

UNESP – UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA  
“JÚLIO MESQUITA FILHO”  
INSTITUTO DE QUÍMICA ARARAQUARA

**METILAÇÃO DE MERCÚRIO EM ÁGUAS  
DA REGIÃO AMAZÔNICA NA PRESENÇA  
E AUSÊNCIA DE MACRÓFITAS:  
EXPERIMENTOS EM MICROCOSMOS**

RICARDO MOUTINHO DA SILVA

ORIENTADOR: PROF. DR. JULIO CESAR ROCHA

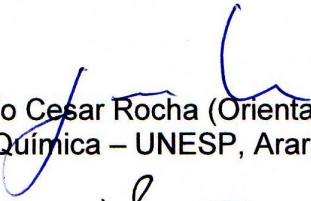
TESE DE DOUTORADO 2014

## RICARDO MOUTINHO DA SILVA

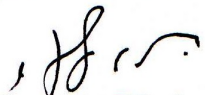
Tese apresentada ao Instituto de Química,  
Universidade Estadual Paulista, como parte  
dos requisitos para obtenção do título de  
Doutor em Química.

Araraquara, 03 de outubro de 2014.

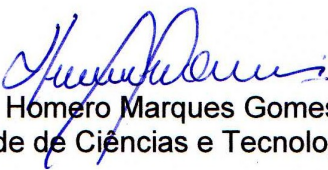
### BANCA EXAMINADORA



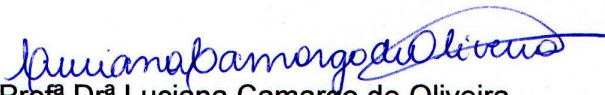
Prof. Dr. Julio Cesar Rocha (Orientador)  
Instituto de Química – UNESP, Araraquara



Prof. Dr. Clóvis Augusto Ribeiro  
Instituto de Química – UNESP, Araraquara



Prof. Dr. Homero Marques Gomes  
Faculdade de Ciências e Tecnologia – UNESP, Presidente Prudente



Profª Drª Luciana Camargo de Oliveira  
Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, Sorocaba



Prof. Dr. Francismário Ferreira dos Santos  
Universidade Federal de Goiás – UFG, Jataí

## AGRADECIMENTO FINANCEIRO:

Projeto regulamentado pela Agência Nacional de Energia Elétrica - ANEEL e desenvolvido no âmbito do Programa P&D da Energia Sustentável do Brasil S.A.

P&D: 6631-0001/2012

Contrato Jirau 004/13



## **DADOS CURRICULARES**

### **1. ATUAÇÃO PROFISSIONAL**

Técnico de laboratório

UNESP - Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - Instituto de Química de Araraquara

Período: 1997, até a presente data

### **2. FORMAÇÃO ACADÊMICA**

#### 2.1 Ensino médio

Técnico em química

Colégio Duque de Caxias – Araraquara

Período: 1994 a 1997

#### 2.2 Graduação

Licenciatura em química

UNESP - Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - Instituto de Química de Araraquara

Período: 2002 a 2006

#### 2.3 Pós-Graduação

Mestrado em química

UNESP - Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - Instituto de Química de Araraquara

Período: 2007 a 2009

#### 2.4 Pós-Graduação

Doutorado em Química

UNESP - Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - Instituto de Química de Araraquara

Período: 2010 a 2014

### **3. PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS CIENTÍFICOS:**

-The 16th Meeting of the International Humic Substances Society

Título: Determination of mercury methylation potential in the presence of peat organic matter. (2012)

-IX Encontro Brasileiro Substâncias Húmicas

Título: Influência da matéria orgânica aquática na metilação do mercúrio. (2011)

-IX Encontro Brasileiro de Substâncias Húmicas

Título: Influência da matéria orgânica de turfa na determinação do potencial de metilação do mercúrio. (2011)

-50º Congresso Brasileiro de Química

Título: Análise preliminar de algumas variáveis físico-químicas e de metais da água do córrego Jataí, Jataí-GO. (2010)

-XII Encontro Nacional de Química Analítica.

Título: Determinação voltamétrica de N-Acetilcisteína utilizando pasta de grafite modificado com nitroprussiato de cobre. (2003).

-XIII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica.

Título: Determinação voltamétrica de compostos sulfidrílicos com eletrodo de pasta de grafite modificado com nitroprussiato de ferro (2002).

-XII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica.

Título: Eletrodo de pasta de grafite modificado com nitroprussiato de cobre: preparação e propriedades (2001).

-XIII Encontro Regional de Química da Sociedade Brasileira de Química.

Título: Estudo eletroquímico de Fe[Fe(CN)<sub>5</sub>NO] em eletrodo de pasta de carbono (2001).

-XI Encontro Nacional de Química Analítica.

Título: Determinação voltamétrica de cisteína utilizando eletrodo modificado com nitroprussiato de cobre (2001).

#### 4. ARTIGOS PUBLICADOS

-BECHLIN A. M.; FORTUNATO M. F.; SILVA R. M.; FERREIRA C. E.; GOMES NETO J. A. A simple and fast method for assessment of the NPK rating of fertilizers using high-resolution continuum source atomic and molecular absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta**, part B, v. 101, p. 240-244, 2014.

-SILVA, R. M.; BORGES, P. P.; FRAGA, I. C. S.; STRADIOTTO, N. R. New methodology for pH measurements in fuel ethanol using glass electrode. **Journal of ASTM International**, v. 8, p. 103-192, 2011.

-CARMO, D. R.; SILVA R. M.; STRADIOTTO N. R. Electrochemical behaviour of copper nitroprusside generated in situ onto the graphite paste electrode surface, and its application in the determination of N-Acethylcysteine. **Portugaliae Electrochimica Acta**, v. 23, p. 457-470, 2005.

-CARMO, D. R.; SILVA R. M.; STRADIOTTO N. R. Electrocatalysis and determination of ascorbic acid through graphite paste electrode modified with iron nitroprusside. **Portugaliae Electrochimica Acta**, v. 22, p. 71-79, 2004.

-CARMO, D. R.; SILVA R. M.; STRADIOTTO N. R. Electrocataytic and voltametric determination of sulfhydryl compounds through iron nitriprusside modified graphite paste electrode. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 14, p. 616-620, 2003.

-CARMO, D. R.; SILVA R. M.; STRADIOTTO N. R. Estudo eletroquímico de Fe[Fe(CN)<sub>5</sub>NO] em eletrodo de pasta de grafite. **Eclética Química** (Araraquara), v. 27, p. 197-210, 2002.

# DEDICATÓRIA

**Aos meus pais Roberto e Aparecida,**

Por sempre me apoiarem para que eu  
pudesse chegar até aqui;

**Às minhas filhas Larissa e Eduarda;**

Pelo infinito amor, carinho e por me  
encherem de esperança e força para  
nunca desistir dos meus objetivos;

**Ao meu irmão Marcelo;**

Pelo apoio, ajuda, amizade e incentivo;

**A Deus,**

Pela vida maravilhosa e por me dar  
forças para sempre caminhar.

# **AGRADEÇO.....**

**Ao Prof. Dr. Julio Cesar Rocha,**

Pela orientação, ajuda, amizade,  
paciência e confiança concedida  
durante estes anos de convivência;

**Ao Dr. Ademir dos Santos,**

Pela ajuda, amizade e confiança  
concedida durante estes anos;

**Aos amigos Robson Luís Mascareli,  
Marco Antônio Gonçalves, João Pedro  
da Silva e Vanessa Franzini Pezza**

Pela ajuda, amizade e confiança  
concedida durante estes anos;

**A minha namorada  
Mariana Mara Calderan**

Pela ajuda, carinho, amizade e  
confiança concedida durante estes  
anos;

**Aos membros da banca examinadora,**

Pela atenção e avaliação crítica deste trabalho;

**Aos amigos do Grupo de Química  
Ambiental,**

Pela amizade, estímulo e confiança;

**Ao Departamento de Química Analítica,**

Pela compreensão e incentivo;

**.....OBRIGADO!!!**



## RESUMO

Embora o mercúrio possua elevada aplicabilidade apresenta espécies muito tóxicas, sendo a forma metilada a mais tóxica para os seres vivos. As águas de rios possuem características físico-químicas diferentes dependendo da região em que estão localizados e o processo de metilação do mercúrio está diretamente relacionado a essas características. Outro fator que pode favorecer esse processo é a formação de reservatórios naturais no período de cheias, o que representa a diminuição de fluxo, modificação do sistema lótico para lântico e a formação de gradientes longitudinais químicos, físicos e biológicos. Sistemas lânticos podem possuir em sua constituição macrófitas aquáticas. As raízes dessas plantas constituem um ambiente rico em microorganismos os quais podem contribuir para o aumento da formação de espécies orgânicas mercuriais. Neste contexto, este trabalho teve como objetivo principal avaliar a metilação do mercúrio em águas da região amazônica: claras (rio Tocantins – Região de Goiás), brancas (rio Madeira - Região de Rondônia) e pretas (rio Negro – Amazonas), na presença e ausência de macrófitas. Ao final do trabalho verificou-se que nas mesmas condições experimentais a formação de espécies orgânicas foi maior nas amostras de águas pretas, seguidas das amostras de água brancas e claras respectivamente. Com relação aos ensaios com macrófitas aquáticas verificou-se que contribuíram para aumento da formação de mercúrio orgânico nas águas claras (rio Tocantins) e águas brancas (rio Madeira), entretanto não influenciam na formação de mercúrio orgânico em águas pretas (rio Negro). Neste caso, as características físico-químicas da amostra de água predominaram em relação à presença das macrófitas.

**Palavras chave:** mercúrio, metilação, macrófitas, rio Negro, rio Madeira, rio Tocantins

## ABSTRACT

Although mercury has high applicability, it presents very toxic species, which the methylated form is the most toxic for living beings. River waters have different physicochemical characteristics depending on the region where they are located and the process of methylation of mercury is directly related to these characteristics. Another factor that may favor this process is the formation of natural reservoirs in the flood period, which represents a decrease of flow and modification of lotic and lentic system to the formation of chemical, physical and biological longitudinal gradients. Lentic systems may have in its constitution water macrophytes. The roots of these plants are an aquatic environment rich in microorganisms that may contribute to the formation of organic mercury species. Therefore this study aimed to evaluate mercury methylation in clear water (Tocantins river – region of Goiás), white (Madeira river- region of Rondônia) and black (Negro river - Amazon), in the presence and absence of macrophytes. At the end of the study it was found that the same experimental conditions the formation of organic species was greater in samples of black water, followed by white water samples and clear respectively. The tests with aquatic macrophytes showed that these kind of plant contributed to increase the formation of organic mercury in the clear waters (Tocantins river) and white water (Madeira river), however not influence the formation of organic mercury in black water (Negro river), in this case the physicochemical characteristics of the water sample predominated in relation of the presence of macrophytes.

**Keywords:** mercury, methylation, macrophytes, Negro river, Madeira river, Tocantins river

## ÍNDICE:

<b>1 - INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>1.1 - O elemento químico mercúrio.....</b>	<b>1</b>
<b>1.2 - Toxicidade do mercúrio.....</b>	<b>2</b>
<b>1.3 - Técnicas de determinação do mercúrio.....</b>	<b>4</b>
<b>1.4 - Amazônia e o mercúrio no meio ambiente.....</b>	<b>6</b>
<b>1.5 - Localização e descrição dos rios Tocantins, Madeira e Negro.....</b>	<b>11</b>
<b>2 - OBJETIVO.....</b>	<b>16</b>
<b>3 - MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>17</b>
<b>3.1 - Equipamentos e acessórios.....</b>	<b>17</b>
<b>3.2 - Reagentes e soluções.....</b>	<b>17</b>
<b>3.3 - Limpeza do material a ser utilizado nas coletas e análises.....</b>	<b>19</b>
<b>3.4 - Coleta das amostras de água.....</b>	<b>19</b>
<b>3.5 - Coleta das amostras de macrófitas (<i>Salvinia minima</i>).....</b>	<b>23</b>
<b>3.6 - Caracterização físico-química das amostras de água dos rios Tocantins, Madeira e Negro (Parâmetros físico-químicos da resolução do conama 357 de março de 2005).....</b>	<b>23</b>
3.6.1 – Determinação dos parâmetros físico-químicos pH, potencial redox, condutividade e oxigênio dissolvido.....	23
3.6.2 – Determinação da concentração de metais.....	23
3.6.3 – Determinação de demanda bioquímica de oxigênio (DBO).....	24

3.6.4 – Determinação de sólidos dissolvidos.....	24
3.6.5 – Determinação de Cor (PtCo) e Turbidez (FTU).....	25
3.6.6 – Determinação de Cianeto, Cloreto, Fósforo, Nitrato, Nitrogênio Amoniacal, Sulfato, Sulfeto, Fenol, Substâncias Tensoativas.....	26
3.6.7 – Determinação de óleos e graxas (OG).....	26
<b>3.7 - Determinação de mercúrio orgânico e total em águas.....</b>	<b>26</b>
<b>3.8 - Determinação de carbono orgânico total (COT) em águas.....</b>	<b>27</b>
<b>3.9 - Ensaio sobre a metilação do mercúrio.....</b>	<b>28</b>
<b>3.10 - Preparo dos microcosmos (água + macrófitas).....</b>	<b>30</b>
<b>4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>31</b>
<b>4.1 - Caracterização físico-química das amostras de água dos rios Tocantins, Madeira e Negro.....</b>	<b>31</b>
<b>4.2 - Concentração de carbono orgânico total (COT).....</b>	<b>33</b>
4.2.1 - Concentração de COT em amostras de água dos rios Tocantins, Madeira e Negro.....	33
4.2.2 - Concentração de COT em amostras de água dos rios Tocantins, Madeira e Negro na presença e ausência de macrófitas.....	34
<b>4.3 - Influência da adição de espécies mercuriais (Hg<sup>2+</sup> e Hg<sup>0</sup>) na condutividade.....</b>	<b>34</b>
4.3.1 - Influência da adição de espécies mercuriais (Hg <sup>2+</sup> e Hg <sup>0</sup> ) na condutividade das amostras de águas dos rios Tocantins, Madeira e Negro.....	35
4.3.2 - Influência da adição de espécies mercuriais (Hg <sup>2+</sup> e Hg <sup>0</sup> ) na condutividade das amostras de água dos rios Tocantins, Madeira e Negro na presença e ausência de macrófitas.....	38

<b>4.4 - Influência da adição de espécies mercuriais (<math>Hg^{2+}</math> E <math>Hg^0</math>) no pH.....</b>	<b>41</b>
4.4.1 - Influência da adição de espécies mercuriais ( $Hg^{2+}$ e $Hg^0$ ) no pH das amostras de águas dos rios Tocantins, Madeira e Negro.....	42
4.4.2 - Influência da adição de espécies mercuriais ( $Hg^{2+}$ e $Hg^0$ ) no pH da amostras de água do rio Tocantins na presença e ausência de macrófitas.....	44
<b>4.5 - Influência da adição de espécies mercuriais (<math>Hg^{2+}</math> E <math>Hg^0</math>) no potencial redox.....</b>	<b>48</b>
4.5.1 - Influência da adição de espécies mercuriais ( $Hg^{2+}$ e $Hg^0$ ) no potencial redox em amostras de água dos rios Tocantins, Madeira e Negro.....	49
4.5.2 - Influência da adição de espécies mercuriais ( $Hg^{2+}$ e $Hg^0$ ) no potencial redox em amostras de água dos rios Tocantins, Madeira e Negro na presença e ausência de macrófitas.....	52
<b>4.6 - Influência da adição de espécies mercuriais (<math>Hg^{2+}</math> E <math>Hg^0</math>) na concentração de oxigênio dissolvido (OD).....</b>	<b>56</b>
4.6.1 - Influência da adição de espécies mercuriais ( $Hg^{2+}$ e $Hg^0$ ) na concentração de OD nas amostras de água dos rios Tocantins, Madeira e Negro.....	57
4.6.2 - Influência da adição de espécies mercuriais ( $Hg^{2+}$ e $Hg^0$ ) na concentração de OD nas amostras de água dos rios Tocantins, Madeira e Negro na presença e ausência de macrófitas.....	60
<b>4.7 - Concentração de mercúrio total.....</b>	<b>60</b>
4.7.1 - Influência do tempo na concentração de mercúrio total nas amostras de águas dos rios Tocantins, Madeira e Negro enriquecidas com espécies mercuriais ( $Hg^{2+}$ e $Hg^0$ ).....	63

4.7.2 - Influência do tempo na concentração de mercúrio total nas amostras de água dos rios Tocantins, Madeira e Negro na presença e ausência de macrófitas enriquecidas com espécies mercuriais ( $Hg^{2+}$ e $Hg^0$ ).....	66
<b>4.8 - Formação de mercúrio orgânico em função do tempo.....</b>	<b>70</b>
4.8.1 - Formação de mercúrio orgânico nas amostras de água dos rios Tocantins, Madeira e Negro, enriquecidas com espécies mercuriais ( $Hg^{2+}$ e $Hg^0$ ).....	71
4.8.2 - Formação de mercúrio orgânico nas amostras de água coletadas nos rios Tocantins, Madeira e Negro na presença e ausência de macrófitas enriquecidas com espécies mercuriais ( $Hg^{2+}$ e $Hg^0$ ).....	74
<b>5 - CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>	<b>78</b>
<b>6 - CONCLUSÕES.....</b>	<b>82</b>
<b>7 - PERSPECTIVAS FUTURAS.....</b>	<b>83</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>84</b>

## ÍNDICE DE TABELAS:

### **Tabela 1:**

Métodos mais freqüentemente utilizados para a quantificação de mercúrio e seus respectivos limites de detecção.....5

### **Tabela 2:**

Pontos de coleta das amostras de água dos rios Tocantins, Madeira e Negro.....20

### **Tabela 3:**

Caracterização físico-química das amostras de água dos rios Tocantins, Madeira e Negro.....32

### **Tabela 4:**

Média e desvio padrão da concentração de COT no período de 15 dias em amostras de água dos rios Tocantins, Madeira e Negro enriquecidas com  $Hg^{2+}$  e  $Hg^0$ .....34

### **Tabela 5:**

Média e desvio padrão da concentração de COT no período de 15 dias em amostras de água dos rios Tocantins, Madeira e Negro na presença e ausência de macrófitas, enriquecidas com  $Hg^{2+}$  e  $Hg^0$ .....34

### **Tabela 6:**

Valores médios e desvio padrão das medidas do potencial redox em dois períodos de tempo (inicial até o 9.<sup>o</sup> dia e 9.<sup>o</sup> até 15.<sup>o</sup> dia) nas amostras de água coletadas nos rios Tocantins, Madeira e Negro enriquecidos com  $Hg^{2+}$  e  $Hg^0$ .....52

### **Tabela 7:**

Valores médios e desvio padrão das medidas do potencial redox em dois períodos de tempo (inicial até o 9.<sup>o</sup> dia e 9.<sup>o</sup> até 15.<sup>o</sup> dia) nas amostras de água coletadas nos rios Tocantins, Madeira e Negro na presença e ausência de macrófitas enriquecidos com  $Hg^{2+}$  e  $Hg^0$ .....56

**Tabela 8:**

Média e desvio padrão dos valores dos parâmetros físico-químicos durante o período estudado (15 dias) nas amostras de água coletadas nos rios Tocantins, Madeira e Negro enriquecidas com  $Hg^0$  e  $Hg^{+2}$  .....79



## **ÍNDICE DE FIGURAS:**

### **Figura 1:**

Ciclo biogeoquímico do mercúrio em ambientes aquáticos naturais.....9

### **Figura 2:**

Mapa ilustrativo da localização do rio Tocantins.....12

### **Figura 3:**

Mapa ilustrativo da localização do rio Madeira.....14

### **Figura 4:**

Mapa ilustrativo da localização do rio Negro.....15

### **Figura 5:**

Modelo de amostrador de água utilizado nas coletas a 1 metro de profundidade.....19

### **Figura 6:**

Localização dos pontos de coleta das amostras de água do rio Tocantins.....21

### **Figura 7:**

Localização dos pontos de coleta das amostras de água do rio Madeira.....22

### **Figura 8:**

Localização dos pontos de coleta das amostras de água do rio Negro.....22

### **Figura 9:**

Microcosmos (~20g macrófitas e 300 mL de água do rio Tocantins).....30

### **Figura 10:**

Variação da condutividade durante o período de 510 minutos em amostras de água dos rios Tocantins, Madeira e Negro enriquecidas com  $Hg^{2+}$ . (■ rio Tocantins, ● rio Madeira, ▲ rio Negro).....36

**Figura 11:**

Variação da condutividade durante o período de 15 dias em amostras de água dos rios Tocantins, Madeira e Negro enriquecidas com mercúrio  $Hg^{2+}$ . (■ rio Tocantins, ● rio Madeira, ▲ rio Negro).....36

**Figura 12:**

Variação da condutividade durante o período de 510 minutos em amostras de água dos rios Tocantins, Madeira e Negro enriquecidas com  $Hg^0$ . (■ rio Tocantins, ● rio Madeira, ▲ rio Negro).....37

**Figura 13:**

Variação da condutividade durante o período de 15 dias em amostras de água dos rios Tocantins, Madeira e Negro enriquecidas com mercúrio  $Hg^0$ . (■ rio Tocantins, ● rio Madeira, ▲ rio Negro).....37

**Figura 14:**

Variação da condutividade durante o período de 510 minutos em amostras de água do rio Tocantins na presença e ausência de macrófitas enriquecidas com  $Hg^{2+}$  e  $Hg^0$ . (■  $Hg^{2+}$  sem macrófitas, ●  $Hg^0$  sem macrófitas, ▲  $Hg^{2+}$  com macrófitas, ▼  $Hg^0$  com macrófitas).....38

**Figura 15:**

Variação da condutividade durante o período de 15 dias em amostras de água do rio Tocantins na presença e ausência de macrófitas enriquecidas com  $Hg^{2+}$  e  $Hg^0$ . (■  $Hg^{2+}$  sem macrófitas, ●  $Hg^0$  sem macrófitas, ▲  $Hg^{2+}$  com macrófitas, ▼  $Hg^0$  com macrófitas).....39

**Figura 16:**

Variação da condutividade durante o período de 510 minutos em amostras de água do rio Madeira na presença e ausência de macrófitas enriquecidas com  $Hg^{2+}$  e  $Hg^0$ . (■  $Hg^{2+}$  sem macrófitas, ●  $Hg^0$  sem macrófitas, ▲  $Hg^{2+}$  com macrófitas, ▼  $Hg^0$  com macrófitas).....39

**Figura 17:**

Variação da condutividade durante o período de 15 dias em amostras de água do rio Madeira na presença e ausência de macrófitas enriquecidas com  $Hg^{2+}$  e  $Hg^0$ . (■  $Hg^{+2}$  sem macrófitas, ●  $Hg^0$  sem macrófitas, ▲  $Hg^{2+}$  com macrófitas, ▼  $Hg^0$  com macrófitas).....40

**Figura 18:**

Variação da condutividade durante o período de 510 minutos em amostras de água do rio Negro na presença e ausência de macrófitas enriquecidas com  $Hg^{2+}$  e  $Hg^0$ . (■  $Hg^{2+}$  sem macrófitas, ●  $Hg^0$  sem macrófitas, ▲  $Hg^{2+}$  com macrófitas, ▼  $Hg^0$  com macrófitas).....40

**Figura 19:**

Variação da condutividade durante o período de 15 dias em amostras de água do rio Negro na presença e ausência de macrófitas enriquecidas com  $Hg^{2+}$  e  $Hg^0$ . (■  $Hg^{+2}$  sem macrófitas, ●  $Hg^0$  sem macrófitas, ▲  $Hg^{2+}$  com macrófitas, ▼  $Hg^0$  com macrófitas).....41

**Figura 20:**

Variação do pH durante o período de 510 minutos em amostras de água dos rios Tocantins, Madeira e Negro enriquecidas com  $Hg^{2+}$ . (■ rio Tocantins, ● rio Madeira, ▲ rio Negro).....42

**Figura 21:**

Variação do pH durante o período de 15 dias em amostras de água dos rios Tocantins, Madeira e Negro enriquecidas com mercúrio  $Hg^{2+}$ . (■ rio Tocantins, ● rio Madeira, ▲ rio Negro).....43

**Figura 22:**

Variação do pH durante o período de 510 minutos em amostras de água dos rios Tocantins, Madeira e Negro enriquecidas com  $Hg^0$ . (■ rio Tocantins, ● rio Madeira, ▲ rio Negro).....43

**Figura 23:**

Variação do pH durante o período de 15 dias em amostras de água dos rios Tocantins, Madeira e Negro enriquecidas com mercúrio  $Hg^0$ . (■ rio Tocantins, ● rio Madeira, ▲ rio Negro).....44

**Figura 24:**

Variação do pH durante o período de 510 minutos em amostras de água do rio Tocantins na presença e ausência de macrófitas enriquecidas com  $Hg^{2+}$  e  $Hg^0$  (■  $Hg^{+2}$  sem macrófitas, ●  $Hg^0$  sem macrófitas, ▲  $Hg^{2+}$  com macrófitas, ▼  $Hg^0$  com macrófitas).....45

**Figura 25:**

Variação do pH durante o período de 15 dias em amostras de água do rio Tocantins na presença e ausência de macrófitas enriquecidas com  $Hg^{2+}$  e  $Hg^0$ . (■  $Hg^{+2}$  sem macrófitas, ●  $Hg^0$  sem macrófitas, ▲  $Hg^{2+}$  com macrófitas, ▼  $Hg^0$  com macrófitas).....46

**Figura 26:**

Variação do pH durante o período de 510 minutos em amostras de água do rio Madeira na presença e ausência de macrófitas enriquecidas com  $Hg^{2+}$  e  $Hg^0$ . (■  $Hg^{+2}$  sem macrófitas, ●  $Hg^0$  sem macrófitas, ▲  $Hg^{2+}$  com macrófitas, ▼  $Hg^0$  com macrófitas).....46

**Figura 27:**

Variação do pH durante o período de 15 dias em amostras de água do rio Madeira na presença e ausência de macrófitas enriquecidas com  $Hg^{2+}$  e  $Hg^0$ . (■  $Hg^{+2}$  sem macrófitas, ●  $Hg^0$  sem macrófitas, ▲  $Hg^{2+}$  com macrófitas, ▼  $Hg^0$  com macrófitas).....47

**Figura 28:**

Variação do pH durante o período de 510 minutos em amostras de água do rio Negro na presença e ausência de macrófitas enriquecidas com  $Hg^{2+}$  e  $Hg^0$ . (■  $Hg^{+2}$  sem macrófitas, ●  $Hg^0$  sem macrófitas, ▲  $Hg^{2+}$  com macrófitas, ▼  $Hg^0$  com macrófitas).....47

**Figura 29:**

Variação do pH durante o período de 15 dias em amostras de água do rio Negro na presença e ausência de macrófitas enriquecidas com  $Hg^{2+}$  e  $Hg^0$ . (■  $Hg^{+2}$  sem macrófitas, ●  $Hg^0$  sem macrófitas, ▲  $Hg^{2+}$  com macrófitas, ▼  $Hg^0$  com macrófitas).....48

**Figura 30:**

Variação do potencial redox durante o período de 510 minutos em amostras de água dos rios Tocantins, Madeira e Negro enriquecidas com  $Hg^{2+}$ . (■ rio Tocantins, ● rio Madeira, ▲ rio Negro).....50

**Figura 31:**

Variação do potencial redox durante o período de 15 dias em amostras de água dos rios Tocantins, Madeira e Negro enriquecidas com mercúrio  $Hg^{2+}$ . (■ rio Tocantins, ● rio Madeira, ▲ rio Negro).....50

**Figura 32:**

Variação do potencial redox durante o período de 510 minutos em amostras de água dos rios Tocantins, Madeira e Negro enriquecidas com  $Hg^0$ . (■ rio Tocantins, ● rio Madeira, ▲ rio Negro).....51

**Figura 33:**

Variação do potencial redox durante o período de 15 dias em amostras de água dos rios Tocantins, Madeira e Negro enriquecidas com mercúrio  $Hg^0$ . (■ rio Tocantins, ● rio Madeira, ▲ rio Negro).....51

**Figura 34:**

Variação do potencial redox durante o período de 510 minutos em amostras de água do rio Tocantins na presença e ausência de macrófitas enriquecidas com  $Hg^{2+}$  e  $Hg^0$ . (■  $Hg^{2+}$  sem macrófitas, ●  $Hg^0$  sem macrófitas, ▲  $Hg^{2+}$  com macrófitas, ▼  $Hg^0$  com macrófitas).....53

**Figura 35:**

Variação do potencial redox durante o período de 15 dias em amostras de água do rio Tocantins na presença e ausência de macrófitas enriquecidas com  $Hg^{2+}$  e  $Hg^0$ . (■  $Hg^{2+}$  sem macrófitas, ●  $Hg^0$  sem macrófitas, ▲  $Hg^{2+}$  com macrófitas, ▼  $Hg^0$  com macrófitas).....53

**Figura 36:**

Variação do potencial redox durante o período de 510 minutos em amostras de água do rio Madeira na presença e ausência de macrófitas enriquecidas com  $Hg^{2+}$  e  $Hg^0$ . (■  $Hg^{2+}$  sem macrófitas, ●  $Hg^0$  sem macrófitas, ▲  $Hg^{2+}$  com macrófitas, ▼  $Hg^0$  com macrófitas).....54

**Figura 37:**

Variação do potencial redox durante o período de 15 dias em amostras de água do rio Madeira na presença e ausência de macrófitas enriquecidas com  $Hg^{2+}$  e  $Hg^0$ . (■  $Hg^{2+}$  sem macrófitas, ●  $Hg^0$  sem macrófitas, ▲  $Hg^{2+}$  com macrófitas, ▼  $Hg^0$  com macrófitas).....54

**Figura 38:**

Variação do potencial redox durante o período de 510 minutos em amostras de água do rio Negro na presença e ausência de macrófitas enriquecidas com  $Hg^{2+}$  e  $Hg^0$ . (■  $Hg^{2+}$  sem macrófitas, ●  $Hg^0$  sem macrófitas, ▲  $Hg^{2+}$  com macrófitas, ▼  $Hg^0$  com macrófitas).....55

**Figura 39:**

Variação do potencial redox durante o período de 15 dias em amostras de água do rio Negro na presença e ausência de macrófitas enriquecidas com  $Hg^{2+}$  e  $Hg^0$ . (■  $Hg^{2+}$  sem macrófitas, ●  $Hg^0$  sem macrófitas, ▲  $Hg^{2+}$  com macrófitas, ▼  $Hg^0$  com macrófitas).....55

**Figura 40:**

Variação da concentração de oxigênio dissolvido durante o período de 510 minutos em amostras de água dos rios Tocantins, Madeira e Negro enriquecidas com  $Hg^{2+}$ . (■ rio Tocantins, ● rio Madeira, ▲ rio Negro).....58

**Figura 41:**

Variação da concentração de oxigênio dissolvido durante o período de 15 dias em amostras de água dos rios Tocantins, Madeira e Negro enriquecidas com mercúrio  $Hg^{2+}$ . (■ rio Tocantins, ● rio Madeira, ▲ rio Negro).....58

**Figura 42:**

Variação da concentração de oxigênio dissolvido durante o período de 510 minutos em amostras de água dos rios Tocantins, Madeira e Negro enriquecidas com  $Hg^0$ . (■ rio Tocantins, ● rio Madeira, ▲ rio Negro).....59

**Figura 43:**

Variação da concentração de oxigênio dissolvido durante o período de 15 dias em amostras de água dos rios Tocantins, Madeira e Negro enriquecidas com mercúrio  $Hg^0$ . (■ rio Tocantins, ● rio Madeira, ▲ rio Negro).....59

**Figura 44:**

Variação da concentração de oxigênio dissolvido durante o período de 510 minutos em amostras de água do rio Tocantins na presença e ausência de macrófitas enriquecidas com  $Hg^{2+}$  e  $Hg^0$ . (■  $Hg^{2+}$  sem macrófitas, ●  $Hg^0$  sem macrófitas, ▲  $Hg^{2+}$  com macrófitas, ▼  $Hg^0$  com macrófitas).....60

**Figura 45:**

Variação da concentração de oxigênio dissolvido durante o período de 15 dias em amostras de água do rio Tocantins na presença e ausência de macrófitas enriquecidas com  $Hg^{2+}$  e  $Hg^0$ . (■  $Hg^{2+}$  sem macrófitas, ●  $Hg^0$  sem macrófitas, ▲  $Hg^{2+}$  com macrófitas, ▼  $Hg^0$  com macrófitas).....61

**Figura 46:**

Variação da concentração de oxigênio dissolvido durante o período de 510 minutos em amostras de água do rio Madeira na presença e ausência de macrófitas enriquecidas com  $Hg^{2+}$  e  $Hg^0$ . (■  $Hg^{2+}$  sem macrófitas, ●  $Hg^0$  sem macrófitas, ▲  $Hg^{2+}$  com macrófitas, ▼  $Hg^0$  com macrófitas).....61

**Figura 47:**

Variação da concentração de oxigênio dissolvido durante o período de 15 dias em amostras de água do rio Madeira na presença e ausência de macrófitas enriquecidas com  $Hg^{2+}$  e  $Hg^0$ . (■  $Hg^{2+}$  sem macrófitas, ●  $Hg^0$  sem macrófitas, ▲  $Hg^{2+}$  com macrófitas, ▼  $Hg^0$  com macrófitas).....62

**Figura 48:**

Variação da concentração de oxigênio dissolvido durante o período de 510 minutos em amostras de água do rio Negro na presença e ausência de macrófitas enriquecidas com  $Hg^{2+}$  e  $Hg^0$ . (■  $Hg^{2+}$  sem macrófitas, ●  $Hg^0$  sem macrófitas, ▲  $Hg^{2+}$  com macrófitas, ▼  $Hg^0$  com macrófitas).....62

**Figura 49:**

Variação da concentração de oxigênio dissolvido durante o período de 15 dias em amostras de água do rio Negro na presença e ausência de macrófitas enriquecidas com  $Hg^{2+}$  e  $Hg^0$ . (■  $Hg^{2+}$  sem macrófitas, ●  $Hg^0$  sem macrófitas, ▲  $Hg^{2+}$  com macrófitas, ▼  $Hg^0$  com macrófitas).....63

**Figura 50:**

Variação da concentração do mercúrio total durante o período de 510 minutos em amostras de água dos rios Tocantins, Madeira e Negro enriquecidas com  $Hg^{2+}$ . (■ rio Tocantins, ● rio Madeira, ▲ rio Negro).....64

**Figura 51:**

Variação da concentração do mercúrio total durante o período de 15 dias em amostras de água dos rios Tocantins, Madeira e Negro enriquecidas com mercúrio  $Hg^{2+}$ . (■ rio Tocantins, ● rio Madeira, ▲ rio Negro).....65



**Figura 52:**

Variação da concentração do mercúrio total durante o período de 510 minutos em amostras de água dos rios Tocantins, Madeira e Negro enriquecidas com  $Hg^0$ . (■ Rio Tocantins, ● Rio Madeira, ▲ Rio Negro).....65

**Figura 53:**

Variação da concentração do mercúrio total durante o período de 15 dias em amostras de água dos rios Tocantins, Madeira e Negro enriquecidas com mercúrio  $Hg^0$ . (■ Rio Tocantins, ● Rio Madeira, ▲ Rio Negro).....66

**Figura 54:**

Variação da concentração do mercúrio total durante o período de 510 minutos em amostras de água do rio Tocantins na presença e ausência de macrófitas enriquecidas com  $Hg^{2+}$  e  $Hg^0$ . (■  $Hg^{2+}$  sem macrófitas, ●  $Hg^0$  sem macrófitas, ▲  $Hg^{2+}$  com macrófitas, ▼  $Hg^0$  com macrófitas).....67

**Figura 55:**

Variação da concentração do mercúrio total durante o período de 15 dias em amostras de água do rio Tocantins na presença e ausência de macrófitas enriquecidas com  $Hg^{2+}$  e  $Hg^0$ . (■  $Hg^{2+}$  sem macrófitas, ●  $Hg^0$  sem macrófitas, ▲  $Hg^{2+}$  com macrófitas, ▼  $Hg^0$  com macrófitas).....68

**Figura 56:**

Variação da concentração do mercúrio total durante o período de 510 minutos em amostras de água do rio Madeira na presença e ausência de macrófitas enriquecidas com  $Hg^{2+}$  e  $Hg^0$ . (■  $Hg^{2+}$  sem macrófitas, ●  $Hg^0$  sem macrófitas, ▲  $Hg^{2+}$  com macrófitas, ▼  $Hg^0$  com macrófitas).....68

**Figura 57:**

Variação da concentração do mercúrio total durante o período de 15 dias em amostras de água do rio Madeira na presença e ausência de macrófitas enriquecidas com  $Hg^{2+}$  e  $Hg^0$ . (■  $Hg^{2+}$  sem macrófitas, ●  $Hg^0$  sem macrófitas, ▲  $Hg^{2+}$  com macrófitas, ▼  $Hg^0$  com macrófitas).....69

**Figura 58:**

Variação da concentração do mercúrio total durante o período de 510 minutos em amostras de água do rio Negro na presença e ausência de macrófitas enriquecidas com  $Hg^{2+}$  e  $Hg^0$ . (■  $Hg^{2+}$  sem macrófitas, ●  $Hg^0$  sem macrófitas, ▲  $Hg^{2+}$  com macrófitas, ▼  $Hg^0$  com macrófitas).....69

**Figura 59:**

Variação da concentração do mercúrio total durante o período de 15 dias em amostras de água do rio Negro na presença e ausência de macrófitas enriquecidas com  $Hg^{2+}$  e  $Hg^0$ . (■  $Hg^{2+}$  sem macrófitas, ●  $Hg^0$  sem macrófitas, ▲  $Hg^{2+}$  com macrófitas, ▼  $Hg^0$  com macrófitas).....70

**Figura 60:**

Variação da concentração do mercúrio orgânico durante o período de 510 minutos em amostras de água dos rios Tocantins, Madeira e Negro enriquecidas com  $Hg^{2+}$ . (■ rio Tocantins, ● rio Madeira, ▲ rio Negro).....72

**Figura 61:**

Variação da concentração do mercúrio orgânico durante o período de 15 dias em amostras de água dos rios Tocantins, Madeira e Negro enriquecidas com mercúrio  $Hg^{2+}$ . (■ rio Tocantins, ● rio Madeira, ▲ rio Negro).....72

**Figura 62:**

Variação da concentração do mercúrio orgânico durante o período de 510 minutos em amostras de água dos rios Tocantins, Madeira e Negro enriquecidas com  $Hg^0$ . (■ rio Tocantins, ● rio Madeira, ▲ rio Negro).....73

**Figura 63:**

Variação da concentração do mercúrio orgânico durante o período de 15 dias em água amostras de dos rios Tocantins, Madeira e Negro enriquecidas com mercúrio  $Hg^0$ . (■ rio Tocantins, ● rio Madeira, ▲ rio Negro).....73

**Figura 64:**

Variação da concentração do mercúrio orgânico durante o período de 510 minutos em amostras de água do rio Tocantins na presença e ausência de macrófitas enriquecidas com  $Hg^{2+}$  e  $Hg^0$ . (■  $Hg^{2+}$  sem macrófitas, ●  $Hg^0$  sem macrófitas, ▲  $Hg^{2+}$  com macrófitas, ▼  $Hg^0$  com macrófitas).....75

**Figura 65:**

Variação da concentração do mercúrio orgânico durante o período de 15 dias em amostras de água do rio Tocantins na presença e ausência de macrófitas enriquecidas com  $Hg^{2+}$  e  $Hg^0$ . (■  $Hg^{2+}$  sem macrófitas, ●  $Hg^0$  sem macrófitas, ▲  $Hg^{2+}$  com macrófitas, ▼  $Hg^0$  com macrófitas).....75

**Figura 66:**

Variação da concentração do mercúrio orgânico durante o período de 510 minutos em amostras de água do rio Madeira na presença e ausência de macrófitas enriquecidas com  $Hg^{2+}$  e  $Hg^0$ . (■  $Hg^{2+}$  sem macrófitas, ●  $Hg^0$  sem macrófitas, ▲  $Hg^{2+}$  com macrófitas, ▼  $Hg^0$  com macrófitas).....76

**Figura 67:**

Variação da concentração do mercúrio orgânico durante o período de 15 dias em amostras de água do rio Madeira na presença e ausência de macrófitas enriquecidas com  $Hg^{2+}$  e  $Hg^0$ . (■  $Hg^{2+}$  sem macrófitas, ●  $Hg^0$  sem macrófitas, ▲  $Hg^{2+}$  com macrófitas, ▼  $Hg^0$  com macrófitas).....76

**Figura 68:**

Variação da concentração do mercúrio orgânico durante o período de 510 minutos em amostras de água do rio Negro na presença e ausência de macrófitas enriquecidas com  $Hg^{2+}$  e  $Hg^0$ . (■  $Hg^{2+}$  sem macrófitas, ●  $Hg^0$  sem macrófitas, ▲  $Hg^{2+}$  com macrófitas, ▼  $Hg^0$  com macrófitas).....77

**Figura 69:**

Variação da concentração do mercúrio orgânico durante o período de 15 dias em amostras de água do rio Negro na presença e ausência de macrófitas enriquecidas com  $Hg^{2+}$  e  $Hg^0$ . (■  $Hg^{2+}$  sem macrófitas, ●  $Hg^0$  sem macrófitas, ▲  $Hg^{2+}$  com macrófitas, ▼  $Hg^0$  com macrófitas).....77

# 1- INTRODUÇÃO

## 1.1 - O ELEMENTO QUÍMICO MERCÚRIO

O elemento químico mercúrio é um metal de transição localizado no grupo 12 da tabela periódica. Possui número atômico 80, massa atômica de 200,59 u., podendo existir nas formas metálica, inorgânica e orgânica. Em temperatura ambiente  $\text{Hg}^0$  é um líquido de coloração cinza de alta densidade ( $13,53 \text{ g cm}^{-3}$ ) (LIDE, 2008), é um metal tóxico e sua toxicidade é potencializada com o processo de organificação.

Encontrado principalmente em alguns países que faziam parte da Ex-URSS, Espanha, México e Argélia em um minério chamado cinábrio de cor vermelho-vivo na forma de  $\text{HgS}$ . Existem duas formas de obtenção, se o minério for pobre em Hg é simplesmente aquecido ao ar segundo a reação:  $\text{HgS} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Hg}^0 + \text{SO}_2$ , entretanto se rico em Hg é aquecido com raspas de ferro ou com óxido de cálcio segundo as reações:

$\text{HgS} + \text{Fe}^0 \rightarrow \text{Hg}^0 + \text{FeS}$  ou  $4\text{HgS} + \text{CaO} \rightarrow 4\text{Hg}^0 + \text{CaSO}_4 + 3\text{CaS}$ .  
(RAYNER-CANHAM, 2000; LEE, 1999).

É conhecido e utilizado pelos humanos há mais de 3.500 anos. A aplicação mais antiga registrada é na forma de um pigmento vermelho em pinturas rupestres como sulfeto de mercúrio ( $\text{HgS}$ ). A primeira referência escrita foi feita por Aristóteles no quarto século a.C. onde chamou o elemento de *hydrargyrum*, que significa prata líquida, originando o símbolo Hg. Foi utilizado primeiramente pelos gregos e posteriormente pelos romanos em aplicações medicinais no tratamento de doenças de pele e o uso de mercúrio na recuperação de metais nobres por meio de amálgamas e na produção do pigmento *vermillion* que foi altamente valorizado na época (MIRANDA et al., 2007).

Cinábrio ( $\text{HgS}$ ) e calomelano ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ) eram utilizados na China e Índia desde 500 a.C. na fabricação de pigmentos, cosméticos, sabonetes e laxantes. O imperador chinês Shen Nung, considerado o

pai da medicina chinesa, autor de 40 volumes do “Great Herbal” há cerca de 2735 anos atrás incluía mercúrio em sua lista de drogas. Atualmente na medicina tradicional chinesa de preparações de ervas, existem relatos de tratamentos com ingestão oral de até 1,2 g de mercúrio por dia, provavelmente como HgS (MASUR, 2011).

Na pesquisa científica foi introduzido com a invenção do barômetro em 1643 por Torricelli e do termômetro de mercúrio em 1720 por Fahrenheit. Outras descobertas importantes foram à introdução de células eletrolíticas à base de mercúrio na indústria de cloro-soda em 1894 por H.Y. Castner, o desenvolvimento de baterias de mercúrio durante a Segunda Guerra Mundial e o uso de fulminato de mercúrio como detonador de explosivos (MIRANDA et al., 2007).

As principais utilidades do mercúrio são em lâmpadas fluorescentes, catalisador em reações químicas, garimpo, eletrodo para obtenção de NaOH, Cl<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> a partir da eletrólise do NaCl aquoso e foi utilizado por mais de 150 anos pelos dentistas (Amálgama Ag, Cu, Sn e Zn) (BAIRD; CANN, 2011).

As principais fontes de contaminação de Hg nos ecossistemas naturais são os antropogênicos (indústrias, mineração de ouro, queima de combustíveis fósseis, etc.) e naturais (gaseificação da crosta terrestre, depósitos minerais, emissões vulcânicas e oceânicas) (RENZONI; ZINO; FRANCHI, 1998; BYCZKOWSKI; LIPSCOMB, 2001).

## **1.2- TOXICIDADE DO MERCÚRIO**

O mercúrio inorgânico quando em contato com os humanos pode levar a danos nos pulmões em exposições agudas. No caso de contato crônico os sintomas são neurológicos e fisiológicos como tremor, ansiedade, inquietação, alteração de personalidade, distúrbios de sono e depressão. Mercúrio metálico pode causar danos aos rins. Em ambos os

casos os sintomas são reversíveis caso interrompida a exposição (MIRANDA et al., 2007).

As formas orgânicas do mercúrio são as mais tóxicas comparadas com as inorgânicas (WASSERMAN et al., 2001). Sendo o metilmercúrio considerado a espécie mais tóxica devido a sua alta estabilidade, lipossolubilidade e sua propriedade iônica permitindo que penetre a membranas de organismos vivos (MIRANDA et al., 2007; HALBACH, 1995).

Metilmercúrio é rapidamente absorvido a partir do sistema gastrointestinal e entra facilmente no cérebro adulto e fetal, onde se acumula. O mecanismo exato pelo qual o metilmercúrio causa efeitos neurotóxicos não é conhecido (COMMITTEE ON..., 2000).

A exposição ao metilmercúrio pode resultar em efeitos adversos nos vários sistemas de órgãos em todo o ciclo de vida dos seres humanos e animais. Os sintomas são irreversíveis e podem causar danos no sistema nervoso, visão turva, redução do campo visual, perda de coordenação motora, insensibilidade na pele, dores no corpo, perda auditiva, dificuldade para falar, deterioração do raciocínio, tremor muscular (MIRANDA et al., 2007; COMMITTEE ON ..., 2000).

Na literatura encontram-se alguns casos de repercussão mundial da exposição humana ao metilmercúrio. Em 1953 na Baía de Minamata no sudoeste do Japão um subproduto da fabricação de acetaldeído (metilmercúrio) era descartado diretamente no efluente, contaminando as águas da região e posteriormente a biota marinha atingindo a população através do consumo de peixes e frutos do mar (BAIRD; CANN, 2011; MIRANDA et al., 2007, MICARONI; BUENO; JARDIM, 2000). A exposição da população local ao metilmercúrio causou paralisia em pés e mãos, distúrbios nervosos, má formação de fetos entre outros problemas. Até 1997, mais de quarenta anos após o primeiro registro, o número de vítimas fatais havia chegado a 887 e 2209 registros da doença que ficou

conhecida como “Doença de Minamata” (BAIRD; CANN, 2011; MIRANDA et al., 2007; MICARONI; BUENO; JARDIM, 2000).

Outros casos de contaminação ocorreram na década de 70 no Iraque, Paquistão, Gana e Guatemala onde agricultores e familiares que utilizavam grãos tratados com fungicidas à base de metil e etilmercúrio na fabricação de pão caseiro. Particularmente no Iraque, 6.530 pessoas foram hospitalizadas e 459 mortes foram registradas nos hospitais do país (MIRANDA et al., 2007).

Um acidente com metilmercúrio causou repercussão no meio científico onde a pesquisadora Karen Wetterhahn da Universidade de Dartmouth morreu alguns meses após uma ou duas gotas de solução de dimetilmercúrio terem atravessado as luvas de látex utilizadas pela pesquisadora durante a execução de um experimento (MIRANDA et al., 2007; MICARONI; BUENO; JARDIM, 2000).

### **1.3- TÉCNICAS DE DETERMINAÇÃO DE MERCÚRIO**

O progresso das técnicas de determinação de mercúrio em busca de limites de quantificação baixos e confiáveis em diferentes matrizes foi crescente com o passar do tempo. Entretanto sabe-se que para confiança do resultado é necessário utilizar técnicas de descontaminação desde a amostragem até a análise. Um exemplo é citado por Micaroni; Bueno; Jardim (2000) onde após análise de água deionizada coletada em frasco sem descontaminação adequada foi encontrada uma concentração de mercúrio de 174 ng L<sup>-1</sup> e para a mesma água tomando-se os devidos cuidados de descontaminação a concentração determinada foi de 0,2 ng L<sup>-1</sup>.

O método de determinação analítica deve ser escolhido de acordo com a natureza da amostra e a concentração de mercúrio esperada. Em geral, a determinação de mercúrio envolve os seguintes passos: descontaminação do material, coleta da amostra, pré-

tratamento/preservação/estocagem da amostra, liberação do mercúrio da matriz, extração/purificação/pré-concentração, separação das espécies de mercúrio de interesse e quantificação (MICARONI; BUENO; JARDIM, 2000).

A Tabela 1 mostra as técnicas mais freqüentemente utilizadas na determinação de mercúrio e seus limites de detecção.

**Tabela 1** - Métodos mais freqüentemente utilizados para a quantificação de mercúrio e seus respectivos limites de detecção (Adaptada de MICARONI; BUENO; JARDIM, 2000)

MÉTODO	Limite de detecção relatado
Método Colorimétrico	0,01-0,1 $\mu\text{g g}^{-1}$
Espectrometria de Absorção Atômica -Forno de grafite (GF AAS)	1 ng $\text{g}^{-1}$
-Vapor frio (CVAAS)	0,01-1 ng $\text{g}^{-1}$
Espectrometria de Fluorescência Atômica - Vapor frio (CVAFS)	0,001-0,01 ng $\text{g}^{-1}$
Análise por Ativação com Nêutrons -Instrumental (INAA)	1-10 ng $\text{g}^{-1}$
-Radioquímica (RNAA)	0,01-1 ng $\text{g}^{-1}$
Cromatografia Gasosa -Detector de Captura Eletrônica	0,01-0,05 ng $\text{g}^{-1}$
-Detector de Emissão Atômica	~0,05 ng $\text{g}^{-1}$
- Espectrometria de Massa	0,1 ng $\text{g}^{-1}$
- CVAAS / CVAFS	0,01-0,05 ng $\text{g}^{-1}$
Cromatografia Líquida de Alta Eficiência -Detector Ultra-violeta	1 ng $\text{mL}^{-1}$
-CVAAS	0,5 ng $\text{mL}^{-1}$
-CVAFS	0,08 ng $\text{mL}^{-1}$
-Eletroquímico	0,1-1 ng $\text{mL}^{-1}$
Plasma Acoplado Indutivamente -Espectrometria de Massa (ICP MS)	0,01 ng $\text{mL}^{-1}$
-Espectrometria de Emissão Atômica (ICP AES)	2 ng $\text{mL}^{-1}$
Espectrometria Foto-Acústica	0,05 ng
Fluorescência de Raio X	5 ng $\text{g}^{-1}$ - 1 $\mu\text{g g}^{-1}$
Métodos Eletroquímicos	0,1 - 1 $\mu\text{g g}^{-1}$
Analisador de Filme de Ouro	0,05 $\mu\text{g g}^{-1}$

Das técnicas citadas na Tabela 1, as cromatográficas são normalmente empregadas na quantificação de mercúrio orgânico em quanto às demais são escolhidas para determinação de mercúrio total, sendo as técnicas de vapor frio utilizadas para especificação do mercúrio metálico, total e orgânico após prévia extração.



## 1.4 - AMAZÔNIA E O MERCÚRIO NO AMBIENTE

A floresta Amazônica possui aproximadamente 5,5 milhões de km<sup>2</sup>, sendo 60% no Brasil, e o restante (40%) na Colômbia, Equador, Bolívia, Guiana, Guiana Francesa, Peru, Suriname e Venezuela. No Brasil, a floresta está presente nos Estados do Amazonas, Amapá, Mato Grosso, oeste do Maranhão, Pará, Rondônia, Roraima, Acre e Tocantins. É a maior área de floresta contínua do planeta e apresenta grande diversidade climática, edáfica, ecológica, florística e faunística (BORGES et al., 2002). Os rios que atravessam essa região em período de cheia formam represamento natural das águas em algumas áreas, contribuindo com a diminuição de fluxo e modificação do sistema lótico (ambiente aquático cujas águas se apresentam em movimento ou em correnteza) para lântico (ambiente aquático no qual a água apresenta-se parada, sem correnteza) e a formação de gradientes longitudinais químicos, físicos e biológicos. A organização espacial de um reservatório inclui três regiões: lótica, de transição e lântica, as quais se distinguem pelas características químicas e físicas da água e do sedimento e pela organização das comunidades biológicas. Assim, apresentam mudanças espaciais e temporais que dependem do grau de interação entre os componentes bióticos e abióticos e se relacionam ao nível de informação que chega ao sistema, traduzidos na forma de perturbação (ESPÍNDOLA; ROCHA; RIETZLER, 2004, TUNDISI, 1999).

Dentre os componentes biológicos pode-se citar as macrófitas aquáticas, caracterizadas como plantas adaptadas a ambientes de lagos, lagoas, brejos e outros ambientes alagados. São importantes para o equilíbrio desses ambientes e servem de alimento e abrigo para algumas espécies de peixes e outros animais, além de liberarem nutrientes e oxigênio na água (SCREMIN-DIAS, 1999). Contudo, em algumas situações com alteração do habitat natural, esses vegetais passam a se

desenvolver de forma desordenada impactando o ecossistema em questão.

Estudar a influência das macrófitas na metilação do mercúrio é de grande interesse, pois na presença de macrófitas, mananciais impactados com esse metal podem gerar um aumento significativo da espécie metilada (MAURO; GUIMARÃES, 1999).

A bioacumulação de mercúrio na biota ocorre preferencialmente em áreas de remanso, lagos marginais e reservatórios artificiais ou naturais devido à formação de microambientes críticos que funcionam como reatores (BASTOS; LACERDA, 2004). Nos peixes adultos cerca de 90 a 100% do mercúrio está presente na forma de metilmercúrio (U. S. ENVIRONMENTAL ..., 2001), este é um fator preocupante que atinge diretamente os seres humanos, principalmente a população ribeirinha, cuja principal fonte de alimento é proveniente dos rios.

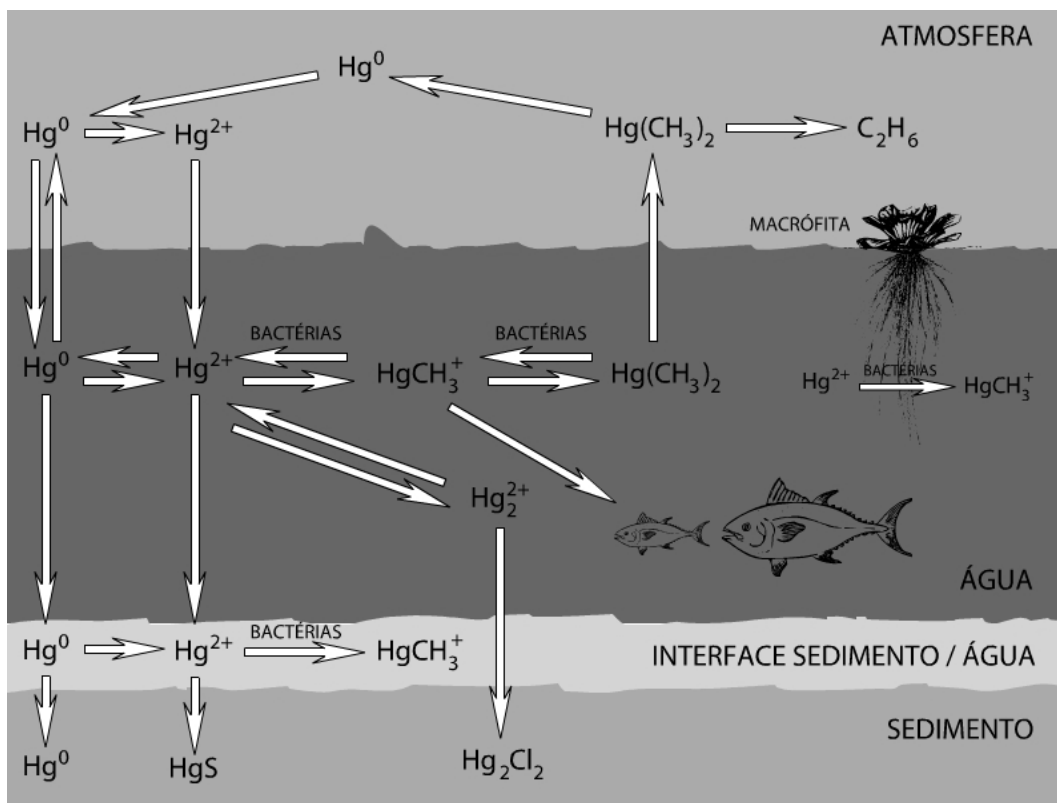
Atualmente devido à grande demanda energética no país e a relativa saturação de Usinas Hidroelétricas construídas nos rios localizados no sul e sudeste, houve significativo aumento de empreendimentos destinados à geração de energia elétrica utilizando represamento de mananciais na região Amazônica. Tal fato faz com que aumente o interesse no entendimento da capacidade de metilação do mercúrio nos três tipos de água existentes na Região Amazônica devido à elevada toxicidade do metilmercúrio para os seres humanos. O conhecimento do processo de organificação do mercúrio no ambiente é necessário para compreender o impacto potencial desse elemento sobre os seres humanos bem como avaliar a qualidade de vida das populações.

Um aspecto importante a ser considerado quando nos referimos aos metais diz respeito à forma físico-química na qual se encontram no ambiente, sendo tal consideração denominada especiação química. A

compreensão da especiação de um elemento metálico é fundamental, pois influencia diretamente as propriedades, a biodisponibilidade e a toxicidade dos mesmos tanto em águas naturais como em águas residuárias (GRASSI, 2001).

A contaminação por mercúrio (Hg) na região Amazônica está associada ao uso deste metal em garimpos de ouro. Entretanto, alguns estudos sugerem que parte do mercúrio encontrado na região Amazônica seria de origem natural (WASSERMAN et al., 2003; FADINI; JARDIM, 2001; ROULET; LUCOTTE, 1995).

A Figura 1 representa o ciclo biogeoquímico geral do mercúrio, onde nos compartimentos atmosféricos, aquáticos e terrestres  $\text{Hg}^{2+}$ , metilmercúrio, dimetilmercúrio e  $\text{Hg}^0$  são interconvertidos. A espécie predominante na atmosfera é o  $\text{Hg}^0$ , entretanto, no sedimento, solo e água,  $\text{Hg}^{2+}$  é mais abundante. O mercúrio é um poluente global e os processos atmosféricos são os principais responsáveis pelo seu transporte das fontes para os receptores por processos de emissão e aporte do  $\text{Hg}^0$ . O ciclo biogeoquímico do mercúrio possui diferentes vias que suas espécies podem ciclar no ambiente. Destas, destacam-se sua liberação dos solos e das águas para a atmosfera, seu transporte na atmosfera e deposição em solos e águas (ROCHA et al., 2009). Quando em contato com o solo (deposição atmosférica) e sedimentos, pode ocorrer à absorção do mercúrio na forma pouco solúvel seguida de metilação/desmetilação. O ciclo é completado pelas vias de precipitação, bioconversão em formas voláteis e solúveis, liberação para a atmosfera ou bioacumulação em organismos aquáticos (OLIVEIRA, 2007).



**Figura 1** – Ciclo biogeoquímico do mercúrio em ambientes aquáticos naturais.

O mercúrio é transportado via precipitação ou deposição seca da atmosfera para o solo. Umidade, composição e pH do solo influem na formação do mercúrio gasoso. A redução do mercúrio é dificultada quando o solo se encontra seco ou quando a temperatura está baixa e o pH é ácido ( $< 5$ ) (OLIVEIRA, 2007).

As formas mercuriais encontradas em águas naturais incluem o mercúrio elementar ( $Hg^0$ ), iônico ( $Hg_2^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ), e metilado ( $CH_3Hg^+$ ,  $(CH_3)_2Hg$ ). Dentre as espécies orgânicas a predominante no ambiente aquático é metilmercúrio ( $CH_3Hg^+$ ). Estável exceto na presença de oxidantes fortes (BISINOTI; JARDIM, 2004), é considerado uma neurotoxina (HALBACH, 1995) por possuir afinidade por tecidos adiposos, tendendo a bioacumular e biomagnificar mais rapidamente que outras espécies mercuriais. A metilação ocorre principalmente na

interface água/sedimento ou nas raízes das macrófitas aquáticas, onde está localizada a maioria da população microbiana responsável pela formação do metilmercúrio. Alguns ambientes e condições ambientais contribuem para maximizar os mecanismos de metilação e complexação orgânica do mercúrio, resultando em processos de contaminação diferenciados (LACERDA; MALM, 2008). A metilação é influenciada pela temperatura, concentração de bactérias presentes no meio, pH, tipo de solo ou sedimento, concentração de sulfeto, condições de óxi-redução do meio e variações sazonais. Aparentemente, as maiores taxas de metilação de mercúrio estão relacionadas com pH ácido, baixa salinidade e a presença de matéria orgânica em decomposição em condições redutoras (MIRANDA et al., 2007), sendo o metilmercúrio mais estável em meio neutro e ácido e o dimetilmercúrio em meio básico. Como outros metais, a especiação de mercúrio é influenciada pela complexação com ligantes orgânicos e inorgânicos presentes nas águas (ROCHA; ROSA; CARDOSO, 2009; BISINOTI; JARDIM, 2004).

A disponibilidade de  $Hg^0$  para organismos aquáticos é limitada pela taxa de oxidação a  $Hg^{2+}$ , além do equilíbrio entre a metilação de  $Hg^{2+}$  a metilmercúrio e a desmetilação/volatilização, sendo os principais agentes oxidantes presentes nas águas oxigênio, nitrato, nitrito, íon férrico, sulfato, enxofre, dióxido de carbono e bicarbonato (BISINOTI, 2005).

O  $Hg^{2+}$  forma complexos em água até mesmo em baixos valores de pH, estes complexos predominam entre as formas inorgânicas de mercúrio sob condições naturais, até mesmo na presença de altas concentrações de íons cloreto. Mercúrio pode também formar complexos estáveis com vários ligantes orgânicos, especialmente aqueles contendo enxofre e compostos orgânicos naturais como ácidos húmicos e fúlvicos (OLIVEIRA, 2007; BELLIN, 2006; ROCHA; ROSA, 2003). Compostos mercuriais em águas naturais são fortemente ligados ao material

particulado e facilmente transportados em mananciais e acumulados em sedimentos. Os processos regulamentadores do aporte das espécies mercuriais em sistemas aquáticos são físicos e biológicos, ocorrendo preferencialmente nas interfaces ar/água e água/sedimento (OLIVEIRA, 2007; FADINI; JARDIM, 2001).

A contaminação pelo mercúrio é considerada como, um dos mais perigos dentre as agressões antropogênicas ao ambiente. O mercúrio é um dos poucos metais poluentes que já causou a morte de seres humanos devido à ingestão de alimentos contaminados (LACERDA; SALOMONS, 1992).

Existem duas maneiras de contaminação dos seres humanos por mercúrio: ocupacional e ambiental. A primeira é mais conhecida e está ligada ao ambiente de trabalho, como mineração e indústrias. A contaminação ambiental, por sua vez, é provocada pela dieta alimentar, comumente pela ingestão de peixes de água doce ou salgada, provocando problemas no sistema nervoso central (SOUZA; BARBOSA, 2000).

No Brasil, estudos sobre a contaminação de mercúrio em peixes da Amazônia mostram que o metilmercúrio corresponde a cerca de 90% da concentração total de Hg analisado e a dieta da maioria da população indígena e ribeirinha é constituída de peixe, aumentando assim a exposição destas populações às fontes de contaminação de mercúrio (MICARONI; BUENO; JARDIM, 2000).

## **1.5 - LOCALIZAÇÃO E DESCRIÇÃO DOS RIOS TOCANTINS, MADEIRA E NEGRO**

### **1.5.1 – RIO TOCANTINS**

Sua nascente fica no estado de Goiás, na divisa entre os municípios de Ouro Verde e Petrolina. Atravessa 4 estados (Goiás, Tocantins, Pará e Maranhão) fazendo confluência com rio Araguaia na



### 1.5.2 - RIO MADEIRA

O rio Madeira nasce com o nome de rio Beni na Cordilheira dos Andes, Bolívia, desce das cordilheiras em direção ao norte recebendo então o rio Mamoré-Guaporé, tornando-se o rio Madeira até sua confluência com o rio Amazonas. Na época de cheia inunda grandes porções da planície florestal, trazendo troncos e resto de madeiras. Possui extensão total de aproximadamente 3240 km dos quais aproximadamente 1425 km localiza-se em território brasileiro. É um rio de água barrenta, sendo sua carga de sedimentos transportados estimada entre 1,37 e 1,64 milhões de toneladas/dia na foz (MARTINELLI et al., 1989).

Seu regime hidrológico é caracterizado por um período de águas baixas, de Julho a Outubro, e um período de águas altas, de Fevereiro a Maio. O volume de água do Madeira é elevado, sua descarga anual média foi estimada em 29.000 m<sup>3</sup>/s na foz, com valores máximos de 40.000 m<sup>3</sup>/s na cheia e mínimos de 4.000 m<sup>3</sup>/s na vazante (MARTINELLI et al., 1989). Dentre os afluentes amazônicos, é um dos maiores tributários em termos da descarga de água, contribuindo com aproximadamente 15% da descarga líquida total do rio Amazonas (MARTINELLI et al., 1989).





**Figura 3:** Mapa ilustrativo da localização do rio Madeira.

### 1.5.3 - RIO NEGRO

O rio Negro é um grande tributário do rio Amazonas, sua nascente localiza-se na Colômbia pré-Andina, possui extensão de aproximadamente 1700 km. Seus principais afluentes são os rios Branco e Vaupés. É navegável por 720 quilômetros acima de sua foz. Todo ano, com o degelo nos Andes e a estação das chuvas na região Amazônica, o nível do rio sobe vários metros, alcançando sua máxima entre os meses de Junho e Julho. O nível do rio diminui até meados de Novembro, quando novamente inicia o ciclo da cheia. Durante as cheias transborda, inundando as regiões ribeirinhas em distâncias que vão de 32 km até 640 km (DOREA; BARBOSA; SILVA, 2006).

Em Manaus, a máxima do rio Negro vem sendo registrado há mais de cem anos, e há um quadro no Porto de Manaus com todos os registros históricos, inclusive a maior cheia de todos os tempos, ocorrida

em 2012, alcançando 29,87 metros e o menor nível do rio foi em 2010 chegando a 13,63 metros (PORTO DE MANAUS, 2014).

É o afluente do rio Amazonas com maior concentração de matéria orgânica dissolvida, suas águas são ácidas e com baixa concentração de sais minerais (OLIVEIRA, 2007; SILIOLI, 1968).



**Figura 4:** Mapa ilustrativo da localização do rio Negro.

## **2 - OBJETIVO**

### **2.1 – OBJETIVO GERAL**

Comparar nas mesmas condições experimentais a capacidade de metilação de mercúrio entre diferentes tipos de amostras de água existentes na região Amazônica: águas claras (rio Tocantins – Região de Goiás), brancas (rio Madeira - Região de Rondônia) e pretas (rio Negro – Amazonas) na presença e ausência de macrófitas.

### **2.2 – OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

Em amostras de águas dos três rios citados acima, o trabalho teve como objetivo:

- (a) Determinar alguns parâmetros físico-químicos da resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente, CONAMA Nº 357, DE 17 DE MARÇO DE 2005, com a finalidade de caracterizar a água dos três rios;
- (b) Enriquecer as amostras de águas dos três rios com  $Hg^{+2}$  e  $Hg^0$  e acompanhar a variação dos parâmetros pH, potencial redox, condutividade, carbono orgânico,  $Hg_{total}$  e  $Hg_{org}$ , na presença e ausência de macrófitas durante 15 dias, pois após esse período as macrófitas aquáticas começam a deteriorar;
- (c) Avaliar a capacidade de metilação do mercúrio nas amostras de água dos três rios e a influência das macrófitas neste processo.

### **3 - MATERIAIS E MÉTODOS**

#### **3.1 - EQUIPAMENTOS E ACESSÓRIOS**

Os equipamentos e acessórios utilizados para o desenvolvimento do trabalho foram:

- Balança analítica, Mettler, modelo AE200;
- Balança semi-analítica, Gehaka, modelo BG 1000;
- Espectrômetro de fluorescência atômica por vapor frio (CVAFS), Brooks Rand, modelo Merx;
- Espectrômetro de Absorção Atômica (CVAAS), Perkin Elmer, modelo AAnalyst 100;
- Espectrômetro de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP EOS), Thermo Jarrell, modelo Ash IRFS/AP;
- Espectrofotômetro UV/Visível, Hack, modelo DR 2000;
- Sonda multiparamétrica, YSI, modelo MDS;
- Mesa agitadora, Tecnal, modelo TE - 140;
- Bloco digestor, Tecnal, modelo TE;
- Funil de separação de polietileno de 500 mL;
- Frascos PET de 500 mL, cortados para fazer os microcosmos;
- Vidrarias convencionalmente utilizada em laboratório de Química Analítica.

#### **3.2 - REAGENTES E SOLUÇÕES**

Os reagentes utilizados foram de pureza analítica, sendo as soluções preparadas com água deionizada. Os reagentes/soluções utilizados para o desenvolvimento do trabalho foram:

- Ácido clorídrico (J.T. Baker);
- Ácido nítrico (J.T. Baker);
- Ácido sulfúrico (Merck);
- Diclorometano (Exodo);
- Mercúrio metálico (Merck);
- Peróxido de hidrogênio (Mallinckrodt);

- Dicromato de potássio (Synth);
- Sulfato ferroso amoniacal (Synth);
- Cloreto de potássio (Synth);
- Cloreto de bromo: solução preparada a partir de 11g KBr e 15g KBrO<sub>4</sub> (Merck) em 200 mL de água deionizada e 800 mL HCl (BISINOTI, 2005);
- Solução de cloreto estano 10% (Mallinckrodt);
- Solução estoque de íons Hg<sup>2+</sup>: Solução estoque de concentração de 1000 mg L<sup>-1</sup> (Merck)
- Soluções de referência de íons Hg<sup>2+</sup> de concentração 10000 e 1000 ng L<sup>-1</sup> íons Hg<sup>2+</sup> (utilizadas para o preparo das curvas analíticas): preparada a partir da diluição adequada da solução estoque. Para preservação foi necessário adicionar 50 µL 100 mL<sup>-1</sup> de uma solução 0,5 % m/v de íons Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Synth) e 1,0 mL 100,0 mL<sup>-1</sup> de solução de concentrada de HCl (Mallinckrodt);
- Solução de referência de íons Hg<sup>2+</sup>: Solução estoque de concentração de 1000 mg L<sup>-1</sup>, preparada com nitrato de mercúrio(II), preparada em água deionizada e padronizada em relação a solução estoque (Merck). Utilizada para enriquecer as amostras de água com Hg<sup>2+</sup>;
- Solução de HCl 10,0 % (v/v) saturada em KCl: Preparada por adição de solução de HCl em água ultrapura na proporção 10 % (v/v), seguida da adição de KCl (Aldrich) até saturação;
- Solução de hidroxilamina 30 % (m/v): Preparada por diluição de 30,0 g de cloridrato de hidroxilamina (Mallinckrodt) em 100,0 mL de água ultrapura. Esta solução foi purgada por 1 hora pela passagem de N<sub>2</sub> livre de mercúrio.

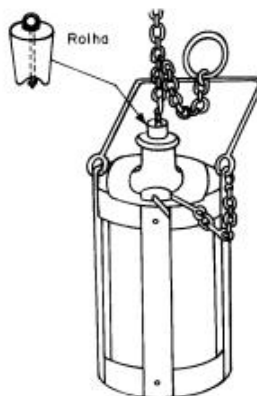
### 3.3 – LIMPEZA DO MATERIAL A SER UTILIZADO NAS COLETAS E ANÁLISES

Os frascos PET (Politereftalato de etileno) foram lavados com três porções de solução concentrada de  $\text{HNO}_3$ , posteriormente enxaguados exaustivamente com água deionizada e embalados em sacos plásticos.

O material de vidro foi colocado com fundo voltado para cima dentro de um béquer de 10 litros contendo no fundo um suporte de vidro com furos e 300 mL de solução concentrada de  $\text{HNO}_3$ . O sistema foi tampado com vidro de relógio. O béquer foi aquecido em chapa por 2 horas a  $50^\circ\text{C}$ . Posteriormente os frascos foram enxaguados exaustivamente com água deionizada. Após limpeza o material de vidro foi guardado em cubas plásticas com tampa. A solução ácida foi utilizada três vezes e descartada (OLIVEIRA, 2007).

### 3.4 – COLETA DAS AMOSTRAS DE ÁGUA

Para cada rio as amostras de água foram coletadas em seis pontos distintos, a um metro de profundidade utilizando coletor de amostras apropriado (Figura 5), posteriormente as amostras foram misturadas formando uma amostra composta de cada rio.



**Figura 5:** Modelo de amostrador de água utilizado nas coletas a 1 metro de profundidade.

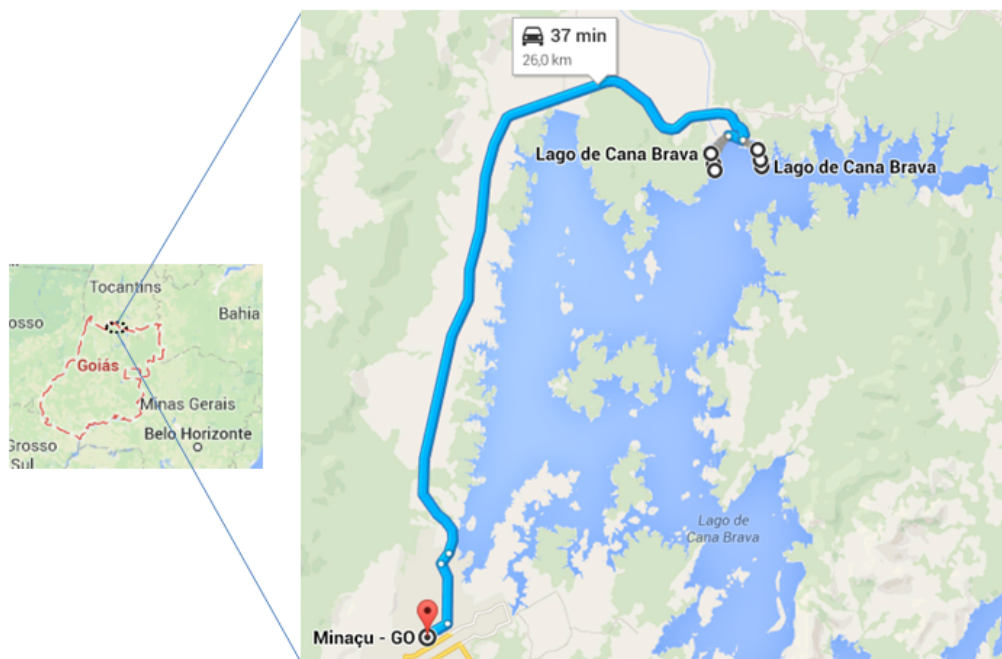
Cada amostra composta de água foi separada em três porções sendo todas armazenadas em frascos PET, pois segundo Fadini; Jardim (2000), praticamente não há interação entre o mercúrio e este material de coleta (frascos PET).

A primeira porção de amostra foi extraída com diclorometano em funil de separação de polietileno de 500 mL e armazenada sob refrigeração (quantificação de mercúrio orgânico) (BISINOTI, 2005), para cada extração são necessários 300 mL de amostra, portanto necessita-se de no mínimo 1 litro de amostra de cada rio para fazer uma triplicata; a segunda porção (quantificação de metais) de amostra de água foi preservada com solução de ácido nítrico (HNO<sub>3</sub> 65% ultra-puro, Merck), conforme orientado pela EPA (Environmental Protection Agency), neste caso foram coletados 2 litros de amostra de cada rio; a terceira porção de amostra de água (*in natura*) foi refrigerada para posteriores ensaios sobre metilação, sendo que cada para formar cada microcosmo são necessários 300 mL de amostra, portanto foi coletado um total de 10 litros de amostra de cada rio. Os pontos de amostragens são mostrados na Tabela 2 e Figuras de 6 a 8.

**Tabela 2:** Pontos de coleta das amostras de água dos rios Tocantins, Madeira e Negro.

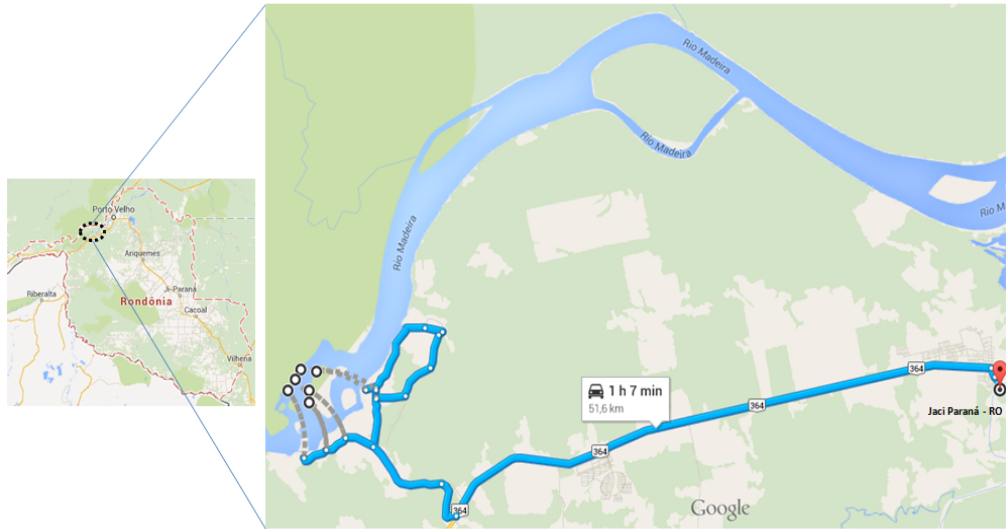
<b>RIOS</b>	<b>PONTOS DE COLETA</b>	<b>COORDENADAS GEOGRÁFICAS (LATITUDE / LONGITUDE)</b>
<b>TOCANTINS</b>	<b>1</b>	13°24'24.03"S / 48°8'45.94"W
	<b>2</b>	13°24'20.93"S / 48°8'1.58"W
	<b>3</b>	13°24'33.19"S / 48°8'43.28"W
	<b>4</b>	13°24'29.63"S / 48°7'59.09"W
	<b>5</b>	13°24'39.65"S / 48°8'42.73"W
	<b>6</b>	13°24'36.20"S / 48°7'57.57"W

<b>MADEIRA</b>	1	9°15'56.3"S / 64°39'56.1"W
	2	9°15'43.9"S / 64°39'47.1"W
	3	9°15'31.7"S / 64°39'39.1"W
	4	9°15'33.1"S / 64°39'18.0"W
	5	9°15'56.9"S / 64°39'27.9"W
	6	9°16'10.8"S / 64°39'28.1"W
<b>NEGRO</b>	1	1°22'38.0"S / 61°58'44.9"W
	2	1°22'16.9"S / 62°00'17.6"W
	3	1°21'57.2"S / 62°01'47.9"W
	4	1°20'36.4"S / 61°01'27.8"W
	5	1°21'17.1"S / 62°00'13.9"W
	6	1°21'40.1"S / 61°58'42.8"W



**Figura 6:** Localização dos pontos de coleta das amostras de água do rio Tocantins.





**Figura 7:** Localização dos pontos de coleta das amostras de água do rio Madeira.



**Figura 8:** Localização dos pontos de coleta das amostras de água do rio Negro.

### **3.5 – COLETA DAS AMOSTRAS DE MACRÓFITAS (*Salvinia minima*)**

Pela dificuldade de transporte, as amostras de macrófitas foram coletadas apenas no rio Tocantins e utilizadas nos experimentos dos três rios estudados. Após localizar um banco de macrófitas, a coleta foi feita manualmente utilizando luvas de látex acondicionadas em cubas de polietileno contendo água do respectivo rio e transportadas o mais rápido possível para o laboratório para início dos ensaios.

### **3.6 - CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DAS AMOSTRAS DE ÁGUA DOS RIOS TOCANTINS, MADEIRA E NEGRO (PARAMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DA RESOLUÇÃO DO CONAMA 357 DE MARÇO DE 2005)**

#### **3.6.1 – DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS pH, POTENCIAL REDOX, CONDUTIVIDADE E OXIGÊNIO DISSOLVIDO**

Os parâmetros físico-químicos pH, potencial redox, condutividade elétrica, oxigênio dissolvido foram determinados utilizando sonda multiparamétrica YSI, modelo MDS previamente calibrada. Para a calibração do pH foram utilizados tampões comerciais com valores de pH 7,00 e 4,00 a 25°C da marca êxodo; potencial redox foi verificado com solução comercial com potencial conhecido de 476 mV a 25°C (Eletrodo de referência de Ag/AgCl em KCl saturado) da marca Qhemis High Purity; condutividade elétrica foi calibrada com padrão de condutividade comercial de 1412  $\mu\text{S cm}^{-1}$  a 25°C da marca êxodo, a calibração do oxigênio dissolvido foi feita deixando a sonda exposta ao ar, seguindo o procedimento de calibração indicado pelo fabricante.

#### **3.6.2 – DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE METAIS**

Para a determinação dos metais Sb, As, Ba, Be, B, Cd, Pb, Co, Cr, Li, Mn, Ni, Ag, Se, U, V, Zn o procedimento foi: em becker de 600 mL

foram adicionados 500 mL de amostra, 5 mL de ácido nítrico concentrado e aqueceu-se a 70 °C até um volume de aproximadamente 25 mL, posteriormente adicionou-se mais 5 mL de ácido nítrico concentrado e aumentou-se a temperatura para 150 °C por mais 5 minutos, após resfriamento a amostra foi avolumada em balão volumétrico de 50,00 mL. Para os parâmetros alumínio dissolvido, cobre dissolvido, ferro dissolvido filtrou-se as amostras de água em membrana 0,45 µm e posteriormente seguiu-se o mesmo procedimento acima. Foi feita uma prova em branco com água deionizada seguindo o mesmo procedimento.

As amostras pré-concentras foram então medidas em Espectrômetro de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICPEOS) em equipamento da marca Thermo Jarrell Ash, modelo IRFS/AP.

### 3.6.3 – DETERMINAÇÃO DE DEMANDA BIOQUÍMICA DE OXIGÊNIO (DBO)

Demanda bioquímica de oxigênio foi feita em equipamento da Hack modelo BODtrak, seguindo metodologia recomenda pelo fabricante, onde 300 mL de amostra de água a 20 °C são transferidos para um frasco âmbar, adiciona-se um nutriente (crescimento dos microorganismos) e na parte superior sem contato com a amostra de água fixa-se um aparato de borracha contendo cloreto de lítio (absorver o gás carbônico gerado durante a decomposição da matéria orgânica), o sistema é fechado e agitado durante todo o período de determinação. DBO é determinado por diferença de pressão (consumo de oxigênio) após 5 dias a 20 °C (sala climatizada).

### 3.6.4 – DETERMINAÇÃO DE SÓLIDOS DISSOLVIDOS

Para determinação de sólidos dissolvidos as amostras de águas foram filtradas em membrana 0,45 µm, posteriormente 500 mL da

amostra filtrada foi evaporada a 80 °C em cápsula de porcelana e quantificadas por diferença de massa (gravimetria).

### 3.6.5 – DETERMINAÇÃO DE COR (PtCo) e TURBIDEZ (FTU)

Para determinação de Cor (PtCo) as amostras de águas foram filtradas em membrana 0,45 µm, entretanto para determinação de turbidez a amostra foi medida in natura. A quantificação de ambos os parâmetros foram feitas em espectrofotômetro da Hack modelo DR 2000 conforme metodologia descrita no manual do equipamento.

### 3.6.6 - DETERMINAÇÃO DE CIANETO, CLORETO, FÓSFORO, NITRATO, NITROGÊNIO AMONIACAL, SULFATO, SULFETO, FENOL, SUBSTÂNCIAS TENSOATIVAS

Cianeto, cloreto, fósforo, nitrato nitrogênio amoniacal, sulfato, sulfeto, fenol e substâncias tensoativas foram quantificadas em espectrofotômetro da Hack modelo DR 2000 utilizando metodologias e kits específicos recomendados pelo manual do equipamento para cada parâmetro.

### 3.6.7 – ÓLEOS E GRAXAS (OG)

Os óleos e graxas são substâncias orgânicas de origem mineral, vegetal ou animal. Estas substâncias geralmente são hidrocarbonetos, gorduras, ésteres, entre outros. São raramente encontrados em águas naturais, sendo normalmente oriundos de despejos e resíduos industriais, esgotos domésticos, efluentes de oficinas mecânicas, postos de gasolina, estradas e vias públicas. Para a determinação do teor de óleos e graxas adotou-se a metodologia descrita no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (1992). O método de análise refere-se à extração com solvente pelo método de Soxhlet (diferença de massa do frasco coletor antes e após a extração). O procedimento foi acidificar a 1 litro de amostra com 2 mL de ácido

sulfúrico e posterior filtragem em cartucho de celulose. O cartucho foi seco em estufa a 60 °C e introduzido no equipamento de extração de gordura marca Tecnal, modelo 8/50 e refluxado por 2h com éter de petróleo, seguido da eliminação do solvente e pesagem.

### **3.7 - DETERMINAÇÃO DE MERCÚRIO ORGÂNICO ( $Hg_{org}$ ) E TOTAL ( $Hg_{total}$ ) EM ÁGUAS**

Para extrair o  $Hg_{org}$  das amostras de água (BISINOTI, 2005), em frascos PET de 500 mL previamente limpos conforme item 3.3, adicionaram-se 200 mL da amostra, 15,0 mL de solução de KCl saturada em HCl 10% (m/v) e 30,0 mL de diclorometano, o sistema foi fechado e agitado por 12 horas a 60 rpm em mesa agitadora Famem. Transferiu-se o conteúdo quantitativamente para um funil de separação de polietileno de 500 mL, recolheu-se a fase orgânica em frasco PET de 100 mL, contendo 50 mL de água deionizada, aqueceu-se em banho de água a 45°C até evaporação do diclorometano, ao final borbulhou-se gás argônio para garantir a eliminação de praticamente todo diclorometano e avolumou-se a amostra para 50,00 mL, em balão volumétrico. O procedimento a partir deste momento é comum tanto para  $Hg_{total}$  quanto para  $Hg_{org}$ , onde foi adicionado 1,0 mL de solução de cloreto de bromo 0,02 mol L<sup>-1</sup>, deixando em repouso por 30 minutos para o mercúrio passar por um processo de oxidação. A diferença é que para preparo da amostra na determinação de  $Hg_{total}$  a adição de cloreto de bromo é feita diretamente em uma alíquota de 50,00 mL da amostra.

Os teores de  $Hg_{total}$  e  $Hg_{org}$  em amostras de água dos rios foram quantificados por espectrofotometria de fluorescência atômica por vapor frio (CVAFS) em equipamento Brooks Rand, modelo Merx (menor limite de quantificação em relação à determinação por CVAAS). Entretanto nos experimentos de metilação (amostras enriquecidas com Hg) as determinações foram feitas por espectrometria de absorção atômica por

vapor frio (CVAAS) em Espectrômetro de Absorção Atômica Perkin Elmer, modelo AAnalyst 100, por ser uma técnica de determinação mais rápida.

Considera-se que cerca de 95% do mercúrio orgânico está na forma de metilmercúrio (BISINOTI, 2005) e o  $Hg_{total}$  representa todas as espécies de mercúrio presentes na amostra, envolvendo uma etapa prévia de oxidação dessas espécies para  $Hg^{2+}$  antes da quantificação.

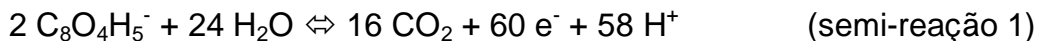
### **3.8 - DETERMINAÇÃO DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL (COT) EM ÁGUAS**

O COT foi determinado por titulometria via redução de  $Cr^{6+}$  em meio ácido sulfúrico utilizando ferroína como indicador, fazendo adaptações de metodologias empregadas por Graner et al., 1998 e Raiy et al., 1999. Neste caso a amostra foi digerida com solução concentrada de ácido sulfúrico contendo sulfato de prata como catalisador em quantidade conhecida de  $Cr^{6+}$  em excesso, o qual posteriormente foi titulado com solução de  $Fe^{2+}$  previamente padronizada, conforme metodologia descrita abaixo:

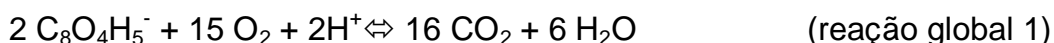
Em tubos de vidro medindo 2,5 cm de diâmetro por 25 cm de altura foram adicionados cerca de 10 mg de  $HgSO_4$ , 5,00 mL de solução de  $K_2Cr_2O_7$  0,0100 mol  $L^{-1}$ , 25,00 mL de amostra de água e cerca de 10 mL de  $H_2SO_4$  contendo aproximadamente 10g de  $AgSO_4$  por litro. Os tubos foram colocados em bloco digestor Tecnal, modelo TE, e aquecidos a 40 °C durante 12 horas para diminuição do volume, posteriormente a 150 °C durante 2 horas para oxidação da matéria orgânica. Após resfriamento o conteúdo é transferido para erlenmeyer de 250 mL, adicionaram-se 5 gotas de indicador de ferroína e titulou-se com solução de  $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$  0,01 mol  $L^{-1}$ , previamente padronizada com  $K_2Cr_2O_7$  0,0100 mol  $L^{-1}$ . Uma prova em branco (água deionizada) e um padrão de

hidrogenoftalato de potássio foram utilizados em cada conjunto de soluções analisadas.

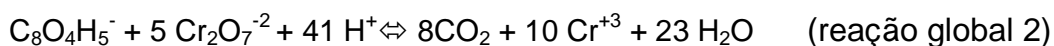
As semi-reações empregadas são:



Sendo a reação de oxidação do hidrogenoftalato de potássio pelo oxigênio o somatório das semi-reações 1 e 2:



Substituindo a semi-reação 2 pela semi-reação 3, temos a reação de oxidação equivalente do hidrogenoftalato de potássio com o dicromato de potássio



A estequiometria da reação global 2 foi usada para os cálculos do COT nas amostras de água durante o período estudado.

### 3.9 - ENSAIOS SOBRE A METILAÇÃO DO MERCÚRIO

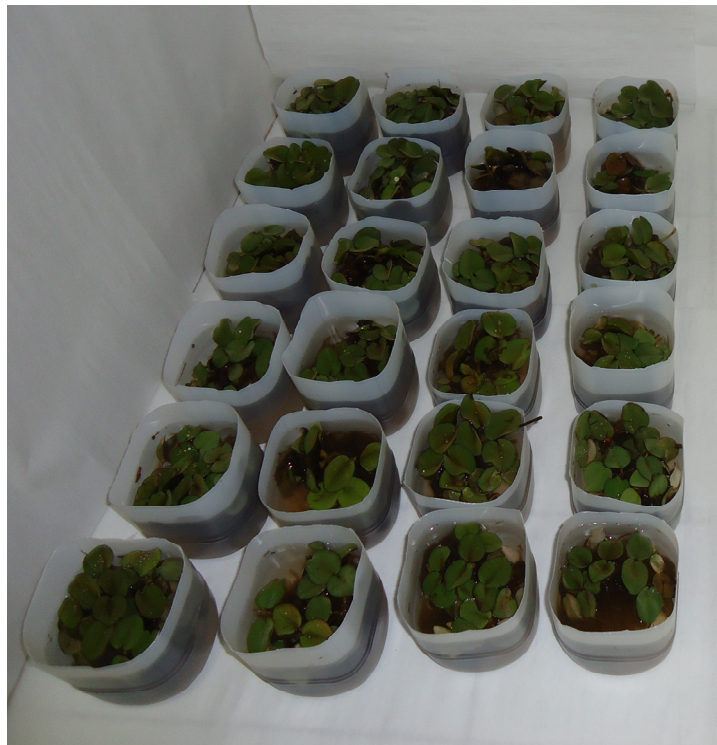
Como os locais de amostragem das águas dos rios propostas neste trabalho são muito distantes (região Amazônica), antes de iniciar os ensaios sobre metilação de mercúrio, algumas tentativas para escolher a concentração de enriquecimento com  $\text{Hg}^{+2}$  foram feitas em uma amostra de água (rio das Cruzes) coletada na jusante do aporte do tratamento do esgoto da cidade de Araraquara no estado de São Paulo (garantir presença de matéria orgânica na amostra de água). A concentração escolhida foi fixada e os ensaios nas amostras de água dos rios Tocantins, Madeira e Negro foram iniciados conforme descrito a seguir:

Em frascos de polietileno de 500 mL, sendo um frasco para cada período de tempo analisado, foram adicionados 300 mL de água do respectivo rio. Posteriormente foi adicionada uma quantidade conhecida de solução de  $\text{Hg}^{2+}$  totalizando  $1 \text{ mg L}^{-1}$  (concentração escolhida para acompanhar possíveis perdas de mercúrio inorgânico nas amostras de água dos rios, principalmente por adsorção em material particulado e/ou complexação com matéria orgânica) e retirou-se imediatamente uma alíquota de 50 mL para determinação de  $\text{Hg}_{\text{total}}$  e 200 mL para determinação de  $\text{Hg}_{\text{org}}$  (tempo inicial). Posteriormente foram coletadas alíquotas em função do tempo durante 15 dias. Em cada alíquota foi determinado mercúrio total, mercúrio orgânico, carbono orgânico total, potencial redox, pH e condutividade. Paralelamente outro experimento substituindo  $\text{Hg}^{2+}$  por  $\text{Hg}^0$  foi feito adicionando-se 0,30g de Hg metálico a cada frasco totalizando um enriquecimento de 0,1 % (BISINOTI; JARDIM, 2003). Os mesmos experimentos foram feitos também na presença de macrófitas em amostras de água dos três rios.



### 3.10 - PREPARO DOS MICROCOSMOS (ÁGUA + MACRÓFITAS)

Em balança semi-analítica, pesou-se cerca de 20 gramas de macrófitas diretamente em frascos PET e posteriormente adicionaram-se 300 mL de água do respectivo rio constituindo vários microcosmos (Figura 9).



**Figura 9:** Microcosmos (~20g macrófitas e 300 mL de água do rio Tocantins).

## **4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **4.1 – CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DAS AMOSTRAS DE ÁGUA DOS RIOS TOCANTINS, MADEIRA E NEGRO**

Visualmente notam-se diferenças entre as amostras de água coletadas, sendo as do rio Tocantins mais clara, rio Madeira mais turva com material particulado em suspensão e rio Negro possui coloração mais escura. Portanto alguns parâmetros da resolução do CONAMA 357 de 17 março de 2005 foram determinados (Tabela 3) com a finalidade de comparação entre as características físico-químicas das amostras de água. De modo geral comparativamente observou-se: maior turbidez e cor nas águas do rio Madeira; a água do rio Tocantins embora mais límpida contem maior concentração de sólidos dissolvidos; pH levemente alcalino nas águas do rio Tocantins e levemente ácida para os outros dois rios; concentração de cloreto mais elevada no rio Negro; presença de nitrogênio amoniacal nas águas dos rios Madeira e Negro; concentrações acima do valor máximo permitido na resolução do CONAMA 357 dos metais ferro e alumínio nas amostras de águas dos rios Madeira e Negro e selênio nos três rios (Tabela 3).

**Tabela 3:** Caracterização físico-química das amostras de água dos rios Tocantins, Madeira e Negro.

Parâmetro analítico	Rio Tocantins	Rio Madeira	Rio Negro	*VMP (água doce classe II)
OG (mg L <sup>-1</sup> )	<10	<10	<10	VA
DBO (mg L <sup>-1</sup> )	1,2 ±0,1	5,2 ±0,3	3,4 ±0,2	5
OD (mg L <sup>-1</sup> )	5,21 ±0,05	6,40 ±0,07	7,10 ±0,06	Não inferior a 5
Turbidez (FTU)	<1	173 ±4	103 ±5	100
Cor (PtCo)	5 ±1	160 ±5	52 ±3	75
pH	7,6 ±0,3	5,38 ±0,2	5,18 ±0,4	6,0 a 9,0
Sólidos Dissolvidos (mg L <sup>-1</sup> )	65,3 ±0,4	52,5 ±0,2	24,9 ±0,3	500
Al <sub>Dissolvido</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	0,07 ±0,006	0,16 ±0,07	0,23 ±0,02	0,1
Sb (mg L <sup>-1</sup> )	<0,001	<0,001	<0,001	0,005
As (mg L <sup>-1</sup> )	<0,005	<0,005	<0,005	0,01
Ba (mg L <sup>-1</sup> )	<0,025	0,045 ±0,1	<0,025	0,7
Be (mg L <sup>-1</sup> )	<0,025	<0,025	<0,025	0,04
B (mg L <sup>-1</sup> )	0,16 ±0,08	0,091 ±0,009	0,069 ±0,007	0,5
Cd (mg L <sup>-1</sup> )	<0,0005	<0,0005	<0,0005	0,001
Pb (mg L <sup>-1</sup> )	<0,005	<0,005	<0,005	0,01
CN (mg L <sup>-1</sup> )	<0,05	<0,05	<0,05	0,05
Cl <sup>-</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	0,8 ±0,3	10,1 ±0,5	30,4 ±0,2	250
Cloro (mg L <sup>-1</sup> )	<0,01	<0,01	<0,01	0,01
Co (mg L <sup>-1</sup> )	<0,02	<0,02	<0,02	0,05
Cu <sub>Dissolvido</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	<0,005	<0,005	<0,005	0,009
Cr (mg L <sup>-1</sup> )	<0,01	<0,01	<0,01	0,05
Fe <sub>Dissolvido</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	<0,05	0,89 ±0,08	0,52 ±0,05	0,3
F <sup>-</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	<0,05	<0,05	<0,05	1,4
P <sub>Ambiente lóxico</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	<0,1	<0,1	<0,1	0,1
Li (mg L <sup>-1</sup> )	<0,05	<0,05	<0,05	2,5
Mn (mg L <sup>-1</sup> )	<0,025	0,12 ±0,07	0,036 ±0,003	0,1
Hg (µg L <sup>-1</sup> )	0,052 ±0,0009	0,068 ±0,0006	0,051 ±0,0006	0,2
Ni (mg L <sup>-1</sup> )	<0,02	<0,02	<0,02	0,025
N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	<0,2	0,75 ±0,09	0,70 ±0,01	10
N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	<0,05	<0,05	<0,05	1
N-NH <sub>3</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	<0,05	1,17 ±0,06	0,95 ±0,04	3,7
Ag (mg L <sup>-1</sup> )	<0,005	<0,005	<0,005	0,01
Se (mg L <sup>-1</sup> )	0,023 ±0,007	0,042 ±0,002	0,028 ±0,001	0,01
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	<1	<1	<1	250
S <sup>-2</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	<0,001	<0,001	<0,001	0,002
U (mg L <sup>-1</sup> )	<0,01	<0,01	<0,01	0,02
V (mg L <sup>-1</sup> )	<0,05	<0,05	<0,05	0,1
Zn (mg L <sup>-1</sup> )	0,078 ±0,003	0,092 ±0,005	0,088 ±0,003	0,18
Fenol (ug L <sup>-1</sup> )	<1	<1	<1	3
Subst. Tensoativas (mg L <sup>-1</sup> )	<0,05	<0,05	<0,05	0,5

\*VMP – Valor Máximo Permitido

Com relação à concentração de ferro em águas, segundo Bisinoti, 2005 a presença de par redox Fe<sup>+2</sup>/Fe<sup>+3</sup> e peróxido sob radiação ultravioleta pode gerar um processo empregado na destruição da matéria orgânica, conhecido como Foton-Fenton. A presença de nitrogênio

amoniaco na água é um indicio de matéria orgânica em decomposição, sendo que no item 4.2 verificou-se presença de matéria orgânica na água do rio Madeira e Negro. A presença de cloreto e matéria orgânica na água pode inferir em processos de complexação do mercúrio no meio. A concentração de mercúrio determinada nas amostras de água dos rios não interfere no estudo sobre metilação do mercúrio, pois para esses ensaios as águas foram enriquecidas com esse elemento.

## **4.2 - CONCENTRAÇÃO DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL (COT)**

O processo de metilação de mercúrio pode ser biótico ou abiótico, sendo o processo biológico predominante, entretanto o processo de metilação de mercúrio pode ser favorecido com o aumento da matéria orgânica do meio (MAURO; GUIMARÃES, 1999). Portanto para efeito de comparação entre os mananciais este parâmetro foi medido no período de 15 dias. Durante os ensaios somente em alguns períodos foram determinados a concentração de carbono orgânico total, sendo no tempo inicial, 8 horas, 1, 7 e 15 dias.

### **4.2.1 – CONCENTRAÇÃO DE COT EM AMOSTRAS DE ÁGUA DOS RIOS TOCANTINS, MADEIRA E NEGRO**

Os resultados listados nas Tabelas 4 e 5 foram obtidos por titulação e a amostra de água coletada no rio Tocantins apresentou concentração de COT abaixo do limite de determinação para essa técnica ( $5 \text{ mg L}^{-1}$ ). Porém o objetivo foi comparar a concentração de COT entre os mananciais, sendo as maiores concentrações observadas no rio Negro, Madeira e Tocantins, respectivamente (Tabela 4).

**Tabela 4:** Média e desvio padrão da concentração de COT no período de 15 dias em amostras de água dos rios Tocantins, Madeira e Negro enriquecidas com  $Hg^{2+}$  e  $Hg^0$ .

Rio	Mercúrio(II)	Mercúrio metálico
	Concentração de COT ( $mg L^{-1}$ )	Concentração de COT ( $mg L^{-1}$ )
Tocantins	< 5,0	< 5,0
Madeira	12,8 ±1,4	13,3 ±1,9
Negro	29,3 ±1,8	33,1 ±2,4

#### 4.2.2 - CONCENTRAÇÃO DE COT EM AMOSTRAS DE ÁGUA DOS RIOS TOCANTINS, MADEIRA E NEGRO NA PRESENÇA E AUSÊNCIA DE MACRÓFITAS

A introdução das macrófitas nas amostras de água dos rios inferiu no acréscimo na concentração de COT na água do rio Tocantins (proveniente das raízes de tais plantas), entretanto não foi observada mudança significativa na concentração de COT nas amostras dos rios Madeira e Negro (Tabela 5).

**Tabela 5:** Média e desvio padrão da concentração de COT no período de 15 dias em amostras de água do rio Tocantins, Madeira e Negro na presença e ausência de macrófitas, enriquecidas com  $Hg^{2+}$  e  $Hg^0$ .

Rio	Mercúrio(II)		Mercúrio metálico	
	Sem macrófitas	Com macrófitas	Sem macrófitas	Com macrófitas
	COT ( $mg L^{-1}$ )	COT ( $mg L^{-1}$ )	COT ( $mg L^{-1}$ )	COT ( $mg L^{-1}$ )
Tocantins	< 5,0	8,0±1,9	< 5,0	8,9±2,2
Madeira	12,8±1,4	13,2±1,7	13,3±1,9	13,9±2,3
Negro	29,3±1,8	29,7±2,1	33,1±2,4	32,9±2,7

#### 4.3 - INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE ESPÉCIES MERCURIAIS ( $Hg^{2+}$ E $Hg^0$ ) NA CONDUTIVIDADE

A condutividade elétrica da água é uma medida relativa e está diretamente relacionada às espécies iônicas existentes no meio, permitindo acompanhar a aumento ou diminuição de tais espécies.

#### 4.3.1 - INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE ESPÉCIES MERCURIAIS ( $\text{Hg}^{2+}$ E $\text{Hg}^0$ ) NA CONDUTIVIDADE DAS AMOSTRAS DE ÁGUAS DOS RIOS TOCANTINS, MADEIRA E NEGRO

Nas Figuras 10 e 11 observa-se que a amostra do rio Tocantins embora aparentemente com água mais límpida possui mais espécies iônicas, seguido pelos rios Madeira e Negro respectivamente. A amostra de água do rio Negro enriquecido com  $\text{Hg}^{2+}$  apresentou aumento da condutividade em função ao tempo com valores que variaram de aproximadamente 35 a 70  $\mu\text{S cm}^{-1}$  (Figura 11). Provavelmente reações químicas e/ou biológicas geraram espécies iônicas na água. O experimento onde amostra de água coletada no rio Negro foi enriquecida com  $\text{Hg}^0$  (Figura 13) apresentou maior aumento da condutividade em função do tempo, variando de aproximadamente 35 a 160  $\mu\text{S cm}^{-1}$ . Neste caso, pode-se inferir que houve também contribuição de processos de oxidação de  $\text{Hg}^0$  para  $\text{Hg}^{2+}$ , esta sugestão se fortalece quando observa-se a formação de mercúrio total a partir do  $\text{Hg}^0$  no item 4.7 (Figuras 52 e 53). Amostras coletadas nos rios Tocantins e Madeira não apresentaram variações significativas da condutividade comparadas às amostras de água do rio Negro, sugerindo baixa variação das espécies iônicas (Figura 11).

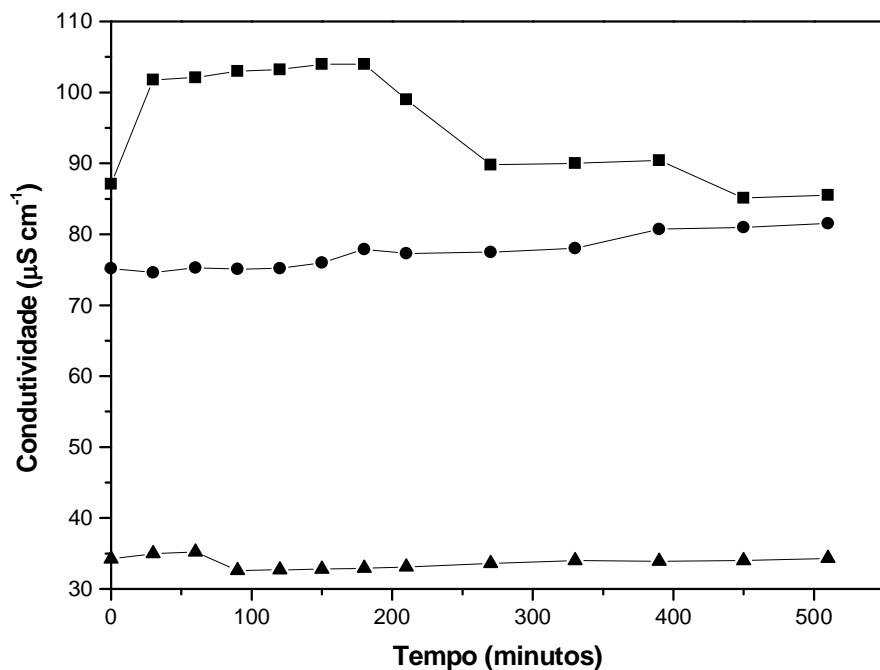


Figura 10: Variação da condutividade durante o período de 510 minutos em amostras de água dos rios Tocantins, Madeira e Negro enriquecidas com  $\text{Hg}^{2+}$  (■ rio Tocantins, • rio Madeira, ▲ rio Negro).

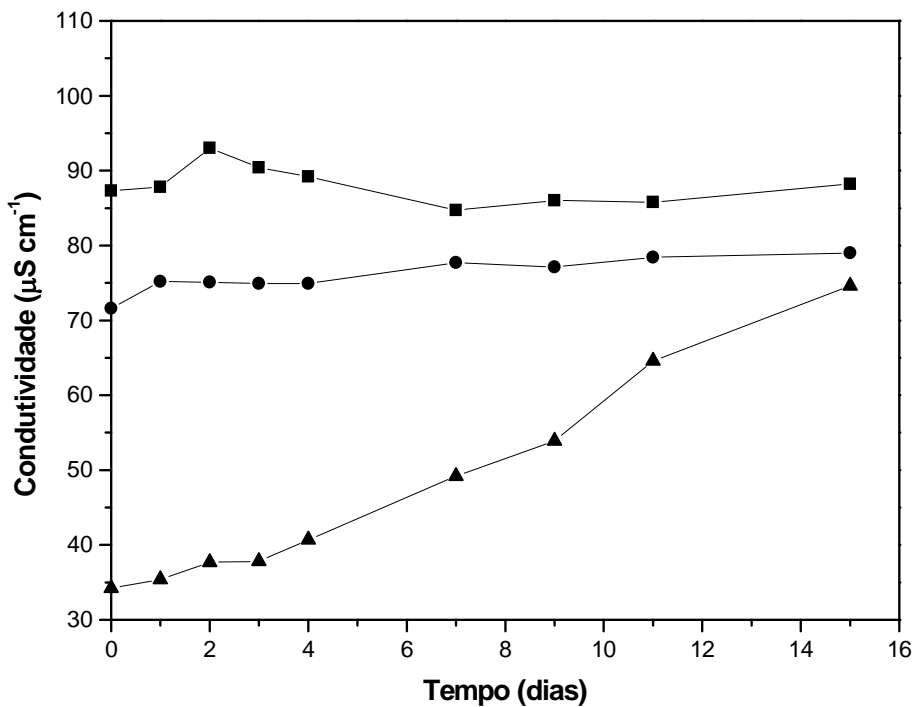
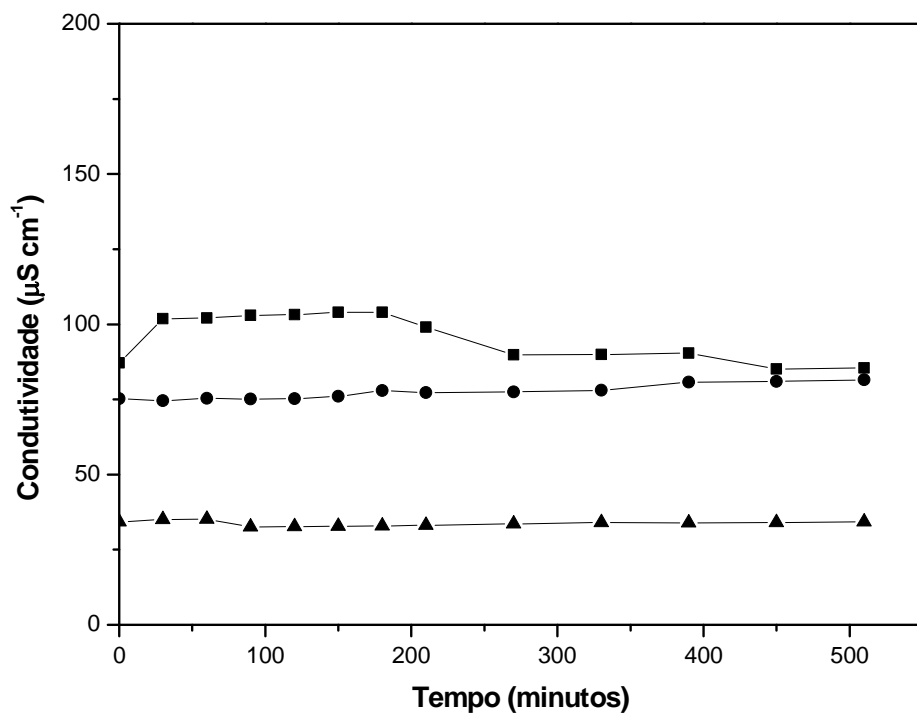
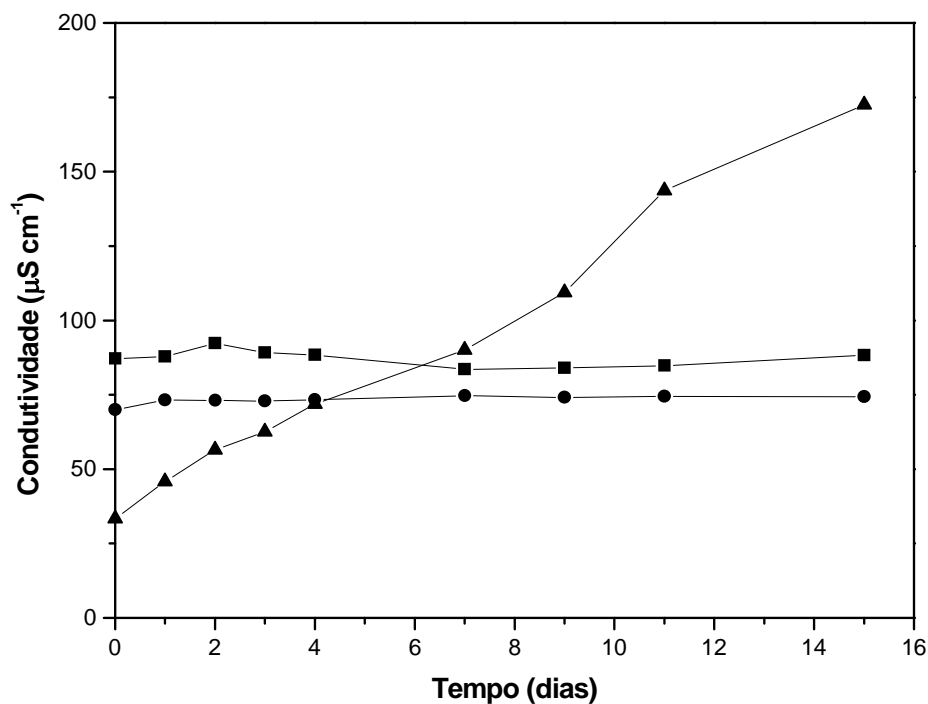


Figura 11: Variação da condutividade durante o período de 15 dias em amostras de água dos rios Tocantins, Madeira e Negro enriquecidas com mercúrio  $\text{Hg}^{2+}$  (■ rio Tocantins, • rio Madeira, ▲ rio Negro).



**Figura 12:** Variação da condutividade durante o período de 510 minutos em amostras de água dos rios Tocantins, Madeira e Negro enriquecidas com  $\text{Hg}^0$  (■ rio Tocantins, ● rio Madeira, ▲ rio Negro).

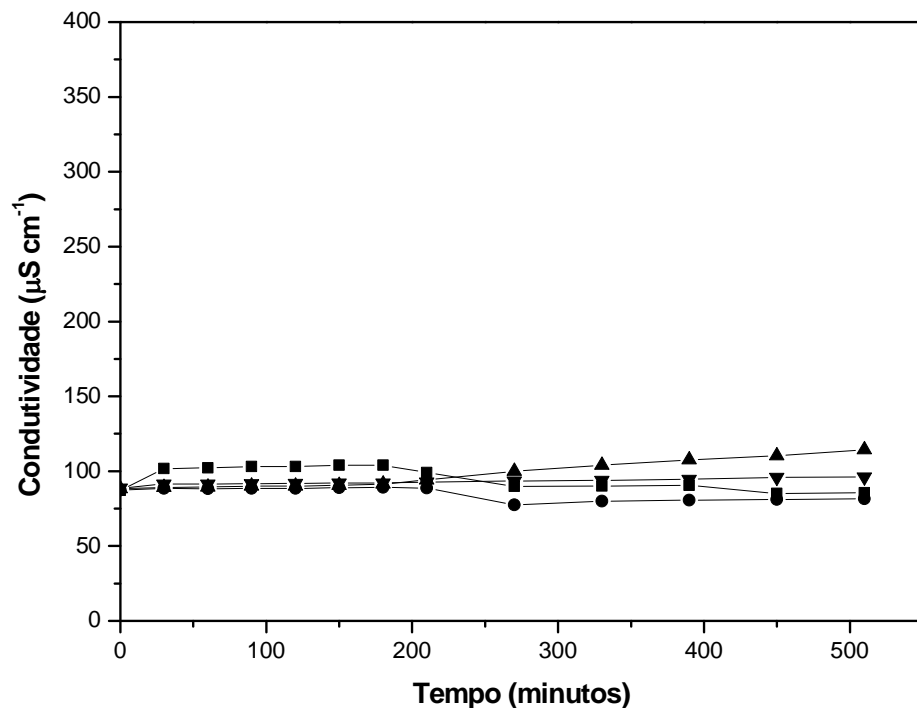


**Figura 13:** Variação da condutividade durante o período de 15 dias em amostras de água dos rios Tocantins, Madeira e Negro enriquecidas com mercúrio  $\text{Hg}^0$  (■ rio Tocantins, ● rio Madeira, ▲ rio Negro).

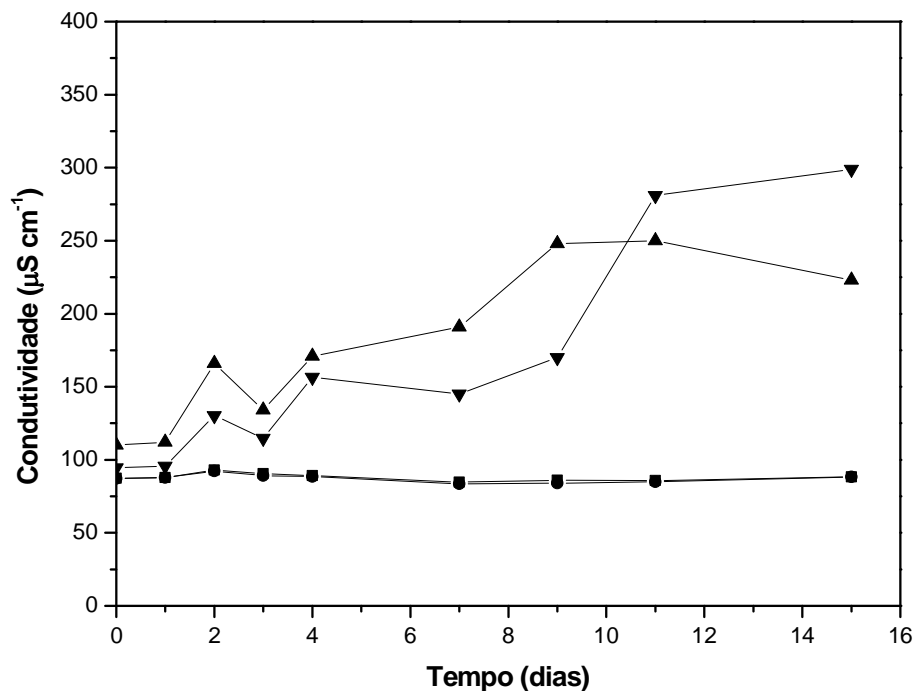


#### 4.3.2 - INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE ESPÉCIES MERCURIAIS ( $\text{Hg}^{2+}$ E $\text{Hg}^0$ ) NA CONDUTIVIDADE DAS AMOSTRAS DE ÁGUA DOS RIOS TOCANTINS, MADEIRA E NEGRO NA PRESENÇA E AUSÊNCIA DE MACRÓFITAS

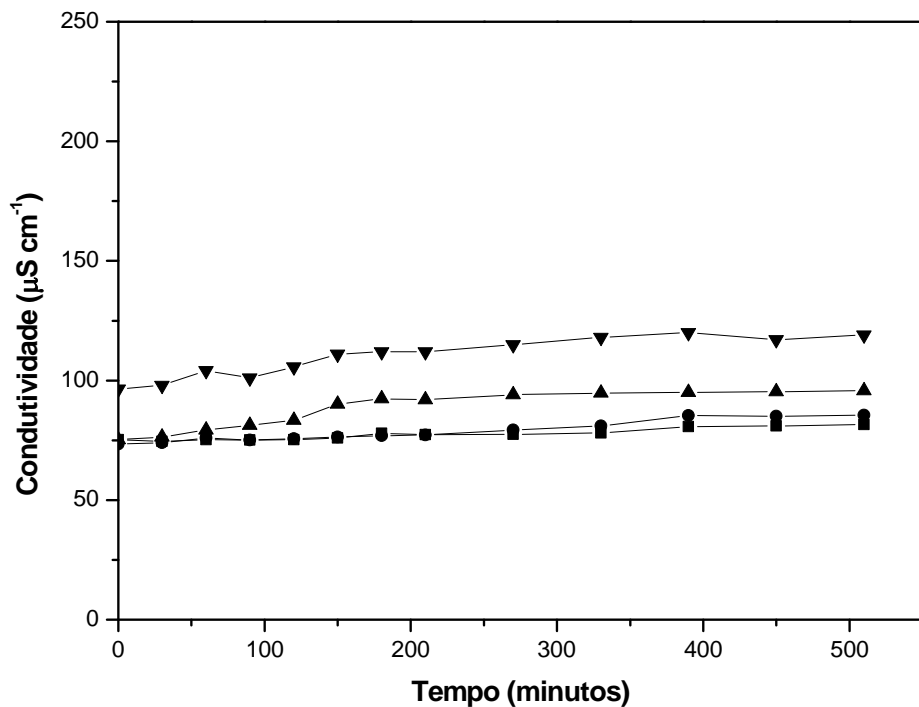
A presença de macrófitas nas amostras de água coletadas nos três rios causou aumento na condutividade, indicando acréscimo de espécies iônicas no meio (Figura 14-19). Sendo o acréscimo mais acentuado observado na amostra de água dos rios Tocantins e Madeira (Figuras 15 e 17). Entretanto a amostra de água do rio Negro não apresentou mudanças significativas em relação à amostra sem macrófitas (Figura 19).



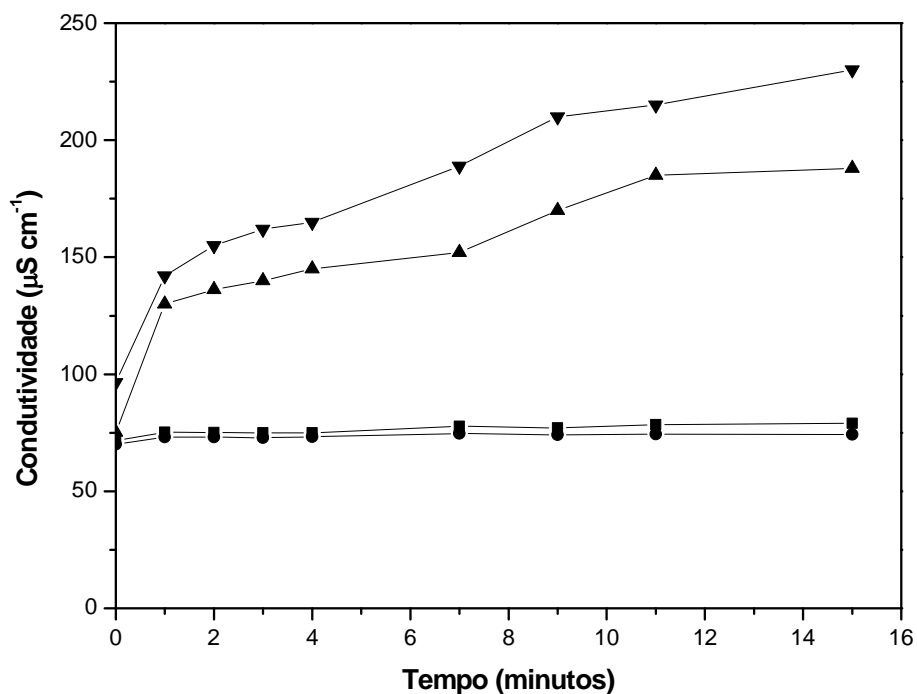
**Figura 14:** Variação da condutividade durante o período de 510 minutos em amostras de água do rio Tocantins na presença e ausência de macrófitas enriquecidas com  $\text{Hg}^{2+}$  e  $\text{Hg}^0$  (■  $\text{Hg}^{2+}$  sem macrófitas, ●  $\text{Hg}^0$  sem macrófitas, ▲  $\text{Hg}^{2+}$  com macrófitas, ▼  $\text{Hg}^0$  com macrófitas).



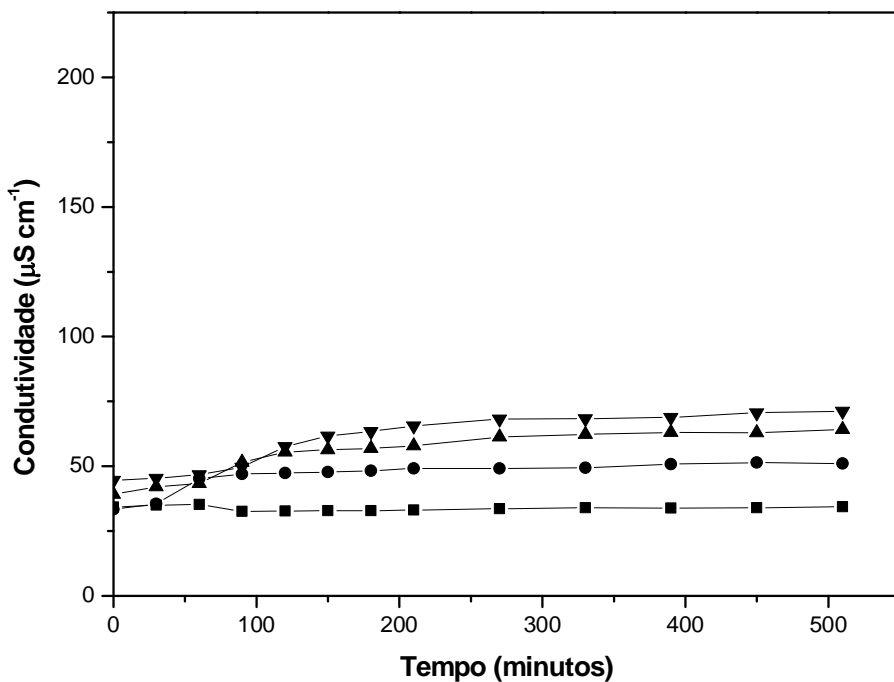
**Figura 15:** Variação da condutividade durante o período de 15 dias em amostras de água do rio Tocantins na presença e ausência de macrófitas enriquecidas com Hg<sup>2+</sup> e Hg<sup>0</sup> (■ Hg<sup>2+</sup> sem macrófitas, ● Hg<sup>0</sup> sem macrófitas, ▲ Hg<sup>2+</sup> com macrófitas, ▼ Hg<sup>0</sup> com macrófitas).



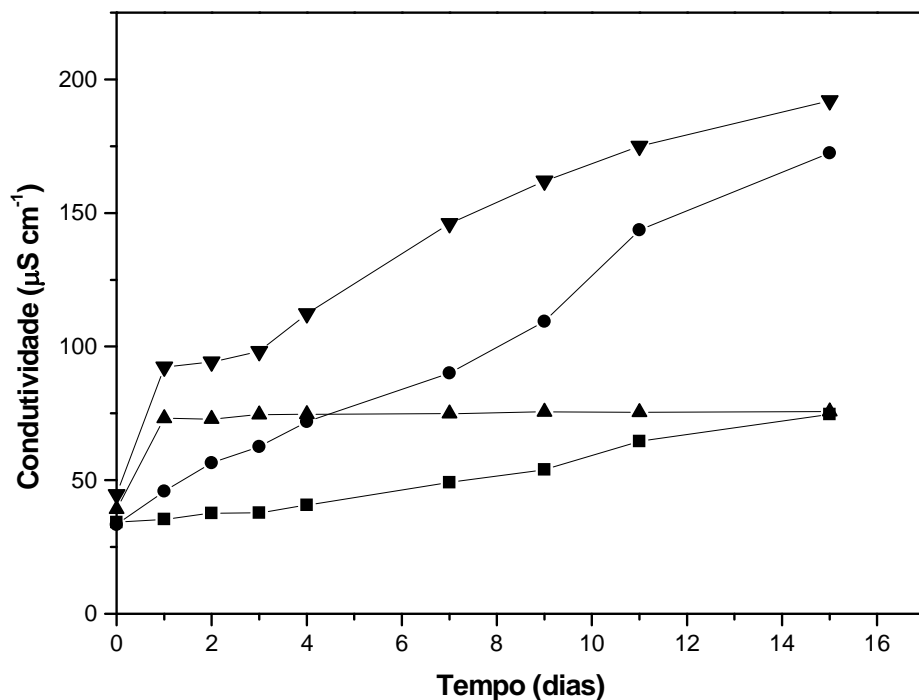
**Figura 16:** Variação da condutividade durante o período de 510 minutos em amostras de água do rio Madeira na presença e ausência de macrófitas enriquecidas com Hg<sup>2+</sup> e Hg<sup>0</sup> (■ Hg<sup>2+</sup> sem macrófitas, ● Hg<sup>0</sup> sem macrófitas, ▲ Hg<sup>2+</sup> com macrófitas, ▼ Hg<sup>0</sup> com macrófitas).



**Figura 17:** Variação da condutividade durante o período de 15 dias em amostras de água do rio Madeira na presença e ausência de macrófitas enriquecidas com Hg<sup>2+</sup> e Hg<sup>0</sup> (■ Hg<sup>2+</sup> sem macrófitas, ● Hg<sup>0</sup> sem macrófitas, ▲ Hg<sup>2+</sup> com macrófitas, ▼ Hg<sup>0</sup> com macrófitas).



**Figura 18:** Variação da condutividade durante o período de 510 minutos em amostras de água do rio Negro na presença e ausência de macrófitas enriquecidas com Hg<sup>2+</sup> e Hg<sup>0</sup> (■ Hg<sup>2+</sup> sem macrófitas, ● Hg<sup>0</sup> sem macrófitas, ▲ Hg<sup>2+</sup> com macrófitas, ▼ Hg<sup>0</sup> com macrófitas).



**Figura 19:** Variação da condutividade durante o período de 15 dias em amostras de água do rio Negro na presença e ausência de macrófitas enriquecidas com  $Hg^{2+}$  e  $Hg^0$  (■  $Hg^{2+}$  sem macrófitas, ●  $Hg^0$  sem macrófitas, ▲  $Hg^{2+}$  com macrófitas, ▼  $Hg^0$  com macrófitas).

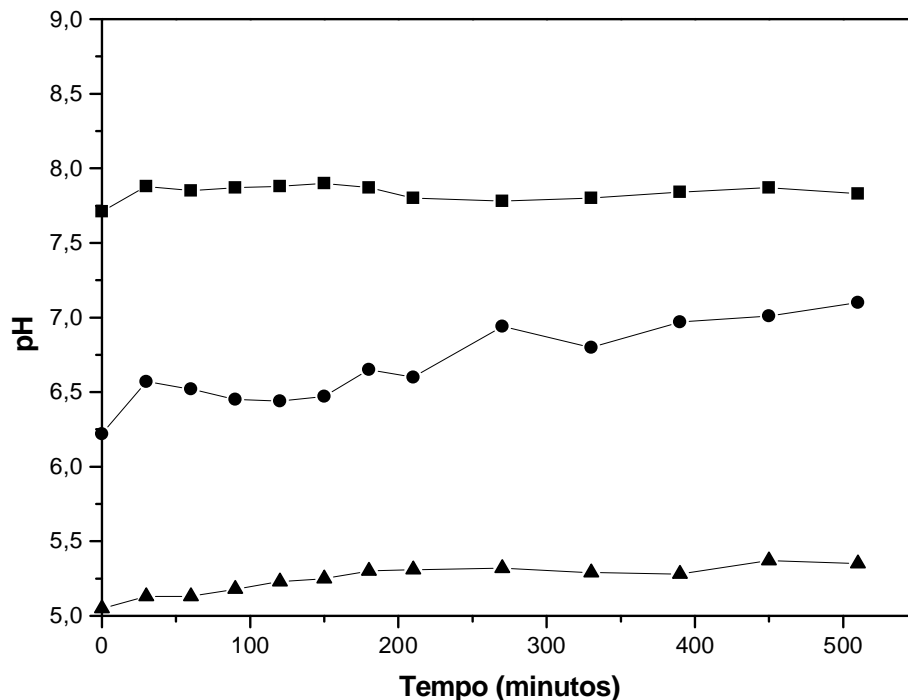
#### 4.4 - INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE ESPÉCIES MERCURIAIS ( $Hg^{2+}$ E $Hg^0$ ) NO pH

Como o pH está diretamente relacionado à concentração de íons  $H^+$  em solução, saber a variação deste parâmetro é importante, pois muitas reações, como por exemplo processos de complexação de espécies metálicas por matéria orgânica aquática e processos de oxidação são altamente dependentes da concentração de íons  $H^+$  para ocorrerem. As informações encontradas na literatura descrevem que em pH ácido formação de metilmercúrio é favorecida e em pH alcalino a formação de dimetilmercúrio (MIRANDA et al., 2007; XUN; CAMPBELL; RUDD, 1987; BLOOM; WATRAS; HURLEY, 1991; FAGERSTROM; JERNELOV, 1972).

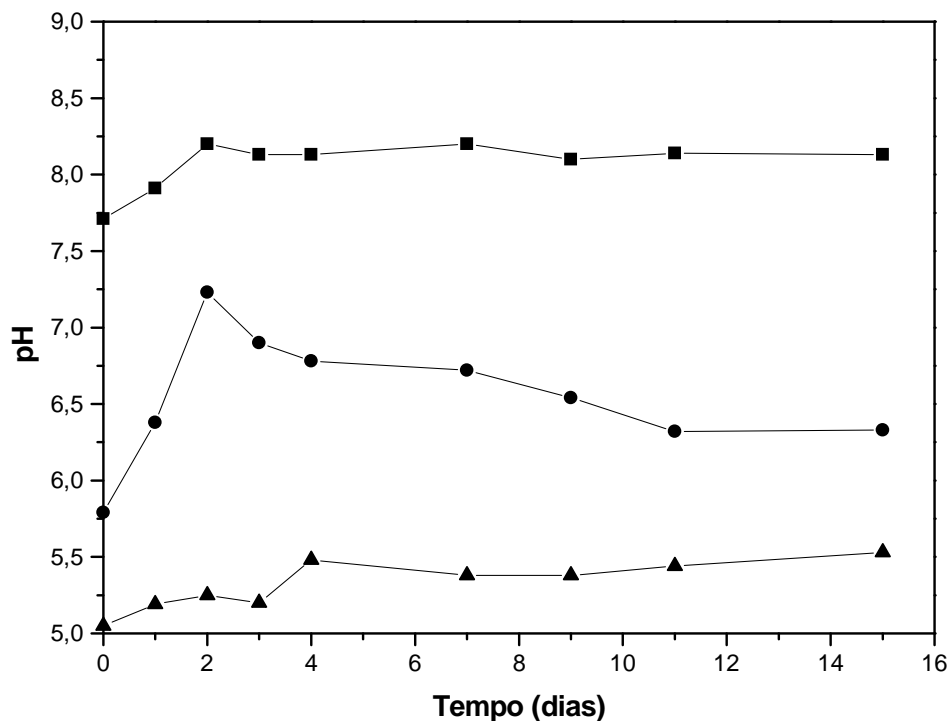
#### 4.4.1 INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE ESPÉCIES MERCURIAIS ( $Hg^{2+}$ E $Hg^0$ ) NO pH DAS AMOSTRAS DE ÁGUAS DOS RIOS TOCANTINS, MADEIRA E NEGRO

Durante o período de ensaio os valores de pH nas amostras de água dos três rios enriquecidas com  $Hg^{2+}$  permaneceram entre uma faixa de pH em torno de 7,7 a 8,2 no rio Tocantins, 5,8 a 7,25 no rio Madeira e 5 a 5,5 no rio Negro. Portanto, as águas permaneceram pouco alcalina, pouco ácida e ácida, respectivamente (Figura 21).

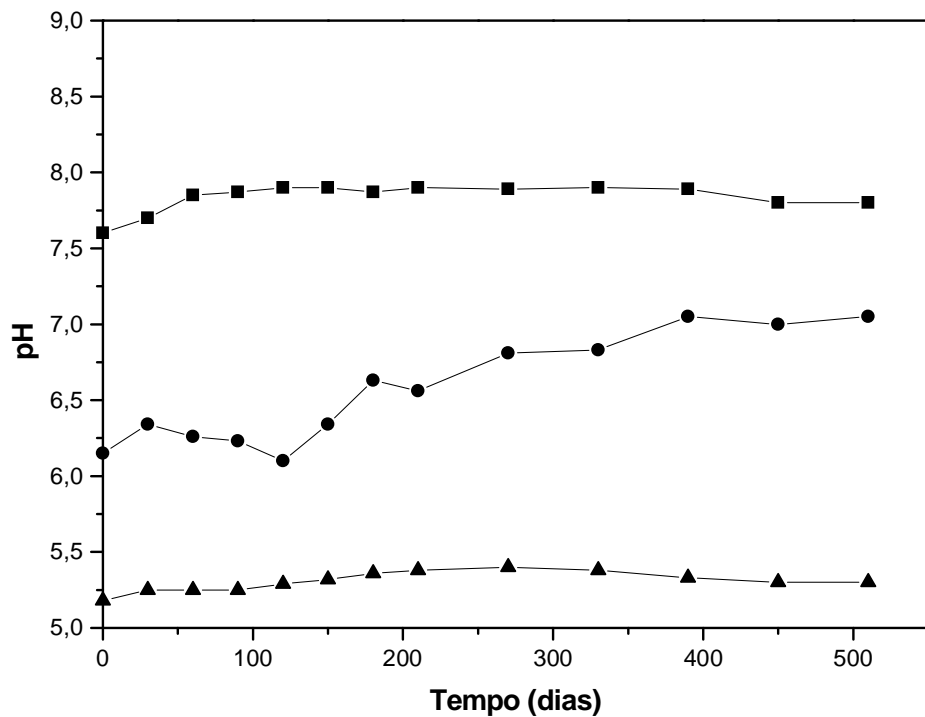
Em amostras enriquecidas com  $Hg^0$  os intervalos de pH foram semelhantes àqueles obtidos com  $Hg^{2+}$ , sendo de 7,5 a 8,2 para o rio Tocantins, 5,4 a 6,5 para o rio Madeira e 5,2 a 5,5 para o rio Negro. Portanto, as águas permaneceram pouco alcalina, pouco ácida e ácida respectivamente (Figura 23).



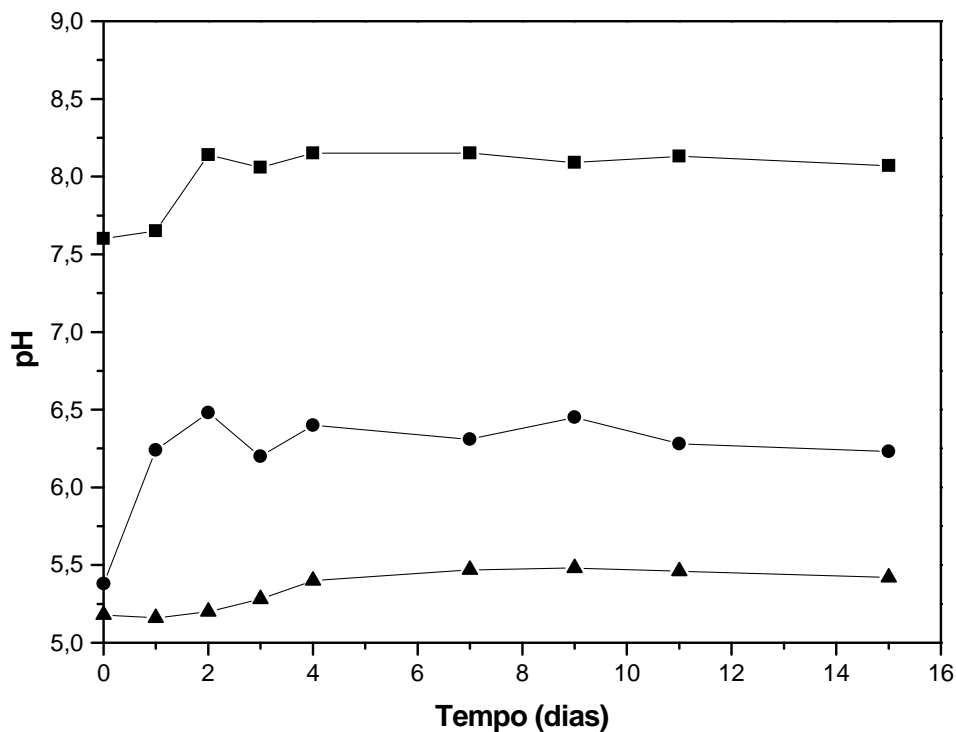
**Figura 20:** Variação do pH durante o período de 510 minutos em amostras de água dos rios Tocantins, Madeira e Negro enriquecidas com  $Hg^{2+}$  (■ rio Tocantins, ● rio Madeira, ▲ rio Negro).



**Figura 21:** Variação do pH durante o período de 15 dias em amostras de água dos rios Tocantins, Madeira e Negro enriquecidas com mercúrio  $Hg^{2+}$  (■ rio Tocantins, ● rio Madeira, ▲ rio Negro).



**Figura 22:** Variação do pH durante o período de 510 minutos em amostras de água dos rios Tocantins, Madeira e Negro enriquecidas com  $Hg^0$  (■ rio Tocantins, ● rio Madeira, ▲ rio Negro).



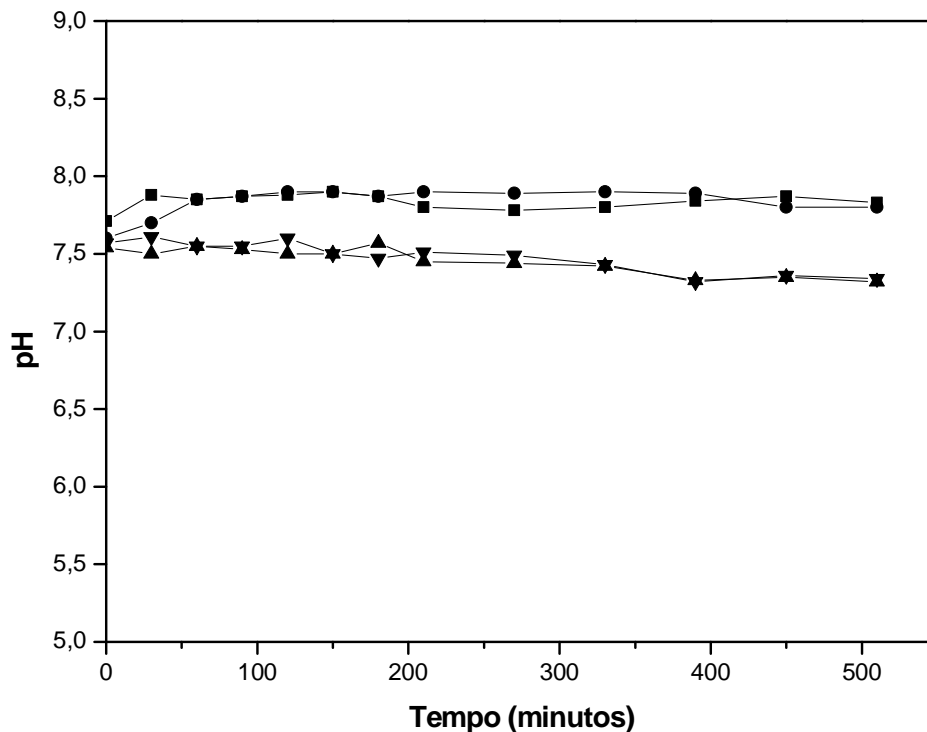
**Figura 23:** Variação do pH durante o período de 15 dias em amostras de água dos rios Tocantins, Madeira e Negro enriquecidas com mercúrio  $Hg^0$  (■ rio Tocantins, ● rio Madeira, ▲ rio Negro).

#### 4.4.2 - INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE ESPÉCIES MERCURIAIS ( $Hg^{2+}$ E $Hg^0$ ) NO pH DAS AMOSTRAS DE ÁGUA DOS RIOS TOCANTINS, MADEIRA E NEGRO NA PRESENÇA E AUSÊNCIA DE MACRÓFITAS

As Figuras de 24 a 29 mostram a variação do pH em função do tempo nas amostras de água dos três rios na presença e ausência de macrófitas enriquecidas tanto com  $Hg^{2+}$  quanto com  $Hg^0$ , e observa-se que:

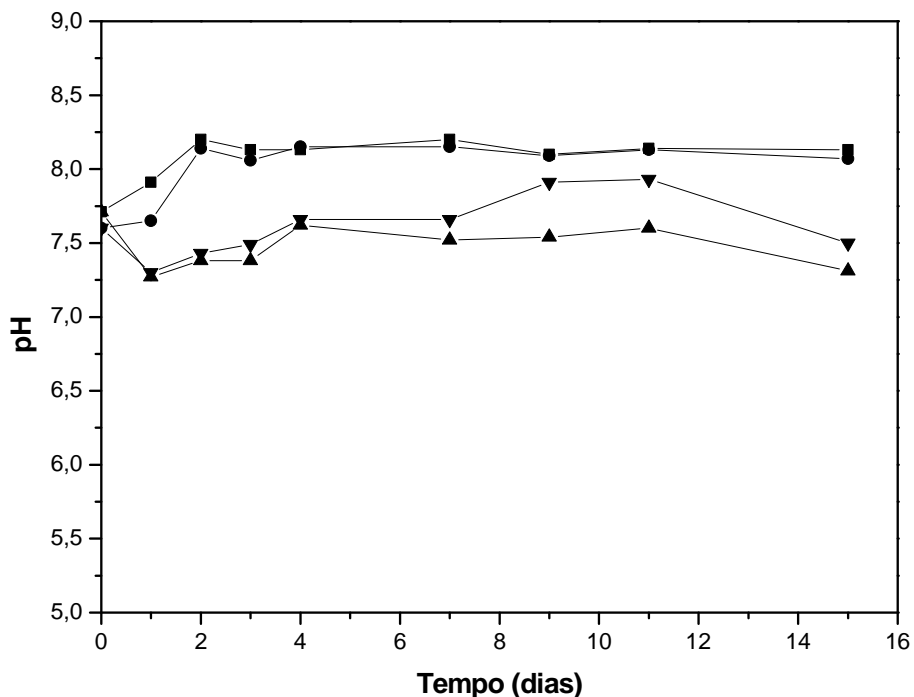
A presença de macrófitas em alíquotas de água do rio Tocantins contribuiu para diminuição do pH desde o início do experimento (Figuras 24 e 25). Entretanto nas amostras de água do rio Madeira observou-se um efeito contrário, isto é, acréscimo do pH com a adição de macrófitas desde o início do experimento (Figuras 26 e 27). Nas amostras de água do rio Negro a inserção de macrófitas não causou variações significativas do pH (desde o início do experimento) em relação às mesmas amostras de água sem macrófitas (Figuras 28 e 29).

Portanto, a introdução de macrófitas nas amostras de água do rio Tocantins causou diminuição no valor de pH, na amostra de água do rio Madeira aumento do pH e nas amostras de água do rio Negro não causou variação significativa. Segundo algumas literaturas em meio ácido a formação de metilmercúrio é favorecida e o meio básico favorece a formação de dimetilmercúrio (MIRANDA et al., 2007; XUN; CAMPBELL; RUDD, 1987; BLOOM; WATRAS; HURLEY, 1991; FAGERSTROM; JERNELOV, 1972).

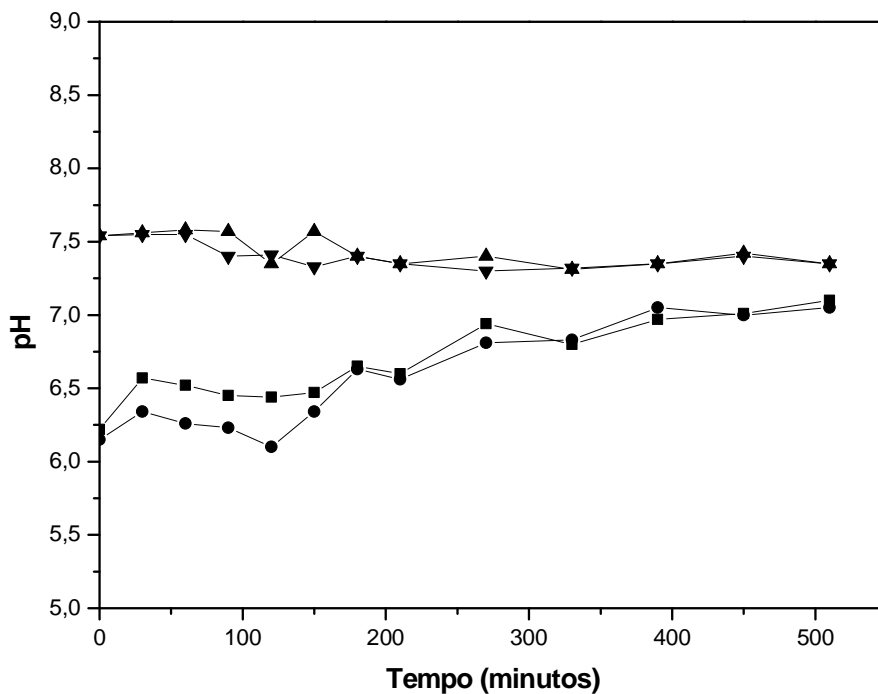


**Figura 24:** Variação do pH durante o período de 510 minutos em amostras de água do rio Tocantins na presença e ausência de macrófitas enriquecidas com Hg<sup>2+</sup> e Hg<sup>0</sup> (■ Hg<sup>2+</sup> sem macrófitas, ● Hg<sup>0</sup> sem macrófitas, ▲ Hg<sup>2+</sup> com macrófitas, ▼ Hg<sup>0</sup> com macrófitas).

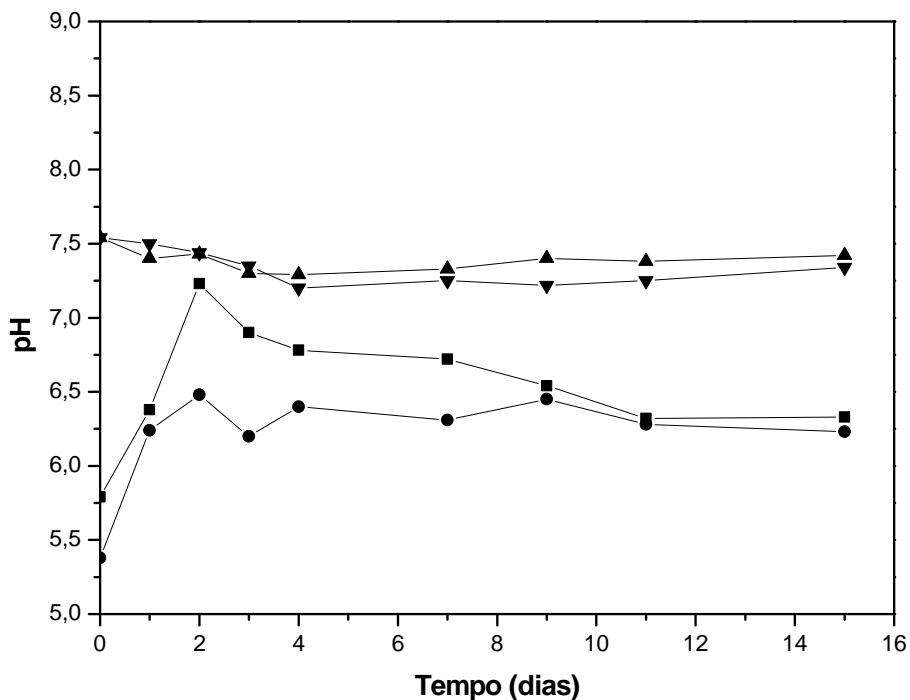




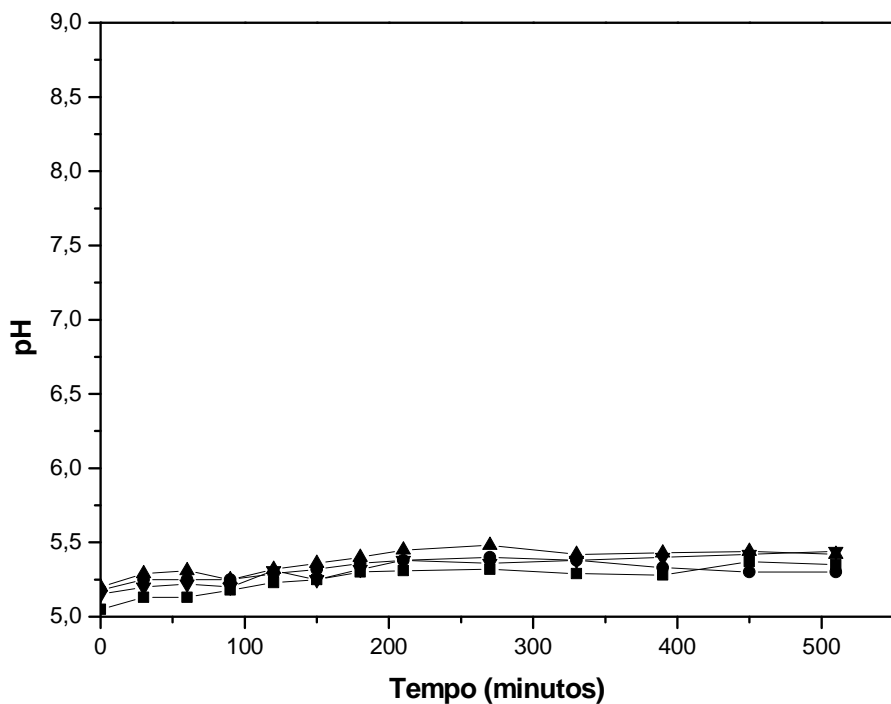
**Figura 25:** Variação do pH durante o período de 15 dias em amostras de água do rio Tocantins na presença e ausência de macrófitas enriquecidas com Hg<sup>2+</sup> e Hg<sup>0</sup> (■ Hg<sup>2+</sup> sem macrófitas, ● Hg<sup>0</sup> sem macrófitas, ▲ Hg<sup>2+</sup> com macrófitas, ▼ Hg<sup>0</sup> com macrófitas).



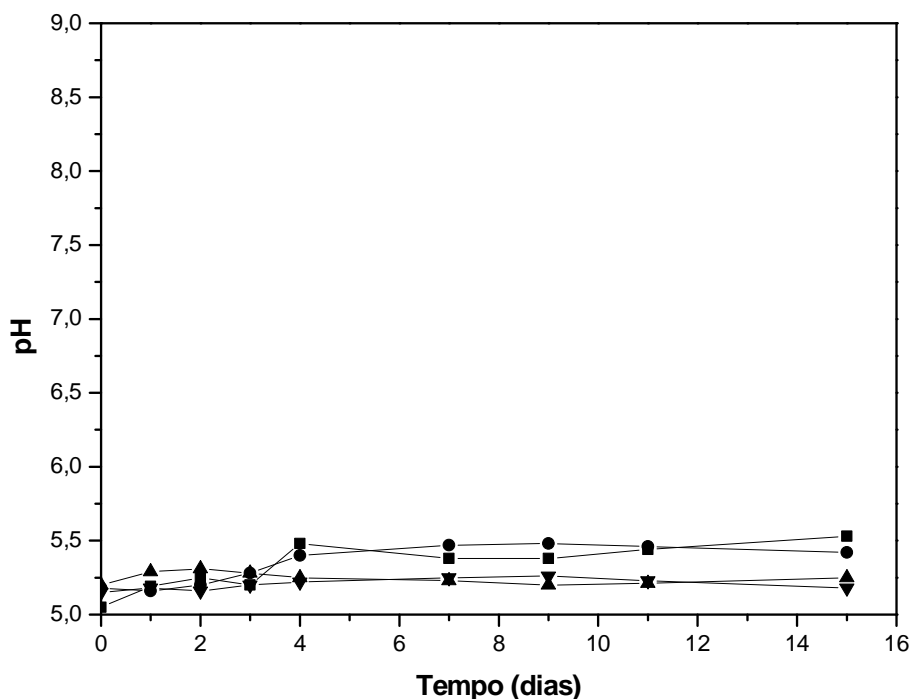
**Figura 26:** Variação do pH durante o período de 510 minutos em amostras de água do rio Madeira na presença e ausência de macrófitas enriquecidas com Hg<sup>2+</sup> e Hg<sup>0</sup> (■ Hg<sup>2+</sup> sem macrófitas, ● Hg<sup>0</sup> sem macrófitas, ▲ Hg<sup>2+</sup> com macrófitas, ▼ Hg<sup>0</sup> com macrófitas).



**Figura 27:** Variação do pH durante o período de 15 dias em amostras de água do rio Madeira na presença e ausência de macrófitas enriquecidas com Hg<sup>2+</sup> e Hg<sup>0</sup> (■ Hg<sup>2+</sup> sem macrófitas, ● Hg<sup>0</sup> sem macrófitas, ▲ Hg<sup>2+</sup> com macrófitas, ▼ Hg<sup>0</sup> com macrófitas).



**Figura 28:** Variação do pH durante o período de 510 minutos em amostras de água do rio Negro na presença e ausência de macrófitas enriquecidas com Hg<sup>2+</sup> e Hg<sup>0</sup> (■ Hg<sup>2+</sup> sem macrófitas, ● Hg<sup>0</sup> sem macrófitas, ▲ Hg<sup>2+</sup> com macrófitas, ▼ Hg<sup>0</sup> com macrófitas).



**Figura 29:** Variação do pH durante o período de 15 dias em amostras de água do rio Negro na presença e ausência de macrófitas enriquecidas com Hg<sup>2+</sup> e Hg<sup>0</sup> (■ Hg<sup>2+</sup> sem macrófitas, ● Hg<sup>0</sup> sem macrófitas, ▲ Hg<sup>2+</sup> com macrófitas, ▼ Hg<sup>0</sup> com macrófitas).

#### 4.5 - INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE ESPÉCIES MERCURIAIS (Hg<sup>2+</sup> E Hg<sup>0</sup>) NO POTENCIAL REDOX

O potencial de oxi-redução está diretamente relacionado à variação das espécies oxidadas e reduzidas em solução. A medida do potencial redox segue a equação de Nerst:

$$E = E^o + \frac{RT}{ZF} \ln \frac{ox}{red} \quad (\text{eq. 1})$$

E = potencial observado

E<sup>0</sup> = constante (potencial normal da pilha correspondente)

R = constante universal dos gases (8,315 J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>)

T = temperatura (Kelvin)

Z = número de elétrons transferidos

F = carga elétrica de um mol de elétrons (96485 C mol<sup>-1</sup>)

ox = atividade da espécie oxidada

red = atividade da espécie reduzida

Em águas naturais esse parâmetro refere-se a uma medida relativa e não seletiva, uma vez que a diferença de potencial obtida corresponde à somatória dos potenciais de todos os pares redox presentes na amostra de água. A medida deste parâmetro em função do tempo pode evidenciar tendência em atingir equilíbrio químico entre as espécies redox quando os valores ficarem próximos entre si.

#### 4.5.1 - INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE ESPÉCIES MERCURIAIS (Hg<sup>2+</sup> E Hg<sup>0</sup>) NO POTENCIAL REDOX EM AMOSTRAS DE ÁGUA DOS RIOS TOCANTINS, MADEIRA E NEGRO

O aumento do potencial redox indica aumento das espécies oxidadas e/ou diminuição das espécies reduzidas e vice-versa. Em todos os ensaios nota-se aumento e diminuição de tais valores, entretanto em períodos de tempo maiores (dias), o potencial redox em função do tempo diminuiu em relação à medida inicial nas amostras de água dos três rios tanto enriquecidas com Hg<sup>+2</sup> quanto com Hg<sup>0</sup>, evidenciando diminuição das espécies oxidadas e/ou aumento das espécies reduzidas (Figuras 31 e 33).

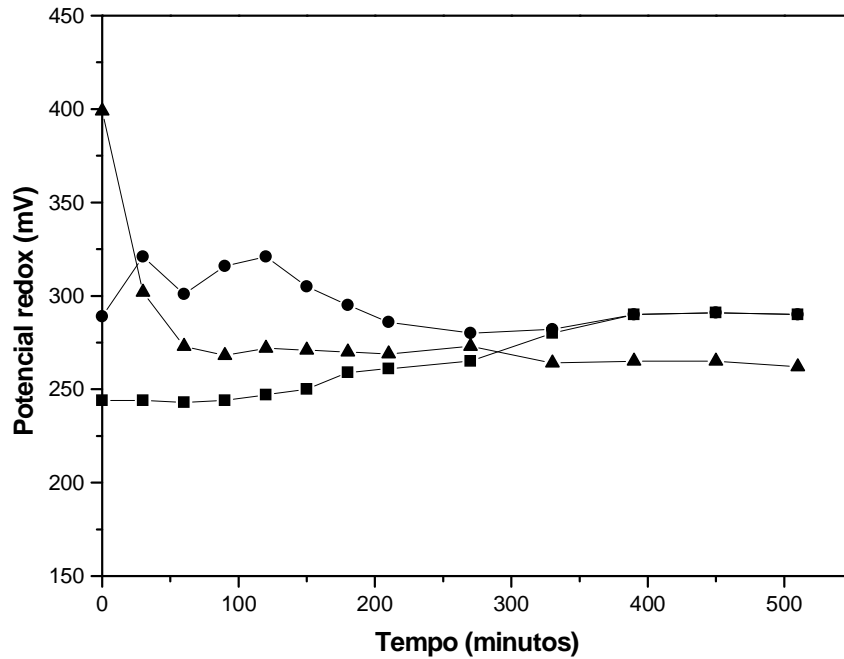


Figura 30: Variação do potencial redox durante o período de 510 minutos em amostras de água dos rios Tocantins, Madeira e Negro enriquecidas com  $Hg^{2+}$  (■ rio Tocantins, ● rio Madeira, ▲ rio Negro).

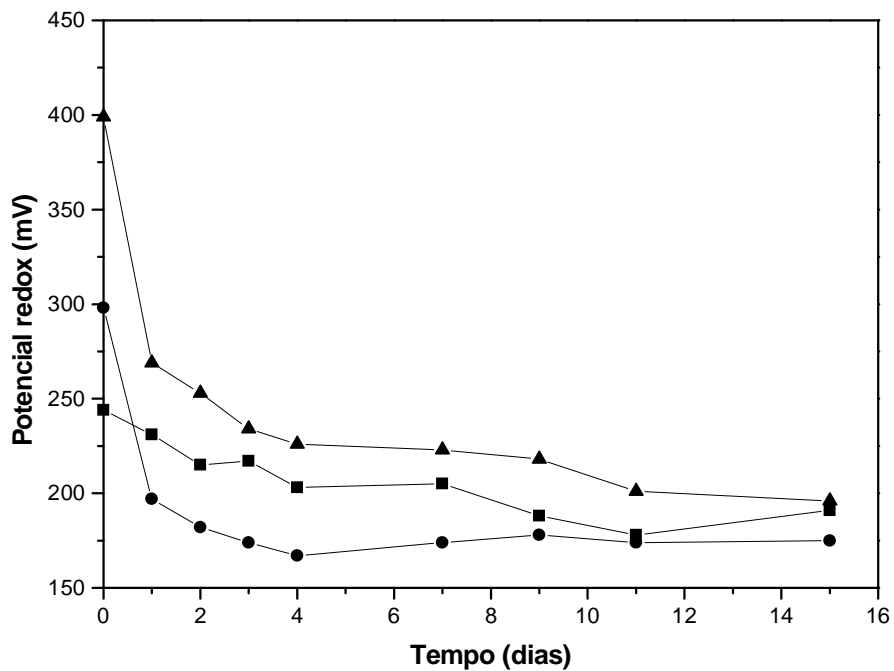


Figura 31: Variação do potencial redox durante o período de 15 dias em amostras de água dos rios Tocantins, Madeira e Negro enriquecidas com mercúrio  $Hg^{2+}$  (■ rio Tocantins, ● rio Madeira, ▲ rio Negro).

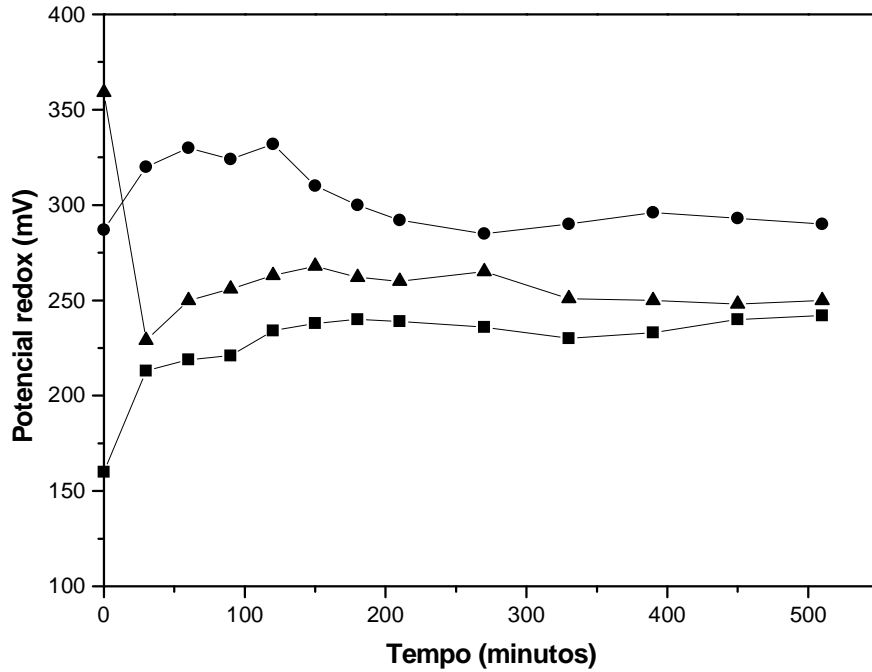


Figura 32: Variação do potencial redox durante o período de 510 minutos em amostras de água dos rios Tocantins, Madeira e Negro enriquecidas com  $Hg^0$  (■ rio Tocantins, ● rio Madeira, ▲ rio Negro).

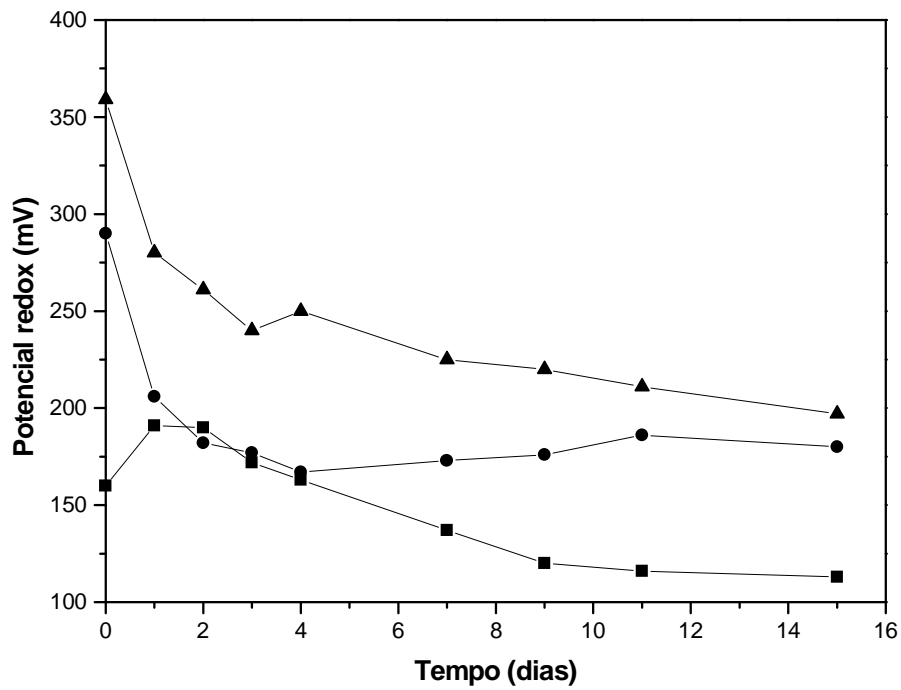


Figura 33: Variação do potencial redox durante o período de 15 dias em amostras de água dos Rios Tocantins, Madeira e Negro enriquecidas com mercúrio  $Hg^0$  (■ rio Tocantins, ● rio Madeira, ▲ rio Negro).

Observando os gráficos nota-se que de modo geral a partir do 9.<sup>o</sup> dia os valores do potencial redox tenderam a variações menores, portanto para facilitar a visualização dos resultados construiu-se a Tabela 6, onde verificou-se a diminuição do desvio padrão a partir do 9.<sup>o</sup> dia nas amostras de água dos três rios, indicando a tendência em atingir equilíbrio entre as reações redox.

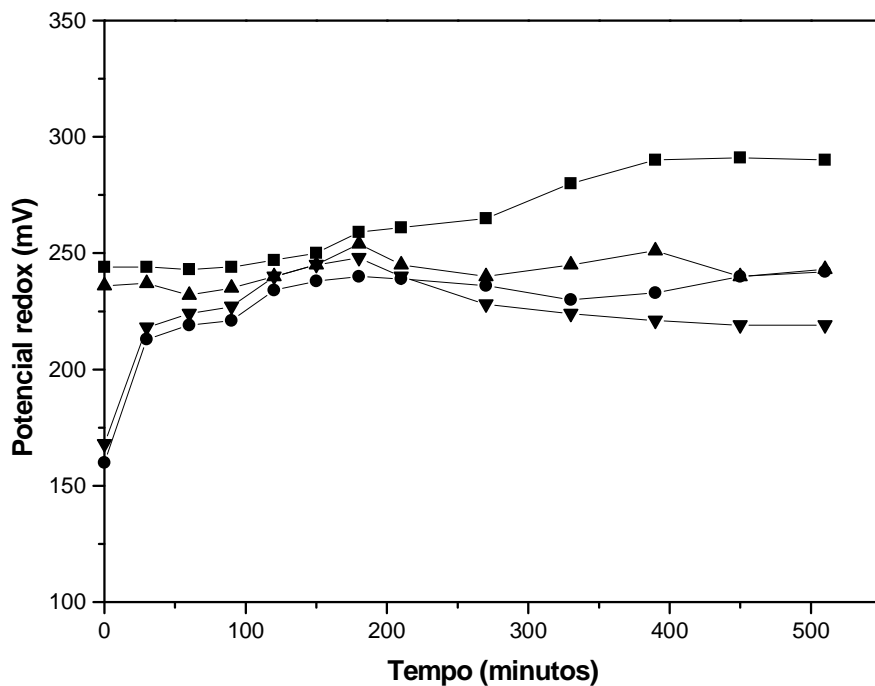
**Tabela 6:** Valores médios e desvio padrão das medidas do potencial redox em dois períodos de tempo (inicial até o 9.<sup>o</sup> dia e 9.<sup>o</sup> até 15.<sup>o</sup> dia) nas amostras de água coletadas nos rios Tocantins, Madeira e Negro enriquecidos com Hg<sup>2+</sup> e Hg<sup>0</sup>.

Rio	Média do potencial redox (mV)			
	Mercúrio(II)		Mercúrio metálico	
	Tempo inicial até 9. <sup>o</sup> dia	9. <sup>o</sup> dia até 15. <sup>o</sup> dia	Tempo inicial até 9. <sup>o</sup> dia	9. <sup>o</sup> dia até 15. <sup>o</sup> dia
<b>Tocantins</b>	<b>215 ±19</b>	<b>186 ±7</b>	<b>162 ±26</b>	<b>116 ±4</b>
<b>Madeira</b>	<b>195 ±46</b>	<b>176 ±2</b>	<b>196 ±43</b>	<b>181 ±5</b>
<b>Negro</b>	<b>260 ±64</b>	<b>205 ±12</b>	<b>262 ±47</b>	<b>209 ± 12</b>

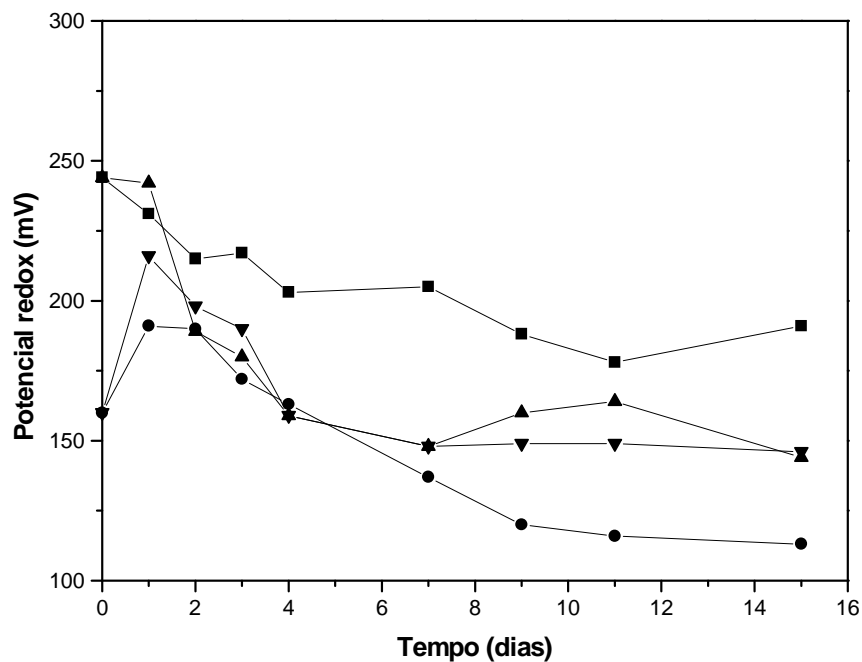
#### 4.5.2 - INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE ESPÉCIES MERCURIAIS (Hg<sup>2+</sup> E Hg<sup>0</sup>) NO POTENCIAL REDOX EM AMOSTRAS DE ÁGUA DOS RIOS TOCANTINS, MADEIRA E NEGRO NA PRESENÇA E AUSÊNCIA DE MACRÓFITAS

A introdução das macrófitas nas amostras de água do rio Tocantins enriquecidas com Hg<sup>2+</sup> causou diminuição do valor do potencial redox em relação à amostra de água sem de macrófitas, entretanto em amostras de água enriquecidas com Hg<sup>0</sup> observou-se acréscimo dos valores do potencial redox em função do tempo a partir do 7<sup>o</sup> dia (Figura 35). Indicando aumento de espécies reduzidas no primeiro caso e aumento de espécies oxidadas no segundo.

Nas amostras de água dos rios Madeira (Figuras 36 e 37) e Negro (Figuras 38 e 39) a inserção de macrófitas causou diminuição do potencial redox em função do tempo em relação às mesmas amostras sem macrófitas tanto em amostras enriquecidas com Hg<sup>2+</sup> quanto enriquecidas com Hg<sup>0</sup>, evidenciando aumento das espécies reduzidas.

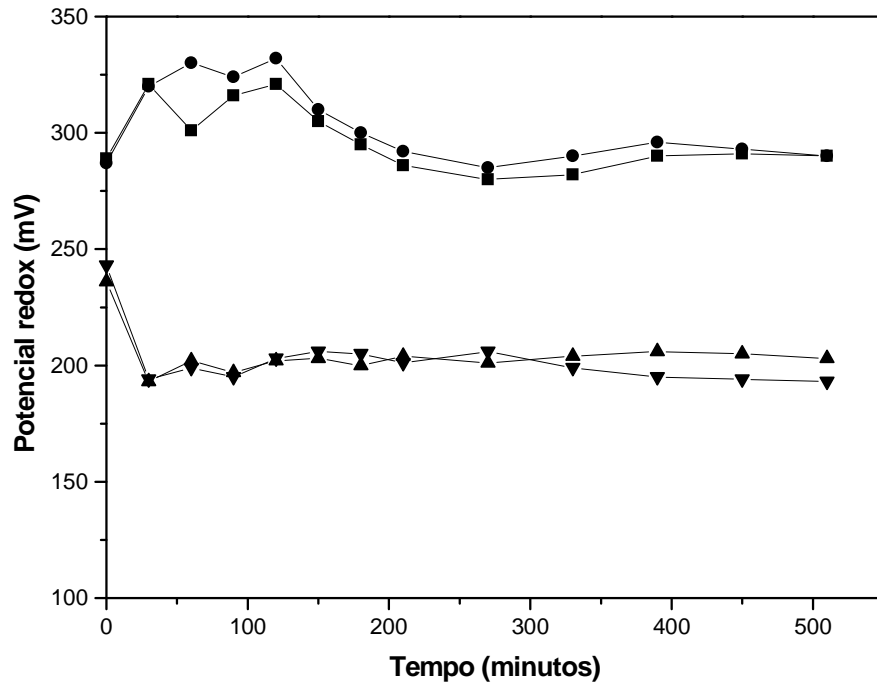


**Figura 34:** Variação do potencial redox durante o período de 510 minutos em amostras de água do rio Tocantins na presença e ausência de macrófitas enriquecidas com Hg<sup>2+</sup> e Hg<sup>0</sup> (■ Hg<sup>2+</sup> sem macrófitas, • Hg<sup>0</sup> sem macrófitas, ▲ Hg<sup>2+</sup> com macrófitas, ▼ Hg<sup>0</sup> com macrófitas).

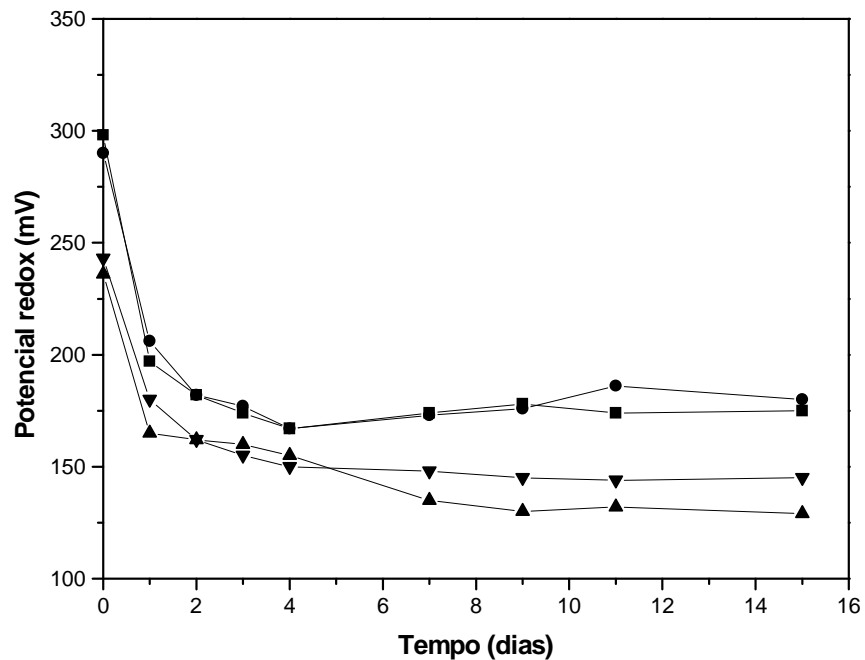


**Figura 35:** Variação do potencial redox durante o período de 15 dias em amostras de água do rio Tocantins na presença e ausência de macrófitas enriquecidas com Hg<sup>2+</sup> e Hg<sup>0</sup> (■ Hg<sup>2+</sup> sem macrófitas, • Hg<sup>0</sup> sem macrófitas, ▲ Hg<sup>2+</sup> com macrófitas, ▼ Hg<sup>0</sup> com macrófitas).

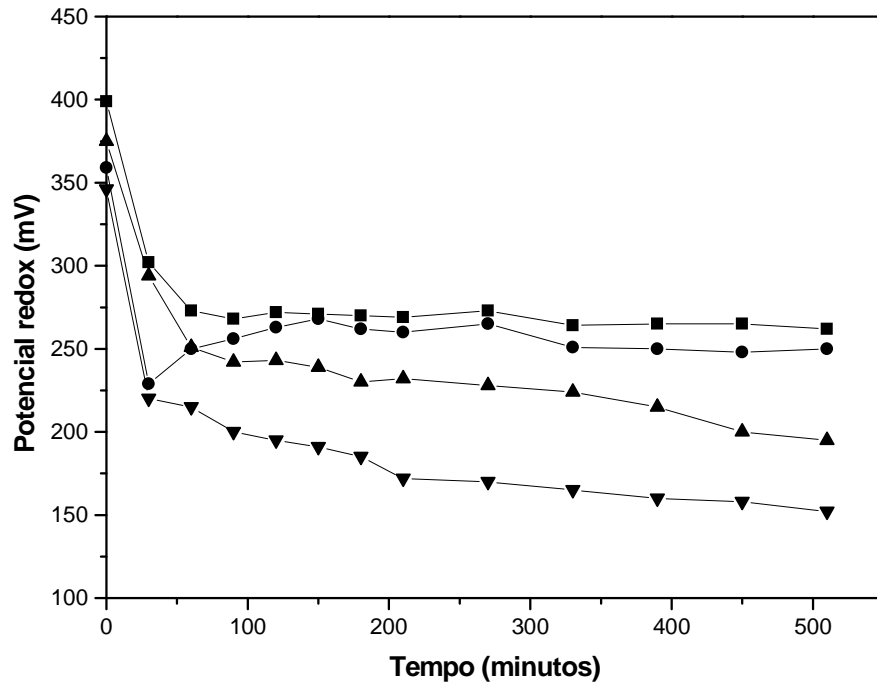




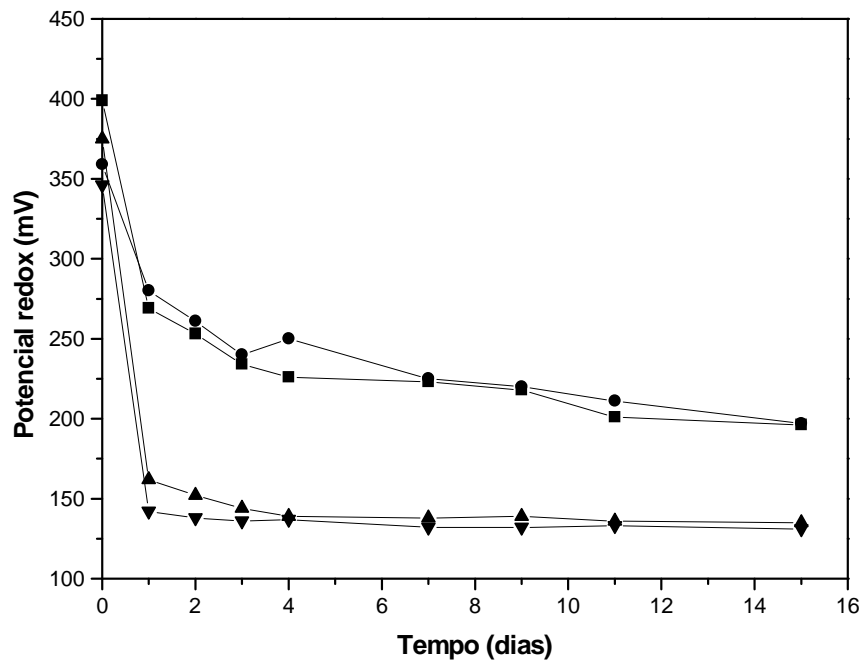
**Figura 36:** Variação do potencial redox durante o período de 510 minutos em amostras de água do rio Madeira na presença e ausência de macrofitas enriquecidas com Hg<sup>2+</sup> e Hg<sup>0</sup> (■ Hg<sup>2+</sup> sem macrofitas, ● Hg<sup>0</sup> sem macrofitas, ▲ Hg<sup>2+</sup> com macrofitas, ▼ Hg<sup>0</sup> com macrofitas).



**Figura 37:** Variação do potencial redox durante o período de 15 dias em amostras de água do rio Madeira na presença e ausência de macrofitas enriquecidas com Hg<sup>2+</sup> e Hg<sup>0</sup> (■ Hg<sup>2+</sup> sem macrofitas, ● Hg<sup>0</sup> sem macrofitas, ▲ Hg<sup>2+</sup> com macrofitas, ▼ Hg<sup>0</sup> com macrofitas).



**Figura 38:** Variação do potencial redox durante o período de 510 minutos em amostras de água do rio Negro na presença e ausência de macrófitas enriquecidas com  $Hg^{2+}$  e  $Hg^0$  (■  $Hg^{2+}$  sem macrófitas, ●  $Hg^0$  sem macrófitas, ▲  $Hg^{2+}$  com macrófitas, ▼  $Hg^0$  com macrófitas).



**Figura 39:** Variação do de potencial redox durante o período de 15 dias em amostras de água do rio Negro na presença e ausência de macrófitas enriquecidas com  $Hg^{2+}$  e  $Hg^0$  (■  $Hg^{2+}$  sem macrófitas, ●  $Hg^0$  sem macrófitas, ▲  $Hg^{2+}$  com macrófitas, ▼  $Hg^0$  com macrófitas).

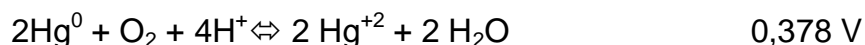
Seguindo o mesmo raciocínio para a construção da Tabela 6, construiu-se a Tabela 7 incluindo a média e desvio padrão dos valores do potencial redox obtidos em amostras de água dos três rios na presença de macrófitas, onde também observou-se diminuição da variação do desvio padrão a partir do 9.<sup>o</sup> dia indicando tendência em atingir equilíbrio entre as reações redox em todos os ensaios. Outra observação foi o aumento do valor do potencial redox nas amostras de água do rio Tocantins enriquecidas com Hg<sup>0</sup> após a inserção de macrófitas (reforçando a observação da Figura 35), diferentemente dos outros ensaios onde após a inserção de macrófitas o valor do potencial redox diminuiu, evidenciando aumento das espécies oxidadas e/ou diminuição de espécies reduzidas no primeiro caso (Tocantins Hg<sup>0</sup>) e aumento das espécies reduzidas e/ou diminuição das espécies oxidadas nos demais ensaios. Cabe lembrar que o potencial medido corresponde à somatória de todos os pares redox presentes no meio, tornando difícil a conclusão através desse parâmetro em relação a oxidação ou redução do Hg.

**Tabela 7:** Valores médios e desvio padrão das medidas do potencial redox em dois períodos de tempo (inicial até o 9.<sup>o</sup> dia e 9.<sup>o</sup> até 15.<sup>o</sup> dia) nas amostras de água coletadas nos rios Tocantins, Madeira e Negro na presença e ausência de macrófitas enriquecidos com Hg<sup>2+</sup> e Hg<sup>0</sup>.

Rio	Média do potencial redox (mV)							
	Mercúrio(II)				Mercúrio metálico			
	Sem macrófitas		Com macrófitas		Sem macrófitas		Com macrófitas	
	Tempo inicial até 9. <sup>o</sup> dia	9. <sup>o</sup> dia até 15. <sup>o</sup> dia	Tempo inicial até 9. <sup>o</sup> dia	9. <sup>o</sup> dia até 15. <sup>o</sup> dia	Tempo inicial até 9. <sup>o</sup> dia	9. <sup>o</sup> dia até 15. <sup>o</sup> dia	Tempo inicial até 9. <sup>o</sup> dia	9. <sup>o</sup> dia até 15. <sup>o</sup> dia
Tocantins	215±19	186±7	189±39	156 ±11	162 ±26	116±4	174±26	148±2
Madeira	195±46	176±2	163±35	130±2	196±43	181±5	169±35	144±1
Negro	260±64	205±12	178±87	137±2	262±47	209±12	166±79	132±1

#### 4.6 - INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE ESPÉCIES MERCURIAIS (Hg<sup>2+</sup> E Hg<sup>0</sup>) NA CONCENTRAÇÃO DE OXIGÊNIO DISSOLVIDO (OD)

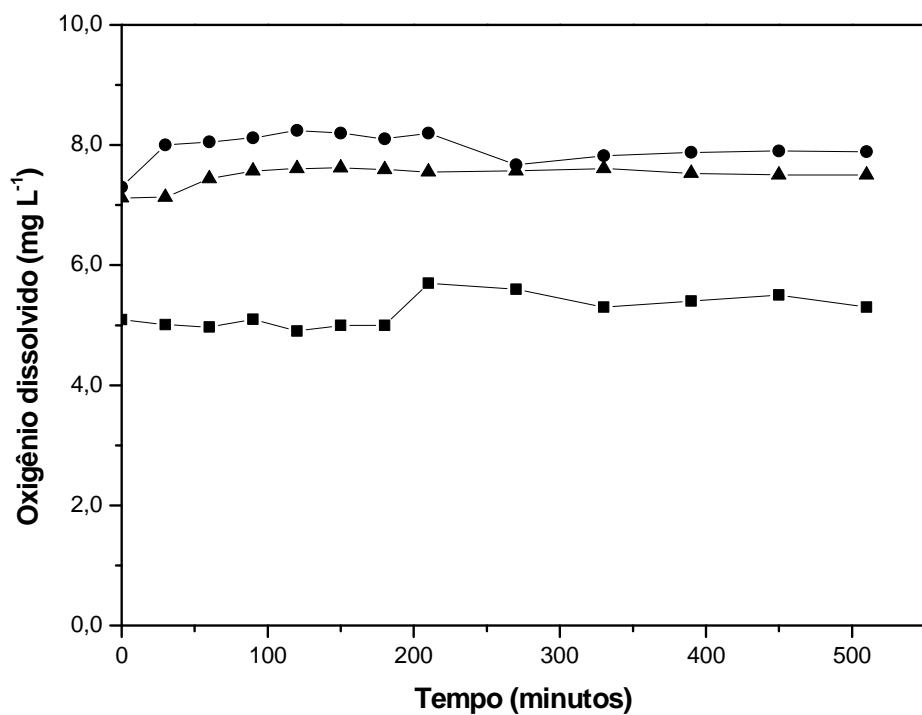
A reação de oxidação de mercúrio é termodinamicamente favorável com o aumento da concentração de oxigênio e íons H<sup>+</sup> no meio (LIDE, 2007).



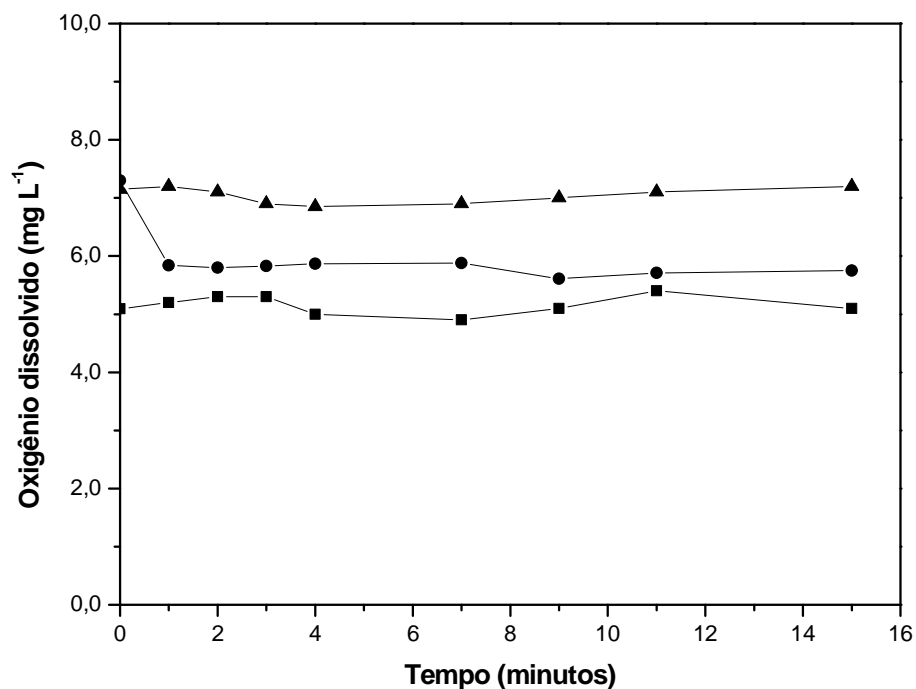
Como a concentração de oxigênio está relacionada a vários processos de oxidação, caracterizar sua variação em função do tempo é importante, pois a metilação do mercúrio ocorrerá na presença da espécie oxidada do mercúrio (BISINOTI; JARDIM, 2004), sendo assim quanto maior a concentração de  $\text{O}_2$  e  $\text{H}^+$ , maior a probabilidade de oxidação de  $\text{Hg}^0$  a  $\text{Hg}^{+2}$ , facilitando o processo de metilação do mercúrio.

#### 4.6.1 - INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE ESPÉCIES MERCURIAIS ( $\text{Hg}^{2+}$ E $\text{Hg}^0$ ) NA CONCENTRAÇÃO DE OD NAS AMOSTRAS DE ÁGUA DOS RIOS TOCANTINS, MADEIRA E NEGRO

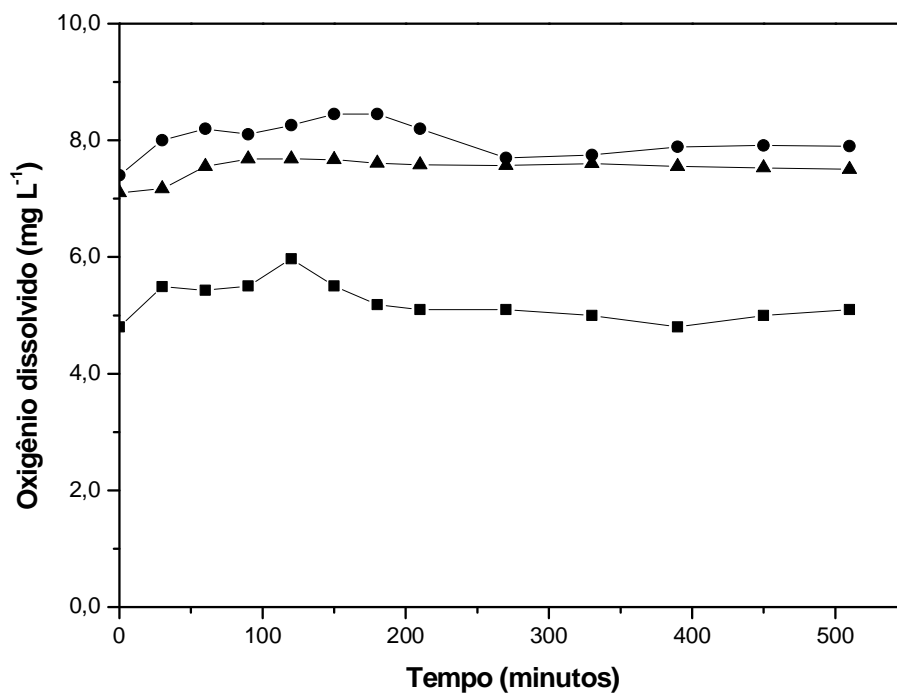
Inicialmente a maior concentração de OD foi determinada na amostra de água do rio Madeira (Figuras 40 e 42), entretanto em períodos maiores (dias) a concentração de OD nesta amostra diminuiu ficando abaixo da concentração de OD determinada na amostra de água do rio Negro (Figuras 41 e 43). Portanto de modo geral ao final do ensaio a maior concentração de OD foi encontrada na amostra do rio Negro, seguida dos rios Madeira e Tocantins, respectivamente, tanto para amostras enriquecidas com  $\text{Hg}^{+2}$ , quanto amostras enriquecidas com  $\text{Hg}^0$  (Figuras 41 e 43).



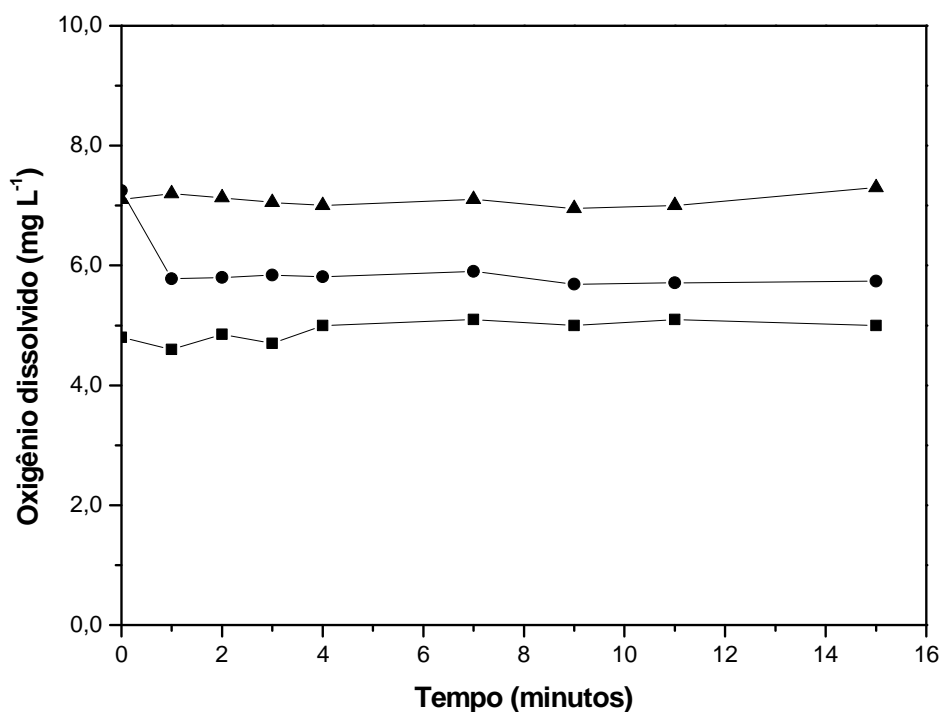
**Figura 40:** Variação da concentração de oxigênio dissolvido durante o período de 510 minutos em amostras de água dos rios Tocantins, Madeira e Negro enriquecidas com Hg<sup>2+</sup> (■ rio Tocantins, ● rio Madeira, ▲ rio Negro).



**Figura 41:** Variação da concentração de oxigênio dissolvido durante o período de 15 dias em amostras de água dos rios Tocantins, Madeira e Negro enriquecidas com mercúrio Hg<sup>2+</sup> (■ rio Tocantins, ● rio Madeira, ▲ rio Negro).



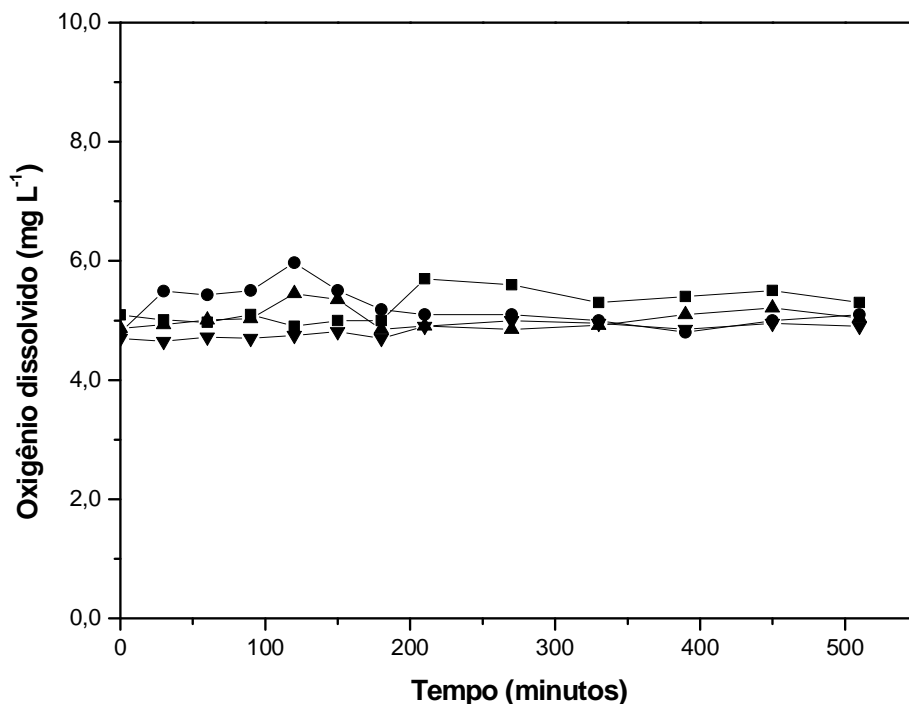
**Figura 42:** Variação da concentração de oxigênio dissolvido durante o período de 510 minutos em amostras de água dos rios Tocantins, Madeira e Negro enriquecidas com Hg<sup>0</sup> (■ rio Tocantins, • rio Madeira, ▲ rio Negro).



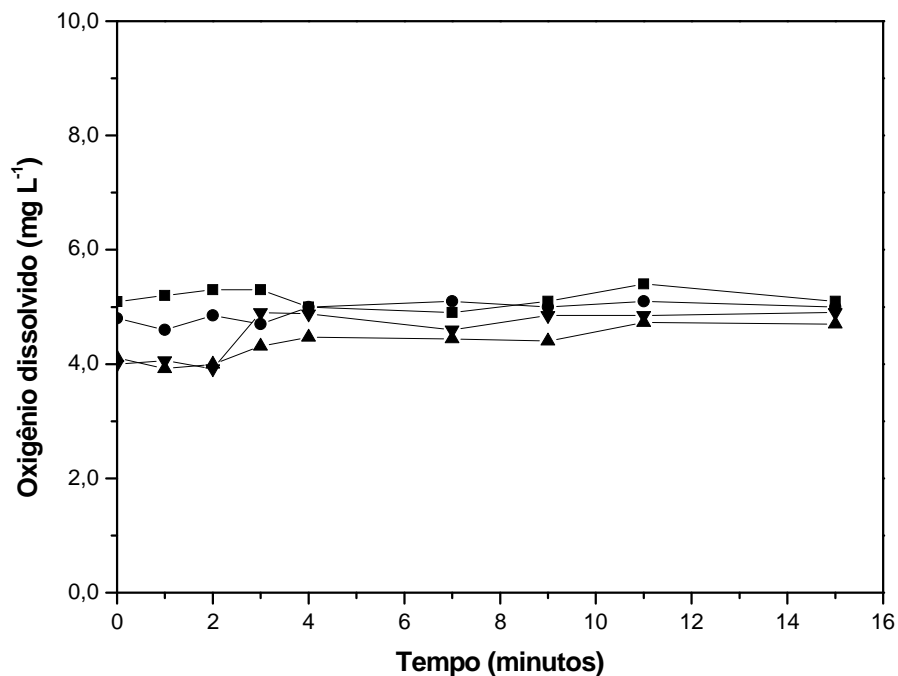
**Figura 43:** Variação da concentração de oxigênio dissolvido durante o período de 15 dias em amostras de água dos rios Tocantins, Madeira e Negro enriquecidas com mercúrio Hg<sup>0</sup> (■ rio Tocantins, • rio Madeira, ▲ rio Negro).

#### 4.6.2 - INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE ESPÉCIES MERCURIAIS ( $Hg^{2+}$ E $Hg^0$ ) NA CONCENTRAÇÃO DE OD NAS AMOSTRAS DE ÁGUA DOS RIOS TOCANTINS, MADEIRA E NEGRO NA PRESENÇA E AUSÊNCIA DE MACRÓFITAS

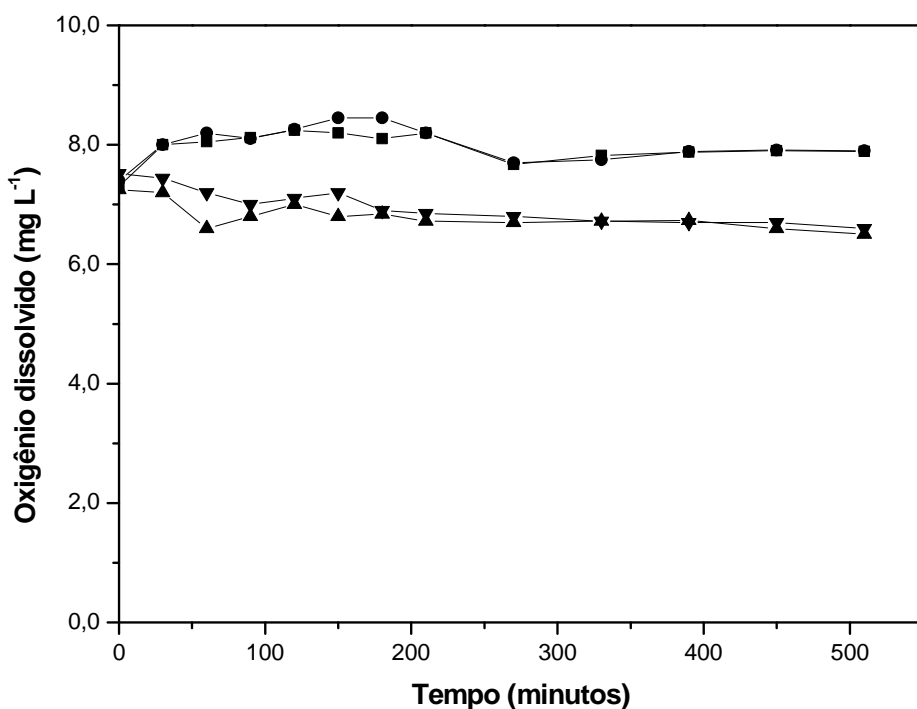
A inserção de macrófitas na amostra de água do rio Tocantins enriquecida tanto com  $Hg^{+2}$  quanto com  $Hg^0$  não causou mudanças significativas com relação à concentração de oxigênio dissolvido (Figuras 44 e 45). Entretanto na amostra de água do rio Madeira a inserção de macrófitas influenciou na diminuição da concentração do OD desde o início dos ensaios (Figuras 46 e 47). Já com a inserção de macrófitas nas amostras de água do rio Negro observou-se diminuição na concentração de OD somente no início do experimento, porém em períodos maiores (dias) não ocorreram mudanças significativas na concentração de OD (Figuras 48 e 49).



**Figura 44:** Variação da concentração de oxigênio dissolvido durante o período de 510 minutos em amostras de água do rio Tocantins na presença e ausência de macrófitas enriquecidas com  $Hg^{2+}$  e  $Hg^0$  (■  $Hg^{2+}$  sem macrófitas, •  $Hg^0$  sem macrófitas, ▲  $Hg^{2+}$  com macrófitas, ▼  $Hg^0$  com macrófitas).

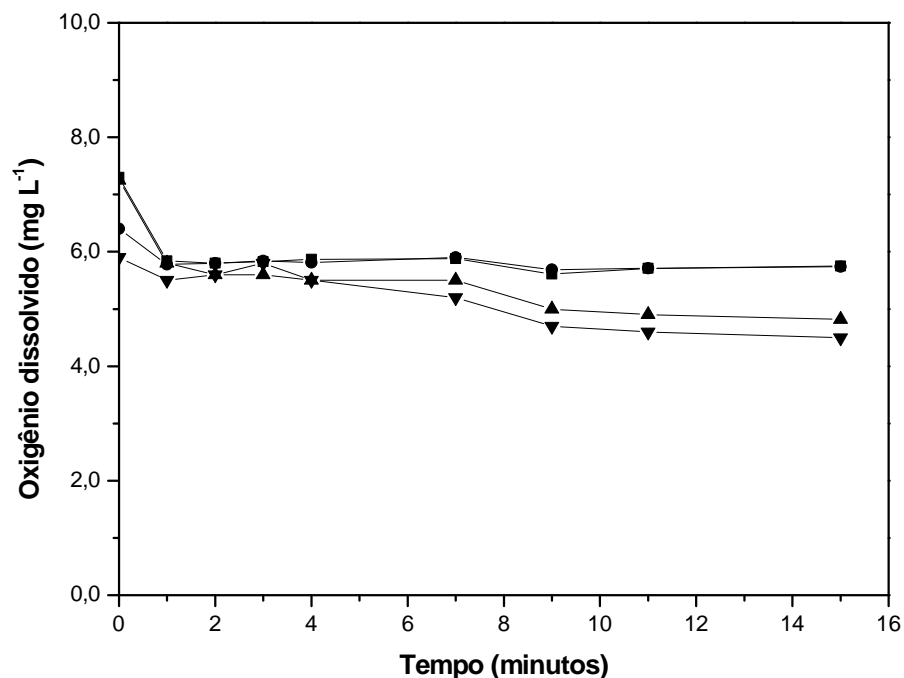


**Figura 45:** Variação da concentração de oxigênio dissolvido durante o período de 15 dias em amostras de água do rio Tocantins na presença e ausência de macrófitas enriquecidas com  $Hg^{2+}$  e  $Hg^0$  (■  $Hg^{2+}$  sem macrófitas, ●  $Hg^0$  sem macrófitas, ▲  $Hg^{2+}$  com macrófitas, ▼  $Hg^0$  com macrófitas).

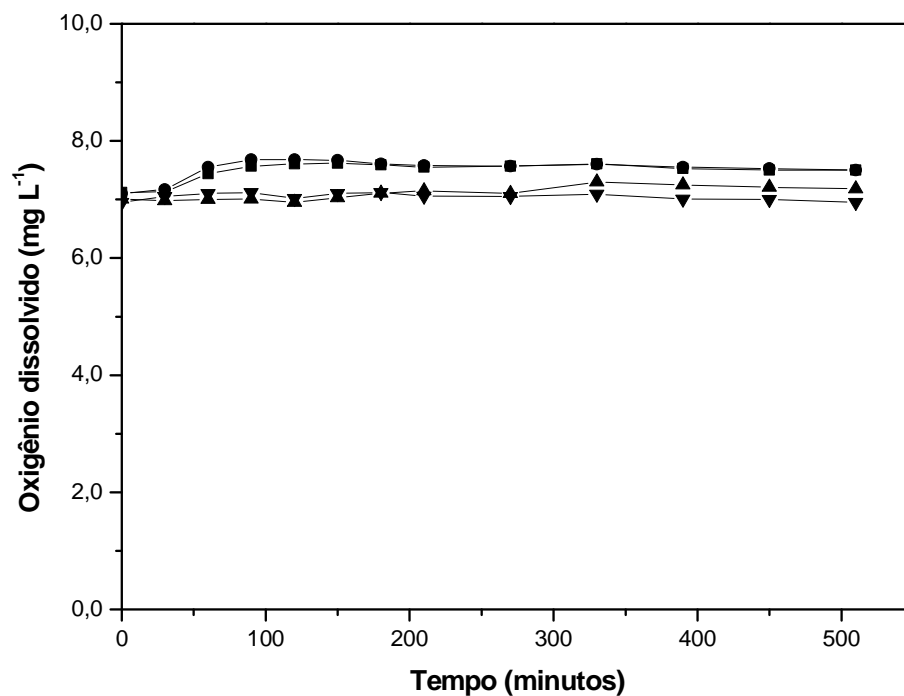


**Figura 46:** Variação da concentração de oxigênio dissolvido durante o período de 510 minutos em amostras de água do rio Madeira na presença e ausência de macrófitas enriquecidas com  $Hg^{2+}$  e  $Hg^0$  (■  $Hg^{2+}$  sem macrófitas, ●  $Hg^0$  sem macrófitas, ▲  $Hg^{2+}$  com macrófitas, ▼  $Hg^0$  com macrófitas).

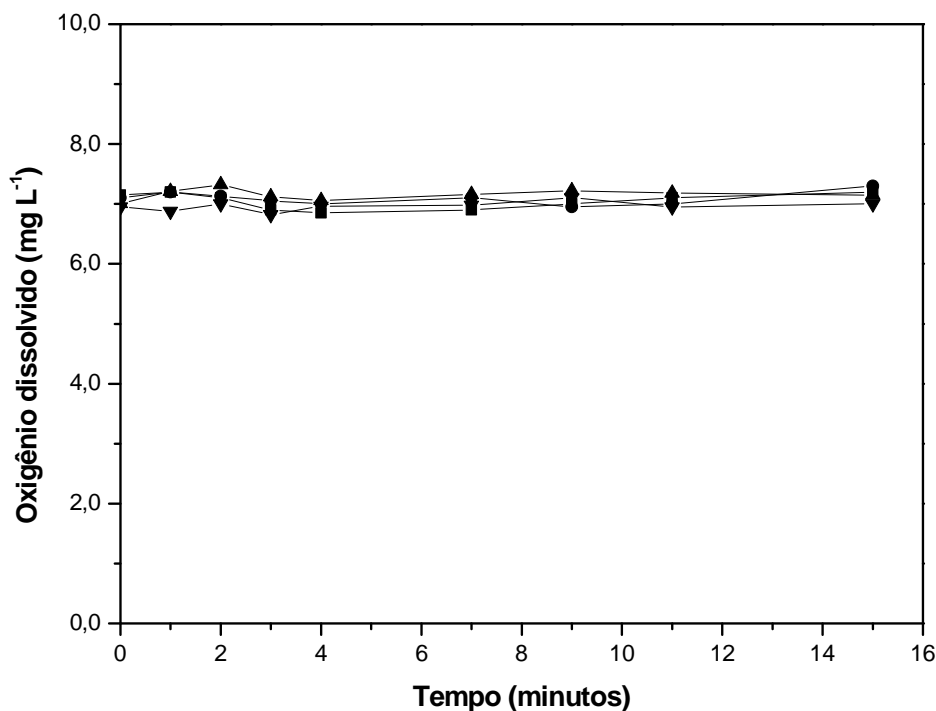




**Figura 47:** Variação da concentração de oxigênio dissolvido durante o período de 15 dias em amostras de água do rio Madeira na presença e ausência de macrófitas enriquecidas com Hg<sup>2+</sup> e Hg<sup>0</sup> (■ Hg<sup>2+</sup> sem macrófitas, ● Hg<sup>0</sup> sem macrófitas, ▲ Hg<sup>+2</sup> com macrófitas, ▼ Hg<sup>0</sup> com macrófitas).



**Figura 48:** Variação da concentração de oxigênio dissolvido durante o período de 510 minutos em amostras de água do rio Negro na presença e ausência de macrófitas enriquecidas com Hg<sup>2+</sup> e Hg<sup>0</sup> (■ Hg<sup>2+</sup> sem macrófitas, ● Hg<sup>0</sup> sem macrófitas, ▲ Hg<sup>+2</sup> com macrófitas, ▼ Hg<sup>0</sup> com macrófitas).



**Figura 49:** Variação da concentração de oxigênio dissolvido durante o período de 15 dias em amostras de água do rio Negro na presença e ausência de macrófitas enriquecidas com Hg<sup>2+</sup> e Hg<sup>0</sup> (■ Hg<sup>2+</sup> sem macrófitas, ● Hg<sup>0</sup> sem macrófitas, ▲ Hg<sup>+2</sup> com macrófitas, ▼ Hg<sup>0</sup> com macrófitas).

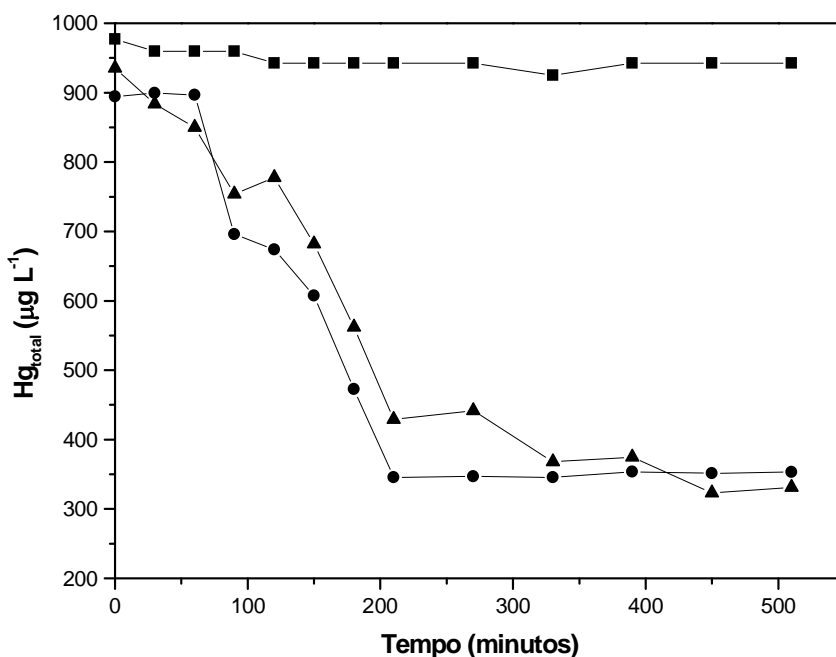
## 4.7 - CONCENTRAÇÃO DE MERCÚRIO TOTAL

### 4.7.1 - INFLUÊNCIA DO TEMPO NA CONCENTRAÇÃO DE MERCÚRIO TOTAL NAS AMOSTRAS DE ÁGUAS DOS RIOS TOCANTINS, MADEIRA E NEGRO ENRIQUECIDAS COM ESPÉCIES MERCURIAIS (Hg<sup>2+</sup> E Hg<sup>0</sup>)

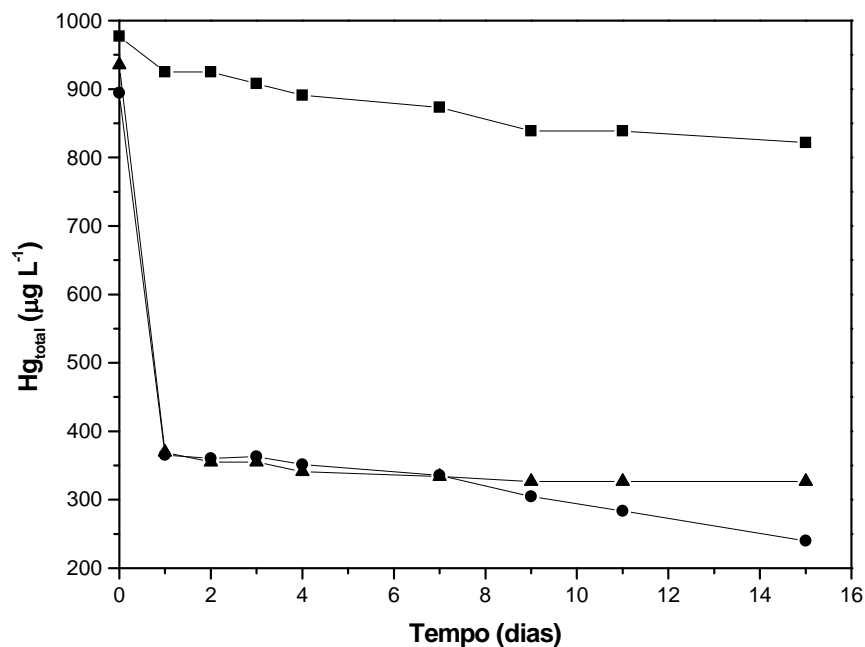
Nos ensaios em amostras enriquecidas com Hg<sup>2+</sup> a concentração dessa espécie mercurial adicionada nas alíquotas de água dos três rios é conhecida (1000 µg L<sup>-1</sup>), permitindo avaliar possíveis perdas (principalmente adsorção em material particulado e complexação com matéria orgânica da água) e/ou transformações dessa espécie na água durante o período estudado. Os resultados para esse estudo mostraram que na amostra de água do rio Tocantins ocorreu pouca diminuição da concentração de Hg<sub>total</sub> em relação à quantidade inicial, entretanto nas

amostras de água dos rios Madeira e Negro houve diminuição significativa em relação à concentração inicial, sugerindo complexação com matéria orgânica e/ou adsorção com material particulado e posterior precipitação (Figuras 50 e 51), nestes dois casos a matéria orgânica e o material particulado presentes na água parecem diminuir e estabilizar a concentração de mercúrio total logo nos primeiros minutos (Figura 50).

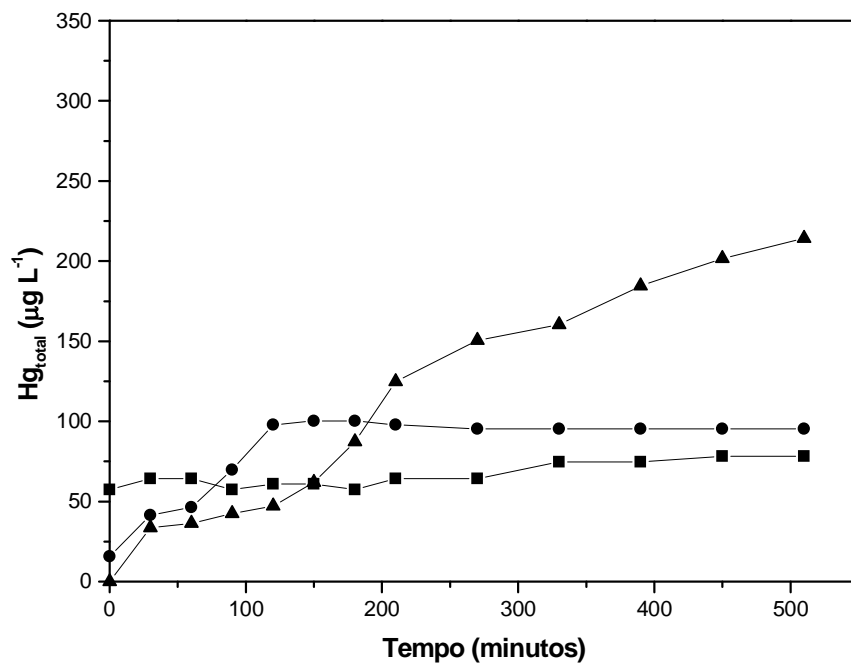
Nos ensaios em amostras enriquecidas com  $Hg^0$ , foram adicionados 0,30 g em 300 mL dessa espécie de mercúrio (BISINOTI; JARDIM, 2003) nas alíquotas de água coletada nos três rios, sabe-se que a solubilidade do  $Hg^0$  é  $5,6 \cdot 10^{-5} \text{ g L}^{-1}$  à  $25^\circ\text{C}$  (COMMITTEEON ..., 2000), portanto supõe-se que concentrações de  $Hg_{\text{total}}$  na água acima deste valor deverão ser provenientes de outras espécies formadas no meio. Nas amostras de água dos rios Tocantins e Madeira observou-se pouco aumento da concentração de mercúrio total, entretanto no rio Negro esse aumento foi mais significativo. (Figuras 52 e 53).



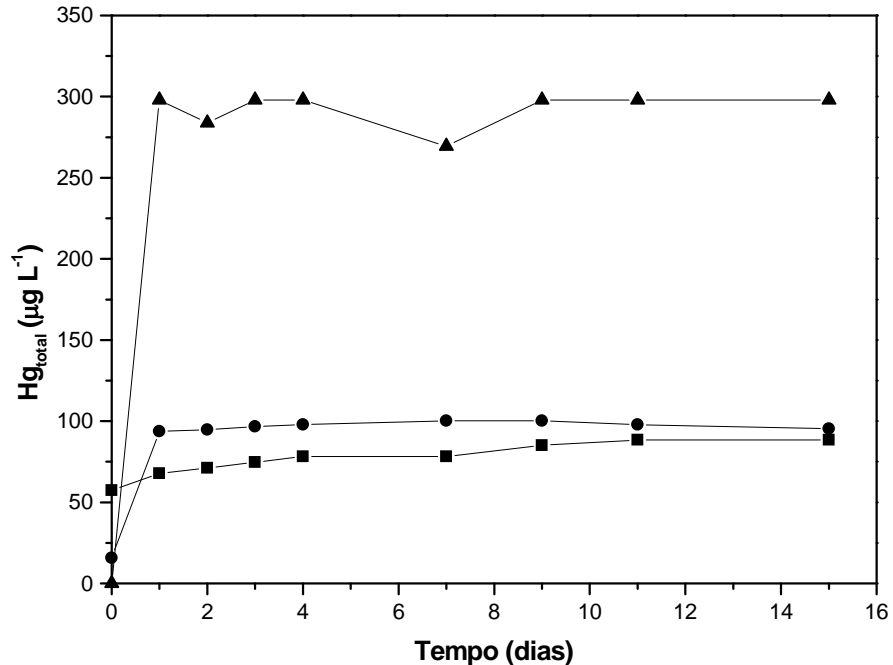
**Figura 50:** Variação da concentração do mercúrio total durante o período de 510 minutos em amostras de água dos rios Tocantins, Madeira e Negro enriquecidas com  $Hg^{2+}$ . (■ rio Tocantins, • rio Madeira, ▲ rio Negro)



**Figura 51:** Variação da concentração do mercúrio total durante o período de 15 dias em amostras de água dos rios Tocantins, Madeira e Negro enriquecidas com mercúrio  $Hg^{2+}$ . (■ rio Tocantins, ● rio Madeira, ▲ rio Negro)



**Figura 52:** Variação da concentração do mercúrio total durante o período de 510 minutos em amostras de água dos rios Tocantins, Madeira e Negro enriquecidas com  $Hg^0$  (■ Rio Tocantins, ● Rio Madeira, ▲ Rio Negro).



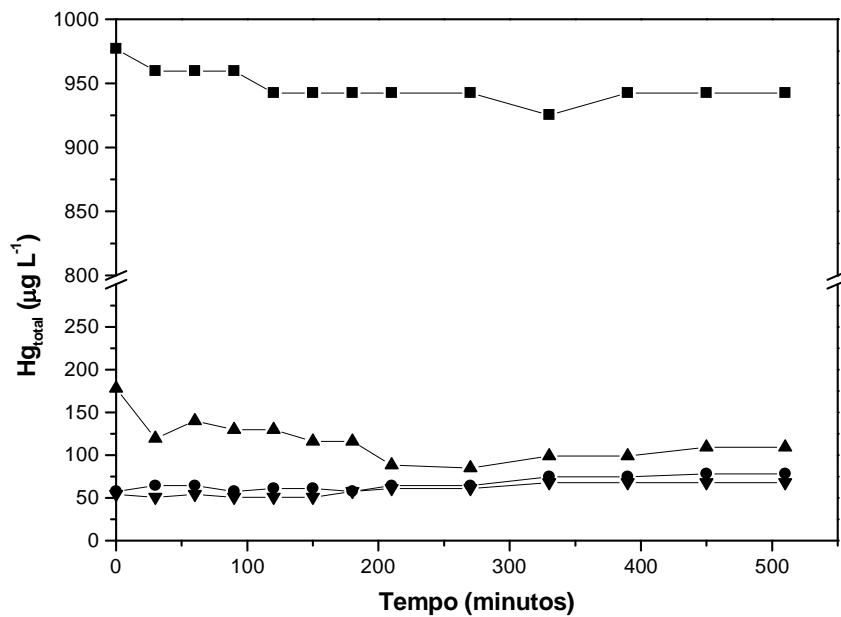
**Figura 53:** Variação da concentração do mercúrio total durante o período de 15 dias em amostras de água dos rios Tocantins, Madeira e Negro enriquecidas com mercúrio  $Hg^0$  (■ Rio Tocantins, ● Rio Madeira, ▲ Rio Negro).

#### 4.7.2 - INFLUÊNCIA DO TEMPO NA CONCENTRAÇÃO DE MERCÚRIO TOTAL NAS AMOSTRAS DE ÁGUA DOS RIOS TOCANTINS, MADEIRA E NEGRO NA PRESENÇA E AUSÊNCIA DE MACRÓFITAS ENRIQUECIDAS COM ESPÉCIES MERCURIAIS ( $Hg^{2+}$ E $Hg^0$ )

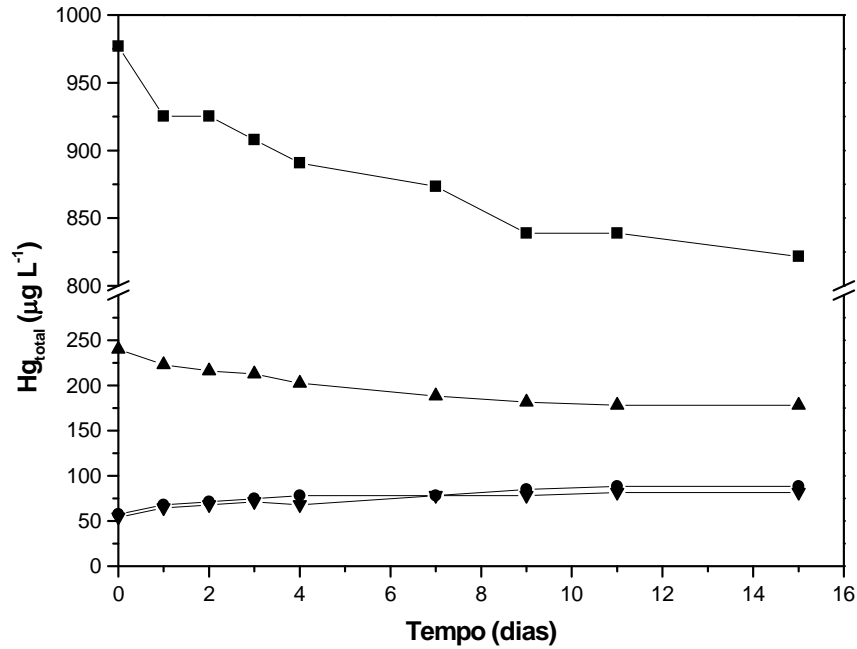
Com a adição de macrófitas na amostra de água do rio Tocantins, observou-se que em água enriquecida com  $Hg^{2+}$  a concentração de  $Hg_{total}$  sofreu uma diminuição significativa em relação ao mesmo experimento sem macrófitas, entretanto em amostra de água enriquecida com  $Hg^0$  não houve mudança significativas da concentração de  $Hg_{total}$  com a inserção de macrófitas. (Figuras 54 e 55).

Entretanto a inserção de macrófitas em amostras de água dos rios Madeira e Negro parecem não influenciar na concentração de mercúrio total, pois a diferença na diminuição da concentração total no caso de amostras enriquecidas com  $Hg^{+2}$  e o aumento na concentração total em

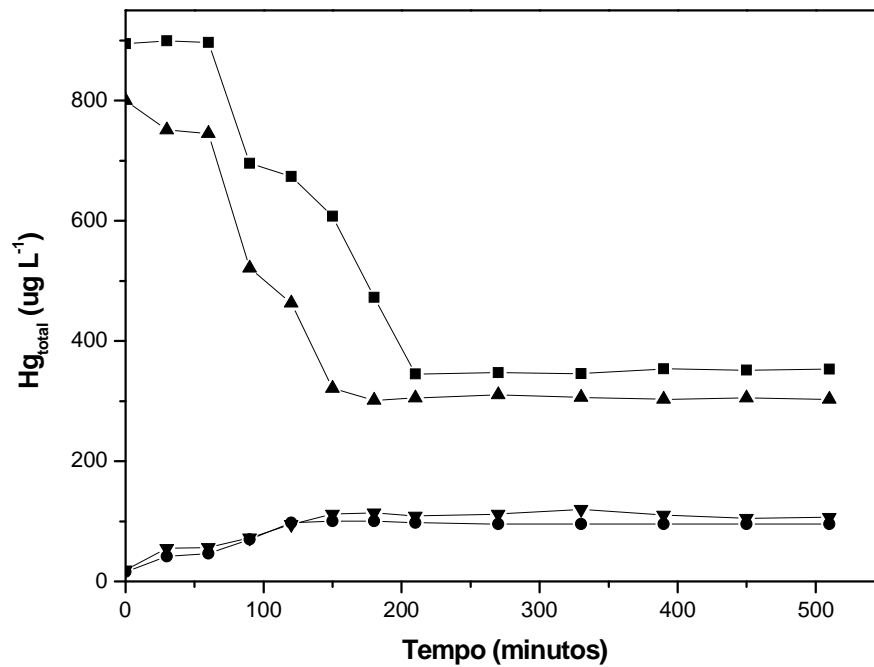
amostras enriquecidas com  $\text{Hg}^0$  em função do tempo foram praticamente as mesmas durante os ensaios (Figuras 56 a 59).



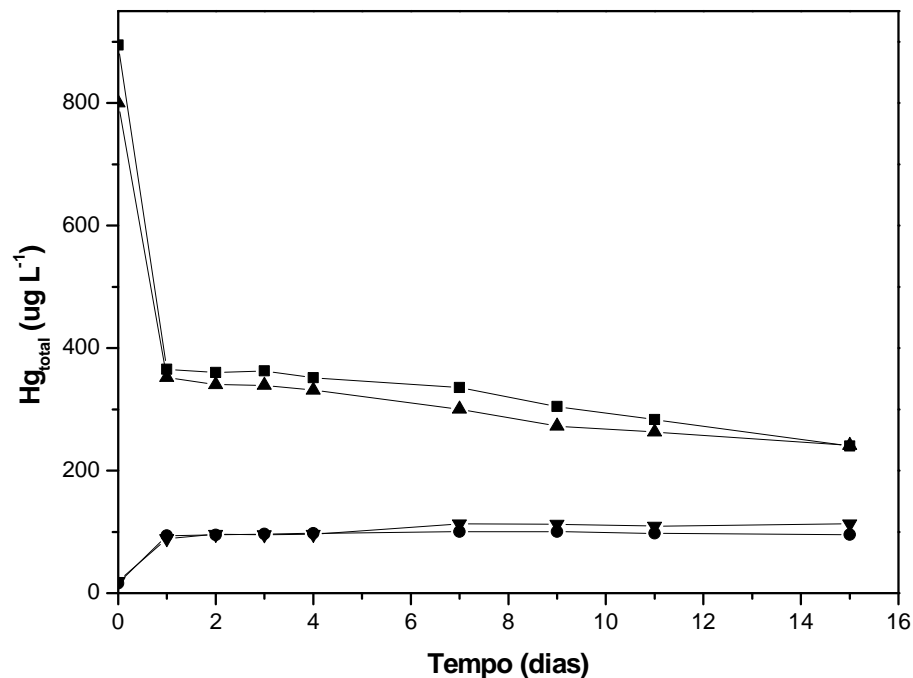
**Figura 54:** Variação da concentração do mercúrio total durante o período de 510 minutos em amostras de água do rio Tocantins na presença e ausência de macrófitas enriquecidas com  $\text{Hg}^{2+}$  e  $\text{Hg}^0$  (■  $\text{Hg}^{2+}$  sem macrófitas, •  $\text{Hg}^0$  sem macrófitas, ▲  $\text{Hg}^{2+}$  com macrófitas, ▼  $\text{Hg}^0$  com macrófitas).



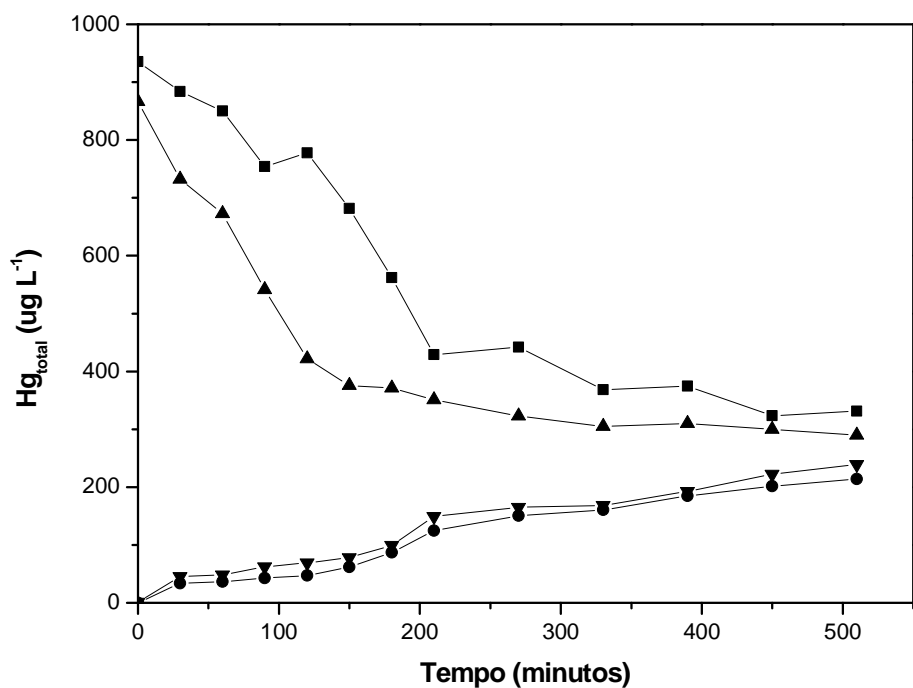
**Figura 55:** Variação da concentração do mercúrio total durante o período de 15 dias em amostras de água do rio Tocantins na presença e ausência de macrófitas enriquecidas com  $Hg^{2+}$  e  $Hg^0$  (■  $Hg^{2+}$  sem macrófitas, ●  $Hg^0$  sem macrófitas, ▲  $Hg^{2+}$  com macrófitas, ▼  $Hg^0$  com macrófitas).



**Figura 56:** Variação da concentração do mercúrio total durante o período de 510 minutos em amostras de água do rio Madeira na presença e ausência de macrófitas enriquecidas com  $Hg^{2+}$  e  $Hg^0$  (■  $Hg^{2+}$  sem macrófitas, ●  $Hg^0$  sem macrófitas, ▲  $Hg^{2+}$  com macrófitas, ▼  $Hg^0$  com macrófitas).

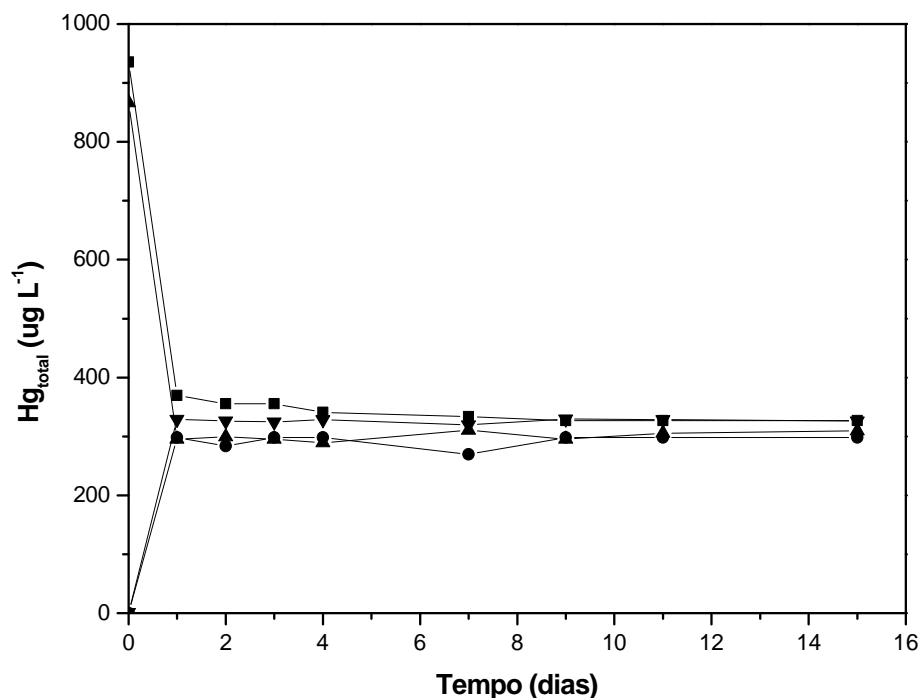


**Figura 57:** Variação da concentração do mercúrio total durante o período de 15 dias em amostras de água do rio Madeira na presença e ausência de macrófitas enriquecidas com Hg<sup>2+</sup> e Hg<sup>0</sup> (■ Hg<sup>2+</sup> sem macrófitas, ● Hg<sup>0</sup> sem macrófitas, ▲ Hg<sup>2+</sup> com macrófitas, ▼ Hg<sup>0</sup> com macrófitas).



**Figura 58:** Variação da concentração do mercúrio total durante o período de 510 minutos em amostras de água do rio Negro na presença e ausência de macrófitas enriquecidas com Hg<sup>2+</sup> e Hg<sup>0</sup> (■ Hg<sup>2+</sup> sem macrófitas, ● Hg<sup>0</sup> sem macrófitas, ▲ Hg<sup>2+</sup> com macrófitas, ▼ Hg<sup>0</sup> com macrófitas).





**Figura 59:** Variação da concentração do mercúrio total durante o período de 15 dias em amostras de água do rio Negro na presença e ausência de macrófitas enriquecidas com Hg<sup>2+</sup> e Hg<sup>0</sup> (■ Hg<sup>2+</sup> sem macrófitas, ● Hg<sup>0</sup> sem macrófitas, ▲ Hg<sup>2+</sup> com macrófitas, ▼ Hg<sup>0</sup> com macrófitas).

#### 4.8 - FORMAÇÃO DE MERCÚRIO ORGÂNICO EM FUNÇÃO DO TEMPO

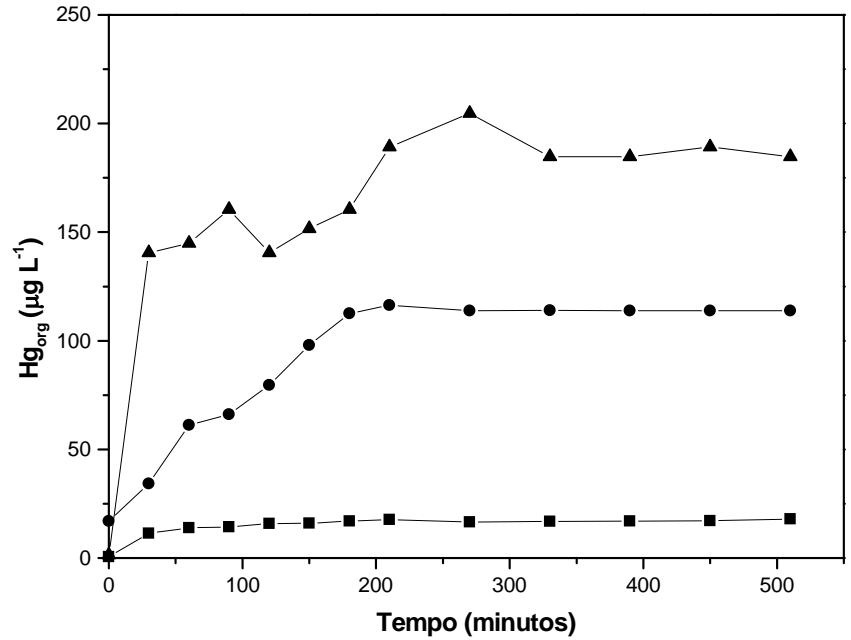
O objetivo principal deste trabalho foi investigar a metilação do mercúrio nos três tipos de água da região amazônica no período de 15 dias. De acordo com a literatura (SPANGLER et al., 1973), a produção de metilmercúrio é maior nos primeiros dias ou semanas após a entrada do Hg no meio. Entretanto, cada manancial pode conter elementos que contribuem diferentemente para a formação da espécie metilada.

#### 4.8.1- FORMAÇÃO DE MERCÚRIO ORGÂNICO NAS AMOSTRAS DE ÁGUA DOS RIOS TOCANTINS, MADEIRA E NEGRO, ENRIQUECIDAS COM ESPÉCIES MERCURIAIS ( $\text{Hg}^{2+}$ E $\text{Hg}^0$ )

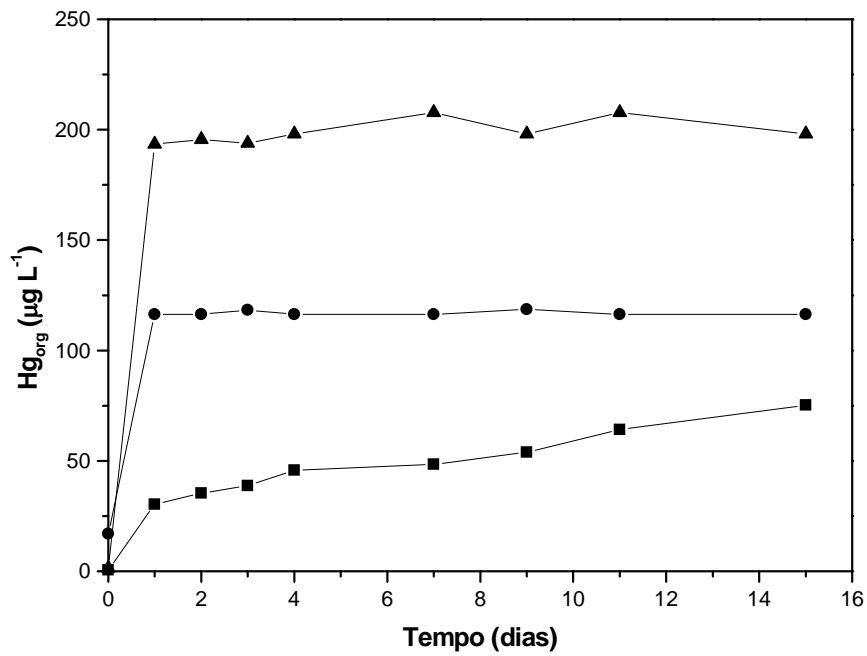
Os resultados obtidos para amostras enriquecidas com  $\text{Hg}^{2+}$  mostram que a formação de  $\text{Hg}_{\text{org}}$  na amostra do rio Tocantins é menor nos primeiros minutos, aumentando em períodos maiores (dias). Para amostras de água coletadas nos rios Madeira e Negro verificou-se que essa formação é maior nos primeiros minutos e ficando praticamente constante após 200 minutos (Figuras 60 e 61).

No final do experimento a formação de mercúrio orgânico foi maior na amostra do rio Negro ( $\approx 199 \mu\text{g L}^{-1}$ ), seguido do rio Madeira ( $\approx 120 \mu\text{g L}^{-1}$ ) e rio Tocantins ( $\approx 60 \mu\text{g L}^{-1}$ ). Sendo que a concentração de  $\text{Hg}_{\text{org}}$  em relação à concentração de  $\text{Hg}_{\text{Total}}$  determinada no item 4.7.1 foi de  $\approx 61\%$  para o rio Negro,  $\approx 49\%$  para o rio Madeira e  $\approx 9\%$  para o rio Tocantins.

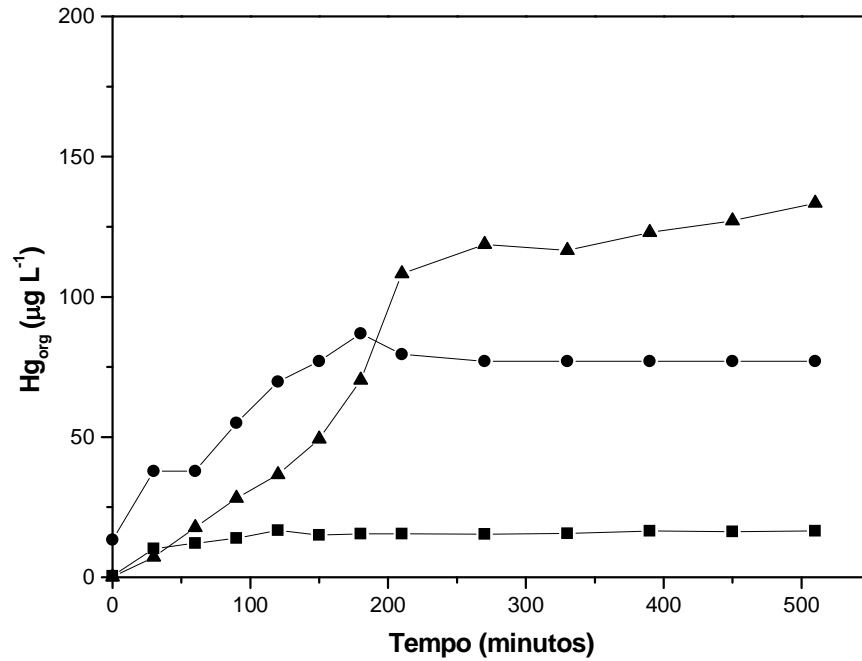
Para amostras enriquecidas com  $\text{Hg}^0$ , os resultados obtidos mostram que taxa de formação de  $\text{Hg}_{\text{org}}$  foi maior nos primeiros minutos nas amostras de água dos três rios, tendendo a valores constantes de concentração a partir de 100 minutos no rio Tocantins, 200 minutos no rio Madeira e acima de 510 minutos no rio Negro (Figuras 62 e 63). A formação de mercúrio orgânico foi maior na amostra do rio Negro ( $\approx 152 \mu\text{g L}^{-1}$ ), seguido do rio Madeira ( $\approx 80 \mu\text{g L}^{-1}$ ) e rio Tocantins ( $\approx 41 \mu\text{g L}^{-1}$ ). Sendo que a concentração de  $\text{Hg}_{\text{org}}$  em relação à concentração de  $\text{Hg}_{\text{Total}}$  determinada no item 4.7.2 foi de  $\approx 51\%$  para o rio Negro,  $\approx 84\%$  para o rio Madeira e  $\approx 46\%$  para o rio Tocantins.



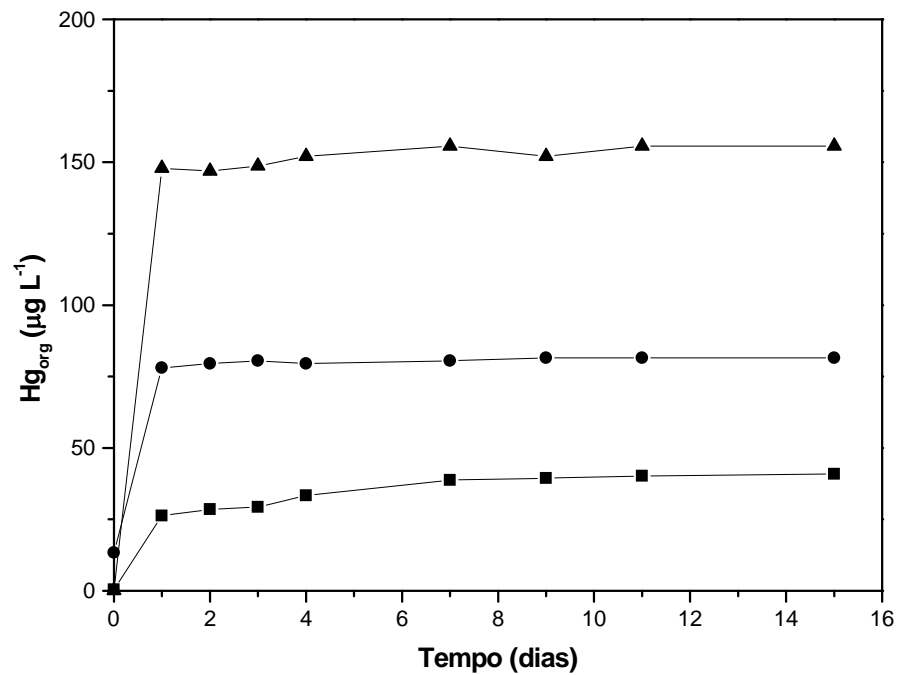
**Figura 60:** Variação da concentração do mercúrio orgânico durante o período de 510 minutos em amostras de água dos rios Tocantins, Madeira e Negro enriquecidas com Hg<sup>2+</sup> (■ rio Tocantins, • rio Madeira, ▲ rio Negro).



**Figura 61:** Variação da concentração do mercúrio orgânico durante o período de 15 dias em amostras de água dos rios Tocantins, Madeira e Negro enriquecidas com mercúrio Hg<sup>2+</sup> (■ rio Tocantins, • rio Madeira, ▲ rio Negro).



**Figura 62:** Variação da concentração do mercúrio orgânico durante o período de 510 minutos em amostras de água dos rios Tocantins, Madeira e Negro enriquecidas com Hg<sup>0</sup> (■ rio Tocantins, ● rio Madeira, ▲ rio Negro).



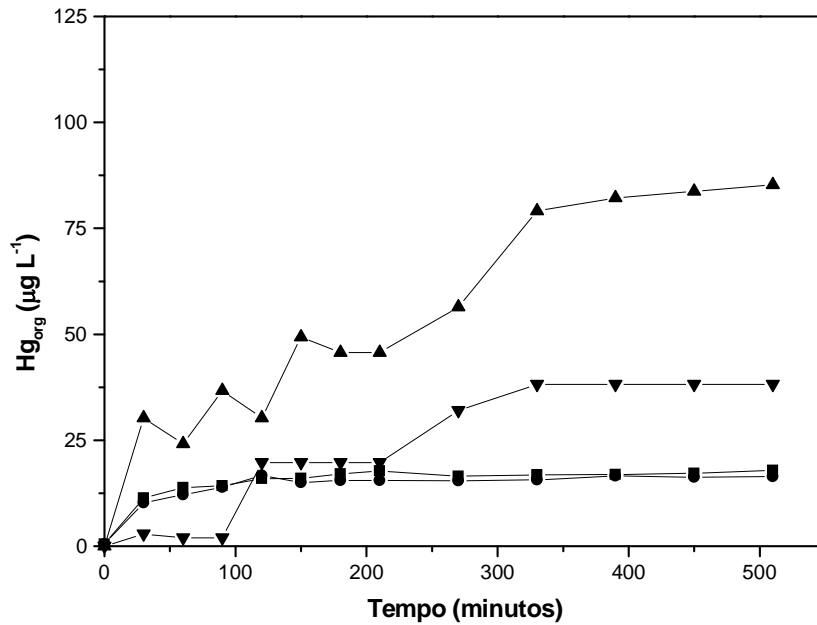
**Figura 63:** Variação da concentração do mercúrio orgânico durante o período de 15 dias em água amostras de dos rios Tocantins, Madeira e Negro enriquecidas com mercúrio Hg<sup>0</sup> (■ rio Tocantins, ● rio Madeira, ▲ rio Negro).

#### 4.8.2 - FORMAÇÃO DE MERCÚRIO ORGÂNICO NAS AMOSTRAS DE ÁGUA COLETADAS NOS RIOS TOCANTINS, MADEIRA E NEGRO NA PRESENÇA E AUSÊNCIA DE MACRÓFITAS ENRIQUECIDAS COM ESPÉCIES MERCURIAIS ( $\text{Hg}^{2+}$ E $\text{Hg}^0$ )

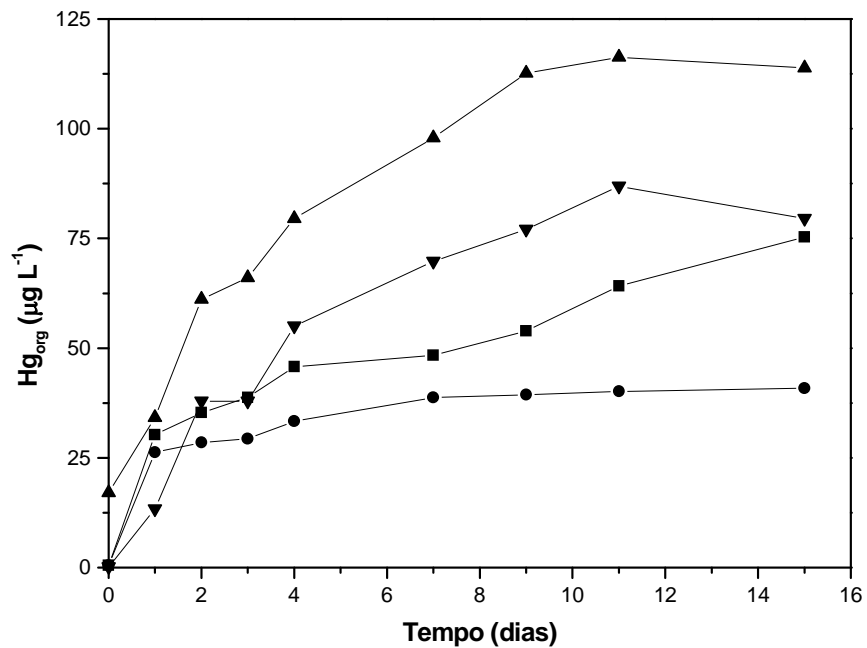
Os resultados obtidos mostram que a formação de  $\text{Hg}_{\text{org}}$  após inserção das macrófitas foi maior nas amostras de água dos rios Tocantins e Madeira, comparados ao ensaio sem macrófitas (Figuras 64 a 69).

Com relação às amostras de água enriquecidas com  $\text{Hg}^{2+}$  na presença de macrófitas a formação de mercúrio orgânico ao final do ensaio foi de  $\approx 114 \mu\text{g L}^{-1}$  no rio Tocantins,  $\approx 131 \mu\text{g L}^{-1}$  no rio Madeira e  $\approx 198 \mu\text{g L}^{-1}$  no rio Negro. Já na ausência de macrófitas em média a formação de  $\text{Hg}_{\text{org}}$  foi de  $\approx 75 \mu\text{g L}^{-1}$  para o rio Tocantins,  $\approx 117 \mu\text{g L}^{-1}$  para o rio Madeira e  $\approx 199 \mu\text{g L}^{-1}$  para o rio Negro. Inferindo 52 e 12% de aumento na concentração de mercúrio orgânico nas amostras de água dos rios Tocantins e Madeira, respectivamente. Entretanto, a presença de macrófitas não influenciou na formação de mercúrio orgânico nas amostras de água do rio Negro.

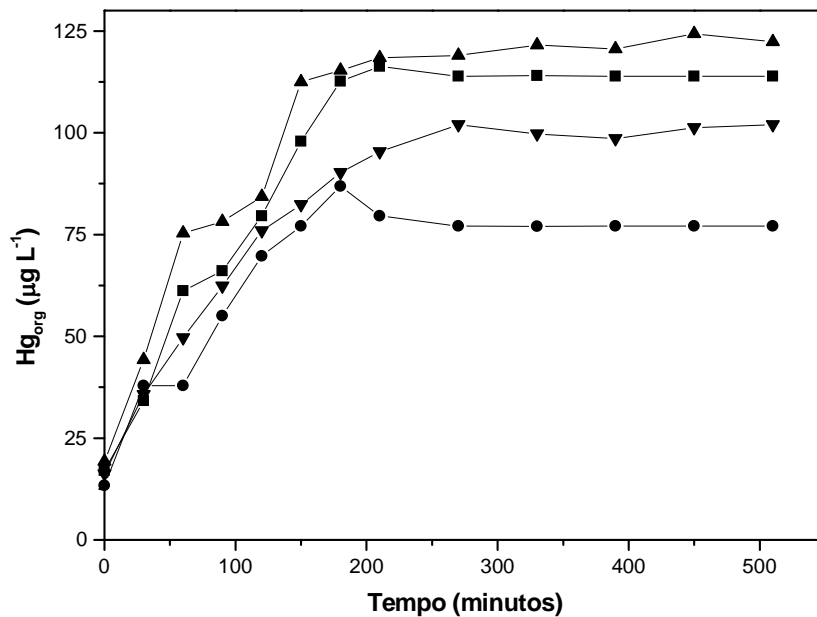
Nas amostras de água enriquecidas com  $\text{Hg}^0$  na presença de macrófitas a formação de mercúrio orgânico no rio Tocantins foi em média  $\approx 80 \mu\text{g L}^{-1}$ , no rio Madeira  $\approx 112 \mu\text{g L}^{-1}$  e no rio Negro  $\approx 149 \mu\text{g L}^{-1}$ . Na ausência de macrófitas em média a formação de  $\text{Hg}_{\text{org}}$  foi de  $\approx 41 \mu\text{g L}^{-1}$  para o rio Tocantins,  $\approx 80 \mu\text{g L}^{-1}$  para o rio Madeira e  $\approx 152 \mu\text{g L}^{-1}$  para o rio Negro. Inferindo 95 e 40% de aumento da concentração de mercúrio orgânico nas amostras de água dos rios Tocantins e Madeira, respectivamente. Da mesma forma que o ensaio anterior (amostras enriquecidas com  $\text{Hg}^{2+}$ ) a presença de macrófitas parece não influenciar na concentração de mercúrio orgânico formado nas amostras de água rio Negro.



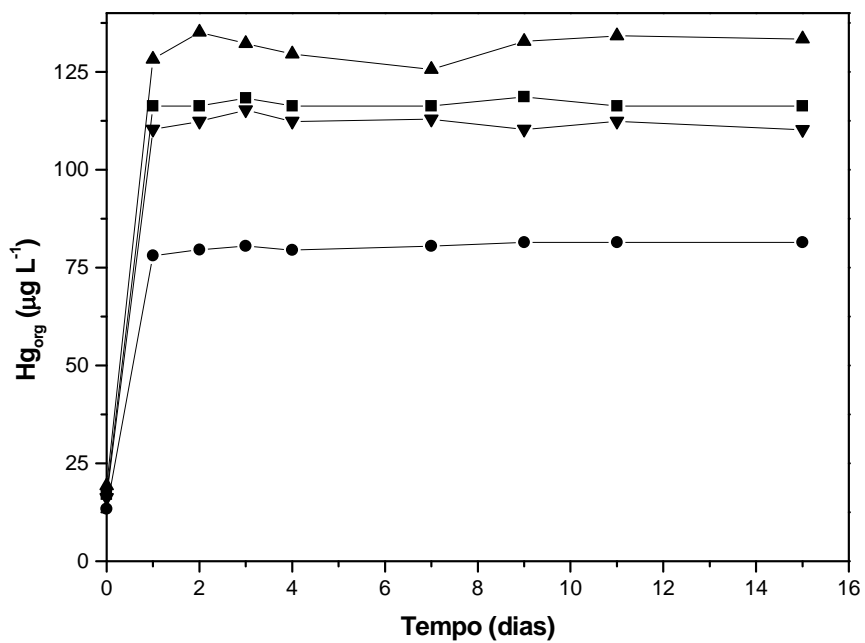
**Figura 64:** Variação da concentração do mercúrio orgânico durante o período de 510 minutos em amostras de água do rio Tocantins na presença e ausência de macrófitas enriquecidas com Hg<sup>2+</sup> e Hg<sup>0</sup>. (■ Hg<sup>2+</sup> sem macrófitas, ● Hg<sup>0</sup> sem macrófitas, ▲ Hg<sup>2+</sup> com macrófitas, ▼ Hg<sup>0</sup> com macrófitas).



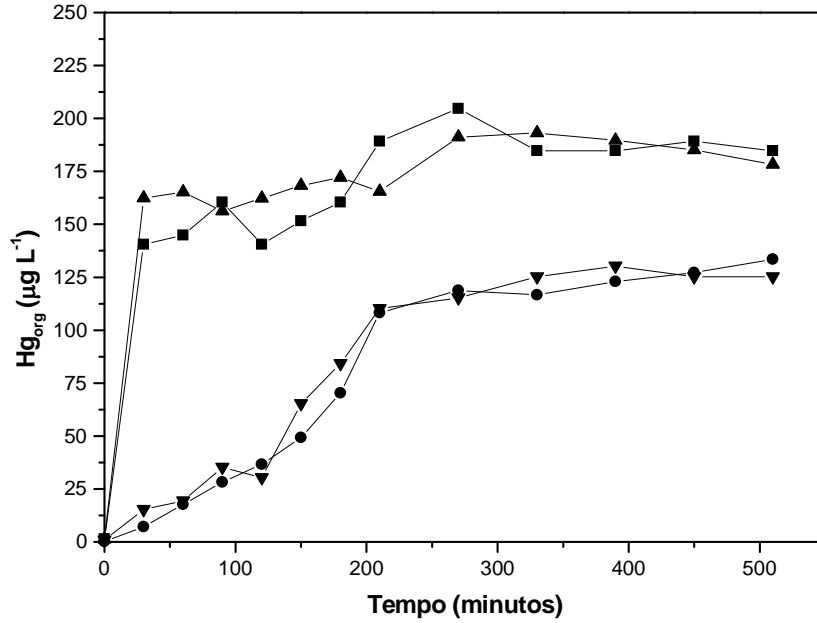
**Figura 65:** Variação da concentração do mercúrio orgânico durante o período de 15 dias em amostras de água do rio Tocantins na presença e ausência de macrófitas enriquecidas com Hg<sup>2+</sup> e Hg<sup>0</sup>. (■ Hg<sup>2+</sup> sem macrófitas, ● Hg<sup>0</sup> sem macrófitas, ▲ Hg<sup>2+</sup> com macrófitas, ▼ Hg<sup>0</sup> com macrófitas).



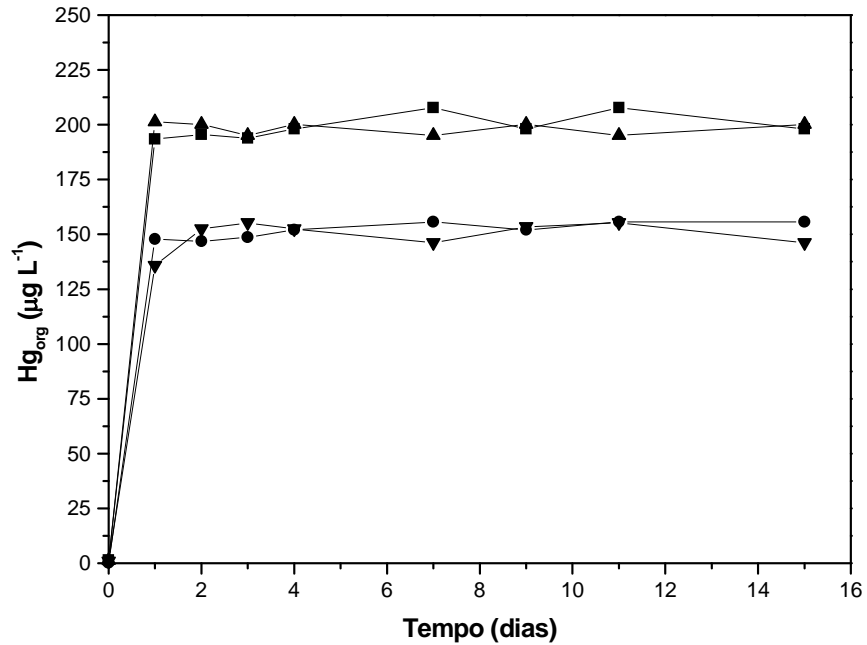
**Figura 66:** Variação da concentração do mercúrio orgânico durante o período de 510 minutos em amostras de água do rio Madeira na presença e ausência de macrofitas enriquecidas com  $Hg^{2+}$  e  $Hg^0$  (■  $Hg^{2+}$  sem macrofitas, ●  $Hg^0$  sem macrofitas, ▲  $Hg^{2+}$  com macrofitas, ▼  $Hg^0$  com macrofitas).



**Figura 67:** Variação da concentração do mercúrio orgânico durante o período de 15 dias em amostras de água do rio Madeira na presença e ausência de macrofitas enriquecidas com  $Hg^{2+}$  e  $Hg^0$  (■  $Hg^{2+}$  sem macrofitas, ●  $Hg^0$  sem macrofitas, ▲  $Hg^{2+}$  com macrofitas, ▼  $Hg^0$  com macrofitas).



**Figura 68:** Variação da concentração do mercúrio orgânico durante o período de 510 minutos em amostras de água do rio Negro na presença e ausência de macrofitas enriquecidas com Hg<sup>2+</sup> e Hg<sup>0</sup>. (■ Hg<sup>2+</sup> sem macrofitas, ● Hg<sup>0</sup> sem macrofitas, ▲ Hg<sup>2+</sup> com macrofitas, ▼ Hg<sup>0</sup> com macrofitas)



**Figura 69:** Variação da concentração do mercúrio orgânico durante o período de 15 dias em amostras de água do rio Negro na presença e ausência de macrofitas enriquecidas com Hg<sup>2+</sup> e Hg<sup>0</sup> (■ Hg<sup>2+</sup> sem macrofitas, ● Hg<sup>0</sup> sem macrofitas, ▲ Hg<sup>2+</sup> com macrofitas, ▼ Hg<sup>0</sup> com macrofitas).



## 5 - CONSIDERAÇÕES FINAIS

Observando a Tabela 3 (Caracterização físico-química das amostras de águas dos rios Tocantins, Madeira e Negro), verifica-se que as características entre as amostras dos rios estudados são distintas, as quais podem influenciar de forma diferente na formação do mercúrio orgânico. Portanto, para verificar como em média os parâmetros físico-químicos variaram no período de 15 dias em cada um dos quatro tipos de ensaio (amostra de água enriquecida com  $Hg^{+2}$ , amostra de água enriquecida com  $Hg^0$ , amostra de água enriquecida com  $Hg^{+2}$  na presença de macrófitas e amostra de água enriquecida com  $Hg^0$  na presença de macrófitas) feitos nas amostras de água dos três rios construiu-se a Tabela 8, onde a média e o desvio padrão dos 7 parâmetros estudados em função do tempo (15 dias) foram agrupados.

**Tabela 8:** Média e desvio padrão dos valores dos parâmetros físico-químicos durante o período estudado (15 dias) nas amostras de água coletadas nos rios Tocantins, Madeira e Negro enriquecidas com Hg<sup>0</sup> e Hg<sup>+2</sup>.

Amostra (rio)	COT (mg L <sup>-1</sup> )				Condutividade (µS cm <sup>-1</sup> )				pH				Potencial de oxidação-redução (mV)				Oxigênio dissolvido (mg L <sup>-1</sup> )				Hg <sub>total</sub> (µg L <sup>-1</sup> )				Hg <sub>org</sub> (µg L <sup>-1</sup> )			
	Hg <sup>+2</sup>	∂	Hg <sup>0</sup>	∂	Hg <sup>+2</sup>	∂	Hg <sup>0</sup>	∂	Hg <sup>+2</sup>	∂	Hg <sup>0</sup>	∂	Hg <sup>+2</sup>	∂	Hg <sup>0</sup>	∂	Hg <sup>+2</sup>	∂	Hg <sup>0</sup>	∂	Hg <sup>+2</sup>	∂	Hg <sup>0</sup>	∂	Hg <sup>+2</sup>	∂	Hg <sup>0</sup>	∂
Tocantins	<5	-	<5	-	88,1	2,7	87,3	2,8	8,12	0,09	8,06	0,17	204	17	150	33	5,16	0,17	4,92	0,19	877	40	79,0	7,7	49,0	15,1	34,6	5,9
Tocantins (Macrófitas)	8,0	1,9	8,9	2,2	187	50	174	75	7,45	0,13	7,61	0,22	173	32	169	28	4,37	0,29	4,62	0,40	197	18	73,8	6,8	85,2	29,9	57,2	25,6
Madeira	12,8	1,4	13,3	1,9	76,5	1,7	73,8	0,7	6,65	0,32	6,32	0,11	177	7	179	8	5,79	0,09	5,78	0,06	325	45	97,1	2,4	117	80	80,3	1,2
Madeira (Macrófitas)	13,2	1,7	13,9	2,3	156	22	184	32	7,37	0,05	7,32	0,11	144	15	152	8	5,34	0,37	5,17	0,51	305	42	102	9	131	3	112	2
Negro	29,3	1,8	33,1	2,4	49,2	14,3	94,0	44,8	5,36	0,13	5,36	0,13	228	25	236	28	7,03	0,14	7,09	0,12	342	16	293	11	199	6	152	4
Negro (Macrófitas)	29,7	2,1	32,9	2,7	74,6	1,1	134	37	5,25	0,04	5,21	0,04	143	9	135	4	7,18	0,08	6,96	0,08	300	8	326	3	198	3	150	7

∂ - Desvio padrão / COT – Carbono orgânico total

Observando a Tabela 8 e fazendo uma comparação geral entre os valores médios e desvios padrões obtidos para cada parâmetro físico-químico no período de 15 dias nas amostras de água dos três rios, verifica-se que:

- O rio Negro apresentou a maior concentração de COT seguido dos rios Madeira e Tocantins, respectivamente. A adição de macrófitas aumentou a concentração de COT na amostra de água do rio Tocantins, entretanto não alterou a concentração de COT nas demais amostras de água.
- Nas amostras de água dos rios Tocantins e Madeira praticamente não houve variação da condutividade no período (baixo valor do desvio padrão), portanto as espécies iônicas permaneceram praticamente inalteradas. Entretanto em amostras de água do rio Negro a variação da condutividade (maior desvio padrão), mostrou variação das espécies iônicas no meio principalmente em amostras enriquecidas com  $\text{Hg}^0$ . A inserção de macrófitas aumentou a condutividade de todas as amostras de água.
- O pH da amostra de água do rio Tocantins permaneceu levemente alcalino e nas amostras de água dos rios Madeira e Negro levemente ácidas. A adição de macrófitas nas amostras de água causou diminuição do valor de pH nos rios Tocantins e Negro e aumento do valor de pH no rio Madeira. Tal fato pode ter ocorrido pela troca de íons entre as macrófitas e a água, ocasionando hidrólise ou mesmo simples troca de íons  $\text{H}^+$ .
- Com relação ao potencial redox, os menores valores de desvio padrão são observados na amostra de água do rio

madeira, portanto as reações de oxi-redução tenderam mais rapidamente ao equilíbrio do que nas amostras de água dos rios Tocantins e Negro. O valor do potencial redox diminuiu com o acréscimo das macrófitas nas amostras de água, com exceção na amostra de água do rio Tocantins enriquecida com  $\text{Hg}^0$  onde o valor aumentou. Segundo a equação de Nerst ao diminuir o valor do potencial redox a concentração de espécies reduzidas aumentou e/ou diminuiu a concentração de espécies oxidadas.

- Embora a concentração de oxigênio dissolvido do rio Negro seja cerca de 4 a 5  $\text{mg L}^{-1}$  (na região de coleta), a maior concentração de oxigênio dissolvido foi observada nesta amostra (cerca de 7  $\text{mg L}^{-1}$ ), talvez por incorporação de oxigênio durante o transporte para o laboratório, seguido das amostras de água do rio Madeira e Tocantins. Após a adição de macrófitas nas amostras, nota-se que houve diminuição da concentração de oxigênio dissolvido nas amostras de água dos rios Tocantins e Madeira, entretanto as macrófitas não influenciaram na concentração de oxigênio dissolvido na amostra de água do rio Negro.
- Em amostras de água enriquecidas com  $\text{Hg}^{+2}$  (1000  $\mu\text{g L}^{-1}$ ), observa-se diminuição da concentração de  $\text{Hg}_{\text{Total}}$  em todas as amostras, sendo as maiores alterações nas amostras de água do rio Madeira e Negro. Em amostras enriquecidas com  $\text{Hg}^0$  as maiores concentrações de  $\text{Hg}_{\text{Total}}$  são observadas na amostra de água do rio Negro seguidas do rio Madeira e Tocantins, respectivamente. A introdução de macrófitas nas amostras de água dos rios Madeira e Negro parece não influenciar na concentração final de  $\text{Hg}_{\text{Total}}$ .

Entretanto, em amostras de água do rio Tocantins enriquecidas com  $Hg^{+2}$ , as macrófitas causaram diminuição significativa na concentração total desse elemento.

- A formação de  $Hg_{org}$  foi observada em todos os ensaios, entretanto a maior concentração observada foi na amostra de água do rio Negro, seguida dos rios Madeira e Tocantins, respectivamente. A introdução de macrófitas parece causar aumento da organificação do mercúrio nas amostras de água do rio Tocantins e Madeira, mas praticamente não alterou a concentração de  $Hg_{org}$  na amostra de água do rio Negro.

Segundo a literatura (MIRANDA et al., 2007), aparentemente as maiores taxas de metilação de mercúrio estão relacionadas com: meio ácido, baixa salinidade, presença de matéria orgânica em decomposição e condições redutoras. Os resultados obtidos mostraram que o rio Negro é o que mais se aproxima de tais condições de favorecimento para metilação do mercúrio. Em concordância com a literatura, no final dos ensaios verificou-se que a maior concentração de mercúrio orgânico foi determinada no rio Negro seguido dos rios Madeira e Tocantins, respectivamente.

## **6 - CONCLUSÕES**

Após análise dos resultados conclui-se que o rio Negro foi o que mais formou mercúrio orgânico seguido dos rios Madeira e Tocantins, portanto na região amazônica as águas pretas são as mais favoráveis a metilação do mercúrio seguidas das águas brancas e claras. As condições favoráveis de metilação do mercúrio estão relacionadas com as características das águas. Comparando os três tipos de água, a

amostra do rio Negro possui maior quantidade de carbono orgânico total, menor condutividade elétrica, pH ácido, maior concentração de oxigênio dissolvido e aparentemente, ao final dos ensaios, mais espécies reduzidas que as amostras dos rios Tocantins e Madeira.

Com relação aos ensaios com macrófitas aquáticas verificou-se que contribuíram para aumento da formação de mercúrio orgânico nas águas claras (rio Tocantins) e águas brancas (rio Madeira), entretanto não influenciam na formação de mercúrio orgânico em águas pretas (rio Negro), neste caso as características físico-químicas da amostra de água predominaram a presença das macrófitas.

## **7 – PERSPECTIVAS FUTURAS**

Fazer os estudos diretamente no local construindo piscinas artificiais previamente forradas com sedimento retirado dos rios (enriquecidas com  $Hg^0$ ), com e sem macrófitas em local aberto para melhor aproximar das condições naturais de metilação do mercúrio.

## REFERÊNCIAS

- ADMINISTRAÇÃO DAS HIDROVIAS DO TOCANTINS E ARAGUAIA. **Meio ambiente**: licenciamento ambiental. Palmas, 2007. Disponível em: <[http://www.ahitar.gov.br/site\\_novo/](http://www.ahitar.gov.br/site_novo/)>. Acesso em: 27 jun. 2014.
- BAIRD, C.; CANN, M. Metais pesados tóxicos. In: \_\_\_\_\_. **Química ambiental**. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2011. Cap. 15, p. 686-734.
- BASTOS, W.; LACERDA, L. D. A contaminação por mercúrio na Bacia do Rio Madeira: uma breve revisão. **Geochimica Brasiliensis**, v. 18, n. 2, p. 99-114, 2004.
- BELLIN, I. C. **Interações entre íons Hg(II) e substâncias húmicas extraídas de diferentes solos da Bacia do Médio Rio Negro, Amazônia**. 2006. 107 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2006.
- BISINOTI, M. C. **Biogeoquímica aquática do mercúrio orgânico na Bacia do Rio Negro, Amazônia**. 2005. 169 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade de Campinas, Campinas, 2005.
- BISINOTI M. C.; JARDIM W. F. Production of organic mercury from Hg<sup>0</sup>: experiments using microcosms. **Jornal of the Brazilian Chemical Society**, v. 14, n. 2, p. 244-248, 2003.
- BISINOTI, M. C.; JARDIM, W. F. O comportamento do metilmercúrio (metilHg) no ambiente. **Química Nova**, v. 27, n. 4, p. 593-600, 2004.
- BISINOTI, M. C.; SARGENTINI JUNIOR, E.; JARDIM, W. F. Seasonal behavior of mercury species in waters and sediments from the Negro River Basin, Amazon, Brazil. **Jornal of the Brazilian Chemical Society**, v. 18, n. 3, p. 544-553, 2007.
- BLOOM, N. S.; WATRAS, C. J.; HURLEY, J. P. Impact of acidification on the methylmercury cycle of remote seepage lakes. **Water, Air & Soil Pollution**, v. 56, n. 1, p. 477-491, 1991.
- BRABO, E. S.; ANGÉLICA, R. S.; SILVA, A. P.; FAIAL, K. R. F.; MASCARENHAS, A. F. S.; SANTOS, E. C. O.; JESUS, I. M.; LOUREIRO, E. C. B. Assessment of mercury levels in soils, waters, bottom sediments and fishes of Acre State in Brazilian Amazon. **Water, Air & Soil Pollution**, v. 147, n. 1, p. 61-77, 2003.
- BYCZKOWSKI, J. Z.; LIPSCOMB, J. C. Physiologically based pharmacokinetic modeling of the lactational transfer of methylmercury. **Risk Analysis**, v. 21, n. 5, p. 869-882, 2001.
- COELHO M. A. **Geografia do Brasil**. 4. ed. São Paulo: Moderna, 1996.

COMMITTEE ON THE TOXICOLOGICAL EFFECTS OF METHYLMERCURY; BOARD ON ENVIRONMENTAL STUDIES AND TOXICOLOGY; NATIONAL RESEARCH COUNCIL. **Toxicological effects of methylmercury**. Washington, DC: National Academy Press, 2000. p. 32. Disponível em: <<http://www.nap.edu/catalog/9899.html>>. Acesso em 27 jun. 2014.

DOREA, J.; BARBOSA, A. C.; SILVA, G. S. Fish mercury bioaccumulation as a function of feeding behavior and hydrological cycles of the Rio Negro, Amazon. **Comparative Biochemistry and Physiology**, v. 142, part C, p. 275-283, 2006.

ESPÍNDOLA, E. L. G.; ROCHA, O.; RIETZLER, A. C. Caracterização Limnológica do Reservatório de Salto Grande (Americana, SP): uma análise espacial e temporal. In: ESPÍNDOLA, E. L. G.; LEITE, M. A.; DORNFELD, C. B. (Ed.). **Reservatório Salto Grande (Americana, SP):** caracterização, impactos e propostas de manejo. São Carlos: RiMa, 2004. p. 37-54.

FADINI, P. S.; JARDIM, W. F. Storage of natural water samples for total and reactive mercury analysis in PET bottles. **Analyst**, v. 125, p. 549-551, 2000.

FADINI, P. S.; JARDIM, W. F. Is the Negro river basin (Amazon) impacted by naturally occurring mercury? **The Science of the Total Environment**, v. 275, n. 2, p. 71-82, 2001.

FAGERSTROM, T.; JERNELOV, A. Some aspects of quantitative ecology of mercury. **Water Research**, v. 6, n. 10, p. 1193-1202, 1972.

GRANER, C. A. F.; ZUCCARI, M. L.; PINHO, S. Z. Determinação da demanda química de oxigênio em águas por espectrofotometria simultânea dos íons crômio(III) e dicromato., **Eclética Química**, v. 23, p. 31-44, 1998.

GRASSI, M. T. As águas do planeta Terra. **Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola**, n. 1, p. 31-40, 2001.

GRIGAL, D. F. Mercury sequestration in forests and peat lands. **Journal of Environmental Quality**, v. 32, n. 3, p. 393-405, 2003.

HALBACH, S. Toxicity of detrimental metal ions. In: BERTHON, G. (Ed.). **Handbook of metal-ligand interactions in biological fluids-bioinorganic medicine**. Basel: Marcel Dekker, 1995. v. 2, p. 749-754.

HEDGECOCK, I. M. E.; PIRRONE, N. Mercury and photochemistry in the marine boundary layer-modelling studies suggest the in situ production of reactive gas phase mercury. **Atmospheric Environment**, n. 17, v. 35, p. 3055-3062, 2001.

LACERDA, D. L.; MALM, O. Contaminação por mercúrio em ecossistemas aquáticos: uma análise das áreas críticas. **Estudos Avançados**, v. 22, n. 63, p. 173-190, 2008.



- LACERDA, L. D.; SALOMONS, W. **Mercúrio na Amazônia: uma bomba relógio química?** Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1992.
- LACERDA, L. D.; SALOMONS W. **Mercury from gold and silver mining: a chemical time bomb?** New York: Springer, 1998.
- LAGEM, S. C. **Geografia e hidrografia geral do Brasil**. [S. l.]: Faculdade de Tecnologia e Ciências - Ensino a Distância, [2003?]. p. 30-33.
- LEE, J. D. **Química inorgânica não tão concisa**. 5. ed. São Paulo: Edgard Blucher, 1999. p. 426
- LIDE, D. R. (Ed.). **Handbook of chemistry and physics**. 88th ed. Boca Raton: CRC, 2007. Section 8, p. 8-23 – 8-29.
- LIDE, D. R. (Ed.). **CRC handbook of chemistry and physics**. 89th ed. Boca Raton: CRC, 2008. p. 4-22, 4-75.
- MANAHAN, S. E. **Fundamentals of environmental chemistry**. 3rd ed. New York: CRC Press, 2009.
- MARTINELLI, L. A.; VICTORIA, R. L.; DEVOL, A. H.; RICHEY, J. E.; FORSBERG, B. R. Suspended sediment load in the Amazon Basin: an overview. **Geo Journal**, v. 19, n. 4, p. 381-389, 1989.
- MARTINELLI, L. A.; VICTORIA, R. L.; DEMATTE, J. L. I.; RICHEY, J. E.; DEVOL, A. H. Chemical and Mineralogical composition of Amazon River floodplain sediments. Brazil. **Applied Geochemistry**, v. 8, p. 391-402, 1993.
- MASUR, L. C. A review of the use of mercury in historic and current ritualistic and spiritual practices. **Alternative Medicine Review**, v. 16, n. 4, p. 314-320, 2011.
- MAURO, J. B. N.; GUIMARÃES J. R. D. Aguapé agrava contaminação por mercúrio. **Ciência Hoje**, v. 25, n. 150, p. 68-71, 1999.
- McCLAIN, M. E.; RICHEY, J. E.; BRANDES, J. A. Dissolved organic matter and terrestrial-lotic linkages in the central Amazon basin of Brazil. **Global Biogeochemical Cycles**, v. 11, n. 3, p. 295-311, 1997.
- MICARONI, R. C. C. M.; BUENO, M. I. M. S.; JARDIM, W. F. Compostos de Mercúrio. Revisão de métodos de determinação, tratamento e descarte. **Química Nova**, n. 23, v. 4, p. 487-495, 2000.
- MIRANDA, M. R.; COELHO-SOUZA, S. A.; GUIMARÃES, J. R. D.; CORREIA R. R. S.; OLIVEIRA D. Mercúrio em sistemas aquáticos: fatores ambientais que afetam a metilação. **Oecologia Brasiliensis**, v. 11, n. 2, p. 240-251, 2007.

OLIVEIRA, L. C. **Substâncias húmicas aquáticas do rio Negro-AM:** influência da sazonalidade nas características estruturais, distribuição de carbono e capacidade de complexação por íons Hg(II) em função do tamanho molecular. 2007. 79 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Arararaquara, 2007.

OLIVEIRA, L. C.; SERUDO, R. L.; ROCHA, J. C.; MENDONÇA, A. G. R.; BOTERO, W. G.; SANTOS, A.; CARVALHO NETO, F. S. Distribuição de mercúrio em diferentes solos da Bacia do Médio Rio Negro-AM: influência da matéria orgânica no ciclo biogeoquímico do mercúrio. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 274-280, 2007.

O'NEIL, M. J. (Ed.). **The Merck index**. Whitehouse Station: Merck, 2006. p. 1017-1018.

PEREIRA FILHO, W. Relações entre macrófitas aquáticas flutuantes e o uso da terra, o caso do reservatório da UHE Tucuruí. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE SENSORIAMENTO REMOTO, 9., 1998, Santos. Anais... [São José dos Campos]: INPE, 1998. p. 177-183.

PORTO DE MANAUS. **Nível do rio Negro:** níveis máximo e mínimo. Manaus, 2014. Disponível em: <<http://www.portodemanaus.com.br/?pagina=niveis-maximo-minimo-do-rio-negro>>. Acesso em: 27 jun. 2014.

RAIY, B. V.; QUAGGIO, J. A.; CANTARELLA H.; FERREIRA, M. E.; LOPES, A. S.; BATAGLIA, A. S. **Análise química do solo para fins de fertilidade**. Campinas: Fundação Cargil, 1987. p. 69-72.

RAYNER-CANHAM, G. Mercury. In: \_\_\_\_\_. **Descriptive inorganic chemistry**. 2nd ed. New York: W. H. Freeman and Company, 2000. p. 510-512.

RENZONI, A.; ZINO, F.; FRANCHI, E. Mercury levels along the food chain and fish for exposed populations. **Environmental Research, Section A**, v. 77, p. 68-72, 1998.

ROCHA, J. C.; ROSA, A. H. **Substâncias húmicas aquáticas:** interações com espécies metálicas. São Paulo: Ed. UNESP, 2003. 120 p.

ROCHA, J. C.; ROSA, A. H.; CARDOSO, A. A. **Introdução a química ambiental**. 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2009. 256 p.

ROCHA, J. C.; SARGENTINI JUNIOR, E.; ZARA, L. F.; ROSA, A. H.; SANTOS, A.; BURBA, P. Reduction of mercury(II) by tropical river humic substances (Rio Negro): a possible process of the Mercury cycle in Brazil. **Talanta**, v. 53, n. 1, p. 551-559, 2000.

ROULET, M.; LUCOTTE, M. Geochemistry of mercury in pristine and flooded ferralitic soils of a tropical rain forest in French Guiana, South America. **Water, Air and Soil Pollution**, v. 80, n. 5, p. 1079-1088, 1995.

ROULET, M.; LUCOTTE, M.; SAINT-AUBIN, A.; TRAN, S.; RHÉAULT, I.; FARELLA, N.; SILVA, E. J.; DEZENCOURT, J.; PASSOS, C. J.; SOARES, G. S.; GUIMARÃES, J. R.; MERGLER, D.; AMORIM, M. The geochemistry of mercury in central Amazonian soils developed on the Alter formation of the lower Tapajós River Valley, Para State, Brazil. **Science of the Total Environment**, v. 1, n. 24, p. 223-229, 1998.

RUIZ, N. O.; ALVAREZ, D.; GONZALEZ-RUIZ, G.; TORRES, G. Characterization of mercury bioremediation by transgenic bacteria expressing metallothionein and polyphosphate kinase. **BMC Biotechnology**, v. 11, p. 82, 2011. doi:10.1186/1472-6750-11-82.

SCHLÜTER, K. Review: evaporation of mercury from soils. An integration and synthesis of current knowledge. **Environmental Geology**, v. 39, n. 3, p. 249-271, 2000.

SCREMIN-DIAS, E.; POTT, V. J.; HORA, R. C.; SOUZA, P. R. **Nos jardins submersos da Bodoquena**: guia para identificação de plantas aquáticas de Bonito e região. Campo Grande: Ed. UFMS, 1999. 160 p.

SILVA, G. S. **A dinâmica biogeoquímica do mercúrio na Bacia do rio Negro (Am) e fluxos na interface água/atmosfera**. 2004. 102 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade de Campinas, Campinas, 2004.

SIOLI, H. Hydrochemistry and geology in the Brazilian Amazon region. **Amazonia**, v. 1, n. 2, p. 267-277, 1968.

SOUZA, J. R.; BARBOSA, A. C. Contaminação por mercúrio e o caso da Amazônia. **Química Nova na Escola**, n. 12, p. 3-7, 2000.

SPANGLER, W. J.; SPIGARELLI, J. M.; ROSE, J. M.; MILLER, H. H. Methylmercury: bacterial degradation in lake sediments. **Science**, v. 180, n. 4080, p. 192-193, 1973.

TUNDISI, J. G. Reservatórios como sistemas complexos: teoria, aplicações e perspectivas para usos múltiplos. In: HENRY, R. (Ed.). **Ecologia de reservatórios**: estrutura, função e aspectos sociais. Botucatu: FUNBIO: FAPESP, 1999. p. 19-38.

UNITED STATE ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Water quality criterion for the protection of human health**: methylmercury. Washington, DC, 2001. p. XV. EPA-823-R-01-001.

VALLE, C. M.; SANTANA, G. P.; AUGUSTI, R.; EGREJA FILHO, F. B.; WINDMOLLER, C. C. Speciation and quantification of mercury in Oxisol, Ultisol, and Spodosol from Amazon (Manaus, Brazil). **Chemosphere**, v. 58, n. 1, p. 779-784, 2005.

WASSERMAN J. C.; HACON S. S.; WASSERMAN, M. A. O ciclo do mercúrio no ambiente amazônico. **Mundo & Vida**, v. 2, n. 1/2, p. 46-53, 2001.

WASSERMAN, J. C.; HACON, S.; WASSERMAN, M. A. Biogeochemistry of mercury in the Amazonian. **Ambio**, v. 32, n. 5, p. 336-342, 2003.

XUN, L.; CAMPBELL, N. E. R.; RUDD, J. W. M. Measurements of specific rates of net methyl mercury production in the water column and surface sediments of acidified and circum neutral lakes. **Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences**, v. 44, n. 4, p. 750-752, 1987.