

Universidade Federal do Oeste do Pará
Programa de Pós-graduação em Sociedade, Natureza e Desenvolvimento

Irene Cibelle Gonçalves Sampaio

**Dinâmica do Carbono e do Nitrogênio Dissolvidos no Rio
Amazonas, no Estreito de Óbidos**

Santarém, Pará

2018

IRENE CIBELLE GONÇALVES SAMPAIO

Dinâmica do Carbono e do Nitrogênio Dissolvidos no Rio Amazonas, no Estreito de Óbidos

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Sociedade, Natureza e Desenvolvimento da Universidade Federal do Oeste do Pará, sob a orientação do doutor José Mauro Sousa de Moura e coorientação do doutor Robert Max Holmes, para a obtenção do título de doutor em Ciências Ambientais.

Santarém, Pará

2018

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Sistema Integrado de Bibliotecas – SIGI/UFOPA

S194d Sampaio, Irene Cibelle Gonçalves

Dinâmica do carbono e do nitrogênio dissolvidos no Rio Amazonas, no estreito de Óbidos / Irene Cibelle Gonçalves Sampaio. – Santarém, 2019.

93 fls.: il.

Inclui bibliografias.

Orientador: José Mauro Sousa de Moura

Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Oeste do Pará, Pró-reitoria de Pesquisa, Pós-Graduação e Inovação Tecnológica, Programa de Pós-Graduação em Sociedade, Natureza e Desenvolvimento.

1. Carbono orgânico. 2. Carbono inorgânico. 3. Nitrogênio orgânico. 4. Nitrito. 5. Amônio. I. Moura, José Mauro Sousa de, *orient.* II. Título.


CDD: 23 ed. 363.70098115

IRENE CIBELLE GONÇALVES SAMPAIO

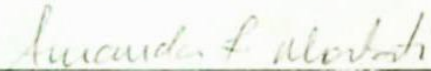
Dinâmica do Carbono e do Nitrogênio Dissolvidos no Rio Amazonas, no Estreito de Óbidos

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Sociedade, Natureza e Desenvolvimento da Universidade Federal do Oeste do Pará, para a obtenção do título de doutor em Ciências Ambientais.

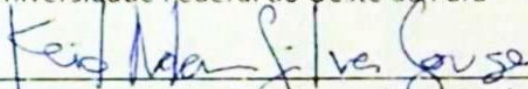
Data da aprovação: 28/01/2019



Doutor José Mauro Sousa de Moura (Orientador)
Universidade Federal do Oeste do Pará



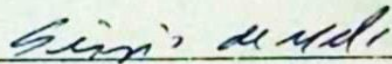
Doutora Amanda Frederico Mortati (Examinadora)
Universidade Federal do Oeste do Pará



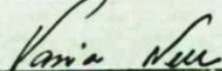
Doutor Keid Nolan Silva Sousa (Examinador)
Universidade Federal do Oeste do Pará



Doutor Roseilson Souza do Vale (Examinador)
Universidade Federal do Oeste do Pará



Doutor Sérgio de Melo (Examinador)
Universidade Federal do Oeste do Pará



Doutora Vania Neu (Examinadora)
Universidade Federal Rural da Amazônia

Santarém, Pará

Dedicado aos meus pais Almério Brelaz
Sampaio e Lúcia Maria Gonçalves Sampaio.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Universidade Federal do Oeste do Pará (UFOPA), por meio do Programa de Pós-graduação em Sociedade, Natureza e Desenvolvimento pela oportunidade de aprendizado.

Ao Woods Hole Research Center (WHRC) e ao Woods Hole Oceanographic Institute (WHOI) pelo financiamento da pesquisa e pelo apoio científico.

À Fundação Amazônica Paraense de Amparo à Pesquisa (FAPESPA) pela bolsa de doutorado, à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoa de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de doutorado sanduíche, e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pelas bolsas de iniciação dos colaboradores deste trabalho.

Ao meu orientador doutor José Mauro Sousa de Moura por ter proporcionado a primeira oportunidade na iniciação científica e por ter participado da minha formação acadêmica até o doutoramento.

Ao meu coorientador doutor Robert Max Holmes pela atenção ao corrigir meus erros e por me ajudar na construção dessa tese.

Ao doutor Bernhard Peucker-Ehrenbrink (WHOI) e doutor Zhaohui Aleck Wang (WHOI) por terem me ensinado processos essenciais para a elaboração da tese.

A equipe científica que deu suporte logístico, técnico e científico a este trabalho: Rardiles B. Ferreira, Renata Batista, Alan S. Magalhães, Rafel C. Muniz, Anya Suslova, Eyal Wurgaft e Kate Morkeski. Meu muito obrigada. Este trabalho não poderia ter sido feito sem vocês.

A minha família americana. Família Abrahamson (Rebecca e Stanley), família Arellano (Marcelle, JR, Zoe, Eden e Shiloh) e família Duell (Norman e Harriett) pelo auxílio material, espiritual e por todo carinho. Vocês são mais que anjos, são meu milagre. Muito obrigada!

Anya Suslova, Andrea Castanho e Ludmila Rattis. O que dizer de pessoas que me acolheram como amiga de longa data e que me ajudaram das mais diversas formas durante meu intercâmbio no WHRC/WHOI ? Um grande presente de Deus!

Aos meus pais (Lúcia e Almério), irmãs (Sarah e Nayara) e sobrinha (Giovanna) por estarem ao meu lado nos momentos mais difíceis e por terem me dado suporte e incentivo necessários para não desistir. Aos meus familiares e amigos que me incentivaram e oraram por mim.

Nayara, Hailton e Nilciane por terem me acolhido e dado todo auxílio necessário para que eu recuperasse a saúde e conseguisse retornar ao doutorado.

Aos amigos Regina e Thiago pela paciência, apoio e amizade incondicional.

Aos amigos Ângela, Edinelson, Gina, Juliane, Renata, Risonaldo, Tia Alice e Zilda pelo constante incentivo e por me ajudarem em fases importantes da minha formação.

Sobre todas as coisas agradeço a Deus por ter colocado pessoas tão especiais na minha vida, nos momentos mais críticos. Por ter me ajudado a superar meus limites e suportar as dores. Por ter me dando forças para caminhar quando eu achava que já não era mais possível. A Ele honra e imensa gratidão!

RESUMO

O carbono e o nitrogênio são fundamentais para estrutura e fisiologia dos organismos vivos. Têm papel fundamental na conexão entre ecossistemas terrestres e aquáticos, no balanço do carbono e na regulação do clima global. Para investigar variações sazonais e interanuais de carbono e nitrogênio dissolvidos, e a relação de causa-efeito de elementos químicos dissolvidos no Rio Amazonas, foram realizadas coletas mensais de água superficial (filtrada a 45µm), no Estreito de Óbidos, de janeiro de 2012 a maio de 2017. Foram quantificados o carbono orgânico dissolvido (COD), o nitrogênio orgânico dissolvido (NOD), o nitrato (NO_3^-), o amônio (NH_4^+), o carbono inorgânico dissolvidos (CID), a alcalinidade e o pH. O COD foi analisado pelo Shimadzu TOC-V[®], e NO_3^- e NH_4^+ por colorimetria no Astoria 2[®]. O NOD foi obtido pela subtração do nitrogênio inorgânico total (detectado pela quimioluminescência). O CID foi analisado no Apollo SciTEch, Modelo AS-C3 por via de acidificação. A alcalinidade pela titulação Gran (Appolo SciTech, Modelo AS-ALK2) e pH por sensor de eletrodos (Thermo Scientific). A vazão do rio foi obtida por meio da estação fluviométrica da Agência Nacional de Águas. O transporte dos constituintes foi estimado no programa LoadRunner e as espécies químicas do CID, bem como o $p\text{CO}_2$, no programa CO2SYS. Na fase de cheia, o COD e o NOD aumentaram significativamente seu transporte (0,096 e 0,004 Tg dia⁻¹, respectivamente), em comparação com a fase de seca (0,036 e 0,001 Tg dia⁻¹, respectivamente). O NO_3^- não teve seu transporte modificado sazonalmente (0,003 Tg dia⁻¹). O transporte médio de NH_4^+ foi de 0,0003 Tg dia⁻¹ e diferenças sazonais não foram consideradas. Para o transportes de CID, C_HCO_3^- e C_CO_2^* , a fase de enchente (0,09, 0,06 e 0,03 TgC dia⁻¹, respectivamente) não foi diferente do transporte na fase de cheia (0,13, 0,07 e 0,05 TgC dia⁻¹, respectivamente), e em ambas as fases o transporte foi maior do que na fase de seca (0,04, 0,03 e 0,01 TgC dia⁻¹, respectivamente). O transporte de C_CO_2^* não apresentou diferença estatisticamente significativa entre a fase de enchente, cheia e vazante (0,04 TgC dia⁻¹). Na análise de correlação de Spearman, o COD não apresentou correlação estatisticamente significativa com a alcalinidade total, com o pH, com o CO_2 ou com o $p\text{CO}_2$. O COD apresentou correlação estatisticamente significativa com a vazão do rio, mas o CID não apresentou correlação com a vazão. Os resultados deste trabalho são numericamente semelhantes a outras estimativas realizadas anteriormente para o Rio Amazonas. Isso mostra que as mudanças na cobertura do solo nas últimas décadas parecem não ter surtido efeito significativo no transporte de carbono e de nitrogênio. Fenômenos climáticos, como *El Niño* e *La Niña*, também não influenciaram o transporte de carbono orgânico e nitrogênio dissolvidos no rio durante o presente estudo. No entanto, somente observações frequentes e de longo prazo serão capazes de avaliar conclusivamente o efeito de fenômenos climáticos extremos sobre a dinâmica do carbono e nitrogênio dissolvidos no rio.

Palavras-chave: Carbono orgânico, Carbono inorgânico, Nitrogênio orgânico, Nitrato, Amônio.

ABSTRACT

Carbon and nitrogen are fundamental to the structure and physiology of organisms. They play a key role connecting terrestrial and aquatic ecosystems, carbon balance and global climate regulation. To investigate the seasonal and interannual variations of dissolved carbon and nitrogen, and the cause-effect relationship of chemical elements dissolved in the Amazon River, it was performed monthly water sampling in the Óbidos Narrow from January 2012 to May 2017. It were quantified dissolved organic carbon (DOC), dissolved organic nitrogen (DON), nitrate (NO_3^-), ammonium (NH_4^+), dissolved inorganic carbon (DIC), alkalinity and pH. The water discharge was obtained through Brazilian Water Agency hydrological station database. DOC was analyzed by Shimadzu TOC-V®, and NO_3^- and NH_4^+ by colorimetry on Astoria 2 ®. DON was obtained by subtraction of total inorganic nitrogen (detected by chemiluminescence). The DIC was analyzed in the Apollo SciTEch, Model AS-C3 via acidification. Alkalinity by titration Gran (Appolo SciTech, Model AS-ALK2) and pH by electrode sensor (Thermo Scientific). The transport of the constituents was estimated in the LoadRunner program and the chemical species of the DIC, as well as the $p\text{CO}_2$ were estimated in the CO2SYS program. In the high water phase, DOC and DON had their transport significantly increased (0.096 and 0.004 Tg. day⁻¹, respectively) compared to the low water phase (0.036 and 0.001 Tg. day⁻¹, respectively). NO_3^- transport was not seasonally modified (0.003 Tg. Day⁻¹). The NH_4^+ transport was in mean 0.0003 Tg. day⁻¹ and its seasonal differences were not considered. For the DIC, C_HCO_3^- and C_CO_2^* transports, the rising water phase (0.09, 0.06 and 0.03 TgC. day⁻¹, respectively) was not different from the high water phase (0.13, 0.07 and 0.05 TgC. day⁻¹, respectively), and in both phases the transport was higher than in the low water phase (0.04, 0.03 and 0.01 TgC. day⁻¹, respectively). The transport of C_CO_2^* did not present a statistically difference between the rising, high and falling water phase (0.04 TgC. day⁻¹). In the Spearman correlation analysis, DOC did not showed a statistical correlation with total alkalinity, pH, CO_2 , or $p\text{CO}_2$. The DOC showed a statistical correlation with the river discharge, but the DIC showed no correlation with the river discharge. The results of present work are numerically similar to other previously made in the Amazon River. It shows that changes in land cover in the last decades appear to have had no significant effect on carbon and nitrogen transport. Climatic phenomena events, such as *El Niño* and *La Niña*, also did not influence the transport of organic carbon and nitrogen dissolved in the river during the present study. However, only frequent and long-term observations will be able to conclusively evaluate the effect of extreme climatic phenomena on the dynamics of dissolved carbon and nitrogen in the river.

Key-words: Organic Carbon, Inorganic Carbon, Organic Nitrogen, Nitrate, Ammonium

Lista de Gráficos

- Gráfico 1 - Taxa anual de desmatamento na Amazônia, identificando ações de potencial impacto sobre o desmatamento: Plano de Ação para Prevenção e Combate do Desmatamento da Amazônia (PPCDAM), Criação Unidade de Conservação (UC), Moratória à soja, Novo Código Florestal..... 23
- Gráfico 2 - Vazão de água do Rio Amazonas, na frente da cidade de Óbidos. Gráfico “A” demonstra a série histórica da vazão. Gráfico “B” demonstra a vazão nos anos do presente estudo..... 38
- Gráfico 3 - Transporte e concentração de COD, NOD, NO_3^- e NH_4^+ entre as fases da hidrógrafa (2012-2016). Onde “n” é o número amostral, as setas interligadas e identificadas com “*” representam fases da hidrógrafa estatisticamente diferente entre si, segundo o teste Krushkal-Wallis;Dunn ($p < 0.05$). Fases da hidrógrafa não representadas com “*” não apresentam diferença em relação a outras fases (Krushkal-Wallis; Dunn $p > 0.05$)..... 43
- Gráfico 4 – Transporte e concentração de COD, NOD, NO_3^- e NH_4^+ entre os anos do presente estudo (2012-2016). As porcentagens acima das caixas representam coeficiente de variação em cada ano do estudo. 57
- Gráfico 5- Frações molares das espécies química de CID (xi) em função do pH para o sistema $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-/\text{CO}_2$ a 25 °C..... 63
- Gráfico 6 - Variação das concentrações de Carbono Orgânico Dissolvido (COD), Carbono Inorgânico Dissolvido (CID), Alcalinidade Total (AT) e da vazão do Rio Amazonas no Estreito de Óbidos. A linha em cinza representa a vazão mensal do Rio Amazonas no Estreito de Óbidos..... 68
- Gráfico 7 - Valores de mediana e quartis do transporte e da concentração do carbono inorgânicodissolvido (CID) total, do bicarbonato (HCO_3^-) e do dióxido de carbono dissolvido (CO_2^*). Onde “n” é o número amostral, as setas interligadas e identificadas com “*” representam fases da hidrógrafa estatisticamente diferente entre si, segundo o teste de Krushkal-Wallis;Dunn ($p < 0.05$), e as fases da hidrógrafa não representadas por “*” não apresentam diferença com relação a outras fases (Krushkal-Wallis; Dunn $p > 0.05$)..... 72

Lista de Mapas

Mapa 1 - Total da área desmatada na Amazônia até 2016.....	23
Mapa 2 - Subdivisão geológica da Bacia Amazônica.....	27
Mapa 3 - Área de drenagem da Bacia do Rio Amazonas, localizada a montante e a jusante do estreito de Óbidos. A linha amarela representa a delimitação da Bacia Amazônica. A porção azul clara representa a área de pesquisa do presente estudo.....	28
Mapa 4 - Sub bacias da Bacia Amazônica.....	30
Mapa 5 - Pontos de coleta do presente estudo no Estreito de Óbidos.....	32
Mapa 6 - Anomalias na precipitação de 2012 a 2016.....	39
Mapa 7 - Densidade de desmatamento no bioma amazônico em 2016. As áreas mais densamente desmatadas formam o chamado “Arco do Desmatamento”.....	55
Mapa 8 - Evolução de desmatamento na Amazônia de 2004 a 2015.....	55

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Variação da vazão do Rio Amazonas, no Estreito de Óbidos, nos anos do presente estudo (2012 a 2016) e ao longo da série histórica (1969-2016).....	40
Tabela 2 -Correlação de Spearman de COD, NOD, NO_3^- e NH_4^+ com a vazão do rio. Sendo “p” o nível de significância, “r” o nível de correlação e “n” o número amostral.....	41
Tabela 3 - Média e desvio padrão da concentração e do transporte das espécies químicas estudadas (2012-2016) no Estreito de Óbidos. Sendo “E” fase de enchente (jan.-abr.), “C” fase de cheia (mai.-jul.), “V” fase de vazante (ago.-set.), “S” fase de seca (out.-dez.) e “T” o total dos meses de 2012-2016.....	44
Tabela 4- Soma de COD, NOD, NO_3^- e NH_4^+ (Tg) transportados em cada fase da hidrógrafa, a média da vazão por fase da hidrógrafa “Q”(km ³ dia ⁻¹) e o total anual para cada ano do presente estudo (2012-2016).	45
Tabela 5 – Vazão, concentração e transporte de COD, NOD, NO_3^- e NH_4^+ do presente estudo e de outros estudos em rios tropicais.	48
Tabela 6 - Médias e desvios padrão da vazão nos dias de coleta, concentração de transporte de HCO_3^- , CO_2^* , pCO_2 , alcalinidade total e pH do Rio Amazonas, no Estreito de Óbidos em cada fase da hidrógrafa. Os valores dos períodos da hidrógrafa correspondem às coletas realizadas de janeiro de 2015 a maio de 2017 e os valores anuais correspondem às coletas de janeiro de 2015 a dezembro de 2016.	73

Lista de Siglas e abreviações

AT – Alcalinidade total

C_CO₂* - Carbono presente em moléculas de dióxido de carbono

C_HCO₃⁻ – Carbono presente em moléculas de bicarbonato.

CID – Carbono inorgânico dissolvido

CO₂ - Dióxido de carbono

CO₂* - Dióxido de carbono dissolvido na água do rio

COD – Carbono orgânico dissolvido

HCO₃⁻ - Bicarbonato

NH₄⁺ – Amônio

NOD – Nitrogênio orgânico dissolvido

NO₃⁻ – Nitrato

NPOC - Carbono orgânico não purgável

NTD – Nitrogênio total dissolvido

pCO₂ – Pressão parcial do CO₂ no rio

Q – Vazão do rio

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO GERAL.....	15
2.	CAPÍTULO I: VARIAÇÕES SAZONAIS E INTERANUAIS DAS CONCENTRAÇÕES DE CARBONO ORGÂNICO E NITROGÊNIO DISSOLVIDOS NO RIO AMAZONAS	17
3.	REFERENCIAL TEÓRICO.....	17
3.1	CARBONO ORGÂNICO DISSOLVIDO NO RIO	17
3.2	NITROGÊNIO DISSOLVIDO NO RIO	20
3.3	FENÔMENOS CLIMÁTICOS EXTREMOS E MUDANÇAS NA COBERTURA DO SOLO	22
4.	MATERIAL E MÉTODO.....	26
4.1.	ÁREA DE ESTUDO.....	26
4.2.	AMOSTRAGEM	31
4.3.	CÁLCULO DO TRANSPORTE DOS CONSTITUINTES E DAS FASES DA HIDRÓGRAFA	32
4.4.	MÉTODOS ANALÍTICOS	34
4.5.	ANÁLISE ESTATÍSTICA	36
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	37
5.1	VAZÃO DA ÁGUA NO ESTREITO DE ÓBIDOS	37
5.2	VARIAÇÃO SAZONAL DO CARBONO ORGÂNICO E DO NITROGÊNIO DISSOLVIDOS	41
5.3	VARIAÇÕES INTERANUAIS DA CONCENTRAÇÃO E DO TRANSPORTE DE CARBONO E NITROGÊNIO DISSOLVIDOS.....	53
6.	CONCLUSÕES.....	59
7	CAPÍTULO II: RELAÇÃO DE CAUSA EFEITO ENTRE O CARBONO DISSOLVIDO, A QUÍMICA DA ÁGUA E A VAZÃO DO RIO AMAZONAS	60

8	REFERENCIAL TEÓRICO.....	60
8.1	IMPORTÂNCIA DO CARBONO DISSOLVIDO NO RIO AMAZONAS PARA O BALANÇO GLOBAL DE CARBONO.....	60
8.2	EQUILÍBRIO DINÂMICO DO CARBONO INORGÂNICO DISSOLVIDO NO RIO	62
8.3	ORIGEM DO CARBONO INORGÂNICO NO RIO AMAZONAS	63
9	MATERIAL E MÉTODO.....	65
9.1	AMOSTRAGEM	65
9.2	MÉTODOS ANALÍTICOS	66
9.3	CÁLCULO DO TRANSPORTE DOS CONSTITUINTES E DAS FASES DA HIDRÓGRAFA	67
9.4	ANÁLISE ESTATÍSTICA	67
10	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	68
10.1	CARBONO DISSOLVIDO E ALCALINIDADE.....	68
10.2	VARIAÇÃO SAZONAL DO CARBONO DISSOLVIDO.....	70
10.2.1	Variação Sazonal de CID	71
10.2.2	Variação Sazonal de CO ₂	75
10.2.3	Variação Sazonal de pCO ₂	76
10.2.4	Variação Sazonal de HCO ₃ ⁻	77
11	RELAÇÃO ENTRE CARBONO DISSOLVIDO, ALCALINIDADE, pH E VAZÃO	78
12	CONCLUSÕES	80
13	CONSIDERAÇÕES FINAIS	81
	REFERÊNCIAS	82

1. INTRODUÇÃO GERAL

O Rio Amazonas é o maior rio do mundo em comprimento (7×10^3 km), área de drenagem (6.10^6 km²) e vazão ($220.800 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$) (MILLIMAN e MEADE, 1983; SIOLI, 1984; ERTEL et al., 1986; RICHEY et al., 1986). É responsável por 16 a 20% da água doce que chega aos oceanos (FILIZOLA et al., 2009).

Mesmo o segundo maior rio do mundo, Rio Congo, é muito menor que o Rio Amazonas. A vazão do Rio Congo é somente 25% da vazão do Rio Amazonas e sua área de drenagem é cerca de metade (3457000 Km^2) da área de drenagem do Rio Amazonas (COYNEL et al., 2005; CONGO RIVER, 2018).

Segundo Richey et al. (2002), os rios tropicais têm um maior impacto sobre o ciclo do carbono e balanço global do carbono do que rios de regiões temperadas. A importância dos rios tropicais não é apenas devido os rios dessa região serem os mais caudalosos, mas também porque possuem alta temperatura e baixa alcalinidade. Estes fatores potencializam a decomposição da matéria orgânica, além da produção e evasão de CO₂ dos rios para atmosfera.

Ainda de acordo com Richey et al. (2002), estudos da dinâmica de carbono no Rio Amazonas devem ser a chave para o entendimento de algumas incongruências no balanço global de carbono. Isto porque, embora existam evidências de que a Amazônia seria um sumidouro de carbono, não se sabe onde este carbono estaria sendo “estocado” (NOBRE e NOBRE, 2002; NOBRE et al., 2016). É possível que o sumidouro de carbono observado em floresta de terra firme esteja sendo transportado e emitido pelos rios (RICHEY et al., 2002).

O balanço global do carbono é impactado diretamente pela dinâmica do carbono nos rios tropicais, mas tem impacto indireto de outros elementos químicos, como o nitrogênio. O nitrogênio interfere tanto na produção primária dos rios, quanto no metabolismo dos organismos que participam da decomposição da matéria orgânica (SCHLESINGER, 2013; ESTEVES, 1998; DEVOL e HEDGES, 2001). Apesar de sua importância, os estudos sobre transporte de compostos nitrogenados no Rio Amazonas ainda são escassos (DEVOL e FORSBURG; RICHEY, 1995; DEMASTER et al., 1996; DEMASTER e POPE, 1996; DEVOL e HEDGES, 2001; MARTINELLI et al., 2010)

Existem alguns estudos importantes sobre a dinâmica do carbono no Rio Amazonas (DEVOL et al., 1987; RICHEY et al., 1990, 2002; QUAY et al., 1992;

HEDGES et al., 2000; MCCLAIN e ELSENBEEER, 2001; MOREIRA-TURCQ et al., 2003; MAYORGA et al., 2005), mas a maioria foi realizada com uma baixa frequência de amostragem, geralmente realizadas durante excursões quadrimestrais de pesquisa (cruzeiros).

As amostragens baseadas em cruzeiro foram importantes para entender a variação espacial do transporte e emissão de carbono ao longo do Rio Amazonas. Esse tipo de amostragem, no entanto, não deve ser eficiente para entender a variação de carbono ao longo da hidrógrafa. Amostras com baixa frequência temporal também não devem ser eficientes para identificar alterações ligadas às mudanças da cobertura e uso do solo ou a efeitos de fenômenos climáticos, especialmente as que veem ocorrendo nas últimas décadas na região amazônica. Com o crescente desmatamento na Bacia Amazônica é esperado que existam mudanças na qualidade da matéria orgânica que chega até o rio, bem como a redução da quantidade de carbono e nitrogênio transportado pelo mesmo. Fenômenos climáticos também devem interferir na dinâmica do carbono e nitrogênio no rio, modificando padrões sazonais e interanuais de transporte.

Para entender o impacto de todas essas mudanças sobre a dinâmica do carbono no Rio Amazonas, antes de tudo, é preciso conhecer mais sobre a dinâmica natural do rio. Mayorga et al. (2005) encontraram, em matéria orgânica em rios da bacia de Ji-Paraná, carbono fotossinteticamente sequestrado da atmosfera há cinco ou seis anos. Isto indica que uma fração de matéria orgânica mais recente estaria atuando como substrato para a respiração e sustentando a supersaturação e o processo de evasão destes rios. Este fato demonstra não somente as ligações das formas do carbono (orgânica e inorgânica, particulada e dissolvida) como também as conexões existentes entre os sistemas aquático, terrestre e atmosférico. O fato do carbono respirado no rio ser relativamente jovem sugere que alterações provocadas nos ambientes terrestres, como mudanças na cobertura do solo e a ocupação urbana, podem ser rapidamente refletidas na dinâmica do carbono do Rio Amazonas.

Para compreender a dinâmica natural de carbono e de compostos nitrogenados dissolvidos no Rio Amazonas, o presente estudo foi conduzido por cinco anos ininterruptos e com medidas mensais, de janeiro de 2012 a maio de 2017, na região do estreito de Óbidos. Esse monitoramento mensal e contínuo é pioneiro e apresenta a maior série temporal (para este tipo de estudo) de coletas já realizada no canal principal do Rio Amazonas.

Os objetivos do presente estudo foram: (i) compreender como as características químicas da água estão relacionadas com dinâmica de carbono orgânico e inorgânico dissolvidos (COD e CID, respectivamente); (ii) investigar se variações sazonais e possíveis variações interanuais da vazão (Q) do rio alteram o transporte de carbono orgânico e compostos nitrogenados dissolvidos no rio; (iii) quantificar as concentrações e o transporte de carbono e compostos nitrogenados, caracterizando o padrão natural de sua variação sazonal e, (iv) investigar a relação entre o transporte de carbono orgânico e nitrogênio dissolvidos no rio com mudanças na cobertura do solo na Bacia Amazônica.

O presente trabalho é parte do projeto Observatório Global de Rios (Global Rivers Observatory) que busca compreender como as mudanças climáticas, desmatamento e outras perturbações estão impactando a química dos grandes rios do mundo e sua ligação entre o ambiente terrestre e o oceano.

2. CAPÍTULO I: VARIAÇÕES SAZONAIS E INTERANUAIS DAS CONCENTRAÇÕES DE CARBONO ORGÂNICO E NITROGÊNIO DISSOLVIDOS NO RIO AMAZONAS

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 CARBONO ORGÂNICO DISSOLVIDO NO RIO

O COD é composto principalmente por substâncias húmicas (ERTEL et al., 1986; RICHEY et al., 1990; BERNARDES et al., 2004). Segundo Devol e Hedges (2001), as substâncias húmicas representam o segundo maior reservatório de carbono nos sistemas aquáticos. As substâncias húmicas representam mais de 50% do carbono orgânico total nos rios de água branca e cerca de 90% nos rios de água preta (RICHEY et al., 1990; HEDGES et al., 2000; AUCOUR et al., 2003). A principal fonte das substâncias húmicas é a matéria orgânica do solo (PROBST, MORTATTI e TARDY, 1994). Segundo Ertel et al. (1986), o fluxo de ácidos húmico e fúlvico em Óbidos, juntos, representam 56% do total de COD.

O carbono (C) é um dos elementos mais relevantes nos ecossistemas porque está presente em todas as moléculas orgânicas. O carbono orgânico dissolvido no ecossistema aquático é importante fonte de energia para bactérias e algas cianofíceas

(com consequente impacto na cadeia alimentar); agente de interferência na fotossíntese dos organismos aquáticos; agente complexador de metais pesados (arrastando-os para o sedimento); e exerce um papel fundamental no crescimento de certas algas e bactérias (devido uma fração importante de carbono orgânico dissolvido ser constituído por vitaminas) (ESTEVES, 1998).

O COD é também reconhecido como peça chave no funcionamento do planeta pela interconexão entre ecossistemas terrestre e aquático, no balanço global do carbono e pela regulação do clima global (ESTEVES, 1998; RICHEY et al., 2002). O estudo do COD é importante para o entendimento do ciclo global do carbono devido sua rápida ciclagem e devido sua representatividade (SUHETT et al., 2006). Os compostos húmicos de COD são mais fáceis de decompor que os compostos orgânicos particulados (ERTEL et al., 1986; HEDGES et al., 1986). Segundo Moreira-Turq et al. (2003), em rios amazônicos, cerca de 70% do carbono orgânico total (COT) é formado por carbono orgânico dissolvido (COD).

De acordo com Richey et al. (2002), a alta temperatura e baixa alcalinidade fazem com que os rios tropicais sejam mais relevantes para o estudo do balanço global de carbono do que os rios temperados. Isto porque, a alta temperatura nos trópicos aumenta o metabolismo dos organismos e consequentemente as taxas de decomposição da matéria orgânica. A decomposição da matéria orgânica dissolvida nos rios libera dióxido de carbono (CO_2) ou metano (CH_4) para a atmosfera. Em geral, a produção de CO_2 ocorre quando a decomposição acontece em ambiente oxigenado e CH_4 em ambiente anóxico (SCHLESINGER, 2013). Outra interferência da temperatura sobre o ciclo de carbono é que altas temperaturas aumentam o processo de entalpia, potencializando a emissão dos gases carbônicos dissolvidos na água para a atmosfera (ALKINS e JONES, 2001).

A baixa alcalinidade das águas dos rios tropicais desloca a massa de equilíbrio do carbono inorgânico dissolvido (CID) para CO_2 livre dissolvido na água, potencializando a emissão desse gás para a atmosfera (SCHLESINGER e BERNHARDT, 2013).

A principal fonte de COD nos rios é de origem terrestre. A matéria orgânica que provém de processos alóctones (originado em áreas terrestres adjacentes ao rio) é responsável pelo aumento do aporte de carbono particulado e dissolvido no rio. O carbono particulado alóctone é decomposto nas planícies inundadas (localmente conhecidas como várzeas) e no rio, podendo ser absorvido por microrganismos, emitido

para a atmosfera, ou ainda interagir com substâncias contidas no rio e acumular-se no sedimento do rio. Em outros casos, o carbono orgânico dissolvido é produzido em ambiente terrestre e lixiviado dos solos para os rios pelo escoamento subsuperficial (KRUSCHE et al., 2005; SCHLESINGER e BERNHARDT, 2013).

A composição e concentração de carbono orgânico nos rios são influenciadas por fenômenos naturais que ocorrem no ambiente terrestre-aquático como: adsorção, sedimentação, consumo de matéria orgânica e lixiviação (ERTEL et al., 1986; GUYOT e WASSON, 1994; HEDGES et al., 2000). Bernardes et al. (2004) afirmam que mudanças no uso e cobertura do solo também são fatores responsáveis pela alteração nas concentrações de carbono orgânico nos sistemas aquáticos.

Na fase de cheia, as trocas de COD entre a várzea e o rio são potencializadas (QUAY et al., 1992; BENNER et al., 1995). As áreas de várzea da Bacia Amazônica estão localizadas principalmente nas margens dos principais rios e representam cerca de 300.000 km no Brasil (JUNK, 1997). Uma área significativa de planície de inundação está situada entre as cidades de Tabatinga e Almeirim (FILIZOLA et al., 2002).

Na enchente, o efeito de enriquecimento de COD observado no canal principal do Rio Amazonas é maior nos tributários (RICHEY et al., 1990). A várzea aumenta a concentração de COD no canal principal do Rio Amazonas, especialmente a fase de vazante, quando a água retorna ao canal do rio (MOREIRA-TURQ et al., 2003). Apesar de aproximadamente 80% da evasão de carbono pelo rio ser originária do ecossistema terrestre ou próximo ao canal do rio, a matéria orgânica é processada e transformada em COD na várzea ou em trânsito no próprio rio (RICHEY et al., 2002; MOREIRA-TURCQ et al., 2003).

Segundo modelos de (MOREIRA-TURCQ et al., 2013), a Várzea Curuai pode inserir de 0,6 a 29 GgC ($0,6 \cdot 10^3$ TgC a $29 \cdot 10^3$ TgC) por mês para o rio principal. O transporte de carbono da Várzea Curuai para o rio representa cerca de 0,1% do fluxo anual do Rio Amazonas. Se todas as várzeas à jusante de Manaus e à montante de Óbidos forem consideradas como semelhantes à Várzea Curuai, a estimativa é de que a planície de inundação pode contribuir com até 4% dos fluxos de COD que passam por Óbidos. Outro estudo, no entanto, estima que a área de várzea contribui com 17% do COD que passa no Estreito de Óbidos (RICHEY et al., 2004).

As várzeas também introduzem matéria orgânica que pode ser decomposta em trânsito. As várzeas são, portanto, uma fonte significativa de carbono orgânico recém

processado e lábil para a corrente principal do rio, onde pode ser rapidamente degradado e reciclado de volta à atmosfera (MOREIRA-TURCQ et al., 2013).

Quay et al. (1992) afirmam que cerca de 40% da matéria orgânica que é respirada no Rio Amazonas e seus afluentes é de gramíneas de várzea (planta C_4). Como resultado do aumento na concentração de COD lábil, processado na várzea, é esperado um crescimento das taxas de respiração durante a fase de enchente-cheia e cheia-vazante, como encontrado por Benner et al. (1995) no canal principal do Rio Amazonas. Benner et al. (1995) afirmam que a combinação de altas taxas de produção bacteriana e baixas taxas de respiração durante a fase de cheia sugerem que a eficiência do crescimento bacteriano é máxima durante esta fase da hidrógrafa. Desta forma, é possível observar a relevância das áreas de várzeas sobre a dinâmica do carbono orgânico dissolvido, encontrado no canal principal do Rio Amazonas.

3.2 NITROGÊNIO DISSOLVIDO NO RIO

Assim como o carbono, o nitrogênio é um elemento importante para o metabolismo dos organismos no ecossistema aquático. A importância do nitrogênio está relacionada à sua participação na constituição de moléculas de proteínas. Sendo assim, o nitrogênio orgânico compõe a biomassa de todos os organismos vivos (ESTEVES, 1998).

Nos tecidos dos organismos vivos, o nitrogênio forma enzimas que mediam reações bioquímicas que reduzem (fotossíntese) ou oxidam (respiração) o carbono. Devido a sua relevância para os processos metabólicos e estruturais dos seres vivos, quando em baixas concentrações, o nitrogênio pode atuar como um fator limitante na produção primária de ecossistemas aquáticos (SCHLESINGER, 2013; ESTEVES, 1998).

O nitrogênio transportado pelo Rio Amazonas tem impacto direto não apenas sobre o ecossistema do próprio rio, mas também no ecossistema oceânico. Isto porque tem um papel essencial para microrganismos oceânicos, que realizam sequestro de carbono, devido à pluma de nutrientes que chega ao oceano (SUBRAMANIAM et al., 2008; WEBER et al., 2017).

Em ambientes aquáticos, o nitrogênio está presente na forma de nitrato (NO_3^-), nitrito (NO_2^-), amônia (NH_3), íon amônio (NH_4^+), óxido nitroso (N_2O), nitrogênio

molecular (N_2), nitrogênio orgânico dissolvido (peptídeos, purinas, aminas, aminoácidos, etc.). Entre essas formas, o nitrato (NO_3^-) e os íons amônio (NH_4^+) são os mais importantes, por representarem as principais fontes de nitrogênio para os produtores primários. Como na camada onde se encontra o fitoplâncton, a concentração de íons amônio é geralmente baixa, o nitrato é a principal fonte de nitrogênio para os vegetais aquáticos. Ainda que formas orgânicas (uréia, aminoácidos, peptídeos) possam ser assimiladas pelos produtores primários, isto ocorre apenas quando a concentração das formas inorgânicas é muito baixa (ESTEVES, 1998).

As principais fontes naturais de nitrogênio para o rio são a chuva, os materiais orgânicos e inorgânicos de origem alóctone, assim como a fixação de nitrogênio molecular dentro do ecossistema aquático. Quando decomposta, a matéria orgânica dá origem ao nitrogênio inorgânico (NH_4^+ e NO_3^-). A absorção e fixação de nitrogênio fazem com que este seja incorporado à biota aquática. A lise celular (por senescência e herbivoria), decomposição e excreção pelo fitoplâncton e macrófitas aquáticas são fontes de nitrogênio orgânico dissolvido (NOD) (ESTEVES, 1998).

Embora todos os anos tenham vastas áreas de queimadas na Bacia Amazônica, apenas uma pequena fonte de nitrogênio tem essa origem (8%), quando comparada com fertilizantes e fixação biológica de nitrogênio pela agricultura (MARTINELLI et al., 2010). A fixação biológica natural de nitrogênio é a principal fonte de nitrogênio na Bacia Amazônica, sendo responsável por 85% do total de nitrogênio adicionado ao sistema (FILOSO et al., 2006)

Tanto na decomposição como na formação de compostos nitrogenados, os microorganismo (autotróficos, heterotróficos, anaeróbicos, aeróbicos etc.) são agentes essenciais em quatro processos básicos: amonificação, nitrificação e a respiração de nitrato (desnitrificação e amonificação do nitrato) (ESTEVES, 1998).

A amonificação é o processo pelo qual os microorganismos decompõem matéria orgânica dissolvida, ou matéria orgânica particulada (as proteínas e aminoácidos derivados da matéria orgânica), e liberam o excesso de nitrogênio em forma de amônio (NH_4^+). Os organismos heterotróficos decompõem a matéria orgânica tanto em processos aeróbicos como anaeróbicos, e o sedimento é o principal sítio de realização deste processo. No meio aquático, a amonificação é a principal fonte de amônia, sendo a excreção de amônia (NH_3) por animais aquáticos quantitativamente insignificante. Quando a água possui valores de pH ácido e neutro, a amônia formada é instável, sendo

convertida por hidratação a íon amônio (NH_4^+) (SCHLESINGER, 2013; ESTEVES, 1998; ODUM e BARRETT, 2011).

Na nitrificação, as bactérias quimiossintetizantes *Nitrossomonas* ou *Nitrosococcus* convertem amônia em nitrito. Esse é um processo que produz energia. Essa energia é utilizada para reduzir dióxido de carbono, uma forma similar à realizada em plantas autotróficas (fotossíntese). As Nitrobactérias convertem nitrito em nitrato e também obtém energia nesse processo (SCHLESINGER, 2013; ODUM e BARRETT, 2011).

A respiração de nitrato envolve a amonificação do nitrato e a denitrificação. A amonificação do nitrato é a redução do nitrato a amônio. A denitrificação é a redução do nitrato a nitrogênio molecular, sendo processada por bactérias anaeróbicas facultativas. Esse processo requer uma fonte de energia. Neste caso, as bactérias denitrificantes retiram energia da matéria orgânica (SCHLESINGER, 2013; ESTEVES, 1998; ODUM e BARRETT, 2011).

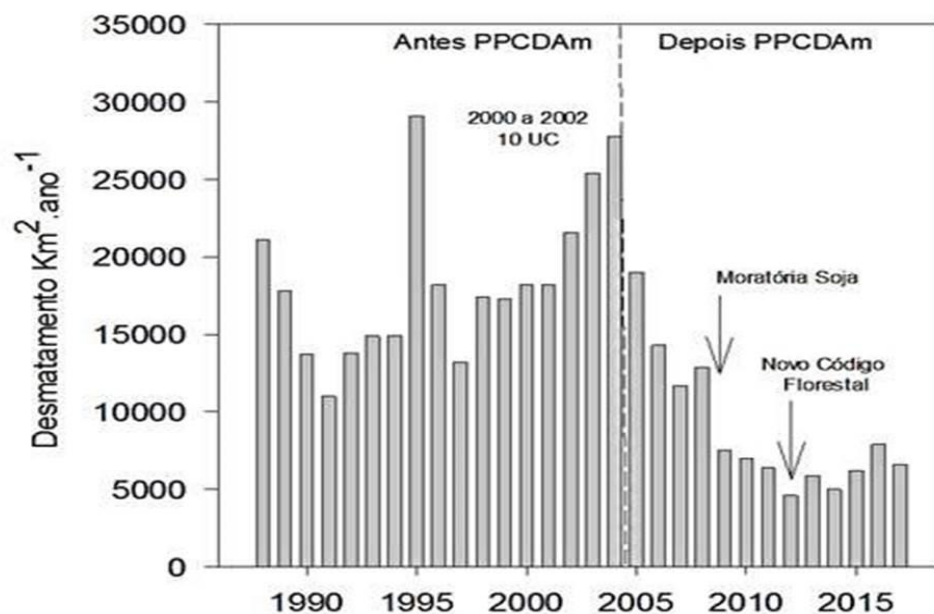
Nos processos de nitrificação, a amônia e o íon amônio são oxidados para nitrato, enquanto nos processos de denitrificação nitrato e nitrito são reduzidos para nitrogênio molecular. Ambos os processos tem o óxido nitroso (N_2O), que é um gás de efeito estufa, como subproduto minoritário (ESTEVES, 1998; ODUM e BARRETT, 2011).

3.3 FENÔMENOS CLIMÁTICOS EXTREMOS E MUDANÇAS NA COBERTURA DO SOLO

É importante destacar que, além da magnitude de sua área de drenagem e de sua vazão, a Bacia Amazônica possui a maior área de floresta tropical do mundo. Esta floresta está sob crescente alteração na cobertura e uso do solo e potencial mudança climática (NOBRE et al., 2016).

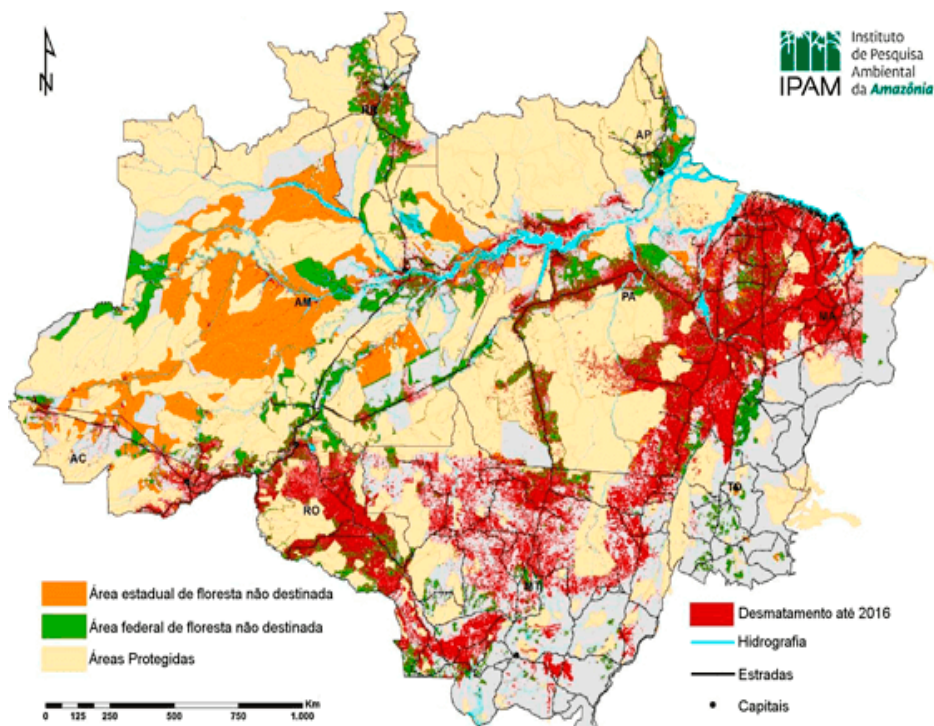
De acordo com Nobre et al. (2016), ao longo de meio século, a fronteira agrícola tem crescido consideravelmente na região amazônica. Este avanço resulta numa ampla mudança na cobertura do solo, que está se direcionando para um alto risco de irreversível “savanização” em larga escala. Apesar da diminuição das taxas de desmatamento dos últimos anos, não existe redução real da área desmatada (Gráfico 1 e Mapa 1).

Gráfico 1 - Taxa anual de desmatamento na Amazônia, identificando ações de potencial impacto sobre o desmatamento: Plano de Ação para Prevenção e Combate do Desmatamento da Amazônia (PPCDAm), Criação Unidade de Conservação (UC), Moratória à soja, Novo Código Florestal.



Fonte: INPE/PRODES”, 2018. Modificado por Irene Cibelle Gonçalves Sampaio (Presente Estudo).

Mapa 1 - Total da área desmatada na Amazônia até 2016.



Fonte IPAM Amazônia, 2018.

Marengo e Nobre (2001) afirmam que a projeção de aumento de temperatura global segue a mesma tendência de aumento de temperatura à superfície devido ao desmatamento. Segundo Nobre et al. (2016) o desmatamento já ocupa 20% da área florestada e nos últimos 60 anos, a região amazônica tem aquecido cerca de 1°C.

O aumento da temperatura em conjunto com o aumento de CO₂ na atmosfera, seca, déficit de pressão de vapor, incêndios, abundância de lianas e eventos de vento extremo têm sido associados ao aumento na taxa de mortalidade de árvores tropicais (MCDOWELL et al., 2018). Esse aumento na mortalidade de árvores deve ter um efeito significativo sobre a matéria orgânica em decomposição e transportada para os rios.

Segundo Nobre et al. (2016), o ecossistema amazônico entraria em colapso quando o desmatamento atingisse 40% da área de floresta; resultando em uma mudança irreversível de floresta para savana. Segundo Lovejoy e Nobre (2018), devido eventos climáticos extremos e uso indiscriminado do fogo, a previsão é de que a Amazônia sofra um ponto de inflexão com 20 a 25% da área desmatada. Como já é observado 20% da área desmatada (NOBRE et al., 2016), a previsão é de que a Amazônia esteja prestes a passar por alterações fisionômicas, hidrológicas e climáticas irreversíveis.

Os eventos climáticos extremos das últimas décadas, como as cheias de 2009, 2012 e 2014 e as secas de 2005, 2010, alertaram para os impactos da variabilidade climática. Especialmente porque, estes eventos devem tornar-se cada vez mais frequentes (ANDERSEN, 1998; MARENGO e ESPINOZA, 2016).

Em geral, os fenômenos de *El Niño* têm sido relacionados à redução da precipitação, à redução da vazão do rio e emissão de carbono em florestas não perturbadas da Amazônia (o que poderia afetar o transporte de carbono para os rios) (RICHEY et al., 1986; TIAN et al., 1998; NOBRE e NOBRE, 2002; LIU et al., 2017) e os fenômenos de *La Niña* têm sido relacionados à enchentes e sumidouro de carbono na Floresta Amazônica (TIAN et al., 1998; NOBRE e NOBRE, 2002; LOVEJOY e NOBRE, 2018).

No entanto, a análise de impactos dos fenômenos *El Niño* e *La Niña* deve ser realizada com cautela. Isso porque, de um ano para outro, estes fenômenos mudam quanto a origem, a intensidade e a região de impacto. Outra questão é que nem sempre as secas e enchentes na Amazônia estão relacionadas a estes fenômenos.

De acordo com Chylek et al. (2017), é esperado que *El Niños* originados no Pacífico Central tenham efeitos diferentes sobre a Floresta Amazônica do que aqueles originados no leste do Pacífico. As secas de 2005 e 2010, por exemplo, tiveram

diferente origem e efeitos da observada em 2015-2016. Os eventos de 2005 e 2010 ocorreram na Amazônia Ocidental e Meridional (oeste e sul) e com origem no aumento da temperatura da superfície do oceano no Atlântico tropical norte e no Pacífico Central. Nos anos de 2015-2016 a seca foi mais severa na região norte e sudeste da Amazônia (LIU et al., 2017).

Marengo e Espinoza (2016) relataram secas na Amazônia como diretamente relacionadas a eventos de *El Niño*. No entanto, eles destacam que existem outros fenômenos naturais que também podem causar seca na Amazônia. As secas severas de 1964 e 2005, por exemplo, foram relacionadas com a influência da temperatura da superfície do mar (SST) no Atlântico Tropical Norte (MARENGO et al., 2008; MARENGO e ESPINOZA, 2016; ZENG, 1999).

Os anos de 2012 a 2014 foram considerados anos úmidos. A umidade nestes anos foi correlacionada a eventos de *La Niña* e/ou aquecimento da superfície do mar no Atlântico Tropical Sul e Equatorial (ESPINOZA et al., 2013; MARENGO et al., 2008, 2012, 2013; MARENGO e ESPINOZA, 2016; SATYAMURTY et al., 2013; SATYAMURTY et al., 2013).

Marengo e Espinoza (2016) observaram inundações no sudoeste da Amazônia em 2014 e 2015. Essas inundações ocorreram devido a um aumento em 100% das chuvas de verão e atingiram níveis recordes no Rio Madeira e no Rio Branco. A inundação no ano de 2012 foi considerada um evento “único no século”.

Levando em consideração a relevância do Rio Amazonas para os ciclos do carbono e do nitrogênio, as crescentes mudanças na cobertura vegetal da Bacia Amazônica e a intensificação da frequência de fenômenos climáticos extremos, o presente estudo teve como objetivos: (i) avaliar flutuações sazonais e interanuais do transporte de carbono orgânico e nitrogênio dissolvido no Estreito de Óbidos e, (ii) estimar os fluxos de carbono orgânico e nitrogênio dissolvidos que fluem anualmente no estreito de Óbidos, verificando se são diferentes das estimativas de estudos realizados anteriormente no Rio Amazonas.

4. MATERIAL E MÉTODO

4.1. ÁREA DE ESTUDO

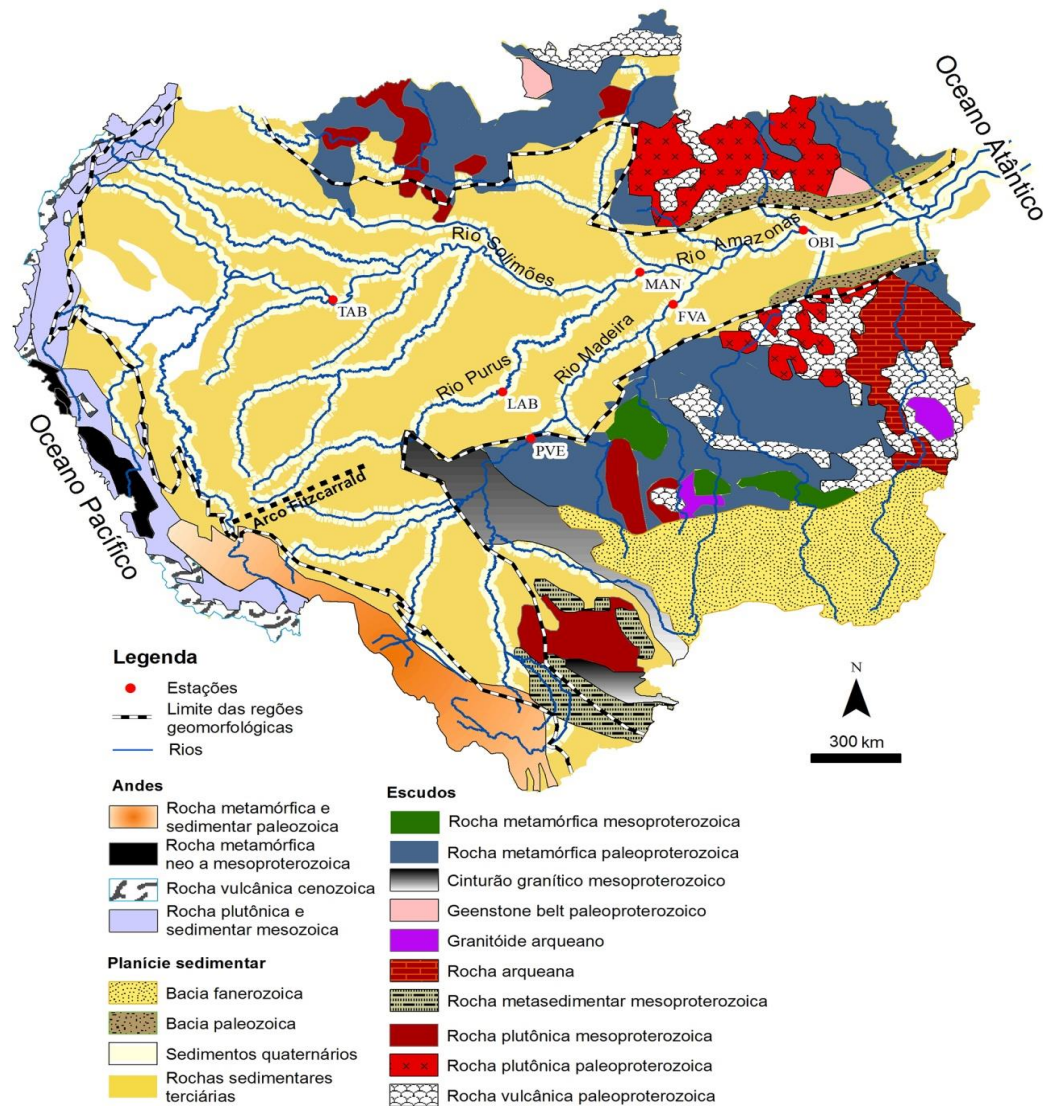
A Bacia Amazônica pode ser diferenciada em zonas, com geologia, vegetação e clima distintos. A bacia é flanqueada ao norte e ao sul por dois escudos pré-cambrianos (o Planalto das Guianas e Planalto Brasileiro), com rochas ígneas e metamórficas. A Região Subandiana, localizada a leste, é formada predominantemente por rochas sedimentares, e é uma região que imprime um sinal característico em vários tributários do Rio Amazonas. No oeste da fronteira brasileira, os Rios Ucayali e Marañon unem-se para formar o Rio Solimões, como o Rio Amazonas é chamado antes da confluência com o Rio Negro. Estes dois primeiros rios drenam primariamente as regiões andinas. A Depressão Amazônica é formada com depósitos fluviais pleistocênicos para o centro da bacia (Mapa 2) (STALLARD e EDMOND, 1983; MORTATTI, PROBST e TARDY, 1994).

Devido à diversidade edáfica da Bacia Amazônica, existe uma grande variedade de características químicas e físicas na água dos rios. Os rios amazônicos, segundo a classificação proposta por Sioli (1985), são divididos em rios de águas claras, rios de águas pretas e rios de águas brancas.

Os rios de águas claras são os rios que transportam baixa concentração de sólidos em suspensão e matéria orgânica dissolvida, com pH próximo da neutralidade. Os rios de águas pretas são aqueles com grandes concentrações de material dissolvido, baixa concentração de sólidos em suspensão e pH ácido. Os rios de águas brancas são os quais transportam uma elevada concentração de sólidos em suspensão e matéria orgânica, e com pH próximo a neutralidade (SIOLI, 1985).

A pluviosidade na bacia de drenagem do Rio Amazonas é espacial e temporalmente variada e fortemente relacionada com o movimento da zona de convergência intertropical (SALATI et al., 1979). Assim, a região amazônica possui uma diferença marcante na distribuição sazonal da precipitação, especialmente entre o norte e sul da bacia. A região com maior precipitação é o noroeste da bacia ($>3000 \text{ mm ano}^{-1}$). A sazonalidade da precipitação na região norte da bacia não é tão marcada como é na região sul (ESPINOZA et al., 2009).

Mapa 2 - Subdivisão geológica da Bacia Amazônica.



Fonte Sanchez et al. (2015).

A precipitação média da Bacia Amazônica é da ordem de 2200 mm ano^{-1} (ESPINOZA et al., 2009). Próximo à foz do Rio Amazonas, no litoral do Pará, e na porção ocidental da bacia, o total pluviométrico médio anual excede os 3000 mm ano^{-1} . Nas porções centro-norte e sul-sudeste têm-se os valores menores e da ordem de 1750 mm ano^{-1} (SALATI e MARQUES, 1984).

A área do presente estudo corresponde a área de drenagem do Rio Amazonas a montante do Estreito de Óbidos. O Estreito de Óbidos é estratégico para estudos hidrológicos porque sua margem é uniforme e a sua vazão representar 80% da vazão de toda a Bacia do Rio Amazonas (MOLINIER et al., 1995).

O Estreito de Óbidos é a região mais estreita e uma das regiões mais profunda do Rio Amazonas (cerca de 2300 m de largura e profundidade superior a 60 m) (CALLEDE, KOSUTH e DE OLIVEIRA, 2001; ROSENGARD, 2011). Durante alguns quilômetros, o Rio Amazonas corre em um canal sem nenhuma planície de inundação possível, exceto em cheias extraordinárias. A velocidade ultrapassa a 2 m s^{-1} , tanto na superfície como no fundo (CALLÈDE et al., 1996; CALLEDE, KOSUTH e DE OLIVEIRA, 2001). A ausência de planície de inundação proporciona a certeza de que a química da água é resultado da integração dos processos biogeoquímicos que ocorrem a montante de Óbidos e não é influenciada por interações locais entre a várzea e o rio.

A área de drenagem a montante de Óbidos corresponde a cerca de 70% da área total da Bacia Amazônica ($4.6 \cdot 10^5 \text{ km}^2$) (Mapa 3) (CALLÈDE et al., 1996; FILIZOLA et al., 2002). Nessa vasta área, os tributários contribuem de forma diferente para a vazão e para a geoquímica das águas do canal principal do rio.

Mapa 3 - Área de drenagem da Bacia do Rio Amazonas, localizada a montante e a jusante do estreito de Óbidos. A linha amarela representa a delimitação da Bacia Amazônica. A porção azul clara representa a área de pesquisa do presente estudo.



Fonte: Elaborado por Gregory J. Fiske, WHRC; MITSUYA (2014).

Os rios Solimões ($46.500 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$), Madeira ($31.200 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$) e Negro ($28.400 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$) são os tributários que mais contribuem com a vazão observada em Óbidos. Os rios Solimões e Madeira são os maiores tributários andinos do Rio Amazonas (MOLINIER et al., 1995).

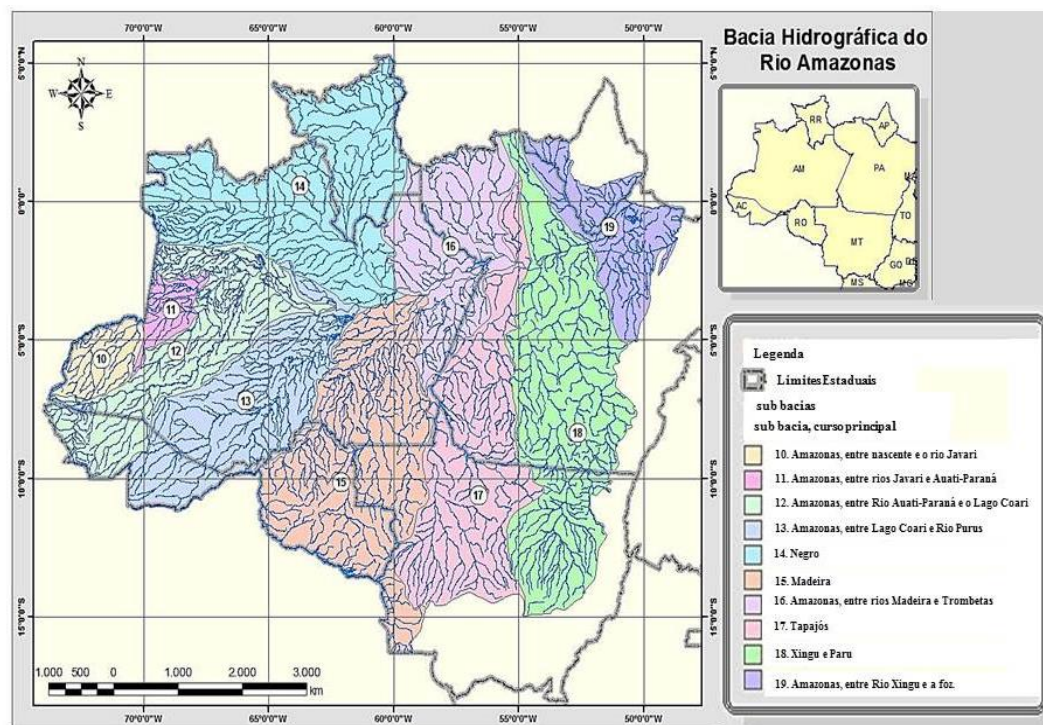
O Rio Negro deságua a montante da cidade de Manaus e o Rio Madeira deságua a jusante da cidade de Manaus (FILIZOLA et al., 2002). Essa é uma das razões pelas quais a estação de Óbidos pode detectar alterações de vazão significativas, que não serão observadas na estação de Manaus. Por outro lado, mudanças regionais podem ser observadas na estação de Manaus, que não podem ser identificadas em larga escala. Essa particularidade deve explicar por que algumas secas e enchentes são observadas na estação hidrológica próxima a cidade de Manaus, mas não são vistas na estação de Óbidos e vice-versa.

O Rio Negro drena a região equatorial da planície da Amazônia (FILIZOLA et al., 2002), terreno altamente intemperizado. A Bacia do Rio Negro corresponde a 11% da área total da Bacia Amazônica (Mapa 4) e contribui para 13% da vazão do Rio Amazonas (MOLINIER et al., 1995). Ele foi classificado por Sioli (1950) como rio de águas negras (a margem esquerda do Rio Amazonas). Segundo a classificação de Jean Rodier (1964), o regime hidrológico do Rio Negro é o equatorial, caracterizado por um pico mais acentuado no meio do ano, sendo que algumas vezes são observados dois picos de máximo no ano (FILIZOLA et al., 2002). Segundo Richey (2004), o Rio Negro, Rio Solimões (em Vargem Grande) e a várzea contribuem respectivamente com 31%, 20% e 17% do COD que é transportado em Óbidos.

O Rio Madeira drena o oeste dos Andes, no território da Bolívia e Peru (deságua à margem direita do Rio Amazonas) (FILIZOLA et al., 2002). A Bacia do Rio Madeira representa 23% do total da Bacia Amazônica e contribui para 15% da vazão do Amazonas (MOLINIER et al., 1995). Segundo classificação de Jean Rodier (1964), o regime hidrológico é tropical austral, caracterizado com um só pico, de cheia, normalmente acontecendo no primeiro semestre do ano calendário (FILIZOLA et al., 2002).

Existem diferenças marcantes entre as áreas ao norte e ao sul da Bacia Amazônica. Essas diferenças não são apenas relacionadas à quantidade de chuva, mas também ao período em que elas ocorrem. Essas características afetam diretamente a vazão do Rio Amazonas observada em Óbidos (MOLINIER et al., 1995).

Mapa 4 - Sub bacias da Bacia Amazônica.



Fonte: Mapa produzido por “Blog de Geoprocessamento” (<http://labgeo.blog.spot.com>) com base de dados IBGE e ANEEL (out 2007) (FILHO, 2007).

Ao norte da linha do equador, o máximo pluviométrico é observado de maio a julho, enquanto que ao sul é observado de dezembro a março. Essa distribuição ilustra uma defasagem de seis meses entre o máximo de precipitação observado entre as porções norte e sul da bacia. Essa defasagem tem impacto direto nas cheias dos tributários das margens direita e esquerda do Amazonas (FILIZOLA et al., 2002, 2009). As sub-bacias da Bacia Amazônica estão divididas conforme demonstrado no Mapa 4.

A porção da Bacia Amazônica localizada no hemisfério norte (onde localiza-se cerca de 50% da bacia do Rio Negro) tem máximo de precipitação de maio a julho e um máximo de vazão dos rios ocorre em julho. No hemisfério sul, onde localiza-se a bacia do Rio Madeira, o máximo da precipitação é observado de dezembro até março e os tributários possuem um máximo de vazão em fevereiro (FILIZOLA et al., 2002).

Como consequência, os ciclos sazonais de flutuação dos tributários ao norte e ao sul da bacia não estão sincronizados (RICHEY et al., 1990; ESPINOZA et al., 2009). Por essa razão, é observado um longo da fase de enchente no estreito de Óbidos (janeiro a abril).

A hidrógrafa no estreito de Óbidos tem um ciclo unicaudal, com um regime de vazão equatorial alterado. O regime equatorial alternado é um regime que integra aos outros regimes descritos por Jean Rodier (1964) para a região amazônica (FILIZOLA et al., 2002).

4.2. AMOSTRAGEM

As coletas foram realizadas no Rio Amazonas, na região do estreito de Óbidos, a montante da cidade de Óbidos. O presente trabalho analisou o período de janeiro de 2012 a dezembro de 2016. No entanto, o projeto “Observatório Global de Rio” continua realizando amostragens para estudos posteriores.

As coletas para análises de carbono orgânico dissolvido (COD), nitrogênio orgânico dissolvido (NOD), nitrogênio total dissolvido (NTD), nitrato (NO_3^-) e amônio (NH_4^+) dissolvidos foram superficiais (cerca de 50 cm de profundidade) e compostas. Ou seja, mensalmente, a água foi coletada em três diferentes pontos do rio e reunida em uma única amostra. No centro do rio foram coletados dois litros de água. Em dois pontos equidistantes, em relação às margens e ao ponto central, foram coletados um litro em cada ponto (Mapa 5). Cada amostra foi composta, portanto, por 4 litros de água superficial.

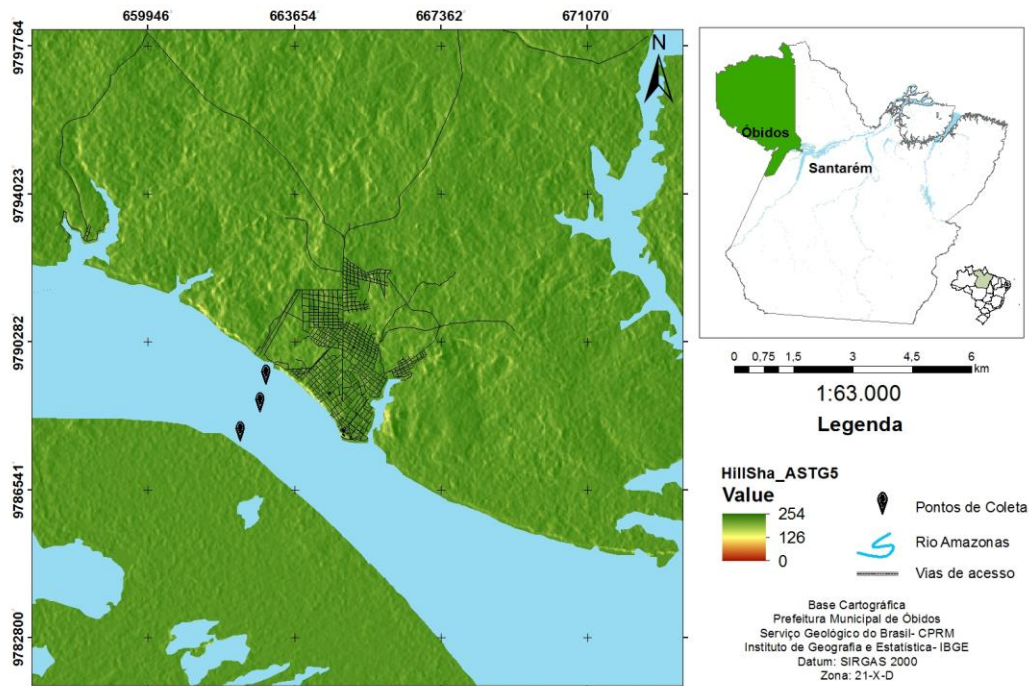
As amostras foram armazenadas em recipiente de HDPE (High-density polyethylene – polietileno de alta densidade) e guardadas em uma caixa de isopor durante o seu deslocamento até o laboratório de química da Universidade Federal do Oeste do Pará (UFOPA) em Santarém-Pará.

No laboratório as amostras foram filtradas (filtro $<0,45 \mu\text{m}$), armazenadas em garrafas de HDPE (60 ml) e congeladas até a análise química no laboratório do WHRC/EUA (Woods Hole Research Center, nos Estados Unidos).

A temperatura da água foi medida diretamente em campo, aproximadamente 50 cm de profundidade, por um sensor YSI Profissional®.

Os dados de vazão foram obtidos na página do projeto Hybam (<http://www.ore-hybam.org/>), da estação fluviométrica da Agência Nacional de Água (ANA), localizada em frente à cidade de Óbidos (Estação código: 17050001).

Mapa 5 - Pontos de coleta do presente estudo no Estreito de Óbidos.



Fonte: Elaborado por Rafael Corrêa Muniz, UFOPA.

4.3. CÁLCULO DO TRANSPORTE DOS CONSTITUINTES E DAS FASES DA HIDRÓGRAFA

A estimativa do transporte dos constituintes dissolvidos em água (COD, NOD, NO_3^- e NH_4^+) foi realizada com o uso do programa LOAD Runner (LOAD ESTimator). Este programa foi desenvolvido pela Universidade de Yale/USA (Yale School of Forestry and Environmental Science), com auxílio do Woods Hole Research Center (WHRC) (LOADRUNNER, 2018).

O LOAD Runner constrói uma regressão de calibração baseada em séries temporais de dados pareados de vazão (em $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$) e de concentração de constituintes (em mg L^{-1}). A equação de calibração LOADEST é escolhida pelo critério de informação AKAIKE, baseado em um conjunto de modelos de regressão múltipla predeterminados. Esses modelos matemáticos consideram a vazão e a sazonalidade como variáveis independentes, com vazão e tempo centrados para evitar multicolinearidade. A regressão escolhida é então aplicada para estimar a carga diária de constituintes transportados (Kg dia^{-1}). Como os resíduos da equação de calibração tiveram distribuição normal (para todos os constituintes estudados) foi utilizado o

Estimador de Média Máxima Ajustada (AMLE) para ajustar a equação de calibração (LOADRUNNER, 2018).

Para os constituintes COD, NOD e NO_3^- a estimativa de transporte foi baseada no modelo matemático 9 do programa LOAD Runner. Para NH_4^+ foi selecionado o modelo 8. Sendo o modelo 8 e 9 descrito abaixo (LOADRUNNER, 2018):

Modelo 8

$$\text{Ln}(\text{Load}) = a_0 + a_1 \text{Ln}Q + a_2 \text{Ln} Q^2 + a_3 \text{Sin} (2\pi\text{dtime}) + a_4 \text{Cos}(2\pi\text{dtime}) + a_5 \text{dtime}$$

Modelo 9

$$\text{Ln}(\text{Load}) = a_0 + a_1 \text{Ln}Q + a_2 \text{Ln} Q^2 + a_3 \text{Sin} (2\pi\text{dtime}) + a_4 \text{Cos}(2\pi\text{dtime}) + a_5 \text{dtime} + a_6 \text{dtime}^2$$

Onde:

Load é estimativa do transporte dos constituintes em Kg dia^{-1} .

$\text{Ln}Q = \text{Ln}$ (vazão do rio).

dtime = tempo decimal.

Para o presente estudo, as fases da hidrógrafa foram determinadas pela média da série histórica para cada mês. Analisando essas médias, foi identificada uma fase de seca (com meses cujos valores da vazão média foram menores que o valor limite do primeiro quartil), fase de cheia (com valores superiores ao valor limite do terceiro quartil), fase de enchente e fase de vazante, período com valores de vazão intermediários. Com base nesse método, foram identificadas a fase de enchente (de janeiro a abril), a fase de cheia (de maio a julho), a fase de vazante (de agosto a setembro) e a fase de seca (de outubro a dezembro).

4.4. MÉTODOS ANALÍTICOS

O Carbono Orgânico Dissolvido (COD) foi determinado através de combustão de alta temperatura utilizando um analisador de carbono orgânico Shimadzu TOC-V[®]. Sendo a precisão geral das repetições independentes < 5% (MANN et al., 2012).

O método de análise utilizado foi o método direto, que consiste na quantificação do carbono orgânico não purgável/volátil (non-purgeable organic carbono - NPOC), relacionando-o com a concentração de carbono orgânico total (TOC). Esse método possui três etapas: acidificação, combustão catalítica e detecção (TOMÉ e FORTI, 2013).

Na etapa de acidificação com borrifamento de oxigênio ultrapuro (O₂) (“sparging”), a amostra é aspirada por uma agulha de dentro do frasco posicionado no amostrador automático e é injetada na seringa (5ml) dentro do equipamento de TOC. Na seringa, ocorre a adição do HCl e do oxigênio na amostra, que converte carbono inorgânico em CO₂ e o remove da solução (TOMÉ e FORTI, 2013).

A etapa de combustão catalítica ocorre após a retirada do carbono inorgânico na etapa de acidificação. O carbono que permanece na solução é o carbono orgânico não purgável (NPOC). Este segue para tubo de combustão catalítica a 680° C, usando a platina como catalisador (0,5% de platina sobre óxido de alumínio). A combustão transforma o carbono orgânico não purgável (NPOC) em CO₂, possibilitando sua quantificação pelo detector. Este CO₂ (NPOC) é levado para um desumidificador e purificador de halogênio (*scrubber*), onde é resfriado e purificado (TOMÉ e FORTI, 2013).

Depois de desumidificado e purificado, o CO₂ gerado pela combustão do NPOC é analisado por detector de absorção infravermelho não dispersivo. O sinal específico para detecção do CO₂ é de 4,26 μm. Este sinal de detecção é medido em função do tempo que o gás flui pelo detector. Como o fluido é contínuo suas medidas serão somadas resultando em picos. A concentração de carbono orgânico total (COT) é obtida por interpolação utilizando curvas analíticas (área do pico vs concentração) feitas anteriormente por injeção de padrões. Esta concentração de COT é considerada igual a concentração de NPOC pelo método direto, o qual apresenta maior eficiência e rapidez para análises de NPOC (TOMÉ e FORTI, 2013).

O nitrogênio dissolvido total (NDT) foi medido simultaneamente ao COD segundo o método descrito por Walsh (1989) e Merriam, McDowell e Currie (1996).

Para análise simultânea, um detector de quimioluminescência do nitrogênio (DQN) foi acoplado ao Shimadzu TOC-V. Após o processo de combustão, não apenas CO_2 é liberado (para detecção do TOC), mas também NO e água. O gás NO presente entre os gases da combustão foi colocado em reação com ozônio (O_3). A reação do NO e o O_3 produziu dióxido de nitrogênio (NO_2^-) e oxigênio. O dióxido de nitrogênio é uma molécula que é quimioluminescente por decaimento. A energia da luz emitida ($h\nu$), na frequência de 50-900 nm, foi determinada por um tubo fotomultiplicador e pelo sinal (tensão) registrado, sendo a concentração de nitrogênio total quantificada pela área de pico. A baixa pressão na câmara de reação NO_x/O_3 , proporcionada por um bomba de vácuo, minimiza o efeito de fundo (*chemically bound*) e aumenta a sensibilidade da medida (WALSH, 1989).

O nitrato + dióxido de nitrogênio (NO_x) e amônio (NH_4^+) foram determinados pelo método colorimétrico, utilizando um analisador Astoria 2 ®. As amostras de água são colocadas com reagentes específicos, que ao reagir com o composto em análise, atinge uma determinada coloração. Esta coloração é identificada, então, por espectrofotometria. Durante a análise, segmentos de ar são introduzidos na corrente de injeção das amostras, o que facilita a mistura da amostra e reduz efeitos de decantação (MEYBECK, 1982).

Para a análise de NO_x , foi utilizada uma versão modificada do método descrito por Brewer e Riley (1965), segundo Wood, Armstrong & Richardsl (1967). Desta forma, a amostrada é misturada ao ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA), pH 6,5-7,0, e passa por uma redutora tubular aberta de 1 m, revestida com cobre-cádmio (Cu-Cd). Ao passar por essa coluna, o NO_3^- é reduzido a NO_2^- . A eficiência da redução da coluna de 99,5%, com desvio padrão de 0,6% ($n=6$). Apesar do método não distingue nitrato (NO_3^-) e nitrito (NO_2^-), como a concentração de nitrito nos rios nunca é abundante, este pode ser negligenciado (MEYBECK, 1982). Portanto, neste estudo será feita menção apenas da concentração e transporte do nitrato (NO_3^-).

Após a conversão de NO_3^- para NO_2^- na coluna de cobre-cádmio, o NO_2^- é determinado pelo método de Bendschneider e Robison. O reagente sulfanilamida é adicionado a amostra, seguido por etilenodiamina. O máximo da cor é atingido em 10 minutos e fica estável por duas horas, período que deve ser analisado por espectrofotometria no comprimento de onda de 534 nm (antigamente descrito como 534 $m\mu$) (BENDSCHNEIDER e ROBINSON, 1952).

A concentração de NH_4^+ foi determinada pelo método salicilato/DTT (MANTOURA e WOODWARD, 1983; BALIEIRO et al., 2007). Neste método, foi modificado da reação de Berthelot entre amônia, fenol e hipoclorito em alcalinidade média, seguido pela formação do complexo azul de indofenol (IVANČIČ e DEGOBBIS, 1984). No entanto, em vez de usar fenol (que é um produto tóxico) foi utilizado o salicilato como fonte de anel fenol (BALIEIRO et al., 2007). Este anel fenol atua como agente de acoplamento para obter o complexo azul de indofenol, que é detectado no espectro de 630nm (SANTONI, BONIFACIO e ZANINI, 2001). O hipoclorito também foi substituído por solução dicloro-s-triazina-2,4,6-triona (DTT) que é mais estável em forma sólida (IVANČIČ e DEGOBBIS, 1984). Também foi utilizado trisódio-citrato (TSC), tampão com pH 10,6 (TZOLLAS et al., 2010).

A concentração do nitrogênio inorgânico é subtraído da concentração nitrogênio total dissolvidos (NTD), sendo obtido então a concentração de nitrogênio orgânico dissolvido (NOD) (MANTOURA e WOODWARD, 1983).

4.5. ANÁLISE ESTATÍSTICA

As variáveis foram primeiramente testadas quanto a sua normalidade, por meio do teste de Shapiro-Wilk. A normalidade foi rejeitada quando a probabilidade de significância apresentou valor menor que 0,05.

Para análise da comparação da temperatura da água entre os anos do estudo foi utilizado o teste ANOVA-One Way. O teste ANOVA-One Way é usado para comparar duas ou mais amostras independentes de tamanhos iguais ou diferentes, em conjuntos de dados com distribuição normal. Foi utilizado o Kruskal-Wallis, seguido pelo teste Dunn. na comparação das variáveis COD, NOD, NO_3^- e NH_4^+ entre fases hidrógrafa e entre os anos do estudo. Os testes de Kruskal-Wallis e de Dunn são usados para comparar duas ou mais amostras independentes de tamanhos iguais ou diferentes, em conjuntos de dados com distribuição não normal. O nível de significância adotado nos testes foi de $\alpha=0,05$.

A correlação entre as variáveis estudadas foi avaliada pelo teste de Spearman, sendo considerada uma correlação significativa quando a probabilidade significância apresentou valor menor que 0,05. Um coeficiente de correlação mede o grau pelo qual duas variáveis tendem a mudar juntas. O coeficiente descreve a força e a direção da

relação. O coeficiente de Spearman é uma medida não paramétrica de correlação de postos (dependência estatística entre a classificação de duas variáveis) e mede relações monotônicas. Todas as análises estatísticas foram realizadas no programa estatístico BioEstat 5.0.

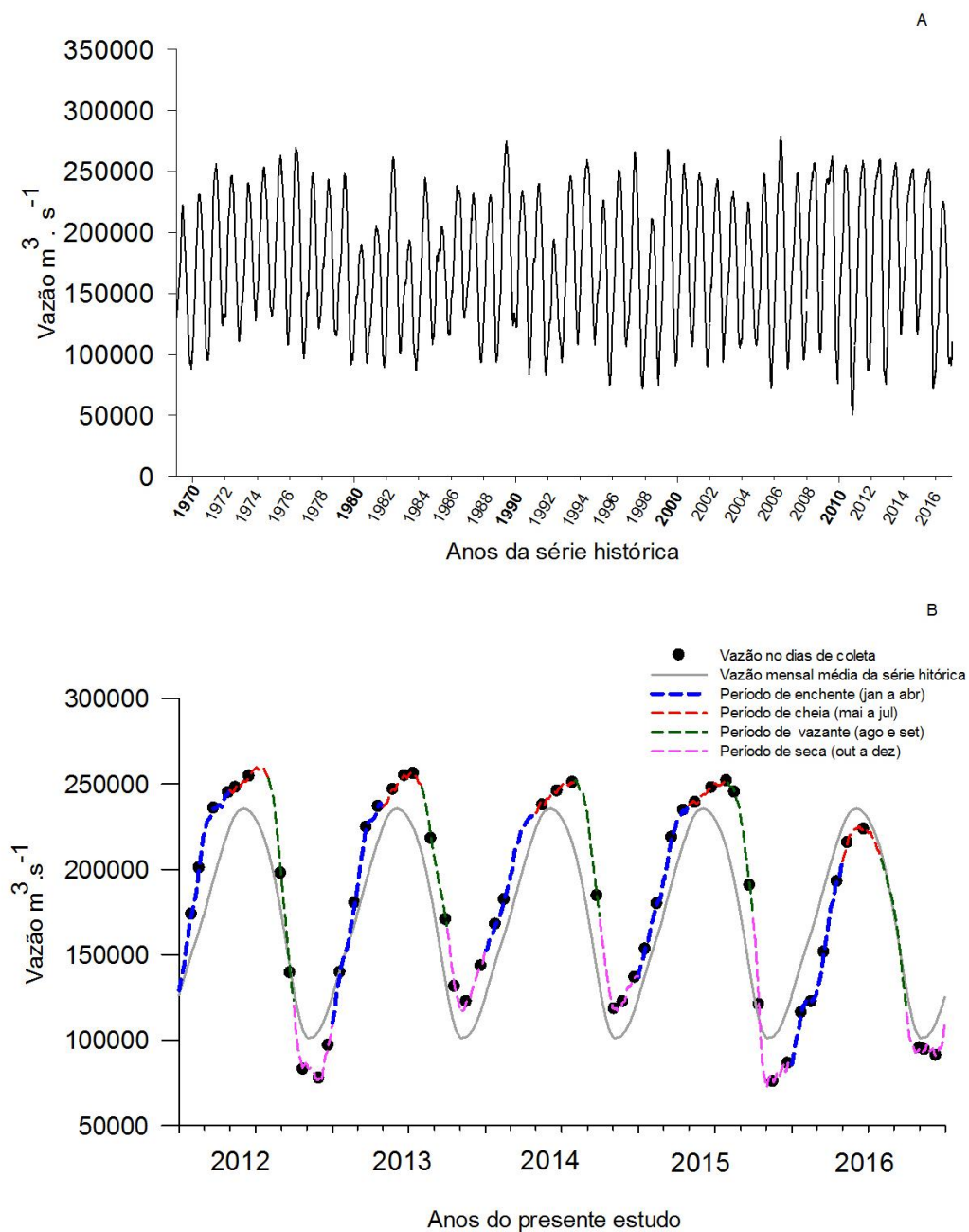
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 VAZÃO DA ÁGUA NO ESTREITO DE ÓBIDOS

A vazão do Rio Amazonas observadas no Estreito de Óbidos é bastante regular (sem grandes variações interanuais) (Gráfico 2), devido sua imensa bacia hidrográfica e ao efeito da histerese (responsável por formar os lagos e várzeas amazônicas) (CALLÈDE et al., 1996; O’KANE, 2005). Uma grande área de drenagem permite que uma zona excedente compense uma zona deficiente. Os lagos e as várzeas funcionam como barragens reguladoras, sustentando as descargas de estiagem e moderando as enchentes. Salvo alterações na circulação meteorológica geral em escala mundial, a pluviometria anual na Bacia Amazônica não varia muito de um ano para outro, desta forma, há pouca variação na vazão (CALLÈDE et al., 1996). O desmatamento tem potencial impacto sobre a vazão do rio, mas até o momento, a área desmatada não é suficientemente grande para alterar a vazão dos maiores tributários do Rio Amazonas (DAVIDSON et al., 2012).

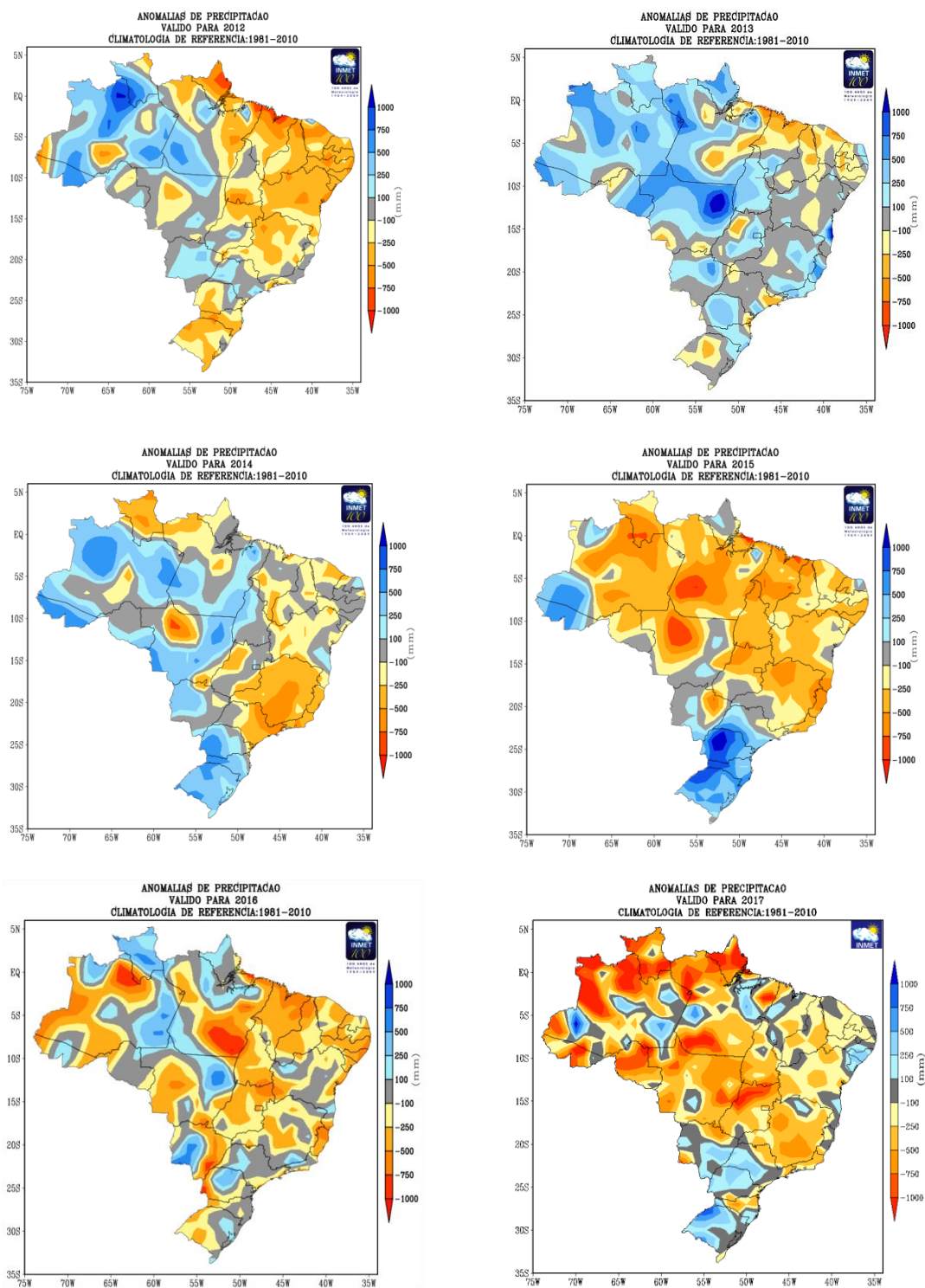
Durante o presente estudo ocorreram fortes anomalias climáticas na Amazônia relacionadas a eventos de *La Niña*, *El Niño* e ao aquecimento da temperatura da superfície do mar (STT) no Atlântico tropical ao sul do Equador (MARENGO et al., 2008, 2012, 2013; ESPINOZA et al., 2013; SATYAMURTY, DA COSTA e MANZI, 2013; SATYAMURTY et al., 2013; MARENGO; ESPINOZA, 2016). Estes eventos provocaram anomalias na precipitação (Mapa 6), que provocaram enchentes e secas nos rios da Amazônia (MARENGO e ESPINOZA, 2016; LOVEJOY e NOBRE, 2018).

Gráfico 2 - Vazão de água do Rio Amazonas, na frente da cidade de Óbidos. Gráfico “A” demonstra a série histórica da vazão. Gráfico “B” demonstra a vazão nos anos do presente estudo.



Fonte: Presente Estudo, dados (ANA, 2015).

Mapa 6 - Anomalias na precipitação de 2012 a 2016.



Fonte INMET.

Fortes enchentes foram registradas na Amazônia em 2012 (MARENGO e ESPINOZA, 2016; LOVEJOY e NOBRE, 2018). Em 2014 e 2015 também foram observadas inundações na região sudoeste da Amazônia (LOVEJOY e NOBRE, 2018), devido um aumento em 100% das chuvas de verão que normalmente precipitam sobre a região, e atingiram níveis recordes na subida do nível da água do Rio Madeira e do Rio Branco (MARENGO e ESPINOZA, 2016).

Na região amazônica, o forte *El Niño* de 2015 a 2016 superou qualquer anomalia de aquecimento nos dez anos anteriores ao evento, e foi considerado um evento único no século (JIMÉNEZ-MUÑOZ et al., 2016). No entanto, comparando a temperatura da água no Estreito de Óbidos em 2016 com os demais anos deste estudo, é possível dizer que o fenômeno não foi capaz de alterar a temperatura da água, cuja média (e desvio padrão) foi $29,3 \pm 0,9$ °C ($p > 0,05$). Este fator é importante, pois diferenças de temperatura podem influenciar na decomposição da matéria orgânica (ALKINS e JONES, 2001).

No entanto, nenhuma dessas anomalias climáticas (observadas de 2012 a 2016) alterou significativamente (estatisticamente) a vazão no Estreito de Óbidos (Tabela 1). Apenas uma defasagem nas fases da hidrógrafa do rio foi observada, conforme pode ser observado no gráfico 2 (demonstrado anteriormente).

Tabela 1 - Variação da vazão do Rio Amazonas, no Estreito de Óbidos, nos anos do presente estudo (2012 a 2016) e ao longo da série histórica (1969-2016).

Vazão $m^3 s^{-1}$	2012	2013	2014	2015	2016	Série Histórica
Média	185.939	193.052	196.824	186.609	154.502	174.665
Desv. Padrão	66.530	49.283	46.477	62.508	49.683	52.061
Máxima	260.100	256.900	252.100	252.100	225.200	278.700
Mínima	75.640	110.100	116.700	72.290	85.590	50.680
Número amostral	366	365	365	365	366	17.172

Fonte: Presente Estudo.

5.2 VARIACÃO SAZONAL DO CARBONO ORGÂNICO E DO NITROGÊNIO DISSOLVIDOS

As concentrações de COD, NOD e NO_3^- apresentaram correlação com a vazão ($p < 0,05$); sendo o NO_3^- o único constituinte que apresentou correlação negativa. Somente o NH_4^+ não apresentou qualquer relação com a vazão ($p > 0,05$) (Tabela 2).

Tabela 2 -Correlação de Spearman de COD, NOD, NO_3^- e NH_4^+ com a vazão do rio. Sendo “p” o nível de significância, “r” o nível de correlação e “n” o número amostral.

Correlação Spearman	COD	NOD	NO_3^-	NH_4^+
Vazão	p<0,05 r=0,5391 n=52	p<0,05 r=0,4681 n=52	p<0,05 r=-0,8054 n=52	p>0,05 r=-0.0339 n=52

Fonte: Presente estudo.

O aumento da precipitação pode representar um aumento do transporte de água, matéria orgânica e espécies químicas dissolvidas para o rio, pelo aumento da lixiviação do solo. Desta forma, o aumento da vazão do rio pode indicar um aumento da quantidade de espécies químicas dissolvidas, mas também pode ocorrer a simples diluição dos constituintes já presentes no rio. Isto dependerá da proporção entre água e material dissolvido que é lixiviado do ecossistema terrestres para o rio.

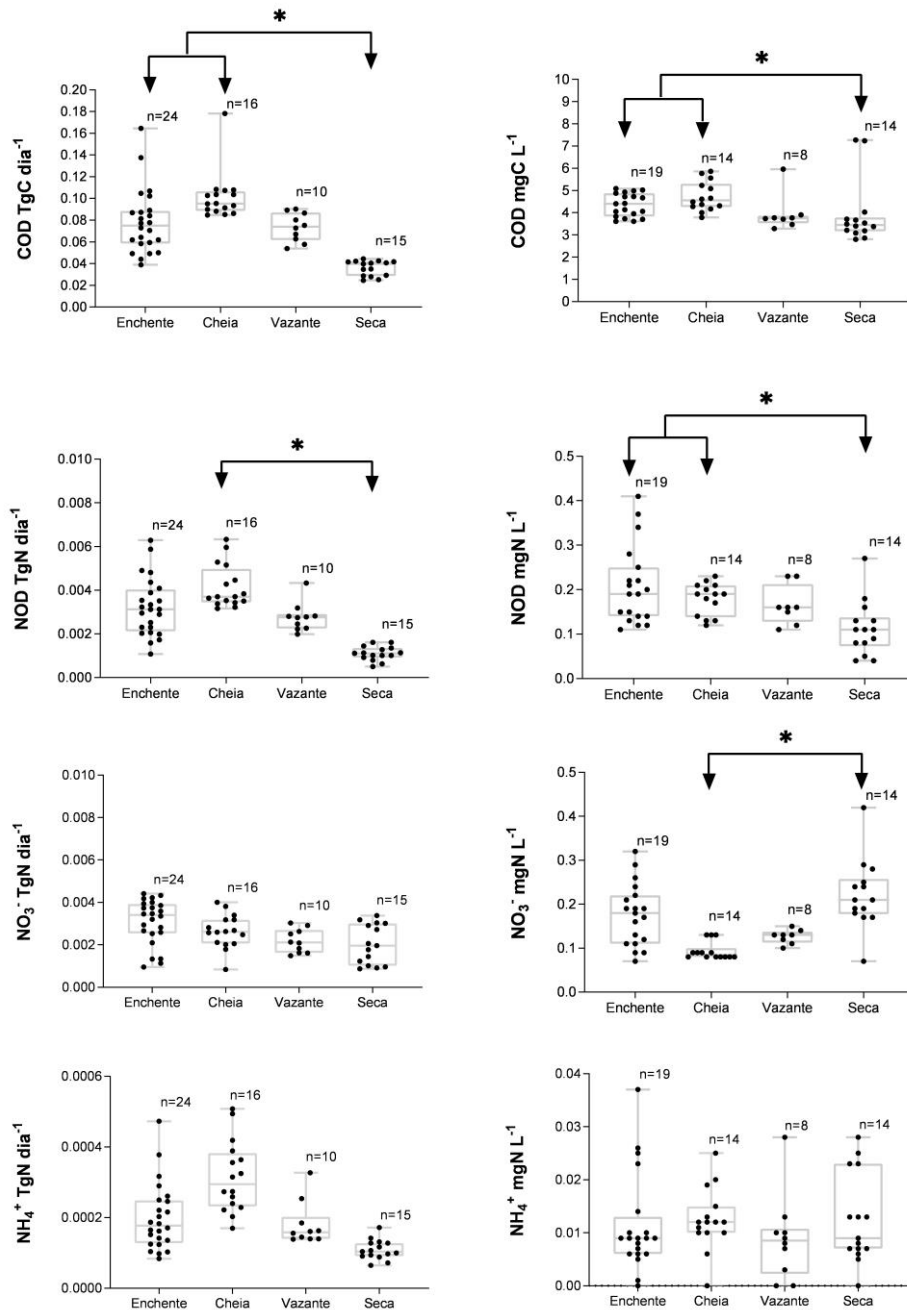
Pequenas alterações no volume (e conseqüentemente na vazão) podem ter grandes interferências sobre a concentração dos constituintes estudados, mesmo que seu aporte para o rio não seja alterado significativamente. Quando a concentração de determinada espécie química aumenta com o aumento da vazão, é possível inferir um aumento do aporte daquela espécie no período de enchente-cheia (embora não seja possível calcular os valores de incremento). O contrário, no entanto, não é verdadeiro. A redução da concentração pode estar relacionada à diminuição da fonte da espécie química no rio ou ao efeito da simples diluição. Portanto, diferenças sazonais da concentração devem ser analisadas com cautela.

Embora as diferenças de concentração sejam importantes para processos ecológicos, estimativas do transporte dos constituintes mostram-se mais eficazes para estudos que avaliam alterações na dinâmica e balanço de carbono e nitrogênio

dissolvidos no rio. O transporte e a concentração das espécies químicas estudadas desse trabalho são demonstrados, em cada fase da hidrógrafa, no Gráfico 3

Para o COD, tanto a concentração quando os transportes na enchente e na cheia foram maiores do que na seca ($p < 0,05$). A vazante não difere de outras fases da hidrógrafa ($p > 0,05$). Tanto a concentração, quando o transporte médio (e respectivos desvios padrão) das espécies químicas estudadas podem ser observados na tabela 3. A somatória de todos os constituintes transportados anualmente e por cada fase da hidrógrafa pode ser observada na tabela 4. Analisando as diferenças de transporte entre as fases da hidrógrafa, observou-se que cerca de 70% do COD é transportado no período de enchente-cheia (janeiro-julho). Durante o presente estudo, o valor máximo de transporte de COD foi $0,11 \text{ Tg dia}^{-1}$ e o mínimo de $0,02 \text{ Tg dia}^{-1}$ e a concentração variou de $2,80$ a $7,27 \text{ mg L}^{-1}$.

Gráfico 3 - Transporte e concentração de COD, NOD, NO_3^- e NH_4^+ entre as fases da hidrógrafa (2012-2016). Onde “n” é o número amostral, as setas interligadas e identificadas com “*” representam fases da hidrógrafa estatisticamente diferente entre si, segundo o teste Krushkal-Wallis;Dunn ($p < 0.05$). Fases da hidrógrafa não representadas com “*” não apresentam diferença em relação a outras fases (Krushkal-Wallis; Dunn $p > 0.05$).



Fonte: Presente estudo.

Tabela 3 - Média e desvio padrão da concentração e do transporte das espécies químicas estudadas (2012-2016) no Estreito de Óbidos. Sendo “E” fase de enchente (jan.-abr.), “C” fase de cheia (mai.-jul.), “V” fase de vazante (ago.-set.), “S” fase de seca (out.-dez.) e “T” o total dos meses de 2012-2016.

	COD		NOD		NO ₃ ⁻		NH ₄ ⁺	
	Conc. mgC L ⁻¹	Transp. TgC dia ⁻¹	Conc. mgN L ⁻¹	Transp. TgN dia ⁻¹	Conc. mgN L ⁻¹	Transp. TgN dia ⁻¹	Conc. mgN L ⁻¹	Transp. TgN dia ⁻¹
E	4,345 ± 0,512 n=19	0,070 ± 0,019 n=20	0,207 ± 0,0085 n=19	0,003 ± 0,001 n=20	0,176 ± 0,068 n=19	0,003 ± 0,001 n=20	0,011 ± 0,009 n=19	0,0002 ± 0,0001 n=20
C	4,727 ± 0,641 n=14	0,096 ± 0,009 n=15	0,179 ± 0,035 n=14	0,004 ± 0,001 n=15	0,093 ± 0,019 n=14	0,003 ± 0,0007 n=15	0,012 ± 0,006 n=14	0,0003 ± 0,0001 n=15
V	3,951 ± 0,779 n=8	0,074 ± 0,014 n=10	0,164 ± 0,041 n=8	0,003 ± 0,001 n=10	0,126 ± 0,014 n=8	0,002 ± 0,0005 n=10	0,009 ± 0,008 n=8	0,0002 ± 0,00006 n=10
S	3,920 ± 1,396 n=14	0,036 ± 0,008 n=15	0,113 ± 0,060 n=14	0,001 ± 0,0004 n=15	0,222 ± 0,075 n=14	0,002 ± 0,0009 n=15	0,012 ± 0,008 n=14	0,0001 ± 0,00003 n=15
T	4,277 ± 0,939 n=55	0,069 ± 0,025 n=60	0,170 ± 0,073 n=55	0,003 ± 0,001 n=60	0,159 ± 0,075 n=55	0,003 ± 0,001 n=60	0,013 ± 0,007 n=55	0,0002 ± 0,0001 n=60

Fonte: Presente estudo.

Tabela 4- Soma de COD, NOD, NO_3^- e NH_4^+ (Tg) transportados em cada fase da hidrógrafa, a média da vazão por fase da hidrógrafa “Q”(km³ dia⁻¹) e o total anual para cada ano do presente estudo (2012-2016).

CONSTITUINTES	2012	2013	2014	2015	2016	Média
JAN.-ABR./ENCHENTE						
Q	2136	1940	2036	2007	1476	1919
COD	10,737	8,025	7,917	8,330	7,244	8,451
NOD	0,623	0,398	0,336	0,308	0,248	0,382
N_ NO_3^-	0,320	0,481	0,497	0,425	0,353	0,415
N_ NH_4^+	0,015	0,019	0,021	0,024	0,038	0,023
MAI.-JUL./CHEIA						
Q	2015	1984	1943	1950	1738	1926
COD	9,799	8,264	7,858	8,711	9,630	8,852
NOD	0,539	0,385	0,319	0,309	0,330	0,377
N_ NO_3^-	0,224	0,294	0,308	0,243	0,199	0,253
N_ NH_4^+	0,019	0,023	0,027	0,030	0,044	0,029
AGO.-SET./VAZANTE						
Q	1026	1101	1180	1185	906	1080
COD	4,300	4,064	4,375	4,976	4,775	4,498
NOD	0,217	0,172	0,154	0,154	0,147	0,169
N_ NO_3^-	0,153	0,172	0,140	0,105	0,095	0,133
N_ NH_4^+	0,009	0,009	0,009	0,010	0,018	0,011
OUT.-DEZ./SECA						
Q	452	692	667	426	502	548
COD	1,605	2,335	2,313	1,649	2,629	2,106
NOD	0,055	0,088	0,075	0,035	0,059	0,063
N_ NO_3^-	0,107	0,196	0,175	0,067	0,054	0,120
N_ NH_4^+	0,004	0,006	0,006	0,006	0,008	0,006
ANUAL						
Q	5629	5717	5826	5568	4622	5472
COD	26,441	22,689	22,463	23,667	24,279	23,908
NOD	1,434	1,044	0,883	0,806	0,784	0,990
N_ NO_3^-	0,805	1,143	1,119	0,839	0,700	0,921
N_ NH_4^+	0,047	0,056	0,063	0,071	0,107	0,069

Fonte: Presente estudo.

Richey et al. (1990) não encontraram variação de COD entre o período de enchente-cheia e o período de vazante-seca. Como Souza (2013), estudando rios da bacia do Rio Acre, encontrou variação de COD entre as fases da hidrógrafa, a autora sugeriu que variações sazonais de COD poderiam ocorrer apenas em rio de pequeno e médio porte, e não no canal principal do Rio Amazonas.

Os dados do presente trabalho provaram que, assim como em rios menores, o canal principal do Rio Amazonas (no Estreito de Óbidos) apresenta maiores concentrações de COD no período de enchente-cheia do que na fase de seca. Estes resultados sugerem que amostras temporais de baixa frequência (baseadas em cruzeiros) não demonstram variações importantes para compreender a dinâmica sazonal do COD no Rio Amazonas.

Baseada em amostras pontuais, Moreira-Turq et al. (2003) já haviam encontrado maior fluxo de COD na cheia, $0,190 \text{ TgC dia}^{-1}$ (2200 KgC s^{-1} , em março), do que na fase de seca, $0,026 \text{ TgC dia}^{-1}$ (300 KgC s^{-1} , em outubro), mas, sem dúvida, observações mensais da dinâmica do COD nos garante maior precisão e confiabilidade ao interpretar variações sazonais.

Na Amazônia, as maiores concentrações de COD são encontradas no período de enchente-cheia. É nesse período que os rios e lagos invadem as florestas circundantes e ocorre o escoamento superficial (do ecossistema terrestre para o aquático) de material particulado e dissolvido na água, responsável por um aporte massivo de matéria orgânica e COD para os rios e lagos (AMADO et al., 2003; FARJALLA et al., 2006; SUHETT et al., 2006)

A sazonalidade do período das chuvas é um fator determinante na dinâmica do carbono em sistemas fluviais. O movimento da água dentro de uma bacia influencia as transformações entre as formas biogeoquímicas (orgânica e inorgânica) do carbono (MCCLAIN e ELSNBEER, 2001).

Estudo realizado em Igarapés no sudeste da Amazônia mostra que o maior transporte de carbono orgânico do solo para os sistemas fluviais acontece principalmente no período de maior precipitação de chuva, via escoamento superficial (JOHNSON et al., 2006; SOUSA, 2013)

Da mesma forma que o COD, a concentração de NOD na enchente ($0,21 \pm 0,09 \text{ mgN L}^{-1}$) e na cheia ($0,18 \pm 0,03 \text{ mgN L}^{-1}$) é maior do que na seca ($0,11 \pm 0,06 \text{ mgN L}^{-1}$) ($p < 0,05$). A vazante ($0,16 \pm 0,04 \text{ mgN L}^{-1}$) não difere de outras fases da hidrógrafa ($p > 0,05$). A quantidade de NOD transportado, no entanto, apresenta padrão diferente do

observado em sua concentração. O transporte de NOD na cheia ($0,004 \pm 0,001 \text{ TgN dia}^{-1}$) é maior do que na seca ($0,001 \pm 0,0004 \text{ TgN dia}^{-1}$) ($<0,05$), mas outras fases não foram diferentes entre si ($p > 0,05$). Os valores máximos e mínimos de transporte de NOD foram respectivamente $0,006$ e $0,0004 \text{ TgN dia}^{-1}$. A concentração de NOD variou de $0,04$ a $0,41 \text{ mgN L}^{-1}$.

O NOD representa cerca de 50% do NTD no Estreito de Óbidos. A razão COD:NOD foi maior na fase de seca ($46,75 \pm 14,29$) do que de enchente ($23,53 \pm 6,61$) ($p < 0,05$) e do que na cheia ($26,98 \pm 4,17$). Na vazante, a razão COD:NOD ($26,74 \pm 4,29$) não diferiram de outras fases da hidrógrafa ($p > 0,05$). Valores da razão C:N (> 20) são tipicamente relacionadas às plantas vasculares relativamente não alteradas (LIAW e MACCRIMMON, 1977; NAIMAN e SEDELL, 1979 apud HEDGES et al., 1986). Esta característica reflete a forte influencia da floresta de terra firme e de várzea (plantas vasculares) sobre a matéria orgânica dissolvida no canal principal do Rio Amazonas. Levando em consideração que a variação de COD:NOD nos rios não poluídos do mundo é de 8 a 41 (e em média 20) (MEYBECK, 1982), é possível afirmar que COD:NOD no rio Amazonas está acima da média mundial.

A mineralização do nitrogênio começa com a liberação de aminoácidos e outros compostos orgânicos. Vegetação com alta razão C:N geralmente apresentam menor taxa de mineralização (SCHLESINGER e BERNHARDT, 2013). Ou seja, na fase de seca o material orgânico dissolvido é de mais difícil decomposição do que na enchente. A enchente é o período com menor relação C:N, podendo representar uma importante fonte de carbono lábil para as atividades microbianas dos organismos aquáticos.

A concentração de NO_3^- foi menor na fase cheia ($0,09 \pm 0,022 \text{ mgN L}^{-1}$) do que na fase de enchente ($0,18 \pm 0,07 \text{ mgN L}^{-1}$) e do que na fase de seca ($0,22 \pm 0,08 \text{ mgN L}^{-1}$) ($p < 0,05$). A fase de vazante não diferiu entre as demais fases ($0,13 \pm 0,01 \text{ mgN L}^{-1}$) ($p > 0,05$). A concentração NO_3^- apresentou dinâmica semelhante ao observado por Devol, Forsberg e Richey (1995), com menores concentrações de NO_3^- em fases da hidrógrafa com alta vazão. Os valores de concentração de NO_3^- do presente estudo ($0,07$ a $0,42 \text{ mgN L}^{-1}$) são semelhantes aos valores encontrados Richey et al. (1991), que variaram de $0,06$ a $0,30 \text{ mgN L}^{-1}$ (5 a $25 \mu\text{mol L}^{-1}$) (Tabela 5).

Tabela 5 – Vazão, concentração e transporte de COD, NOD, NO₃⁻ e NH₄⁺ do presente estudo e de outros estudos em rios tropicais.

Rio	Q m ³ s ⁻¹	COD		NOD		NO ₃ ⁻		NH ₄ ⁺	
		mgC L ⁻¹	TgC ano ⁻¹	mgN L ⁻¹	TgN ano ⁻¹	mgN L ⁻¹	TgN ano ⁻¹	mgN L ⁻¹	TgN ano ⁻¹
Amazonas (Óbidos) 2012	185939 ± 66530*	4,180 ± 0,783*	26.4*	0,206 ± 0,094*	1,4*	0,140 ± 0,070*	0,8*	0,008 ± 0,003*	0,05*
Amazonas (Óbidos) 2013	193052 ± 49283*	4,212 ± 0,613*	22,7*	0,199 ± 0,058*	1,0*	0,144 ± 0,059*	1,1*	0,008 ± 0,002*	0,1*
Amazonas (Óbidos) 2014	196824 ± 46477*	3,806 ± 0,394*	22,5*	0,135 ± 0,052*	0,9*	0,127 ± 0,078*	1,1*	0,011 ± 0,009*	0,1*
Amazonas (Óbidos) 2015	186609 ± 62508*	3,771 ± 0,451*	23,5*	0,121 ± 0,058*	0,8*	0,150 ± 0,076*	0,8*	0,011 ± 0,005*	0,1*
Amazonas (Óbidos) 2016	154502 ± 49683*	5,537 ± 1,090*	24,3*	0,190 ± 0,044*	0,8*	0,168 ± 0,119*	0,7*	0,019 ± 0,011*	0,1*
Amazonas (Óbidos)		4,15 ^f 3.9±0.6 ^f	19,1 ^p 22 ^c 22,1 ⁿ 27,1 ^l		0,78 ^o 0,73 ⁱ	0,20 ^m	0,81 ^o 0,85 ⁱ 0,96 ^e		
Amazonas (Canal Principal)		3,6 ⁿ 4-6 ⁿ 5,00 ^j	25 ^c 11 ^d	0,20 ^j		0,040 ^j	0,81 ^c	0,035 ^j	
Amazonas (Foz) Amazonas (Óbidos a Macapá)		4.2±0.9 ^f 3,67± 0,32 ^g				0,256 ^b		0,006 ^b	

Continua

Rio	Q m ³ /s ⁻¹	COD mgC L ⁻¹	TgC ano ⁻¹	NOD mgN L ⁻¹	TgN ano ⁻¹	NO ₃ ⁻ mgN L ⁻¹	TgN ano ⁻¹	NH ₄ ⁺ mgN L ⁻¹	TgN ano ⁻¹
Solimões	98625 ⁱ	5,83 ^l 2,03 ^j		0,150 ^j 0,23 ^m	0,49 ⁱ	0,050 ^j		0,040 ^j	
Madeira	25878 ⁱ	6,1 ^l 3,02 ^f	2,9 ⁿ		0,12 ⁱ				
Negro	28937 ⁱ	6,30 ^j 12,71 ^a 12 ⁿ 5,9 ^r	8,1 ⁿ	0,330 ^j 0,144 ^r	0,28 ⁱ	0,025 ^j 0,055 ^r		0,025 ^j	
Iça	7312 ⁱ		0,8 ⁿ		0,04 ⁱ				
Jutaí	3425 ⁱ		0,6 ⁿ		0,03 ⁱ				
Juruá	3737 ⁱ		0,6 ⁿ		0,02 ⁱ				
Japurá	16000 ⁱ		1,7 ⁿ		0,07 ⁱ				
Purus	11862 ⁱ		1,7 ⁿ		0,08 ⁱ				
Rios do Mundo		1-20 ^j		0,26 ^j					
Rios Tropicais		6,00 ^j							
Rios Tropicais/ África	120053 ^g	4,68 ^g	28 ^g						
Rios Tropicais /Américas	57046 ^g	5,21 ^g	58,2 ^g						
Rios Tropicais/Ásia	275685 ^g	12,77 ^g	45 ^g						
Rios Tropicais /Oceania			4,48 ^g						

Continua

Rio	Q	COD		NOD		NO ₃ ⁺		NH ₄ ⁻	
	m ³ /s ⁻¹	mgC L ⁻¹	TgC ano ⁻¹	mgN L ⁻¹	TgN ano ⁻¹	mgN L ⁻¹	TgN ano ⁻¹	mgN L ⁻¹	TgN ano ⁻¹
					1				
Rios Tropicais /Global			136 ^g						
Tropical Congo (Zaire)	37047 ^a	11,6 ^a	12,38 ^a						
Rio Tropical Oubangui (Bagui)	3005 ^a	5,7 ^a	0,54 ^a						
Rio Tropical Mpoko (Nzongo)	152 ^a	4,6 ^a	0,002 ^a						
Rio Tropical Nzoko-Sangla (Moloundou)	862 ^a	9,7 ^a	0,26 ^a						
Rios África	<i>114028^h</i>	8,03 ± 1,89 ^h							
Rios África	<i>120053^g</i>	7,39 ^g							
Rios América do Sul	<i>470193^h</i>	5,45 ± 1,85 ^h							
Rios Américas	<i>374144^g</i>	4,93 ^g							

Fonte: Valores representados com (*) são do presente estudo, (a)COYNEL et al., 2005; (b) DEMASTER et al., 1996 ;(c) DEVOL, FORSBERG e RICHEY, 1995; (d) ERTEL et al., 1986; (e) FILOSO et al., 2006; (f) HEDGES et al., 2000; (g) HUANG et al., 2012; (h) KANDASAMY e NAGENDER, 2016; (i) MARTINELLI et al., 2010; (j) MEYBECK, 1982; (l) MOREIRA-TURCQ et al., 2003 ; (m) MORTATTI, PROBST e TARDY, 1994; (n) RICHEY et al., 1990; (o) RICHEY et al., 2004; (p) RICHEY et al., 1991; (q) VALERIO et al., 2018; (r) WARD et al., 2015.e (s) WILLIAMS, 1968. Valores em itálico foram convertidos para unidade que pudessem facilitar a comparação entre os estudos.

Devol et al. (1995) observam que a remineralização deveria proporcionar um máximo de NO_3^- coincidentemente com o mínimo da concentração de oxigênio. No entanto, isto não ocorre. Neste estudo, os autores observaram que o mínimo de oxigênio ocorre durante o período de maior vazão, quando é encontrado menor concentração de NO_3^- . Estes autores sugerem, portanto, que o NO_3^- produzido pela remineralização deve estar sendo removido por absorção pela comunidade microbiana e denitrificação. Como o Rio Amazonas é bem oxigenado, a denitrificação deve ocorrer nos sedimentos da várzea, impactando o NO_3^- presente no canal principal. Avaliando apenas a concentração de NO_3^- , poderia ser concluído (erroneamente) que existe um balanço negativo de NO_3^- durante o período de maior vazão do rio, que no presente estudo é identificado como fases de enchente e fase de cheia. No entanto, o que ocorre é um equilíbrio dinâmico.

A decomposição da matéria orgânica tende a aumentar na fase de enchente-cheia pela maior disponibilidade de carbono lábil. A decomposição de matéria orgânica produz tanto CO_2 como NO_3^- (DEVOL e HEDGES, 2001), aumentando assim o aporte de NO_3^- no rio. Por outro lado, a várzea promove ambiente ideal para a denitrificação, reduzindo a quantidade de NO_3^- dissolvido na água. Outra forma de absorção de NO_3^- ocorre pela produção primária (ESTEVES, 1998) da várzea (fitoplânctos e macrófitas), podendo a produção primária no canal principal do Rio Amazonas ser negligenciada (RICHEY et al., 1980). Desta forma, o sumidouro de NO_3^- , em áreas de várzea, “neutraliza” o incremento de NO_3^- pela remineralização. Por essa razão o transporte de NO_3^- pelo rio não é alterado.

No presente estudo, diferente da concentração de NO_3^- , o transporte de NO_3^- não diferiu estatisticamente ao longo das fases da hidrográfica, os valores médios para as fases de enchente, cheia, vazante e seca foram, respectivamente iguais a $0,003 \pm 0,001$, $0,003 \pm 0,001$, $0,002 \pm 0,001$ e $0,002 \pm 0,001$ TgN dia⁻¹ ($p > 0,05$). Os valores máximo e mínimo de transporte de NO_3^- foram de $0,004$ e $0,0008$ TgN dia⁻¹, respectivamente.

O padrão da concentração de NO_3^- no Estreito de Óbidos parece diferir do que ocorre em rios de menor porte, como o Rio Acre (SOUSA, 2013), rios na Amazônia Central (AM) (WILLIAMS e MELACK, 1997) e rios na Fazenda Nova Vida (RO) (NEILL et al., 2001), onde as maiores concentrações de NO_3^- são encontradas na fase de cheia. Para os estudos de Souza (2013) e Neill et al. (2001) a fase de cheia corresponde as fases de enchente e de cheia do presente estudo.

Em rios de pequeno porte, durante o período chuvoso, o volume do rio aumenta e diminui rapidamente. Diferente dos grandes rios, que interagem com áreas inundadas adjacentes, os rios pequenos não interagem com a sua zona marginal. Na ausência de processos que reduzem o NO_3^- (denitrificação e absorção pela produção primária), a quantidade de NO_3^- dissolvido no rio deve aumentar por causa da mineralização da matéria orgânica.

O estudo de DeMaster et al. (1996) demonstra que a variação sazonal da concentração de NO_3^- na foz e pluma do rio Amazonas também não corrobora com o observado no presente estudo, na região do estreito de Óbidos. Na foz do Rio Amazonas, na área da pluma do rio, foram observadas maiores concentrações de NO_3^- no período de alta vazão e menores no período de baixa vazão. No presente estudo foi observado o oposto, maiores concentrações no período de baixa vazão e menores no período de alta vazão.

No estudo de DeMaster et al. (1996), a concentração do nitrato foi de $0,37 \text{ mgN L}^{-1}$ ($23 \mu\text{mol kg}^{-1}$) durante o cruzeiro de março (identificado como mês de alta vazão do rio, e que no presente estudo correspondente a fase de enchente), e de $0,19 \text{ mgN L}^{-1}$ ($12 \mu\text{mol kg}^{-1}$) durante o cruzeiro de novembro (identificado como mês de baixa vazão do rio, e que no presente estudo corresponde a fase de vazante), com uma média anual de $0,26 \text{ mgN L}^{-1}$ ($16 \mu\text{mol kg}^{-1}$). É provável que a influência de microorganismos marinhos, pela absorção de NO_3^- , seja a causa da diferença de variação sazonal entre o estreito de Óbidos e a foz do Rio Amazonas (região da pluma). Em outubro (baixa vazão; vazante), existe um *boom* de microorganismos fixadores de carbono e nitrogênio na foz do rio Amazonas (CARPENTER et al., 1999). A pluma do Rio Amazonas é de grande importância para produção primária na foz do Rio Amazonas (DEMASTER et al., 1996; DEMASTER e POPE, 1996; SUBRAMANIAM et al., 2008). Nestas condições, a produção primária deve ser o sumidouro predominante de NO_3^- .

Quanto a concentração de NH_4^+ , no presente estudo, não houve diferença estatística sazonal. O valor médio anual foi igual a $0,012 \pm 0,007 \text{ mgN L}^{-1}$ ($p > 0,05$). A concentração de NH_4^+ muito menor do que a de NO_3^- se deve aos maiores aporte de NO_3^- do sistema terrestre para o aquático e da rápida remoção de NH_4^+ (PETERSON et al., 2001). A quantidade de NH_4^+ transportada pelo rio é pequena e suas diferenças ao longo da hidrografia podem ser negligenciadas, sendo em média (e desvio padrão) $0,0002 \pm 0,0001 \text{ TgN dia}^{-1}$, com valores máximo e mínimo de $0,0005$ e $0,0001 \text{ TgN dia}^{-1}$, respectivamente.

As concentração de NH_4^+ (0,001 a 0,04 mgN L^{-1}) são numericamente próximos aos valores encontrados por Richey et al. (1991) que observaram valores de 0,012 a 0,024 mgN L^{-1} (1 a 2 $\mu\text{mol L}^{-1}$).

5.3 VARIAÇÕES INTERANUAIS DA CONCENTRAÇÃO E DO TRANSPORTE DE CARBONO E NITROGÊNIO DISSOLVIDOS.

Vários trabalhos têm demonstrado a importância das várzeas para processos biogeoquímicos nos rios (SEDELL, RICHEY e SWANSON, 1986; QUAY et al., 1992; GERGEL, TURNER e KRATZ, 1999). Em estudo realizado no Rio Mississippi (maior rio da América do Norte) é possível observar a diminuição do COD devido mudanças na cobertura do solo de áreas inundadas (DUAN et al., 2017).

Quanto ao nitrogênio dissolvido no rio, o principal aporte na Bacia Amazônica é a fixação biológica de nitrogênio em ecossistemas naturais (FILOSO et al., 2006; MARTINELLI et al., 2010). A quantidade de compostos nitrogenados inorgânicos (NO_3^- e NH_4^+) transportada pelo rio tende a ser reduzida após a conversão de floresta em área com atividades agropecuárias (DIAS-FILHO, DAVIDSON e CARVALHO, 2001; NEILL et al., 2001; FIGUEIREDO et al., 2010). Embora possa ocorrer um aumento de nitrogênio imediatamente depois da limpeza da área (DIAS-FILHO, DAVIDSON e CARVALHO, 2001).

A redução do transporte de nitrogênio, em rios cuja bacia de drenagem é ocupada por atividades agropecuárias, pode ser explicada pela redução do nitrogênio no solo (a menos que haja adubação química) (GROPPO et al., 2015).

Outra explicação para a redução do transporte de compostos nitrogenados, nos rios com área de drenagem sob atividade agropecuária, pode ser o menor transporte de matéria orgânica para os rios. Este segundo fator pode afetar tanto o transporte de carbono quanto de nitrogênio no rio. Isto porque, durante a respiração do carbono (matéria orgânica) existe a produção tanto de CO_2 como de NO_3^- (DEVOL e HEDGES, 2001). Portanto, a redução de biomassa vegetal pode resultar na redução do transporte de matéria orgânica para o rio, e conseqüente redução da COD, CO_2 dissolvido e NO_3^- transportados pelo rio.

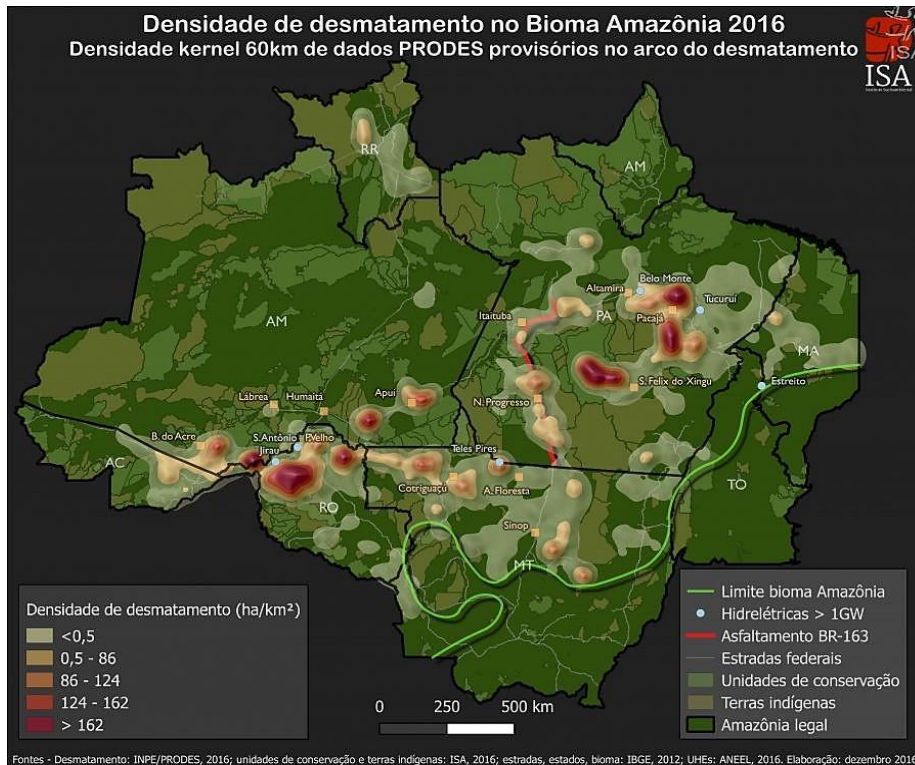
Alguns estudos demonstram incremento de nitrogênio no rio devido o aumento da população na bacia de drenagem, mas esse ainda não é um fator relevante na bacia

amazônica (MARTINELLI et al., 2010). Estudo na bacia do Rio Ji-Paraná (RO) (rio de mesoescala) demonstrara que maiores concentrações de carbono, nitrogênio e fósforo ocorrem em rios com área drenagem mais alteradas pela presença humana (LEITE, 2004). Estudando igarapés da Fazenda Nova Vida (RO), Neill et al. (2001) também encontraram relação entre alteração no uso e cobertura do solo e mudanças na concentração de nutrientes (materiais particulados e dissolvidos), bem como aumento de temperatura da água.

Richey e Victoria (1996) afirmam que o processo de nitrificação (transformação da amônia em nitrato) ocorre rapidamente no Rio Amazonas. Segundo estes autores, esta seria a explicação para que o fluxo de NO_3^- no estreito de Óbidos seja aproximadamente 30% maior que o acúmulo do aporte a montante.

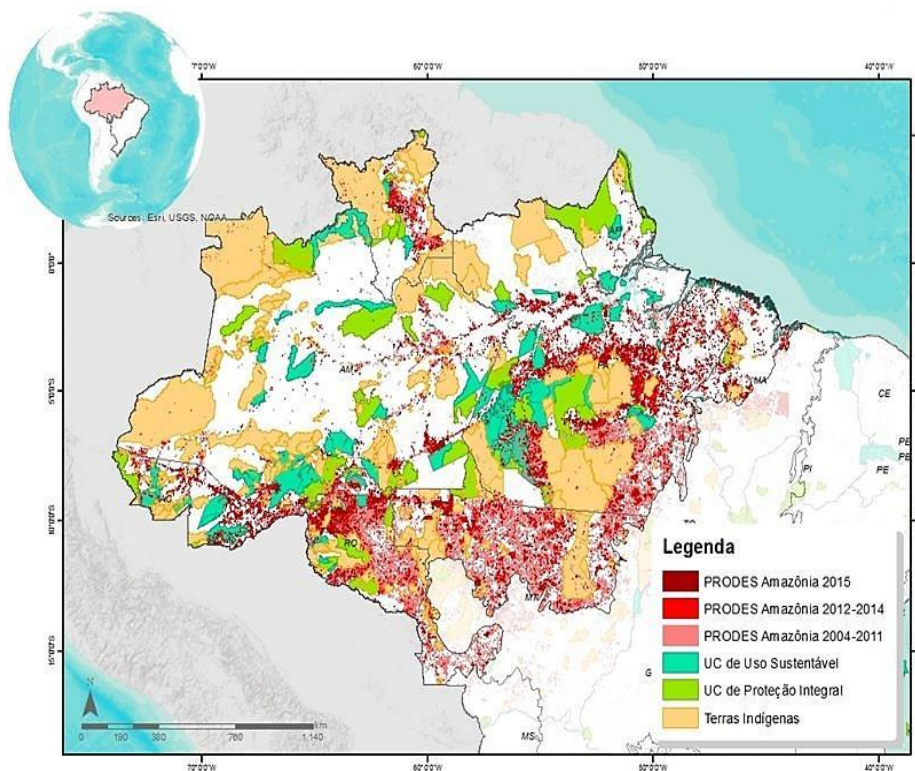
Apesar de trabalhos realizados em rios amazônicos (de pequeno porte) terem encontrado interferência da mudança do uso e cobertura do solo na vazão, temperatura da água e dinâmica do carbono e nitrogênio dissolvidos (DIAS-FILHO, DAVIDSON e CARVALHO, 2001; KRUSCHE et al., 2005; FILOSO et al., 2006; MARTINELLI et al., 2010; MACEDO et al., 2013; BLEICH et al., 2014; BARROSO et al., 2017), estas mudanças ainda não são observadas no canal principal do rio Amazonas no Estreito de Óbidos (larga escala). Isso pode ocorrer pelo fato de que rios menores, geralmente, estão mais conectados ao ambiente terrestre e refletem mais rapidamente mudanças que ocorrem em sua bacia de drenagem (MCCLAIN e ELSENBEER, 2001). Outro fator é que as áreas mais densamente desmatadas da Amazônia estão localizadas em uma região chamada "Arco do Desmatamento" (Mapa 7). Nesta região de fronteira agrícola, os impactos da mudança da cobertura e do uso da terra já podem ser vistos nos parâmetros físico-químicos do rio da água. No entanto, a região da Bacia Amazônica, que drena as águas a montante de Óbidos está relativamente bem preservada (Mapa 8)

Mapa 7 - Densidade de desmatamento no bioma amazônico em 2016. As áreas mais densamente desmatadas formam o chamado “Arco do Desmatamento”.



Fonte:ISA, 2016a.

Mapa 8 - Evolução de desmatamento na Amazônia de 2004 a 2015.



Fonte ISA, 2016b.

Os valores de transporte anual de COD e nitrogênio em compostos orgânicos e inorgânicos (NOD, NO_3^- e NH_4^+) do presente estudo estão em escala de grandeza semelhante ao de estudos anteriores no Estreito de Óbidos (Tabela 5). Diante de mudanças iminentes, como a “savanização” de áreas na Amazônia e mudanças climáticas (LOVEJOY e NOBRE, 2018), apenas o monitoramento mensal será capaz de identificar as primeiras mudanças em larga escala na dinâmica de carbono e nitrogênio dissolvidos no rio.

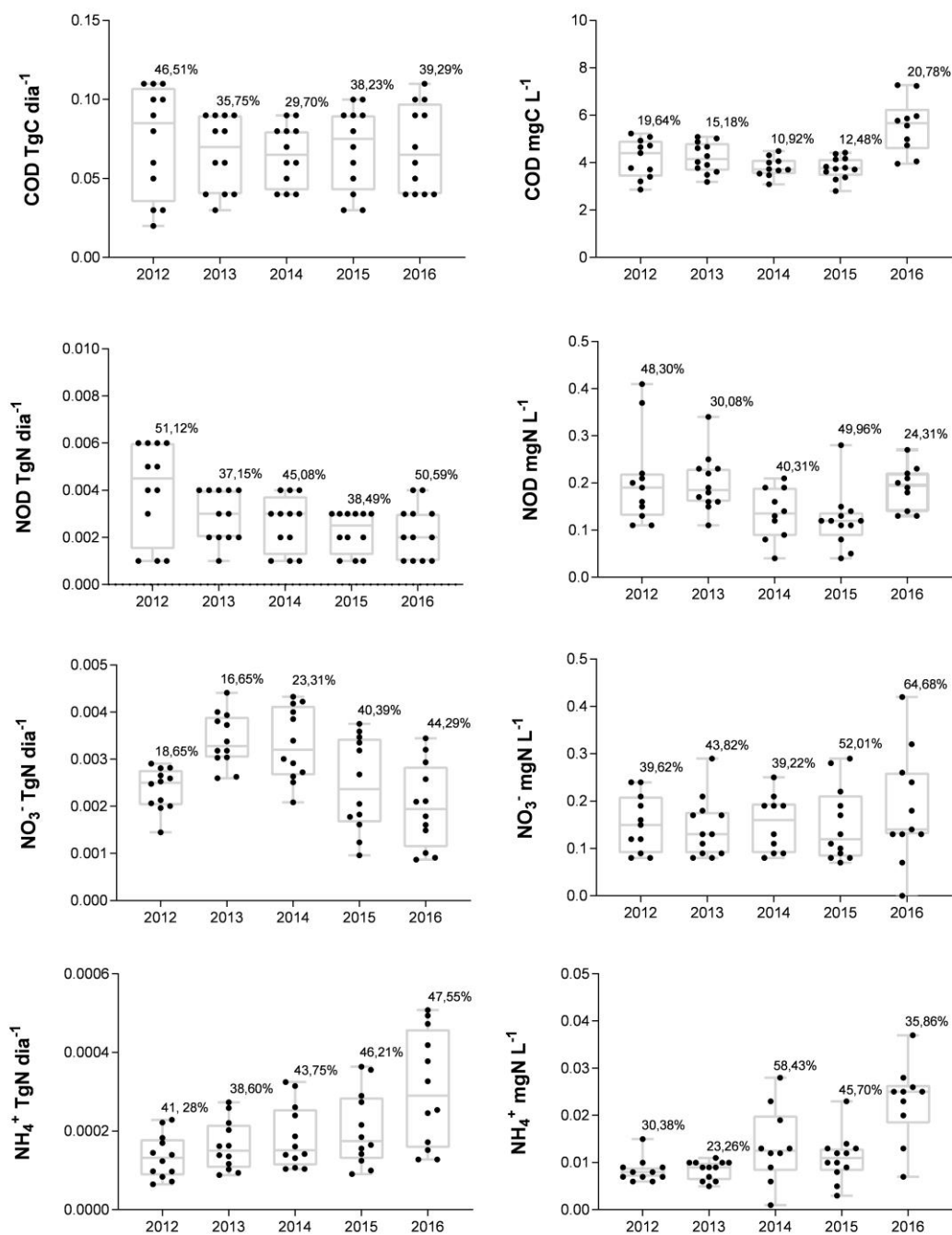
É possível que os primeiros impactos na dinâmica do carbono e do nitrogênio no Estreito de Óbidos ocorram durante eventos de anomalias climáticas e não unicamente devido à mudança na cobertura e uso do solo. Isso porque as anomalias climáticas podem atingir grandes áreas em pouco tempo. Além disso, estes são fenômenos repentinos têm força e alcance imprevisíveis.

Durante o presente estudo, não houve diferença no transporte anual de COD, NOD, NO_3^- e NH_4^+ transportado pelo rio ($p>0,05$) (Gráfico 4). Apesar dos eventos de anomalias na precipitação (apresentados anteriormente no Mapa 6, item 5.1) que provocaram enchentes e secas nos rios da Amazônia (MARENGO e ESPINOZA, 2016; LOVEJOY e NOBRE, 2018) durante o período do presente estudo (2012 - 2016), não houve diferença na média anual da quantidade de COD, NOD, NO_3^- e NH_4^+ transportado pelo rio ($p>0,05$).

Assim, conclui-se que mesmo que a *La Niña* de 2012 e o *El Niño* de 2015-2016 tenham sido considerados eventos fortes, estes não alteraram com significância estatística o aporte de carbono e nitrogênio do sistema terrestre para Rio Amazonas no Estreito de Óbidos. Não é descartada a hipótese de alterações do aporte de carbono e nitrogênio nos rios de primeira ordem, uma vez que os pequenos rios são mais impactados pelo que ocorre no ambiente terrestre (MCCLAIN e ELSENBEEER, 2001).

Apenas é possível observar que os maiores valores de coeficientes de variação dos transportes de COD e NOD ocorreram nos anos de 2012 e 2016 (anos de *La Niña* e *El Niño*, respectivamente), com a diferença entre o maior e o menor coeficiente de variação no transporte de COD e NOD respectivamente 16,81 e 13,97. Também é possível observar que os coeficientes de variação dos transportes de NO_3^- e NH_4^+ foram gradativamente crescendo ao longo dos anos do presente estudo (Gráfico4). O aumento do coeficiente de variação pode indicar uma situação de transição, antes de ocorrer significativa mudança. No entanto, apenas a continuação desse estudo poderá confirmar esse padrão.

Gráfico 4 – Transporte e concentração de COD, NOD, NO_3^- e NH_4^+ entre os anos do presente estudo (2012-2016). As porcentagens acima das caixas representam coeficiente de variação em cada ano do estudo.



Fonte: Presente estudo.

Alguns modelos identificaram emissões de carbono em florestas não perturbadas da Amazônia em períodos de *El Niño* e um sumidouro de carbono em períodos de *La Niña* (NOBRE e NOBRE, 2002). No entanto, qualquer análise desses fenômenos com relação a vazão ou a dinâmica do carbono orgânico no rio deve ser baseada em dados de série temporal e espacial maior do que a que temos no presente estudo. Futuros estudos que tenham como objetivo a identificação deste padrão devem levar em conta a origem e a área afetada por cada um desses fenômenos climáticos (LIU et al., 2017; CHYLEK et al., 2018), bem como a sobreposição e intensidade do mesmo.

O fato da Bacia Amazônica a montante de Óbidos estar relativamente bem conservada oferece uma excelente oportunidade para caracterizar padrões naturais e identificar efetivamente possíveis mudanças futuras, seja devido a mudanças na cobertura ou uso da terra ou devido às fenômenos climáticos.

6. CONCLUSÕES

Fenômenos climáticos extremos, que ocorreram durante o presente estudo, não provocaram diferenças interanuais estatisticamente significativas na vazão ou no transporte de carbono orgânico e nitrogênio dissolvido no rio Amazonas, no estreito de Óbidos. No entanto, somente estudos futuros, com observações frequentes e de longo prazo, serão capazes de avaliar conclusivamente o efeito de fenômenos climáticos extremos sobre a dinâmica do carbono e nitrogênio dissolvidos no rio Amazonas.

Quanto as variações sazonais da vazão do rio, o presente estudo observou que durante o período de enchente-cheia ocorre o maior transporte de carbono orgânico e nitrogênio orgânico dissolvidos. Este padrão demonstra que a dinâmica do carbono orgânico e do nitrogênio orgânico dissolvido está ligada ao ciclo hidrológico da região.

O transporte de NO_3^- não foi modificado sazonalmente. A ausência de sazonalidade no transporte de NO_3^- pode ser explicada pelo equilíbrio dinâmico do aumento do aporte de NO_3^- para o rio (mineralização da matéria orgânica) e sumidouro nas regiões alagadas pelo rio (denitrificação e absorção para produção primária) no período chuvoso (enchente e cheia).

A variação da concentração do COD, NOD e NO_3^- não têm o mesmo padrão de variação sazonal do transporte destes constituintes. Sabendo que a concentração é modificada pelo volume de água no rio, análises baseadas no transporte dos constituintes dissolvidos no rio (que representa simultaneamente as condições de concentração e de vazão do rio) devem ser mais eficientes para compreender a dinâmica do carbono orgânico e nitrogênio dissolvidos no rio.

Os valores médios anuais de concentração e de transporte de carbono orgânico e nitrogênio dissolvidos foram estatisticamente semelhantes aos valores encontrados por trabalhos realizados anteriormente no Rio Amazonas. Desta forma, mudanças na cobertura do solo nas últimas décadas não modificaram significativamente o transporte de carbono e de nitrogênio no canal principal do Rio Amazonas, no estreito de Óbidos.

Os estudos realizados com baixa frequência amostral (por cruzeiro) apresentaram boas estimativas anuais da concentração e do transporte de carbono e nitrogênio no rio. No entanto, não são eficientes para identificar modificações sazonais. Uma vez que, o presente estudo encontrou variação sazonal de carbono orgânico dissolvido, que não havia sido observada em estudos de baixa frequência amostral.

7 CAPÍTULO II: RELAÇÃO DE CAUSA EFEITO ENTRE O CARBONO DISSOLVIDO, A QUÍMICA DA ÁGUA E A VAZÃO DO RIO AMAZONAS

8 REFERENCIAL TEÓRICO

8.1 IMPORTÂNCIA DO CARBONO DISSOLVIDO NO RIO AMAZONAS PARA O BALANÇO GLOBAL DE CARBONO.

Vários estudos têm demonstrado a importância dos rios para processos ecológicos e biogeoquímicos. Torna-se cada vez mais evidente que os rios não somente transportam elementos químicos, como também ajustam e modulam a dinâmica desses elementos - mantendo o equilíbrio da teia ecológica (RICHEY et al., 2002; HERNES et al., 2008; BUTMAN e RAYMOND, 2011; SPENCER et al., 2012, 2015; MANN et al., 2014). Desta forma, os rios devem ser entendidos como um sistema em constante transformação.

Richey et al. (2002) demonstraram a importância das águas interiores na decomposição da matéria orgânica e emissões de dióxido de carbono (CO_2) e Sawakuchi et al. (2014) demonstram a importância para a emissão de metano (CH_4) no Rio Amazonas. As estimativas de Richey et al. (2002) são de que o efluxo de CO_2 (transporte fluvial mais respiração) do Rio Amazonas é cerca de 1,6 Gigatonelas por ano. As estimativas de Sawakuchi et al. (2014), para os grandes rios da Amazônia, é de 0,40 e 0,58 $\text{TgCH}_4 \text{ ano}^{-1}$.

Vários estudos sobre a dinâmica do carbono dos rios têm sido realizados em grandes rios do mundo (RICHEY et al., 2002; HERNES et al., 2008; BUTMAN e RAYMOND, 2011; SPENCER et al., 2012, 2015; MANN et al., 2014), mas são os rios da Amazônia que possuem maior potencial para emissão de carbono para a atmosfera (RICHEY et al., 2002). A relevância dos rios da Amazônia para o balanço global de carbono deve-se ao significativo potencial de emissão, rápida ciclagem dos nutrientes e complexas relações entre ecossistema terrestre, aquática e atmosfera.

A singularidade da Bacia Amazônica deve-se a junção de uma extensa área de drenagem, coberta por floresta (em processo de alteração) e sua localização nos trópicos. O Rio Amazonas é o maior rio do planeta em vazão de água e área de drenagem, está localizado na região com a maior floresta tropical do mundo

(ANA,2015; CALLÈDE et al., 1996) e está sob crescente mudança de cobertura e uso do solo. Desta forma, alterações da cobertura vegetal de grandes áreas de floresta tropical possuem grande potencial para modificar a química e a dinâmica do carbono no rio.

Richey et al. (2002) destacam que os processos que controlam a dinâmica do carbono no leito dos rios tropicais têm maior potencial de impacto no balanço global do carbono que os processos que ocorrem em rios temperados. Isto se deve ao fato de que as águas dos rios tropicais têm maior temperatura e baixa alcalinidade. As altas temperaturas nos trópicos tornam o metabolismo dos microrganismos mais rápido na decomposição da matéria orgânica e aumenta o processo de entalpia e emissão de gases dissolvidos (ALKINS e JONES, 2001). A baixa alcalinidade faz com que a fração de carbono inorgânico dissolvido encontre um equilíbrio de massa com uma fração maior de CO₂ livre dissolvido na água, potencializando a sua emissão para atmosfera (SCHLESINGER e BERNHARDT, 2013).

Por causa de todas as características descritas acima, Richey et al. (2002) afirmam que estudos sobre a dinâmica do carbono no rios da Amazônia podem ser a chave para a compreensão de incongruências no atual balanço global de carbono. Uma vez que, o balanço de carbono (baseado primariamente em pesquisas do ambiente terrestre) sugere que as florestas tropicais seriam sumidouro de carbono, mas estudos de modelagem inversa do balanço de carbono global sugerem que Florestas Tropicais estariam emitindo carbono ou estaria em equilíbrio.

Richey et al., 2002 afirmam ainda que as emissões de carbono da Bacia Amazônica têm a mesma ordem de grandeza do sequestro de carbono realizado pela floresta de terra firme da Amazônia. As emissões da Bacia Amazônica são aproximadamente 470 TgC ano⁻¹, que representa 13 vezes mais carbono emitido pelo efluxo do CO₂ para atmosfera do que é transportado em forma de carbono orgânico (36 TgC ano⁻¹) ou carbono inorgânico (35 TgC ano⁻¹) para o oceano. Portanto, os rios da Amazônia possuem uma grande importância para o balanço de carbono pela possibilidade de relocação e/ou mitigação de processos que ocorrem em ambiente terrestre (RICHEY et al., 2002).

Estudos de Mayorga et al. (2005) demonstram que o CO₂ dissolvido no Rio Amazonas tem origem em matéria orgânica jovem (menos de cinco anos). Portanto, alterações na cobertura vegetal, na área de drenagem, podem interferir com relativa rapidez na química e dinâmica de carbono do rio.

Nesse contexto, o estudo do carbono no Rio Amazonas é essencial para questões relacionadas a balanço global de carbono e suas possíveis implicações no aquecimento do planeta e mudanças climáticas.

8.2 EQUILÍBRIO DINÂMICO DO CARBONO INORGÂNICO DISSOLVIDO NO RIO

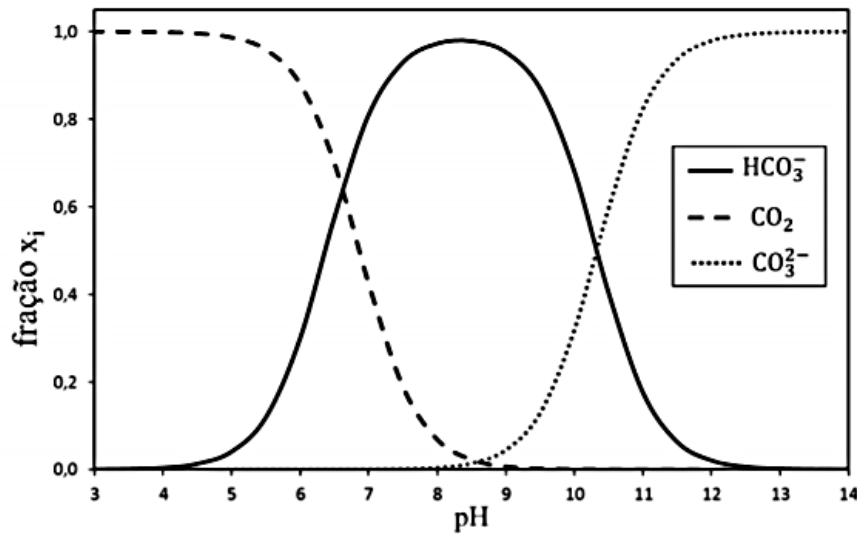
O carbono inorgânico dissolvido (CID) compreende todas as formas de CO_2 livre (CO_2^*), além do ácido carbônico (H_2CO_3), bicarbonato (HCO_3^-) e carbonato (CO_3^{2-}). Estas formas estão fundamentalmente relacionadas com o pH do meio (STUMM e MORGAN, 1996; FINLAY, 2003).

A maioria dos sistemas aquáticos naturais é dominada pela interação do íon carbonato (CO_3^{2-}) (uma base moderadamente forte) com o ácido carbônico (H_2CO_3) (um ácido fraco) (ESTEVEES, 1998). Esta interação ocorre em função do conceito de Lowry-Bronsted para ácidos e bases. Neste contexto, o conceito de ácido e base é relativo, depende da espécie química com a qual está reagindo. Considera-se ácido a substância que está recebendo ou aceitando prótons na reação (ESTEVEES, 1998).

No caso da molécula de CO_2 , no meio aquoso, ela tem a tendência de receber prótons da água, formando o ácido carbônico (H_2CO_3). Por esse motivo, existem águas levemente ácidas, mesmo em locais não poluídos (ESTEVEES, 1998). Assim, o CO_2 dissolvido influencia o pH da água do rio que, por sua vez, governa a partição de CID entre o HCO_3^- , CO_3^{2-} e H_2CO_3 (JARVIE, KING e NEAL, 2017).

Estas reações são dependentes do pH, isto é, da atividade dos íons H^+ . Desta forma, o pH das águas naturais determinam em grande parte a distribuição destas frações. Em pH abaixo de 6,3 predomina o CO_2 , entre 6,3 e 10,25 predomina o íon HCO_3^- , e a partir de pH 10,25 o íon dominante é o CO_3^{2-} (STUMM e MORGAN, 1996; FINLAY, 2003) (Gráfico 5).

Gráfico 5- Frações molares das espécies química de CID (x_i) em função do pH para o sistema $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-/\text{CO}_2$ a 25 °C.



Fonte: ESTEVES, 1998

As três primeiras fontes de CID envolvem um equilíbrio do CO_2 com a água que pode ser demonstrado pela equação 1, 2 e 3 descritas abaixo (STUMM e MORGAN, 1996; DREVER, 1997):



8.3 ORIGEM DO CARBONO INORGÂNICO NO RIO AMAZONAS

Os processos que determinam a concentração de carbono inorgânico nos rios são amplos e complexos. Sendo estes, chuva, concentração atmosférica de CO_2 , velocidade do vento, pH, salinidade, profundidade, temperatura, alcalinidade, decomposição da matéria orgânica por microrganismos no solo e respiração raízes no solo (que enriquecem CO_2 as águas que percolam o solo até o lençol freático); a respiração de

plantas aquáticas e a respiração heterotrófica dos organismos que decompõem a matéria orgânica dentro do canal do rio; e o intemperismo de solos e rochas silicatadas e carbonatadas (ESTEVEZ, 1998; TELMER e VEIZER, 1999; PEDROSA e REZENDE, 2000; HOPE et al., 2004; RASERA, 2005; JARVIE, KING e NEAL, 2017).

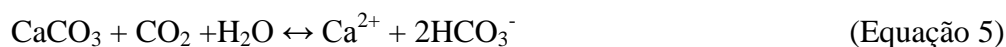
Em rios de pequeno porte, a parte significativa do CO₂ dissolvido é de origem terrestre. Neste caso, o CO₂ de origem terrestre é transportado diluído na água subterrânea ou subsuperficial até os rios. Muito do CO₂ evadido nestes pequenos rios já chegou ao rio na forma de CO₂. Mais de 90% de toda transferência de espécies químicas do ambiente terrestre para o lótico ocorre em rios de sexta ordem ou menores. Esta característica, associada a baixo pH, proporciona uma rápida evasão de CO₂ nos primeiros metros de rios de primeira ordem, podendo ser responsável por até 80% de todo CO₂ emitido pela microbacia. Grande parte deste CO₂ é evadido para atmosfera antes de chegar no canal principal (DEVOL e HEDGES, 2001; MCCLAIN e ELSENBEER, 2001; HOPE et al., 2004). Na bacia do Rio Ji-Paraná, rios com largura menor que 100 m foram responsáveis por cerca de 82% de todo CO₂ evadido pela bacia (RASERA et al., 2008).

Diferente do que ocorre nos pequenos rios, o processo que predominantemente contribui para a concentração de CO₂ nos grandes rios é a respiração de carbono orgânico (RICHEY et al., 2002; MAYORGA et al., 2005).

Levando em consideração que a maior área da Bacia Amazônica possui solos do Tipo Latossolo (Oxissolos/Classificação Americana), Richey et al. (2002) afirmam que cerca de 15% da evasão do CO₂ do Rio Amazonas para a atmosfera tem origem na decomposição e respiração das raízes de plantas terrestres. Aproximadamente 80% do carbono emitido pelo rio tem origem terrestre ou nas margens dos rios e somente 20% tem origem no próprio rio.

No canal principal do Rio Amazonas 82% do CID está na forma de bicarbonato, nos tributários essa porcentagem é de 57% e na várzea 50%, devido o pH da água (DEVOL e HEDGES, 2001).

A concentração de bicarbonato dissolvido no rio é controlada principalmente por processos físicos e químicos de erosão e lixiviação de solos e rochas continentais. Estes processos envolvem reações químicas, especificamente para silicatos e carbonatos, podem ser exemplificadas por meio das seguintes reações (AMIOTTE, 1994):



A reação de hidrólise de minerais silicatados (como a albite), ou a dissolução de minerais carbonatados (como a calcita) ocorre pela ação de CO_2 no solo. Este CO_2 , por sua vez, tem origem na decomposição da matéria orgânica terrestre. De forma geral, as reações com rochas de silicato consomem todo o CO_2 do solo (Equação 4), enquanto reações com carbonatos consomem apenas 50% (Equação 5). No segundo caso, o CO_2 que não foi utilizado na reação com o carbono é transportado para os rios via superfície ou subterrânea (AMIOTTE, 1994).

9 MATERIAL E MÉTODO

A área de estudo é no Rio Amazonas, na região do Estreito de Óbidos (descrita no item 5.1 deste trabalho). Para a análise da dinâmica do carbono inorgânico, pH e alcalinidade total no canal principal do Rio Amazonas, no estreito de Óbidos, foram realizadas amostragens de janeiro de 2015 a maio de 2017.

9.1 AMOSTRAGEM

As coletas de água para a análise de pH e alcalinidade total foram realizadas mensalmente em um ponto central do Rio Amazonas, no Estreito de Óbidos. Com o auxílio de uma bomba peristáltica, a amostra de água foi bombeada de uma profundidade de aproximadamente 60 cm da superfície. A água passou por uma cápsula filtro da Geotech de 0,45 μm (capaz de retirar sedimentos e metais pesados da amostra) (GEOTECH, 2016). Antes de armazenar a amostra, o frasco de borosilicato (250 ml) foi lavado três vezes com a água filtrada do rio. A amostra foi conservada com 100 μl de

cloreto de mercúrio concentrado (HgCl_2). O gargalo do frasco foi seco com papel, tomando o cuidado de não tocar na amostra, sendo colocada graxa ®Piazzo na tampa para completa vedação e melhor armazenamento da amostra. Além desses cuidados, um elástico fixado no gargalo do frasco reforçava a vedação. Em todo o procedimento de coleta evitou-se a formação de bolhas de ar na mangueira, ou no frasco, e todo o processo de coleta e conservação foi realizado da forma mais rápida possível (para evitar o prolongado contato da amostra com o ar atmosférico). Todo o procedimento foi realizado com luvas para evitar contaminação. Os frascos foram acondicionados no escuro até sua análise no laboratório do WHOI (Woods Hole Oceanographic Institution), nos Estados Unidos, mesmo protocolo seguido por Dickson, Sabine e Christian (2007).

9.2 MÉTODOS ANALÍTICOS

No laboratório do WHOI /EUA, as análises de CID foram realizadas por método direto pelo auto analisador (Modelo AS-C3, Apollo SciTech) por via de acidificação. A redução do pH promove oxidação de todas as formas químicas de carbono inorgânico disponível até formar CO_2 . O gás CO_2 é desprendido da solução e analisado, pela detecção não dispersiva, por analisador infravermelho (LiCOR 7000). Os instrumentos seguem a certificação e calibração do Dr A. G. Dickson (DICKSON, SABINE e CHRISTIAN, 2007).

A alcalinidade total (AT) foi determinada pelo procedimento de titulação Gran modificado com o titulador automatizado (AS-ALK2, Appolo SciTech e CRM-Calibrated HCl a $22 \pm 0,1^\circ\text{C}$ (WANG e CAI, 2004). Ambas as medições CID e AT tiveram uma precisão e precisão de $\pm 2 \mu\text{mol.kg}^{-1}$.

O COD foi analisado por meio do analisador Shimadzu TOC-V®, conforme descrito no capítulo I, item 4.4. No capítulo II as amostras de COD avaliadas foram aquelas coletas no mesmo período do CID (entre janeiro de 2015 e maio de 2017).

9.3 CÁLCULO DO TRANSPORTE DOS CONSTITUINTES E DAS FASES DA HIDRÓGRAFA

No presente estudo, o pH foi medido, em laboratório, pelo sensor de eletrodos (Thermo Scientific) a 21°C. Foi calibrado com as soluções National Bureau Standards (NBS); pH 4,01, 7,00 e 10,01. A precisão e precisão do pH foi de $\pm 0,01$.

Espécies químicas de carbono inorgânico e o $p\text{CO}_2$ foram calculadas no programa Excel® CO2SYS desenvolvido por Pierrot, Wallace & Lewis (2011), usando a opção de água doce (Salinity = 0 (freshwater); K1, K2 from Millero, 1979). Para calcular a especiação de CID foram utilizadas a concentração de CID e a alcalinidade total (AT). A contribuição de fosfato e silicato para o AT foi considerada insignificante (CAI, WANG e HODSON, 1998; HUNT, SALISBURY e VANDEMARK, 2011).

Os dados de vazão foram obtidos da Hybam (<http://www.ore-hybam.org/>) e para estimar as cargas, foi utilizado o programa LOADESTRunner (LOAD ESTimator) (LOADRUNNER, 2018), conforme descrito no Cap I.

Devido a fase de vazante do rio em Óbidos ocorrer em apenas dois meses do ano (setembro e outubro), os dados de concentração de CID, AT e pH serem de apenas dois anos e cinco meses, e a série amostral apresentar algumas lacunas de dados na fase de vazante (devido questões de logística), os dados das fases de vazante estão subamostrados. Por esse motivo, a vazante não foi considerada nos testes estatísticos de concentração dos constituintes estudados.

9.4 ANÁLISE ESTATÍSTICA

As variáveis foram primeiramente testadas quanto a sua distribuição, através do teste de Shapiro-Wilk. Sendo a normalidade rejeitada quando probabilidade de significância for menor que 0,05. Para análise de variação sazonal, as fases da hidrógrafas foram avaliadas por meio teste de variância Kruskal-Wallis, seguida por teste Dunn. As médias foram consideradas diferentes quando a probabilidade de significância apresentou valor menor que 0,05. A análise de correlação entre as variáveis foi realizada com base no teste estatístico de correlação de Spearman. A correlação foi aceita quando a probabilidade de significância apresentou valor menor que 0,05. As análises estatísticas foram realizadas no programa estatístico BioEstat 5.0.

10 RESULTADOS E DISCUSSÃO

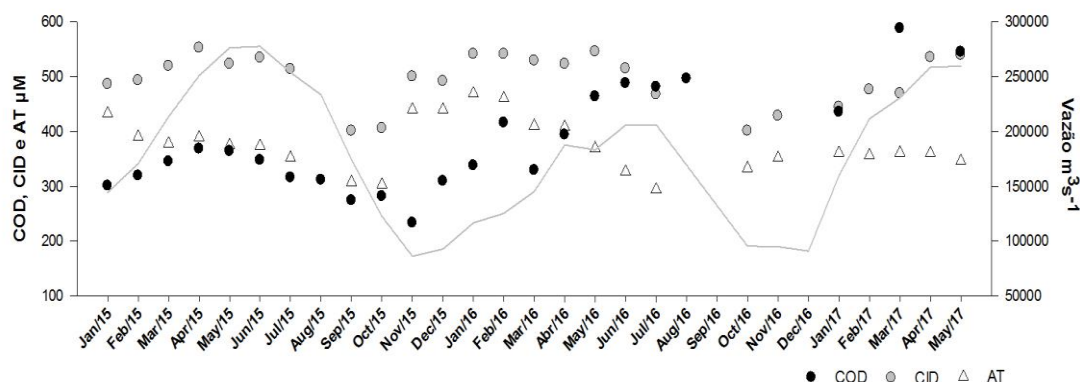
10.1 CARBONO DISSOLVIDO E ALCALINIDADE

Os valores de concentração do carbono inorgânico dissolvido (CID), carbono orgânico dissolvido (COD), alcalinidade total (AT) e vazão, de janeiro de 2015 a maio de 2017, podem ser observados no gráfico 6.

Os valores da concentração de CID no presente trabalho ($450 \pm 46 \mu\text{M}$) são numericamente semelhantes ao encontrado por Devol *et al.* (1987) ($599 \mu\text{M}$) e Richey *et al.*, (1991) ($485\text{-}667 \mu\text{M}$). A alcalinidade total (AT) de $376 \pm 46 \mu\text{M}$, neste trabalho, possui valor numericamente semelhante ao valor de $434 \mu\text{M}$, encontrado por Devol *et al.* (1987). Todos estes estudos foram realizados no canal principal do Rio Amazonas em frente de Óbidos.

A concentração de COD no Rio Amazonas é cerca de metade ($415 \pm 118,33 \mu\text{M}$ ou $4,98 \pm 1,42 \text{ mg L}^{-1}$) da concentração observada no Rio Congo ($833,33 \mu\text{M}$ ou $10,6 \text{ mg L}^{-1}$) (Wang *et al.* 2013). Por outro lado, a concentração de CID no Rio Amazonas é quase duas vezes maior ($450 \pm 46 \mu\text{M}$ ou $5,40 \pm 0,55 \text{ mg L}^{-1}$) do que a do Rio Congo ($258 \mu\text{M}$ ou $3,10 \text{ mg L}^{-1}$) (WANG *et al.*, 2013).

Gráfico 6 - Variação das concentrações de Carbono Orgânico Dissolvido (COD), Carbono Inorgânico Dissolvido (CID), Alcalinidade Total (AT) e da vazão do Rio Amazonas no Estreito de Óbidos. A linha em cinza representa a vazão mensal do Rio Amazonas no Estreito de Óbidos.



Apesar dos Rios Amazonas e Rio Congo serem ambos rios tropicais e serem os maiores rios do mundo em área de bacia de drenagem e vazão de água (BORGES et al., 2015), a proporção entre a concentração de COD e de CID nesses rios é bastante distinta.

Segundo Huang et al. (2012), de forma geral, rios na região equatorial (3° N e 6° S) registram altas concentrações de COD e concentrações mais baixas CID; e essa diferença é associada especialmente ao tipo de solo. Esta situação não se aplica à relação COD e CID do Rio Amazonas no Estreito de Óbidos, uma vez que a média anual da concentração de COD ($388 \pm 64 \mu\text{M}$) apresenta valores próximos aos valores de média anual da concentração de CID ($496 \pm 48 \mu\text{M}$) ($p < 0,05$).

É importante destacar que apesar da concentração de COD do Rio Amazonas ser a metade do Rio Congo, o transporte de COD do Rio Amazonas é maior (23,98 TgC ano⁻¹, CapI) do que do Congo (14 TgC ano⁻¹) (COYNEL et al., 2005), devido sua alta vazão de água.

O transporte de CID, no Rio Amazonas também é maior que o transporte de CID do Rio Congo. No presente estudo, observou-se transporte médio anual de CID de 34 Tg ano⁻¹ (34 Tg ano⁻¹ em 2015 e 28 Tg ano⁻¹ em 2016). O transporte normalizado de CID do Rio Congo para o oceano é de 3,7 Tg ano⁻¹ (WANG et al., 2013)

Diferente do rio africano Nyong, que possui matéria orgânica antiga (OLIVIÉ-LAUQUET et al., 2000; BRUNET et al., 2009; HUANG et al., 2012), o carbono presente nos rios Amazônicos é relativamente jovem. Em estudo na Bacia do Rio Ji-Paraná, Mayorga et al. (2005) observaram que o carbono presente no rio havia sido fotossinteticamente sequestrado da atmosfera há cinco ou seis anos. A longo do Rio Amazonas existe ainda uma substituição do carbono orgânico derivado de florestas altas para carbono derivado de florestas baixas e áreas de inundação (WARD et al., 2015)

Na região tropical da Ásia (em particular na Indonésia), as concentrações de COD (2200 μM) são ainda mais altas e esta característica está associada à bacia de drenagem coberta por turfas e rios de água preta (ALDRIAN et al., 2008; RIXEN et al., 2008; MOORE et al., 2011; HUANG et al., 2012; LOH et al., 2012). Não existem turfas na Bacia Amazônica, mas as maiores concentrações de COD da Bacia Amazônica também são observadas em rios de água preta, como o Rio Negro, com valores de concentração de COD que variam de 492 a 1050 μM (5,9 a 12,71 mg. L⁻¹) (WILLIAMS, 1968; MEYBECK, 1982; RICHEY et al., 1990; COYNEL et al., 2005).

10.2 VARIAÇÃO SAZONAL DO CARBONO DISSOLVIDO

Na Bacia Amazônica, durante o período chuvoso, a água da chuva transporta material orgânico (dissolvido e particulado) do sistema terrestre (área de drenagem) para os rios, por meio do escoamento superficial e subsuperficial. Esse transporte de água e material causa um aumento no volume, aumento na vazão e modificações na química da água do rio (KRUSCHE et al., 2005; SCHLESINGER e BERNHARDT, 2013). Com o aumento do volume de água (que caracterizam a fase de enchente e cheia da hidrógrafa), o Rio Amazonas invade áreas de várzea. As várzeas e o rio trocam material orgânico dissolvido (MOREIRA-TURCQ et al., 2003; MORTATTI e PROBST, 2003; MAYORGA, 2004; RICHEY et al., 2004). O material orgânico dissolvido na água do Rio Amazonas é decomposto em trânsito, produzindo CO_2 e NO_3^- (DEVOL e HEDGES, 2001; RICHEY et al., 2002; MOREIRA-TURCQ et al., 2003).

É possível que os primeiros impactos na dinâmica do carbono e do nitrogênio no Estreito de Óbidos sejam observados durante eventos de anomalias climáticas. Isso porque as anomalias climáticas podem atingir grandes áreas em pouco tempo. Além disso, estes são fenômenos repentinos e que têm força e alcance imprevisíveis.

Durante o período menos chuvoso (que causam a fase de vazante e seca do rio), a química das águas do rio é influenciada principalmente pelo lençol freático e pelo lixiviamento químico de rochas. No caso do canal principal do Rio Amazonas, é no período com menor quantidade de chuva que a região dos Andes tem maior impacto sobre a química da água (AMIOTTE, 1994; DEVOL et al., 1995).

No presente trabalho, as fases da hidrógrafa (enchente, cheia, vazante e seca) foram determinadas conforme exposto no Capítulo I. Os valores médios e desvios padrão da concentração e do transporte de COD, CID, CO_2^* , HCO_3^- , bem como os valores médios e desvios padrão da vazão do rio, da AT, do pH e da $p\text{CO}_2$ (para as fase da hidrógrafa de janeiro 2015 a maio 2017) são mostrados na tabela 6.

A concentração de CID e de CO_2^* , do pH e da $p\text{CO}_2$ apresentaram diferença estatística significativa entre a fase de cheia e de seca ($p < 0,05$). Com concentrações de CID, $p\text{CO}_2$ e CO_2^* maiores na fase cheia do que na seca, e o pH menor na fase cheia do que na seca (Tabela 6). As outras fases da hidrógrafa não apresentaram diferença entre si ($p > 0,05$)

Para os transportes de CID e de $C_{HCO_3^-}$, a fase de enchente não foi diferente do transporte na fase de cheia ($p > 0,05$) e ambas as fases foram diferentes da fase de seca ($p < 0,05$). Quanto ao transporte de $C_{CO_2^*}$ na enchente, este foi diferente do transporte na fase de cheia ($p < 0,05$). Tanto a fase de enchente quanto a fase de cheia apresentaram transporte de $C_{CO_2^*}$ diferente da fase seca ($p < 0,05$). O transporte de $C_{CO_2^*}$ também apresentou diferença significativa entre a fase de vazante e de seca ($p < 0,05$) (Gráfico 7).

A alcalinidade total não apresentou diferença entre as fases da hidrógrafa (Tabela 6).

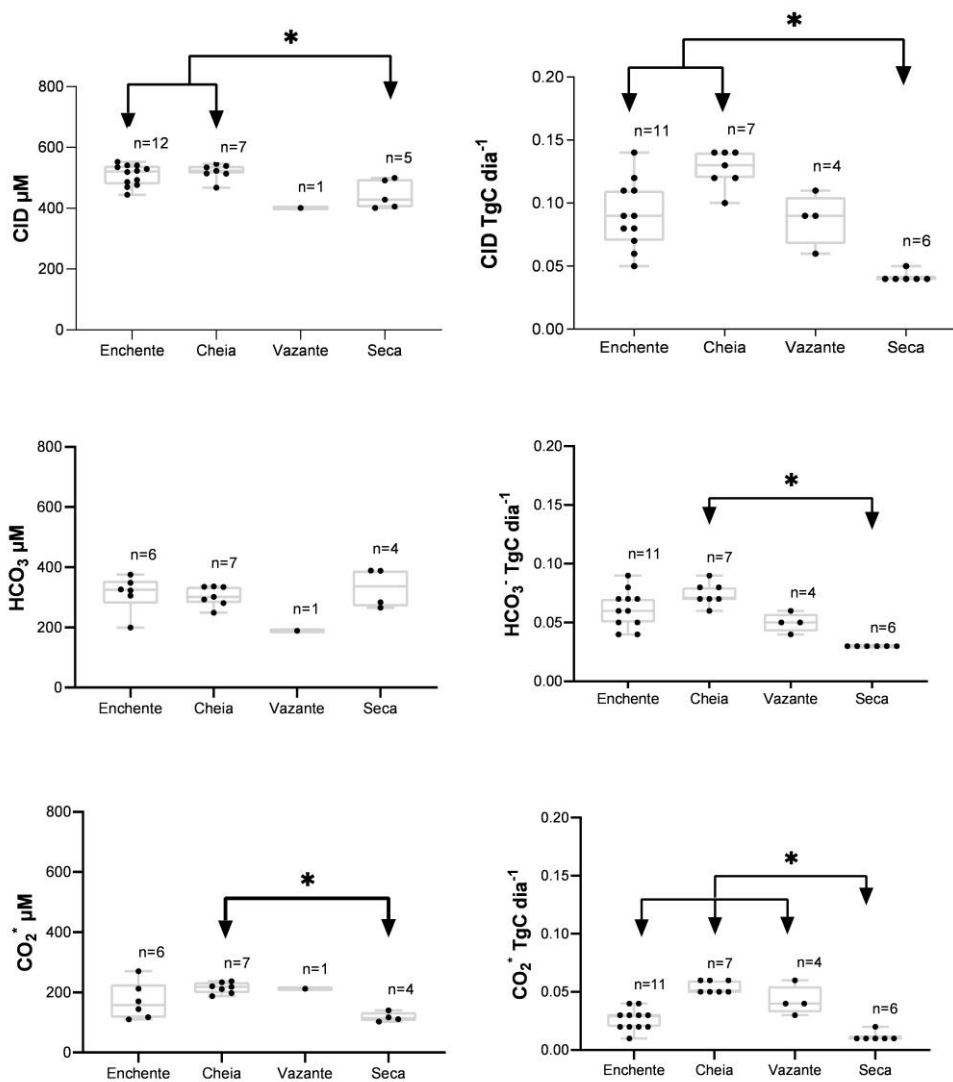
10.2.1 Variação Sazonal de CID

No presente estudo não houve diferença na concentração de CID entre a fase de enchente ($509 \pm 33 \mu\text{M}$) e cheia ($520 \pm 24 \mu\text{M}$), sendo ambas as fases diferentes da fase de seca ($445 \pm 42 \mu\text{M}$) ($p < 0,05$). As outras fases da hidrógrafa não apresentaram diferença entre si ($p > 0,05$) (Tabela 6).

Para transporte de CID, no presente estudo, não houve diferença entre o padrão de variação sazonal da concentração de CID e do transporte de CID. O transporte de CID na enchente ($0,09 \pm 0,02 \text{ TgC dia}^{-1}$) e na cheia ($0,13 \pm 0,01 \text{ TgC dia}^{-1}$) foram diferentes da fase seca ($0,04 \pm 0,004 \text{ TgC dia}^{-1}$). As outras fases da hidrógrafa não apresentaram diferença entre si ($p > 0,05$) (Tabela 6). Tanto a concentração quanto o transporte de CID foram maiores na fase de enchente-cheia do que na seca ($p < 0,05$).

Richey et al., (1990), em estudos no Rio Amazonas (da Região de Vargem Grande até a região do Estreito de Óbidos) e seus tributários, encontraram as maiores concentrações de CID na enchente-cheia ($830 \mu\text{M}$) e menores na vazante-seca ($720 \mu\text{M}$). No entanto, provavelmente, por se tratar de uma média de vários locais ao longo do Rio Amazonas, os valores demonstrados por Richey et al., (1990) são superiores aos encontrados no Estreito de Óbidos.

Gráfico 7 - Valores de mediana e quartis do transporte e da concentração do carbono inorgânico dissolvido (CID) total, do bicarbonato (HCO_3^-) e do dióxido de carbono dissolvido (CO_2^*). Onde “n” é o número amostral, as setas interligadas e identificadas com “*” representam fases da hidrógrafa estatisticamente diferente entre si, segundo o teste de Kruskal-Wallis;Dunn ($p < 0.05$), e as fases da hidrógrafa não representadas por “*” não apresentam diferença com relação a outras fases (Kruskhal-Wallis; Dunn $p > 0.05$).



Fonte: Presente estudo.

Tabela 6 - Médias e desvios padrão da vazão nos dias de coleta, concentração de transporte de CID, HCO_3^- e CO_2^* , $p\text{CO}_2$, alcalinidade total e pH do Rio Amazonas, no Estreito de Óbidos em cada fase da hidrógrafa. Os valores dos períodos da hidrógrafa correspondem às coletas realizadas de janeiro de 2015 a maio de 2017 e os valores anuais correspondem às coletas de janeiro de 2015 a dezembro de 2016.

Fases	Q	CID		HCO_3^-		CO_2^*		$p\text{CO}_2$	AT	pH
	$\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$	Conc. μM	Transp. TgC dia^{-1}	Conc. μM	Transp. TgC dia^{-1}	Conc. μM	Transp. TgC dia^{-1}	μatm	μM	
Enchente	184.540 ± 46.256 n=12	509 ± 33 n=12	$0,09 \pm 0,02$ n=11	313 ± 55 n=6	$0,06 \pm 0,01$ n=11	171 ± 56 n=6	$0,03 \pm 0,01$ n=11	5470 ± 1779 n=6	398 ± 38 n=12	$6,6 \pm 0,2$ n=8
Cheia	237.498 ± 35.463 n=7	520 ± 24 n=7	$0,13 \pm 0,01$ n=7	304 ± 31 n=7	$0,07 \pm 0,01$ n=7	215 ± 17 n=7	$0,05 \pm 0,01$ n=7	7698 ± 565 n=7	348 ± 27 n=7	$6,5 \pm 0,1$ n=7
Vazante	174.300 n=1	401 n=1	$0,09 \pm 0,02$ n=4	189 n=1	$0,05 \pm 0,01$ n=4	212 n=1	$0,04 \pm 0,01$ n=4	7219 n=1	304 ± 4 n=2	6,32 n=1
Seca	97.122 ± 11.763 n=6	450 ± 42 n=5	$0,04 \pm 0,004$ n=6	332 ± 57 n=4	$0,03 \pm 0,002$ n=6	118 ± 14 n=4	$0,01 \pm 0,003$ n=	4029 ± 505 n=4	374 ± 56 n=5	$6,8 \pm 0,1$ n=3
Anual	170345 ± 611898 n=22	496 ± 48 n=20	$0,09 \pm 0,03$ n=24	313 ± 57 n=13	$0,06 \pm 0,02$ n=24	170 ± 48 n=13	$0,03 \pm 0,02$ n=24	5590 ± 1507 n=13	364 ± 49 n=13	$6,6 \pm 0,2$ n=16

Fonte: Presente estudo.

Estudos em rios menores, na Bacia Amazônica, encontraram uma dinâmica sazonal do CID diferente da encontrada no presente trabalho. Em estudos no Rio Ji-Paraná, Rasera (2005) encontrou menores concentrações de CID na cheia e valores maiores na seca. Segundo Richey et al., (1990), os tributários e as várzeas da Bacia Amazônica diluem o Rio Amazonas, que possuem 1200 μM no Alto Rio Amazonas e chega a 599 μM em Óbidos. Segundo Sousa, (2013) menores concentrações de CID na fase de cheia (de rios da Bacia do Rio Acre) ocorrem devido o efeito de diluição provocada pela água da chuva. Segundo Devol e Hedges (2001) a contribuição de bicarbonato para o CID é menor nos tributários. Na bacia do Ji Paraná, o CO_2 é a fração dominante (contribuindo com mais de 90% para o CID total) devido o pH mais ácido (RASERA, 2005).

Em rios de pequeno e médio porte, o aporte de CID para o rio tem maior influência das águas subterrâneas. Como na fase de seca a água do rio é principalmente originada em água subterrâneas (ricas em sais), a concentração de CID tende a aumentar (LEITE, 2004; RASERA, 2005) por causa do aumento da concentração de bicarbonato. Por isso, em rios de pequeno e médio porte, a condutividade elétrica, pH e íons dissolvidos também tendem a ser mais altos na fase de seca.

No canal principal do Rio Amazonas, a principal influencia do CID deve ser a região dos Andes e não o lençol freático da bacia de drenagem da planície. A geologia da bacia de drenagem, juntamente com o pH e íons dissolvidos, são fatores importantes na dinâmica de CID. Desta maneira, as maiores concentrações de CID são encontradas em rios que drenam a região dos Andes, devido principalmente a erosão química nessa região (MORTATTI e PROBST, 2003; MAYORGA, 2004).

O pH é outro fator determinante para quantidade de CID no rio. O pH não apenas influencia na partição das espécies químicas de CID (RASERA, 2005), mas tem relação com a quantidade de CID presente no rio. Sousa (2013) encontrou menores valores de CID em rios com baixos valores de pH na Bacia do Rio Acre. Todos estes fatores sugerem que o aporte e o comportamento do CID em rios pequenos são bastante distintos dos rios de grande porte.

10.2.2 Variação Sazonal de CO₂

Os dados do presente estudo demonstram uma maior concentração de CO₂* na cheia ($215 \pm 172 \mu\text{M}$) e uma menor concentração na seca ($118 \pm 14 \mu\text{M}$). Richey et al., (1990) não encontraram variação espaciais de CO₂* durante a enchente-cheia (100 μM), mas observaram um aumento da concentração de CO₂ na vazante-seca (110 a 180 μM) rio abaixo. As diferenças nos valores encontrado pelo presente trabalho e os estudos de Richey et al., (1990) devem estar relacionadas a integração de vários pontos de coleta realizados ao longo do Rio Amazonas (e não somente no Estreito de Óbidos). O fato do estudo Richey et al., (1990) analisarem vários pontos ao longo canal principal do Rio Amazonas, que possuem dinâmicas distintas, deve ter contribuído para os resultados diferentes dos encontrados no presente trabalho. Sendo o CO₂ dissolvido em Óbidos, na fase da enchente-cheia, duas vezes o de Vargem Grande (Richey 2004).

É possível ainda que a menor frequência amostral utilizada por Richey et al., (1990) tenha contribuído para que variações importantes da dinâmica do CO₂ não fossem amostradas. O fator menos provável é a diferença entre as metodologias. Richey et al., (1990) estimaram que o CID e o CO₂ com base na alcalinidade total (AT) e no pH. No presente trabalho, o CID foi medido diretamente por auto-analisador CID (AS-C3, Apollo SciTech) e o CO₂ estimado pelo CID e pH. Este último fato é o menos provável porque a metodologia utilizada por Richey et al., (1990) tende a superestimar a concentração de CO₂, uma vez que a alcalinidade pode ser influenciada por carbono orgânico dissolvido e não apenas espécies químicas do sistema carbonato (WANG et al., 2013; SAMPAIO et al., 2018). No entanto, os valores encontrados por Richey et al., (1990) foram sensivelmente menores do que os encontrados no presente trabalho.

A variação sazonal do CO₂* encontrada no presente estudo é semelhante a encontrada em rios de pequeno e médio porte, que fazem parte da bacia do Rio Amazonas, como a bacia do Rio Ji-Paraná (RASERA, 2005) e bacia do Rio Acre (SOUSA, 2013). Embora os fatores que controlem a concentração de CO₂* em rios pequenas e grandes rios sejam diferentes.

No período de chuva, em rios de pequeno e médio porte, o CO₂ produzido no solo (pela decomposição da matéria orgânica) é dissolvido na água e transportado para rio por meio da água subterrânea ou subsuperficial; sendo a fonte predominante de CO₂* nestes rios (DEVOL e HEDGES, 2001; MCCLAIN e ELSNBEER, 2001; HOPE et al.,

2004). Já em rios de grande porte, CO₂ dissolvido no rio tem como fonte predominante a respiração do carbono orgânico (RICHEY et al., 2002; MAYORGA et al., 2005). Sendo assim, o aumento da disponibilidade de carbono lábil na fase de cheia, aumenta o processo de respiração, podendo aumentar a concentração de CO₂* livre (BENNER et al., 1995).

Quando analisada a variação sazonal do transporte de CO₂* observou-se que tanto na enchente ($0,03 \pm 0,01$ TgC dia⁻¹), quanto na cheia ($0,05 \pm 0,01$ TgC dia⁻¹) e na vazante ($0,04 \pm 0,01$ TgC dia⁻¹) os transportes foram significativamente diferentes do transporte na fase seca ($0,01 \pm 0,003$ TgC dia⁻¹) ($p < 0,05$). O transporte de CO₂* nas fases de enchente, cheia e vazante não apresentaram diferença entre si ($p > 0,05$). Esta análise demonstra que existe um aumento do aporte de CO₂* desde a enchente, mantido até a vazante. O aporte durante a vazante deve ter maior influência das áreas de várzeas (MOREIRA-TURQ et al., 2003).

10.2.3 Variação Sazonal de pCO₂

O presente trabalho encontrou maior pCO₂ na fase de cheia (7698 ± 565 μatm) do que na fase de seca (4029 ± 505 μatm) (Tabela 6). Richey et al. (2002) também encontraram maiores valores pCO₂ no canal principal do Rio Amazonas durante o período de enchente-cheia e menores no período de vazante-seca, sendo em média 4350 ± 1900 μatm. Richey et al. (2002) encontraram uma grande dispersão nos valores de pCO₂ (desvio padrão de 16% a 37% dos valores de média mensal). Os valores de concentração do presente estudo estão no intervalo de variação encontrado por Richey et al. (2002).

Valerio et al. (2018), encontraram um valor médio de pCO₂ de 2777 ± 17119 μatm para o período de 2014 a 2017, no canal principal do Rio Amazonas, no trecho entre Óbidos e Macapá. Estes valores de pCO₂ são maiores que os valores de pCO₂ encontrados por Richey et al. (2002) rio acima. Os estudos de Valerio et al. (2018) utilizaram o método de *headspace* para avaliar a pCO₂ no rio e também encontraram grande dispersão nos valores encontrados (devido os dados abrangerem vários pontos do rio e várias fases da hidrógrafa). Semelhante ao encontrado no presente estudo,

Valerio et al. (2018) também encontraram maiores valores de $p\text{CO}_2$ nos cruzeiros no período em que o Rio Amazonas encontrava-se com maior vazão de água.

Estudo de Sawakuchi et al. (2017) também demonstram maiores valores de $p\text{CO}_2$ no período de cheia-enchente ($6148 \pm 326 \mu\text{atm}$ / $6106 \pm 441 \mu\text{atm}$) do que no período de vazante-seca ($2458 \pm 6 \mu\text{atm}$ / $2572 \pm 52 \mu\text{atm}$) no estreito de Óbidos. Observa-se que os valores $p\text{CO}_2$ do presente trabalho, bem como os estudos de Richey et al. (2002), apresentaram alta dispersão quando comparado com os valores encontrados por Sawakuchi et al. (2017).

É possível que a alta dispersão nos valores de $p\text{CO}_2$ do presente trabalho, do estudo de Richey et al. (2002) e de Valerio et al. (2018) sejam em decorrência do método utilizado; que calculou o $p\text{CO}_2$ baseado no CID e pH, baseado no CID e AT e baseado no método de *Headspace*, respectivamente. Os estudos de Sawakuchi et al. (2017), por sua vez, utilizaram medidas diretas (mais precisas) de $p\text{CO}_2$ (equilibrador acoplado a um analisador infravermelho).

É possível observar também que, no presente estudo, o período de maior dispersão dos valores de $p\text{CO}_2$ ocorre na fase de enchente (tabela 6), corroborando com o estudo de Sawakuchi et al. (2017). O valor da média de $p\text{CO}_2$ encontrado no presente trabalho ($5837 \pm 1619 \mu\text{atm}$) é superior a média dos 47 maiores rios do mundo ($3200 \mu\text{atm}$) estimado por Cole et al. (2001). Estudos realizados por Borges et al. (2015) encontraram que o $p\text{CO}_2$ do Rio Amazonas é significativamente mais alto do que Rio Congo (segundo maior rio tropical). Portanto, é coerente que $p\text{CO}_2$ do Rio Amazonas seja, em média, um pouco maior do que o $p\text{CO}_2$ de outros grandes rios.

10.2.4 Variação Sazonal de HCO_3^-

A média da concentração de HCO_3^- , neste estudo, não foi diferente entre as fases da hidrógrafa ($p > 0,05$). Caso o volume do rio não fosse levado em consideração (avaliando apenas as concentrações de CID, HCO_3^- e CO_2^*), o aumento do CID na fase de cheia poderia ser erroneamente atribuído apenas ao aumento de CO_2^* . No entanto, apesar da concentração de HCO_3^- não ter apresentado diferenças entre as fases da hidrógrafa, o transporte de HCO_3^- na enchente ($0,06 \pm 0,01 \text{ TgC dia}^{-1}$) e na cheia ($0,07 \pm 0,01 \text{ TgC dia}^{-1}$) foram significativamente maiores do que da fase seca ($0,03 \pm 0,002 \text{ TgC dia}^{-1}$), demonstrando um aumento do aporte de HCO_3^- no rio durante estas fases.

As diferenças de transporte demonstram que existe um maior aporte de HCO_3^- na fase de enchente-cheia, assim como de CO_2^* . Sendo que o maior aporte de CO_2^* continua na fase de vazante (provavelmente influenciado pela várzea) (MOREIRA-TURQ et al., 2003).

11 RELAÇÃO ENTRE CARBONO DISSOLVIDO, ALCALINIDADE, pH E VAZÃO

No Estreito de Óbidos, apenas as concentrações de COD, CO_2 e $p\text{CO}_2$ apresentaram correlação com a vazão do rio ($p < 0,05$), as concentrações dos demais constituintes estudados (CID, AT, HCO_3^- e pH) não foram estatisticamente correlacionadas a vazão do rio ($p > 0,05$).

Estudo de McClain et al. (1997), baseado em igarapés próximos a cidade de Manaus, e de Leite (2004), em rios da Bacia Do Ji-Paraná, observaram um aumento da concentração de COD nos períodos de maiores vazões e relacionaram com o aporte de material orgânico de origem terrestre transportado para o rio via escoamento superficial.

Diferente do COD, o aumento do CID não deve ser relacionado à intensidade do escoamento superficial, embora ambos tenham seu aporte incrementado na fase de cheia. Por isso não existe correlação entre CID e a vazão do rio.

Apesar da maior parte do COD ser composta por ácidos húmico e fúlvico, cerca de 56% do total de COD em Óbidos (ERTEL et al., 1986), e a alcalinidade do Rio Amazonas ser relativamente baixa (RICHEY et al., 2002), não foi encontrada uma correlação significativa entre COD e o pH ($p > 0,05$).

Richey et al. (2002) afirmam que cerca de 15% da evasão do CO_2 do Rio Amazonas para a atmosfera tem origem na decomposição e respiração das raízes de plantas terrestre. Aproximadamente 80% do carbono emitido pelo rio tem origem terrestre. O processo que predominantemente contribui para a concentração de CO_2^* nos grandes rios é a respiração de carbono orgânico (RICHEY et al., 2002; MAYORGA et al., 2005). Uma vez que o aumento de aporte de COD resulta em um aumento na produção de CO_2^* (DEVOL e HEDGES, 2001), era esperada um aumento na concentração de CO_2^* com o aumento da concentração de COD. No entanto, não foi encontrada uma correlação estatisticamente significativa entre as concentrações de COD e de CO_2^* . Isso pode ocorrer devido à rápida evasão do CO_2 para a atmosfera. Como o

rio é um sistema aberto, as perdas de CO_2 para a atmosfera devem ser a causa para que o aumento da concentração de COD não seja acompanhado de um aumento na concentração de CO_2^* .

Apesar de estudos em regiões boreais e temperadas terem encontrado uma relação entre COD e $p\text{CO}_2$ (SOBEK, TRANVIK e COLE, 2005; LARSEN, ANDERSEN e HESSEN, 2011; LAPIERRE e GIORGIO, 2012). No entanto, assim como no presente estudo, estudos realizados em lagos tropicais (MAROTTA et al., 2010; PINHO et al., 2016) e no canal principal do Rio Amazonas (Óbidos à Macapá) não apresentaram essa correlação (VALERIO et al., 2018).

Durante o período do presente estudo, observou-se um pH de $6,6 \pm 0,2$, sendo este parâmetro significativamente (e negativamente) correlacionado com a vazão do rio ($p < 0,05$). Estas variações de pH, no entanto, são bastante sutis, ocorrendo na ordem de décimos. Os valores de pH encontrados por Richey *et al.* (1990), no canal principal do Rio Amazonas, variaram de 6,5 a 7,2. Estudos realizados por Devol et al (1987), em frente da cidade de Óbidos, encontraram pH de 6,7.

Como preconizado por Stumm e Morgan (1996), com pH entre 6,3 e 10,25 os carbonatos são predominantemente compostos pelo íon HCO_3^- . No presente estudo, cerca de 80% do CID é composto por bicarbonato (HCO_3^-) e 20% por CO_2^* , outras formas de CID podem ser negligenciadas. Estes resultados também corroboram com os valores encontrados por Richey *et al.* (1990).

12 CONCLUSÕES

No canal principal do Rio Amazonas, no Estreito de Óbidos, o COD não apresenta correlação estatisticamente significativa com o pH. Desta forma é possível afirmar que os ácidos orgânicos não possuem relevante impacto sobre o pH da água. Também não foi encontrada correlação estatisticamente significativa entre a concentração de COD e a concentração de CO_2^* . A evasão de CO_2 para a atmosfera é uma das explicações para a concentração de CO_2^* não tenha aumentando concomitantemente ao aumento da concentração de COD.

A variação da concentração e do transporte dos constituintes estudados não têm o mesmo padrão de variação sazonal. Como o volume do rio (que interfere diretamente na vazão) influencia na concentração, o balanço de carbono inorgânico e orgânico no rio deve ser avaliado com base no transporte e não na concentração.

O maior transporte de C_HCO_3^- ocorre nas fases de cheia e enchente e o menor na fase de seca. O transporte de C_CO^* mantém-se elevado nas fases de enchente, de cheia e de vazante, sendo reduzido na fase seca.

13 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Observou-se uma clara influência do ciclo hidrológico e do aporte de carbono e nitrogênio transportado do sistema terrestre (associado período chuvoso) na dinâmica natural do Rio Amazonas, no Estreito de Óbidos. Apesar dessa ligação, fenômenos climáticos extremos que alteraram o padrão hidrológico na região (durante o período deste estudo) e a crescente área desmatada não foram suficientes para causar mudanças significativas na quantidade de carbono orgânico e nitrogênio transportados no Estreito de Óbidos. Não é descartada, no entanto, a possibilidade desses fenômenos terem alterado a dinâmica do carbono e nitrogênio em rios de pequeno e médio porte da região amazônica, contribuindo significativamente no balanço global desses elementos.

O período com maior vazão corresponde ao período de maior aporte de carbono (orgânico e inorgânico) e nitrogênio do ecossistema terrestre para o rio. Devido a influência do volume de água sobre a concentração dos compostos dissolvidos no rio, foi observado nesse trabalho que os aportes de carbono e nitrogênio podem ser interpretados erroneamente quando analisados com base na concentração, e não na quantidade transportada pelo rio.

O presente trabalho demonstrou também que trabalhos realizados por cruzeiros fizeram uma boa estimativa de carbono e nitrogênio transportados anualmente no Estreito de Óbidos. No entanto, foram encontradas diferenças sazonais no carbono orgânico dissolvido, que não foram observadas em estudo baseados em cruzeiros.

Os resultados do capítulo I do presente estudo foi aceito para publicação na Revista Ibero-Americana de Ciências Ambientais v.9, n.7, 2018 (em edição). A discussão metodológica do Capítulo II foi publicada na Revista EduAmazônia v.21, n.2, 2018.

REFERÊNCIAS

- ALDRIAN, E. et al. Spatial and Seasonal Dynamics of Riverine Carbon Fluxes of the Brantas Catchment in East Java. **Journal of Geophysical Research: Biogeosciences**, v. 113, n. G3, 1 set. 2008.
- ALKINS, P.; JONES, L. **Princípios de Química**. Porto Alegre: Bookman, 2001.
- AMADO, A. M. et al. DOC Photo-Oxidation in Clear Water Amazonian Aquatic Ecosystems. **Amazoniana**, v. XVII, n. 3/4, p. 513–523, 2003.
- AMIOTTE, P. S. **Cycle du Carbone, Erosion Chimique des Continents et Transferts Vers les Oceans**. 1994. Institut de Géologie – Université Louis-Pasteur, Strasbourg, 1994.
- ANA. **Agência Nacional de Águas**. Disponível em: <<http://www2.ana.gov.BR>>. Acesso em: 23 ago. 2015.
- ANDERSEN, L. E. **A cost-benefit analysis of deforestation in the Brazilian Amazon**. Rio de Janeiro: Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada, 1998.
- AUCOUR, A.-M. et al. The Amazon River: Behaviour of Metals (Fe, Al, Mn) and Dissolved Organic Matter in the Initial Mixing at the Rio Negro/Solimões Confluence. **Chemical Geology**, v. 197, n. 1–4, p. 271–285, jun. 2003.
- BALIEIRO, F. de C. et al. Avaliação do Método do Salicilato para Determinação de Amônio em Extratos de Solos Minerais. **Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento**, 2007.
- BARROSO, D. F. R. et al. Impactos de Diferentes Usos da Terra Sobre os Recursos Hídricos em Microbacias no Nordeste Paraense na Amazônia Oriental. In: **Impactos do Uso da Terra em Diferentes Escalas**. Belém: EMBRAPA Oriental, 2017. p. 339–368.
- BENDSCHNEIDER, K.; ROBINSON, R. J. **A New Spectrophotometric Method for the Determination of Nitrite in Sea Water**. Seattle: Office of Naval Research, 1952. .
- BENNER, R. et al. Bacterial Carbon Metabolism in the Amazon River System. **Limnology and Oceanography**, v. 40, n. 7, p. 1262–1270, 1 nov. 1995.
- BERNARDES, M. C. et al. Riverine Organic Matter Composition as a Function of Land Use Changes, Southwest Amazon. **Ecological Applications**, v. 14, n. sp4, p. 263–279, ago. 2004.
- BLEICH, M. E. et al. Riparian Deforestation Affects the Structural Dynamics of Headwater Streams in Southern Brazilian Amazonia. **Tropical Conservation Science**, v. 7, n. 4, p. 657–676, dez. 2014.
- BORGES, A. V. et al. Divergent Biophysical Controls of Aquatic CO₂ and CH₄ in the World's Two Largest Rivers. **Scientific Reports**, v. 5, n. 1, dez. 2015.

BREWER, P. G.; RILEY, J. P. The Automatic Determination of Nitrate in Sea Water. **Deep Sea Research and Oceanographic Abstracts**, v. 12, n. 6, p. 765–772, dez. 1965.

BUTMAN, D.; RAYMOND, P. A. Significant Efflux of Carbon Dioxide from Streams and Rivers in the United States. **Nature Geoscience**, v. 4, n. 12, p. 839–842, 16 out. 2011.

CAI, W.-J.; WANG, Y.; HODSON, R. E. Acid-Base Properties of Dissolved Organic Matter in the Estuarine Waters of Georgia, USA. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 62, n. 3, p. 473–483, 1998.

CALLÈDE, J. et al. **As Descargas do Rio Amazonas em Óbidos**. Brasília: Hibam: Hidrologia da Bacia Amazônica, 1996. .

CALLEDE, J.; KOSUTH, P.; DE OLIVEIRA, E. Etablissement de la Relation Hauteur-Débit de l'Amazone à Óbidos: Méthode de la Dénivelée Normale à "Géométrie Variable". **Hydrological Sciences Journal**, v. 46, n. 3, p. 451–463, jun. 2001.

CARPENTER, E. et al. Extensive Bloom of a N₂-Fixing Diatom/Cyanobacterial Association in the Tropical Atlantic Ocean. **Marine Ecology Progress Series**, v. 185, p. 273–283, 1999.

CHYLEK, P. et al. The Carbon Cycle Response to Two *El Niño* Types: An Observational Study. **Environmental Research Letters**, v. 13, n. 2, p. 024001, 2018.

COLE, J. J. et al. Carbon in Catchments: Connecting Terrestrial Carbon Losses With Aquatic Metabolism. **Marine and Freshwater Research**, v. 52, n. 1, p. 101–110, 1 jan. 2001.

CONGO RIVER. **Enciclopédia Britânica**. Disponível em: <<https://www.britannica.com/place/Congo-River>>. Acesso em: 27 dez. 2018.

COYNEL, A. et al. Spatial and Seasonal Dynamics of Total Suspended Sediment and Organic Carbon Species in the Congo River. **Global Biogeochemical Cycles**, v. 19, n. 4, p. GB4019, 1 dez. 2005.

DAVIDSON, E. A. et al. The Amazon Basin in Transition. **Nature**, v. 481, n. 7381, p. 321–328, jan. 2012.

DEMASTER, D. J. et al. Biogeochemical Processes in Amazon Shelf Waters: Chemical Distributions and Uptake Rates of Silicon, Carbon and Nitrogen. **Continental Shelf Research**, v. 16, n. 5, p. 617–643, 1 jan. 1996.

DEMASTER, D. J.; POPE, R. H. Nutrient Dynamics in Amazon Shelf Waters: Results from AMASSEDS. **Continental Shelf Research**, v. 16, n. 3, p. 263–289, 1 mar. 1996.

DEVOL, A. H. et al. The Role of Gas Exchange in the Inorganic Carbon, Oxygen, and ²²²Rn Budgets of the Amazon River. **Limnology and Oceanography**, v. 32, n. 1, p. 235–248, 1 jan. 1987.

DEVOL, A. H. et al. Seasonal Variation in Chemical Distributions in the Amazon (Solimões) River: A Multiyear Time Series. **Global Biogeochemical Cycles**, v. 9, n. 3, p. 307–328, 1 set. 1995.

DEVOL, A. H.; HEDGES, J. I. Organic matter and nutrients in the mainstem Amazon river. In: MCCLAIN, M. E.; VICTORIA, R.; RICHEY, J. E. (Ed.). **The Biogeochemistry of the Amazon Basin**. New York: Oxford University Press, 2001.

DIAS-FILHO, M. B.; DAVIDSON, E. A.; CARVALHO, C. J. R. Linking Biogeochemical Cycles to Cattle Pasture Management and Sustainability in the Amazon Basin. In: **The Biogeochemistry of the Amazon Basin**. New York: Oxford University Press, 2001.

DICKSON, A. G.; SABINE, C. L.; CHRISTIAN, J. R. **Guide to Best Practices for Ocean CO₂ Measurements**. PICES Special Publication 3. Sidney: North Pacific Marine Science Organization, 2007. .

DREVER, J. I. **The Geochemistry of Natural Waters: Surface and Groundwater Environments**. 3. ed. New Jersey: Prentice Hall, 1997.

DUAN, S. et al. Impact of Wetland Decline on Decreasing Dissolved Organic Carbon Concentrations along the Mississippi River Continuum. **Frontiers in Marine Science**, v. 3, 2017.

ERTEL, J. R. et al. Dissolved Humic Substances of the Amazon River System. **Limnology Oceanography**, v. 31, n. 4, p. 739–754, jul. 1986.

ESPINOZA, J. C. et al. The Major Floods in the Amazonas River and Tributaries (Western Amazon Basin) during the 1970–2012 Period: A Focus on the 2012 Flood*. **Journal of Hydrometeorology**, v. 14, n. 3, p. 1000–1008, jun. 2013.

ESPINOZA VILLAR, J. C. et al. Spatio-Temporal Rainfall Variability in the Amazon Basin Countries (Brazil, Peru, Bolivia, Colombia, and Ecuador). **International Journal of Climatology**, v. 29, n. 11, p. 1574–1594, 1 set. 2009.

ESTEVEZ, F. de A. **Fundamentos de Limnologia**. 2. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 1998.

FARJALLA, V. F. et al. Influence of Hydrological Pulse on Bacterial Growth and DOC Uptake in a Clear-Water Amazonian Lake. **Microbial Ecology**, v. 52, n. 2, p. 334–344, 1 ago. 2006.

FIGUEIREDO, R. O. et al. Land-Use Effects on the Chemical Attributes of Low-Order Streams in the Eastern Amazon. **Journal of Geophysical Research**, v. 115, n. G4, 5 out. 2010.

FILHO, E. **Laboratório de Geoprocessamento#Geoprocessamento - #Arcgis - #SIG - #GPS**, 26 out. 2007. . Disponível em: <<http://labgeo.blogspot.com/2007/10/bacia-amazonica.html>>. Acesso em: 29 dez. 2018.

FILIZOLA, N. et al. Caracterização Hidrológica da Bacia Amazônica. In: **Amazônia-uma perspectiva interdisciplinar**. Manaus: EDUA, 2002. p. 33–54.

FILIZOLA, N. et al. Variabilidade Hidrológica na Amazônia, Uma Perspectiva para a Elaboração do Balanço Hídrico Regional. **Amazonía y agua: desarrollo sostenible en el siglo XXI**, p. 109, 2009.

FILOSO, S. et al. Human Activities Changing the Nitrogen Cycle in Brazil. In: **Nitrogen Cycling in the Americas: Natural and Anthropogenic Influences and Controls**. Dordrecht: Springer, 2006. p. 61–89.

FINLAY, J. C. Controls of Streamwater Dissolved Inorganic Carbon Dynamics in a Forested Watershed. **Biogeochemistry**, v. 62, n. 3, p. 231–252, 2003.

GEOTECH. **Geotech dispos-a-filter™ Filter Capsules**. Disponível em: <http://www.geotechenv.com/pdf/water_sample_filtration/disposafilter_capsules.pdf>. Acesso em: 28 maio. 2016.

GERGEL, S. E.; TURNER, M. G.; KRATZ, T. K. Dissolved Organic Carbon as an Indicator of the Scale of Watershed Influence on Lakes and Rivers. **Ecological Applications**, v. 9, n. 4, p. 1377–1390, 1999.

GROPPO, J. D. et al. Changes in Soil Carbon, Nitrogen, and Phosphorus Due to Land-Use Changes in Brazil. **Web of Science**, 2015.

GUYOT, J. L.; WASSON, J. G. Regional Pattern of Riverine Dissolved Organic Carbon in the Amazon Drainage Basin of Bolivia. **Limnology and Oceanography**, v. 39, n. 2, p. 452–458, 1 mar. 1994.

HEDGES, J. I. et al. Compositions and Fluxes of Particulate Organic Material in the Amazon River. **Limnology and Oceanography**, v. 31, n. 4, p. 717–738, 1 jul. 1986.

HEDGES, J. I. et al. Organic Matter in Bolivian tributaries of the Amazon River: A Comparison to the Lower Mainstream. **Limnology and Oceanography**, v. 45, n. 7, p. 1449–1466, 2000.

HERNES, P. J. et al. The Role of Hydrologic Regimes on Dissolved Organic Carbon Composition in an Agricultural Watershed. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 72, n. 21, p. 5266–5277, 1 nov. 2008.

HOPE, D. et al. Variations in Dissolved CO₂ and CH₄ in a First-Order Stream and Catchment: An Investigation of Soil–Stream Linkages. **Hydrological Processes**, v. 18, n. 17, p. 3255–3275, 15 dez. 2004.

HUANG, T.-H. et al. Fluvial Carbon Fluxes in Tropical Rivers. **Science Direct**, v. 4, p. 162–169, 2012.

HUNT, C. W.; SALISBURY, J. E.; VANDEMARK, D. Contribution of Non-Carbonate Anions to Total Alkalinity and Overestimation of *p*CO₂ in New England and New Brunswick rivers. **Biogeosciences**, v. 8, n. 10, p. 3069–3076, 31 out. 2011.

INMET - Instituto Nacional de Meteorologia. Disponível em: <<http://www.inmet.gov.br/portal/>>. Acesso em: 29 dez. 2018.

IPAM Amazônia | Terras Não-Designadas na Amazônia Legal. Disponível em: <<http://ipam.org.br>, <http://ipam.org.br/bibliotecas/terras-nao-designadas-na-amazonia-legal/>>. Acesso em: 29 dez. 2018.

ISA. Grandes Obras Continuam Estimulando Desmatamento na Amazônia. Disponível em: <<https://www.socioambiental.org/pt-br/noticias-socioambientais/grandes-obras-continuam-estimulando-desmatamento-na-amazonia>>. Acesso em: 29 dez. 2018a.

ISA. Desmatamento na Amazônia Continuará Alto Neste Ano, Diz Governo. Disponível em: <<https://www.socioambiental.org/pt-br/noticias-socioambientais/desmatamento-na-amazonia-continuara-alto-neste-ano-diz-governo>>. Acesso em: 29 dez. 2018b.

IVANČIČ, I.; DEGOBBIS, D. An Optimal Manual Procedure for Ammonia Analysis in Natural Waters by the Indophenol Blue Method. **Water Research**, v. 18, n. 9, p. 1143–1147, 1 jan. 1984.

JARVIE, H. P.; KING, S. M.; NEAL, C. Inorganic Carbon Dominates Total Dissolved Carbon Concentrations and Fluxes in British Rivers: Application of the THINCARB Model – Thermodynamic Modelling of Inorganic Carbon in Freshwaters. **Science of The Total Environment**, v. 575, n. Supplement C, p. 496–512, 1 jan. 2017.

JIMÉNEZ-MUÑOZ, J. C. et al. Record-Breaking Warming and Extreme Drought in the Amazon Rainforest during the Course of El Niño 2015–2016. **Scientific Reports**, v. 6, p. 33130, 8 set. 2016.

JOHNSON, M. S. et al. DOC and DIC in Flowpaths of Amazonian Headwater Catchments with Hydrologically Contrasting Soils. **Biogeochemistry**, v. 81, n. 1, p. 45–57, 2 out. 2006.

JUNK, W. J. (ed.). **The Central Amazon Floodplain.** Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1997. v. 126

KANDASAMY, S.; NAGENDER, B. N. Perspectives on the Terrestrial Organic Matter Transport and Burial along the Land-Deep Sea Continuum: Caveats in Our Understanding of Biogeochemical Processes and Future Needs. **Frontiers in Marine Science**, v. 3, 2016.

KRUSCHE, A. V. et al. Effects of Land Use Changes in the Biogeochemistry of Fluvial Systems of the Ji-Paraná River Basin, Rondônia. **Acta Amazonica**, v. 35, n. 2, p. 197–205, jun. 2005.

LAPIERRE, J.-F.; GIORGIO, P. A. del. Geographical and Environmental Drivers of Regional Differences in the Lake $p\text{CO}_2$ versus DOC Relationship across Northern Landscapes. **Journal of Geophysical Research: Biogeosciences**, v. 117, n. G3, 1 set. 2012.

LARSEN, S.; ANDERSEN, T.; HESSEN, D. O. The $p\text{CO}_2$ in Boreal Lakes: Organic Carbon as a Universal Predictor? **Global Biogeochemical Cycles**, v. 25, n. 2, 1 jun. 2011. . Acesso em: 17 out. 2018.

- LEITE, N. K. **A biogeoquímica do Rio Ji-Paraná, Rondônia**. 2004. Universidade de São Paulo, 2004.
- LIAW, W. K.; MACCRIMMON, H. R. Assessment of Particulate Organic Matter in River Water. **Internationale Revue der gesamten Hydrobiologie und Hydrographie**, v. 62, n. 4, p. 445–463, 1 jan. 1977.
- LIU, J. et al. Contrasting Carbon Cycle Responses of the Tropical Continents to the 2015–2016 El Niño. **Science**, v. 358, n. 6360, p. eaam5690, 13 out. 2017.
- LOADRUNNER. **LoadRunner - the Manual**. Disponível em: <<https://environment.yale.edu/loadrunner/loadrunner/readers/discussion.html>>. Acesso em: 22 dez. 2017.
- LOH, P. S. et al. A Comprehensive Survey of Lignin Geochemistry in the Sedimentary Organic Matter along the Kapuas River (West Kalimantan, Indonesia). **Journal of Asian Earth Sciences**, v. 43, n. 1, p. 118–129, jan. 2012.
- LOVEJOY, T. E.; NOBRE, C. Amazon Tipping Point. **Science Advances**, v. 4, n. 2, p. eaat2340, 1 fev. 2018.
- MACEDO, M. N. et al. Land-Use-Driven Stream Warming in Southeastern Amazonia. **Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences**, v. 368, n. 1619, p. 20120153–20120153, 22 abr. 2013.
- MANN, P. J. et al. Controls on the Composition and Lability of Dissolved Organic Matter in Siberia's Kolyma River Basin. **Journal of Geophysical Research: Biogeosciences**, v. 117, n. G1, p. G01028, 1 mar. 2012.
- MANN, P. J. et al. The Biogeochemistry of Carbon across a Gradient of Streams and Rivers within the Congo Basin. **Journal of Geophysical Research: Biogeosciences**, v. 119, n. 4, p. 2013JG002442, 1 abr. 2014.
- MANTOURA, R. F. C.; WOODWARD, E. M. S. Conservative Behaviour of Riverine Dissolved Organic Carbon in the Severn Estuary: Chemical and Geochemical Implications. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 47, n. 7, p. 1293–1309, 1 jul. 1983.
- MARENGO, J. A.; NOBRE, C. A. General Characteristics and Variability of Climate in the Amazon Basin and its Links to the Global Climate System. In: **The Biogeochemistry of the Amazon Basin**. Oxford: Oxford University Press, 2001. p. 17–41.
- MARENGO, J. . et al. Hydro-Climatic and Ecological Behaviour of the Drought of Amazonia in 2005. **Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences**, v. 363, n. 1498, p. 1773–1778, 27 maio 2008.
- MARENGO, J. A. et al. Extreme Climatic Events in the Amazon Basin: Climatological and Hydrological Context of Recent Floods. **Theoretical and Applied Climatology**, v. 107, n. 1–2, p. 73–85, jan. 2012.

MARENGO, J. A. et al. Two Contrasting Severe Seasonal Extremes in Tropical South America in 2012: Flood in Amazonia and Drought in Northeast Brazil. **Journal of Climate**, v. 26, n. 22, p. 9137–9154, 12 jul. 2013.

MARENGO, J. A.; ESPINOZA, J. C. Extreme Seasonal Droughts and Floods in Amazonia: Causes, Trends and Impacts. **International Journal of Climatology**, v. 36, n. 3, p. 1033–1050, 1 mar. 2016.

MAROTTA, H. et al. Rainfall Leads to Increased $p\text{CO}_2$ in Brazilian Coastal Lakes. **Biogeosciences**, v. 7, n. 5, p. 1607–1614, 18 maio 2010.

MARTINELLI, L. A. et al. Dissolved Nitrogen in Rivers: Comparing Pristine and Impacted Regions of Brazil. **Brazilian Journal of Biology**, v. 70, n. 3, p. 709–722, out. 2010.

MAYORGA, E. **Isotopic Constraints on Sources and Cycling of Riverine Dissolved Inorganic Carbon in the Amazon Basin**. 2004. Universidade de Washington, Washington, D. C., 2004.

MAYORGA, E. et al. Young Organic Matter as a Source of Carbon Dioxide Outgassing from Amazonian Rivers. **Nature**, v. 436, n. 7050, p. 538–541, 28 jul. 2005.

MCCLAIN, M. E. et al. Dissolved Organic Matter and Terrestrial-Lotic Linkages in the Central Amazon Basin of Brazil. **Global Biogeochemical Cycles**, v. 11, n. 3, p. 295–311, 1 set. 1997.

MCCLAIN, M. E.; ELSENBEER, H. Terrestrial inputs to Amazon streams and internal biogeochemical process. In: **The Biogeochemistry of the Amazon Basin**. Oxford: Oxford University Press, 2001.

MCDOWELL, N. et al. Drivers and Mechanisms of Tree Mortality in Moist Tropical Forests. **New Phytologist**, 3. v. 219, p. 851–869, 16 fev. 2018.

MERRIAM, J.; MCDOWELL, W. H.; CURRIE, W. S. A High-Temperature Catalytic Oxidation Technique for Determining Total Dissolved Nitrogen. **Soil Science Society of America Journal**, v. 60, n. 4, p. 1050, 1996.

MEYBECK, M. Carbon, Nitrogen and Phosphorus Transport by World Rivers. **American Journal of Science**, p. 401–405, 1982.

MILLERO, F. J. The Thermodynamics of the Carbonate System in Seawater. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 43, n. 10, p. 1651–1661, 1 out. 1979.

MILLIMAN, J. D.; MEADE, R. H. World-Wide Delivery of River Sediment to the Oceans. **The Journal of Geology**, v. 91, n. 1, p. 1–21, 1 jan. 1983.

MITSUYA, M. **Variação Sazonal na Composição Química da Água no Leito Principal do Rio Amazonas em frente à Cidade de Óbidos – PA**. 2014. Universidade Federal do Oeste do Pará, Santarém/Pará/Brasil, 2014.

MOLINIER, M. et al. **Hidrologia da Bacia do Rio Amazonas: A Água em Revista**. [s.l.] Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais, 1995.

- MOORE, S. et al. Fluvial Organic Carbon Losses from a Bornean Blackwater River. **Biogeosciences**, v. 8, n. 4, p. 901–909, 13 abr. 2011.
- MOREIRA-TURCQ, P. et al. Exportation of Organic Carbon from the Amazon River and Its Main Tributaries. **Hydrological Processes**, v. 17, n. 7, p. 1329–1344, maio 2003.
- MOREIRA-TURCQ, P. et al. Seasonal Variability in Concentration, Composition, Age, and Fluxes of Particulate Organic Carbon Exchanged between the Floodplain and Amazon River. **Global Biogeochemical Cycles**, v. 27, n. 1, p. 119–130, 1 mar. 2013.
- MORTATTI, J.; PROBST, J. L.; TARDY, Y. Avaliação do Escoamento Superficial na Bacia Amazônica Através do Transporte De Material Fluvial. **Geochimica Brasiliensis**, 2. v. 8, p. 235–243, 1994.
- MORTATTI, J.; PROBST, J.-L. Silicate Rock Weathering and Atmospheric/Soil CO₂ Uptake in the Amazon Basin Estimated from River Water Geochemistry: Seasonal And Spatial Variations. **Chemical Geology**, v. 197, n. 1–4, p. 177–196, 15 jun. 2003.
- NAIMAN, R. J.; SEDELL, J. R. Characterization of Particulate Organic Matter Transported by Some Cascade Mountain Streams. **Journal of the Fisheries Research Board of Canada**, v. 36, n. 1, p. 17–31, jan. 1979.
- NEILL, C. et al. Deforestation for Pasture Alters Nitrogen and Phosphorus in Small Amazonian Streams. **Ecological Applications**, v. 11, n. 6, p. 1817–1828, 2001.
- NOBRE, C. A. et al. Land-Use and Climate Change Risks in the Amazon and the Need of a Novel Sustainable Development Paradigm. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 113, n. 39, p. 10759–10768, 27 set. 2016.
- NOBRE, C. A.; NOBRE, A. D. O Balanço de Carbono da Amazônia Brasileira. **Estudos Avançados**, v. 16, n. 45, p. 81–90, ago. 2002.
- ODUM, E. P.; BARRETT, G. W. **Fundamentos de Ecologia**. 5. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2011.
- O’KANE, J. P. Hysteresis in hydrology. **Acta Geophysica Polonica**, v. 53, n. 4, p. 373–383, 2005.
- PEDROSA, P.; REZENDE, C. E. Dissolved Inorganic Carbon and Metabolism of an Eutrophic Lacustrine System: Variations from a 36-Hours Study. **Revista Brasileira de Biologia**, v. 60, n. 4, p. 607–614, nov. 2000.
- PETERSON, B. J. et al. Control of Nitrogen Export from Watersheds by Headwater Streams. **Science**, v. 292, n. 5514, p. 86–90, 6 abr. 2001.
- PIERROT, D. E.; WALLACE, D. W. R.; LEWIS, E. **MS Excel Program Developed for CO₂ System Calculations** Environmental Sciences Division, Oak Ridge National Laboratory, , 26 set. 2011. Disponível em: <http://cdiac.ornl.gov/ftp/co2sys/CO2SYS_calc_XLS/>. Acesso em: 31 jan. 2018.

PINHO, L. et al. Temperature Dependence of the Relationship between $p\text{CO}_2$ and Dissolved Organic Carbon in Lakes. **Biogeosciences**, v. 13, n. 3, p. 865–871, 15 fev. 2016.

PROBST, J. L.; MORTATTI, J.; TARDY, Y. Carbon river fluxes and weathering CO_2 Consumption in the Congo and Amazon River Basins. **Applied Geochemistry**, v. 9, p. p.1-13, 1994.

PRODES. Disponível em: <<http://www.obt.inpe.br/prodes/dashboard/prodes-rates.html>>. Acesso em: 29 dez. 2018.

QUAY, P. D. et al. Carbon Cycling in the Amazon River: Implications from the ^{13}C Compositions of Particles and Solutes - Quay - 1992 - Limnology and Oceanography - Wiley Online Library. **Limnology and Oceanography**, 4. v. 37, p. 857–871, 1992.

RASERA, F. F. L. **O Papel das Emissões de CO_2 para a Atmosfera, em Rios da Bacia do Ji-Paraná (RO), no Ciclo Regional do Carbono**. 2005. Universidade de São Paulo, Centro de Energia Nuclear na Agricultura-CENA/USP, 2005.

RASERA, M. F. F. L. et al. Estimating the Surface Area of Small Rivers in the Southwestern Amazon and Their Role in CO_2 Outgassing. **Earth Interactions**, v. 12, n. 6, p. 1–16, 1 jun. 2008.

RICHEY, J. E. et al. Organic Carbon: Oxidation and Transport in the Amazon River. **Science**, v. 207, n. 4437, p. 1348–1351, 1980.

RICHEY, J. E. et al. Water Discharge and Suspended Sediment Concentrations in the Amazon River: 1982–1984. **Water Resources Research**, v. 22, n. 5, p. 756–764, 1 maio 1986.

RICHEY, J. E. et al. Biogeochemistry of Carbon in the Amazon River. **Limnology and Oceanography**, v. 35, n. 2, p. 352–371, 1 mar. 1990.

RICHEY, J. E. et al. **The Biogeochemistry of a Major River System: The Amazon Case Study**. Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore: John Wiley & Sons, 1991.

RICHEY, J. E. et al. Outgassing from Amazonian rivers and wetlands as a large tropical source of atmospheric CO_2 . **Nature**, v. 416, n. 6881, p. 617–620, 2002.

RICHEY, J. E. et al. Case Study: Integrated Analysis of a Humid Tropical Region - The Amazon Basin. In: **Vegetation, water, human and the climate: A new perspective on an interactive system**. New York: Springer, 2004.

RICHEY, J. E.; VICTORIA, R. L. Continental-scale biogeochemical cycles of the Amazon River system. **Verhandlungen des Internationalen Verein Limnologie**, v. 26, p. 219–226, 1996.

RIXEN, T. et al. The Siak, a Tropical Black Water River in Central Sumatra on the Verge of Anoxia. **Biogeochemistry**, v. 90, n. 2, p. 129–140, 2008.

ROSENGARD, S. Z. **Novel Analytical Strategies for Tracing the Organic Carbon Cycle in Marine and Riverine Particles**. 2011. Massachusetts Institute of Technology, Boston, 2011.

SALATI, E. et al. Recycling of Water in the Amazon Basin: An Isotopic Study. **Water Resources Research**, v. 15, n. 5, p. 1250–1258, 1 out. 1979.

SALATI, E.; MARQUES, J. Climatology of Amazon Region. In: **The Liminology and Landscape-Ecology of a Mighty River and Its Basin**. Dordrecht/Boston/Lancaster: Dr W. Junk Publishers, 1984. 56p. 85–126.

SAMPAIO, I. C. G. et al. A Alcalinidade Pode Ser Utilizada para Estimar a Concentração de Carbono Inorgânico Dissolvido no Rio Amazonas? **EducAmazônia**, v. 21, n. 2, p. 278 - 287, 2018.

SÁNCHEZ, L. S. H. et al. Spatial-Temporal Variation of Dissolved Inorganic Material in the Amazon Basin. **Acta Amazonica**, v. 45, n. 2, p. 175–186, jun. 2015.

SANTONI, S.; BONIFACIO, E.; ZANINI, E. Indophenol Blue Colorimetric Method for Measuring Cation Exchange Capacity in Sandy Soils. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 32, n. 15–16, p. 2519–2530, 30 set. 2001.

SATYAMURTY, P. et al. A Quick Look at the 2012 Record Flood in the Amazon Basin. **Geophysical Research Letters**, v. 40, n. 7, p. 1396–1401, 16 abr. 2013.

SATYAMURTY, P.; DA COSTA, C. P. W.; MANZI, A. O. Moisture Source for the Amazon Basin: A Study of Contrasting Years. **Theoretical and Applied Climatology**, v. 111, n. 1–2, p. 195–209, jan. 2013.

SAWAKUCHI, H. O. et al. Methane Emissions from Amazonian Rivers and Their Contribution to the Global Methane Budget. **Global Change Biology**, v. 20, n. 9, p. 2829–2840, 2014.

SAWAKUCHI, H. O. et al. Carbon Dioxide Emissions along the Lower Amazon River. **Frontiers in Marine Science**, v. 4, 2017.

SCHLESINGER, W. H.; BERNHARDT, E. S. **Biogeochemistry: An Analysis of Global Change**. Amsterdam: Academic Press, 2013.

SEDELL, J. R.; RICHEY, J. E.; SWANSON, F. J. The River Continuum Concept: A Basis for the Expected Ecosystem Behavior of Very Large River. In: Honey Harbour. **Anais...** In: PROCEEDINGS OF THE INTERNACIONAL LARGE RIVER SMPOSIUM (LARS). Honey Harbour: Douglas P. Dodge, 1986.

SIOLI, H. (ed.). **The Amazon**. Dordrecht: Springer Netherlands, 1984. v. 56

SIOLI, H. **Amazônia: Fundamento de ecologia da maior região de floresta tropicais**. Petrópolis: Ed. Vozes, 1985.

SOBEK, S.; TRANVIK, L. J.; COLE, J. J. Temperature Independence of Carbon Dioxide Supersaturation in Global Lakes. **Global Biogeochemical Cycles**, v. 19, n. 2, 1 jun. 2005. . Acesso em: 17 out. 2018.

SOUSA, E. dos S. **Fluxo Evasivo de CO₂ em Ambientes Fluviais no Sudoeste da Amazônia, Acre, Brasil**. 2013. Universidade de São Paulo, 2013.

SPENCER, R. G. M. et al. An Initial Investigation Into the Organic Matter Biogeochemistry of the Congo River. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 84, p. 614–627, 1 maio 2012.

SPENCER, R. G. M. et al. Detecting the Signature of Permafrost Thaw in Arctic Rivers. **Geophysical Research Letters**, v. 42, n. 8, p. 2015GL063498, 28 abr. 2015.

STALLARD, R. F.; EDMOND, J. M. Geochemistry of the Amazon: The influence of geology and weathering environment on the dissolved load. **Journal of Geophysical Research**, p. 9671–9688, 20 nov. 1983.

STUMM, W.; MORGAN, J. J. **Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters**. New York: Wiley, 1996.

SUBRAMANIAM, A. et al. Amazon River Enhances Diazotrophy and Carbon Sequestration in the Tropical North Atlantic Ocean. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 105, n. 30, p. 10460–10465, 29 jul. 2008.

SUHETT, A. L. et al. O Papel da Foto-Degradação do Carbono Orgânico Dissolvido (Cod) nos Ecossistemas. **Oecologia Brasiliensis**, v. 10, n. 2, p. 6, 2006.

TELMER, K.; VEIZER, J. Carbon fluxes, pCO₂ and Substrate Weathering In a Large Northern River Basin, Canada: Carbon Isotope Perspectives. **Chemical Geology**, v. 159, n. 1, p. 61–86, 1999.

TIAN, H. et al. Effect of Interannual Climate Variability on Carbon Storage in Amazonian Ecosystems. **Nature**, v. 396, n. 6712, p. 664–667, dez. 1998.

TOMÉ, V. D.; FORTI, M. C. Protocolo de Análise de Carbono Dissolvido nos Corpos de Água Superficiais e o Princípio de Funcionamento do TOC SHIMADZU TOC VCPH/CPN. 2013.

TZOLLAS, N. M. et al. A New Approach to Indophenol Blue Method for Determination of Ammonium in Geothermal Waters With High Mineral Content. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v. 90, n. 2, p. 115–126, 15 fev. 2010.

VALERIO, A. de M. et al. Using CDOM Optical Properties for Estimating DOC Concentrations and PCO₂ in the Lower Amazon River. **Optics Express**, v. 26, n. 14, p. A657–A677, 9 jul. 2018.

WALSH, T. W. Total Dissolved Nitrogen in Seawater: A New-High-Temperature Combustion Method and a Comparison with Photo-Oxidation. **Marine Chemistry**, v. 26, n. 4, p. 295–311, jul. 1989.

WANG, Z. A. et al. Inorganic Carbon Speciation and Fluxes in the Congo River. **Geophysical Research Letters**, v. 40, n. 3, p. 511–516, 16 fev. 2013.

WANG, Z. A.; CAI, W.-J. Carbon Dioxide Degassing and Inorganic Carbon Export from a Marsh-Dominated Estuary (the Duplin River): A Marsh CO₂ Pump. **Limnology and Oceanography**, v. 49, n. 2, p. 341–354, 1 mar. 2004.

WARD, N. D. et al. The Compositional Evolution of Dissolved and Particulate Organic Matter along the Lower Amazon River—Óbidos to the Ocean. **Marine Chemistry**, v. 177, p. 244–256, dez. 2015.

WEBER, S. C. et al. Amazon River Influence on Nitrogen Fixation and Export Production in the Western Tropical North Atlantic. **Limnology and Oceanography**, v. 62, n. 2, p. 618–631, 1 mar. 2017.

WILLIAMS, M. R.; MELACK, J. M. Solute Export from Forested and Partially Deforested Chatchments in the Central Amazon. **Biogeochemistry**, v. 38, n. 1, p. 67–102, 1 jul. 1997.

WILLIAMS, P. M. Organic and Inorganic Constituents of the Amazon River. **Nature**, v. 218, n. 5145, p. 937–938, 8 jun. 1968.

WOOD, E. D.; ARMSTRONG, F. A. J.; RICHARDSL, F. A. Determination of Nitrate in Sea Water by Cadmium-Copper Reduction to Nitrite. **J. Mar. Biol. Assoc. UK**, p. 23–31, 1967.