



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
Câmpus de Araraquara



Estudo da distribuição e do potencial de metilação do mercúrio em solos e sedimentos de áreas a serem inundadas para aproveitamento hidrelétrico.

VINÍCIUS MARQUES GOMES

Tese apresentada ao Instituto de Química, Câmpus de Araraquara, Universidade Estadual Paulista - UNESP, para obtenção do título de Doutor no programa de Pós-Graduação em Química, Área de Química Analítica e Ambiental.

Orientador: Dr. Ademir dos Santos

Co-Orientadora: Dra. Luciana Camargo de Oliveira

Araraquara

2014

VINÍCIUS MARQUES GOMES

Estudo da distribuição e do potencial de metilação do mercúrio em solos e sedimentos de áreas a serem inundadas para aproveitamento hidrelétrico.

Tese apresentada ao Instituto de Química, Câmpus de Araraquara, Universidade Estadual Paulista - UNESP, para obtenção do título de Doutor no programa de Pós-Graduação em Química, Área de Química Analítica e Ambiental.

Orientador: Dr. Ademir dos Santos

Co-Orientadora: Dra. Luciana Camargo de Oliveira

Araraquara

2014

FICHA CATALOGRÁFICA

G633e Gomes, Vinícius Marques
Estudo da distribuição e do potencial de metilação do mercúrio em solos e sedimentos de áreas a serem inundadas para aproveitamento hidrelétrico / Vinícius Marques
Gomes. – Araraquara : [s.n], 2014
100 f. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista,
Instituto de Química
Orientador: Ademir dos Santos
Coorientador: Luciana Camargo de Oliveira

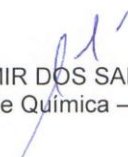
1. Química analítica. 2. Mercúrio. 3. Solos.
4. Metilmercúrio. 5. Contaminação. I. Título.

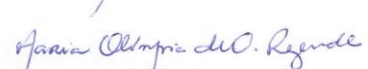
VINÍCIUS MARQUES GOMES

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

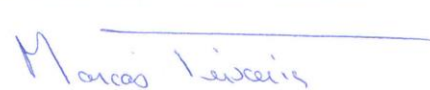
Araraquara, 01 de agosto de 2014.

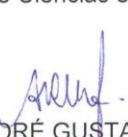
BANCA EXAMINADORA


Dr. ADEMIR DOS SANTOS (Orientador)
Instituto de Química – UNESP, Araraquara


Prof.ª Dr.ª MARIA OLÍMPIA DE OLIVEIRA REZENDE
Instituto de Química– USP, São Carlos


Prof. Dr. GUSTAVO ROCHA DE CASTRO
Instituto de Biociências – UNESP, Botucatu


Prof. Dr. MARCOS FERNANDO DE SOUZA TEIXEIRA
Faculdade de Ciências e Tecnologia – UNESP, Presidente Prudente


Prof. Dr. ANDRÉ GUSTAVO RIBEIRO MENDONÇA
Instituto de Química e Biotecnologia – UFAL, Maceió

CURRICULUM VITAE

VINÍCIUS MARQUES GOMES

FORMAÇÃO ACADÊMICA

- Doutorando em Química. Área de Química Analítica e Ambiental. Instituto de Química, UNESP – Araraquara. Título: “Estudo da distribuição e do potencial de metilação do mercúrio de solos e sedimentos de áreas a serem inundadas para aproveitamento hidrelétrico”, 2014, sob a orientação do Dr. Ademir dos Santos.
- Mestrado em Química. Área de Química Analítica e Ambiental. Instituto de Química, UNESP – Araraquara. Título: “Estudo da mobilidade de crômio em área de descarte indiscriminado de resíduos de couro: possível contaminação de solos, águas e sedimentos”, 2010, sob a orientação do Dr. Ademir dos Santos.
- Graduação em Química Licenciatura. Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho – UNESP – Faculdade de Ciências e Tecnologia de Presidente Prudente.

PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS CIENTÍFICOS

- Encontro Brasileiro de Substâncias Húmicas, Aracajú - SE, 2011.
- Encontro Nacional de Química Analítica, Campos do Jordão - SP, 2011.
- 4th International Congress EUROSOL, Bari - Itália, 2012.
- 16th meeting of International Humic Substances Society, Hangzhou - China, 2012.
- Encontro Brasileiro de Substâncias Húmicas, Goiânia - GO, 2013.
- 1º WorkShop do Programa de Pesquisa e Desenvolvimento Tecnológico do Setor de Energia Elétrica da Agência Nacional de Energia Elétrica - P&D ANEEL, Porto Velho – RO, 2014.
- XV Jornada da Educação e XV Simpósio de Iniciação Científica – FACLEPP – UNOESTE, 2014.

TRABALHOS APRESNTADOS EM EVENTOS CIENTÍFICOS

EBSH – 2011

GOMES, V. M.; SILVA, R. M.; ROCHA, J. C.; ZARA, L. F.; OLIVEIRA, L. C.; DOS SANTOS, A. Influência da matéria orgânica de turfa na determinação do potencial de metilação do mercúrio. Trabalho apresentado no IX Encontro Brasileiro de Substâncias Húmicas – EBSH, Aracajú – SE, de 03 a 07 de outubro, 2011.

EBSH – 2011

SILVA, R. M.; GOMES, V. M.; SANTOS, A.; ZARA, L. F.; ROCHA, J. C. Influência da matéria orgânica aquática na metilação do mercúrio. Trabalho apresentado no IX Encontro Brasileiro de Substâncias Húmicas – EBSH, Aracajú – SE, de 03 a 07 de outubro, 2011.

ENQA – 2011

BALDO, T. A.; RAYMUNDO-PEREIRA, P. A. ; GOMES, V. M. ; ZARA, F. J. ; GOMES, H. M.; TEIXEIRA, M. F. S. . Estudo da Viabilidade dos Siris-Azuis 'Callinectes danae' como Bioindicadores para Análises de Metais Traços Utilizando a Técnica de Plasma Indutivamente Acoplado (ICP). Trabalho apresentado no 16º Encontro Nacional de Química Analítica, Campos do Jordão, 2011.

EUROSOIL – 2012

GOMES, V. M.; SILVA, D. R. O.; OLIVEIRA, L. C.; SANTOS, A.. Influence of soil organic matter in the formation of stable complexes with chromium. In: 4th International Congress EUROSOIL 2012 Soil Science for the Benefit for the Mankind and Environment, Bari - Italia, 2012.

EUROSOIL – 2012

GOMES, V. M.; SILVA, R. M.; SILVA, D. R. O. ; OLIVEIRA, L. C.; ZARA, L. F.; SANTOS, A.. Influence of soil organic matter on the potential for methylation of mercury in areas to be flooded for. In: 4th International Congress EUROSOIL 2012 Soil Science for the Benefit for the Mankind and Environment, Bari - Italia, 2012.

IHSS – 2012

GOMES, V. M.; SILVA, R. M.; SANTOS, A.; ROCHA, J. C.; ZARA, L. F.; OLIVEIRA, L. C. Determination of mercury methylation potential in the presence of peat organic matter. The 16th meeting of the international humic substances society - IHSS, Hangzhou - China, 2012 – **Trabalho premiado**.

EBSH – 2013

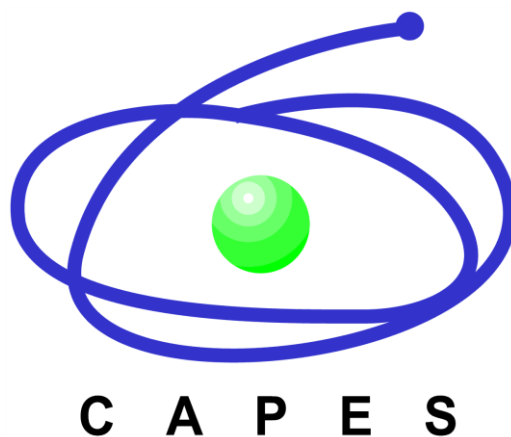
GOMES, V. M.; SANTOS, A.; SILVA, R. M.; OLIVEIRA, L. C.; ZARA, L. F. Avaliação de parâmetros físico-químicos na metilação do mercúrio via matéria orgânica no rio negro. Encontro Brasileiro de Substâncias Húmicas – EBSH, Goiânia – GO, de 14 a 18 de outubro, 2013. **Apresentação oral**.

DISCIPLINAS CURSADAS

- Espectroanalítica Molecular – 12 créditos
- Tópicos Especiais: Metodologias e procedimentos analíticos utilizados no estudo de amostras de interesse ambiental – 12 créditos
- Química Ambiental – 12 créditos
- Estágio docência: Química Ambiental – 4 créditos
- Estágio docência: Química Analítica Quantitativa – 4 créditos

AUXÍLIO FINANCEIRO:

Coordenação de Aperfeiçoamento Pessoal de Nível Superior (Capes)



"Agradeço a **Deus** pelo que conquistei até agora, mas peço a Ele para me dar sabedoria para conquistar muito mais."

Ao **Dr. Ademir dos Santos**,
pela amizade, confiança, ensinamentos,
integridade e competência na
realização deste trabalho.

Aos meus pais, **Homero** e **Christina**,
pelos ensinamentos, apoio, união, incentivo,
carinho e momentos de felicidade.
A minha irmã **Melina**, pela cumplicidade,
amor e amizade.

AGRADECIMENTOS

Aos meus grandes amigos do Grupo de Química Analítica Ambiental, **Vanessa, Edinaldo, Wander, André, Luciana, Rafael e Davi**, pela amizade, risadas e por toda ajuda fornecida, sem vocês tudo seria mais difícil:

“Vocês são amigos para a vida toda”.

Ao **Robson, Ricardo, Tarcísio e João Pedro** pela grande ajuda em incontáveis momentos.

Aos amigos que fiz no Instituto de Química: **Fernanda, Stephane, Alex, Jorge, João, Juliano, Letícia, Gabriel, Beatriz, Patrícia, Débora e Nathalie**.

“Vocês fizeram com que este trabalho fosse muito mais agradável”.

Aos grandes amigos que fiz em Araraquara pelos momentos inesquecíveis que vivemos: **Marcos, Rudi, Leonardo, Rodrigo, Tita, Rene, Mariana, Siméia e Bia**. “Obrigado pela amizade”.

Aos meus amigos de Presidente Prudente que mesmo a distância sempre estiveram presentes: **Danilo, Dani e Gabriel**.

Aos professores e funcionários do IQ – UNESP pela ajuda e paciência.

A banca examinadora (da defesa e da qualificação), os quais contribuíram muito na melhoria deste trabalho.

As meninas da Biblioteca e da Seção de Pós-Graduação pela ajuda.

A **CAPES** pela bolsa concedida.

A todos aqueles que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho, meus sinceros agradecimentos.

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



Nas grandes batalhas da vida, o primeiro passo para a vitória é o desejo de vencer.

Mahatma Gandhi

RESUMO

Desde o final dos anos 80, a questão do comportamento do mercúrio no ambiente amazônico e sua toxicidade vêm sendo discutidos por pesquisadores brasileiros e estrangeiros na tentativa de se determinar o verdadeiro risco que este elemento apresenta para o ecossistema. Embora muitos avanços tenham sido obtidos num intenso esforço de três décadas, a ausência de um grande programa de mapeamento e monitoramento da contaminação por mercúrio em todo território amazônico dificulta a precisa determinação dos caminhos que este metal percorre antes de constituir um perigo ao ser humano. No ambiente aquático, o mercúrio pode ser metilado por processos biológicos e/ou químicos. Dentre as espécies de mercúrio, o metilmercúrio (MeHg) é a mais tóxica, o que se deve a sua elevada estabilidade, solubilidade lipídica e propriedades iônicas que lhe permite atravessar membranas de organismos vivos. A metilação do mercúrio e o subsequente acúmulo na biota é maior no ambiente aquático que no terrestre e pode ser considerada a etapa chave para o entendimento do ciclo do Hg. O interesse no estudo ecotoxicológico do MeHg se deve principalmente ao fato de ser uma neurotoxina, tendo a tendência de bioacumular e biomagnificar, tornando-se um risco para a saúde humana. A principal via de contaminação nos seres humanos é através da ingestão de alimentos, principalmente peixes. Neste trabalho, foi realizado um estudo na região do rio Madeira na área de influência da Usina Hidrelétrica de Jirau, determinando a concentração de mercúrio total e orgânico em amostras de água, solo e sedimento, e verificou-se que tais valores estão abaixo dos níveis preconizados pela legislação brasileira, não evidenciando contaminação pontual deste metal na bacia antes do enchimento do lago. Além disso, estudou-se a formação do MeHg utilizando águas, solos e sedimentos provenientes de três bacias da região amazônica (águas claras – rio Tocantins GO, águas brancas – rio Madeira RO e águas escuras – rio Negro AM), na presença de Hg^0 e Hg^{2+} ao longo de 25 dias, analisando pH, condutividade, potencial redox (E_H) e oxigênio dissolvido (OD), verificando uma relação inversamente proporcional entre formação de mercúrio orgânico e os parâmetros medidos durante o estudo.

ABSTRACT

Since the end of the 1980s, the behavior of mercury in the Amazonian environment, as well as its potential toxicity, has been investigated by scientists from both Brazil and elsewhere in order to try to determine the true risks that this element poses to the ecosystem and human health. Despite substantial advances over three decades, the absence of adequate mapping and monitoring of mercury contamination throughout the Amazon region has hindered identification of the precise routes by which the metal is transported before it could constitute a hazard to humans. In the aquatic environment, mercury can be methylated in biological and chemical processes. Amongst the various mercury species, methylmercury (MeHg) is the most toxic, due to its high stability, lipid solubility, and ionic properties, which enable it to traverse the membranes of living organisms. The methylation of mercury and its subsequent accumulation in biota is greater in the aquatic than in the terrestrial environment, and it is vital to understand this key step in the Hg cycle. Interest in ecotoxicological studies of MeHg is largely driven by the fact that the compound is a neurotoxin that can become bioaccumulated and biomagnified, and therefore represent a threat to human health. The main route for human uptake of MeHg is through the ingestion of foods, especially fish. The present work concerns a study of a region of the Madeira River influenced by the Jirau hydroelectric facility. The concentrations of total and organic mercury were determined in samples of water, soil, and sediment. The values obtained were below the permissible levels established by Brazilian legislation, and there was no evidence of contamination in the river basin due to emissions of mercury from point sources, prior to filling of the reservoir. Investigation was also made of the formation of MeHg, employing water, soil, and sediment obtained from three basins in the Amazon region, characterized by the presence of clear water (Tocantins River in Goiás State), white water (Madeira River in Rondônia), and black water (Negro River in Amazônia). The experiments were performed over a period of 25 days, using Hg^0 and Hg^{2+} , with measurement of pH, conductivity, redox potential (E_H), and dissolved oxygen (DO). Inversely proportional relationships were observed between the formation of organic mercury and the measured parameters.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1	Ciclo Hidrobiogeoquímico do mercúrio	29
Figura 2	O rio Madeira RO	37
Figura 3	Praia da Ponta Negra, as margens do rio Negro AM	38
Figura 4	O rio Tocantins GO	39
Figura 5	Sistema de limpeza de vidraria	42
Figura 6	Mapa dos pontos amostrados no rio Madeira para estudo de distribuição de mercúrio em água e sedimento	44
Figura 7	Mapa dos pontos amostrados no rio Madeira para estudo de distribuição de mercúrio em solo	45
Figura 8	Mapa da região amostrada na área de influência da Usina Hidrelétrica de Jirau - rio Madeira RO	46
Figura 9	Mapa da região amostrada para comparação - rio Negro AM.	47
Figura 10	Mapa da região amostrada no reservatório da Usina Hidrelétrica de Cana Brava - rio Tocantins GO	48
Figura 11	Secagem ao ar das amostras de solo em bandejas de madeira	49
Figura 12	Amostras de sedimento coletadas nas áreas estudadas	50
Figura 13	Amostras de água coletadas nas áreas estudadas.	51
Figura 14	Os sistemas 1 e 2 ilustram os experimentos para determinação do potencial de metilação do Hg utilizando solos/sedimentos e águas das três regiões estudadas na presença de Hg^0 e Hg^{2+}	51
Figura 15	Sonda multiparamétrica YSI 600QS	52
Figura 16	Esquema de funcionamento do SMS 100 Solid Mercury Analysis Systems da Perkin Elmer	53
Figura 17	SMS 100 Solid Mercury Analysis Systems da Perkin Elmer	54
Figura 18	MERX Total Mercury and Methylmercury Analyzer Systems	56
Figura 19	Esquema de funcionamento do MERX Total Mercury and Methylmercury Analyzer Sys.	56
Figura 20	Variação da concentração de MeHg no microcosmos com água, solo e Hg^0 do rio Tocantins.	74
Figura 21	Variação dos valores de pH no microcosmos com água, solo e Hg^0 do rio Tocantins	74
Figura 22	Variação dos valores de condutividade no microcosmo com água, solo e Hg^0 do rio Tocantins	75
Figura 23	Variação dos valores de E_H no microcosmo com água, solo, Hg^0 do rio Tocantins	75
Figura 24	Variação dos valores de OD no microcosmo com água, solo e Hg^0 do rio Tocantins	76
Figura 25	Variação da concentração de MeHg no microcosmo com água, solo e Hg^{2+} do rio Tocantins	77

Figura 26	Variação dos valores de pH, condutividade, OD e E_H no microcosmo com água, solo e Hg^{2+} do rio Tocantins	77
Figura 27	Variação da concentração de MeHg no microcosmo com água, solo e Hg^0 do rio Madeira	78
Figura 28	Variação dos valores de pH, condutividade, OD e E_H no microcosmo com água, solo e Hg^0 do rio Madeira	78
Figura 29	Variação da concentração de MeHg no microcosmo com água, solo e Hg^{2+} do rio Madeira	79
Figura 30	Variação dos valores de pH, condutividade, OD e E_H no microcosmo com água, solo e Hg^{2+} do rio Madeira	79
Figura 31	Variação da concentração de MeHg no microcosmo com água, solo e Hg^0 do rio Negro	80
Figura 32	Variação dos valores de pH, condutividade, OD e E_H no microcosmo com água, solo e Hg^0 do rio Negro	80
Figura 33	Variação da concentração de MeHg no microcosmo com água, solo e Hg^{2+} do rio Negro	81
Figura 34	Variação dos valores de pH, condutividade, OD e E_H no microcosmo com água, solo e Hg^{2+} do rio Negro	81
Figura 35	Variação da concentração de MeHg no microcosmo com água, sedimento e Hg^0 do rio Tocantins	82
Figura 36	Variação dos valores de pH, condutividade, OD e E_H no microcosmo com água, sedimento e Hg^0 do rio Tocantins	83
Figura 37	Variação da concentração de MeHg no microcosmo com água, sedimento e Hg^{2+} do rio Tocantins	83
Figura 38	Variação dos valores de pH, condutividade, OD e E_H no microcosmo com água, sedimento e Hg^{2+} do rio Tocantins	84
Figura 39	Variação da concentração de MeHg no microcosmo com água, sedimento e Hg^0 do rio Madeira	84
Figura 40	Variação dos valores de pH, condutividade, OD e E_H no microcosmo com água, sedimento e Hg^0 do rio Madeira	85
Figura 41	Variação da concentração de MeHg no microcosmo com água, sedimento e Hg^{2+} do rio Madeira	85
Figura 42	Variação dos valores de pH, condutividade, OD e E_H no microcosmo com água, sedimento e Hg^{2+} do rio Madeira	86
Figura 43	Variação da concentração de MeHg no microcosmo com água, sedimento e Hg^0 do rio Negro	86
Figura 44	Variação dos valores de pH, condutividade, OD e E_H no microcosmo com água, sedimento e Hg^0 do rio Negro	87
Figura 45	Variação da concentração de MeHg no microcosmo com água, sedimento e Hg^{2+} do rio Negro	87
Figura 46	Variação dos valores de pH, condutividade, OD e E_H no microcosmo com água, sedimento e Hg^{2+} do rio Negro	88

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1	Impactos causados pela construção e operação de reservatórios.	23
Tabela 2	Coordenadas geográficas dos pontos amostrados na área de influência do reservatório da Usina Hidrelétrica de Jirau no rio Madeira para estudo de distribuição de mercúrio em água e sedimento.	43
Tabela 3	Coordenadas geográficas dos pontos amostrados no rio Madeira para estudo de distribuição de mercúrio em solo.	45
Tabela 4	Coordenadas geográficas dos pontos amostrados no rio Madeira para estudo do potencial de metilação do mercúrio.	46
Tabela 5	Coordenadas geográficas dos pontos amostrados no rio Negro.	47
Tabela 6	Coordenadas geográficas dos pontos amostrados no rio Tocantins.	48
Tabela 7	Preparo da curva de calibração para determinação de Hg total no SMS 100 Solid Mercury Analysis Systems da Perkin Elmer.	54
Tabela 8	Concentrações de mercúrio total (Hg_T) e mercúrio orgânico (Hg_{org}) nas amostras de água superficial coletadas na área de influência direta e indireta da UHE Jirau, no rio Madeira e seus tributários.	58
Tabela 9	Concentrações de Hg_T e Hg_{org} nas amostras de sedimento coletadas na área de influência direta e indireta da UHE Jirau, no rio Madeira e seus tributários.	60
Tabela 10	Intervalos de concentração de mercúrio total em sedimento na região Amazônica de acordo com literatura especializada.	62
Tabela 11	Concentrações de Hg_T ($\mu g\ kg^{-1}$) no perfil de solo (cm) em horizontes coletados na área de influência direta e indireta da Usina Hidroelétrica (UHE) Jirau, no rio Madeira e seus tributários.	63
Tabela 12	Parâmetros físico-químicos para amostra de água do rio Tocantins.	66
Tabela 13	Parâmetros físico-químicos para amostra de água do rio Madeira.	67
Tabela 14	Parâmetros físico-químicos para amostra de água do rio Negro.	68
Tabela 15	Teores de TOC nas amostras de água, solo e sedimento das três regiões estudadas.	73

LISTA DE ABREVIATURAS

Hg – Mercúrio

Hg⁰ – Mercúrio metálico

Hg²⁺ - Mercúrio iônico

Hg_T – Mercúrio total

Hg_{org} – Mercúrio orgânico

MeHg – Metilmercúrio

M.O. – Matéria orgânica

pH – Potencial hidrogeniônico

E_H – Potencial redox

OD – Oxigênio dissolvido

CNTP – Condições normais de temperatura e pressão

RO – Rondônia

AM – Amazonas

GO – Goiás

CONAMA – Conselho nacional do meio ambiente

PET - Politereftalato de etileno

CVAAS – espectrometria de absorção atômica com geração de vapor frio

CVAFS – Espectrometria de fluorescência atômica com geração de vapor frio

TOC – Carbono Orgânico Total

TC – Teor de carbono total

CI – Teor de carbono inorgânico

COD - Carbono orgânico dissolvido

VMP – Valor máximo permitido

UHE – Usina Hidrelétrica

SUMÁRIO

1 – INTRODUÇÃO	21
1.1 – Reservatórios e Aproveitamento Hidrelétrico	21
1.1.1 – Reservatórios	22
1.2 – Mercúrio e sua história	24
1.2.1 – Ocorrência e obtenção	25
1.2.2 – Formas químicas	25
1.2.3 – Aplicações	26
1.2.4 – O mercúrio e suas características gerais	27
1.2.5 – Ciclo hidrobiogeoquímico do mercúrio	28
1.2.6 – Efeitos do metilmercúrio a saúde	33
1.2.7 – Mercúrio na Amazônia	35
1.3 – Rio Madeira RO	36
1.3.1 – Rio Negro AM	37
1.3.2 – Rio Tocantins GO	39
2 – OBJETIVO	40
3 – MATERIAIS	41
4 – METODOLOGIA	42
4.1 – Limpeza de vidraria	42
4.2 - Amostragem	43
4.2.1 – Rio Madeira	43
4.2.1.1 – Estudo da distribuição de mercúrio total e orgânico na água e sedimento da área de influência do reservatório da Usina Hidrelétrica de Jirau – Coordenadas geográficas e mapa da região	43
4.2.1.2 – Estudo da distribuição de mercúrio total e orgânico em solo da área de influência do reservatório da Usina Hidrelétrica de Jirau – Coordenadas geográficas e mapa da região	45
4.2.1.3 – Estudo do potencial de metilação do mercúrio – Coordenadas geográficas e mapa da região amostrada	46
4.2.2 – Rio Negro	47
4.2.2.1 – Estudo do potencial de metilação do mercúrio – Coordenadas geográficas e mapa da região amostrada	47
4.2.3 – Rio Tocantins	48
4.2.3.1 – Estudo do potencial de metilação do mercúrio – Coordenadas geográficas e mapa da região amostrada	48
4.3 – Coleta e preparo das amostras	49
4.3.1 – Amostras de solo	49
4.3.2 – Amostras de sedimento	49

4.3.3 – Amostras de água	50
4.4 – Montagem dos microcosmos para determinação do potencial de metilação do Hg^0 e Hg^{2+} na presença de solo/sedimento/água	51
4.5 – Parâmetros físico-químicos	52
4.6 – Determinação de Hg	52
4.6.1 - Determinação de Hg total em amostras sólidas	52
4.6.1.1 – Preparo da Curva de Calibração	54
4.6.2 – Determinação de Hg total em amostras líquidas	55
4.6.2.1 – Determinação de metilmercúrio nas amostras	55
4.7 – Determinação de Carbono Orgânico Total (TOC) em amostras de água	57
4.7.1 – Determinação de TOC em amostras de solo e sedimento	57
5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES	58
5.1 – Resultados para o estudo da distribuição de mercúrio total e orgânico da área de influência do reservatório da Usina Hidrelétrica de Jirau	58
5.1.1 – Concentrações das espécies de mercúrio na água superficial	58
5.1.2 – Concentrações das espécies de mercúrio no sedimento	60
5.1.3 – Concentrações das espécies de mercúrio no solo	63
5.2 – Resultados para o estudo do potencial de metilação do mercúrio no rio Madeira, Negro e Tocantins	66
5.2.1 – Caracterização físico-química das amostras de água segundo CONAMA 357	66
5.2.2 – Resultados de Hg total nas amostras de solo coletadas nas regiões estudadas	68
5.2.3 – Resultados de Hg total nas amostras de sedimento coletadas nas regiões estudadas	71
5.2.4 – Resultados dos teores de TOC em águas, solos e sedimentos das áreas estudadas	73
5.2.5 – Formação de MeHg e avaliação de parâmetros estudados em microcosmo com solo	73
5.2.5.1 – Rio Tocantins → Microcosmo: água + solo + Hg^0	73
5.2.5.2 – Rio Tocantins → Microcosmo: água + solo + Hg^{2+}	76
5.2.5.3 – Rio Madeira → Microcosmo: água + solo + Hg^0	78
5.2.5.4 – Rio Madeira → Microcosmo: água + solo + Hg^{2+}	79
5.2.5.5 – Rio Negro → Microcosmo: água + solo + Hg^0	80
5.2.5.6 – Rio Negro → Microcosmo: água + solo + Hg^{2+}	81
5.2.6 – Formação de MeHg e avaliação dos parâmetros estudados em microcosmo com sedimento	82
5.2.6.1 – Rio Tocantins → Microcosmo: água + sedimento + Hg^0	82

5.2.6.2 – Rio Tocantins → Microcosmo: água + sedimento + Hg ²⁺	83
5.2.6.3 – Rio Madeira → Microcosmo: água + sedimento + Hg ⁰	84
5.2.6.4 – Rio Madeira → Microcosmo: água + sedimento + Hg ²⁺	85
5.2.6.5 – Rio Negro → Microcosmo: água + sedimento + Hg ⁰	86
5.2.6.6 – Rio Negro → Microcosmo: água + sedimento + Hg ²⁺	87
6 – CONCLUSÃO	89
7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	91

1 – INTRODUÇÃO

1.1 – Reservatórios e aproveitamento hidrelétrico

A disponibilidade de água, bem comum, social e estratégico, já se apresenta frágil diante dos diversos usos requeridos. Esta situação é uma consequência direta dos efeitos adversos do crescimento e adensamento populacional, do aumento da produção e da diversificação de bens e serviços (ASSUNÇÃO & BURSZTYN, 2001).

O problema de alocação da água entre os diversos usos e usuários de uma bacia hidrográfica pode ser minimizado quando prevalecem os seguintes atributos: o recurso é abundante, sua qualidade é compatível com os usos requeridos, a oferta do bem é garantida no espaço e no tempo e o recurso é utilizado de forma sustentável. Além disso, deve haver um equilíbrio relativo entre os atributos para que o problema de alocação não se torne complexo (ROBERTO & PORTO, 1999; BASTOS et al., 2006).

Quando esta situação de equilíbrio não ocorre, a sociedade tem que envidar esforços para gerenciar a oferta e a demanda do recurso e estabelecer, da melhor forma possível, uma situação harmônica. Para tanto, são necessários (ROBERTO & PORTO, 1999; CASTILHOS & RODRIGUES et al., 2008):

- a) dispositivos legais adequados;
- b) entidades públicas e privadas aparelhadas e competentes para exercer suas funções definidas por lei e requeridas pela sociedade;
- c) instrumentos legais e econômicos que induzam ou obriguem o uso racional dos recursos hídricos;
- d) investimentos financeiros em obras de regularização, adução, controle de inundações e melhoria da qualidade das águas;
- e) domínio e utilização de uma vasta gama de instrumentos tecnológicos;
- f) entidades de referência ou excelência para a formação e treinamento de recursos humanos bem como para a realização de pesquisas;
- g) desenvolvimento das tecnologias necessárias;
- h) participação da sociedade no processo decisório e no cumprimento dos dispositivos legais.

Nota-se, por conseguinte, que a gestão dos recursos hídricos deve ser tratada pelo governo e sociedade com a mais alta prioridade, a fim de se evitar conflitos insuperáveis ou de grande custo social e econômico para sua solução. Com o intuito de debelar estas ameaças, a Política Nacional de Recursos Hídricos e o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos, através da Lei nº 9.433/97, iniciam a estruturação do uso múltiplo das águas e da gestão descentralizada, propiciando que os diferentes setores usuários de recursos hídricos passem a ter igualdade de direito de acesso à água.

Desta forma, a sociedade e os órgãos públicos passam a cuidar da gestão das bacias hidrográficas através dos Comitês de Bacias, visando ao uso múltiplo dos recursos hídricos e tendo como proposta permitir o uso econômico das águas, garantindo sua conservação e a melhoria da qualidade de vida. Todavia, com o desenvolvimento econômico e o aumento populacional, os usos dos recursos hídricos têm se intensificado, tanto no que se refere ao aumento da quantidade demandada para determinado uso quanto à variedade dessas utilizações. Outros tipos de usos surgiram e têm estabelecido conflitos entre os usuários das principais categorias de usos da água (LANNA, 2002).

1.1.1 – Reservatórios

Os reservatórios são sistemas aquáticos modificados, extremamente complexos e dinâmicos, que apresentam as funções principais de manutenção da vazão dos cursos de água e atendimento às variações da demanda dos usuários (PRADO, 2002). São construídos pelo barramento artificial de um vale natural ou pela formação artificial de lagos, não associados a uma bacia de drenagem natural e com vazões defluentes sujeitas a controle (CRUZ & FABRIZY, 1995).

A execução dessas obras hidráulicas tem sido necessária para a manutenção do progresso material das populações e sustentabilidade do desenvolvimento. Elas tornam o potencial hidroelétrico dos rios aproveitável, viabilizam seu uso como vias navegáveis interiores e possibilitam a utilização mais racional da água através da regularização de vazões, assegurando, deste modo, o uso da água de forma contínua para fins de abastecimento humano, industrial e para irrigação (LINK & ROSA, 2000).

A construção de reservatórios para diversos fins, entretanto, provoca a modificação dos ecossistemas naturais. Devido a grande dimensão dessas obras e à mudança do uso do solo em seu entorno, ocorrem impactos ambientais tanto durante a construção quanto após o início da operação, produzindo alterações hidrológicas, atmosféricas, biológicas e sociais, na região de construção e na área atingida pelo lago artificial, como mostra a Tabela 1 (TUNDISI, 1987).

Tabela 1 - Impactos causados pela construção e operação de reservatórios.

Impactos causados pela construção de reservatórios
Modificações no balanço hídrico e impacto sobre o microclima regional;
Alterações na morfologia dos sistemas terrestres, através da ocorrência de sismos e aumento da erosão e da salinidade dos solos;
Alterações na matéria orgânica dissolvida, condutividade da água, transporte e concentração de sedimentos;
Aumento da superfície de evaporação;
Modificações na estrutura térmica vertical;
Desaparecimento da fauna terrestre;
Rompimento das atividades agrícolas;
Desaparecimento de vegetação terrestre, matas ciliares e sítios arqueológicos;
Alterações da fauna de peixes e aumento da biomassa de macrófitas aquáticas;
Alterações das condições sanitárias, com maior possibilidade de expansão da distribuição geográfica de vetores de doenças de veiculação hídrica;
Necessidade de relocação das populações;
Modificações estéticas na bacia hidrográfica;
Redução da qualidade de vida da população ribeirinha;
Valor da indenização paga aos trabalhadores rurais residentes na área alagada geralmente inferior ao preço real;
Deslocamento compulsório da população para terras menos produtivas, gerando empobrecimento e êxodo rural e aumentando periferia das grandes cidades;
Destruição do patrimônio cultural que constituía a referência para a vida social;
Atração de grande contingente populacional, após a construção e o enchimento do reservatório, com o propósito de obter emprego ou explorar o ambiente aquático, dando início à crescente exploração do sistema aquático e de seu entorno.

Todos os impactos citados – ambientais, culturais, sociais e econômicos – alteram o funcionamento natural do sistema e são fatores determinantes do processo de deterioração da qualidade e da disponibilidade da água, tornando-se fonte de conflitos relativos ao uso da água. No entanto, esses impactos e conflitos podem ser minimizados pela adoção de ações de manejo integrado (LANNA, 1997).

O manejo integrado de reservatórios possibilita a mitigação dos problemas inerentes à degradação da água e o atendimento das expectativas dos usuários inseridas no contexto de sustentabilidade (TUNDISI, 1987). Trata-se da indicação de formas práticas de planejamento de ações visando a integração harmônica de lagos artificiais resultantes de obras de barramento de rios para diferentes finalidades (LINK & ROSA, 2000).

Para consecução deste intento, devem ser utilizadas diversas técnicas e metodologias adequadas para cada represa, bacia hidrográfica e sequência de represas (TUNDISI, 1987; DOREA et al., 2006.).

Esta manipulação inclui usos múltiplos de reservatórios, tais como: abastecimento urbano e industrial, irrigação, geração de energia hidrelétrica, navegação, recreação, turismo, controle de enchentes, mitigação de secas, pesca e aquicultura. As intervenções, por conseguinte, devem ser planejadas para que as obras de barramento atendam às finalidades para as quais os empreendimentos foram concebidos e garantam a multiplicidade de usos dos reservatórios, compensando os impactos resultantes sobre seu ambiente referencial (LINK & ROSA, 2000).

1.2 – Mercúrio e sua história

O mercúrio é conhecido e utilizado pelo homem há pelo menos 3500 anos. Provavelmente a aplicação mais antiga seja como pigmento vermelho em pinturas rupestres na forma de sulfeto de mercúrio (HgS). A primeira referência escrita deste metal foi feita por Aristóteles no quarto século AC. Aristóteles e outros gregos como Plínio e Dioscorides descreveram aplicações medicinais para tratamento de doenças de pele e fizeram também referências ao uso de Hg na recuperação de metais nobres por meio de amálgamas (STUMM & MORGAN, 1981; FENG et al., 2009).

Em grego, hydro significa "água" e argyros era o nome grego da "prata". Os romanos latinizaram o nome para hidrargirium. E como os símbolos químicos são

dados pela inicial maiúscula (e uma segunda letra em minúsculo para diferenciação) do nome em latim, seu símbolo ficou sendo Hg (para não confundir com o símbolo do hidrogênio, H) (AZEVEDO & CHASIN, 2003).

O contato do ser humano com o mercúrio, remonta desde as civilizações orientais antigas, que já manipulavam o metal, tendo sido também encontrado no interior de tumbas egípcias. Anterior à era cristã, os chineses usavam o sulfeto de mercúrio, na produção de tintas e pinturas, dominando o processo da redução do sulfeto a metal.

1.2.1 – Ocorrência e obtenção

O minério mais importante de mercúrio é o cinábrio cujas maiores reservas minerais são encontradas na Espanha, nas minas de Almadén. O mercúrio pode estar associado com hidrocarbonetos gasosos e líquidos (petróleo e betumes) e também com jazidas de carvão mineral. É um elemento de origem profunda (manto terrestre) que possivelmente ascende na forma de metil ou dimetil mercúrio. Nos depósitos vulcanogênicos, quando há disponibilidade de enxofre pode precipitar como sulfeto de mercúrio (HgS) que é o cinábrio.

Outra forma de obtenção de mercúrio se dá pela queima do sulfeto ou cinábrio. Nesta reação, o enxofre do mineral se oxida a SO_2 e o metal livre se conduz a grandes condensadores metálicos refrigerados com água. Os depósitos de mercúrio são de origem relativamente recente, mas aparecem em rochas de todas as idades.

1.2.2 – Formas químicas

O mercúrio em todas as suas formas (Hg elementar, compostos inorgânicos e compostos orgânicos) acarreta problemas a saúde dos seres vivos. Estudos têm demonstrado que 80% dos vapores do mercúrio puro elementar inalado é retido pelo organismo e sofre completa absorção pelas membranas alveolares, uma grande parte do vapor inalado permanece na corrente sanguínea podendo de alguma forma atravessar as barreiras hemato-encefálica e placentária (FARIA, 2003).

O mercúrio pode ser encontrado em três estados de oxidação (0, I e II), em geral facilmente interconvertíveis na natureza.

Sua forma metálica ou elementar, no estado de oxidação zero (Hg^0) existe na forma líquida à temperatura ambiente, é volátil e libera vapor de mercúrio monoatômico altamente nocivo. Este é estável, podendo permanecer na atmosfera por meses ou até anos, revelando-se, deste modo, muito importante no ciclo do mercúrio, pois pode sofrer oxidação e ser convertido em íons: o mercurioso, Hg^{+1} , quando o átomo de mercúrio perde um elétron e o mercúrico, Hg^{+2} , quando este perde dois elétrons.

Quando se combina com elementos como o cloro, enxofre ou oxigênio são produzidos compostos de mercúrio inorgânico, também designados como sais de mercúrio (sais mercuriosos e mercúricos). Por outro lado, se um átomo de mercúrio se liga covalentemente, a pelo menos um átomo de carbono, dá origem a compostos de mercúrio orgânico (metilmercúrio, dimetilmercúrio, etilmercúrio, fenilmercúrio) (NASCIMENTO & CHASIN, 2001).

1.2.3 – Aplicações

Seu uso mais antigo, desconsiderando a sua aplicação na mineração do ouro e da prata, foi na fabricação de espelhos, ainda usado atualmente. Também é utilizado em instrumentos de medidas (termômetros e barômetros), lâmpadas fluorescentes e como catalisador em reações químicas. É utilizado na indústria de explosivos e em odontologia como elemento principal para obturação de dentes. Atualmente foi substituído nos tratamentos dentários pelo bismuto que apresenta propriedades semelhantes, porém ligeiramente menos tóxico (MIRANDA, 2007).

Também apresenta aplicações em medicina através do mercoquinol (oxiquinolinsulfonato de mercúrio) e do hidrargirol (parafeniltoniato ou parafenolsulfonato de mercúrio), este último como antisséptico, assim como outros compostos de mercúrio: hidrargol, hidrargiroseptol, iodeto mercúrico, cloriodeto mercúrico, mercuriol, entre outros (SILVEIRA et al., 2004).

O mais importante de todos os usos modernos para o mercúrio está na fabricação de instrumentos para laboratórios. Estes instrumentos fazem uso das suas mais diversas propriedades físicas, tais como peso específico, fluidez, condutividade elétrica, grande coeficiente de dilatação além da sua facilidade de purificação. Entre os instrumentos, destacam-se os termômetros, eletrodos, barômetros, instrumentos

para medição da pressão arterial e também como catalisador (células de mercúrio para solda eletrolítica; em energia atômica) (VECCHIO, 2005).

1.2.4 – O mercúrio e suas características gerais

O mercúrio é um elemento químico de número atômico 80 (80 prótons e 80 elétrons) e massa atômica 200,5 u. É um dos seis elementos que se apresentam líquidos à temperatura ambiente ou a temperaturas próximas. Os outros elementos são os metais cério, gálio, frâncio e rubídio e o não metal bromo. Dentre os seis, porém, apenas o mercúrio e o bromo são líquidos nas condições padrão de temperatura e pressão (CNTP).

O mercúrio pertence ao grupo 12 (anteriormente chamada 2B) e faz parte da classe dos metais de transição. Tal grupo é ainda chamado família do zinco, na tabela periódica.

É um líquido prateado que na temperatura normal é metálico e inodoro. Não é um bom condutor de calor comparado com outros metais, entretanto é um bom condutor de eletricidade. Estabelece liga metálica facilmente com muitos outros metais como o ouro ou a prata produzindo amálgamas. É insolúvel em água e solúvel em ácido nítrico. Quando a temperatura é aumentada transforma-se em vapores tóxicos e corrosivos mais densos que o ar. É um produto perigoso quando inalado, ingerido ou em contato, causando irritação na pele, olhos e vias respiratórias (WHO, 1990).

Com o advento da Revolução Industrial e a difusão do uso do mercúrio em várias atividades humanas, presenciou-se um grande aumento nos níveis de mercúrio no meio ambiente global. Os efeitos toxicológicos do mercúrio são conhecidos há muito tempo, porém algumas condições não foram antecipadas, suas características físico-químicas como a volatilidade à temperatura ambiente, persistência ambiental além do efeito acumulativo que pode refletir negativamente na saúde dos seres vivos muito tempo depois de cessado à exposição, conferem a este metal grande mobilidade, capacidade de biomagnificação sendo enquadrado como um poluente de elevada toxicidade. Estas peculiaridades são muito importantes, sobretudo em ambientes tropicais, onde as características ecológicas intrínsecas desses ecossistemas, como a rápida e eficiente ciclagem interna dos

elementos, os tornam muito vulneráveis a poluentes como o mercúrio (LIMA et al., 2009; OLIVARES, 2003).

Por ser uma substância de difícil manipulação apresenta característica daquelas substâncias tidas como incontrolláveis pelo ser humano dentro das diversas atividades, tornando-se assim um poluente em movimento que causa diversas doenças crônicas. O mercúrio pode ser transportado diretamente para os cursos d'água, alojando-se no fundo dos lagos rios e nas baías por períodos muito longos, pois está protegido pelo espelho d'água, e assim da ação física do tempo. Pode também, durante a manipulação, volatilizar para atmosfera e condensar novamente na superfície do solo ou cursos de água por força das chuvas ou das baixas temperaturas das camadas altas da atmosfera (MOREIRA et. al, 1997).

Livre no ambiente uma grande parte do mercúrio é absorvida direta ou indiretamente por plantas e animais, iniciando o processo de "bioacumulação". Esse processo provoca a concentração de mercúrio em quantidades cada vez maiores nos animais imediatamente acima na cadeia, até atingir o topo da cadeia alimentar, assim os seres humanos acabam recebendo a maior carga química tóxica no final desse processo acumulativo denominado "biomagnificação". O mercúrio bioacumula nos tecidos dos seres vivos. A atividade dos microrganismos e outros processos que ocorrem no ambiente convertem o mercúrio metálico em mercúrio orgânico, a forma mais tóxica e letal do elemento, nesta forma poderá haver absorção diretamente pela pele podendo causar estado de inconsciência, movimentos involuntários, degeneração das células do cérebro, atrofiamento e degeneração do sistema nervoso, falta de sensibilidade dos membros e dos lábios, distúrbio das funções motoras, fala inarticulada, campo de visão alterado, defeitos congênitos (RUBENS, 1967; GUEDES et al., 2009).

1.2.5 – Ciclo hidrobiogeoquímico do mercúrio

O interesse no entendimento do ciclo hidrobiogeoquímico do mercúrio na Amazônia nas últimas décadas é dada devido à elevada toxicidade do metilmercúrio para os seres humanos e animais, seu acúmulo na biota e sua biomagnificação na cadeia alimentar aquática. O conhecimento do processo de organificação do mercúrio no ambiente é necessário para predizer o impacto potencial sobre os seres humanos, bem como avaliar a qualidade de vida.

O ciclo biogeoquímico do mercúrio é caracterizado pelas várias rotas que este composto pode seguir no ambiente, tendo destaque sua liberação do solo e da água para atmosfera, seu transporte nesta seguido da deposição atmosférica das espécies de mercúrio para a água e solo. Quando em contato com o solo ou sedimento, pode ocorrer sorção do mercúrio na forma insolúvel seguida de metilação/desmetilação. O ciclo é completado pelas rotas de precipitação, bioconversão em formas voláteis ou solúveis, reinteração deste na atmosfera ou bioacumulação na cadeia alimentar aquática ou terrestre.

A distribuição do mercúrio nos sedimentos está relacionada com o conteúdo de carbono orgânico, argila, ferro, fósforo, potencial redox e enxofre, dentre outros. Os agentes orgânicos complexantes solúveis em água, tais como humatos e fulvatos, podem quelar as espécies solúveis e insolúveis na água; os últimos precipitam-se diretamente da solução para o sedimento. Os solos possuem uma elevada capacidade de reter e armazenar mercúrio, devido ao forte acoplamento deste com o carbono presente. Os solos argilosos apresentam aparentemente uma elevada capacidade de reter mercúrio, podendo acumulá-lo por muitos anos (ROCHA et. al., 2000 e 2003; OLIVEIRA et al., 2007).

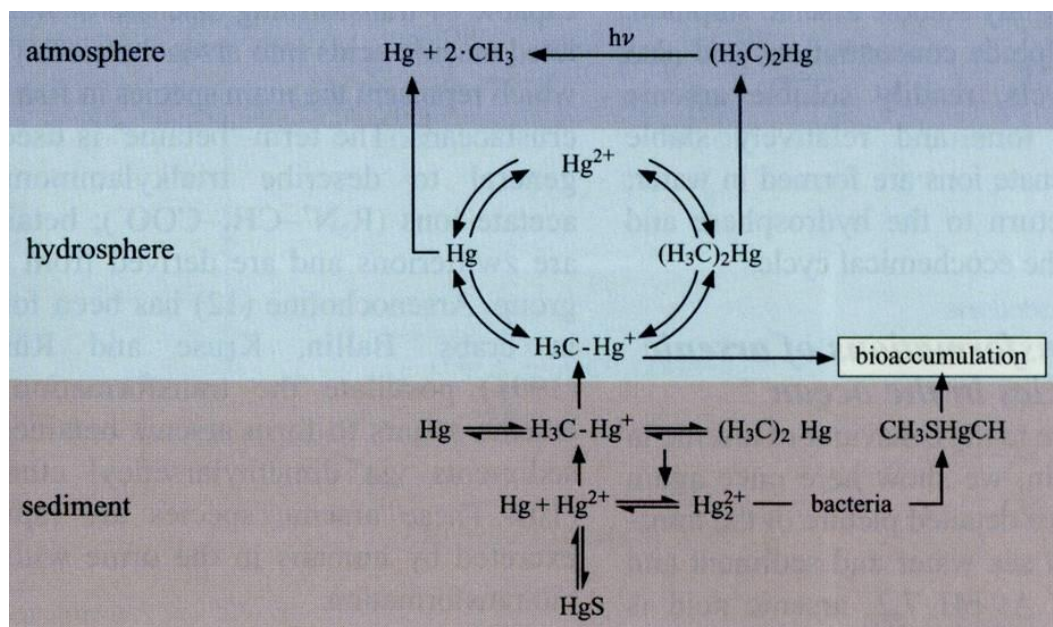


Figura 1 – Ciclo hidrobiogeoquímico do mercúrio. (OLIVEIRA, et al., 2007).

Há controvérsia sobre a formação do metilmercúrio em meio aeróbio ou anaeróbio. Para alguns autores, é esperada maior metilação em meio aeróbio; no entanto, isto nem sempre é observado. Em ambientes aeróbios a matéria orgânica

pode oxidar o Hg^0 para Hg^{2+} , enquanto o processo inverso é observado em ambientes anaeróbios, especialmente na presença de ácido húmico. Os agentes oxidantes típicos na água são oxigênio, nitrato, nitrito, íons férrico, sulfato, enxofre, dióxido de carbono e bicarbonato (HARADA, 1995). Grande parte dos estudos (AKAGI et al., 1995; KING et al., 2005; MACALADY et al., 2002) sobre metilação deu-se em regiões de climas temperados no planeta, sendo que somente na última década sugeriram trabalhos nacionais (BISINOTI & JARDIM, 2003; GUIMARÃES et al., 2000) sobre o tema. Em estudo realizado por Guimarães e colaboradores (1998), sedimentos do rio Madeira contaminados com $2 \mu\text{g}$ de Hg inorgânico para cada 100 mL da amostra (incubados por 15-24 h) apresentaram uma taxa de metilação média de $1,5 \times 10^{-3} \% \text{ g}^{-1} \text{ h}^{-1}$. Neste mesmo trabalho, para sedimentos do rio Mutum Paraná, a taxa calculada foi de $1,0 \times 10^{-2} \% \text{ g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ e para sedimentos do rio Jamari de $6,6 \times 10^{-1} \% \text{ g}^{-1} \text{ h}^{-1}$. GUIMARÃES e colaboradores (2000) também avaliaram a formação de metilmercúrio em água e sedimento sob condições aeróbias (66,5 e 11,3%, respectivamente) e anaeróbias (44,1 e 4,2%, respectivamente) após contaminação do sedimento com $0,7 \text{ mg kg}^{-1}$ de mercúrio inorgânico e um período de 21 a 38 dias, observando que a metilação foi maior em condições aeróbias tanto para a água quanto para o sedimento.

Estudos na região do rio Tapajós realizados por STORDAL & GILL (2005) indicaram que a metilação de mercúrio em solos e sedimentos foi maior nas camadas superiores, diminuindo com o aumento da profundidade, sendo os maiores valores obtidos correlacionados ao maior conteúdo de carbono (8,9% de metilação). No entanto, na superfície das águas a metilação não foi detectada ($< 3 \times 10^{-2} \%$), o que pode ser explicado por dois motivos, o primeiro deve-se à possibilidade de degradação do metilmercúrio nesta matriz e o segundo, pela menor capacidade de formação do metilmercúrio na coluna d'água. Ainda são poucos os trabalhos com sedimentos e águas provenientes de regiões tropicais, indicando a necessidade de maiores investigações envolvendo outros parâmetros, bem como a avaliação abiótica para poder inferir sobre a dinâmica do metilmercúrio no ambiente.

No sentido inverso da metilação, as reações de decomposição do metilmercúrio podem ocorrer tanto biótica quanto abioticamente, sendo o balanço das reações de metilação/desmetilação o processo que regula a concentração de metilmercúrio nas matrizes ambientais. A degradação do metilmercúrio em água e sedimento pode, assim como na metilação, ser mediada microbiologicamente por

bactérias aeróbias e anaeróbias (MONPERRUS et al., 2003; SELLERS et al., 1996; IKINGURA et al., 2000). A decomposição fotolítica aparece como a principal via de decomposição abiótica. A luz solar no comprimento de onda de 290-400 nm pode ser absorvida por muitos compostos orgânicos encontrados nas águas, incluindo ácidos húmicos e fúlvicos e proteínas, podendo transformar o metilmercúrio em Hg^{2+} e Hg^0 (NRIAGU, 1994), sendo demonstrado este comportamento para águas brancas e pretas provenientes da Bacia do Médio Rio Negro (BISINOTI & JARDIM, 2003). A luz solar exerce uma forte influência na desmetilação, pois, além da fotodegradação do metilmercúrio também favorece a fotorredução do mercúrio que ocorre, primeiramente, a partir do substrato mercúrio inorgânico. Desta maneira, ocorre uma diminuição da espécie Hg^{2+} para a metilação e aumenta o fluxo de Hg^0 para a atmosfera (AMYOT et al., 1994; FADINI, 1999; COSTA, 2000).

A metilação é normalmente promovida por bactérias e ocorre preferencialmente em ambientes com alta concentração de material orgânico e elevadas taxas de decomposição, sendo favorecida por águas ácidas e ricas em carbono orgânico dissolvido (COD). Este é de importância primordial para o entendimento da especiação de mercúrio no ambiente natural. Complexos de mercúrio com COD facilitam seu transporte e acúmulo no ecossistema (ROCHA et al., 2000). A literatura tem mostrado que o aumento na formação de metilmercúrio em água e sedimento é proporcional à concentração de matéria orgânica, o que pode ser atribuído ao efeito estimulante de nutrientes orgânicos sobre a atividade microbiana (GILMOUR et al., 1992; HERCULANO et al., 2006).

Referente ao efeito da acidez na metilação de mercúrio em sedimentos, os resultados existentes são conflitantes. FAGERSTROM & JERNELOV (1972) mostraram maior formação de metilmercúrio em sedimentos entre pH 5 e 7 enquanto que, em outros trabalhos, ficou demonstrado que a metilação decresce com o aumento do pH (WREN et al., 1983). BACKER e colaboradores (1983) observaram a metilação em sedimentos enriquecidos por nutrientes para pH entre 5,5 e 6,5, no entanto o mesmo comportamento não foi observado para pH entre 3,5 e 4,5. Em trabalho realizado por XUN e colaboradores (1987) foi proposto que baixos valores de pH podem proporcionar maior liberação de Hg^{2+} , que pode atravessar a membrana das células das bactérias mais efetivamente, tornando possível a maior formação de metilmercúrio e, por outro lado, pode ocorrer ligação do Hg^{2+} com

sulfeto livre, diminuindo desta maneira a metilação de mercúrio, demonstram que o pH não é o único fator que regula a formação de metilmercúrio.

A temperatura também exerce influencia na produção de metilmercúrio. WRIGHT & HAMILTON (1982) demonstraram que a concentração de metilmercúrio foi 50 a 70% maior quando o experimento foi conduzido a 20 °C do que quando o mesmo foi conduzido a 4 °C. Este resultado sugere que pode ocorrer uma variação sazonal na produção de metilmercúrio, acreditando-se que sua concentração em corpos aquáticos deva ser menor no inverno do que no verão. Nos solos e sedimentos o metilmercúrio é formado através da associação do mercúrio com a matéria orgânica e ações das bactérias, sendo a taxa de metilação maior na camada superficial do sedimento, decrescendo com a profundidade (WARNER et al., 2003). KORTHALS & WINFREY (1987) demonstraram uma razão entre os processos metilação/desmetilação de 5,8 na superfície do sedimento, a qual decresce com o aumento da profundidade devido à presença de bactérias, temperatura e condições anaeróbias.

O metilmercúrio é a espécie mais tóxica do mercúrio e o interesse em seu estudo deve-se principalmente à capacidade de ser bioacumulado através da adsorção em corpos superficiais, na ingestão de alimentos, principalmente de peixes, bem como sua entrada antrópica no ambiente, em até um milhão de vezes ao longo da cadeia trófica aquática (BISINOTI & JARDIM, 2004).

A principal forma de exposição do ser humano ao metilmercúrio dá-se através da dieta, onde este é absorvido rapidamente e eliminado lentamente se comparado às outras formas mercuriais. No entanto, o ar e a água, dependendo do nível de concentração, podem contribuir significativamente para o aumento do nível de mercúrio total no organismo humano. O metilmercúrio, no corpo humano, é considerado relativamente estável e em ratos é lentamente desmetilado para a forma inorgânica. Após ser absorvido, o metilmercúrio é distribuído para todos os tecidos do corpo, em processo que pode demorar até seis dias. Nos seres humanos, o metilmercúrio tem um tempo de meia-vida biológico relativamente longo, de 44 a 80 dias, e sua excreção ocorre via fezes, leite materno e urina (WHO, 1990). A maior fonte de metilmercúrio na alimentação está nos peixes, frutos do mar e derivados; para peixes comestíveis a concentração não deve exceder 0,5 mg kg⁻¹ de mercúrio total (NASCIMENTO & CHASIN, 2001; WHO, 1990), sendo que em média, 85% se encontra na forma de metilmercúrio (LACERDA et al., 1994). A literatura apresenta

vários trabalhos sobre a concentração de mercúrio total em peixes no Brasil, sendo que para algumas regiões os valores encontrados estão acima do valor permitido na legislação brasileira ($0,5 \text{ mg kg}^{-1}$ com consumo semanal de 400 g). As concentrações de mercúrio total em peixes piscívoros, onívoros e herbívoros de 12 diferentes locais do Rio Madeira (Amazônia), variaram de $0,09$ a $1,45 \text{ mg kg}^{-1}$ dependendo da espécie considerada (DOREA et al., 1998). Em outro trabalho, realizado com peixes coletados no Rio Madeira em área de mineração (região do Rio Beni), a concentração de mercúrio total em peixe variou de $0,33$ a $2,30 \text{ mg kg}^{-1}$ (excedendo o valor limite permitido), enquanto nos onívoros e naqueles que se alimentam de lama os teores variaram de $0,02$ a $0,19 \text{ mg kg}^{-1}$ (MAURICE & BOURGOIN et al., 2000). Em trabalho realizado por BARBOSA e colaboradores (2003) foram coletados 951 peixes ao longo da bacia do Rio Negro (AM) e quantificado o teor de mercúrio total. Os valores médios foram $0,69 \text{ mg kg}^{-1}$ para os piscívoros, $0,19 \text{ mg kg}^{-1}$ para os onívoros, $0,14 \text{ mg kg}^{-1}$ para os detritívoros e $0,07 \text{ mg kg}^{-1}$ para os herbívoros. Em geral, os valores de mercúrio total em peixes dos rios da Amazônia excedem $0,5 \text{ mg kg}^{-1}$ (DOREA et al., 1998; BARBOSA et al., 2003). GUIMARÃES e colaboradores encontraram um valor médio de Hg em peixes de rios do Amapá de $0,45 \text{ mg kg}^{-1}$, com valores máximos de até $0,65 \text{ mg kg}^{-1}$.

A bacia do Tapajós é uma das regiões mais estudadas da Amazônia, sendo vários os trabalhos encontrados sobre determinação dos teores de mercúrio total nos peixes dourado, jaú, piraíba, mandubé, cachorro, traíra, apapá, pescada, tucunaré, filhote, pirarucu, acará, aruanã, pacú, surubim, matrinxã, jaraqui, sarda, jiju, jacundá, tambaqui e aracú. As concentrações de mercúrio total para estas espécies em área de mineração variaram de $0,02$ até $2,75 \text{ mg kg}^{-1}$, sendo que para peixes coletados em rios não contaminados as concentrações variaram de abaixo do Limite de Quantificação até $0,10 \text{ mg kg}^{-1}$ (BRABO et al., 2000; CASTILHOS et al., 2001; LIMA et al., 2000; URYU et al., 2001; SANTOS et al., 2000). Segundo a literatura os organismos aquáticos apresentam elevada capacidade de absorver os compostos de mercúrio, quer sejam de origem orgânica ou inorgânica.

1.2.6 – Efeitos do metilmercúrio à saúde

O MeHg é rapidamente absorvido a partir do trato gastrintestinal e entra facilmente no cérebro adulto e fetal, onde se acumula e é lentamente convertido a

Hg inorgânico. O mecanismo exato pelo qual o MeHg causa efeitos neurotóxicos não é conhecido, e não há dados disponíveis sobre a forma como a exposição a outras formas de Hg afeta a toxicidade MeHg (BASTOS, W. & LACERDA, 2004,).

Esta forma de Hg é altamente tóxica. A exposição pode resultar em efeitos adversos em vários órgãos em todo o ciclo de vida dos seres humanos e animais. Os efeitos mais graves relatados em humanos incluíam retardo mental, paralisia cerebral, surdez, cegueira e comprometimento motor em adultos expostos. Além disso, uma dose, mesmo que baixa de MeHg durante o pré-natal, devido ao consumo de leite materno, tem sido associado a problemas neurológicos em crianças. Em casos mais graves, pode acarretar mau desempenho em testes neurocomportamentais, especialmente em testes de atenção, motor, linguagem, habilidades visuais e verbal e memória (GUEDES, 2009).

O caso de contaminação por MeHg mais grave ocorreu no Japão, na baía de Minamata, em 1953. Ficou conhecido mundialmente como a “doença de Minamata”, quando a indústria Chisso Fertilizer Co. Ltd. (produtora de fertilizantes, resinas, plásticos e compostos químicos, em funcionamento até hoje) produzia o metilHg como um subproduto do processo de produção de acetaldeído. Os resíduos eram despejados nas águas da baía e a população de Minamata alimentava-se de peixes provenientes desta (NAOTO et al., 2001; AKAGI et al., 2001).

Na literatura, existem relatos de trabalhos realizados com mulheres da região de Minamata, naquele período, cujas concentrações de mercúrio no cabelo variaram de 4,30 a 63,14 mg kg⁻¹, e no cabelo de suas crianças de < 0,01 a 43,31 mg kg⁻¹. Após 5 anos da ocorrência da contaminação, foram encontrados valores extremamente elevados no cabelo, variando de 2,46 a 705 mg kg⁻¹ de mercúrio (HARADA, 1995).

No organismo das pessoas que morreram da doença, foram encontrados altos valores de mercúrio (fígado de 22,0 a 70,5 mg kg⁻¹, cérebro de 2,6 a 24,8 mg/kg e rins de 21,2 a 140,0 mg kg⁻¹). Oficialmente, 2.252 pessoas foram diretamente contaminadas, das quais 1043 vieram a óbito e 12.127 pessoas tiveram a doença (TAKIZAWA & OSAME, 2001).

Outros casos ocorridos na década de 70 são bem conhecidos. No Iraque, Paquistão, Gana e Guatemala ocorreram inúmeros casos de contaminação de agricultores, que utilizavam grãos tratados com fungicidas à base de mercúrio orgânico na confecção de pão caseiro. No Iraque, por exemplo, aproximadamente

6.900 pessoas foram hospitalizadas e 459 morreram (CLARKSON, 1996; BAKIR et al., 1973).

No ano de 1997, uma pesquisadora americana, Karen Wetterhahn da Universidade de Dartmouth, morreu alguns meses após uma pequena quantidade de mercúrio orgânico puro atravessar as luvas de látex utilizadas pela pesquisadora em seu laboratório (BAIRD, 2001).

No geral, os dados de estudos em animais, incluindo estudos sobre primatas, indicam que o sistema nervoso em desenvolvimento é um órgão-alvo sensível a exposição MeHg em baixa dose. Resultados de estudos em animais têm relatado efeitos cognitivos, motores, sensoriais e funcionais (DAVIDSON, 1995).

Existe também evidência em seres humanos e animais que a exposição ao metilmercúrio pode ter efeitos adversos sobre o desenvolvimento do sistema cardiovascular (regulação da pressão arterial, a variabilidade da frequência cardíaca e até doenças cardíacas). Alguns estudos demonstraram uma associação entre MeHg e câncer, mas, no geral, as evidências são inconclusivas (HIRANO et al., 1986; HSU-KIM et al., 2013).

1.2.7 – Mercúrio na Amazônia

O mercúrio ameaça a saúde da população da Amazônia. No Brasil, mais de duas mil toneladas desse metal foram despejadas no meio ambiente pelos garimpos desde 1980. Estima-se entre 100 e 130 t ano⁻¹ o montante de Hg introduzido na Amazônia nos últimos anos pelo garimpo, sendo 40% lançado diretamente nos rios e 60% disperso na atmosfera e transportado a longas distâncias. Os garimpeiros usam o mercúrio para separar partículas de ouro dispersas na terra, gerando o amálgama (mercúrio misturado com ouro), que posteriormente é aquecida em elevadas temperaturas para evaporação do mercúrio, o que contamina as pessoas próximas e o ambiente em geral (HERCULANO, 2006).

Segundo estudos recentes, também há presença natural do mercúrio em algumas regiões, sem histórico de atividade garimpeira, como é o caso do Rio Negro. Uma quantidade muito maior existe na própria natureza amazônica. O garimpo representa apenas 3% do mercúrio presente na Amazônia brasileira, já que “a região é rica em mercúrio natural”, afirmou Reinaldo Peleja, biólogo da Universidade Federal do Pará

(UFPA), com base na cooperação entre pesquisadores brasileiros e canadenses que examinaram solos da bacia amazônica (LINHARES, 2009).

Além do garimpo, atualmente são apontadas outras duas fontes de contaminação por mercúrio na Amazônia, a queima da biomassa florestal e degradação dos solos lateríticos; nestes dois casos, a acumulação do mercúrio seria devida a processos naturais de concentração desse elemento. As condições dos rios da Amazônia (baixo pH da água, alta concentração de matéria orgânica dissolvida e baixo teor de material particulado) favorecendo a metilação do mercúrio, sugerem um cenário de contaminação contínua e crescente. A origem natural se comprova por meio de peixes contaminados em áreas distantes dos garimpos e em represas sem uma fonte identificada do metal, disse o especialista. O rio Negro, de pouca atividade de mineração, tem quase o dobro de mercúrio do rio Tapajós, em cuja bacia se extrai muito ouro. A contaminação de áreas de mineração e rios preocupa desde o auge do ouro amazônico nos anos 80 (BASTOS & LACERDA, 2004).

Um estudo de autoria de Oswaldo Bezerra, publicado na revista *Natural Resources Forum*, volume 20, estima que na bacia do rio Tapajós, no oeste do Pará, são liberadas, anualmente, cerca de 12 toneladas de mercúrio no ambiente. Nesta região existiam, no começo da década de 1990, cerca de 245 garimpos empregando diretamente 30 mil pessoas. Porém, é no garimpo de ouro aluvial na Amazônia que toda a sorte de conflitos econômicos e sociais se manifesta. O Brasil não possui uma política mineral explícita, sendo a exploração do ouro organizada regionalmente, pelas populações locais, movidas por aspirações de ascensão e fuga da eterna exclusão social. Frequentemente os garimpos funcionam com infraestrutura precária, agredindo o ambiente e liberando grandes quantidades de mercúrio nos rios, no ar e no solo (ROULET et al., 2000).

1.3 – Rio Madeira RO

A Bacia do Rio Madeira é a mais importante do estado de Rondônia, formada pelo rio Madeira e seus noventa afluentes, estende-se além de seus limites, em terras dos estados do Amazonas, Acre, Mato Grosso e República da Bolívia, ocupando uma área de 1.244.500 km². O Rio Madeira é formado pela junção dos Rios Beni (1.125 km) e Mamoré (1.100 km), ambos oriundos da cordilheira dos Andes, Cochabamba (Bolívia). É o mais importante afluente da margem direita do

Rio Amazonas, tem um curso de 3.240 km, percorre o estado de Rondônia no sentido sudoeste – norte e trecho do Estado do Amazonas, desaguando a oeste da ilha de Tupinambarana, no Rio Amazonas.

O Rio Madeira conforme as características de seu curso, é um rio novo, ainda em formação, classificado como misto, isto é, rio de planalto e planície. Denominado também de rio de águas brancas.

Sua largura varia de 440 a 9.900 metros (na foz) e profundidade chega a mais de 13 metros, permitindo a navegação de navios de grande calado. Nesse período suas águas inundam as florestas adjacentes alagando dezenas de quilômetros de ambas as margens.

O regime do rio Madeira está condicionado as chuvas de verão (dezembro/março) precipitadas nas cabeceiras de seus formadores, os rios Beni e Mamoré, bem como seus tributários. O período de enchente do rio Madeira, ocorre nos meses de novembro a abril, quando débito atinge a descarga de 40.000 m³ de águas por segundo.



Figura 2 – O rio Madeira RO.

1.3.1 – Rio Negro AM

O encontro do rio Solimões com o rio Negro dá origem ao rio Amazonas. O rio Negro é o mais extenso rio de água preta do mundo, e o segundo maior em volume de água — atrás somente do Amazonas, o qual ajuda a formar. Na Colômbia, onde

tem a sua nascente, é chamado de rio Guainia. Seus principais afluentes são o rio Branco e o rio Vaupés. Drena a região leste dos Andes na Colômbia. Após passar por Manaus, une-se ao rio Solimões e, a partir dessa união, este último passa a chamar-se rio Amazonas (McCLAIN, 1997).

O rio Negro é navegável por 720 quilômetros acima de sua foz e pode chegar a ter um mínimo de 1 metro de profundidade em tempo de seca, com muitos bancos de areia e outras dificuldades menores. Na estação das chuvas, transborda, inundando as regiões ribeirinhas em distâncias que vão de 32 km até 640 km (DOREA et al., 2006).



Figura 3 – Praia da Ponta Negra, às margens do rio Negro AM.

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 pico coincide com o "verão amazônico". O nível do rio baixa até meados de novembro, quando novamente inicia o ciclo da cheia. Em Manaus, a máxima do rio Negro vem sendo registrada há mais de cem anos, e há um quadro no Porto de Manaus com todos os registros históricos, inclusive o da maior cheia de todos os tempos, ocorrida em 2012, alcançando, até 21 de maio (antes do início da vazante), a cota de 29,87 metros acima do nível do mar. Todos os rios da Bacia Amazônica sofrem o mesmo fenômeno de subidas e baixas em seus níveis, comandados pelos dois maiores rios: o rio Negro e o rio Solimões (que,

ao se encontrarem, abaixo da cidade de Manaus, formam o rio Amazonas) (BARBOSA et al., 2003).

1.3.2 – Rio Tocantins GO

O rio Tocantins é um rio brasileiro que nasce no estado de Goiás, passando logo após pelos estados do Tocantins, Maranhão e Pará, até a sua foz no rio Amazonas, próximo a Belém.

Após a união do rio Araguaia, rio Maranhão e rio Paranã, entre os municípios de Paranã e São Salvador do Tocantins (ambos localizados no estado do Tocantins), o rio passa a ser chamado definitivamente de rio Tocantins. Durante a época das cheias, seu trecho navegável é de aproximadamente 2000 km, entre as cidades de Belém no Pará e Lajeado em Tocantins.



Figura 4 – O rio Tocantins GO.

O rio Tocantins é o segundo maior rio totalmente brasileiro (perde apenas para o rio São Francisco), e também pode ser chamado de Tocantins-Araguaia, após juntar-se ao rio Araguaia na região do "Bico do Papagaio", que fica localizada entre o Tocantins, o Maranhão e o Pará. É no vale do médio e do baixo Rio Tocantins que se encontrava a maior concentração de castanheiras da Amazônia.

2 – OBJETIVO

O presente estudo teve como objetivo avaliar a distribuição de mercúrio nas águas, solos e sedimentos na área de influência da Usina Hidrelétrica (UHE) Jirau – Porto Velho RO.

Estudar a formação do MeHg utilizando águas superficiais, solos e sedimentos provenientes de três bacias da região amazônica (águas claras – rio Tocantins GO, águas brancas – rio Madeira RO e águas escuras – rio Negro AM), na presença de Hg^0 e Hg^{2+} .

3 – MATERIAIS

Equipamentos e materiais

- Analisador automático para a determinação direta de mercúrio por decomposição térmica e amalgamação em colunas de areia de ouro - SMS 100, da Perkin Elmer;
- Analisador automático para a determinação de mercúrio total e metilmercúrio MERX Total Mercury and Methylmercury Analyzer Systems, da Brooks Rand;
- Analisador de carbono total 5000A - Shimadzu com catalisador de sensibilidade normal;
- Balança analítica UniBloc Shimadzu, AUW320, com capacidade máxima de 320 g;
- Estufa com renovação de ar Soc. Fabbe Ltda modelo 305/5;
- Sonda multiparamétrica YSI 600 QS para pH, condutividade, potencial redox e OD;
- Mesa agitadora com movimento circular horizontal;
- Micropipetas automáticas, de vários volumes VWR e Finnpi- pette Labsystems;
- Sistema purificador de água Millipore-Multi-Q;
- Reagentes Merck de pureza analítica (supra puros);
- Placas de Petri (10 cm de diâmetro);
- Almofariz e pistilo de porcelana;
- Frasco de plástico para armazenar a amostra;
- “Barquinhas” de níquel;
- Nitrogênio 99,999%;
- Oxigênio 99,999%;
- Tanques de vidro (microcosmos);
- Areia recoberta com ouro: utilizadas para preenchimento das colunas analíticas para quantificação de mercúrio;
- Vidraria convencionalmente utilizadas em laboratório de química analítica.

Reagentes

Todos os reagentes utilizados foram de pureza analítica, sendo as soluções preparadas todas com água deionizada, obtida por um sistema de purificação Mili-Q.

- Soluções padrão 0,10 e 1,00 mg L⁻¹ de Hg⁺²: Preparadas diariamente, a partir da diluição adequada da solução estoque, de concentração igual 1,00 g L⁻¹.

4 – METODOLOGIA

4.1 – Limpeza de vidraria

A limpeza de toda a vidraria utilizada foi feita com vapor de ácido nítrico concentrado, segundo método proposto por TSCHOPEL et al. (1980). O procedimento consiste em colocar a vidraria com o fundo para cima em um suporte de vidro acoplado dentro de um béquer de 10 litros contendo cerca de 300 mililitros de ácido nítrico concentrado e tampado com vidro de relógio. O béquer é colocado em chapa de aquecimento e deixado em refluxo por, no mínimo, duas horas de acordo com a figura. Em seguida, os frascos são exaustivamente enxaguados com água deionizada.



Figura 5 – Sistema de limpeza de vidraria.

4.2 - Amostragem

4.2.1 – Rio Madeira

4.2.1.1 – Estudo da distribuição de mercúrio total e orgânico na água e sedimento da área de influência do reservatório da Usina Hidrelétrica de Jirau – Coordenadas geográficas e mapa da região

Tabela 2 – Coordenadas geográficas dos pontos amostrados na área de influência do reservatório da Usina Hidrelétrica de Jirau no rio Madeira para estudo da distribuição de mercúrio em água e sedimento.

Ponto	Tipo	Latitude	Longitude
P1-MAM (rio Mamoré)	Calha	237100.15	8850647.65
P2-MAD 1A (rio Madeira)	Calha	240990.89	8857436.37
P2-MAD 1B (rio Madeira)	Calha	240990.89	8857436.37
P2-MAD 1C (rio Madeira)	Calha	240990.89	8857436.37
P3-RIB (rio Ribeirão)	Tributário	249956.00	8867955.43
P4-ARA (rio Araras)	Tributário	246246.45	8892119.51
P5-ABU (rio Abunã)	Tributário	232136.62	8929302.06
P6-MAD 2A (rio Madeira)	Calha	232648.94	8934445.44
P6-MAD 2B (rio Madeira)	Calha	232648.94	8934445.44
P6-MAD 2C (rio Madeira)	Calha	232648.94	8934445.44
P7-SIZ (rio Simãozinho)	Tributário	236442.69	8936771.52
P8-SIM (rio São Simão)	Tributário	0247617.0	8947886.0
P9-MAD 3A (rio Madeira)	Calha	266960.77	8937744.17
P9-MAD 3B (rio Madeira)	Calha	266960.77	8937744.17
P9-MAD 3C (rio Madeira)	Calha	266960.77	8937744.17
P10-CAS (rio Castanho)	Tributário	266274.44	8937755.29
P11-MTP 1 (Bolsão do Mutum)	Lago	282932.65	8929404.19
P12-COT (rio Cotia)	Tributário	282566.95	8929359.03
P13-MUT (rio Mutum)	Tributário	287058.26	8936335.82

P14-MAD 4A (rio Madeira)	Calha	291344.88	8939291.34
P14-MAD 4B (rio Madeira)	Calha	291344.88	8939291.34
P14-MAD 4C (rio Madeira)	Calha	291344.88	8939291.34
P15-LOU (rio São Lourenço)	Tributário	297183.01	8964359.88
P16-CAI (rio Caiçara)	Tributário	299438.15	8960269.54
P17-JIR (rio Jirau)	Tributário	308129.59	8963026.92
P18-MAD 5A (rio Madeira)	Calha	309792.82	8965459.40
P18-MAD 5B (rio Madeira)	Calha	309792.82	8965459.40
P18-MAD 5C (rio Madeira)	Calha	309792.82	8965459.40
P19-MAD 6A (rio Madeira)	Calha	322688.71	8982823.88
P19-MAD 6B (rio Madeira)	Calha	322688.71	8982823.88
P19-MAD 6C (rio Madeira)	Calha	322688.71	8982823.88
P20-MTP 2 (foz do rio Mutum)	Tributário	289631.32	8987443.21

*Estudos em transecto: A-margem direita do rio, B-centro do rio e C-margem esquerda do rio.

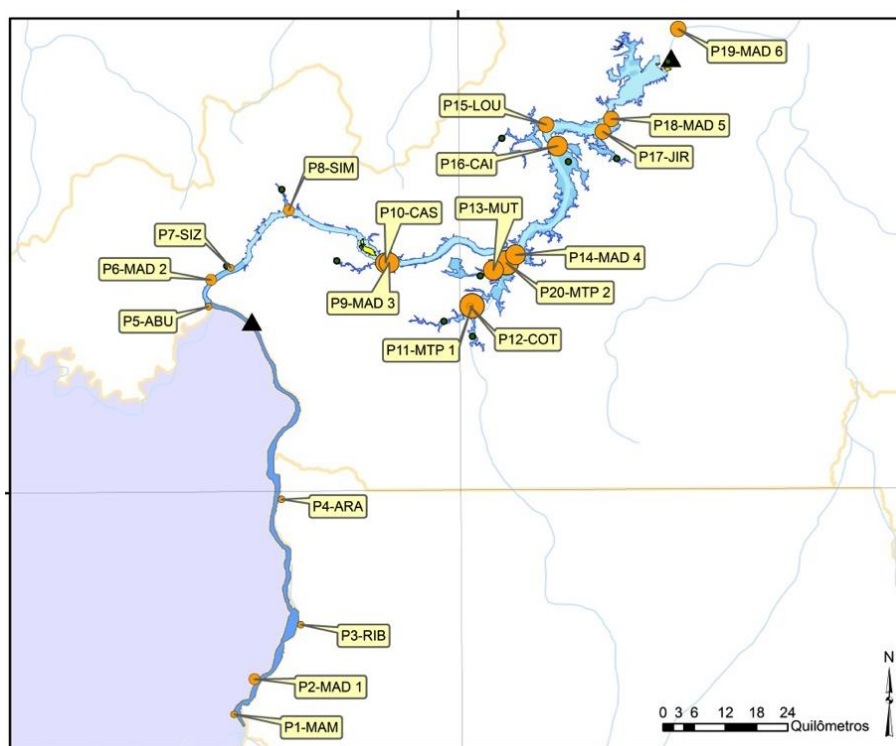


Figura 6 – Mapa dos pontos amostrados no rio Madeira para estudo de distribuição de mercúrio em água e sedimento.

4.2.1.2 – Estudo da distribuição de mercúrio total e orgânico em solo da área de influência do reservatório da Usina Hidrelétrica de Jirau – Coordenadas geográficas e mapa da região

Tabela 3 – Coordenadas geográficas dos pontos amostrados no rio Madeira para estudo de distribuição de mercúrio em solo.

	Latitude	Longitude		Latitude	Longitude
Ponto 1	250358	8813743	Ponto 8	287257	8935535
Ponto 2	239288	8850240	Ponto 9	276132	8940526
Ponto 3	248540	8875635	Ponto 10	286168	8940354
Ponto 4	246442	8892372	Ponto 11	298558	8943709
Ponto 5	231388	8930003	Ponto 12	313070	8957179
Ponto 6	249464	8922761	Ponto 13	316823	8976461
Ponto 7	286493	8935837	Ponto 14	320297	8977737

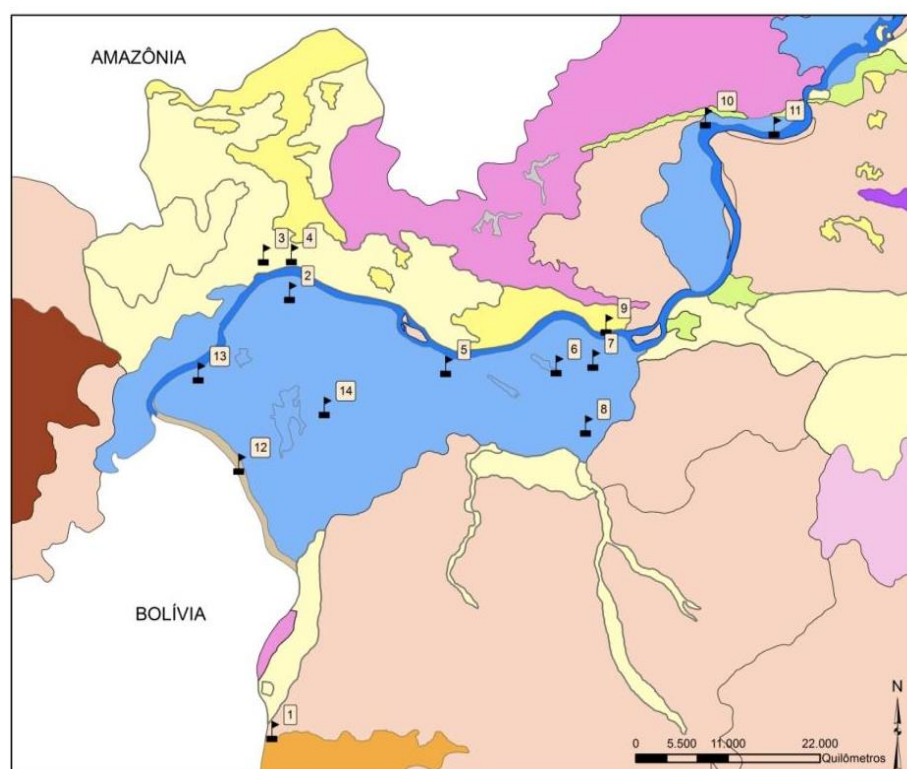


Figura 7 – Mapa dos pontos amostrados no rio Madeira para estudo de distribuição de mercúrio em solo.

4.2.1.3 – Estudo do potencial de metilação do mercúrio – Coordenadas geográficas e mapa da região amostrada

Tabela 4 – Coordenadas geográficas dos pontos amostrados no rio Madeira para estudo do potencial de metilação do mercúrio.

	Latitude	Longitude
Ponto 1	316887,030	8975950,056
Ponto 2	318033,635	8975714,228
Ponto 3	316398,608	8975378,144
Ponto 4	319385,528	8974180,941
Ponto 5	315887,475	8974576,914
Ponto 6	318193,836	8973232,191



Figura 8 – Mapa da região amostrada na área de influência da Usina Hidrelétrica de Jirau - rio Madeira RO.

4.2.2 – Rio Negro

4.2.2.1 – Estudo do potencial de metilação do mercúrio – Coordenadas geográficas e mapa da região amostrada

Tabela 5 – Coordenadas geográficas dos pontos amostrados no rio Negro.

	Latitude	Longitude
Ponto 1	612414,229	9846451,276
Ponto 2	620188,229	9854646,074
Ponto 3	605543,520	9849144,075
Ponto 4	616472,646	9860805,553
Ponto 5	598763,470	9852224,393
Ponto 6	605904,246	9865842,515



Figura 9 – Mapa da região amostrada para comparação - rio Negro AM.

4.2.3 – Rio Tocantins

4.2.3.1 – Estudo do potencial de metilação do mercúrio – Coordenadas geográficas e mapa da região amostrada

Tabela 6 – Coordenadas geográficas dos pontos amostrados no rio Tocantins.

	Latitude	Longitude
Ponto 1	809084,598	8516105,016
Ponto 2	810421,228	8516184,883
Ponto 3	809161,423	8515822,386
Ponto 4	810493,087	8515916,453
Ponto 5	809175,684	8515623,526
Ponto 6	810536,502	8515713,868



Figura 10 – Mapa da região amostrada no reservatório da Usina Hidrelétrica de Cana Brava - rio Tocantins GO.

4.3 – Coleta e preparo das amostras

4.3.1 – Amostras de solo

As amostras de solo foram coletadas em pontos na área de influência do reservatório da UHE de Jirau em Porto Velho RO, às margens do reservatório de Cana Brava em Minaçu GO e às margens do médio rio Negro próximo à vila de Carvoeiro, Manaus AM, na profundidade de 30 cm. Estas amostras foram coletadas e preservadas por resfriamento à temperatura de 4°C e armazenadas em contêiner de refrigeração com gelo logo depois da coleta. No laboratório, foram secas ao ar, maceradas com o auxílio do almofariz e pistilo e submetidas à peneiração (abertura de 2 mm).

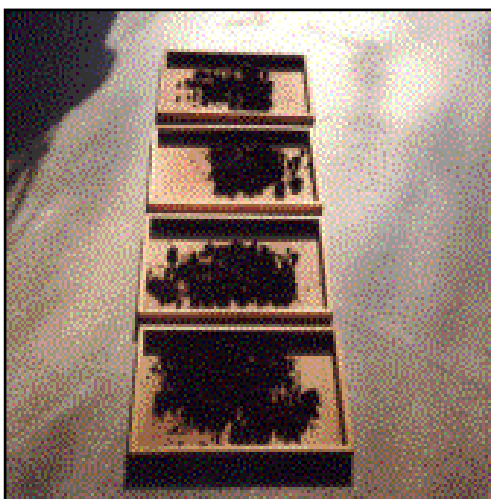


Figura 11 – Secagem ao ar das amostras de solo dispostas em bandejas de madeira.

4.3.2 – Amostras de sedimento

As amostras de sedimento de interface foram coletadas em pontos no reservatório da UHE de Jirau em Porto Velho RO, às margens do reservatório de Cana Brava em Minaçu GO e às margens do médio rio Negro próximo à vila de Carvoeiro, Manaus AM. Estas amostras foram coletadas e preservadas por resfriamento à temperatura de 4°C e armazenadas em contêiner de refrigeração com gelo logo depois da coleta. No laboratório, foram secas ao ar, maceradas com o auxílio do almofariz e pistilo e submetidas à peneiração (abertura de 2 mm).



Figura 12 – Amostras de sedimento coletadas nas áreas estudadas.

4.3.3 – Amostras de água

Amostras de água superficial foram coletadas nos pontos descritos. Em cada ponto foi coletado um litro de água à aproximadamente 30 cm da superfície diretamente em garrafas PET. Estes frascos foram previamente descontaminados em laboratório, em banho com solução de ácido nítrico diluído e no local de amostragem foram lavados consecutivamente três vezes com água do próprio rio. Estas amostras foram coletadas e preservadas por resfriamento à temperatura de 4°C e armazenadas em contêiner de refrigeração com gelo logo depois da coleta.

O conhecimento das características das amostras de água pode fornecer informações importantes para o entendimento de suas propriedades, assim, realizou-se uma caracterização físico-química baseada no CONAMA 357 (Conselho Nacional do Meio Ambiente) para cada região estudada.

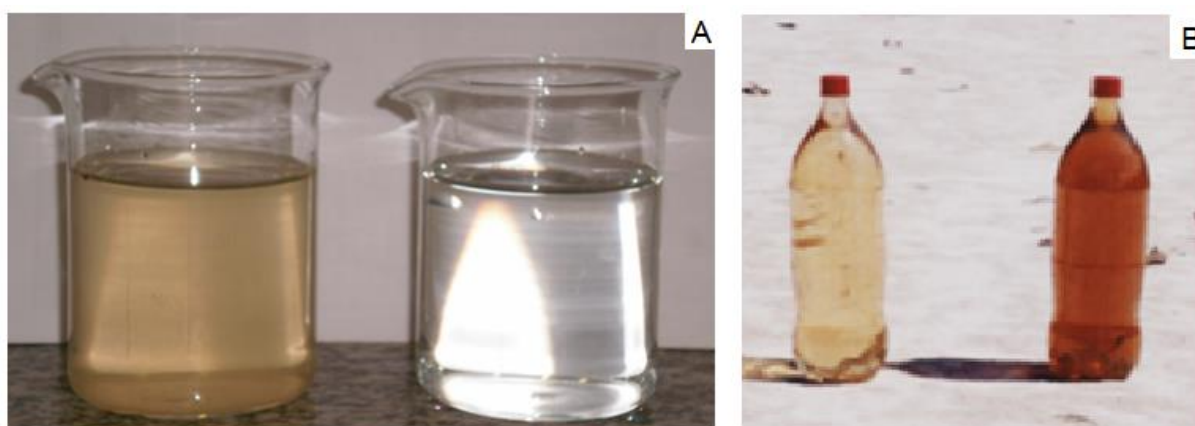


Figura 13 – Amostras de água coletadas nas áreas estudadas. A: comparação entre as águas dos rios Madeira e Tocantins (Madeira: maior concentração de particulados). B: comparação entre as águas dos rios Madeira e Negro (Negro: maior concentração de matéria orgânica dissolvida).

4.4 – Montagem dos microcosmos para determinação do potencial de metilação do Hg^0 e Hg^{2+} na presença de solo/sedimento/água

Microcosmos são experimentos feitos em laboratório a fim de reproduzir as condições reais encontradas na natureza. Em dois recipientes de vidro previamente descontaminados, adicionou-se solo e água dos rios estudados em uma relação 1,0 : 5,4 respectivamente (relação escolhida após estudos anteriores) (BISINOTI, 2002) e em outros dois recipiente, adicionou-se sedimento e água dos rios.

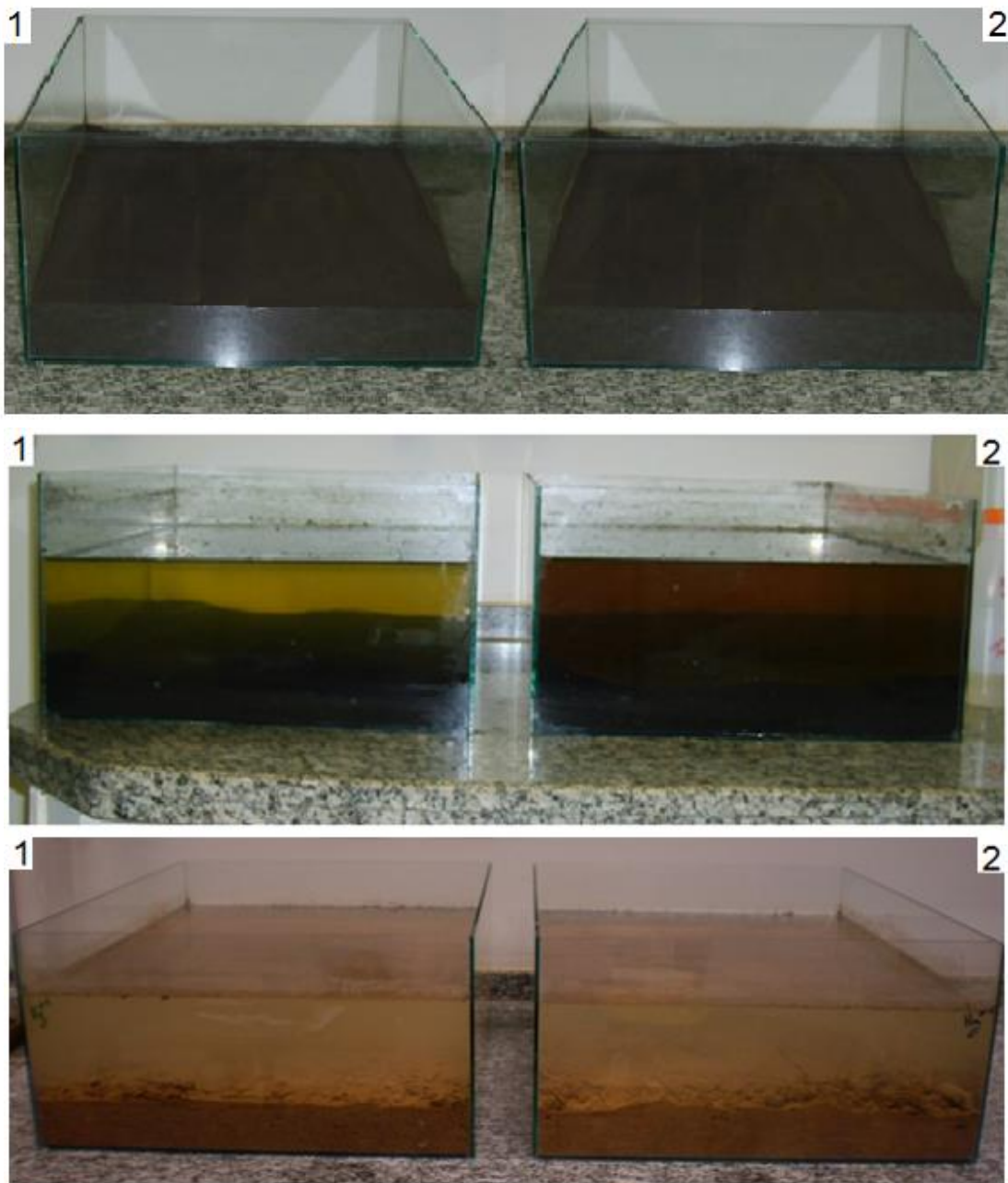


Figura 14 - Os sistemas 1 e 2 ilustram os experimentos para determinação do potencial de metilação do Hg utilizando solos/sedimentos e águas das três regiões estudadas na presença de Hg^0 e Hg^{2+} .

Após percolação mediram-se os valores iniciais de pH, condutividade, oxigênio dissolvido (OD), potencial redox (E_H) e Hg orgânico. Posteriormente adicionou-se um excesso de Hg^0 ou Hg^{2+} (1mg L^{-1}) em recipientes diferentes. Esses parâmetros foram acompanhados durante 25 dias e os resultados foram avaliados a fim de determinar o potencial de metilação do Hg à partir dos dados obtidos.

4.5 – Parâmetros físico-químicos

Os parâmetros físico-químicos pH, condutividade, E_H e OD foram determinados durante o experimento utilizando sonda multiparamétrica YSI 600QS devidamente calibrada.



Figura 15 – Sonda multiparamétrica YSI 600QS.

4.6 – Determinação de Hg

4.6.1 - Determinação de Hg total em amostras sólidas

A quantificação de mercúrio total em amostras sólidas foi feita utilizando-se um analisador automático para a determinação direta de mercúrio por decomposição térmica e amalgamação em coluna de ouro, SMS 100 Solid Mercury Analysis Systems da Perkin Elmer (Figuras 16 e 17).

Após secagem, a amostra sólida é inserida em um recipiente de níquel (forma de barco), onde a massa (aproximadamente 2 gramas) é registrada pela balança acoplada ao equipamento. O recipiente é inserido automaticamente no sistema de análise de mercúrio. O processo envolve a combustão da amostra em altas temperaturas com fluxo controlado de oxigênio. Os gases são transportados para um tubo catalítico aquecido que remove halogênios, óxidos de nitrogênio e óxidos de enxofre. O mercúrio elementar (Hg^0) restante da combustão é levado para o tubo de amalgamação contendo areia recoberta com ouro, onde fica retido. O tubo de amalgamação é então aquecido e libera o mercúrio gasoso que é transportado com o auxílio de um gás de arraste (Argônio) para a cela de quantificação do espectrômetro de absorção atômica onde o sinal transiente é obtido.

Após a determinação, nos recipientes de níquel ejetados do equipamento restam apenas os resíduos da amostra determinada.

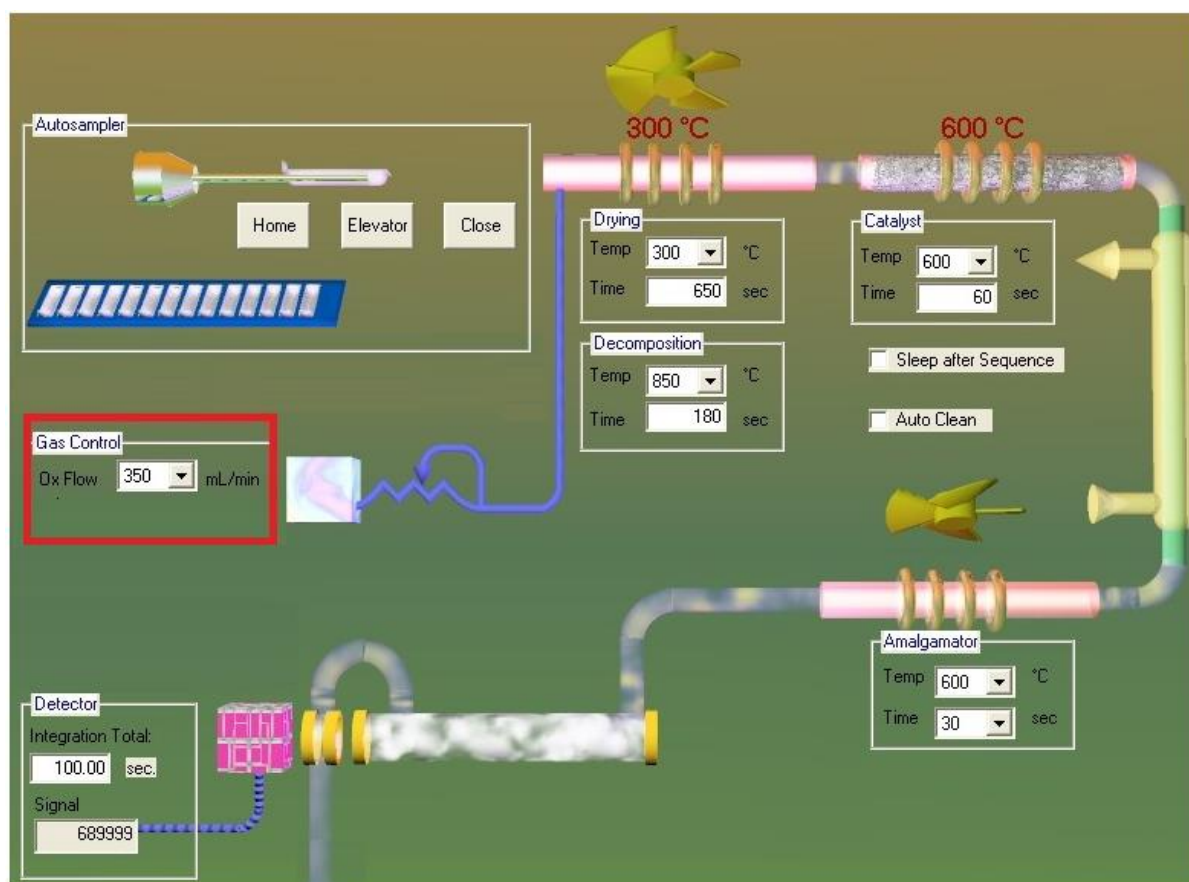


Figura 16 – Esquema de funcionamento do SMS 100 Solid Mercury Analysis Systems da Perkin Elmer.



Figura 17 – SMS 100 Solid Mercury Analysis Systems da Perkin Elmer.

4.6.1.1 – Preparo da Curva de Calibração

Adicionou-se aproximadamente 200 miligramas de terra diatomácea (rocha muito porosa e absorvente, formada pela precipitação dos restos microscópicos das carapaças das diatomáceas. Apresenta-se puro, maciço e estratificado, pulverulento, muito leve e volumoso) em 11 barquinhas de níquel. Preparou-se uma curva de calibração para o intervalo baixo (10 a 30 ng Hg²⁺) e outra para o intervalo alto (100 a 300 ng Hg²⁺), adicionando as quantidades de padrões na terra diatomácea, descritas na Tabela 7.

Tabela 7 – Preparo da curva de calibração para determinação de Hg total no SMS 100 Solid Mercury Analysis Systems da Perkin Elmer.

Massa específica de Hg	Concentração do padrão	Volume do padrão (µL)	Tempo de secagem (s)
Branco	Água	100	80
10 ng	0,1 mg L ⁻¹	100	80
15 ng	0,1 mg L ⁻¹	150	120
20 ng	0,1 mg L ⁻¹	200	160
25 ng	0,1 mg L ⁻¹	250	200

30 ng	0,1 mg L ⁻¹	300	240
100 ng	1,0 mg L ⁻¹	100	80
150 ng	1,0 mg L ⁻¹	150	120
200 ng	1,0 mg L ⁻¹	200	160
250 ng	1,0 mg L ⁻¹	250	200
300 ng	1,0 mg L ⁻¹	300	240

4.6.2 – Determinação de Hg total em amostras líquidas

O mercúrio total é determinado utilizando o Brooks Rand Modelo III, espectrofotômetro de fluorescência atômica com amalgamação em coluna de ouro.

As amostras são preparadas utilizando metodologia padrão de mercúrio total (EPA 1631) para reduzir todo o mercúrio a Hg⁰. Em cada vial foram adicionados 25 mililitros de solução padrão para fazer a curva analítica ou amostra de concentração desconhecida, 100 µL de cloreto estanoso 20% (m/v) e 100 µL de cloridrato de hidroxilamina 25% (m/v). As amostras são pré-reduzidas com a adição de cloridrato de hidroxilamina, e depois reduzidas com cloreto estanoso. Os vials são fechados com tampas contendo septos de Teflon e carregados para o amostrador automático.

Diretamente nos vials do amostrador automático, gás N₂ é injetado para volatilizar o mercúrio elementar para a coluna de amalgamação de ouro (extratora).

A coluna extratora de ouro é aquecida para liberar e transferir o mercúrio para a coluna analítica, que por sua vez é aquecida e o metal é carregado para o detector. Ao mesmo tempo, o segundo frasco é purgado para iniciar a análise da amostra seguinte, resultando em um processamento rápido.

4.6.2.1 – Determinação de metilmercúrio nas amostras

As amostras foram preparadas utilizando metodologia padrão de metilmercúrio (EPA 1630) para reduzir todo o mercúrio a Hg⁰. Em cada vial foram adicionados 25 mililitros de solução padrão para fazer a curva analítica ou amostra de concentração desconhecida, 100 µL de cloreto estanoso 20% (m/v) e 100 µL de

cloridrato de hidroxilamina 25% (m/v). As amostras são pré-reduzidas com a adição de cloridrato de hidroxilamina, e depois reduzidas com cloreto estanoso. Os vials são fechados com tampas contendo septos de Teflon e carregados para o amostrador automático.

Colocar água deionizada em um vial âmbar, adicionar 200 μL de tampão acetato 2 mol L^{-1} e 50 μL de tetraetil borato de sódio 1% (m/v) em hidróxido de potássio 2% (m/v). Completar o volume do vial com água deionizada, tomando cuidado para que não se observe nenhuma bolha. Fechar os vials e homogeneizar a solução.



Figura 18 – MERX Total Mercury and Methylmercury Analyzer Systems.

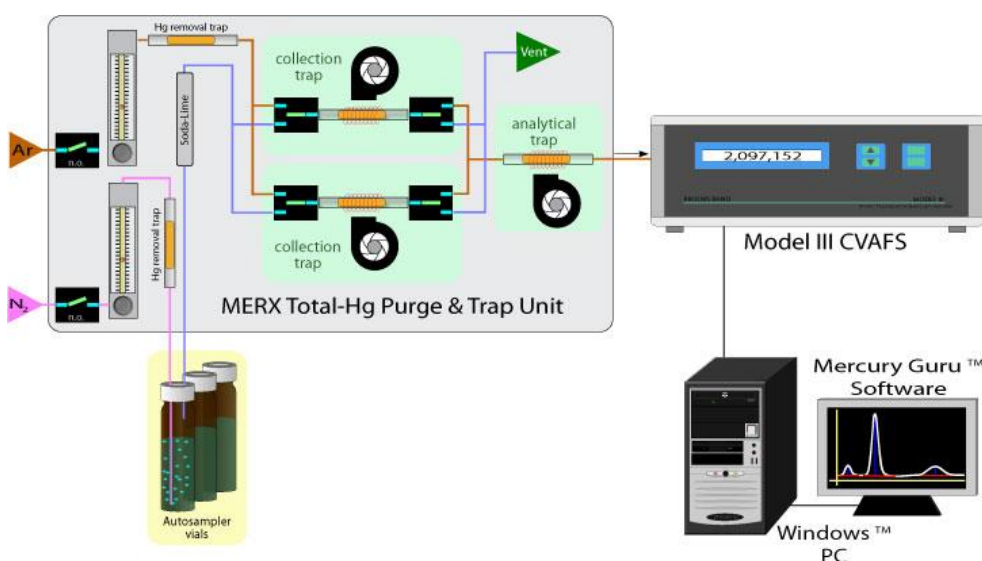


Figura 19 – Esquema de funcionamento do MERX Total Mercury and Methylmercury Analyzer Sys.

4.7 – Determinação de Carbono Orgânico Total (TOC) em amostras de água

As determinações de Carbono Orgânico Total foram feitas em um analisador de carbono TOC 5000A - Shimadzu com catalisador de sensibilidade normal. Este, mede o teor de carbono total (TC) e de carbono inorgânico (CI) da amostra.

Para a determinação de Carbono Total (CT), a amostra injetada é carregada em fluxo de ar sintético ultrapuro (livre de CO_2) para um tubo de combustão a temperatura de 680 °C contendo platina suportada em alumina onde é oxidada a CO_2 . Para a determinação de Carbono Inorgânico (CI) a amostra é injetada em solução de ácido fosfórico 25%, sendo que todo carbono inorgânico é convertido a CO_2 . O CO_2 produzido tanto na oxidação catalítica como proveniente de carbono inorgânico é quantificado por absorção no infravermelho não dispersivo.

A concentração de CT e CI são obtidas por interpolação utilizando curvas analíticas (área de pico vs concentração) feitas previamente por injeção de padrões de ftalato ácido de potássio para CT, e carbonato e bicarbonato de sódio para o CI, nas faixas de concentração de 0 a 25 mg L^{-1} e 0 a 1,5 mg L^{-1} , respectivamente. O equipamento possui um limite de detecção de 0,12 mg L^{-1} para CT.

4.7.1 – Determinação de TOC em amostras de solo e sedimento

O método de determinação de Carbono Orgânico Total em amostras sólidas baseia-se na ação oxidante do dicromato de potássio, em meio de ácido sulfúrico concentrado, sendo o excesso de dicromato titulado com sulfato ferroso amoniacal. Assume-se que o dicromato reduzido durante a reação com o solo equivale ao carbono orgânico na amostra. O dicromato de potássio não é um forte agente oxidante e, portanto sua redução por matéria orgânica exige a presença de catalisador para tornar o processo mais eficiente. O catalisador empregado é o sulfato de prata, que pode também prevenir a interferência dos cloretos por ventura existentes na amostra e que seriam oxidados pelo dicromato de potássio.

Para determinação do TOC, a amostra de solo foi seca em estufa a 50°C e macerada. Pesou-se aproximadamente 0,3 g de solo, transferiu-se para o bloco digestor, adicionou-se 5 mL da solução de dicromato de potássio 0,1 mol L^{-1} , 10 mL de ácido sulfúrico com prata e aqueceu-se por 2 horas a 150 °C. Em seguida titulou-se com sulfato ferroso amoniacal 0,1 mol L^{-1} na presença de ferroína.

5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 – Resultados para o estudo da distribuição de mercúrio total e orgânico da área de influência do reservatório da Usina Hidrelétrica de Jirau

O estudo das espécies de mercúrio nos compartimentos ambientais possibilitou a formação de um banco de dados composto por campanhas de campo referentes aos níveis basais de mercúrio na área estudada. Este importante banco de dados regional possibilitará o balizamento deste estudo durante as fases de enchimento do reservatório e operação da Usina Hidroelétrica Jirau quanto às possíveis influências do empreendimento no ciclo hidrobiogeoquímico do mercúrio.

5.1.1 – Concentrações das espécies de mercúrio na água superficial

As concentrações de mercúrio total (Hg_T) e mercúrio orgânico (Hg_{org}) nas amostras de água superficial coletados na bacia do rio Madeira estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 - Concentrações de mercúrio total (Hg_T) e mercúrio orgânico (Hg_{org}) nas amostras de água superficial coletadas na área de influência da UHE Jirau, no rio Madeira e seus tributários.

Ponto	Tipo	Hg_T (ng L ⁻¹)	Hg_{org} (ng L ⁻¹)
P1-MAM	Calha	17,22	< 0,3
P2-MAD 1A	Calha	21,8	< 0,3
P2-MAD 1B	Calha	22,17	< 0,3
P2-MAD 1C	Calha	23,42	< 0,3
P3-RIB	Tributário	5,12	< 0,3
P4-ARA	Tributário	10,63	< 0,3
P5-ABU	Tributário	16,04	< 0,3
P6-MAD 2A	Calha	23,82	< 0,3
P6-MAD 2B	Calha	25,31	< 0,3

P6-MAD 2C	Calha	20,28	< 0,3
P7-SIZ	Tributário	12,43	< 0,3
P8-SIM	Tributário	18,15	< 0,3
P9-MAD 3A	Calha	31,22	< 0,3
P9-MAD 3B	Calha	34,35	< 0,3
P9-MAD 3C	Calha	39,73	< 0,3
P10-CAS	Tributário	33,83	< 0,3
P11-MTP 1	Lago	43,12	< 0,3
P12-COT	Tributário	48,51	< 0,3
P13-MUT	Tributário	12,35	< 0,3
P14-MAD 4A	Calha	29,12	< 0,3
P14-MAD 4B	Calha	38,44	< 0,3
P14-MAD 4C	Calha	32,37	< 0,3
P15-LOU	Tributário	34,18	< 0,3
P16-CAI	Tributário	29,14	< 0,3
P17-JIR	Tributário	20,13	< 0,3
P18-MAD 5A	Calha	28,25	< 0,3
P18-MAD 5A	Calha	28,25	< 0,3
P18-MAD 5B	Calha	35,93	< 0,3
P18-MAD 5C	Calha	25,24	< 0,3
P19-MAD 6A	Calha	23,04	< 0,3
P19-MAD 6B	Calha	31,18	< 0,3
P19-MAD 6C	Calha	28,12	< 0,3
P20-MTP 2	Tributário	47,85	< 0,3

A concentração de Hg_T nas amostras de água superficial coletadas na calha do rio Madeira apresentou mediana 28,12 e valor médio $28,21 \pm 6,47 \text{ ng L}^{-1}$, enquanto nos tributários a mediana foi 24,64 e o valor médio $27,20 \pm 14,14 \text{ ng L}^{-1}$, com exceção do Igarapé Ribeirão (P3-RIB) que apresentou valor $5,12 \text{ ng L}^{-1}$. O estudo em transecto indica tendência de distribuição heterogênea das concentrações de mercúrio total ao longo da calha do rio Madeira, com menores

concentrações no rio Mamoré (P1-MAM) 17,22 ng L⁻¹, seguido dos valores em P2-MAD 1 (22,46 + 0,85), P6-MAD 2 (23,14 ± 2,58), P9-MAD 3 (35,10 ± 4,30), P14-MAD 4 (35,00 ± 3,12), P18-MAD 5 (29,81 ± 5,51) e P19-MAD 6 (27,45 ± 4,11 ng L⁻¹).

A Resolução CONAMA nº 357/2005, dispõe sobre as classificações sobre os corpos de água e as diretrizes ambientais para seu enquadramento, preconiza para sistema de águas doces Classe II o padrão máximo de mercúrio total de 200 ng L⁻¹. A Portaria nº 2.914/2011 do Ministério da Saúde, que estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, preconiza o valor máximo permitido de mercúrio total de 1.000 ng L⁻¹, portanto todas as amostras analisadas estão abaixo do valor determinado pela legislação brasileira para os corpos de água e consumo humano.

O mercúrio orgânico é a forma mais tóxica do mercúrio e o interesse em seu estudo deve-se principalmente à capacidade do mesmo ser bioacumulado e biomagnificado, ao longo da cadeia trófica aquática. Geralmente a metilação é favorecida com a presença de matéria orgânica e desfavorecida com o aumento da concentração de material particulado inorgânico (BISINOTI et al., 2004, 2007).

A concentração de mercúrio orgânico nas amostras de água superficial coletadas na calha e nos tributários do rio Madeira apresentou valores abaixo do limite de detecção (<0,3 ng L⁻¹), não evidenciando pontos característicos de biorreatores naturais para o processo de metilação do mercúrio na área estudada.

5.1.2 – Concentrações das espécies de mercúrio no sedimento

As concentrações de Hg_T e Hg_{org} nas amostras de sedimento coletados na bacia do rio Madeira estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 – Concentrações de Hg_T e Hg_{org} nas amostras de sedimento coletadas na área de influência da UHE Jirau, no rio Madeira e seus tributários.

Ponto	Tipo	Hg _T (µg kg ⁻¹)	Hg _{org} (µg kg ⁻¹)
P1-MAM	Calha	64,36	0,4935
P2-MAD 1A	Calha	36,11	0,1181
P2-MAD 1B	Calha	33,65	0,1041
P2-MAD 1C	Calha	32,92	0,1132

P3-RIB	Tributário	209,5	1,0586
P4-ARA	Tributário	197,2	0,9333
P5-ABU	Tributário	40,46	0,1543
P6-MAD 2A	Calha	36,01	0,1313
P6-MAD 2B	Calha	29,38	0,0792
P6-MAD 2C	Calha	33,63	0,1096
P7-SIZ	Tributário	48,29	0,3261
P8-SIM	Tributário	52,09	0,1699
P9-MAD 3A	Calha	46,53	0,1123
P9-MAD 3B	Calha	36,03	0,1018
P9-MAD 3C	Calha	40,22	0,0754
P10-CAS 1	Tributário	71,50	0,6777
P11-MTP 1A	Lago	48,86	0,6588
P12-COT 1	Tributário	52,58	0,5278
P13-MUT	Tributário	105,11	2,4331
P14-MAD 4A	Calha	37,34	0,4668
P14-MAD 4B	Calha	33,49	0,1325
P14-MAD 4C	Calha	43,22	0,1282
P15-LOU 1	Tributário	40,91	0,1402
P16-CAI 1	Tributário	52,02	0,4242
P17-JIR 1	Tributário	38,95	0,2358
P18-MAD 5A	Calha	41,85	0,1723
P18-MAD 5B	Calha	30,32	0,0929
P18-MAD 5C	Calha	36,69	0,1005
P19-MAD 6A	Calha	40,06	0,1104
P19-MAD 6B	Calha	34,74	0,0578
P19-MAD 6C	Calha	44,28	0,1195
P20-MTP 2	Tributário	66,65	0,6174

A concentração de mercúrio total nas amostras de sedimentos coletadas na calha do rio Madeira apresentou mediana 36,11 e valor médio $38,46 \pm 7,80 \mu\text{g kg}^{-1}$, enquanto nos tributários a mediana foi 50,44 e o valor médio foi $51,23 \pm 10,75 \mu\text{g kg}^{-1}$, com exceção do Igarapé Ribeirão (P3-RIB), Igarapé Araras (P4-ARA) e Área Alagada do Mutum 1 (P13-MUT) que apresentaram mediana 197,20 e valor médio $170,61 \pm 57,06 \mu\text{g kg}^{-1}$. O estudo em transecto indica uma tendência de distribuição heterogênea das concentrações de mercúrio total ao longo da calha do rio Madeira, sendo no rio Mamoré (P1-MAN) $64,36 \mu\text{g kg}^{-1}$, seguido dos valores em P2-MAD 1 ($34,23 \pm 1,67$), P6-MAD 2 ($33,01 \pm 3,36$), P9-MAD 3 ($40,93 \pm 5,29$), P14-MAD 4 ($38,02 \pm 4,90$), P18-MAD 5 ($36,29 \pm 5,78$) e P19-MAD 6 ($39,69 \pm 4,78 \mu\text{g kg}^{-1}$).

Tabela 10 – Intervalos de concentração de mercúrio total em sedimento na região Amazônica de acordo com literatura especializada.

Localização	Hg _T $\mu\text{g kg}^{-1}$	Referência
Rio Negro – Amazônia	70-270	BISINOTI <i>et al.</i> , 2007
Rio Madeira – Rondônia	30 – 350	MALM <i>et al.</i> , 1990
Rio Madeira – Rondônia	20-530	SOUSA <i>et al.</i> , 1999
Rio Madeira – Rondônia	30-120	BASTOS <i>et al.</i> , 2006
Rio Mutum Paraná – Rondônia	210-19.800	PFEIFFER <i>et al.</i> , 1989

A Resolução CONAMA nº 344/2004, que dispõe sobre as diretrizes gerais e os procedimentos mínimos para a avaliação do material a ser dragado em águas, preconiza os valores orientadores de mercúrio total para material nível 1 de $170 \mu\text{g kg}^{-1}$ e para material nível 2 de $486 \mu\text{g kg}^{-1}$. Nesta resolução o nível 1 indica o limiar abaixo do qual se prevê baixa probabilidade de efeitos adversos à biota enquanto que o nível 2 indica o limiar acima do qual se prevê um provável efeito adverso à biota. As concentrações médias de mercúrio total nas amostras de sedimento dos tributários e da calha do rio Madeira atendem às concentrações orientadoras preconizadas na Resolução CONAMA nº 344/2004.

A concentração de Hg_{org} nas amostras de sedimentos coletadas na calha do rio Madeira apresentou mediana 0,1123 e valor médio $0,1484 \pm 0,1195 \mu\text{g kg}^{-1}$, enquanto nos tributários a mediana foi 0,4242 e o valor médio foi $0,4223 \pm 0,2620 \mu\text{g kg}^{-1}$, com exceção do Igarapé Ribeirão (P3-RIB) e Área Alagada do Mutum (P13-

MUT) que apresentaram mediana 1,4012 e valor médio $1,5357 \pm 0,5540 \mu\text{g kg}^{-1}$. O estudo em transecto indica uma tendência de distribuição homogênea dos níveis de Hg_{org} ao longo do rio Madeira, com exceção do ponto do P14-MAD 4 à jusante da foz do rio Mutum Paraná, sendo no rio Mamoré (P1-MAM) $0,4935 \mu\text{g kg}^{-1}$, seguido dos valores em P2-MAD 1 ($0,1118 \pm 0,0071$), P6-MAD 2 ($0,1067 \pm 0,0262$), P9-MAD 3 ($0,0965 \pm 0,0190$), P14-MAD 4 ($0,2425 \pm 0,1943$), P18-MAD 5 ($0,1219 \pm 0,0438$) e P19-MAD 6 ($0,0959 \pm 0,0333 \mu\text{g kg}^{-1}$).

5.1.3 – Concentrações das espécies de mercúrio no solo

As concentrações de mercúrio total nas amostras de solo coletadas na bacia do rio Madeira estão apresentadas na Tabela 11.

Tabela 11 – Concentrações de Hg_T ($\mu\text{g kg}^{-1}$) no perfil de solo (cm) em horizontes coletados na área de influência direta e indireta da Usina Hidroelétrica (UHE) Jirau, no rio Madeira e seus tributários.

Ponto	5 cm	20 cm	40 cm	60 cm	100 cm
P1	101,89 - O	84,67 - A1	92,57 - A2	91,72 - A3	90,43 – B
P2	72,46 - O	62,62 - A1	41,69 - A2	27,46 - A3	22,82 – B
P3	168,82 - O	84,59 - A1	71,47 - A2	92,44 - A3	45,84 – B
P4	140,89 - O	87,65 - A1	81,98 - A2	88,75 - A3	90,16 – B
P5	98,97 - O	82,25 - A1	74,67 - A2	61,61 - A3	52,34 – B
P6	66,76 - O	49,46 - A1	58,36 - A2	44,67 - A3	50,67 – B
P7	312,07 - O	289,73 - A1	220,87 - A2	190,83 - A3	216,61 – B
P8	80,63 - O	85,67 - A1	80,71 - A2	79,64 - A3	82,48 – B
P9	155,87 - O	165,45 - A1	132,54 - A2	98,45 - A3	97,81 – B
P10	90,63 - O	76,51 - A1	66,78 - A2	60,09 - A3	51,73 – B
P11	155,87 - O	109,29 - A1	128,88 - A2	99,79 - A3	80,81 – B
P12	80,59 - O	89,17 - A1	74,59 - A2	74,96 - A3	65,92 – B
P13	55,19 - O	45,25 - A1	26,05 - A2	25,85 - A3	19,84 – B
P14	123,29 - O	80,89 - A1	70,18 - A2	60,44 - A3	48,96 – B

Horizontes: O, A1, A2, A3 e B, de acordo com a classificação proposta em Rocha et. al (2004).

Os estudos do solo têm como função básica o conhecimento de sua composição química, possibilitando estimar as consequências do alagamento na qualidade futura da água do reservatório, das possíveis emissões para a atmosfera e do impacto no aquífero quanto às concentrações de mercúrio. O estudo em perfil de 1 m é suficiente para avaliar estes possíveis efeitos, em especial quanto à qualidade de água do reservatório, sendo que nesta profundidade encontramos apenas os horizontes mencionados nos pontos de coleta de solo.

A Tabela 11 mostra a distribuição dos valores médios de mercúrio nos perfis da superfície até a profundidade de 100 cm do solo coletados nas áreas dos pulsos de inundação do rio Madeira, sendo evidenciados os maiores valores nas camadas superiores. A concentração de mercúrio total nos perfis de solo até 20 cm quando comparados aos perfis de solo de 20 a 100 cm nas áreas dos pulsos de inundação do rio Madeira apresentaram até 1,03 vezes valores maiores evidenciando o aporte mais recente de mercúrio possivelmente devido ao período de intensa atividade de garimpo de ouro na bacia do rio Madeira.

A distribuição dos elementos traço e mercúrio no solo e no sedimento estão relacionados com o conteúdo de carbono orgânico, argila, ferro, fósforo, potencial redox e enxofre, dentre outros. Os agentes orgânicos complexantes solúveis em água, tais como humatos e fulvatos, podem quelar as espécies solúveis e insolúveis na água; os últimos precipitam-se diretamente da solução para o sedimento.

Os solos possuem elevada capacidade de reter e armazenar elementos traço, devido à complexação destes com a matéria orgânica presente e os argilosos geralmente apresentam maior capacidade de complexação com elementos traço, podendo acumulá-los por muitos anos (ROCHA et. al., 2000 e 2003). Os maiores níveis de mercúrio total foram encontrados na camada superior do solo, com maior concentração de matéria orgânica.

Os níveis de mercúrio total nos perfis de solo coletados nas áreas dos pulsos de inundação do rio Madeira devem ser analisados com cuidado, uma vez que a integridade do perfil nem sempre é garantida, ou seja, o fato de se obter fatias do solo a partir da interface com a atmosfera, parte do pressuposto que não houve perturbação na forma de depósito nestes segmentos de solo. Os resultados evidenciam tendência de diminuição da concentração em função da profundidade de

coleta, evidenciando o aporte mais recente deste metal seja por via atmosférica ou por via hídrica.

A Resolução CONAMA nº 420/2009 que dispõe sobre os valores orientadores para solos, define como prevenção a concentração de mercúrio de $500 \mu\text{g kg}^{-1}$, acima da qual podem ocorrer alterações prejudiciais à qualidade do solo e da água subterrânea.

O valor de intervenção indica a concentração de determinada substância no solo acima da qual existem riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana considerada um cenário de exposição genérico. Para o solo, foi calculado utilizando-se procedimento de avaliação de risco à saúde humana para cenários de exposição de mercúrio em área agrícola de $12.000 \mu\text{g kg}^{-1}$, área residencial de $36.000 \mu\text{g kg}^{-1}$ e área industrial de $70.000 \mu\text{g kg}^{-1}$.

As amostras de solo coletadas nas áreas dos pulsos de inundação do rio Madeira e tributários apresentaram valores médios de mercúrio total aproximadamente 5 vezes menor quando comparado ao valor de prevenção preconizado pela Resolução CONAMA nº 420/2009.

5.2 – Resultados para o estudo do potencial de metilação do mercúrio no rio Madeira, Negro e Tocantins

5.2.1 – Caracterização físico-química das amostras de água segundo CONAMA 357

Para caracterização das águas dos rios estudados, foram determinados os parâmetros físico-químicos exigidos na portaria 357 do CONAMA. As Tabelas 12, 13 e 14 mostram respectivamente os parâmetros para os rios Tocantins, Madeira e Negro.

Tabela 12 – Parâmetros físico-químicos para amostra de água do rio Tocantins.

Parâmetro analítico	Unidade	Incerteza relativa (%)	Limite de quantificação	VMP	Valor medido
OG	mg L ⁻¹	5	10	VA	10
DBO	mg L ⁻¹	4,2	0,50	5	1,2
OD	mg L ⁻¹	1,04	0,50	5	4,8
Turbidez	NTU	50,0	1	100	1
Cor	PtCo	10,0	1	75	5
pH	---	0,066	2 a 12	6,0 a 9,0	7,6
Sólidos D.	mg L ⁻¹	0,077	10	500	65,3
Al Dissolvido	mg L ⁻¹	1	0,01	0,1	0,7
Sb	mg L ⁻¹	5	0,005	0,005	0,05
As	mg L ⁻¹	5	0,0005	0,01	0,005
Ba	mg L ⁻¹	2	0,025	0,7	0,25
Be	mg L ⁻¹	2	0,025	0,04	0,25
B	mg L ⁻¹	0	0,05	0,5	1,56
Cd	mg L ⁻¹	50	0,00025	0,001	0,0025
Pb	mg L ⁻¹	5	0,005	0,01	0,05
CN ⁻	mg L ⁻¹	10	0,05	0,005	0,05
Cl ⁻	mg L ⁻¹	6	0,1	250	0,8
Cloro	mg L ⁻¹	10	0,05	0,01	0,05
Co	mg L ⁻¹	25	0,02	0,05	0,2
Cu Dissolvido	mg L ⁻¹	50	0,025	0,009	0,25
Cr	mg L ⁻¹	50	0,01	0,05	0,1
Fe Dissolvido	mg L ⁻¹	50	0,05	0,3	0,5
F ⁻	mg L ⁻¹	10	0,05	1,4	0,05
P	mg L ⁻¹	50	0,1	0,1	0,1
Li	mg L ⁻¹	50	0,05	2,5	0,5
Mn	mg L ⁻¹	50	0,025	0,1	0,25
Hg	mg L ⁻¹	1	0,0005	0,0002	0,052
Ni	mg L ⁻¹	25	0,02	0,025	0,2
N-NO ³⁻	mg L ⁻¹	12,5	0,2	10	0,2
N-NO ²⁻	mg L ⁻¹	10	0,05	1	0,05
N-NH ₃	mg L ⁻¹	10	0,05	3,7	0,05
Ag	mg L ⁻¹	10	0,005	0,01	0,05
Se	mg L ⁻¹	2	0,005	0,01	0,227

SO ₄ ²⁻	mg L ⁻¹	50	1	250	1
S ²⁻	mg L ⁻¹	10	0,005	0,002	0,005
U	mg L ⁻¹	50	0,05	0,02	0,5
V	mg L ⁻¹	50	0,05	0,1	0,5
Zn	mg L ⁻¹	32	0,05	0,18	0,78

Tabela 13 – Parâmetros físico-químicos para amostra de água do rio Madeira.

Parâmetro analítico	Unidade	Incerteza relativa (%)	Limite de quantificação	VMP	Valor medido
OG	mg L ⁻¹	5	10	VA	10
DBO	mg L ⁻¹	1,0	0,50	5	5,2
OD	mg L ⁻¹	0,78	0,50	5	6,4
Turbidez	NTU	1,0	1	100	173
Cor	PtCo	1,0	1	75	160
pH	---	0,093	2 a 12	6,0 a 9,0	5,38
Sólidos D.	mg L ⁻¹	0,095	10	500	52,5
Al Dissolvido	mg L ⁻¹	1	0,01	0,1	1,56
Sb	mg L ⁻¹	5	0,005	0,005	0,05
As	mg L ⁻¹	5	0,0005	0,01	0,005
Ba	mg L ⁻¹	1	0,025	0,7	0,45
Be	mg L ⁻¹	2	0,025	0,04	0,25
B	mg L ⁻¹	1	0,05	0,5	0,91
Cd	mg L ⁻¹	50	0,00025	0,001	0,0025
Pb	mg L ⁻¹	5	0,005	0,01	0,05
CN	mg L ⁻¹	10	0,05	0,005	0,05
Cl ⁻	mg L ⁻¹	1	0,1	250	10,1
Cloro	mg L ⁻¹	10	0,05	0,01	0,05
Co	mg L ⁻¹	25	0,02	0,05	0,2
Cu Dissolvido	mg L ⁻¹	50	0,025	0,009	0,25
Cr	mg L ⁻¹	50	0,01	0,05	0,1
Fe Dissolvido	mg L ⁻¹	2,8	0,05	0,3	8,9
F ⁻	mg L ⁻¹	10	0,05	1,4	0,05
P	mg L ⁻¹	50	0,1	0,1	0,1
Li	mg L ⁻¹	50	0,05	2,5	0,5
Mn	mg L ⁻¹	10	0,025	0,1	1,2
Hg	mg L ⁻¹	0	0,0005	0,0002	0,178
Ni	mg L ⁻¹	25	0,02	0,025	0,2
N-NO ₃ ⁻	mg L ⁻¹	3,5	0,2	10	0,75
N-NO ₂ ⁻	mg L ⁻¹	10	0,05	1	0,05
N-NH ₃	mg L ⁻¹	1	0,05	3,7	1,17
Ag	mg L ⁻¹	10	0,005	0,01	0,05
Se	mg L ⁻¹	1	0,005	0,01	0,424
SO ₄ ²⁻	mg L ⁻¹	50	1	250	1
S ²⁻	mg L ⁻¹	10	0,005	0,002	0,005
U	mg L ⁻¹	50	0,05	0,02	0,5
V	mg L ⁻¹	50	0,05	0,1	0,5
Zn	mg L ⁻¹	27	0,05	0,18	0,92

Tabela 14 – Parâmetros físico-químicos para amostra de água do rio Negro.

Parâmetro analítico	Unidade	Incerteza relativa (%)	Limite de quantificação	VMP	Valor medido
OG	mg L ⁻¹	5	10	VA	10
DBO	mg L ⁻¹	1,5	0,50	5	3,4
OD	mg L ⁻¹	0,70	0,50	5	7,1
Turbidez	NTU	48,6	1	100	1,03
Cor	PtCo	1,4	1	75	52
pH	---	0,097	2 a 12	6,0 a 9,0	5,18
Sólidos D.	mg L ⁻¹	0,201	10	500	24,9
Al Dissolvido	mg L ⁻¹	1	0,01	0,1	2,3
Sb	mg L ⁻¹	5	0,005	0,005	0,05
As	mg L ⁻¹	5	0,0005	0,01	0,005
Ba	mg L ⁻¹	5	0,025	0,7	0,1
Be	mg L ⁻¹	2	0,025	0,04	0,25
B	mg L ⁻¹	1	0,05	0,5	0,69
Cd	mg L ⁻¹	50	0,00025	0,001	0,0025
Pb	mg L ⁻¹	5	0,005	0,01	0,05
CN	mg L ⁻¹	10	0,05	0,005	0,05
Cl ⁻	mg L ⁻¹	1	0,1	250	30,4
Cloro	mg L ⁻¹	10	0,05	0,01	0,05
Co	mg L ⁻¹	25	0,02	0,05	0,2
Cu Dissolvido	mg L ⁻¹	50	0,025	0,009	0,25
Cr	mg L ⁻¹	50	0,01	0,05	0,1
Fe Dissolvido	mg L ⁻¹	4,8	0,05	0,3	5,2
F ⁻	mg L ⁻¹	10	0,05	1,4	0,05
P	mg L ⁻¹	50	0,1	0,1	0,1
Li	mg L ⁻¹	50	0,05	2,5	0,5
Mn	mg L ⁻¹	35	0,025	0,1	0,36
Hg	mg L ⁻¹	5	0,0005	0,0002	0,245
Ni	mg L ⁻¹	25	0,02	0,025	0,2
N-NO ³⁻	mg L ⁻¹	3,7	0,2	10	0,7
N-NO ²⁻	mg L ⁻¹	10	0,05	1	0,05
N-NH ₃	mg L ⁻¹	10	0,05	3,7	0,05
Ag	mg L ⁻¹	10	0,005	0,01	0,05
Se	mg L ⁻¹	2	0,005	0,01	0,28
SO ₄ ²⁻	mg L ⁻¹	50	1	250	1
S ²⁻	mg L ⁻¹	10	0,005	0,002	0,005
U	mg L ⁻¹	50	0,05	0,02	0,5
V	mg L ⁻¹	50	0,05	0,1	0,5
Zn	mg L ⁻¹	28	0,05	0,18	0,88

5.2.2 – Resultados de Hg total nas amostras de solo coletadas nas regiões estudadas

Para determinar a concentração de Hg total nas amostras de solo, foram realizadas análises em triplicata em cada uma das amostras compostas nos 6

pontos amostrados utilizando o SMS 100 Solid Mercury Analysis Systems da Perkin Elmer e por fim calculou-se a média.

Rio Madeira – Solo a ser inundado

Amostra 01

$$[\text{Hg}]_{\text{total}} = 70,48 \text{ ng g}^{-1}$$

$$[\text{Hg}]_{\text{total}} = 67,76 \text{ ng g}^{-1}$$

$$[\text{Hg}]_{\text{total}} = 69,00 \text{ ng g}^{-1}$$

Amostra 04

$$[\text{Hg}]_{\text{total}} = 68,92 \text{ ng g}^{-1}$$

$$[\text{Hg}]_{\text{total}} = 67,76 \text{ ng g}^{-1}$$

$$[\text{Hg}]_{\text{total}} = 69,82 \text{ ng g}^{-1}$$

Amostra 02

$$[\text{Hg}]_{\text{total}} = 70,98 \text{ ng g}^{-1}$$

$$[\text{Hg}]_{\text{total}} = 68,71 \text{ ng g}^{-1}$$

$$[\text{Hg}]_{\text{total}} = 68,01 \text{ ng g}^{-1}$$

Amostra 05

$$[\text{Hg}]_{\text{total}} = 68,77 \text{ ng g}^{-1}$$

$$[\text{Hg}]_{\text{total}} = 69,01 \text{ ng g}^{-1}$$

$$[\text{Hg}]_{\text{total}} = 69,87 \text{ ng g}^{-1}$$

Amostra 03

$$[\text{Hg}]_{\text{total}} = 68,71 \text{ ng g}^{-1}$$

$$[\text{Hg}]_{\text{total}} = 69,12 \text{ ng g}^{-1}$$

$$[\text{Hg}]_{\text{total}} = 70,10 \text{ ng g}^{-1}$$

Amostra 06

$$[\text{Hg}]_{\text{total}} = 68,95 \text{ ng g}^{-1}$$

$$[\text{Hg}]_{\text{total}} = 69,62 \text{ ng g}^{-1}$$

$$[\text{Hg}]_{\text{total}} = 68,49 \text{ ng g}^{-1}$$

Concentração média de Hg para solos do rio Madeira $\rightarrow [\text{Hg}]_{\text{total}} = 69,11 \text{ ng g}^{-1}$

Rio Tocantins – Solo

Amostra 01

$$[\text{Hg}]_{\text{total}} = 10,12 \text{ ng g}^{-1}$$

$$[\text{Hg}]_{\text{total}} = 10,20 \text{ ng g}^{-1}$$

$$[\text{Hg}]_{\text{total}} = 10,35 \text{ ng g}^{-1}$$

Amostra 04

$$[\text{Hg}]_{\text{total}} = 10,01 \text{ ng g}^{-1}$$

$$[\text{Hg}]_{\text{total}} = 10,11 \text{ ng g}^{-1}$$

$$[\text{Hg}]_{\text{total}} = 10,09 \text{ ng g}^{-1}$$

Amostra 02

$$[\text{Hg}]_{\text{total}} = 10,11 \text{ ng g}^{-1}$$

$$[\text{Hg}]_{\text{total}} = 10,09 \text{ ng g}^{-1}$$

$$[\text{Hg}]_{\text{total}} = 10,00 \text{ ng g}^{-1}$$

Amostra 05

$$[\text{Hg}]_{\text{total}} = 9,984 \text{ ng g}^{-1}$$

$$[\text{Hg}]_{\text{total}} = 9,995 \text{ ng g}^{-1}$$

$$[\text{Hg}]_{\text{total}} = 9,871 \text{ ng g}^{-1}$$

Amostra 03

$$[\text{Hg}]_{\text{total}} = 9,712 \text{ ng g}^{-1}$$

$$[\text{Hg}]_{\text{total}} = 9,950 \text{ ng g}^{-1}$$

$$[\text{Hg}]_{\text{total}} = 10,00 \text{ ng g}^{-1}$$

Amostra 06

$$[\text{Hg}]_{\text{total}} = 10,25 \text{ ng g}^{-1}$$

$$[\text{Hg}]_{\text{total}} = 10,29 \text{ ng g}^{-1}$$

$$[\text{Hg}]_{\text{total}} = 10,32 \text{ ng g}^{-1}$$

Concentração média de Hg para solos do rio Tocantins $\rightarrow [\text{Hg}]_{\text{total}} = 10,08 \text{ ng g}^{-1}$

Rio Negro – Solo inundável

Amostra 01

$$[\text{Hg}]_{\text{total}} = 72,48 \text{ ng g}^{-1}$$

$$[\text{Hg}]_{\text{total}} = 71,94 \text{ ng g}^{-1}$$

$$[\text{Hg}]_{\text{total}} = 72,98 \text{ ng g}^{-1}$$

Amostra 04

$$[\text{Hg}]_{\text{total}} = 71,82 \text{ ng g}^{-1}$$

$$[\text{Hg}]_{\text{total}} = 72,40 \text{ ng g}^{-1}$$

$$[\text{Hg}]_{\text{total}} = 72,10 \text{ ng g}^{-1}$$

Amostra 02

$$[\text{Hg}]_{\text{total}} = 70,81 \text{ ng g}^{-1}$$

$$[\text{Hg}]_{\text{total}} = 71,10 \text{ ng g}^{-1}$$

$$[\text{Hg}]_{\text{total}} = 71,22 \text{ ng g}^{-1}$$

Amostra 05

$$[\text{Hg}]_{\text{total}} = 73,88 \text{ ng g}^{-1}$$

$$[\text{Hg}]_{\text{total}} = 73,97 \text{ ng g}^{-1}$$

$$[\text{Hg}]_{\text{total}} = 72,90 \text{ ng g}^{-1}$$

Amostra 03

$$[\text{Hg}]_{\text{total}} = 72,13 \text{ ng g}^{-1}$$

$$[\text{Hg}]_{\text{total}} = 72,90 \text{ ng g}^{-1}$$

$$[\text{Hg}]_{\text{total}} = 71,78 \text{ ng g}^{-1}$$

Amostra 06

$$[\text{Hg}]_{\text{total}} = 71,00 \text{ ng g}^{-1}$$

$$[\text{Hg}]_{\text{total}} = 72,01 \text{ ng g}^{-1}$$

$$[\text{Hg}]_{\text{total}} = 72,12 \text{ ng g}^{-1}$$

Concentração média de Hg para solos do rio Negro $\rightarrow [\text{Hg}]_{\text{total}} = 72,20 \text{ ng g}^{-1}$

Resultados médios para solos:

Rio Tocantins

$$[\text{Hg}]_{\text{total}} = 10,08 \text{ ng g}^{-1}$$

Rio Madeira

$$[\text{Hg}]_{\text{total}} = 69,11 \text{ ng g}^{-1}$$

Rio Negro

$$[\text{Hg}]_{\text{total}} = 72,20 \text{ ng g}^{-1}$$

5.2.3 – Resultados de Hg total nas amostras de sedimento coletadas nas regiões estudadas

Para determinar a concentração de Hg total nas amostras de sedimento, também foram realizadas análises em triplicata em cada uma das amostras compostas nos 6 pontos amostrados utilizando o SMS 100 Solid Mercury Analysis Systems da Perkin Elmer e por fim calculou-se a média.

Rio Madeira - Sedimento

Amostra 01

$$[\text{Hg}]_{\text{total}} = 77,82 \text{ ng g}^{-1}$$

$$[\text{Hg}]_{\text{total}} = 78,93 \text{ ng g}^{-1}$$

$$[\text{Hg}]_{\text{total}} = 78,02 \text{ ng g}^{-1}$$

Amostra 04

$$[\text{Hg}]_{\text{total}} = 80,70 \text{ ng g}^{-1}$$

$$[\text{Hg}]_{\text{total}} = 79,99 \text{ ng g}^{-1}$$

$$[\text{Hg}]_{\text{total}} = 80,74 \text{ ng g}^{-1}$$

Amostra 02

$$[\text{Hg}]_{\text{total}} = 79,90 \text{ ng g}^{-1}$$

$$[\text{Hg}]_{\text{total}} = 78,89 \text{ ng g}^{-1}$$

$$[\text{Hg}]_{\text{total}} = 80,70 \text{ ng g}^{-1}$$

Amostra 05

$$[\text{Hg}]_{\text{total}} = 79,76 \text{ ng g}^{-1}$$

$$[\text{Hg}]_{\text{total}} = 79,98 \text{ ng g}^{-1}$$

$$[\text{Hg}]_{\text{total}} = 80,88 \text{ ng g}^{-1}$$

Amostra 03

$$[\text{Hg}]_{\text{total}} = 79,87 \text{ ng g}^{-1}$$

$$[\text{Hg}]_{\text{total}} = 80,09 \text{ ng g}^{-1}$$

$$[\text{Hg}]_{\text{total}} = 79,78 \text{ ng g}^{-1}$$

Amostra 06

$$[\text{Hg}]_{\text{total}} = 79,80 \text{ ng g}^{-1}$$

$$[\text{Hg}]_{\text{total}} = 79,72 \text{ ng g}^{-1}$$

$$[\text{Hg}]_{\text{total}} = 79,98 \text{ ng g}^{-1}$$

Concentração média de Hg para sedimentos → $[\text{Hg}]_{\text{total}} = 79,75 \text{ ng g}^{-1}$ do rio Madeira

Rio Tocantins – Sedimento

Amostra 01

$$[\text{Hg}]_{\text{total}} = 41,98 \text{ ng g}^{-1}$$

$$[\text{Hg}]_{\text{total}} = 41,73 \text{ ng g}^{-1}$$

$$[\text{Hg}]_{\text{total}} = 40,90 \text{ ng g}^{-1}$$

Amostra 04

$$[\text{Hg}]_{\text{total}} = 40,70 \text{ ng g}^{-1}$$

$$[\text{Hg}]_{\text{total}} = 42,86 \text{ ng g}^{-1}$$

$$[\text{Hg}]_{\text{total}} = 41,76 \text{ ng g}^{-1}$$

Amostra 02

$$[\text{Hg}]_{\text{total}} = 43,09 \text{ ng g}^{-1}$$

$$[\text{Hg}]_{\text{total}} = 43,00 \text{ ng g}^{-1}$$

$$[\text{Hg}]_{\text{total}} = 42,85 \text{ ng g}^{-1}$$

Amostra 05

$$[\text{Hg}]_{\text{total}} = 39,98 \text{ ng g}^{-1}$$

$$[\text{Hg}]_{\text{total}} = 40,67 \text{ ng g}^{-1}$$

$$[\text{Hg}]_{\text{total}} = 39,65 \text{ ng g}^{-1}$$

Amostra 03

$$[\text{Hg}]_{\text{total}} = 40,90 \text{ ng g}^{-1}$$

$$[\text{Hg}]_{\text{total}} = 41,95 \text{ ng g}^{-1}$$

$$[\text{Hg}]_{\text{total}} = 40,87 \text{ ng g}^{-1}$$

Amostra 06

$$[\text{Hg}]_{\text{total}} = 40,56 \text{ ng g}^{-1}$$

$$[\text{Hg}]_{\text{total}} = 41,72 \text{ ng g}^{-1}$$

$$[\text{Hg}]_{\text{total}} = 42,41 \text{ ng g}^{-1}$$

**Concentração média de Hg para sedimentos $\rightarrow [\text{Hg}]_{\text{total}} = 41,53 \text{ ng g}^{-1}$
do rio Tocantins**

Rio Negro - Sedimento**Amostra 01**

$$[\text{Hg}]_{\text{total}} = 84,80 \text{ ng g}^{-1}$$

$$[\text{Hg}]_{\text{total}} = 84,13 \text{ ng g}^{-1}$$

$$[\text{Hg}]_{\text{total}} = 83,91 \text{ ng g}^{-1}$$

Amostra 04

$$[\text{Hg}]_{\text{total}} = 85,07 \text{ ng g}^{-1}$$

$$[\text{Hg}]_{\text{total}} = 85,12 \text{ ng g}^{-1}$$

$$[\text{Hg}]_{\text{total}} = 85,10 \text{ ng g}^{-1}$$

Amostra 02

$$[\text{Hg}]_{\text{total}} = 85,12 \text{ ng g}^{-1}$$

$$[\text{Hg}]_{\text{total}} = 84,27 \text{ ng g}^{-1}$$

$$[\text{Hg}]_{\text{total}} = 84,45 \text{ ng g}^{-1}$$

Amostra 05

$$[\text{Hg}]_{\text{total}} = 84,70 \text{ ng g}^{-1}$$

$$[\text{Hg}]_{\text{total}} = 84,65 \text{ ng g}^{-1}$$

$$[\text{Hg}]_{\text{total}} = 83,98 \text{ ng g}^{-1}$$

Amostra 03

$$[\text{Hg}]_{\text{total}} = 83,89 \text{ ng g}^{-1}$$

$$[\text{Hg}]_{\text{total}} = 84,76 \text{ ng g}^{-1}$$

$$[\text{Hg}]_{\text{total}} = 83,98 \text{ ng g}^{-1}$$

Amostra 06

$$[\text{Hg}]_{\text{total}} = 84,96 \text{ ng g}^{-1}$$

$$[\text{Hg}]_{\text{total}} = 84,71 \text{ ng g}^{-1}$$

$$[\text{Hg}]_{\text{total}} = 84,97 \text{ ng g}^{-1}$$

**Concentração média de Hg para sedimentos $\rightarrow [\text{Hg}]_{\text{total}} = 84,59 \text{ ng g}^{-1}$
do rio Negro**

Resultados médios para sedimentos:	Rio Tocantins	$[\text{Hg}]_{\text{total}} = 41,53 \text{ ng g}^{-1}$
	Rio Madeira	$[\text{Hg}]_{\text{total}} = 79,75 \text{ ng g}^{-1}$
	Rio Negro	$[\text{Hg}]_{\text{total}} = 84,59 \text{ ng g}^{-1}$

5.2.4 – Resultados dos teores de TOC em águas, solos e sedimentos das áreas estudadas

Nos solos e sedimentos, o potencial de metilação registrado é maior com o aumento do teor de TOC presente no sistema, principalmente na interface sedimento-água.

Tabela 15 – Teores de TOC nas amostras de água, solo e sedimento das três regiões estudadas.

	TOC Água (mg L⁻¹)	TOC Solo (%)	TOC Sedimento (%)
Rio Tocantins	0,830	0,3002	0,9177
Rio Madeira	5,696	0,5578	1,3561
Rio Negro	18,56	0,9950	2,5396

Pelos resultados obtidos neste estudo, observou-se maior teor de carbono orgânico total nas amostras de água, solo e sedimento do rio Negro, seguida pelas do rio Madeira e por fim as do rio Tocantins.

5.2.5 – Formação de MeHg e avaliação de parâmetros estudados em microcosmo com solo

5.2.5.1 – Rio Tocantins → Microcosmo: água + solo + Hg⁰

Nas figuras abaixo, são apresentados os resultados de concentração de MeHg, além da variação dos parâmetros avaliados (pH, condutividade, OD e E_H).

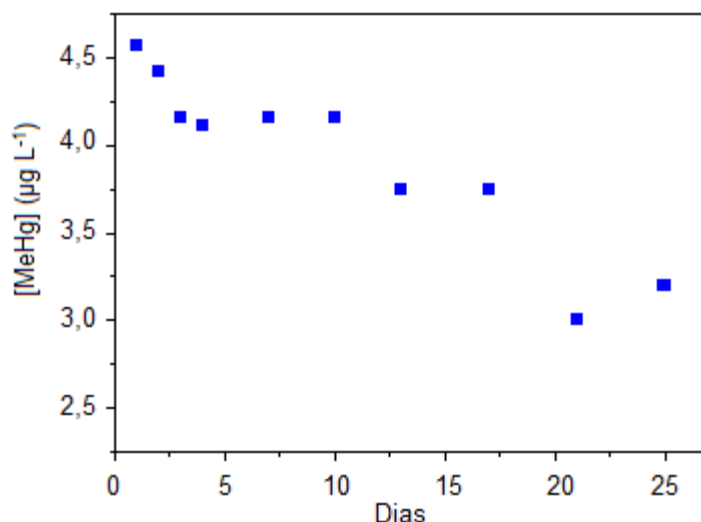


Figura 20 – Variação da concentração de MeHg no microcosmos com água, solo e Hg⁰ do rio Tocantins.

De acordo com SPANGLER et al., 1973, a produção de MeHg é maior nos primeiros dias ou semanas após a entrada do Hg. Após essa fase inicial de equilíbrio a produção pode decrescer ou apresentar um padrão cíclico. Pelos resultados das concentrações de MeHg no microcosmo contendo amostras de solo coletadas no rio Tocantins e Hg⁰, nota-se a formação máxima foi atingida no primeiro dia (4,5 µg L⁻¹) seguida de uma desmetilação, ou seja, a decomposição fotolítica do MeHg em Hg⁰ e metano na superfície da água, até estabilizar-se em torno de 3,0 µg L⁻¹ de MeHg nos últimos dias.

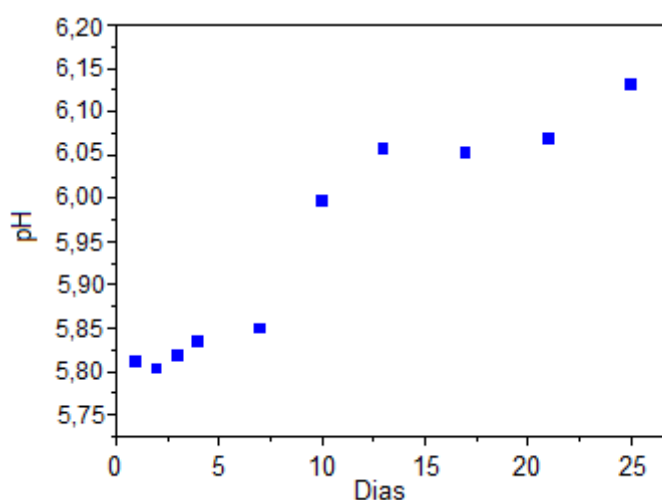


Figura 21 – Variação dos valores de pH no microcosmos com água, solo e Hg⁰ do rio Tocantins.

De acordo com os resultados de pH obtidos ao longo do período estudado, no microcosmo contendo água, solo e Hg⁰, quando houve uma variação decrescente

dos valores de pH, houve aumento da concentração de MeHg. O contrario também foi observado, ou seja, quando os valores de pH foram crescentes, registrou-se desmetilação. Portanto verificou-se uma relação inversamente proporcional entre pH e concentração de MeHg.

Soluções que contêm compostos iônicos conduzem eletricidade, ou seja, os compostos iônicos são condutores elétricos, tanto os dissolvidos em água, como também os puros no estado líquido. A existência de íons em meio ao processo possibilita que os mesmos tenham liberdade para se movimentar, sendo atraídos pelo eletrodo, fechando o circuito elétrico. Desta maneira, pelos resultados obtidos, verificou-se uma relação inversamente proporcional entre a condutividade e a concentração de MeHg, já que quanto maior a condutividade, maior será a quantidade de íons Hg^0 , portanto menor a concentração de MeHg no sistema.

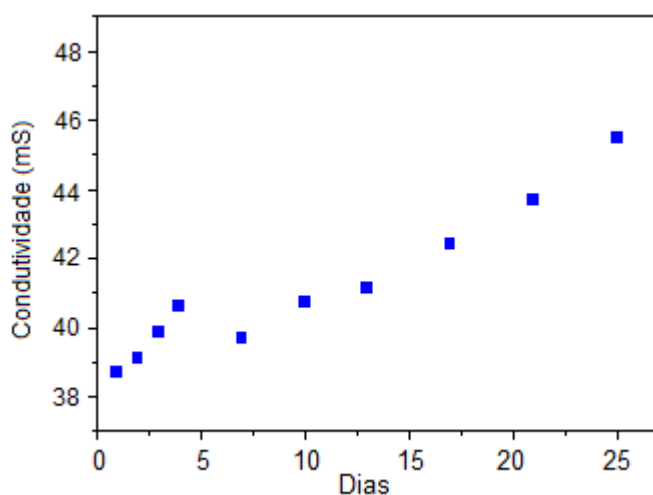


Figura 22 – Variação dos valores de condutividade no microcosmo com água, solo e Hg^0 do rio Tocantins.

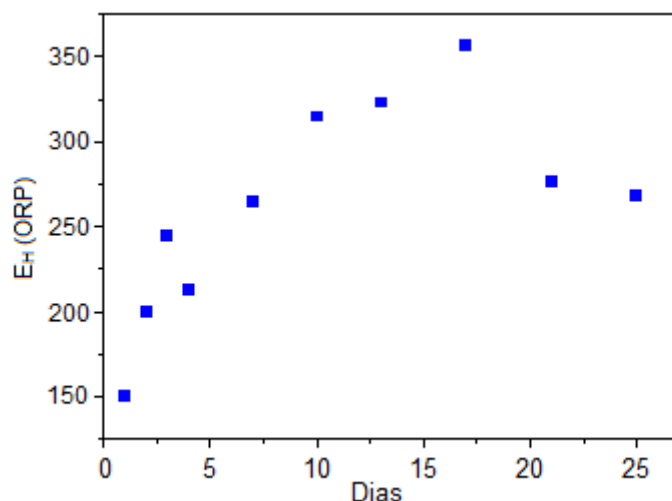


Figura 23 – Variação dos valores de E_H no microcosmo com água, solo, Hg^0 do rio Tocantins.

Outros estudos demonstram que a degradação do MeHg é maior sobre condições aeróbias e elevado valor de E_H (OREMLAND et al., 1991). O termo potencial redox, com o qual a voltagem, em mV, observada é produzida pela transferência de elétrons entre vários átomos e moléculas na água.

Da mesma maneira que foi observado no caso do pH e da condutividade, pelos resultados apresentados nas figuras para este microcosmos, verificou-se uma relação inversamente proporcional entre os valores de E_H e a concentração de MeHg, já que quanto maior o E_H , menor será a concentração de MeHg no sistema, o que confirma os dados encontrados na literatura.

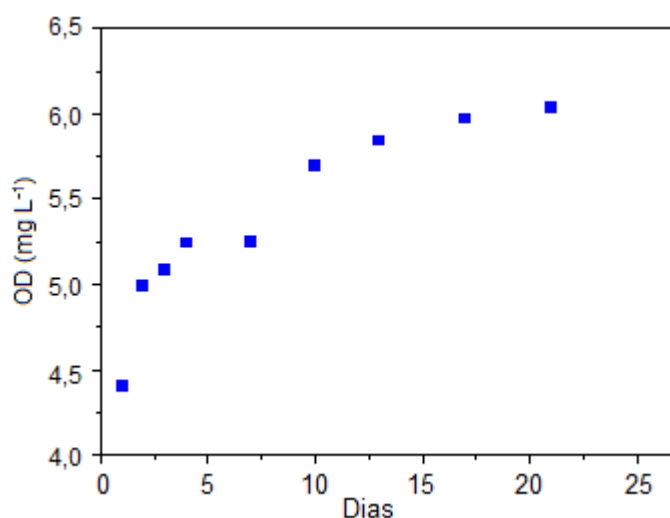


Figura 24 – Variação dos valores de OD no microcosmo com água, solo e Hg^0 do rio Tocantins.

A metilação do Hg ocorre tanto em condições óxicas quanto em condições anóxicas, entretanto é maior em condições anóxicas (OLSON & COOPER, 1975). Desta forma, de acordo com os resultados, verifica-se uma grande variação na concentração de OD durante o estudo, ou seja, outro motivo para a variação na formação de MeHg durante os 25 dias. No entanto, também se verifica uma relação inversamente proporcional entre os valores de OD e a concentração de MeHg, já que quanto maior o OD, menor será a concentração de MeHg no sistema, o que confirma os dados encontrados na literatura.

5.2.5.2 – Rio Tocantins → Microcosmo: água + solo + Hg^{2+}

Nas figuras abaixo, são apresentados os resultados de concentração de MeHg, além da variação dos parâmetros avaliados (pH, condutividade, OD e E_H).

Da mesma forma que no microcosmo anterior, no contendo Hg^{2+} , sua formação máxima de MeHg também foi atingida no primeiro dia ($70,0 \mu\text{g L}^{-1}$). A partir dessa data, iniciou-se o processo de desmetilação até chegar à concentração mínima registrada no quarto dia ($10,0 \mu\text{g L}^{-1}$). Por fim, a concentração de MeHg estabilizou-se por volta de $25,0 \mu\text{g L}^{-1}$.

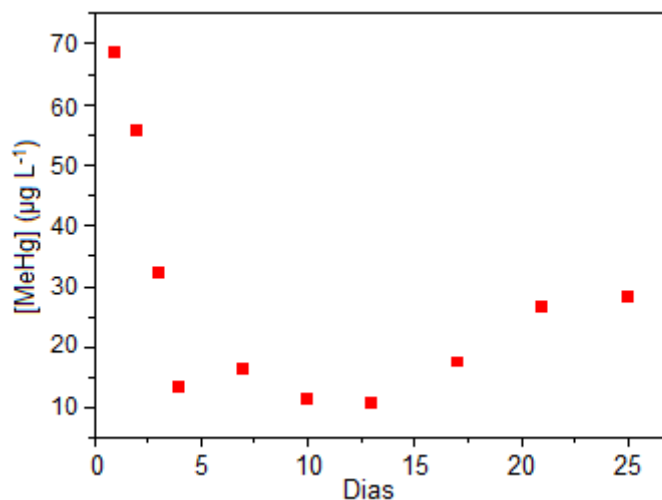


Figura 25 – Variação da concentração de MeHg no microcosmo com água, solo e Hg^{2+} do rio Tocantins.

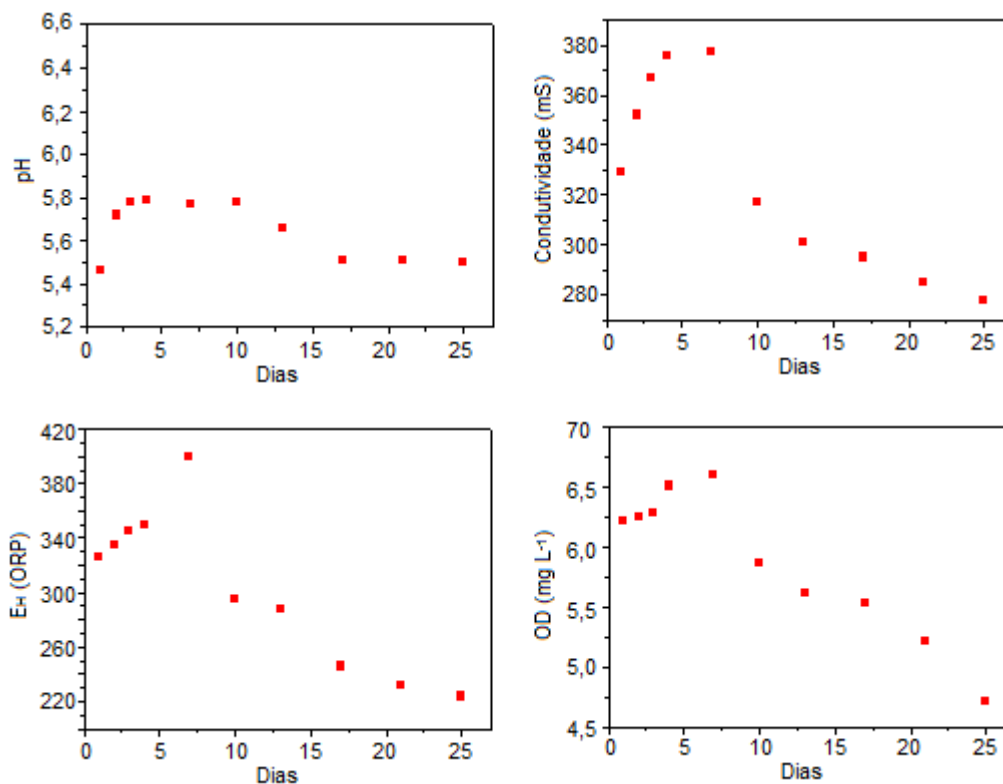


Figura 26 – Variação dos valores de pH, condutividade, OD e E_H no microcosmo com água, solo e Hg^{2+} do rio Tocantins.

Neste microcosmo, observou-se comportamento semelhante, ou seja, relação inversamente proporcional a formação de MeHg.

5.2.5.3 – Rio Madeira → Microcosmo: água + solo + Hg^0

Para o estudo realizado com as amostras do rio Madeira, no caso do microcosmo contendo Hg^0 , observa-se grande variação, iniciando com concentração de MeHg em torno de $5,0 \mu\text{g L}^{-1}$ e oscilando entre uma concentração máxima de $6,25 \mu\text{g L}^{-1}$ e uma mínima de $3,75 \mu\text{g L}^{-1}$.

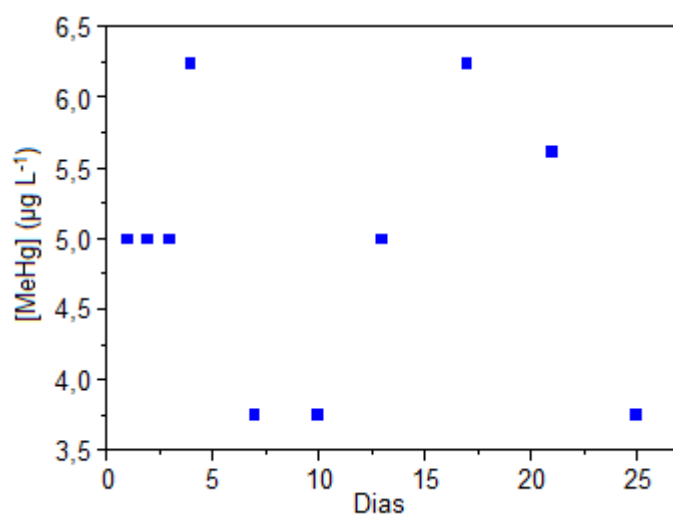


Figura 27 – Variação da concentração de MeHg no microcosmo com água, solo e Hg^0 do rio Madeira.

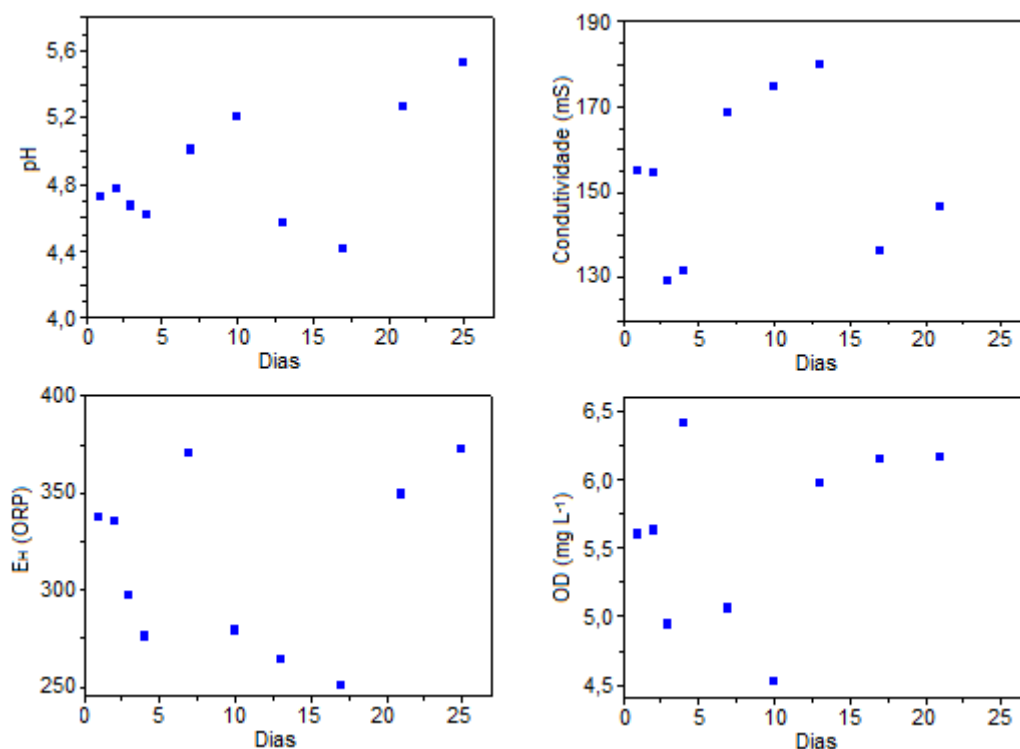


Figura 28 – Variação dos valores de pH, condutividade, OD e E_H no microcosmo com água, solo e Hg^0 do rio Madeira.

5.2.5.4 – Rio Madeira → Microcosmo: água + solo + Hg^{2+}

No microcosmo contendo Hg^{2+} , observa-se formação máxima nos primeiros dias em torno de $130,0 \mu\text{g L}^{-1}$, seguida de desmetilação ao mínimo de $30,0 \mu\text{g L}^{-1}$ no décimo dia. Nota-se um aumento a $60,0 \mu\text{g L}^{-1}$ finalizando por volta de $30,0 \mu\text{g L}^{-1}$.

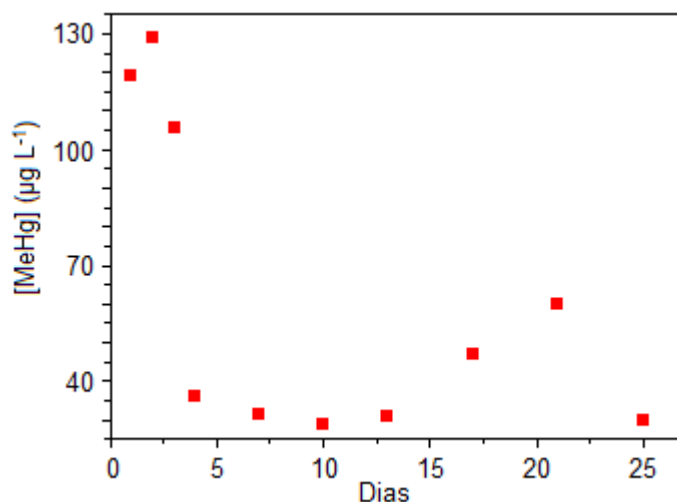


Figura 29 – Variação da concentração de MeHg no microcosmo com água, solo e Hg^{2+} do rio Madeira.

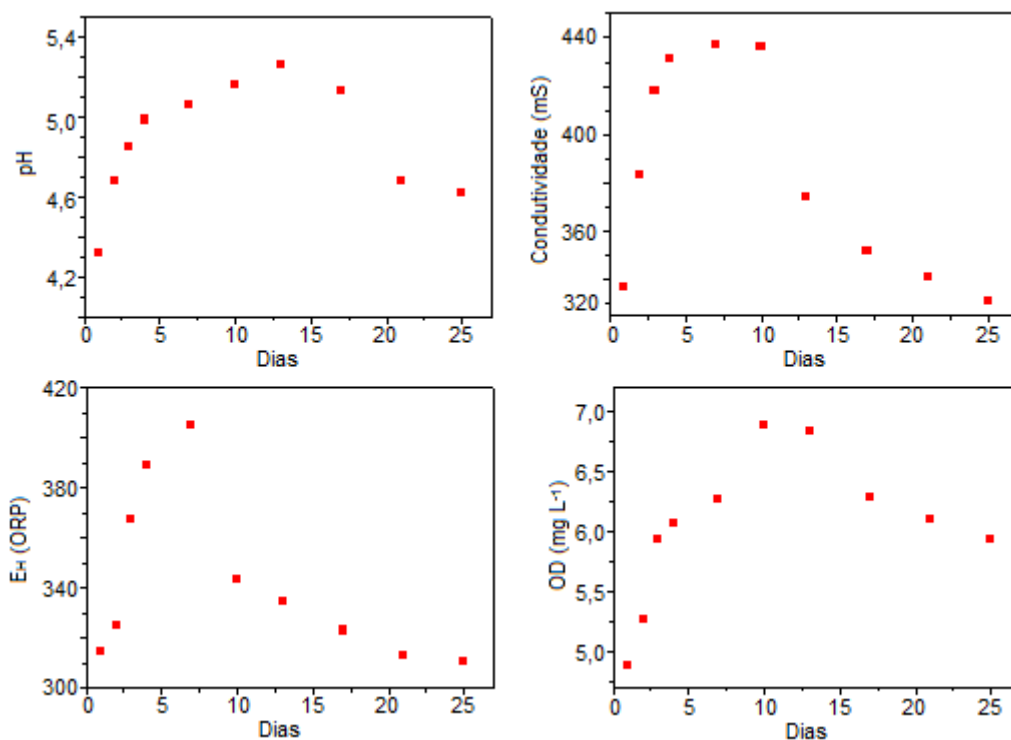


Figura 30 – Variação dos valores de pH, condutividade, OD e E_H no microcosmo com água, solo e Hg^{2+} do rio Madeira.

5.2.5.5 – Rio Negro → Microcosmo: água + solo + Hg⁰

Por fim, no estudo com as amostras do rio Negro, no microcosmo contendo Hg⁰, registrou-se formação máxima de 6,5 µg L⁻¹ no quarto dia, seguido por uma queda ao mínimo de 4,25 µg L⁻¹ no sétimo dia. Nos dias seguintes, nota-se uma formação cíclica, com formação variando entre 4,5 e 6,5 µg L⁻¹ de MeHg.

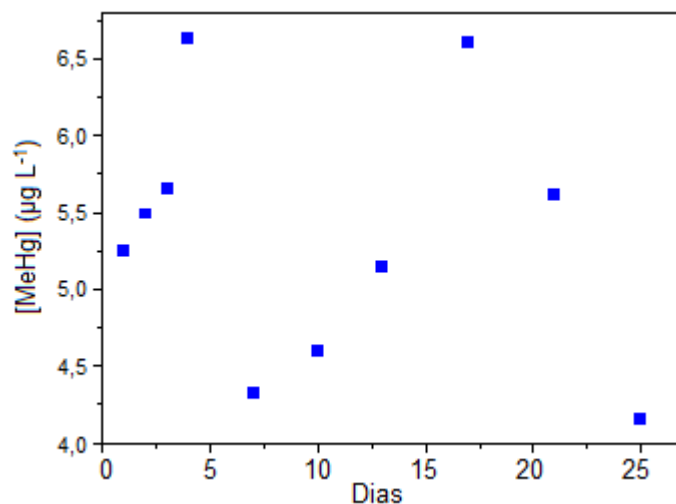


Figura 31 – Variação da concentração de MeHg no microcosmo com água, solo e Hg⁰ do rio Negro.

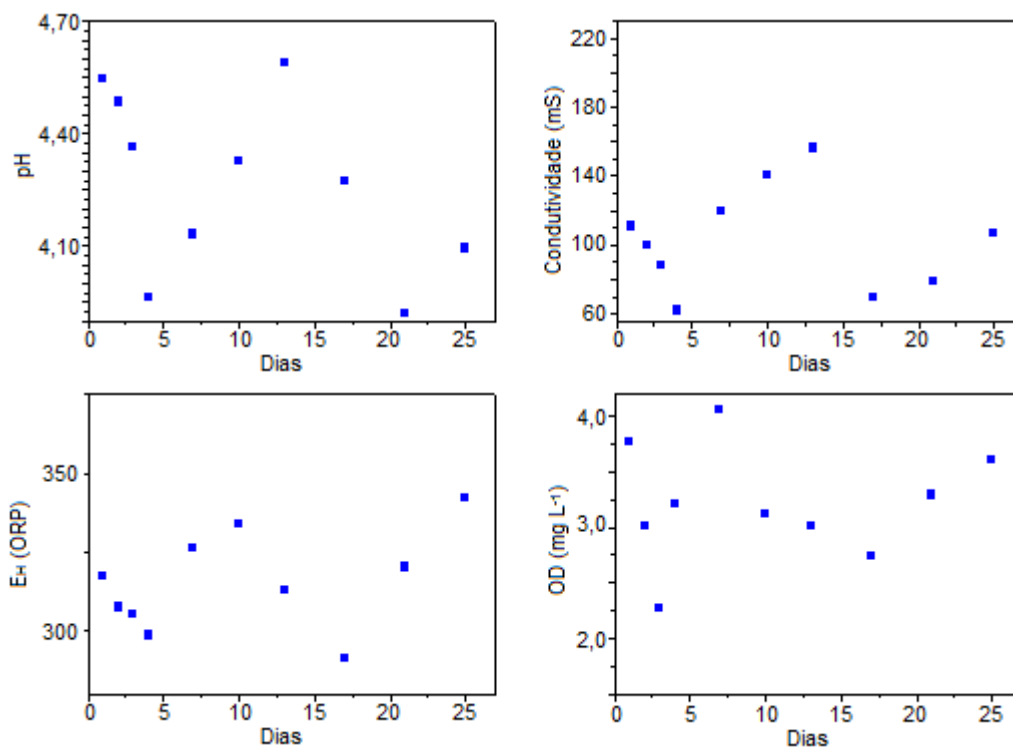


Figura 32 – Variação dos valores de pH, condutividade, OD e E_H no microcosmo com água, solo e Hg⁰ do rio Negro.

5.2.5.6 – Rio Negro → Microcosmo: água + solo + Hg^{2+}

No caso do microcosmo contendo Hg^{2+} , verificou-se formação crescente até o máximo de $155,0 \mu\text{g L}^{-1}$ no décimo sétimo dia, seguido por uma desmetilação acentuada.

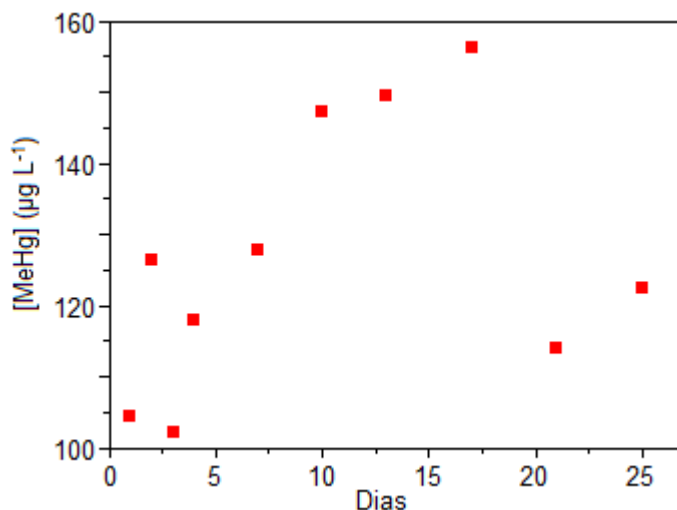


Figura 33 – Variação da concentração de MeHg no microcosmo com água, solo e Hg^{2+} do rio Negro.

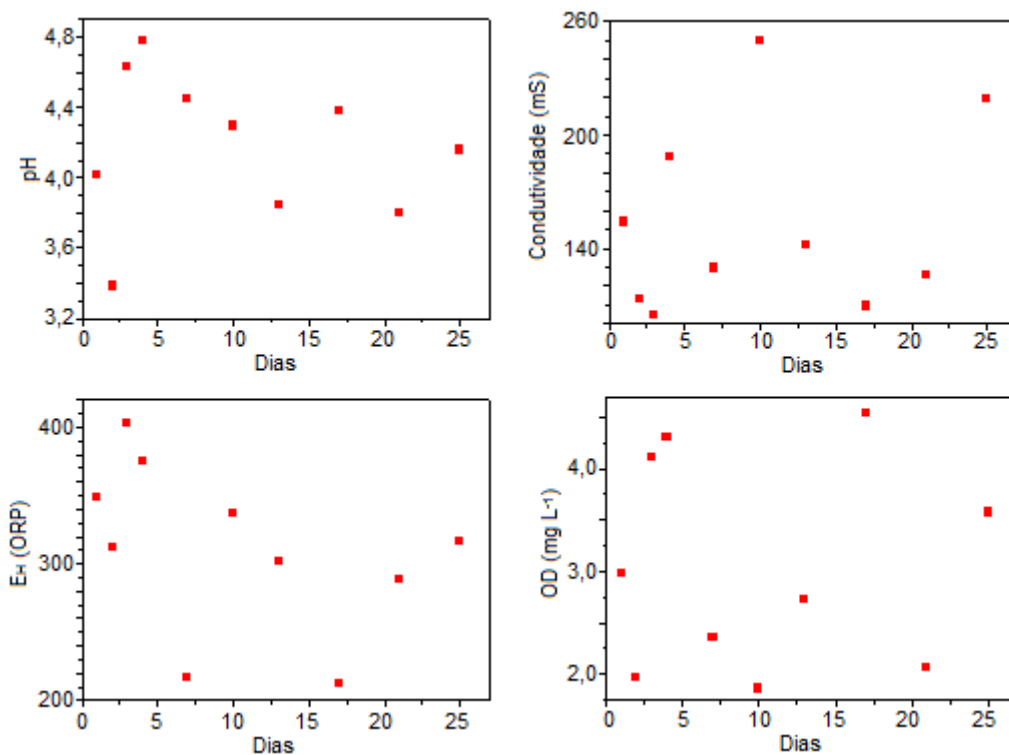


Figura 34 – Variação dos valores de pH, condutividade, OD e E_H no microcosmo com água, solo e Hg^{2+} do rio Negro.

5.2.6 – Formação de MeHg e avaliação dos parâmetros estudados em microcosmo com sedimento

5.2.6.1 – Rio Tocantins → Microcosmo: água + sedimento + Hg^0

Para os sistemas contendo as amostras de sedimento, os resultados das concentrações de MeHg ao longo do período estudado foram semelhantes. No rio Tocantins, nota-se que no microcosmo contendo Hg^0 , a formação máxima também foi atingida no primeiro dia ($8,0 \mu\text{g L}^{-1}$) seguida de uma desmetilação que baixou a concentração de MeHg para $4,0 \mu\text{g L}^{-1}$ no décimo dia, estabilizando-se por volta de $3,0 \mu\text{g L}^{-1}$ de MeHg nos últimos dias.

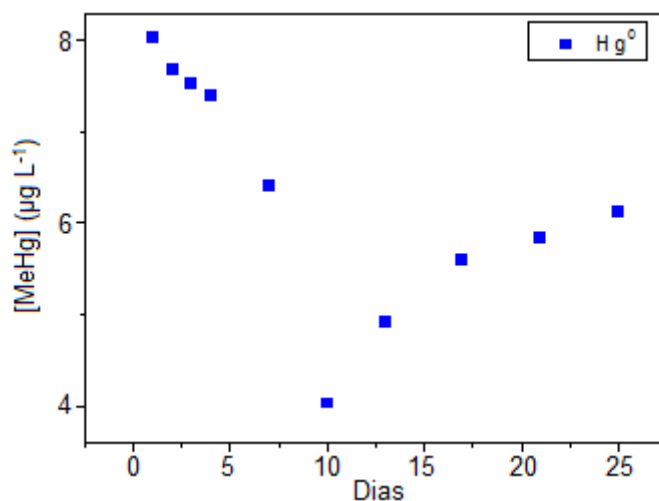
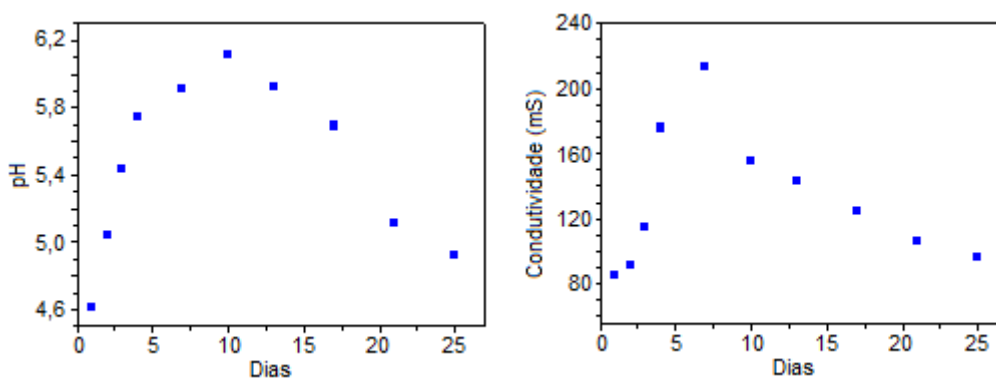


Figura 35 – Variação da concentração de MeHg no microcosmo com água, sedimento e Hg^0 do rio Tocantins.



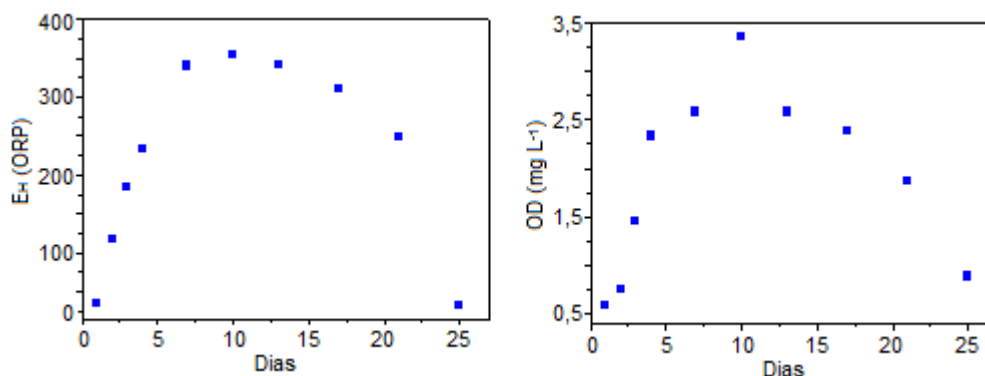


Figura 36 – Variação dos valores de pH, condutividade, OD e E_H no microcosmo com água, sedimento e Hg⁰ do rio Tocantins.

5.2.6.2 – Rio Tocantins → Microcosmo: água + sedimento + Hg²⁺

Para o microcosmo com Hg²⁺, a formação máxima de MeHg foi atingida no décimo dia (180,0 µg L⁻¹). A partir daí, iniciou-se a desmetilação até estabilizar-se em 120,0 µg L⁻¹ ao final do período.

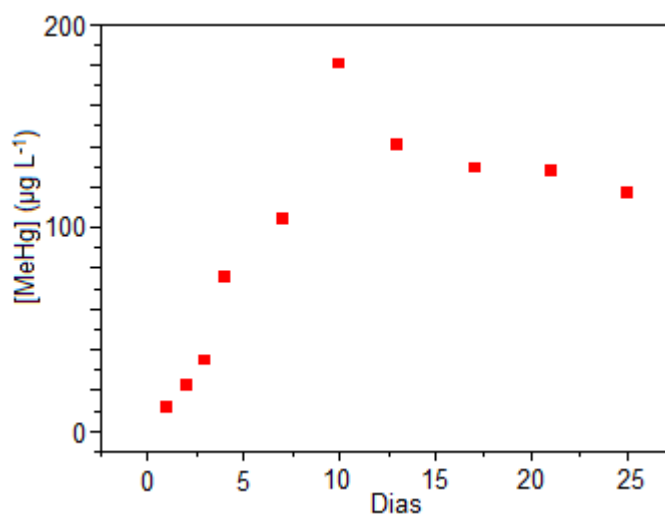


Figura 37 – Variação da concentração de MeHg no microcosmo com água, sedimento e Hg²⁺ do rio Tocantins.

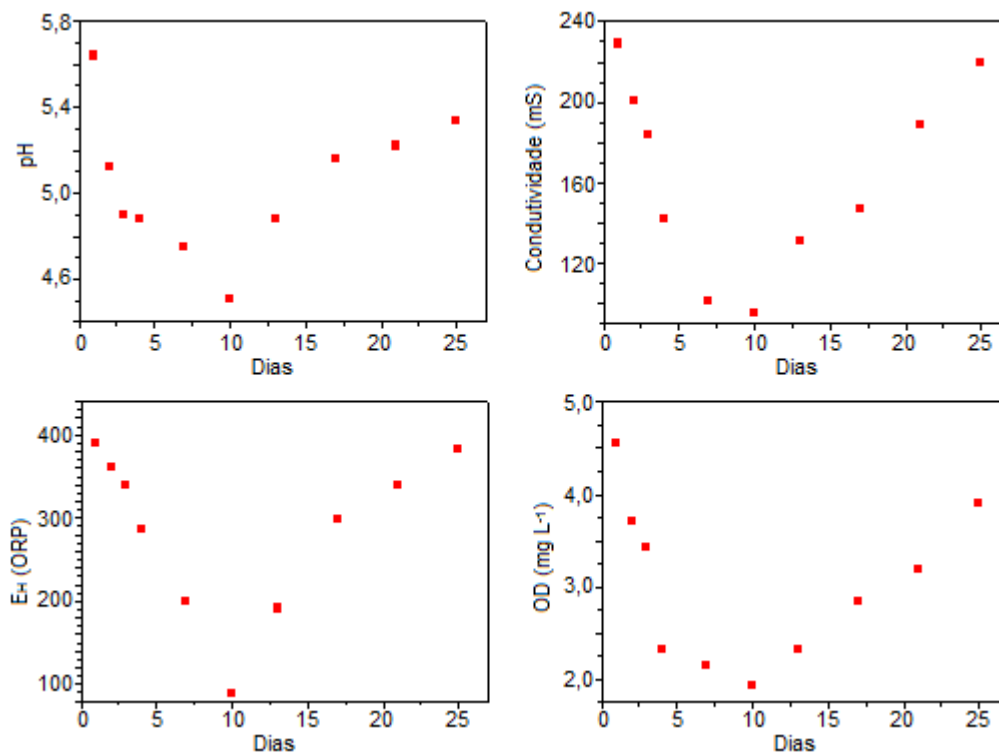


Figura 38 – Variação dos valores de pH, condutividade, OD e E_H no microcosmo com água, sedimento e Hg²⁺ do rio Tocantins.

5.2.6.3 – Rio Madeira → Microcosmo: água + sedimento + Hg⁰

Para o rio Madeira, no sistema com Hg⁰, observa-se uma variação maior, chegando ao máximo no quinto dia (8,0 µg L⁻¹), caindo a 2,0 µg L⁻¹ no décimo sétimo dia e estabilizando-se em 4,0 µg L⁻¹.

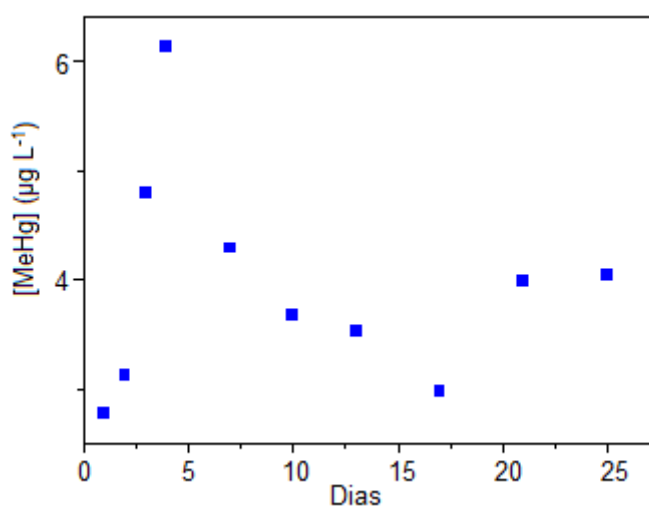


Figura 39 – Variação da concentração de MeHg no microcosmo com água, sedimento e Hg⁰ do rio Madeira.

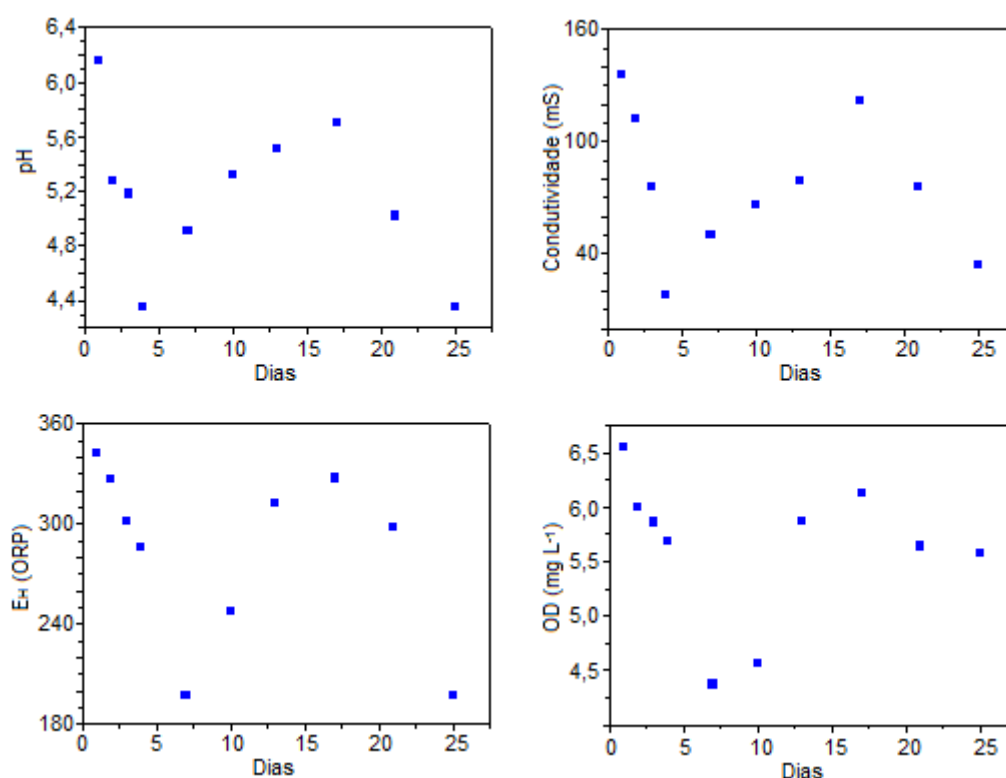


Figura 40 – Variação dos valores de pH, condutividade, OD e E_H no microcosmo com água, sedimento e Hg^0 do rio Madeira.

5.2.6.4 – Rio Madeira → Microcosmo: água + sedimento + Hg^{2+}

Para o sistema contendo Hg^{2+} , observa-se formação máxima no quinto dia ($210,0 \mu\text{g L}^{-1}$) seguida de desmetilação até $130,0 \mu\text{g L}^{-1}$ no décimo terceiro dia e estabilizando-se em $160,0 \mu\text{g L}^{-1}$.

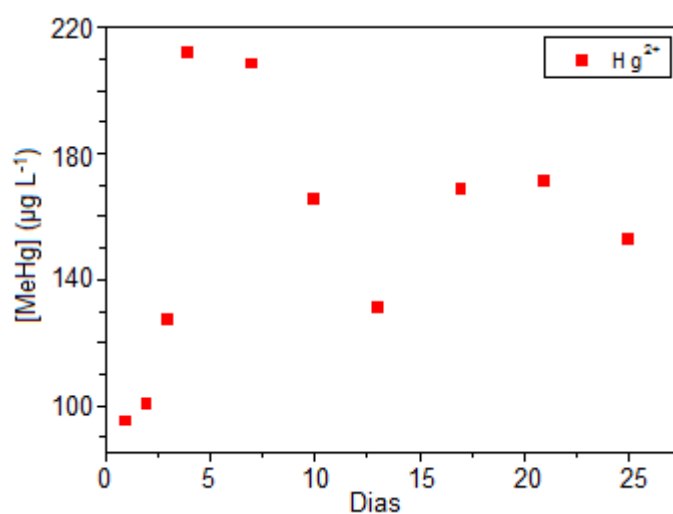


Figura 41 – Variação da concentração de MeHg no microcosmo com água, sedimento e Hg^{2+} do rio Madeira.

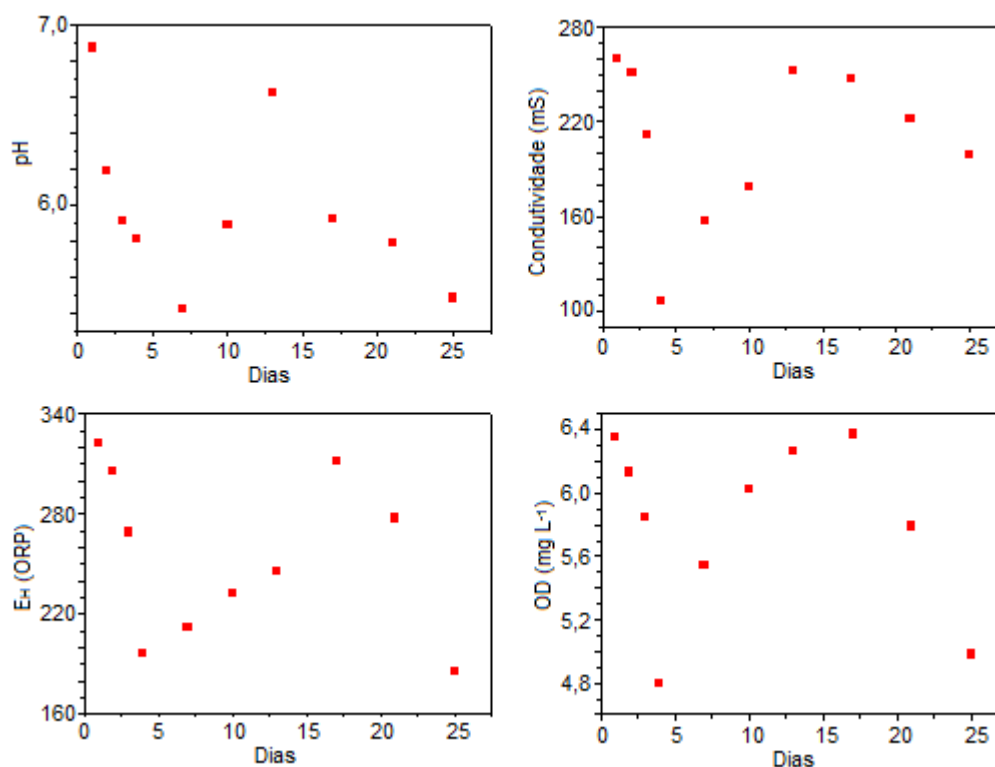


Figura 42 – Variação dos valores de pH, condutividade, OD e E_H no microcosmo com água, sedimento e Hg²⁺ do rio Madeira.

5.2.6.5 – Rio Negro → Microcosmo: água + sedimento + Hg⁰

Por fim, para o rio Negro, no microcosmo contendo Hg⁰, registrou-se formação máxima de 7,5 µg L⁻¹ no sétimo dia, seguido por uma queda a 5,0 µg L⁻¹ no décimo dia e estabilizando-se por volta de 6,0 µg L⁻¹.

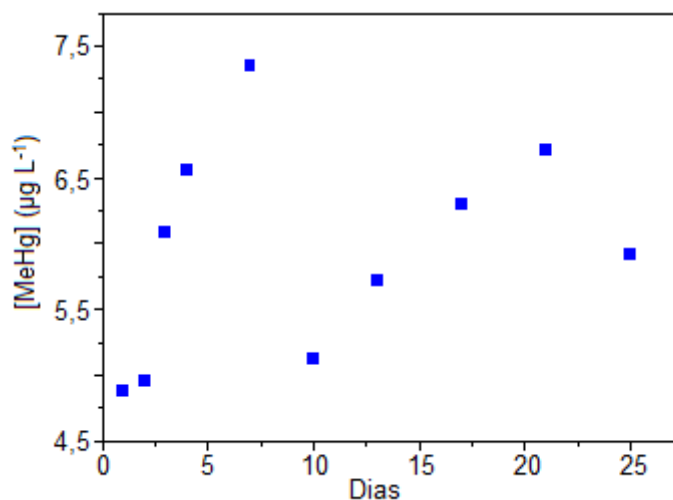


Figura 43 – Variação da concentração de MeHg no microcosmo com água, sedimento e Hg⁰ do rio Negro.

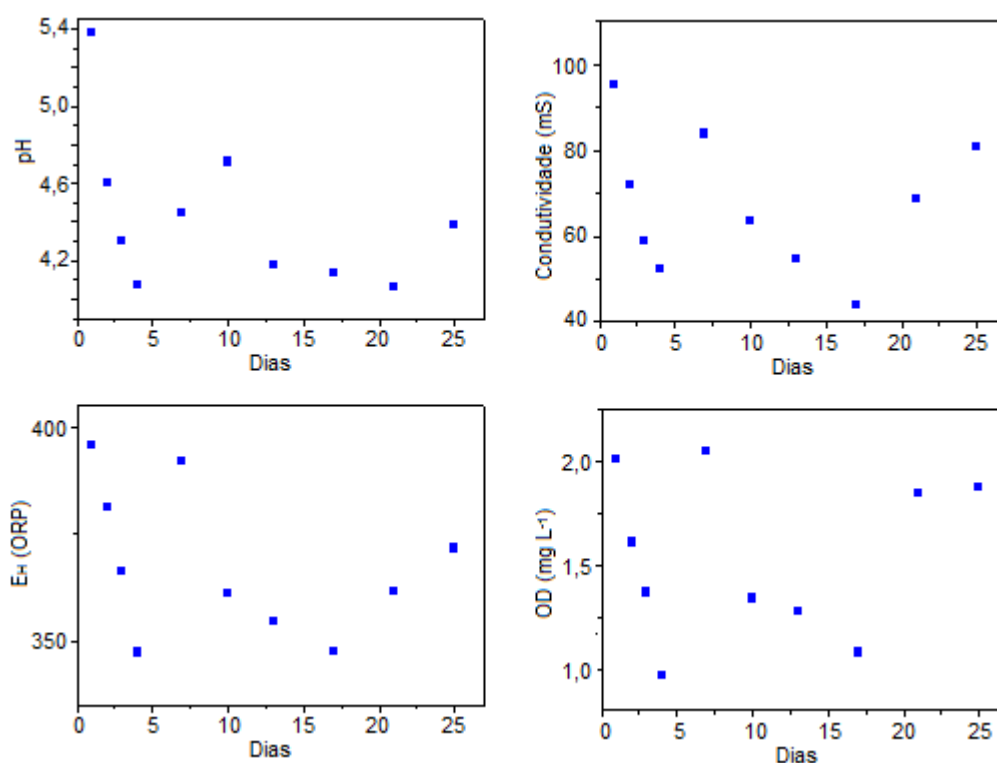


Figura 44 – Variação dos valores de pH, condutividade, OD e E_H no microcosmo com água, sedimento e Hg⁰ do rio Negro.

5.2.6.6 – Rio Negro → Microcosmo: água + sedimento + Hg²⁺

No caso do Hg²⁺, verifica-se uma formação máxima de 210,0 µg L⁻¹ no quarto dia, seguido por uma desmetilação acentuada a 100,0 µg L⁻¹ finalizando por volta de 140,0 µg L⁻¹.

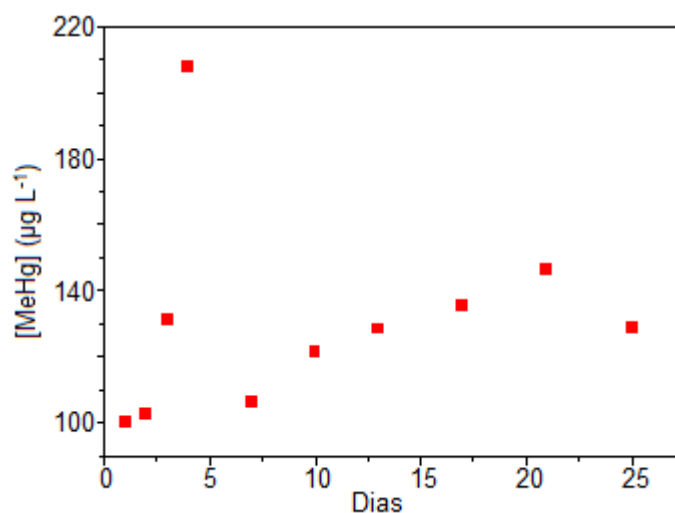


Figura 45 – Variação da concentração de MeHg no microcosmo com água, sedimento e Hg²⁺ do rio Negro.

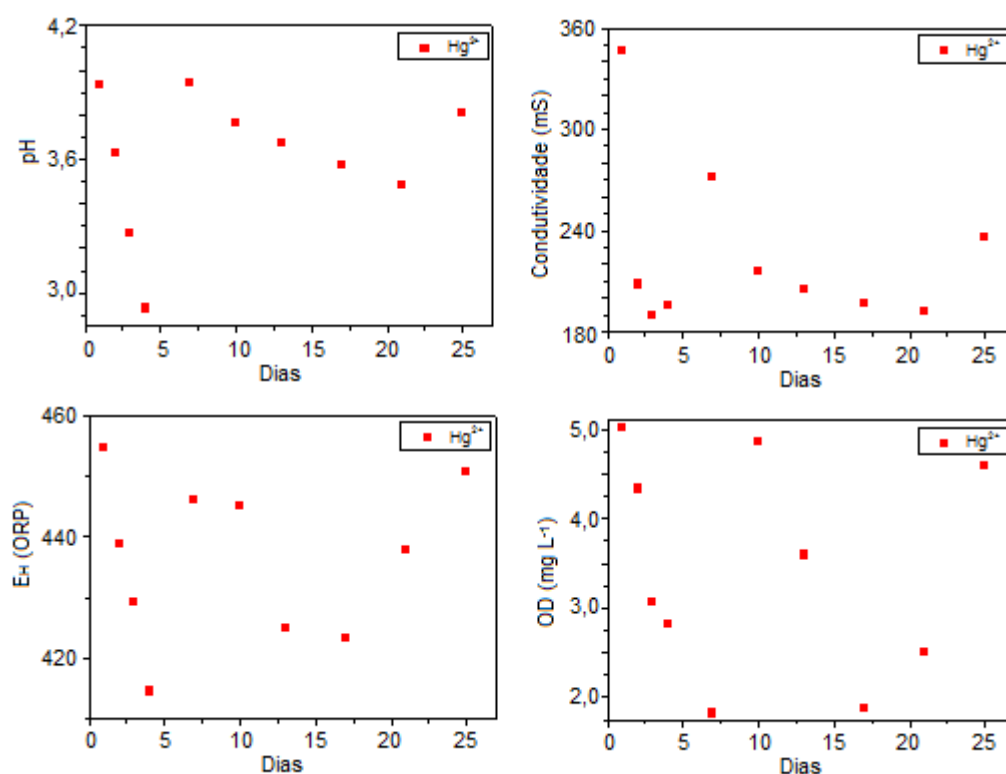


Figura 46 – Variação dos valores de pH, condutividade, OD e E_H no microcosmo com água, sedimento e Hg^{2+} do rio Negro.

Em todos os microcosmos avaliados neste estudo ao longo do tempo estabelecido, as variações de pH, condutividade, potencial redox e oxigênio dissolvido tiveram o mesmo comportamento que o microcosmo discutido em detalhes anteriormente, ou seja, valores inversamente proporcional dos parâmetros em relação a concentração de MeHg formado.

6 – CONCLUSÃO

Os valores das concentrações de mercúrio total e mercúrio orgânico em amostras de água superficial estão de acordo com a literatura para esta matriz na região Amazônica, sendo que o valor da concentração de mercúrio total observado está abaixo dos níveis preconizados pelo CONAMA 357/2005 referente aos corpos de água doce classe II e Portaria MS 2.914/20011, não evidenciando contaminação pontual deste metal na bacia.

As amostras de solo coletadas nas áreas dos pulsos de inundação do rio Madeira e tributários apresentaram valores de mercúrio total abaixo do valor de prevenção preconizado pela Resolução CONAMA nº 420/2009. A distribuição dos valores médios de mercúrio nos perfis da superfície até a profundidade de 100 cm do solo evidencia os maiores valores nas camadas superiores. A concentração de mercúrio total nos perfis de solo até 20 cm quando comparados aos perfis de solo de 20 a 100 cm nas apresentaram até 1,03 vezes valores maiores evidenciando o aporte mais recente de mercúrio possivelmente devido ao período de intensa atividade de garimpo de ouro na bacia do rio Madeira.

As concentrações de mercúrio total e mercúrio orgânico no sedimento do rio Madeira e tributários estão de acordo com a literatura para estas matrizes na região Amazônica, sendo que as concentrações de mercúrio total são menores que os valores preconizados pela Resolução CONAMA nº 454/2012. Porém, avaliando os resultados, fica claro uma maior contribuição do rio Ribeirão (P3-RIB), do rio Araras (P4-ARA) e do rio Mutum Paraná (P13-MUT). Isso se deve à utilização destes tributários para a manutenção das dragas.

De acordo com todos os resultados obtidos a partir das investigações da formação de MeHg proveniente da interação entre água, solo, sedimento e excesso de mercúrio, pode-se concluir que a matéria orgânica exerce uma importante função, disponibilizando grupamentos metil em excesso para reagir com o Hg inorgânico e formar MeHg. Nota-se ainda que o rio Negro (águas escuras), que possui maiores teores de matéria orgânica dissolvida, apresentou maior potencial de metilação do mercúrio, seguido do rio Madeira (águas brancas) e Tocantins (águas claras).

De acordo com os resultados de pH, condutividade, E_H e OD obtidos ao longo do período estudado, no microcosmo contendo água, solo e Hg^0 , no microcosmo

contendo água, solo e Hg^{2+} , no microcosmo contendo água, sedimento e Hg^0 e no microcosmo contendo água, sedimento e Hg^{2+} , quando houve uma variação decrescente dos valores dos parâmetros estudados, houve aumento da concentração de MeHg. O contrário também foi observado, ou seja, quando os valores dos parâmetros foram crescentes, registrou-se desmetilação. Portanto verificou-se uma relação inversamente proporcional entre os parâmetros e concentração de MeHg.

Ao comparar os valores das concentrações de MeHg nos microcosmos contendo solo com os contendo sedimento, nota-se que nos sistemas com sedimento, os valores foram maiores, já que é na interface sedimento-água, por ter maior teor de matéria orgânica disponível, ocorre a maior parte da metilação do mercúrio.

Verificou-se também a influência dos parâmetros pH, condutividade, E_H e OD na metilação do Hg inorgânico e confirmou-se ser uma relação inversamente proporcional.

7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AKAGI, H.; MALM, O.; KINJO, Y.; HARADA, M.; BRANCHES, F. J. P.; PFEIFFER, W. C.; KATO, H. Methylmercury pollution in the Amazon, Brazil. **Sci. Total Environ.**, v. 175, n. 2, p. 85-95, 1995.
- AMYOT, M.; MIERLE, G.; LEAN, D. R. S.; McQUEEN, D. J. Sunlight-induced formation of dissolved gaseous mercury in lake waters. **Environ. Sci. Technol.**, v. 28, p. 2366-2371, 1994.
- AZEVEDO, F. A.; CHASIN, A. A. M. **As bases toxicológicas da ecotoxicologia**. São Carlos: RiMa, 2003. 322 p.
- BACKER, M. D.; INNIS, W. E.; MAYFIELD, I.; WONG, P. T. S.; CAHU, Y. K. Effect of pH on the methylation of mercury and arsenic by sediment microorganisms. **Environ. Technol. Lett.**, v. 4, p. 89-100, 1983.
- BAIRD, C. **Environmetalchemistry**. New York:Freeman and Company, 2001. 484 p.
- BAKIR, F.; DAMLUJI, S.F.; AMIN-ZAKI, L.; MURTADHA, M.; KHALIDI, A.; AL-RAWI, N. Y.; TIKRITI, S.; DAHAHIR, H. I.; CLARKSON, T. W.; SMITH, J. C.; DOHERTY, R. A. Methylmercury poisoning in Iraq. **Science**, v. 181, n. 96, p. 230-241, 1973.
- BARBOSA, A. C.; SOUZA, J.; DÓREA, J. G.; JARDIM, W. F.; FADINI, P. S. Mercury biomagnification in a tropical black water, Rio Negro, Brazil. **Arch. Environ. Contam. Toxicol.**, v. 45, n. 2, p. 235-246, 2003.
- BASTOS, M. O.; LACERDA, L. D. A contaminação por mercúrio na bacia do rio Madeira: uma breve revisão. **Geochim. Bras.**, v. 18, n. 2, p. 99-114, 2004.
- BASTOS, W.R.; GOMES, J.P.O; OLIVEIRA, R.C.; ALMEIDA, R.; NASCIMENTO, E.L.; BERNARDI, J. V.; LACERDA, L.D.; SILVEIRA, E.G.; PFEIFFER, W.C. Mercury in the environment and riverside population in the Madeira River Basin, Amazon, Brazil. **Sci. Total Environm.**, v. 368, n. 1, p. 344-351, 2006.
- BISINOTI, M. C. **Produção de Hg orgânico em sedimentos tropicais a partir do Hg⁰**: experimentos em microcosmos. 2002. 160 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.
- BISINOTI, M. C.; JARDIM, W. F. Production of organic mercury from Hg⁰: experiments using microcosms. **Braz. Chem. Soc.**, v. 242, n. 14, p. 244-248, 2004.
- BISINOTI, M. C.; JARDIM, W.F. O comportamento do metilmercúrio (MeHg) no ambiente. **Quim. Nova**, v. 27, n. 4, p. 593-600, 2007.
- BISINOTI, M. C.; SARGENTINI JUNIOR, É.; JARDIM, W.F. Seasonal behavior of mercury species in waters and sediments from the Negro River Basin, Amazon, Brazil. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 18, n. 3, p. 544-553, 2007.

BRABO, E. S.; SANTOS, E. D.; JESUS, I. M. de; MASCARENHAS, A. F. S.; FAIAL, K. D. Mercury contamination of fish and exposures of an indigenous community in Para State, Brazil. **Environ. Res.**, v. 84, p. 197-203, 2000.

BOURGOIN, L.M.; QUIROGA, I.; CHINCHEROS, J.; COURAU, P. Mercury distribution in waters and fishes of the upper Madeira rivers and mercury exposure in riparian Amazonian populations. **Sci. Total Environ.**, v. 260, n. 1, p. 73-86, 2000.

CASTILHOS, Z. C.; RODRIGUES, A. P. de C. **Avaliação da potencial acumulação de mercúrio em peixes dos reservatórios (previstos) de Jirau e de Santo Antônio, Rio Madeira, RO.** Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2008. 103 p.

CASTILHOS, Z. C.; BIDONE, E. D.; HARTZ, S. M. Bioaccumulation of mercury by tucunare (*Cichla ocellaris*) from Tapajos River region, Brazilian Amazon: a field dose-response approach. **Bull. Environ. Contam. Toxicol.**, v. 66, p. 631-637, 2001.

CLARKSON, T. W. Mercury: major issues in environmental-health. **Environ. Health Perspect.**, v. 100, p. 31-38, 1993.

COSTA, M.; LISS, P.; Photoreduction and evolution of mercury from seawater. **Sci. Total Environ.**, v. 261, n. 1/3, p. 125-135, 2000.

CRUZ, H. C.; FABRIZY, N. L. P. Impactos ambientais de reservatórios e perspectivas de uso múltiplo. **Rev. Bras. Energ.**, v. 4, n. 1, 1995.

DAVIDSON, P.W.; MYERS, G.J.; COX, C.; SHAMLAYE, C.; CHOISY, O.; SLOANE-REEVES, J.; CERNCHIARI, E.; MARSH, D.O.; BERLIN, M.; TANNER, M.; CLARKSON, T.W. Neurodevelopmental test selection, administration, and performance in the main Seychelles child development study. **Neurotoxicology**, v. 16, n. 4, p. 665-676, 1995.

DOREA, J. G.; BARBOSA, A. C.; SILVA, G. S. Fish mercury bioaccumulation as a function of feeding behavior and hydrological cycles of the Rio Negro, Amazon. **Comp. Biochem. Phys. Part C: Toxicol. Pharmacol.**, v. 142C, n. 3/4, p. 275-283, 2006.

DOREA, J. G.; MOREIRA, M. B.; EAST, G.; BARBOSA, A. A. C. Selenium and mercury concentrations in some fish species of the Madeira River, Amazon Basin, Brazil. **Biol. Trace Elem. Res.**, v. 65, n. 3, p. 211-220, 1998.

FADINI, P. S. **Comportamento biogeoquímico do mercúrio na Bacia do Rio Negro (AM).** 1999. 148 f. Tese (Doutorado em Química) -Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1999.

FADINI, P.S.; JARDIM, W.F. Is the Negro River Basin (Amazon) impacted by naturally occurring mercury? **Sci. Total Environ.**, v. 275, n. 1, p. 71-82, 2001.

FAGERSTROM, T.; JERNELOV, A. Some aspects of the. quantitative ecology of mercury. **Water Res.**, v. 6, n. 10, p. 1193-1202, 1993.

FARIA, M. A. M. Mercurialismo metálico crônico ocupacional. **Rev. Saúde Pública**, v. 37, p. 116-127, 2003.

FENG, X.; JIANG, H.; QIU, G.; YAN, H.; LI, G.; LI, Z. Geochemical processes of mercury in Wujiangdu and Dongfeng reservoirs, Guizhou, China. **Environ. Pollut.**, v. 157, n. 11, p. 2970-2984, 2009.

GAUCH, H. G., Jr. **Multivariate analysis in community ecology**. Cambridge: Cambridge University Press, 1982. 298 p.

GILMOUR, C. C.; HENRY, E. A.; MITCHELL, R. Sulfate stimulation of mercury methylation in freshwater sediments. **Environ. Sci. Technol.**, v. 26, n. 11, p. 2281-2287, 1992.

GUEDES, N. C. C. **Protocolo de avaliação do mercúrio potencialmente tóxico em águas naturais**. 2009. 144 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2009.

GUIMARÃES, J. R. D.; MEILI, M.; MALM, O.; BRITO, E. M. D. Hg methylation in sediments and floating meadows of a tropical lake of the Pantanal floodplain, Brazil. **Sci. Total Environ.**, v. 213, n. 1/3, p. 165-175, 1998.

GUIMARÃES, J. R. D.; FOSTIER, A. H.; FORTI, M. C.; MELFI, A. F.; KEHRIG, H.; MAURO, J. B. N.; MALM, O.; KRUG, J. F. Mercury in human and environmental samples from two lakes in Amapá, Brazilian Amazon. **Ambio**, v. 28, n. 4, p. 296-301, 1999.

GUIMARÃES, J. R. D.; ROULET, M.; LUCOTTE, M.; MERGLER, D. Mercury methylation along a lake-forest transect in the Tapajós river floodplain, Brazilian Amazon: seasonal and vertical variations. **Sci. Total Environ.**, v. 261, p. 91-98, 2000.

HARADA, M. Minamata disease: methylmercury poisoning in Japan caused by environmental pollution. **Crit. Rev. Toxicol.**, v. 25, n. 1, p. 1-24, 1995.

HERCULANO, A. M.; CRESPO-LOPEZ, M. E.; LIMA, S. M. A.; PICANCO-DINIZ, D. L. W.; NASCIMENTO, J. L. M. do. Methylmercury intoxication activates nitric oxide synthase in chick retinal cell culture. **Braz. J. Med. Biol. Res.**, v. 39, n. 3, p. 415-418, 2006.

HIRANO, M.; MITSUMORI, K.; MAITA, K.; SHIRASU, Y. Further carcinogenicity study on methylmercury chloride in ICR mice. **Jpn J. Vet. Sci.**, v. 48, n. 1, p. 127-135, 1986.

HINTELMANN, H.; WILKEN, R. D. Levels of total mercury and methylmercury compounds in sediments of the polluted Elbe River: influence of seasonally and spatially varying environmental factors. **Sci. Total Environ.**, v. 166, p. 1-10, 1995.

HINTELMANN, H.; KEPPEL-JONES, K.; EVANS, R. D. Constants of mercury methylation and demethylation rates in sediments and comparison of tracer and ambient mercury availability. **Environ. Toxicol. Chem.**, v. 19, n. 9, p. 2204-2211, 2000.

HINTELMANN, H.; FALTER, R.; ILGEN, G.; EVANS, R. D. Determination of artifactual formation of monomethylmercury (CH_3Hg^+) in environmental samples using stable Hg^{2+} isotopes with ICP-MS detection: calculation of contents applying species specific isotope addition. **J. Anal. Chem.**, v. 358, p. 363-370, 1997.

HSU-KIM, H.; KUCHARZYK, K.H.; ZHANG, T.; DESHUSSES, M.A. Mechanisms regulating mercury bioavailability for methylating microorganisms in the aquatic environment: a critical review. **Environ. Sci. Technol.**, n. 47, v. 6, p. 2441-2456, 2013.

IKINGURA, J. R.; AKAGI, H.; GUIMARÃES, J. R. D. Evaluation of mercury methylation in fresh and pre-dried sediments using ^{203}Hg radioisotope. **J. Environ. Sci.**, v.12, p.66-75, 2000.

JAPAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Preventive measures against environmental mercury pollution and its health effects**. Tokyo, 2001. 112 p.

JARDIM, W. F. Contaminação por mercúrio: fatos e fantasias. **Ciênc. Hoje**, v.7, p.78-79, 1988.

JARDIM, W. F.; FADINI, P. S. A origem do mercúrio nas águas do Rio Negro. **Ciênc. Hoje**, v. 30, n. 177, p.62-64, 2001.

JAY, J. A.; MOREL, F. M. M.; HEMOND, H. F. Mercury speciation in the presence of polysulfides. **Environ. Sci. Technol.**, v. 34, p. 2196-2205, 2000.

MOREIRA, J. C.; PIVETTA, F. R.; KURIYAMA, G. S.; BARROCAS, P. R.; NICOLA, F. L. G.; ROSA, F. C. G.; JACOB, S. C. A presença de mercúrio em casa constituiu um risco de contaminação humana e/ou ambiental? Relato de um caso. **Quim. Nova**, v. 20, n. 4, p. 420-422, 1997.

KEHRIG, H. A.; MALM, O. Methylmercury in fish as a tool for understanding the Amazon mercury contamination. **Appl. Organometl. Chem.**, v.13, p.689-696, 1999.

KELLY, C. A.; RUDD, J. W. M.; BODALY, R. A.; ROULET, N. P.; STLOUIS, V. L.; HEYES, A.; MOORE, T. R.; SCHIFF, S.; ARAVENA, R.; SCOTT, K. J.; DYCK, B.; HARRIS, R.; WARNER, B.; EDWARDS, G. Increases in fluxes of greenhouse gases and methyl mercury following flooding of experimental reservoir. **Environ. Sci. Technol.**, v.31, p.1334-1342, 1997.

KING, J. K.; HARMON, S. M.; FU, T. T.; GLADDEN, J. B. Mercury removal, methylmercury formation, and sulfate-reducing bacteria profiles in wetland mesocosms. **Chemosphere**, v.46, p.859-870, 2002.

KORTHALS, E. T.; WINFREY, M. R. Seasonal and spatial variations in mercury methylation and demethylation in an oligotrophic lake. **Appl. Environ. Microbiol.**, v.53, p.2388-2397, 1987.

LACERDA, L. D.; BIDONE, E. D.; GUIMARÃES, A. F.; PFEIFFER, W. C. Mercury concentrations in fish from the Itacaiunas-Parauapebas River system, Carajas region, Amazon. **An. Acad. Bras. Cienc.**, v. 66, p. 373-379, 1994.

LALONDE, J. D.; AMYOT, M.; KRAEPIEL, A M. L.; MOREL, F. M. M. M. Photooxidation of Hg^0 in artificial and natural waters. **Environ. Sci. Technol.**, v. 35, n. 7, p. 1367-1372, 2001.

LANNA, A. E. Modelos de gerenciamento das águas. **Água Rev.**, n. 8, p. 24-33, 1997.

LANNA, A. E. Gestão dos recursos hídricos. In: TUCCI, C. E. M. (Org.). **Hidrologia. ciência e aplicação**. 3. ed. Porto Alegre: Ed. da UFRGS, 2002. Cap. 19, p. 727-768.

LEBEL, J.; ROULET, M.; MERGLER, D.; LUCOTTE, M.; LARRIBE, F. Fish diet and mercury exposure in a riparian Amazonian population. **Water, Air, Soil Pollut.**, v.97, p.31-44, 1997.

LINHARES, D. P. Mercúrio em diferentes tipos de solos marginais do baixo rio Madeira-Amazônia Ocidental. **Geochim. Bras.**, v. 23, p. 117-130, 2009.

LIMA, A. P. D.; MULLER, R. C. S.; SARKIS, J. E. D.; ALVES, C. N.; BENTES, M. H. D.; BRABO, E.; SANTOS, E. D. Mercury contamination in fish from Santarem, Pará, Brazil. **Environ. Res.**, v. 83, p. 117-122, 2000.

LIMA, E. R. Z.; COLON, J. C.; SOUZA, M. T. Alterações auditivas em trabalhadores expostos ao mercúrio. **Rev. CEFAC**, v. 11, supl. 1, p. 62-67, 2009.

LINK, V. R.; ROSA, S. L. **Plano diretor de uso de reservatórios de aproveitamentos hidráulicos e seus entornos**. São Paulo: OCTA, 2000.

LUDWING, J. A.; REYNOLDS, J. F. **Statistical ecology**: a primer on methods and computing. New York: Wiley, 1988. 337 p.

MACALADY, J. L.; MACK, E. E.; NELSON, D. C.; SCOW, K. M. Sediment microbial community structure and mercury methylation in mercury-polluted clear lake, California. **Appl. Environ. Microbiol.**, v.66, p.1471-1479, 2000.

MAURICE-BOURGOIN, L.; QUIROGA, I.; CHINCHEROS, J.; COURAU, P. Mercury distribution in waters and fishes of the upper Madeira rivers and mercury exposure in riparian Amazonian populations. **Sci. Total Environ.**, v. 260, p. 73-86, 2000.

McCLAIN, M. E.; RICHEY, J. E.; BRANDES, J. A. Dissolved organic matter and terrestrial-lotic linkages in the central Amazon basin of Brazil. **Global Biogeochem. Cycles**, v. 11, n. 3, p. 295-311, 1997.

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. **Oecol. Bras.**, v. 11, p. 240-251, 2007.

MIRETZKY, P.; BISINOTI, M.C.; JARDIM, W.F.; ROCHA, J.C. Factors affecting Hg (II) adsorption in soils from the Rio Negro Basin-Amazon. **Quim. Nova**, v. 28, p. 438-443, 2005.

MORISON, M. A.; WEBER, J. H. Determination of monomethylmercury in sediments by vacuum distillation followed by hydride derivatization and atomic fluorescence spectrometric detection. **Appl. Organ. Chem.**, v. 11, p. 761-769, 1997.

MORITA, H.; SUGIMOTO, M.; SHIMOMURA, S. Selective determination of inorganic and total mercury by cold vapor atomic fluorescence spectrometry coupled with flow injection analysis. **Anal. Sci.**, v. 6, p. 91-95, 1990.

NASCIMENTO, E. S.; CHASIN, A. A. **Ecotoxicologia do mercúrio e seus compostos**. Salvador: CRA, 2001. 176 p. (Série cadernos de referência ambiental, v. 1).

NATIONAL INSTITUTE FOR MINAMATA DISEASE. **In the hope of avoiding repetition of a tragedy of Minamata disease**: what we have learned from the experience. Minamata, 2001. Report of the Social Scientific Study Group on Minamata Disease.

NRIAGU, J. O. Mercury pollution from the past mining of gold and silver in the Americas. **Sci. Total Environ.**, v. 154, p. 1-8, 1994.

ODDEN, W.; KVALHEIM, O.M. Application of multivariate modelling to detect hydrocarbon components for optimal discrimination between two source rock types. **Appl. Geochem.**, n. 15, p. 611-627, 2000.

OLIVARES, I. R. B. **Emissões antrópicas de mercúrio para atmosfera na região de Paulínea/SP**. 2003. 70 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil)-Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

OLIVEIRA, L.C.; SARGENTINI JUNIOR, É.; ROSA, A.H.; ROCHA, J.C.; SIMÕES, M.L.; MARTIN NETO, L.; SILVA, W.T.L.; SERUDO, R.L. The influence of seasonality on the structural characteristics of aquatic humic substances extracted from Negro river (Amazon state) waters: interactions with Hg(II). **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 18, p. 860-868, 2007a.

OLIVEIRA, L.C.; SERUDO, R.L.; BOTERO, W.G.; MENDONÇA, A.G.R.; SANTOS, A.; ROCHA, J.C.; 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. **Quim. Nova**, v. 30, n. 2, p. 274-280, 2007b.

PASSOS, C. J. S.; MERGLER, D. Human mercury exposure and adverse health effects in the Amazon: a review. **Cad. Saúde Pública**, v. 24, supl.4, p. 503-520, 2008.

PASSOS, C. J. S.; MERGLER, D.; FILLION, M.; LEMIRE, M.; MERTENS, F.; GUIMARÃES, J. R. D.; PHILLIBERT, A. Epidemiologic confirmation that fruit consumption influences mercury exposure in the Brazilian Amazon. **Environ. Res.**, v. 105, p. 183-193, 2007.

PFFEIFER, W. C.; LACERDA, L. D. Mercury inputs to the Amazon region, Brazil. **Environ. Technol.**, v. 9, p. 325-330, 1988.

PRADO, R. B. Manejo integrado de reservatórios destinados a uso múltiplo como perspectiva de recuperação da qualidade da água. In: ESPÍNDOLA, E. L. G. **Recursos hidroenergéticos: usos, impactos e planejamento integrado**. São Carlos: RiMa, 2002.p. 193-208.

ROBERTO, A. N.; PORTO, R. L. L. Alocação da água entre múltiplos usos em uma bacia hidrográfica, in Água em quantidade e qualidade: o desafio do próximo milênio. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE RECURSOS HÍDRICOS, 13.; SIMPÓSIO DE HIDROLOGIA URBANA E DRENAGEM, 4., 1999, Belo Horizonte. [**Anais...**]. Porto Alegre: Associação Brasileira de Recursos Hídricos, 1999.1 CD-ROM.

ROCHA, J.C.; SARGENTI JUNIOR, É.; 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, p.551-559,2000.

ROCHA, J. C.; SARGENTINI JUNIOR, É.; ZARA, L.F.; ROSA, A.H.; SANTOS, A.; BURBA, P. Reduction of mercury(II) by tropical river humic substances (Rio Negro) - Part II. Influence of structural features (molecular size, aromaticity, phenolic groups, organically bound sulfur). **Talanta**, v. 61, p. 699-705, 2003.

ROULET, M.; LUCOTTE, M.; RHEAUT, I.; TRAN, S.; GOG DE FREITOS, Y. G.; FARELLA, N.; VALE, R. S. do; SOUSA, P. C. J.; SILVA, E. de J. da; MERGLER, D.; AMORIM, M. Distribution and partition of total mercury in waters of theTapajós river basin, Brazilian Amazon. **Sci. Total Environ.**, v.213, p.203-211,1998.

ROULET, M.; LUCOTTE, M.; FARELLA, N.; SERIQUE, G.; COELHO, H.; SOUSA PASSOS, J. R. D.; AMORIM, M. Effects of recent human colonization on the presence of mercury in Amazonian ecosystems. **Water, Air Soil Pollut.**, v.112, p.297-313,1999.

ROULET, M.; LUCOTTE, M.; GUIMARÃES, J. R. D.; RHEAULT, I. Metlylmercury in water, seston and epiphyton of an Amazonian river and its foodplain, Tapajós river, **Brazil. Sci. Total Environ.**, v. 261, p. 43-48, 2000.

SANTOS, L. S.; MULLER, R. C.; SARKIS, J. E. de; ALVES, C. N.; BRABO, E. S.; SANTOS, E. O.; BENTES, M. H. Evaluation of total mercury concentrations in fish consumed in the municipality of Itaituba, Tapajós River Basin, Pará, Brazil. **Sci. Total Environ.**, v. 261, n. 1/3, p. 1-8, 2000.

SELLERS, P.; KELLY, C. A.; RUDD, J. W. M.; MACHUTCHIN, A. R. Photodegradation of methylmercury in lakes. **Nature**, v. 380, p. 694-697, 1996.

SILVA, G.S. **A dinâmica biogeoquímica do mercúrio na bacia do Rio Negro (AM) e fluxos na interface água/atmosfera**. 2004. 120 f. Tese(Doutorado em Química)- Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.

SILVEIRA, L. C. L.; VENTURA, D. F.; PINHEIRO, M. da C. N. Toxicidade mercurial - avaliação do sistema visual em indivíduos expostos a níveis tóxicos de mercúrio. **Cien. Cult.**, v. 56, n. 1, p. 36-38, 2004.

STOKES, P.M.; WREN, C.D. Bioaccumulation of mercury by aquatic biota in hydroelectric reservoirs: a review and consideration of mechanisms. HUTCHINSON, T.C.; MEEMA, K.M. (Ed.). **Lead, mercury, cadmium and arsenic in the environment**. Chichester: John Wiley & Sons, 1987. Cap. 16, p. 255-277.

STORDAL, M. C.; GILL, G. A. Determination of mercury methylation rates using a ²⁰³-HG radiotracer technique. **Water, Air, Soil Pollut.**, v.80, p.725-734, 1995.

STUMM, W.; MORGAN, J. J. **Aquatic chemistry**. New York: Wiley & Sons, 1981. 654 p.

TAKIZAWA, Y.; OSAME, M. **Understanding of Minamata disease**: methylmercury poisoning in Minamata and Niigata, Japan. Tokyo: Japan Public Health Association, 2001.

TALMI, Y.; NORVELL, V. E. A rapid method for the determination of methylmercury chloride in water samples by gas chromatography with a microwave emission spectrometric detector. **Anal. Chim. Acta**, v.85, p.203-208, 1976.

TAMASHIRO, H.; ARAKAKI, M.; AKAGI, H.; FURATSUKA, M.; KOHT, L. H. Mortality and survival for Minamata disease. **Int. J. Epidemiol.**, v.14, p.582-588, 1985.

THEODORO, S. H. (Ed.). **Conflitos pelo uso dos recursos hídricos e uso sustentável dos recursos naturais**. Rio de Janeiro: Garamond, 2002. 344 p. THIBAUD, Y.; COSSA, D. An international intercalibration for methylmercury in biological tissue. **Appl. Organomet. Chem.**, v.3, n. 3, p.257-266, 1989.

TUNDISI, J. G. Ecologia, limnologia e aspectos socioeconômicos da construção de hidrelétricas nos trópicos. In: BRITO, S. S. (Ed.). **Desafio amazônico**: o futuro das civilizações nos Trópicos. Brasília, DF: SCT/CPNq : Ed. UnB, 1990. p. 47-85.

URYU, Y.; MALM, O.; THORNTON, I.; PAYNE, I. CLEARY, D. Mercury contamination of fish and its implications for other wildlife of the Tapajós Basin, Brazilian Amazon. **Conserv. Biol.**, v. 15, p. 438-446, 2001.

VECCHIO, D. **Qualidade de vida e avaliação física em intoxicados por mercúrio**: estudo observacional transversal descritivo. 2005. 107 f. Dissertação (Mestrado em Educação Física)- Faculdade de Educação Física, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

WANG, F. K.; DU, T. C. T. Using principal component analysis in process performance for multivariate data. **Omega**, v. 28, n. 2, p. 185-194, 2000.

WARNER, K. A.; RODEN, E. E.; BONZONGO, J. C. Microbial mercury transformation in anoxic freshwater sediments under Iron-reducing and other electron-accepting conditions. **Environ. Sci. Technol.**, v. 37, n. 10, p. 2159-2165, 2003.

WATANABE, C.; SATOH, H. Evolution of our understanding of methylmercury as a health threat. **Environ. Health Persp.**, v. 104, p. 367-379, 1996.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Methylmercury**. Geneva, 1990. 144 p. (Environmental health criteria, 101). International Programme on Chemical Safety.

WREN, C. D.; MACCRIMMON, H. R. Examination of bioaccumulation and biomagnification of metals in a precambrian shield lake. **Water Air Soil Pollut.**, v. 19, n. 3, p. 277-291, 1983.

WRIGHT, D. R.; HAMILTON, R. D. Release of methyl mercury from sediments: effects of mercury concentration, low temperature, and nutrient addition. **Can. J. Fish. Aquat. Sci.**, n. 39, p. 1459-1466, 1982.

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 circumneutral lakes. **Can. J. Fish. Aquat. Sci.**, v. 44, n. 4, p. 750-757, 1987.