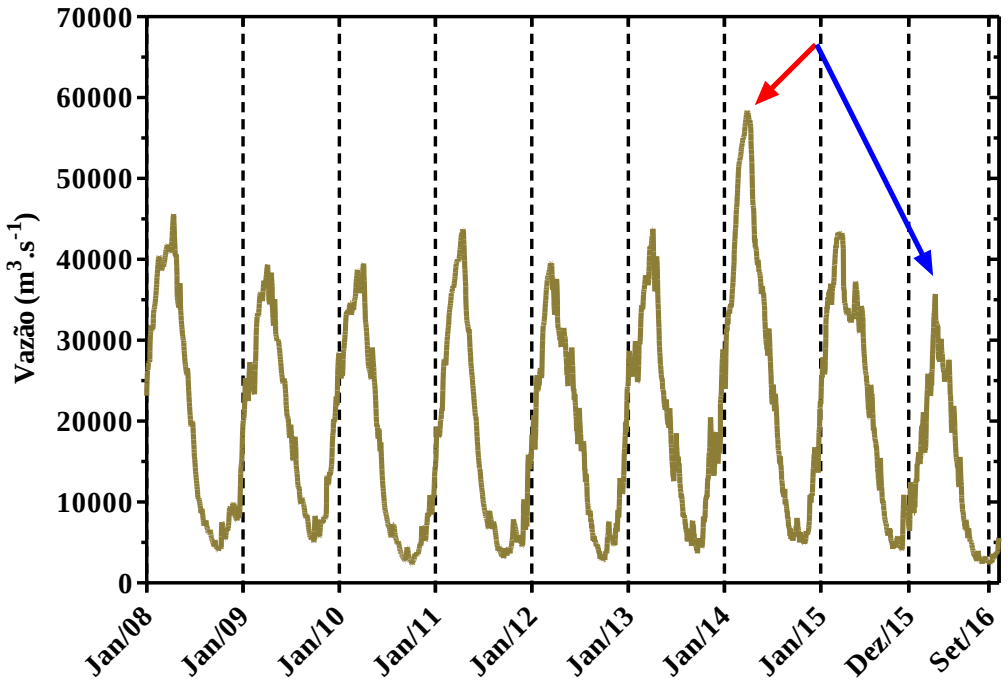
3.3 Amostragem

3.3.1 Período das coletas

A coleta das diferentes matrizes ambientais objetivou amostrar de modo que fosse possível a análise espacial e temporal e estudar os processos biogeoquímicos que afetam a dinâmica dos elementos-traço. As amostragens foram realizadas durante dezembro de 2015 a setembro de 2016, compreendendo os quatro característicos períodos sazonais: enchente (dezembro de 2015), águas altas (março de 2016), vazante (junho de 2016) e águas baixas (setembro de 2016).

A figura 4 representa a variação da vazão do rio Madeira durante o período de janeiro de 2008 a setembro de 2016, através de dados obtidos de uma estação de monitoramento da Agência Nacional de Água (ANA) (código 15400000) de Porto Velho (ANA, 2017).

Figura 4: Vazão do rio Madeira de janeiro de 2008 a setembro de 2016 (a seta em vermelho representa a cheia histórica do rio Madeira, ocorrida no ano de 2014, enquanto que a seta em azul representa o período de coleta deste trabalho).



3.3.2 Parâmetros limnológicos

A obtenção dos parâmetros limnológicos da água (pH, condutividade elétrica, oxigênio dissolvido e turbidez) foi realizada por meio da utilização de sonda multiparâmetros modelo YSI 6920. Os dados provenientes das medições foram adquiridos com o programa de monitoramento limnológico da hidrelétrica Santo Antônio.

3.3.3 Sedimento de fundo (SD)

As amostras de sedimento de fundo foram coletadas (figura 5) trimestralmente considerando os quatro períodos hidrológicos, utilizando-se de coletor pontual de sedimento (draga de Van Veen). Este equipamento permitiu a coleta da camada mais reativa do sedimento de fundo, aproximadamente 5,0 cm de profundidade.

Após a coleta, as amostras de sedimento de fundo foram acondicionadas em sacos plásticos e mantidas resfriadas (cerca de 5ºC) até a preparação da amostra no Laboratório de Biogeoquímica Ambiental WCP/UNIR.

Figura 5: Amostragem de sedimento de fundo

3.3.4 Material Particulado em Suspensão (MPS) e água (AG)

Em garrafas do tipo PET, coletou-se cerca de 4 L de amostra de água tanto do nível subsuperficial quanto do fundo, sendo que para este, fez-se o uso da garrafa de Van Dorn. O material coletado foi destinado também à obtenção do MPS por meio da filtração (figura 6).

Para a filtração, utilizou-se um sistema de filtração a vácuo com membranas de acetato de celulose (marca Millipore de 0,45 μm de porosidade). Em seguida, secou-se os filtros em estufa a 60ºC, para posterior pesagem a fim de se determinar o valor total de sólidos em suspensão (TSS). Esses filtros foram previamente pesados e os volumes filtrados foram medidos para que ao final do processo se obtivesse a massa de MPS por volume filtrado. Durante esse processo, uma alíquota de água filtrada foi destinada para a quantificação dos elementos-traço.

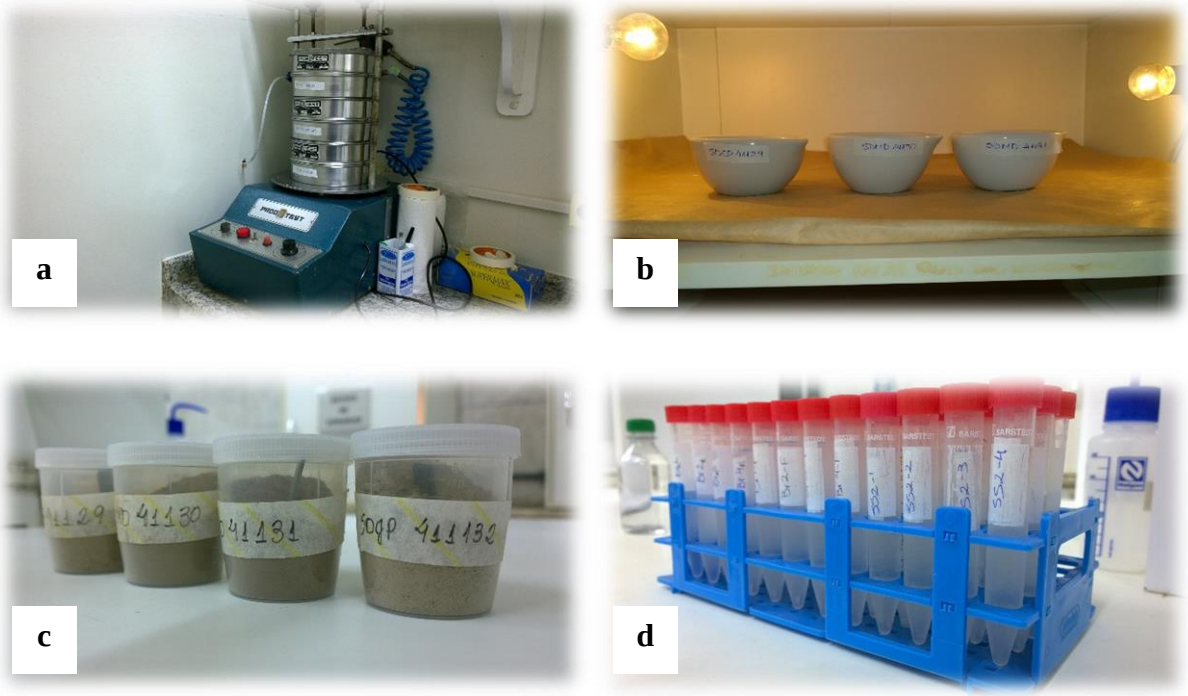
Figura 6: Sistema de filtração a vácuo para obtenção de MPS

3.4 Preparação das amostras e análise

3.4.1 Sedimentos de fundo (SD)

Quanto às etapas de preparo das amostras de sedimento de fundo (figura 7), estas tiveram suas partículas separadas e padronizadas através da realização de uma peneiração a úmido (peneiras de 0,075 mm ou 200 mesh). Após o peneiramento, as amostras foram transferidas para almofarizes de porcelana e levadas para a estufa de secagem (cerca de 60ºC) até total evaporação da água presente nos recipientes. Enfim, macerou-se as amostras secas com pistilos de porcelana e armazenou-se em frascos coletores devidamente identificados.

Figura 7: Etapas do processo de preparação das amostras de sedimento de fundo: a) peneiramento, b) secagem, c) maceração e d) após a solubilização química



Para a quantificação dos elementos-traço nos sedimentos de fundo, pesou-se cerca de 2,0 gramas de amostras de cada amostra (em duplicatas) em béqueres de 100 mL para a realização da solubilização química. Para esse processo, adicionou-se cerca de 8,0 mL de HNO_3 (ácido nítrico, Merck, Alemanha) 65% ($m.m^{-1}$) em cada béquer e levado para evaporar sob aquecimento em chapa aquecedora (Q313F, Quimis – Brasil) a uma temperatura de 120°C. Depois, adicionou-se cerca de 8,0 mL de solução de água régia ($HCl:HNO_3$ [3:1]) em cada béquer e repetiu-se a evaporação da solução. Após a evaporação, as amostras foram ressuspensas com HCl 0,1N e armazenadas em tubos do tipo *Falcon* para o volume final de 15 mL. A extração em sistema aberto é uma alternativa equivalente ao método USEPA 3051 A, esse que utiliza um sistema de micro-ondas ao invés de uma chapa aquecedora. Após preparadas, os elementos-traço presente nas amostras foram quantificados pela técnica de ICP-OES.

3.4.2 Material particulado em suspensão (MPS)

Após a filtração das amostras de água para a obtenção do MPS, secagem e pesagem dos filtros (figura 8) (balança AUW220D, Shimadzu – Brasil), estes foram também transferi-

dos para béqueres de 100 mL a fim de extrair os elementos-traço por meio da solubilização química ácida, com os mesmos reagentes e volumes que foram usados para os sedimentos de fundo. Concluindo o procedimento, as amostras de MPS foram levadas para serem analisadas por meio da técnica de ICP-OES.

Figura 8: Filtros de MPS após a filtração e em estufa para secagem.

3.4.3 - Água subsuperficial e de fundo

Após a transferência de uma alíquota de amostra de água filtrada (fração dissolvida) para garrafas PET de 200 mL logo após o processo de filtração, fez-se a preservação das amostras por meio da adição de ácido nítrico (figura 9) (HNO_3 65% ultra-puro, Merck) a fim de mantê-las em meio ácido com um pH abaixo de 2,0 e levadas para a análise no Espectrômetro de Emissão Óptica com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES Optima 8300/Perkin Elmer) (figura 10), assim como as matrizes ambientais anteriores.

Figura 9: Amostras de água acidificadas após a filtração prontas para as determinações de elementos-traço

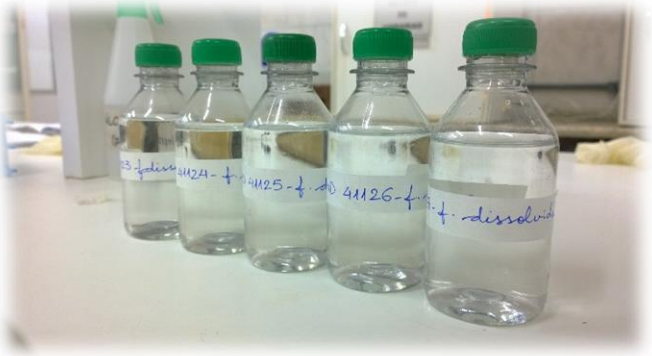


Figura 10: Equipamento ICP-OES marca Perkin Elmer, modelo Optima 8300 com amostrador automático modelo S10 utilizado para as determinações dos elementos-traço.

3.4.4 Controle de qualidade analítica

O controle de qualidade analítica tem como finalidade fornecer uma maior confiabilidade nos resultados obtidos ao final de todo o procedimento analítico. Dentre os artifícios disponíveis, pode-se citar o uso de amostras branco, do uso de duplicatas e de materiais de referência certificados (MRC). Esses últimos são disponibilizados por entidades reconhecidas, e fornecem valores conhecidos de certos analitos, assim como as incertezas associadas. Esses valores nada mais são que resultados consensuais de laboratórios acreditados e não podem ser considerados como valores verdadeiros, mas os que mais se aproximam do que é considerado como tal. (JARDIM e SODRÉ, 2009).

Para o cálculo dos Limites de Detecção da Técnica Analítica (LDT) das matrizes sedimento e material particulado em suspensão para os dez elementos-traço avaliados, utilizou-se a seguinte equação:

$$LDT = [(média\ dos\ brancos\ .\ volume\ final)\ /\ média\ das\ massas]$$

Os brancos foram realizados através da execução de todo o procedimento analítico, porém apenas com os reagentes químicos utilizados, ou seja, sem a presença de amostra, multiplicando pelo volume final (15 mL) e dividindo pela média das massas de todas as amostras analisadas (BASTOS et al.,1998).

O controle de qualidade analítico foi realizado através da adoção de duplicatas e branco controle, para a verificação de possíveis contaminantes presentes nos reagentes utilizados durante todo o processo. Além disso, foram utilizadas amostras da referência certificada SS2 (SSP-SCIENCE), cuja função é determinar a exatidão dos resultados obtidos.

3.4.5 Condições de análise no ICP-OES

Adotou-se as seguintes condições de operação no equipamento através do software WinLab 32 for ICP versão 5.5.0.0174 da Perkin Elmer. Os principais parâmetros podem ser verificados detalhadamente na tabela 4:

Tabela 4: Valores utilizados dos parâmetros do ICP-OES

Parâmetro	Valor estabelecido
Fluxo do plasma	8,0 $L.min^{-1}$
Fluxo auxiliar	0,2 $L.min^{-1}$
Fluxo do nebulizador	0,70 $L.min^{-1}$
Potência da rádio frequência	1500 w
Visão do plasma	Axial
Tempo de integração	5 s
Tempo de estabilização	11 s
Fluxo da amostra	1,00 $mL.min^{-1}$
Tempo de aspiração da amostra	15 s
Tempo de enxágue	15 s
Números de replicatas	2

3.4.6 Tratamento estatístico

As análises estatísticas dos dados foram baseadas em métodos univariados e multivariados. Para a verificação da normalidade dos dados foram requeridos testes adequados com o teste de Shapiro-Wilk. Os testes univariados foram realizados por meio do programa GraphPad Prism 5 e compreenderam os seguintes testes: Mann-Whitney (não-paramétrico) e teste t não-pareado para duas populações de amostras independentes (paramétrico), e Kruskal-Wallis (não-paramétrico) e ANOVA para três ou mais populações (paramétrico). Os testes

multivariados foram realizados no programa XLSTAT 2017. Para todos os testes, univariados e multivariados, o nível de significância foi de $\alpha = 0,05$.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Controle de qualidade

Para as amostras de sedimento de fundo e material particulado em suspensão, os seus respectivos valores de média, recuperação e limite de detecção da técnica se encontram na tabela 5:

Tabela 5: Recuperações absolutas e percentuais da amostra certificada SS2 (SSP-SCIENCE) (sedimento e MPS) e os limites de detecção da técnica (LDT) para as duas matrizes

				Sedimento de fundo	**MPS**
	V.R. ($mg.kg^{-1}$)	**Média ± D.P. ($mg.kg^{-1}$)**	**R.M. (%)**	**LDT médio ($mg.kg^{-1}$)**	**LDT médio ($mg.kg^{-1}$)**
Al	13265	11591,49 ± 1746,38	87,38	$7,75.10^{-4}$	$2,73.10^{-2}$
As	75	71,93 ± 4,50	95,91	$1,75.10^{-6}$	$1,11.10^{-5}$
Ba	215	198,04 ± 12,87	92,11	$1,41.10^{-4}$	$5,24.10^{-3}$
Cu	191	183,44 ± 13,92	96,04	$5,18.10^{-5}$	$2,96.10^{-4}$
Mn	457	427,25 ± 31,40	93,49	$2,80.10^{-4}$	$8,73.10^{-3}$
Pb	126	104,56 ± 7,70	82,98	$2,82.10^{-5}$	$1,09.10^{-3}$
Ni	54	46,37 ± 4,48	85,87	$1,65.10^{-5}$	$6,19.10^{-4}$
Sr	214	192,98 ± 13,20	90,18	$1,55.10^{-4}$	$5,26.10^{-3}$
V	34	28,89 ± 3,55	84,98	$1,59.10^{-6}$	$7,22.10^{-5}$
Zn	467	490,95 ± 36,90	105,13	$1,28.10^{-3}$	$3,48.10^{-2}$

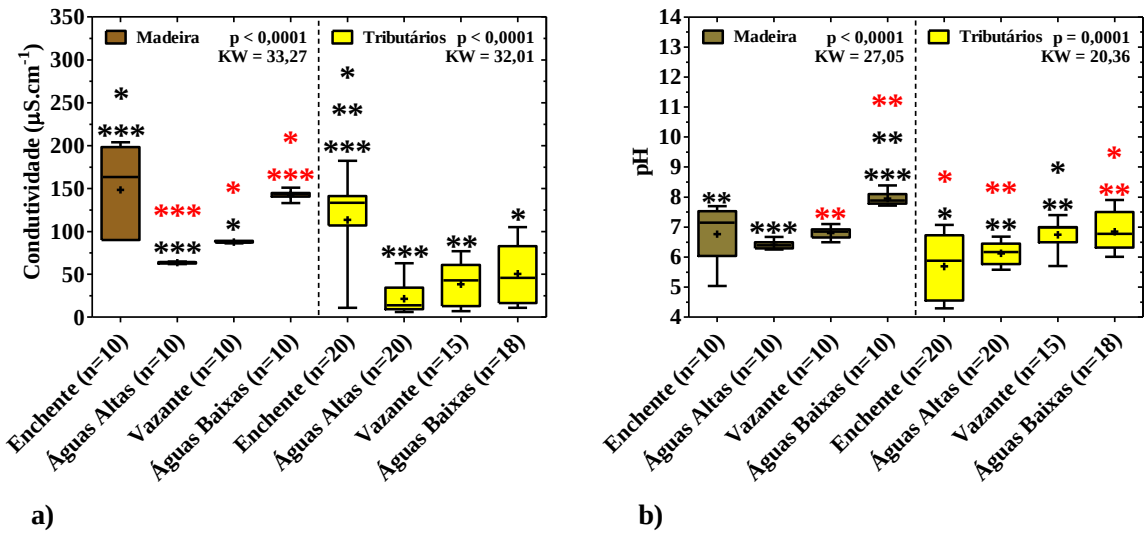
V.R.: valor de referência; D.P.: desvio-padrão; R.M.: recuperação média

A partir dos valores obtidos de recuperação média, verifica-se uma exatidão satisfatória para as análises das amostras certificadas e que também pode ser estendido para as amostras coletadas neste trabalho, uma vez que todo o procedimento de análise foi o mesmo para ambos os tipos de amostras, garantindo-se a confiabilidade nos resultados.

4.2 Parâmetros físico-químicos

Os dados do programa de monitoramento limnológico da hidrelétrica Santo Antônio (condutividade elétrica, pH, oxigênio dissolvido e turbidez) foram organizados segundo o sistema (rio Madeira e tributários) e o período hidrológico (enchente, águas altas, vazante e águas baixas), para fornecer uma compreensão mais abrangente do comportamento dos elementos-traço. A figura 11 apresenta os valores de condutividade elétrica e pH na forma de boxplots e a figura 12 os valores de oxigênio dissolvido e turbidez.

Figura 11: Boxplots referentes aos resultados sazonais de (a) condutividade elétrica e (b) pH

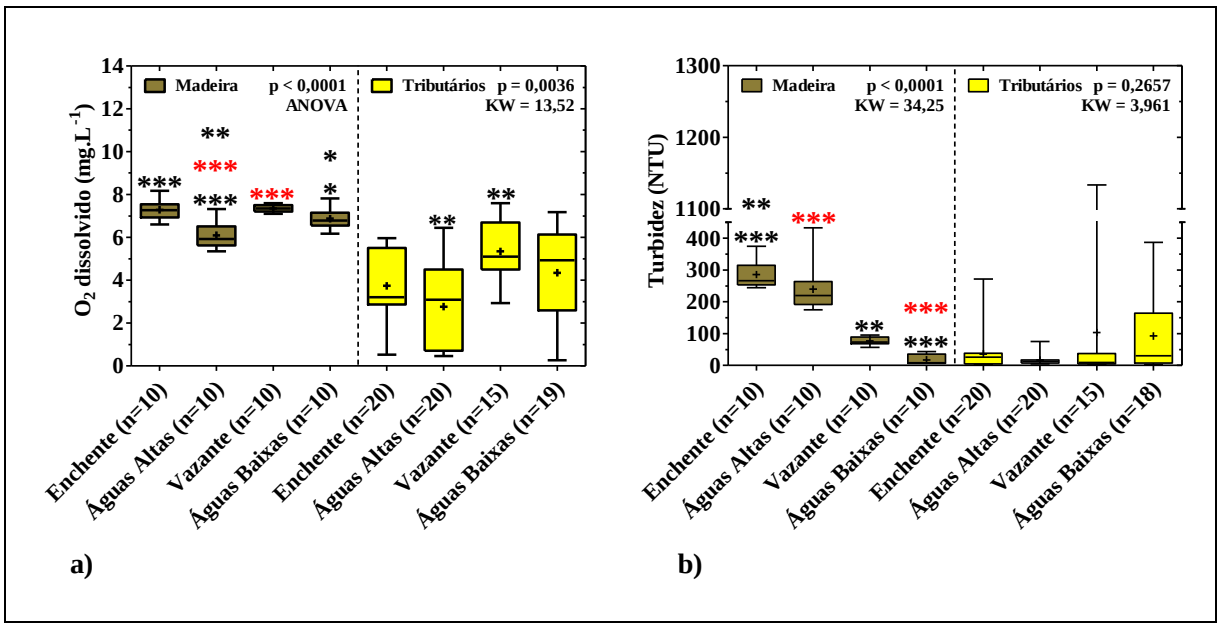


De modo geral, as condutividades elétricas dos sistemas Madeira e tributários tiveram como médias 110,6 (± 44,37) e 57,40 (± 49,01) µS.cm^{-1} (MW; $p < 0,05$), respectivamente, o que pode ser explicado pelas características intrínsecas das águas ricas em MPS do rio Madeira. Além disso, é possível notar a influência dos períodos hidrológicos sobre os resultados, uma vez que os resultados mais elevados ocorrem durante o período de enchente (lixiviação dos elementos-traço presentes nos solos de entorno) com seguida diminuição pelo efeito da diluição (período das águas altas) os mais baixos durante a vazante e/ou águas baixas, quando os sistemas apresentam menores volumes de água.

Segundo Fittkau et al. (1975), a sub-bacia do rio Madeira (região periférica oeste) é caracterizada por apresentar altos valores de condutividade (30-200 µS.cm^{-1}), uma vez que a fonte desses íons é devido ao intemperismo da cordilheira dos Andes (sedimentos de idade pleistocênica), que por ser recente, fornece uma alta carga de cátions e ânions.

Os resultados de pH para o rio Madeira (6,98 ± 0,78) foram superiores aos dos tributários (6,31 ± 0,84) (MW; $p < 0,05$). Para o rio Madeira, os resultados de condutividade elétrica e pH apresentam um comportamento invertido. Enquanto há uma diminuição de condutividade elétrica, há de modo contrário, um aumento do pH de suas águas. Isso ocorre pelo fato de quanto menor for o pH (mais ácido), menor será a capacidade de as partículas manterem elementos-traço adsorvidos em sua superfície (VINHAL-FREITAS et al, 2010).

Figura 12: Boxplots referentes aos resultados sazonais de (a) oxigênio dissolvido e (b) turbidez



Os teores de oxigênio dissolvido nas águas do rio Madeira (6,90 ± 0,70 $mg.L^{-1}$) foram significativamente superiores que a dos tributários (3,96 ± 2,08 $mg.L^{-1}$) (MW; $p < 0,05$). Como o curso d'água do rio Madeira é dinamicamente mais energética (ambiente lótico), tais características propiciam uma maior oxigenação das águas, além disso, a maior quantidade de matéria orgânica presente nos tributários, resulta num consumo de uma boa parcela do oxigênio presente no local (ESTEVES, 2011; VERGOTTI et al., 2009).

Para a turbidez, os valores para o rio Madeira e para os tributários foram respectivamente 155,1 ± 121,0 e 58,51 ± 148,6 NTU (MW < 0,05). E verificando o comportamento da turbidez frente à sazonalidade, pode-se verificar que para o sistema rio Madeira, os maiores resultados foram obtidos no período de enchente, coincidente com as variações climáticas da região andina, ocasionando assim, uma elevação da taxa de remobilização do sedimento de

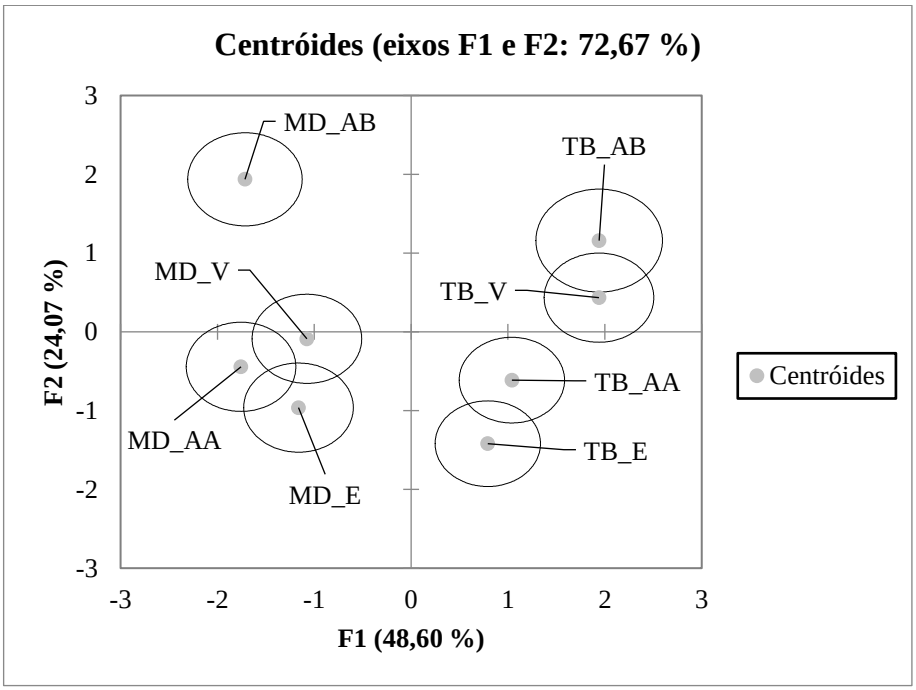
fundo (MORTATTI et al., 1989). Os afluentes possuem uma baixa contribuição sedimentar, devido à pouca quantidade de material em suspensão em suas águas.

4.3 Sedimentos (SD)

4.3.1 Análise discriminante para os resultados de sedimento (SD)

A análise discriminante foi realizada a partir das seguintes variáveis: a) concentração dos dez elementos-traço, b) sistema e c) período hidrológico (estas duas últimas combinadas). O teste do Lambda de Wilks (sistema e ciclo hidrológico) mostraram que há uma diferença em pelo menos um dos vetores médios ($\lambda = 0,044$; Fcrítico = 1,325; $p < 0,0001$). A porcentagem dos casos discriminados foi de 72,67% (48,60% no eixo fatorial 1 e 24,07% no eixo fatorial 2). Verificou-se a separação dos dois sistemas (figura 13), sendo que dentro do sistema do rio Madeira, houve uma pequena diferença para o período de águas baixas em relação aos outros períodos hidrológicos. Já para o sistema tributários, o período de águas baixas se assemelhou mais ao de vazante enquanto que os de águas altas se assemelhou ao de enchente.

Figura 13: Análise discriminante dos resultados de sedimento (MD = Madeira, TB = tributários, AA = águas altas, AB = águas baixas, E = enchente e V = vazante).



A menor distância de Mahalanobis (3,212) (tabela 6) foi encontrada entre os períodos de águas altas e enchente no rio Madeira, enquanto que o maior (17,854) foi observado entre os sistemas rio Madeira – águas altas e tributários enchente.

Tabela 6: Distâncias de Mahalanobis para as amostras de sedimento (MD = Madeira, TB = tributários, AA = águas altas, AB = águas baixas, E = enchente e V = vazante).

	MD_AA	**MD_AB**	**MD_E**	**MD_V**	**TB_AA**	**TB_AB**	**TB_E**	**TB_V**
MD_AA	0	7,601	3,212	6,180	9,232	17,047	9,817	17,021
MD_AB	7,601	0	9,804	11,177	16,019	15,529	17,854	17,759
MD_E	3,212	9,804	0	6,679	8,315	15,063	5,296	13,672
MD_V	6,180	11,177	6,679	0	9,250	16,724	13,078	10,949
TB_AA	9,232	16,019	8,315	9,250	0	6,521	4,128	4,143
TB_AB	17,047	15,529	15,063	16,724	6,521	0	9,541	3,292
TB_E	9,817	17,854	5,296	13,078	4,128	9,541	0	7,620
TB_V	17,021	17,759	13,672	10,949	4,143	3,292	7,620	0

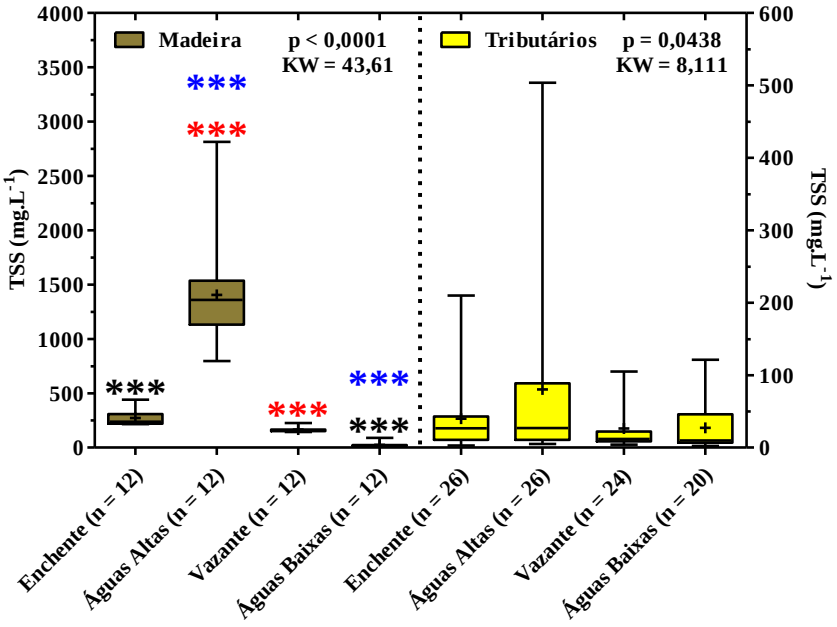
4.4 Material particulado em suspensão (MPS)

4.4.1 Transporte de Material Particulado em Suspensão (MPS) e fluxo particulado dos elementos-traço

Considerando todos os períodos hidrológicos, o teor médio de sólidos em suspensão (TSS) para os pontos do rio Madeira foi de 466,8 $mg.L^{-1}$ (± 607,8), superior ao dos tributários, cujo valor foi de 44,81 $mg.L^{-1}$ (± 72,20) (MW < 0,05). Isso se deve à baixa contribuição dos tributários na carga sedimentar do rio Madeira, cujos valores de teor de sólidos em suspensão são 10 a 100 vezes menores (GOMES et al., 2009).

As concentrações médias mais elevadas de MPS para dos dois sistemas foram encontradas no período de águas altas: 1405 ± 509,0 $mg.L^{-1}$ (rio Madeira) e 80,19 ± 118,4 $mg.L^{-1}$ (tributários), que pode ser explicado pela ocorrência de uma maior vazão de água (figura 14), o que ocasiona um maior arraste dos solos das margens desses corpos d'água.

Figura 14: Teores de sólidos em suspensão dos sistemas Madeira e tributários durante o período de estudo



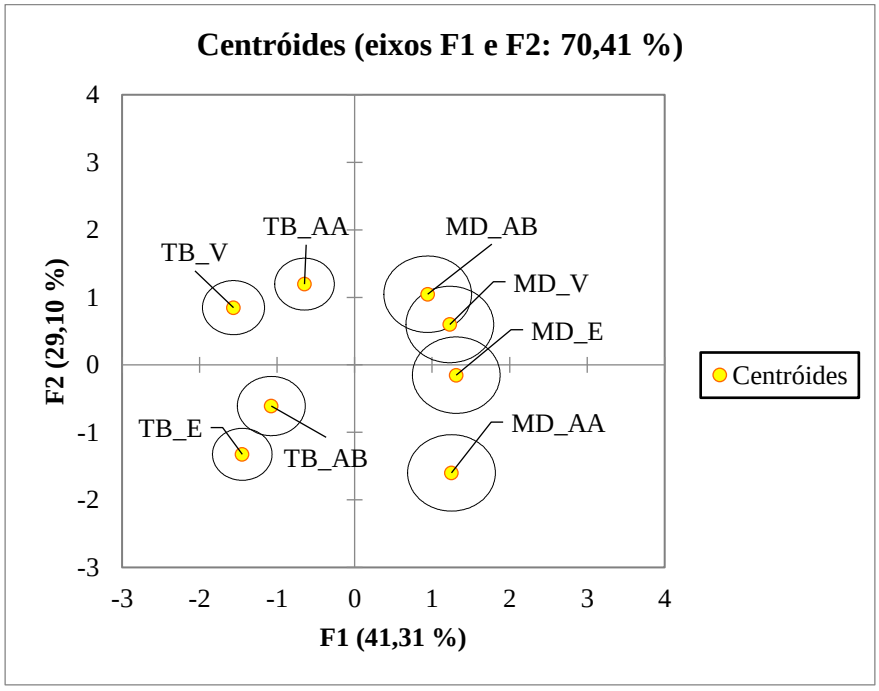
Meybeck et al. (2003) atribuíram uma classificação para a quantidade de TSS transportado para um corpo d'água, que se estende a seis classes: muito baixa (5-20 mg.L^{-1}), baixa (20-100 mg.L^{-1}), médio (100-500 mg.L^{-1}), alta (500-2000 mg.L^{-1}) e muito alta (2000-10000 mg.L^{-1}). Dessa forma, o rio Madeira possui um comportamento heterogêneo quando se trata do transporte de MPS, pois dependendo do período hidrológico, pode ser caracterizado como tendo transporte médio nos períodos intermediários (enchente e vazante), baixo (nas águas baixas) e alto (nas águas altas). Esse transporte de MPS que o rio Madeira realiza é devido a drenagem de terrenos mistos, tais como os orogênicos, plataformas e os crátons, contribuindo com cerca de 50% de todo o material em suspensão que o rio Amazonas transporta e com valores de fluxo de sólidos transportados que se encontra por volta de 371 milhões ton.ano^{-1} (LATRUBESSE et al., 2009; FILIZOLA e GUYOT, 2011).

4.4.2 Análise discriminante para os resultados de MPS

A organização dos dados para a análise discriminante para o MPS foi a mesma utilizada para os sedimentos de fundo. O teste do Lambda de Wilks para os sistemas e ciclo hidrológico, indicaram que há uma diferença estatisticamente significativa em pelo menos um dos vetores médios (λ = 0,072; $F_{crítico}$ = 1,313; $p < 0,0001$).

A análise discriminante (figura 15) foi utilizada para classificar a distribuição dos dez elementos-traço considerando os sistemas e ciclo hidrológico. A classificação discriminou cerca de 70,4 % dos casos (41,31 % do eixo fatorial 1 e 29,10 % do eixo fatorial 2). De modo geral, verificou-se a separação dos sistemas rio Madeira e tributários, sendo que no sistema rio Madeira, as concentrações dos elementos-traço nos períodos de águas baixas, vazante e enchente, têm mais afinidade entre si quando comparado ao período de águas altas. Para os tributários, há uma maior afinidade intraclasse para os períodos de águas altas e vazante, ao mesmo tempo que há para os de águas baixas de enchente.

Figura 15: Análise discriminante dos resultados de MPS (MD = Madeira, TB = tributários, AA = águas altas, AB = águas baixas, E = enchente e V = vazante).



A menor distância de Mahalanobis (1,029) foi encontrada entre os períodos de vazante e enchente no sistema rio Madeira, permitindo verificar que a diferença das concentrações dos elementos-traço na matriz MPS é mínima quando considerada a comparação dos períodos hidrológicos intermediários, ou seja, não são claramente discriminados. Ademais, a maior distância (14,699) foi encontrada entre os sistemas rio Madeira – águas altas e tributários – vazante, o que pode ser atribuído a diferença de períodos hidrológicos e de sistemas avaliados (tabela 7):

Tabela 7: Distância de Mahalanobis (MD = Madeira, TB = tributários, AA = águas altas, AB = águas baixas, E = enchente e V = vazante).

	MD_AA	**MD_AB**	**MD_E**	**MD_V**	**TB_AA**	**TB_AB**	**TB_E**	**TB_V**
MD_AA	0	9,109	3,936	6,844	12,337	10,455	10,589	14,699
MD_AB	9,109	0	2,537	2,288	5,538	9,418	13,624	7,810
MD_E	3,936	2,537	0	1,029	7,882	8,539	10,561	10,117
MD_V	6,844	2,288	1,029	0	5,830	10,599	12,182	9,028
TB_AA	12,337	5,538	7,882	5,830	0	9,599	9,062	3,413
TB_AB	10,455	9,418	8,539	10,599	9,599	0	8,237	5,484
TB_E	10,589	13,624	10,561	12,182	9,062	8,237	0	7,617
TB_V	14,699	7,810	10,117	9,028	3,413	5,484	7,617	0

4.4.3 Transporte fluvial particulado (TFP) dos elementos-traço

O transporte fluvial particulado (TFP) se refere à toda quantidade de um determinado analito que é transportado por meio de um material sólido. Neste caso, para este trabalho, o fenômeno se refere ao transporte dos elementos-traço por meio do MPS.

Para este critério considerou-se apenas os dados do sistema Madeira, por ser possuir uma homogeneidade e dimensão muito maiores que o dos tributários. O intuito foi de verificar o quanto de massa de cada elemento-traço é transportado anualmente (ton.ano^{-1}), expresso através da seguinte equação:

$$TFP = (vazão.TSS.concentração.0{,}03156)/1000$$

As unidades de vazão, TSS e concentração estão respectivamente em: m^3.s^{-1}, mg.L^{-1} e mg.kg^{-1}. O número 0,03156 é um fator de conversão e a divisão por 1000 é para que a unidade resultante esteja em t.ano^{-1}. Os resultados encontrados de TFP podem ser vistos na tabela 8:

Tabela 8: Valores de TFP (sazonais e anual) para os dez elementos-traço deste estudo

Elemento-traço	**TFP (t.ano^{-1})**				
	Enchente	**Águas altas**	**Vazante**	**Águas baixas**	**Média**
Al	421946,916	2291370,841	289390,272	53824,576	764133,151
As	318,475	1047,173	164,099	35,618	391,341
Ba	3437,948	10749,448	2514,161	412,501	4278,514
Cu	885,489	3491,874	473,807	101,049	1238,055
Mn	8758,750	55871,841	7119,997	1789,717	18385,076

Pb	496,935	1546,509	333,606	82,144	614,798
Ni	539,840	1929,123	363,437	61,446	723,462
Sr	616,209	1862,704	393,783	69,906	735,651
V	735,469	2514,958	540,045	120,637	977,777
Zn	2719,568	5196,536	1220,789	446,646	2395,885

A ordem que foi observada para o TFP médio do rio Madeira durante o período de estudo foi: Al (764133,151 t.ano^{-1}) > Mn (18385,076 t. ano^{-1}) > Ba (4278,514 t.ano^{-1}) > Zn (2395,885 t.ano^{-1}) > Cu (1238,055 t.ano^{-1}) > V (977,777 t. ano^{-1}) > Sr (735,651 t.ano^{-1}) > Ni (723,462 t.ano^{-1}) > Pb (614,798 t.ano^{-1}) > As (391,341 t.ano^{-1}).

Verifica-se que os valores de TFP durante o período de estudo indicam um acentuado efeito sazonal, em que os maiores valores e menores valores estão nas estações de águas altas e águas baixas, respectivamente. Isso está diretamente ligado à vazão e ao TSS, como já foi verificado anteriormente.

4.5 Elementos-traço nos sedimentos de fundo (SD), material particulado em suspensão (MPS) e água (AG)

4.5.1 Comparações gerais entre sedimento de fundo e MPS

Inicialmente, fez-se uma comparação geral entre os sistemas rio Madeira e tributários, para verificar uma possível diferença entre as concentrações independentemente do período sazonal (tabela 9).

Tabela 9: Comparação geral dos sistemas Madeira e tributários para os elementos-traço avaliados para as amostras de sedimento de fundo e MPS

Elemento-traço	Sedimento de fundo			MPS		
	Teste utilizado (α = 0,05)	**p-valor**	**Conclusão**	**Teste utilizado (α = 0,05)**	**p-valor**	**Conclusão**
Al	T não-pareado	0,9487	M = T	T não-pareado	0,9712	M = T
As	Mann-Whitney	< 0,0001	M > T	Mann-Whitney	0,0541	M = T
Ba	T não-pareado	0,1953	M = T	Mann-Whitney	< 0,0001	T > M
Cu	Mann-Whitney	< 0,0001	M > T	Mann-Whitney	0,0190	M > T
Mn	Mann-Whitney	< 0,0001	M > T	Mann-Whitney	< 0,0001	T > M
Pb	Mann-Whitney	0,8441	M = T	Mann-Whitney	0,0081	T > M
Ni	Mann-Whitney	< 0,0001	M > T	Mann-Whitney	< 0,0001	M > T
Sr	Mann-Whitney	< 0,0001	M > T	Mann-Whitney	< 0,0001	T > M
V	Mann-Whitney	0,1735	M = T	Mann-Whitney	< 0,0001	T > M
Zn	Mann-Whitney	< 0,0001	M > T	Mann-Whitney	< 0,0001	T > M

M: rio Madeira; T: tributários

Pode-se verificar que o sedimento de fundo do rio Madeira apresenta majoritariamente concentrações mais elevadas de elementos-traço que o sistema dos tributários, exceto para os elementos Al, Ba, Pb, e V. Isso deve-se às características intrínsecas das águas brancas do rio Madeira, que apresenta maiores concentrações de elementos-traço em seus sedimentos.

Queiroz et al. (2011), verificaram que os sedimentos do rio Madeira são mais homogêneos e de modo geral, revelaram valores mais elevados em relação aos elementos-traço analisados nesta pesquisa, considerando o mesmo período sazonal, que foi a vazante.

No entanto, verificou-se que para a obtenção dos resultados de Queiroz et al. (2011) não foi realizada uma padronização de granulometria para as análises químicas. Pode-se verificar que para os cinco pontos de coleta no rio Madeira, a porcentagem média de silte + argila foi de 2,8%, um valor pequeno, ou seja, com baixo potencial para retenção de elementos-traço, quando comparadas com os tributários.

Para a matriz MPS, excetuando-se o Al e As que apresentaram igualdade para os dois sistemas, em todos os outros os casos, houve uma diferença significativa. Pode-se observar, por exemplo, que para Ba, Mn, Pb, Sr, V e Zn, as concentrações dos tributários apresentaram valores superiores aos do rio Madeira, em contraponto com os resultados nos sedimentos, visto anteriormente. Isso pode estar relacionado ao fato de que as águas dos tributários são mais ricas em matéria orgânica do que as do Madeira, sendo que a matéria orgânica possui uma superfície específica maior, o que facilitaria uma maior taxa de adsorção em sua estrutura (VERGOTTI et al., 2009; WALLING e MOOREHEAD, 1989).

4.5.2 Comparações sazonais dos sedimentos de fundo e MPS

a) Alumínio (Al)

As concentrações de Al obtiveram o mesmo comportamento nas duas matrizes avaliadas (figura 16 e 17), com o destaque para as maiores concentrações presentes no período de águas baixas. Os valores superiores de pH neste mesmo período (vide figura 11), sugerem que houve um favorecimento na adsorção deste elemento nas partículas em suspensão, em conjunto com a diminuição da vazão do rio Madeira, o que pode ter facilitado a precipitação destes particulados enriquecidos para o sedimento de fundo. Essa similaridade de comportamento pode ser atribuída à composição do material em suspensão. Conforme indicam Bonotto e Sil-

veira (2003), tais partículas são constituídas principalmente de K, Al e Si, como o grupo das caolinitas (K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O).

Para o MPS, o comportamento é diferente apenas para o sistema tributários, pois revela um aumento das concentrações durante as águas altas, com posterior diminuição na vazante e águas baixas. Entretanto, o MPS oriundo do rio Madeira possui comportamento semelhante ao do sedimento.

Figura 16: Boxplots referentes aos resultados sazonais de Al nas amostras de sedimento

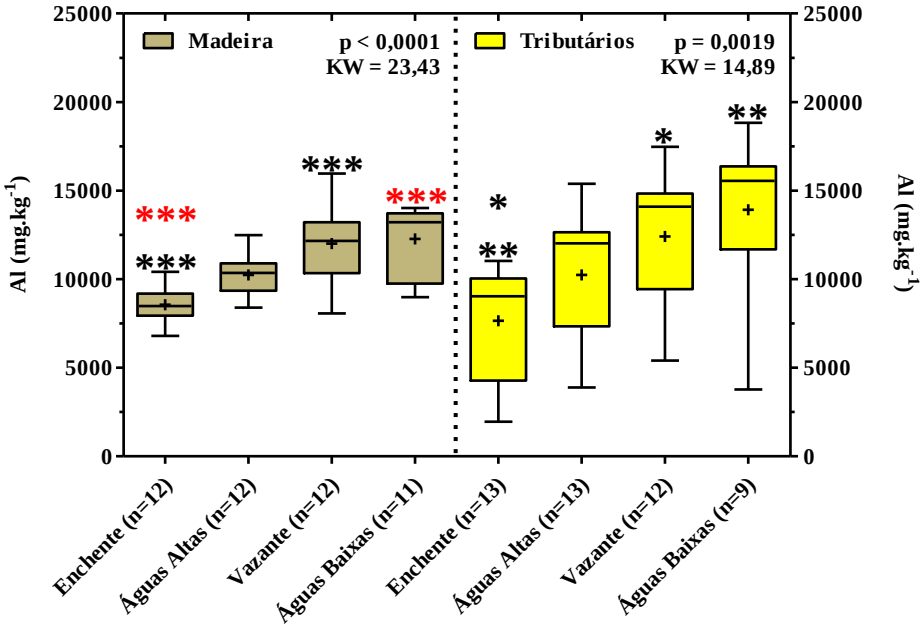
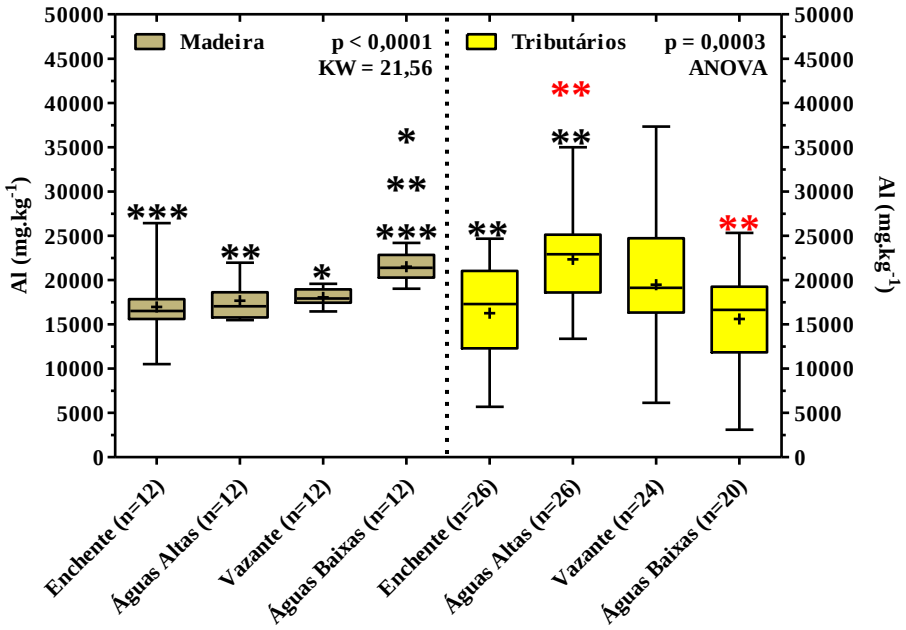


Figura 17: Boxplots referentes aos resultados sazonais de Al nas amostras de MPS



b) Arsênio (As)

As amostras de sedimento (figura 18) de ambos sistemas (rio Madeira e tributário) apresentaram médias abaixo do valor máximo permitido que é estabelecido pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) por meio da resolução nº 454/2012, que para este elemento é de 5,9 (nível 1) e 17 $mg.kg^{-1}$ (nível 2). Mesmo assim, alguns pontos do rio Madeira tiveram valores superiores que o nível 1, que foram: 6,22 (MD 02, águas altas), 6,72 (MD CP, vazante), 6,24 (MD CP, águas baixas), 6,71 (MD 01, águas baixas), 6,31 (MD 04, águas baixas) e 9,45 $mg.kg^{-1}$ (MD 03, águas baixas). Os valores de As presentes no MPS (figura 19) do sistema Madeira e tributários se mostraram superiores aos dos sedimentos nos mesmos locais, sendo que para o Madeira foi de 13,38 ± 3,75 $mg.kg^{-1}$ no período de águas baixas e para os tributários foi de 19,30 ± 21,85 $mg.kg^{-1}$ na vazante.

Figura 18: Boxplots referentes aos resultados sazonais de As nas amostras de sedimento

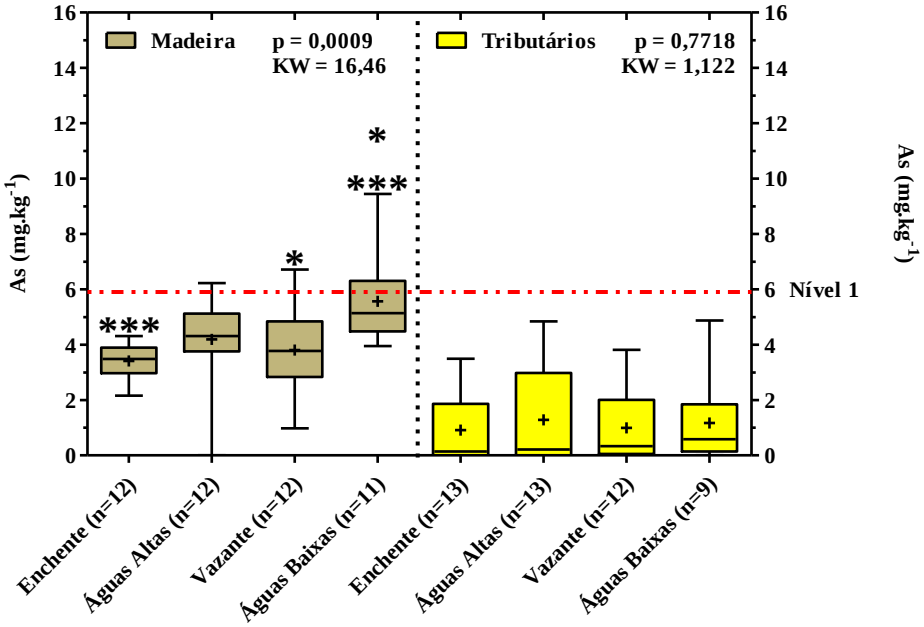
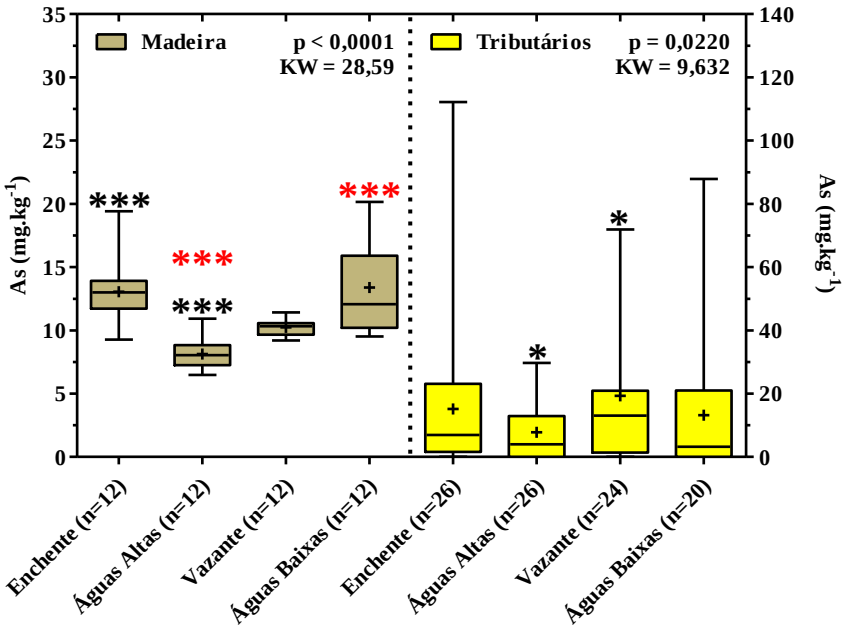


Figura 19: Boxplots referentes aos resultados sazonais de As nas amostras de MPS



c) Bário (Ba)

O Ba apresentou valores similares para os sedimentos (figura 20) nos dois sistemas, com um leve acréscimo no período de vazante (84,11 ± 15,30 mg.kg^{-1}) para o Madeira. Para o MPS (figura 21), houve uma grande oscilação sazonal no rio Madeira, sendo que o menor valor foi encontrado no período de águas altas (84,68 ± 15,99 mg.kg^{-1}) e o maior nas águas baixas (166,5 ± 16,47 mg.kg^{-1}).

Figura 20: Boxplots referentes aos resultados sazonais de Ba nas amostras de sedimento

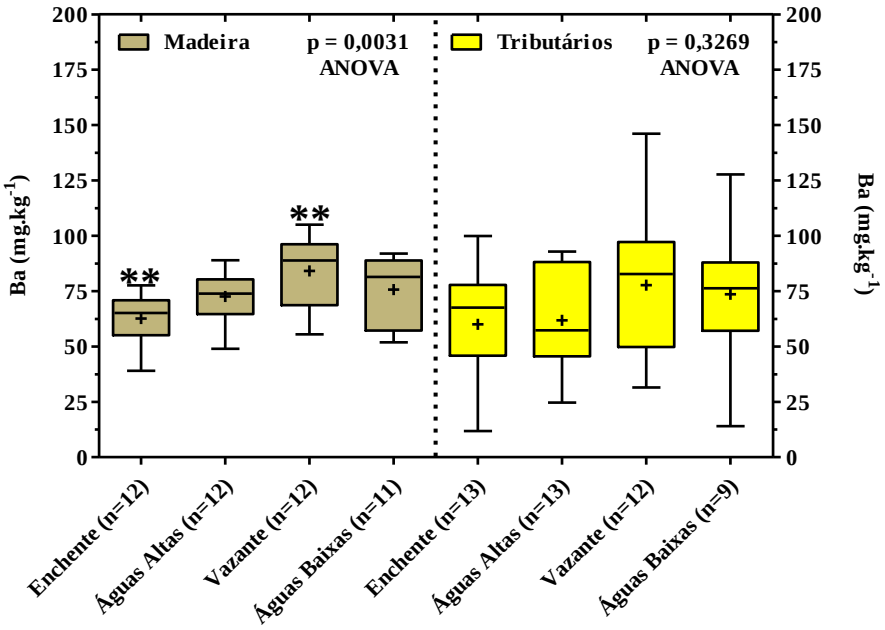
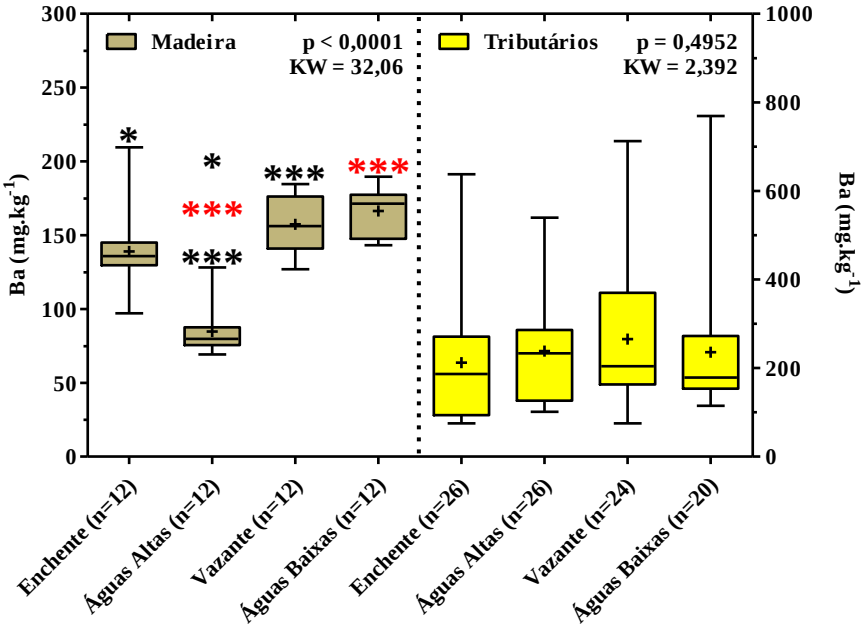


Figura 21: Boxplots referentes aos resultados sazonais de Ba nas amostras de MPS



d) Cobre (Cu)

O Cu revelou valores no sedimento (figura 22) abaixo de 35,7 e 197 mg.kg^{-1} (níveis 1 e 2, respectivamente) preconizado pela resolução CONAMA nº 454/2012, exceto para um resultado anômalo de 37,62 mg.kg^{-1} nos tributários (JAT I 02) durante a vazante. Para o MPS (figura 23) no Madeira, a maior média foi encontrada durante as águas baixas (41,18 ± 5,43 mg.kg^{-1}) e nenhuma diferença significativa para os tributários durante os períodos hidrológicos. O sistema Madeira se apresenta com medianas superiores ao sistema tributário para Cu nos quatro períodos sazonais, no entanto o sistema tributário se apresentou com maiores variações ao longo dos quatro períodos, comportamento semelhante ocorreu com a matriz MPS.

Figura 22: Boxplots referentes aos resultados sazonais de Cu nas amostras de sedimento

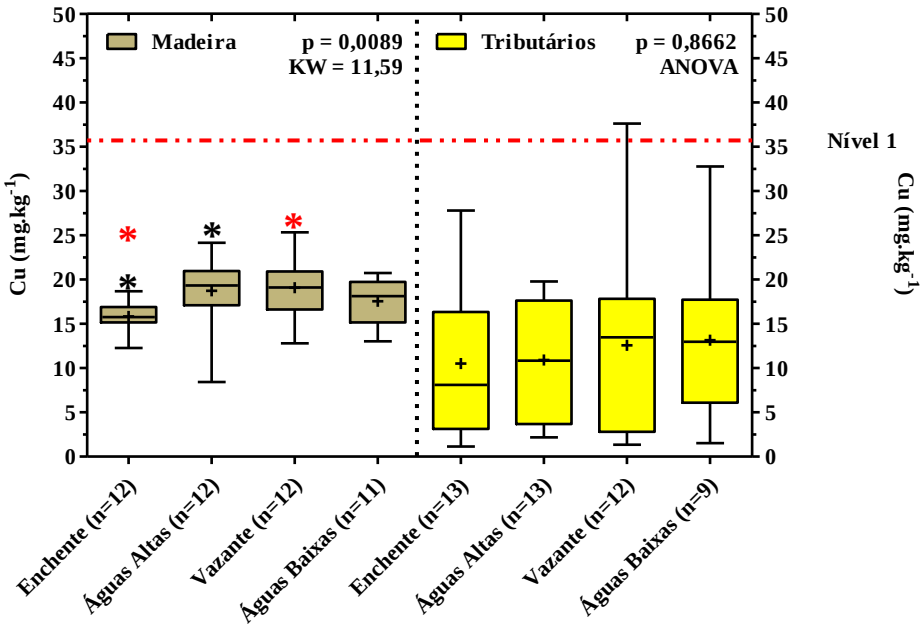
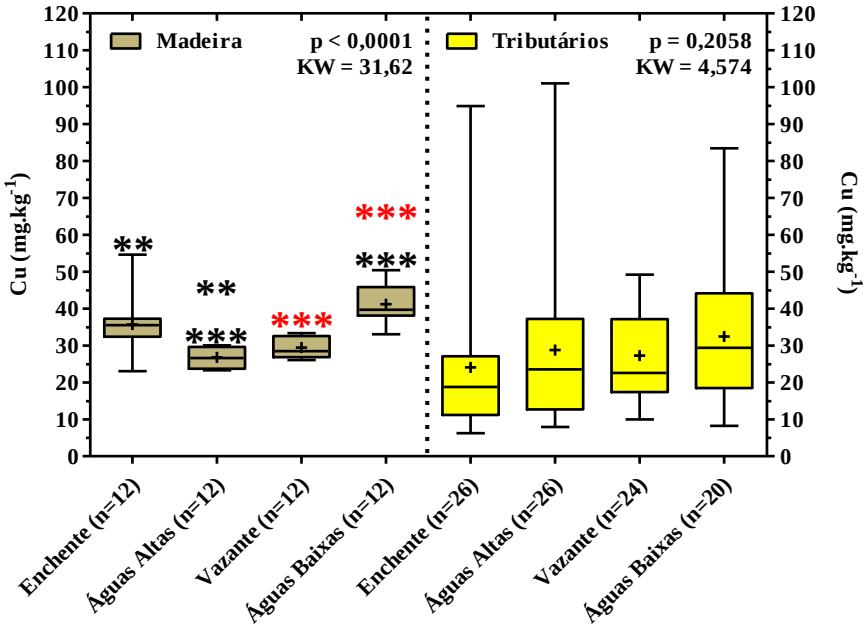


Figura 23: Boxplots referentes aos resultados sazonais de Cu nas amostras de MPS



e) Chumbo (Pb)

Os resultados de Pb nos sedimentos (figura 24) se mostraram mais variáveis para o sistema Madeira, onde a menor média se encontrou no período de enchente (11,25 ± 1,70 mg.kg^{-1}), e o maior valor na vazante (16,13 ± 2,84 mg.kg^{-1}). No entanto, nessa mesma matriz não houve concentrações que ultrapassaram as preconizadas pelo CONAMA 354/12: 35 e 91,3 mg.kg^{-1}, níveis 1 e 2 respectivamente.

No MPS (figura 25), os resultados dos sedimentos para Pb tiveram uma variação sazonal maior para o sistema Madeira, mas ainda assim, apresentaram valores inferiores aos dos tributários. Para o Madeira, a maior concentração média foi observada no período de águas baixas (31,39 ± 5,29 mg.kg^{-1}) e o menor nas águas altas (12,18 ± 2,61 mg.kg^{-1}) e para o sistema tributários, a maior e a menor concentração foram respectivamente, 20,87 (enchente) e 52,10 mg.kg^{-1} (águas baixas).

Figura 24: Boxplots referentes aos resultados sazonais de Pb nas amostras de sedimento

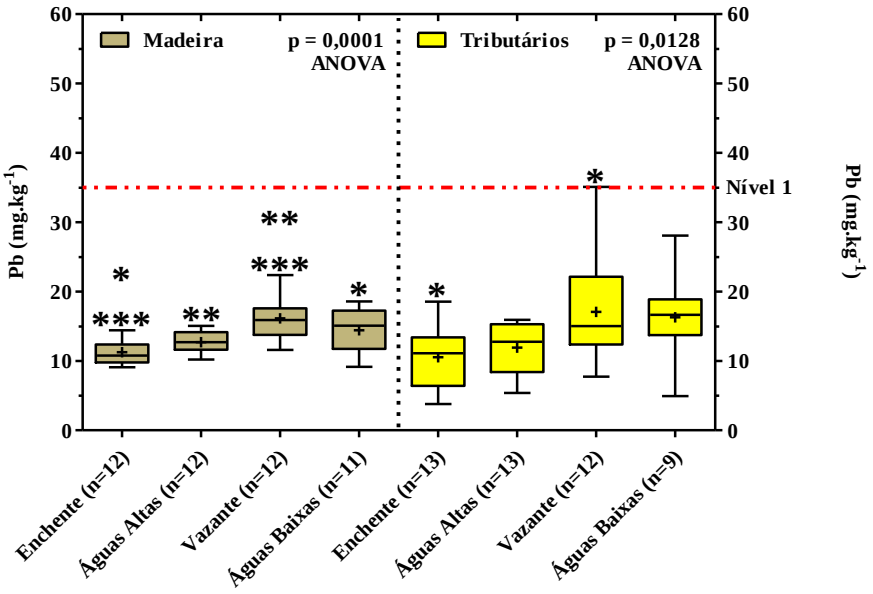
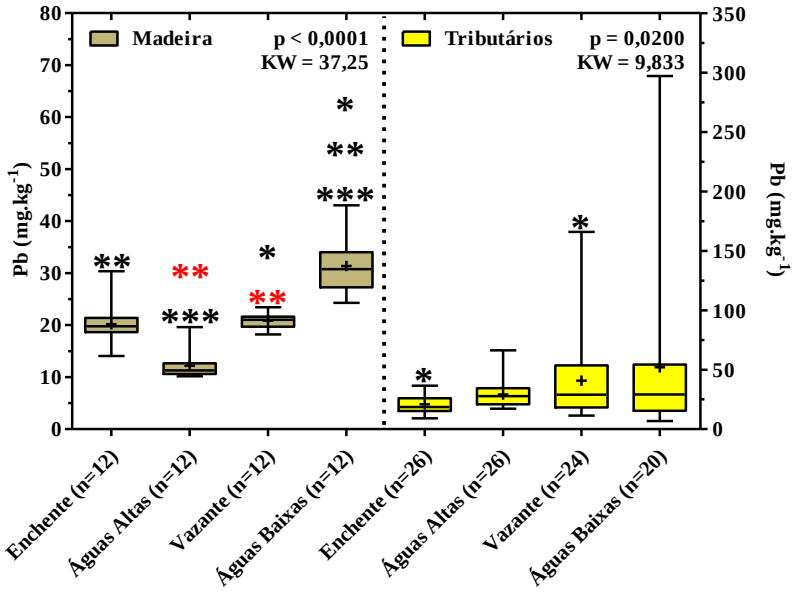


Figura 25: Boxplots referentes aos resultados sazonais de Pb nas amostras de MPS



f) Manganês (Mn)

Os resultados obtidos para Mn na matriz sedimento (figura 26), mostrou baixa variabilidade sazonal para o sistema Madeira, onde a menor média de concentração foi obtida na enchente (368,9 ± 71,43 mg.kg^{-1}) e a maior, na vazante (488,3 ± 102,3 mg.kg^{-1}); enquanto que nos tributários, não houve diferença significativa entre os períodos hidrológicos para este elemento.

Para o MPS (figura 27) no sistema Madeira, houve uma expressiva variabilidade sazonal, com a menor média na enchente (360,4 ± 75,96 mg.kg^{-1}) e o maior nas águas baixas (696, 9 ± 83,99 mg.kg^{-1}). No entanto, valores muito elevados de Mn foram obtidos no MPS no sistema tributários, com valores que chegaram próximos aos 15000 mg.kg-^{1} (14732 mg.kg^{-1} na vazante para o ponto CE 02.

Figura 26: Boxplots referentes aos resultados sazonais de Mn nas amostras de sedimento

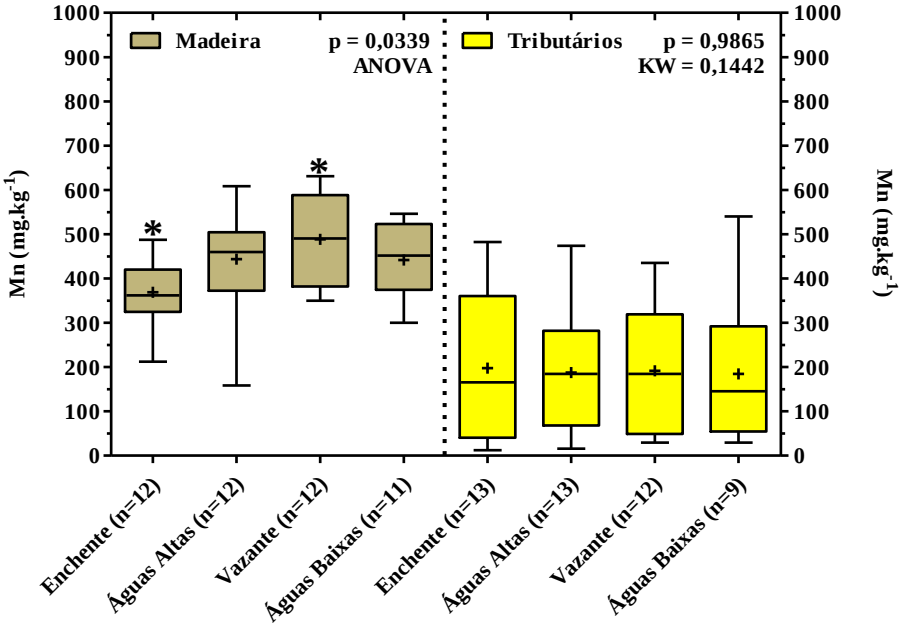
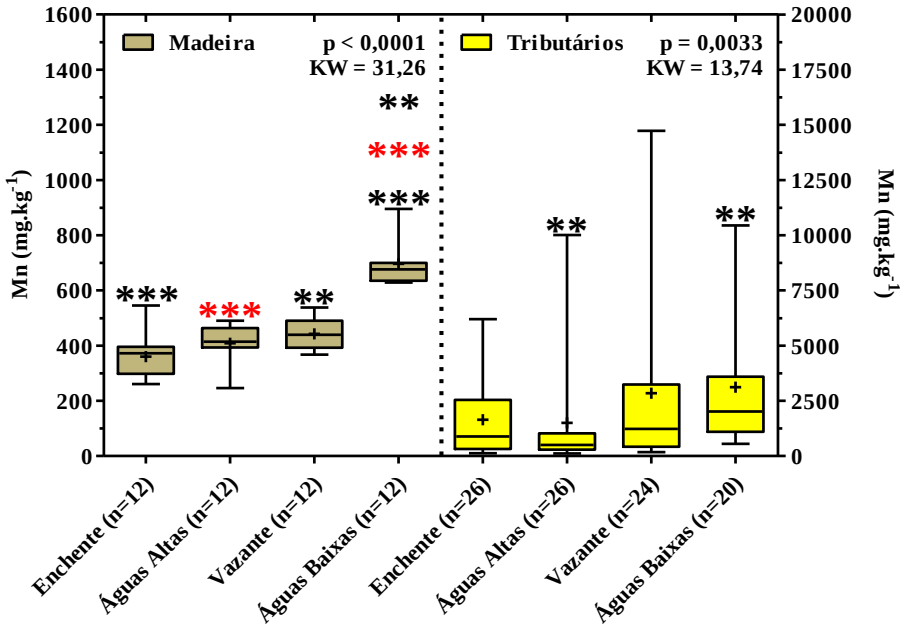


Figura 27: Boxplots referentes aos resultados sazonais de Mn nas amostras de MPS



g) Níquel (Ni)

O Ni revelou valores nos sedimentos (figura 28) que ultrapassaram o nível 1 para água doce preconizado pela resolução CONAMA 454/2012 de 18,00 mg.kg^{-1}, limiar abaixo do qual há menos possibilidades de efeitos adversos à biota. Esse comportamento foi verificado nos dois sistemas para essa matriz, no entanto, apenas no rio Madeira houve médias que ultrapassaram: vazante (21,64 ± 2,70 mg.kg^{-1}) e águas baixas (18,97 ± 1,89 mg.kg^{-1}). No entanto, nenhum valor alcançou o nível 2 (35,90 mg.kg^{-1}), limiar acima onde há maior possibilidade de efeitos adversos à biota. Para o MPS (figura 29) no sistema Madeira, verificou-se uma dependência da sazonalidade, onde a menor concentração foi no período de águas altas (14,98 ± 1,97 mg.kg^{-1}) e a maior nas águas baixas (24,16 ± 2,03 mg.kg^{-1}). Já para os tributários, o maior valor foi encontrado nas águas altas (17,05 ± 8,07 mg.kg^{-1}).

Figura 28: Boxplots referentes aos resultados sazonais de Ni nas amostras de sedimento

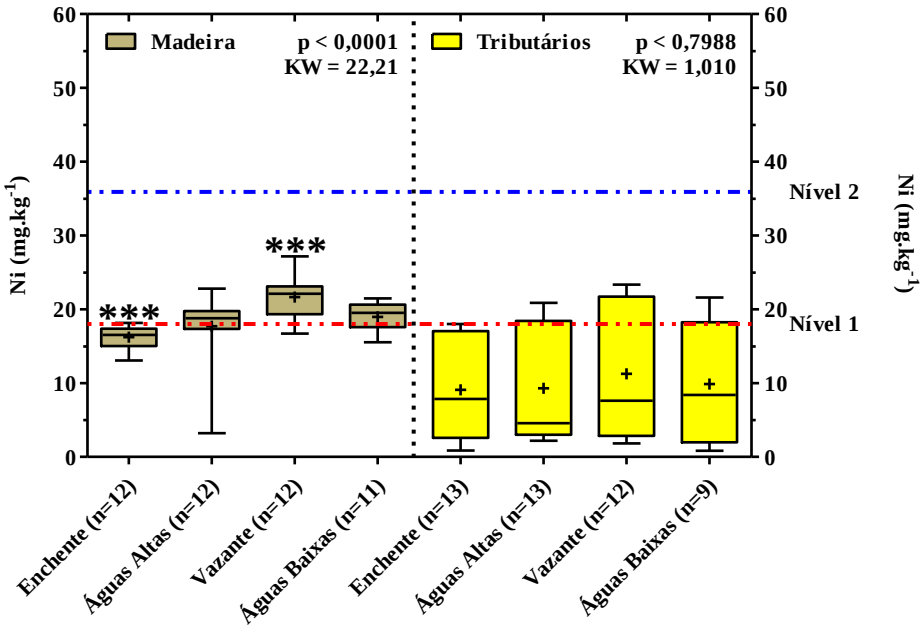
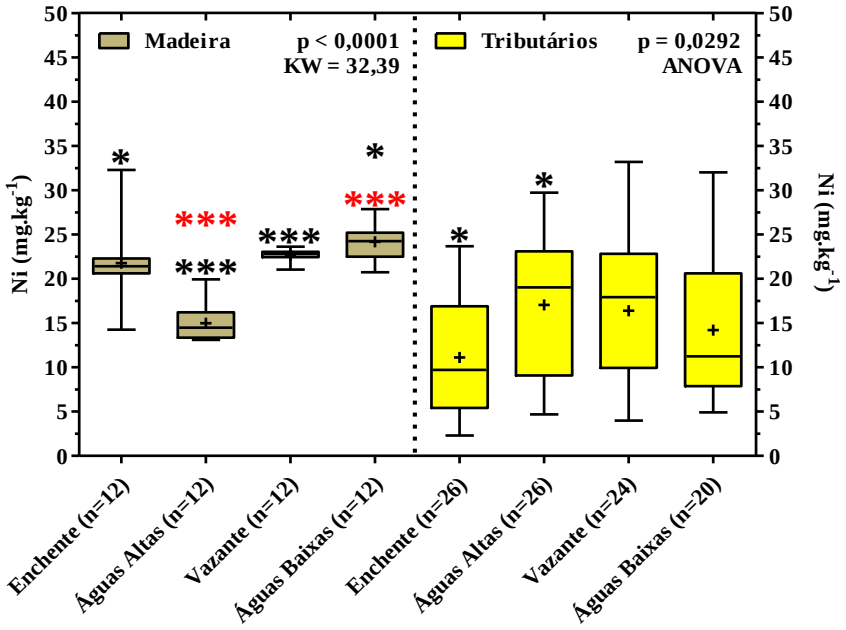


Figura 29: Boxplots referentes aos resultados sazonais de Ni nas amostras de MPS



h) Estrôncio (Sr)

A variabilidade sazonal e as concentrações de Sr foram menos acentuadas na matriz sedimento (figura 30) quando comparadas com o MPS (figura 31). No sistema Madeira, a menor média deste elemento foi obtida na enchente (9,59 ± 1,52 mg.kg^{-1}) e maior na vazante

(12,15 ± 1,94 mg.kg^{-1}). Para os tributários, não houve diferença estatisticamente significativa entre os períodos hidrológicos.

Figura 30: Boxplots referentes aos resultados sazonais de Sr nas amostras de sedimento

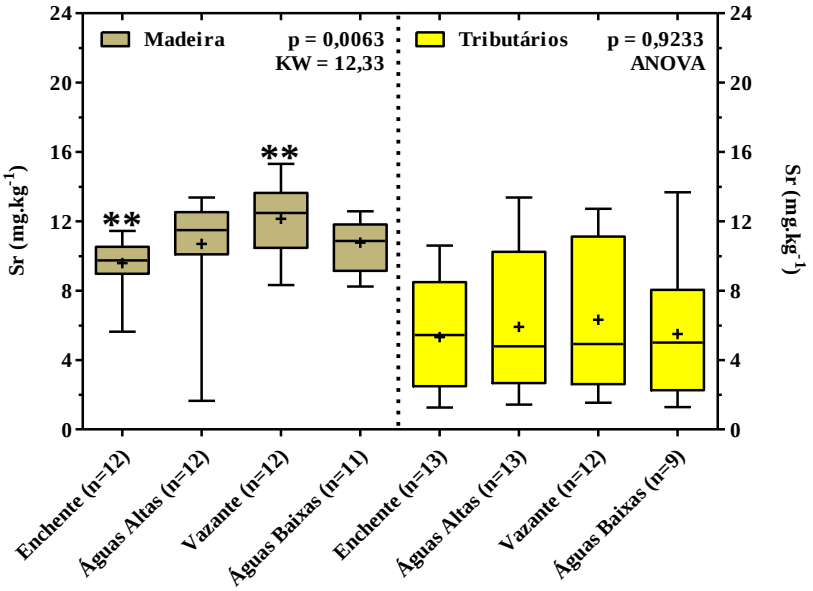
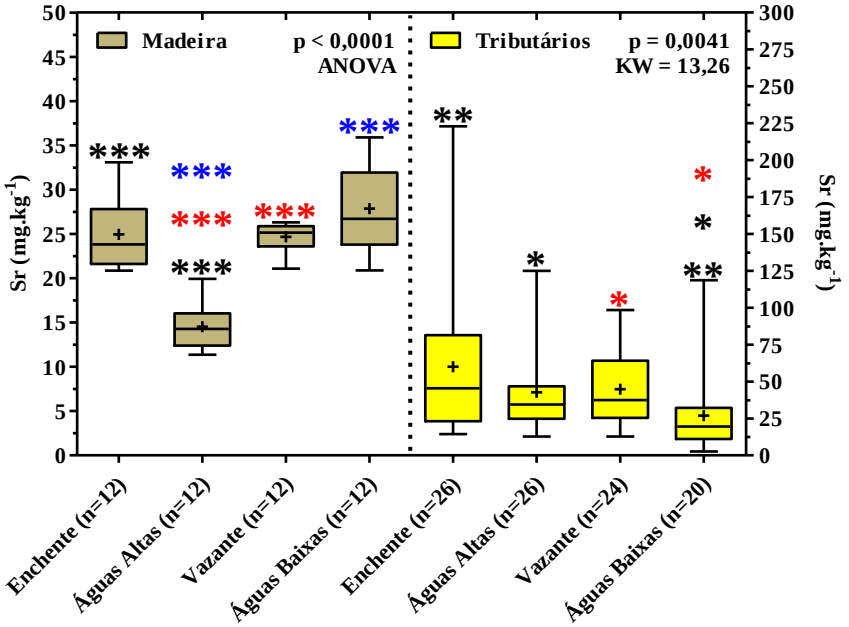


Figura 31: Boxplots referentes aos resultados sazonais de Sr nas amostras de MPS



i) Vanádio (V)

Os resultados de V tiveram uma variação sazonal apenas no sistema Madeira, tanto na matriz sedimento (figura 32) quando no MPS (figura 33). Notou-se que nos sedimentos, a menor média foi obtida na enchente (16,04 ± 1,27 mg.kg-1) e a maior na vazante (21,15 ±

2,56 mg.kg^{-1}), enquanto que para o MPS, a menor média foi encontrada nas águas altas (19,57 ± 2,60 mg.kg^{-1}) e a maior nas águas baixas (48,34 ± 5,04 mg.kg^{-1}).

Figura 32: Boxplots referentes aos resultados sazonais de V nas amostras de sedimento

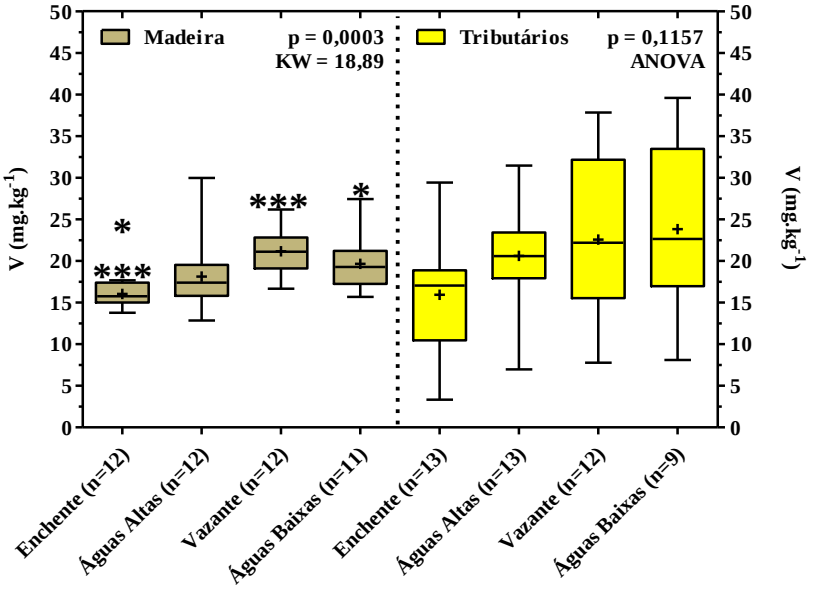
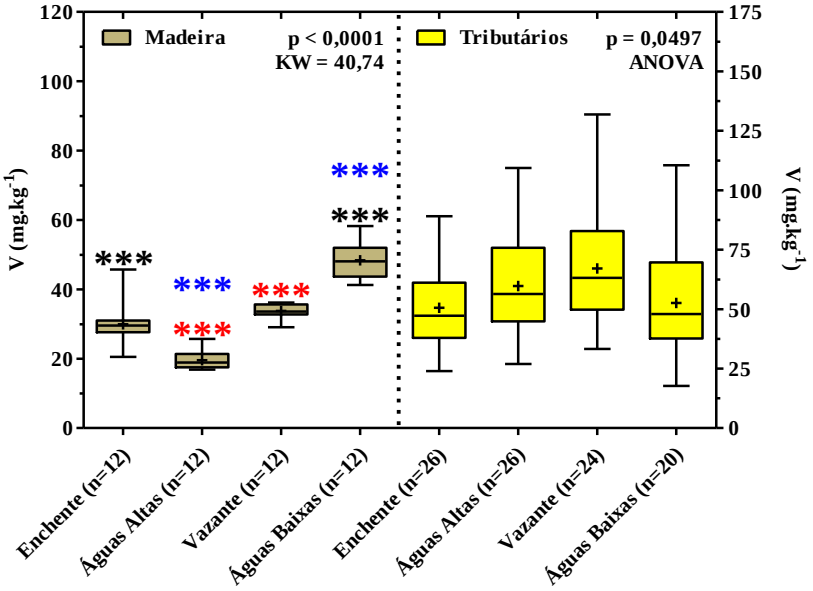


Figura 33: Boxplots referentes aos resultados sazonais de V nas amostras de MPS



j) Zinco (Zn)

As concentrações de Zn no sedimento (figura 34) se encontram de forma geral abaixo do nível 1 preconizado pela resolução CONAMA 454/2012 de 123,00 mg.kg^{-1}, limiar do qual há menos possibilidades de efeitos adversos à biota. Ainda assim, as concentrações nas

amostras de sedimento se mostraram mais baixas em relação às do MPS (figura 35), com a média mais baixa do sedimento no período de enchente (48,82 ± 4,19 mg.kg^{-1}) e a mais alta na vazante (63,78 ± 9,95 mg.kg^{-1}). Para o MPS no sistema Madeira e tributários, as menores médias foram encontradas no período de águas altas, sendo respectivamente 40,14 ± 5,91 e 134,9 ± 88,72 mg.kg^{-1}.

Figura 34. Boxplots referentes aos resultados sazonais de Zn nas amostras de sedimento

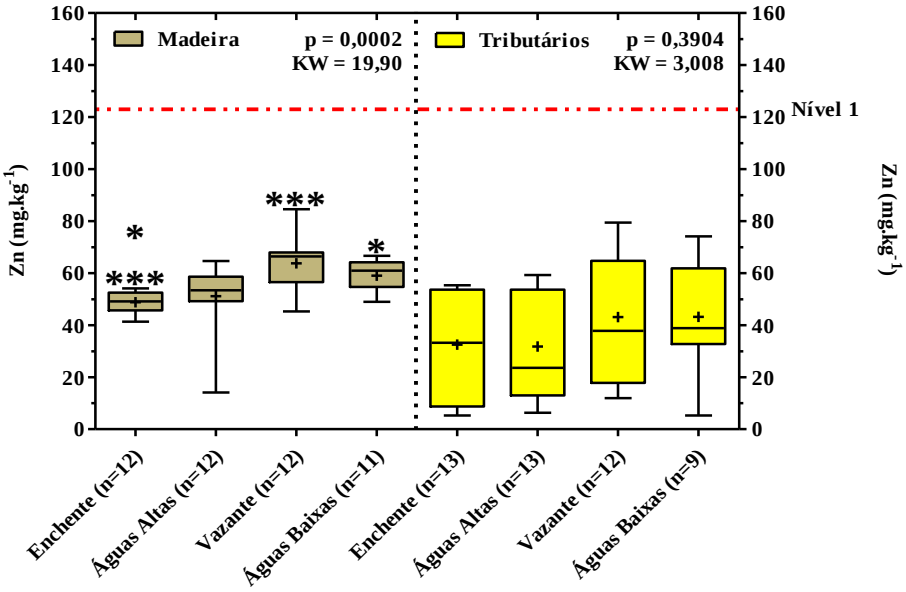
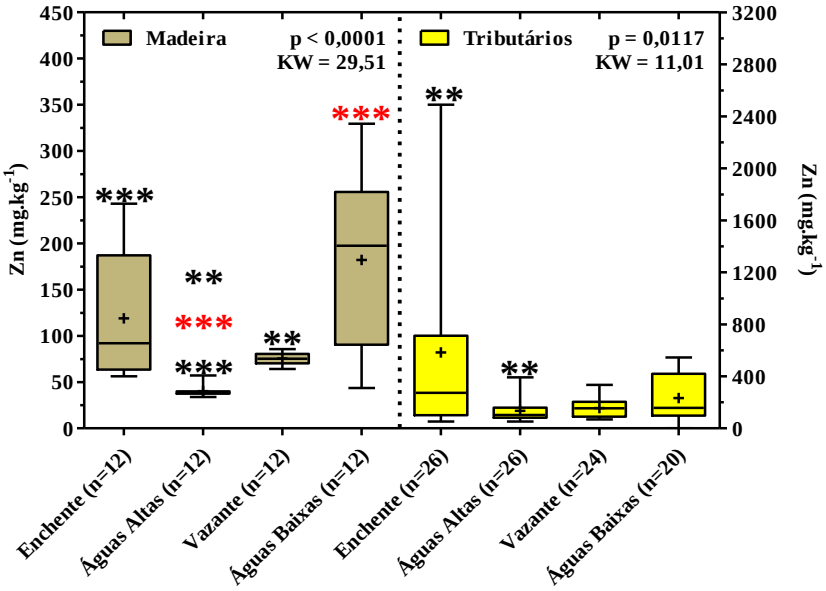


Figura 35: Boxplots referentes aos resultados sazonais de Zn nas amostras de MPS



De modo geral, observou-se um padrão de comportamento para as amostras oriundas do sistema Madeira, tanto no que se refere aos sedimentos de fundo quanto aos de MPS. Para as amostras de sedimento de fundo, verificou-se que as maiores médias de concentração dos

elementos-traço foram obtidos durante o período de enchente e as menores, durante a vazante (exceto para Al e As, nas águas baixas).

Para as amostras de MPS, esse comportamento apresentou o atraso de um período sazonal, ou seja, as maiores concentrações foram observadas durante o período de águas altas (exceto para o Al e Mn, na enchente), e os menores exclusivamente nas águas baixas (tabela 10.

Tabela 10: Período de ocorrência das concentrações máximas e mínimas dos elementos-traço para sedimento de fundo e MPS no sistema Madeira

Elemento-traço	**Sedimento**		**MPS**	
	Menor média	**Maior média**	**Menor média**	**Maior média**
Al	Enchente	Águas baixas	Enchente	Águas baixas
As	Enchente	Águas baixas	Águas altas	Águas baixas
Ba	Enchente	Vazante	Águas altas	Águas baixas
Cu	Enchente	Vazante	Águas altas	Águas baixas
Pb	Enchente	Vazante	Águas altas	Águas baixas
Mn	Enchente	Vazante	Enchente	Águas baixas
Ni	Enchente	Vazante	Águas altas	Águas baixas
Sr	Enchente	Vazante	Águas altas	Águas baixas
V	Enchente	Vazante	Águas altas	Águas baixas
Zn	Enchente	Vazante	Águas altas	Águas baixas

Pode-se atribuir as menores concentrações nos períodos de enchente e águas altas ao aumento do volume de água do sistema. Esse aumento faz com que a concentração de H^+, e consequentemente o pH (levemente alcalino nas águas baixas com pH = 8) decresça até ficar levemente ácido. Esse decréscimo no pH já é o suficiente para interferir no processo de adsorção dos elementos-traço nas partículas de MPS, diminuindo-o. O aumento da condutividade elétrica neste mesmo intervalo, pode ser atribuído a este motivo. Esse comportamento é inverso nos períodos de vazante e águas baixas, uma vez que o há o aumento do pH devido à diminuição

As concentrações mais elevadas nos sólidos em suspensão em relação às partículas do sedimento podem ser explicadas pelo fato de que os sólidos em suspensão do rio Madeira são constituídos por 20 a 30% de sedimento fino (< 63 µm) em sua fração grosseira das partí-

culas, portanto com mais eficiência ao fenômeno de adsorção de elementos-traço devido ao maior número de sítios de ligação (RICHEY et al., 1986).

Para os tributários, não foi possível verificar o mesmo comportamento, já que se trata de um sistema de características heterogêneas, o que acarreta numa maior variedade de oscilação das variáveis e consequentemente nos comportamentos observados (tabela 11).

Tabela 11: Período de ocorrência das concentrações máximas e mínimas dos elementos-traço para sedimento de fundo e MPS no sistema tributários.

Elemento-traço	**Sedimento**		**MPS**	
	Menor média	**Maior média**	**Menor média**	**Maior média**
Al	Enchente	Águas baixas	Águas baixas	Águas altas
As	Enchente	Águas altas	Águas altas	Vazante
Ba	Enchente	Vazante	Enchente	Vazante
Cu	Enchente	Águas baixas	Enchente	Águas baixas
Pb	Enchente	Vazante	Enchente	Águas baixas
Mn	Águas baixas	Enchente	Águas altas	Águas baixas
Ni	Enchente	Vazante	Enchente	Águas altas
Sr	Enchente	Vazante	Águas baixas	Enchente
V	Enchente	Águas baixas	Enchente	Vazante
Zn	Águas altas	Águas baixas	Águas altas	Enchente

4.5.3 Comparações sazonais da água filtrada (dissolvida)

As concentrações dos elementos-traço presentes na fração filtrada das amostras de água, podem ser vistas a seguir na tabela 12. Todas as concentrações para Ni e V ficaram abaixo do LDT, enquanto que para Ba e Sr, foram quantificados totalmente. Como a maioria dos resultados ficou abaixo do LDT, ou seja, não foi possível quantificar, o que impossibilitou testes estatísticos para verificar se houve variações significativas dos elementos-traço durante os períodos sazonais. No entanto, organizou-se os valores em mínimo e máximo e comparou-se com a resolução CONAMA 357/2005 que define limites aceitáveis desses elementos-traço em águas doces classe 1.

Tabela 12: Concentrações mínimas e máximas dos elementos-traço presentes nas amostras de água filtrada (fração dissolvida)

Período Hidrológico	Sistema	Elemento-traço (µg.L^{-1})									
		Al	**As**	**Ba**	**Pb**	**Cu**	**Mn**	**Ni**	**Sr**	**V**	**Zn**
Enchente	Madeira (n = 12)	(< LDT - 73,81)	(< LDT - 6,175)	(20,42 - 28,07)	(< LDT)	(< LDT)	(< LDT)	(< LDT)	(44,54 - 61,210)	(< LDT)	(< LDT)
	Tributários (n = 26)	(< LDT - 82,41)	(< LDT - 3,487)	(1,379 - 43,010)	(< LDT - 11,35)	(< LDT)	(< LDT - 127,1)	(< LDT)	(2,860 - 52,250)	(< LDT)	(< LDT - 1,525)
Águas Altas	Madeira (n = 12)	(< LDT - 53,09)	(< LDT)	(22,48- 27,11)	(< LDT - 2,775)	(2,620 - 8,835)	(< LDT - 53,61)	(< LDT)	(37,46 - 44,02)	(< LDT)	(< LDT - 109,24)
	Tributários (n = 26)	(< LDT - 68,82)	(< LDT)	(3,088 - 28,87)	(< LDT - 4,742)	(< LDT - 4,131)	(< LDT - 201,5)	(< LDT)	(0,709 - 39,50)	(< LDT)	(< LDT - 23,45)
Vazante	Madeira (n = 12)	(< LDT)	(< LDT)	(21,26 - 23,34)	(< LDT)	(4,030 - 4,702)	(< LDT)	(< LDT)	(40,11 - 42,08)	(< LDT)	(< LDT - 4,910)
	Tributários (n = 24)	(< LDT)	(< LDT)	(5,918 - 26,28)	(< LDT)	(< LDT - 4,287)	(< LDT - 213,5)	(< LDT)	(< LDT - 39,90)	(< LDT)	(LDT - 6,081)
Águas Baixas	Madeira (n = 12)	(< LDT)	(< LDT)	(30,78 - 33,78)	(< LDT)	(2,861 - 4,341)	(< LDT)	(< LDT)	(75,19 - 81,67)	(< LDT)	(< LDT - 1,134)
	Tributários (n = 20)	(< LDT - 126,38)	(< LDT - 3,248)	(7,678 - 108,3)	(< LDT)	(2,176 - 4,459)	(< LDT - 46,69)	(< LDT)	(3,532 - 77,01)	(< LDT)	(< LDT - 22,89)
LDT		**48,08**	**2,241**	**0,5009**	**1,984**	**2,092**	**3,141**	**0,9816**	**0,2390**	**0,4790**	**0,5757**
CONAMA 357/2005		**100**	**10**	**700**	**10**	**9**	**100**	**25**	**-**	**100**	**180**

Desse modo, pode-se verificar os seguintes resultados que ultrapassaram o limite estabelecido por essa resolução: a) Al: 126 µg.L^{-1} no ponto CE 01 no período de águas baixas; b) Pb: 11,35 µg.L^{-1} no ponto RBR 01 no período de enchente; Mn: 127,1 e 116,7 µg.L^{-1} nos pontos CE 01 e CE 02, na enchente, 201,5 µg.L^{-1} no ponto CE 01 no período de águas altas e 140,0 e 213,5 µg.L^{-1} no ponto CE 01 (subsuperfície e fundo, respectivamente) na vazante.

4.5.4 Comparações espaciais para os sedimentos e MPS

Comparou-se espacialmente as concentrações de cada um dos dez elementos-traço no sedimento e MPS para verificar se a presença da barragem do Complexo Hidrelétrico Santo Antônio interferiria, de algum modo, na variabilidade desses valores. Portanto, fez-se uso dos resultados encontrados nos pontos MDCP, MD 01 e MD 02 (a montante) e MD 03, MD 04 e MD 05 (a jusante), por se tratar de um número mais equivalente.

Os testes estatísticos revelam que há pouca influência da barragem na alteração das concentrações dos elementos-traço, exceto para Al, Ba e Sr na matriz sedimento (tabela 13).

Tabela 13: Comparação espacial dos sistemas Madeira e tributários para os elementos-traço avaliados para as amostras de sedimento e MPS

	Sedimento de fundo			**MPS**		
	Teste utilizado (α = 0,05)	**p-valor**	**Conclusão**	**Teste utilizado (α = 0,05)**	**p-valor**	**Conclusão**
Al	T não-pareado	0,0485	$M_M > M_J$	T não-pareado	0,6873	$M_M = M_J$
As	T não-pareado	0,2404	$M_M = M_J$	Mann-Whitney	0,3173	$M_M = M_J$
Ba	T não-pareado	0,0114	$M_M > M_J$	Mann-Whitney	0,7966	$M_M = M_J$
Cu	T não-pareado	0,0716	$M_M = M_J$	Mann-Whitney	0,9425	$M_M = M_J$
Mn	T não-pareado	0,0658	$M_M = M_J$	Mann-Whitney	0,6575	$M_M = M_J$
Pb	T não-pareado	0,1014	$M_M = M_J$	Mann-Whitney	0,7966	$M_M = M_J$
Ni	Mann-Whitney	0,1570	$M_M = M_J$	Mann-Whitney	0,8771	$M_M = M_J$
Sr	Mann-Whitney	0,0071	$M_M > M_J$	T não-pareado	0,3798	$M_M = M_J$
V	Mann-Whitney	0,4006	$M_M = M_J$	T não-pareado	0,8538	$M_M = M_J$
Zn	Mann-Whitney	0,0657	$M_M = M_J$	Mann-Whitney	0,9261	$M_M = M_J$

M_M: rio Madeira a montante; **M_J**: rio Madeira a jusante

5 CONCLUSÕES

De acordo com os resultados encontrados, conclui-se que:

- Os parâmetros físico-químicos tiveram uma forte dependência do período hidrológico, sendo que de modo geral, a condutividade elétrica e turbidez apresentaram uma diminuição no percorrer dos quatro períodos sazonais, enquanto que o pH mostra um aumento e o oxigênio dissolvido, altos e baixos valores que intercalaram.

- O teor médio de sólidos em suspensão (TSS) para os pontos do rio Madeira foi superior ao dos tributários.

- O transporte fluvial particulado (TFP) está diretamente relacionado ao período sazonal, onde os maiores valores e menores valores estão nas estações de águas altas e águas baixas, respectivamente.

- Os sedimentos do rio Madeira apresentaram majoritariamente valores superiores dos elementos-traço em relação aos tributários, enquanto que no material particulado em suspensão (MPS), as concentrações nos tributários foram maiores. Isso poderia estar relacionado ao fato de que as águas dos tributários são mais ricas em matéria orgânica do que as do Madeira.

- Quanto à variação sazonal, os elementos apresentaram um padrão de comportamento no sistema rio Madeira para as matrizes sedimento e MPS, em que as menores concentrações foram observadas nos períodos de enchente e águas altas e as maiores concentrações durante as vazante e águas baixas. Isso leva a concluir que o fenômeno da diluição afeta diretamente no que se diz respeito às concentrações dos elementos-traço.

- Verificou-se que não há diferenças entre as concentrações à montante e jusante da barragem para as duas matrizes (sedimento e MPS), exceto para Al, Ba e Sr no sedimento.

- Os resultados obtidos nesse estudo indicaram que os valores encontrados nas amostras de água e sedimento se estabeleceram dentro dos padrões ambientais requeridos, exceto para o elemento níquel (Ni) para o sedimento nos períodos de vazante e nas águas baixas. Enquanto que para as amostras de água filtrada em alguns tributários, verificou-se os valores para Al, Pb e Mn se encontraram acima dos limites estabelecidos pela legislação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BAIRD, C. **Química Ambiental**. 2ª Ed.: Editora Bookman, 2002, 622 p.

BASTOS, W.R.; MALM, O.; PFEIFFER, W.C.; CLEARY, D., 1998. **Establishment and analytical quality control of laboratories for Hg determination in biological and geological samples in the Amazon – Brazil**. Science and Cultural Journal of the Brazilian. 50: 255-260.

BONNER, F. W.; BRIDGES, J. W. Toxicological properties of trace elements. In: ROSE, J. **Trace elements in health: a review of current issues**. Londres: Butterworth & Co, 1983, p. 01-20.

BONOTTO, D. A.; SILVEIRA, E. G. **Preference ratios for Mercury and other chemical elements in the Madeira River. Journal of South American Earth Sciences**, Vol. 15(8), 911-923, 2003.

BRITO, B. C.; FORSBERG, B. R.; KASPER, D.; AMARAL, J. H. F.; VASCONCELOS, M. R. R.; SOUSA, O. P.; CUNHA, F. A. G.; BASTOS, W. R. **The influence of inundation and lake morphometry on the dynamics of mercury in the water and plankton in an Amazon floodplain lake.** Hydrobiologia. 790 (1), p. 35-48, 2017.

CONAMA, CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução nº357, de 17 de março de 2005.** Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459> acesso em: mai. 2017.

CONAMA, CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução nº454, de 1 de novembro de 2012.** Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=693> acesso em: mai. 2017.

CPRM, COMPANHIA DE PESQUISA DE RECURSOS MINERAIS. **Geodiversidade do estado de Rondônia – Programa geologia do Brasil – Levantamento da geodiversidade.** Porto Velho: CPRM, 2010.

DAVIE, T. **Fundamentals of hidrology.** 2ª Ed.: Editora Routledge, 2008, 200 p.

EMBRAPA, Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Elementos-traço e sua relação com qualidade e inocuidade de fertilizantes, corretivos agrícolas e resíduos orgânicos no Brasil**, Planaltina-DF: Embrapa Cerrados, 2009, 45 p.

ENCICLOPÉDIA BRITÂNICA, 2003. Disponível em: < https://www.britannica.com/place/Madeira-River>. Acesso em: 06/07/2017.

ESTEVES, F. A. **Fundamentos de Limnologia**. 2. Rio de Janeiro: Interciências, 2011, 602 p.

FILIZOLA, N.; GUYOT, J. L. **Fluxo de sedimentos em suspensão nos rios da Amazônia.** Revista brasileira de geociências. 41(4): 566-576, 2011.

FITTKAU, E. J.; IRMLER, U.; JUNK, W. J.; REISS, F.; SCHIMDT, G. W. Productivity, biomass and population dynamics in Amazonian water bodies. In: Golley, F. B.; Medina, E. (ed.). Tropical ecological systems. Ecological Studies (analysis and synthesis), Springer Verlag, Berlin/ New York, v. 11, p. 289-311, 1975.

FÖRSTNER, U. **Lecture Notes in Earth Sciences**. Berlim: Springer-Verlag, 1989, 161 p.

FÖRSTNER, U.; WITTMANN, G. T. W. **Metal pollution in the aquatic environment**. Berlim: Springer-Verlag, 1983, 486 p.

GALVÃO, R.C.F.; GOMES, J.P.O.; ALMEIDA, R.; BERNARDI, J.V.E.; BASTOS, W. R.; LACERDA, L. D. **Variação sazonal de elementos-traço associados aos sólidos em suspensão no alto Rio Madeira, Amazônia Ocidental.** Geochimica Brasiliensis. 23(1); p. 67-78, 2009.

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

GOMES, J.P.O., NASCIMENTO, E.L., BASTOS, W.R., BERNARDI, J.V.E. **Geoquímica de elementos-traço em sólidos em suspensão no Alto rio Madeira, Rondônia, Brasil.** Geochimica Brasiliensis 23(1): 49-65, 2009.

GUYOT, J.L., QUINTANILLA, J. & FILIZOLA, N., **Les flux de matieres dissoutes et particulaires des Andes de Bolivie vers le Rio Madeira en Amazonie Brésilienne**. Bulletin de l'institut français d'études andines. 24(3) p.415-423, 1995.

HATJE, V.; PAYNE, T. E.; HILL, D. M.; McORIST, G.; BIRCH, G. F. & SZYMCZAK, R. **Kinetics of trace element uptake and release by particles in estuarine waters: effects of pH, salinity and particles loading**. Environment International. 29: p.619-629. 2003.

HAYES, K. F.; TRAINA, S. J. (1998). Metal speciation and its significance in ecosystem health**.** In: HUANG, P. M. **Soil chemistry and ecosystem health**. Madison: Soil Science Society of America, 1998, p. 45-84.

HORBE, A. M. C; QUEIROZ, M. M. A.; MOURA, C. A. V.; TORO, M. A. G. **Geoquímica das águas do médio e baixo rio Madeira e seus principais tributários – Amazonas – Brasil**. Acta Amazonica 43(4) 2013: 489-504.

INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER (IARC) (1993) **IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans** vols 1–58. IARC, Lyon, 1972–1993.

JARDIM, W. F.; SODRÉ, F. F. **Desempenho analítico de laboratórios prestadores de serviço na determinação de metais em águas.** Química Nova. Vol. 32(4), p. 1083-1088, 2009.

JUNK, W. J.; BAYLEY, P. B.; SPARKS, R. E. The flood pulse concept in river-floodplain systems**. In: Dodge, P. Dodge. (ed.). Proceedings of the International Large River Symposium.** Canadian Special Publication of Fisheries Aquatic Sciences, v. 106, p. 110-127. 1989.

LACERDA, L.D., PAULA, F.C.F., OVALLE, A.R.C., PFEIFFER, W.C., MALM, O. **Trace metals in fluvial sediments of the Madeira river watershed, Amazon, Brazil**. The Science of the Total Environment, 97/98: 525-530, 1990.

LATRUBESSE, E. M.; STEVAUX, J. C. SINHA, R. **Tropical rivers**. Geomorphology. Vol. 70, p.187-206, 2005.

LYONS, W. B.; BIRD, D. A. **Geochemistry of the Madeira river, Brazil: comparison of seasonal weathering reactions using a mass balance approach.** Journal of South American Earth Sciences. Vol. 8(1), p. 97-101, 1995.

McBRIDE, M.B. **Environmental chemistry of soils**. New York: Oxford University Press, 1994, 406 p.

MEGER, D. G. **Material particulado suspenso e macroconstituintes iônicos em um reservatório de abastecimento: o caso do Rio Passaúna, Curitiba, Paraná, Brasil.** Dissertação (Mestrado profissional em Gestão Ambiental), Centro Universitário Positivo (UnicenP), Curitiba, 2007.

MEYBECK, M.; LAROCHE, L.; DÜRR, H. H.; SYVITSKI, J. P. M. **Global variability of daily total suspended solids and their fluxes in rivers.** Global and Planetary Change. Vol. 39, 65-93, 2003.

MOHIUDDIN, K. M.; OTOMO, K.; OGAWA, Y.; SHIKAZONO, N. **Seasonal and special distribuition of trace elements in the water and sediments of the Tsurumi River in Japan.** Environment al Monitoring and Assessment. Vol. 184, 265-279, 2012.

MOLINIER, M., GUYOT, J.L., CALLEDE, J., OLIVEIRA, E., GUIMARÃES, V., CUDO, K.J., AQUINO, M. Hidrologia de la cuenca amazónica brasilera: HIBAM. Primeros resultados sobre la cuenca del Río Madeira, 155-164 (1993).

MOLINIER, M., GUYOT, J.L., OLIVEIRA, E., GUIMARÃES, V., CHAVES, A. **Hidrologia da Bacia do Rio Amazonas**. A água em Revista, 2(3), 31-36, 1994.

MORTATTI, J.; FERREIRA, J. R.; MARTINELLI, L. A.; VICTORIA, R. L.; TANCREDI, A. C. F. **Biochemistry of the Madeira River Basin.** GeoJournal. Vol. 19(4), 391-397, 1989.

NACIONAL RESEARCH COUNCIL. **Bioavailability of contaminants in soils and sediments – Processes, tools and applications.** Washington: D. C**.:** National academies press, 2003, 420 p.

PAPAFILIPPAKI, A.K; KOTTI, M. E; STAVROULAKIS G.G. **Seasonal Variations in dissolved heavy metal in the Keritis River, Chania, Greece**. Globo Nest Journal. Vol. 10(3), 320-325. 2008.

QUEIROZ, M. M. A.; HORBE, A. M. C.; MOURA, C. A. V. **Mineralogia e química dos sedimentos de fundo do médio e baixo Madeira e de seus principais tributários – Amazonas – Brasil.** Acta Amazonica. Vol. 41(4), 453-464, 2011.

RAPP PY-DANIEL, L. Caracterização da área amostrada. In: RAPP PY-DANIEL, L.; DEUS, C.P.; HENRIQUES, A.L.; PIMPÃO, D.M.; RIBEIRO, O.M. (orgs.). **Biodiversidade do Médio Madeira: Bases científicas para propostas de conservação**. Manaus: INPA, 2007. p. 35-42.

RICHEY, J. E.; MEADE, R. H.; SALATI, E.; DEVOL, A. H.; NORDIN JR, C. F.; SANTOS, U. **Water discharge and suspended sediment concentrations in the Amazon river: 1982 – 1984.** Water Resources Research. Vol. 22(5), 756-764, 1986.

SEDAM, SECRETARIA DE ESTADO DO DESENVOLVIMENTO AMBIENTAL. **Atlas Geoambiental de Rondônia**. Porto Velho: SEDAM, 2002, 143 p.

SIOLI, H. The Amazon and its mais affluents: Hydrography, morphology of the river courses, and river types. In: SIOLI, H. **The Amazon – Limnology and landscape ecology of a mighty tropical river and its basin**. Dordrecht: Dr. W. Junk Publishers, 1984, p. 127-165.

SIOLI, H. **Amazônia: fundamentos da ecologia da maior região de florestas tropicais.** Instituto Max Planck de Limnologia. Petrópolis: Vozes, 1985, 73 p.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica.** 8 ed. São Paulo: Cengage Learning, 2008, 1124 p. SIOLI, H. The Amazon and its mais affluents: Hydrography, morphology of the river courses, and river types. In: SIOLI, H. **The Amazon – Limnology and landscape ecology of a mighty tropical river and its basin**. Dordrecht: Dr. W. Junk Publishers, 1984, p. 127-165.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de análise instrumental**. 5 ed. São Paulo: Bookman, 2002, 836 p.

SOUSA, E. A.; MIRANDA, M. R.; SANTOS, M. H.; COSTA JÚNIOR, W. A.; LAU-THARTTE, L. C.; MUSSY, M. H.; HOLANDA, I. B. B.; BASTOS, W. R. **Assessment of trace metals in Amazonian fish exposed to untreated urban sewage: high chromium concentrations in fish tissues**. Ambiente e Água. Vol. 10(3), 499-509, 2015.

SPARKS, D. L. **Environmental soil chemistry.** 2ª Ed. Londres: Academic Press, 2003, 352 p.

TUNDISI, J. G.; TUNDISI, T. M.; ROCHA, O. Ecossistemas de águas interiores. In: RE-BOUÇAS, A. C.; BRAGA, B.; TUNDISI, J. G. **Águas doces no Brasil: capital ecológico, uso e conservação.** 2 ed. São Paulo: Escrituras, 2002, p. 154-192.

VERGOTTI, M.; BONOTTO, D. M.; SILVEIRA, E. G.; BASTOS, W. R. **Influência da matéria orgânica na adsorção de Hg e outros elementos em sedimentos de lagos da bacia do rio Madeira**. Geochimica Brasiliensis. Vol. 23(1), 91-100, 2009.

VINHAL-FREITAS, I. C.; MALDONADO, A. C. D.; ALVARENGA, C. B.; CAMARGO, R.; WENDLING, B. **Adsorção e dessorção de metais no solo e coeficientes de isotermas de Freundlich e Langmuir**. Agropecuária Técnica. Vol. 31(2), 153-163, 2010.

VOGEL, A. I.; MENDHAM, J.; DENNEY, R. C.; BARNES, J. D.; THOMAS, M. J. K. **Análise química quantitativa**. 6ª Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002, 488 p.

WALLING, D. E.; MORREHEAD, P. W. **The particle size characteristics of fluvial suspended sediment: an overview.** Hydrobiologia. Vol. 176-177, 125-149, 1989.