

BRUNO CESAR PRIOR ROCHA

**Distribuição e caracterização da labilidade relativa de cobre,
chumbo e mercúrio em amostras de sedimentos e substâncias
húmicas extraídas de sedimentos coletados em mananciais com
diferentes tipos de águas da Bacia Amazônica**

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

Orientador: Prof. Dr. André Henrique Rosa

**Araraquara-SP
2017**

FICHA CATALOGRÁFICA

Rocha, Bruno Cesar Prior

R672d Distribuição e caracterização da labilidade relativa de cobre, chumbo e mercúrio em amostras de sedimentos e substâncias húmicas extraídas de sedimentos coletados em mananciais com diferentes tipos de águas da Bacia Amazônica / Bruno Cesar Prior Rocha. – Araraquara : [s.n.], 2017

106 f. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química

Orientador: André Henrique Rosa

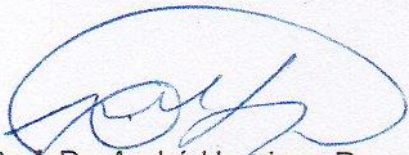
Elaboração: Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação Biblioteca do Instituto de Química, Unesp, câmpus de Araraquara

BRUNO CESAR PRIOR ROCHA

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

Araraquara, 17 de fevereiro de 2017.

BANCA EXAMINADORA



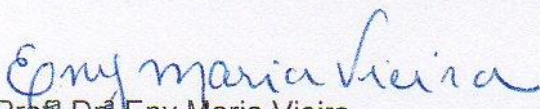
Prof. Dr. André Henrique Rosa (Orientador)
Instituto de Ciência e Tecnologia – UNESP, Sorocaba - SP



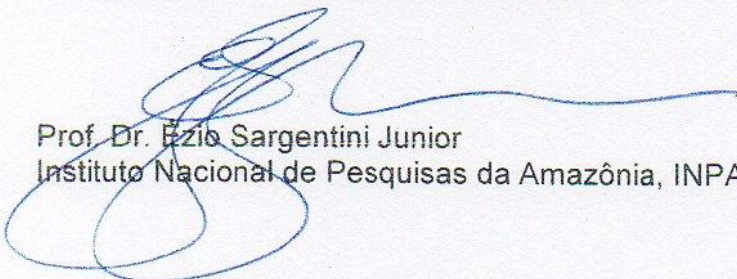
Prof. Dr. Clóvis Augusto Ribeiro
Instituto de Química – UNESP, Araraquara - SP



Prof. Dr. Leandro Cardoso de Moraes
Instituto de Ciências e Tecnologia – UNESP, Sorocaba - SP



Prof. Dr. Eny Maria Vieira
Instituto de Química, USP – São Carlos - SP



Prof. Dr. Ezio Sargentini Junior
Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia, INPA – Manaus - AM

DADOS CURRICULARES

Dados Pessoais

Nome: Bruno Cesar Prior Rocha

Nacionalidade: Brasileiro

Naturalidade: Franca, São Paulo

E-mail: brunopriorrocha@yahoo.com.br

Formação Acadêmica

2010-2012: Mestrado em Química, Universidade Estadual Paulista, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Campus de São José do Rio Preto, Brasil. Título: Relações entre acúmulo de metais em tecido muscular de peixes com diferentes hábitos alimentares coletados na Bacia Hidrográfica do Turvo/Grande. Orientadora: Profa. Dra. Márcia Cristina Bisinoti.

2005-2008: Graduação em Química (com ênfase na área industrial), Bacharelado, Universidade de Franca, Estado de São Paulo, Brasil.

Produção Bibliográfica

Trabalhos publicados e/ou submetidos a periódicos indexados

Jorgetto, A.O.; Silva, R.I.V.; Longo, M.M.; Saeki, M.J.; Padilha, P.M.; Martines, M.A.U.; **Rocha, B. C. P.**; Castro, G.R. Incorporation of dithiooxamide as a complexing agent into cellulose for the removal and pre-concentration of Cu(II) and Cd(II) ions from natural water samples. **Applied Surface Science**, **264**, p. 368-374, 2013.

Pedroso, D. P.; Santos, F. A.; Jorgetto, A. O.; Queluz, J. G. T.; **Rocha, B. C. P.**; Jorge, S. M. A.; Martines, M. A. U.; Castro, G. R. Environmental implications of a stabilization pond effluent released in Paraná River at Ilha Solteira, Brazil: The quality of water and sediment. **Orbital: The Electronic Journal of Chemistry**, vol 7, n°4, 2015.

Participação em eventos científicos

Rocha, B. C. P.; Rosa, A. H. Estudo da labilidade de mercúrio em solos (alagáveis e não alagáveis) e sedimentos de rios da região Amazônica. **1º Workshop do Projeto de P&D intitulado “Biomarcadores de toxicidade do mercúrio aplicados ao setor Hidrelétrico na região Amazônica”**, período de 7 e 8 de maio de 2014 na Usina Hidrelétrica de Jirau (UHE Jirau) em Porto Velho – RO. (Apresentação Oral)

Rocha, B. C. P.; Rosa, A. H.; Silva, R. M.; Santos, A.; Zara, L. F.; Rocha, J. C. Investigação da labilidade de mercúrio em sedimento da região do rio Madeira / Rondônia-RO. **VII**

Encontro Nacional de Química Ambiental (ENQAmb), período de 6 a 9 de outubro de 2014 em Brasília – DF. (Pôster)

Silva, R. M.; **Rocha, B. C. P.**; Santos, A.; Zara, L. F.; Rocha, J. C. Metilação do mercúrio em amostras de águas da região amazônica enriquecidas com mercúrio metálico. **VII Encontro Nacional de Química Ambiental (ENQAmb)**, período de 6 a 9 de outubro de 2014 em Brasília – DF. (Pôster)

Rocha, B. C. P.; Rosa, A. H. Estudo da labilidade de mercúrio em solos (alagáveis e não alagáveis) e sedimentos de rios da região Amazônica. **II Workshop do Projeto de P&D intitulado “Biomarcadores de toxicidade do mercúrio aplicados ao setor Hidrelétrico na região Amazônica”**, realizado dia 9 de junho de 2015 no Instituto de Biociências de Botucatu, Botucatu – SP. (Apresentação Oral)

Rocha, B. C. P.; Rosa, A. H.; Silva, R. M.; Santos, F. A.; Castro, G. R.; Sargentini, É. J.; Zara, L. F. Distribuição de mercúrio total em matéria orgânica extraída de amostras de sedimentos de mananciais com diferentes tipos de água da bacia Amazônica. **XI Encontro Brasileiro de Substâncias Húmicas (EBSH)**, período de 19 a 23 de outubro de 2015 em São Carlos – SP. (Pôster)

Silva, R. M.; **Rocha, B. C. P.**; Rosa, A. H.; Santos, F. A.; Castro, G. R.; Sargentini, É. J.; Zara, L. F. Metilação de mercúrio em diferentes classes de águas da bacia Amazônica. **XI Encontro Brasileiro de Substâncias Húmicas (EBSH)**, período de 19 a 23 de outubro de 2015 em São Carlos – SP. (Pôster)

Rocha, B. C. P.; Rosa, A. H. Estudo da labilidade de mercúrio em solos (alagáveis e não alagáveis) e sedimentos de rios da região Amazônica. **III Workshop do Projeto de P&D intitulado “Biomarcadores de toxicidade do mercúrio aplicados ao setor Hidrelétrico na região Amazônica”**, realizado dia 3 de maio de 2016 no Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia (INPA) em Manaus – AM. (Apresentação Oral)

Rocha, B. C. P.; Rosa, A. H.; Zara, L. F.; da Silva, T. M.; Figueiredo, W. S. Total mercury distribution in organic matter extracted from sources of sediment samples with different types of water in the Amazon Basin. **18° International Conference on Heavy Metals in the Environment (ICHMET)**, período de 12 a 15 de setembro de 2016, Ghent, Bélgica. (Pôster)

AGRADECIMENTO FINANCEIRO

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

P&D: 6631-0001/2012

Contrato Jirau 004/13



Agradecimentos

Agradeço a Deus pela saúde para concluir mais uma etapa da vida e por ter feito meu caminho cruzar com tantas pessoas generosas e dispostas a ajudar ao próximo que me estenderam a mão em momentos difíceis.

A minha mãe, DONA MARIA, exemplo de dignidade, sinceridade, companheirismo e de coragem para enfrentar os obstáculos da vida sempre de cabeça erguida. Ao meu pai, Julio Rocha (Big Boss), agradeço como filho, amigo e aluno pelas lições e ensinamentos que, pacientemente sempre estive disposto a passar para frente dizendo: “Se o conhecimento não for compartilhado a informação perde o sentido e a sociedade para de evoluir”. Aí casal, tenho orgulho de ser filho de vocês. Ao meu irmão Caio, a Virginia, Marcelzinho, Marília e Clóvinho, pessoas que sempre me apoiaram e estiveram ao meu lado sempre que precisei.

A Ana Claudia (Claudinha), minha namorada, companheira e amiga que teve paciência e me apoiou incondicionalmente para que eu completasse mais essa fase da vida. Muito obrigado pelo carinho, respeito e consideração.

Ao meu orientador Prof. Dr. André Henrique Rosa, pela confiança e paciência que aceitou me orientar mesmo morando em outra cidade e trabalhando a distância, muito obrigado por estar sempre disposto a ajudar com suas sugestões muito competentes e bem intencionadas, serei sempre grato.

Aos amigos da Venturo Análises Ambientais, que sempre estiveram dispostos a me ajudar na parte experimental muitas vezes colocando minhas análises como prioridade deixando os assuntos da empresa em segundo plano, muito obrigado.

Ao Prof. Dr. Gustavo Rocha de Castro, meu primo e ao Prof. Pedro Padilha da UNESP de Botucatu, os dois me apoiaram mesmo antes de ingressar no doutoramento no IQ, abrindo as portas de seus laboratórios sendo que não era aluno do programa.

Aos amigos Ademir, Zara e Wilson Jardim (Bonitinho) obrigado pelos conselhos e ensinamentos durante as campanhas ambientais que fizemos juntos. Muito obrigado a Tânia, pessoa que me ajudou muito na parte estatística do meu trabalho, muito obrigado Tânia.

Obrigado a todos Vocês.

Como Diria Dylan

Hei você que tem de 8 a 80 anos
Não fique aí perdido como ave sem destino
Pouco importa a ousadia dos seus planos
Eles podem vir da vivência de um ancião
ou da inocência de um menino
O importante é você crer
na juventude que existe dentro de você
Meu amigo meu compadre meu irmão
Escreva sua história pelas suas próprias mãos
Nunca deixe se levar por falsos líderes
Todos eles se intitulam porta vozes da razão
Pouco importa o seu tráfico de influências
Pois os compromissos assumidos quase sempre ganham
subdimensão
O importante é você ver o grande líder que existe dentro
de você
Meu amigo meu compadre meu irmão
Escreva sua história pelas suas próprias mãos
Não se deixe intimidar pela violência
O poder da sua mente é toda sua fortaleza
Pouco importa esse aparato bélico universal
Toda força bruta representa nada mais do que um sintoma
de fraqueza.
O importante é você crer nessa força incrível que existe
dentro de você
Meu amigo meu compadre meu irmão
Escreva sua história pelas suas próprias mãos.

Zé Geraldo

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	21
1.1 Classificação das águas amazônicas	21
1.2 Metais	23
1.2.1 Cobre	26
1.2.2 Chumbo	27
1.2.3 Mercúrio	28
1.3 Sedimentos	31
1.3.1 Mobilização	33
1.4 Extração sequencial / Especificação de espécies metálicas	34
1.5 Matéria orgânica	35
1.5.1 Importância da matéria orgânica (substâncias húmicas) no ambiente	36
1.7 Relevância e Objetivos	37
2 EXPERIMENTAL	39
2.1 Área de estudo	40
2.1.1 Região Hidrográfica Amazônica	40
2.1.2 Localização e descrição dos Rios Madeira, Negro e Tocantins	42
Bacia Hidrográfica do Rio Madeira	42
Formação do rio Madeira	43
Rio Madeira	44
Bacia Hidrográfica do Rio Negro	46
Rio Negro	47
Região Hidrográfica do Tocantins-Araguaia	48
Rio Tocantins	50
2.2 Amostragem	51
2.3 Equipamentos e acessórios	55
2.4 Purificação da água	55
2.5 Limpeza das vidrarias	55
2.6 Reagentes e soluções	56
2.7 Digestão ácida das amostras de sedimentos para quantificar Cu e Pb	57
2.8 Preparo das amostras de sedimentos para quantificação de Hg_{Total}	57
2.9 Extração das substâncias húmicas das amostras de sedimentos	58

2.10 Digestão ácida das substâncias húmicas extraídas das amostras de sedimentos para quantificar Cu e Pb	59
2.11 Preparo das amostras de substâncias húmicas extraídas das amostras de sedimentos para quantificar Hg total	60
2.12 Determinação de carbono orgânico total (COT)	60
2.13 Preparo das amostras de sedimentos para determinação das concentrações totais de cobre, chumbo, ferro e manganês	60
2.14 Extração sequencial das amostras de sedimentos	61
<i>Etapa 1 - Obtenção da primeira fração</i>	61
<i>Etapa 2 - Obtenção da segunda fração</i>	61
<i>Etapa 3 - Obtenção da terceira fração</i>	62
<i>Etapa 4 - Obtenção da quarta fração</i>	62
2.15 Determinações das espécies metálicas	62
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	64
3.1 Sedimentos	64
3.1.1 Cobre	64
3.1.2 Chumbo	66
3.1.3 Mercúrio	68
3.1.4 Matéria orgânica	71
3.2 Substâncias húmicas extraídas dos sedimentos	73
3.2.1 Cobre	73
3.2.2 Chumbo	75
3.2.3 Mercúrio	77
3.2.4 Extração sequencial das amostras de sedimentos	82
4. Conclusões	91
Referências	94

RESUMO

Neste trabalho caracterizou-se a distribuição e disponibilidade de cobre, chumbo e mercúrio totais em águas superficiais, substâncias húmicas e frações granulométricas de sedimentos coletados em mananciais dos três diferentes tipos de águas da bacia amazônica, ou seja, rios de água branca (barrenta), rios de água preta e rios de água clara. As amostras foram coletadas durante período de cheia e seca entre 2014 e 2015, nos reservatórios da Usina Hidrelétrica de Jirau (Rio Madeira – RO – água branca), da Usina Hidrelétrica de Cana Brava (Rio Tocantins – GO) e no baixo Rio Negro – AM. As concentrações das espécies analisadas estão de acordo com o disposto na Resolução CONAMA no 454/2012, a qual estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos mínimos para a avaliação do material a ser dragado em águas, preconizando para Cu 35,7 e 197; para Pb 35 e 91,3; e para Hg 0,17 e 0,486 mg kg⁻¹ em referência aos níveis 1 e 2, respectivamente. Os maiores valores médios de concentração de cobre total foram no rio com tipo de água branca (rio Madeira) em seguida no rio com tipo de água clara (rio Tocantins) e rio com tipo de água preta (rio Negro). Podendo-se assim estabelecer a seguinte ordem decrescente de concentração média de Cu nos sedimentos: água branca > água clara > água preta. Para chumbo, os maiores valores médios de concentração foram no rio com tipo de água branca em seguida no rio com tipo de água clara e rio com tipo de água preta. Pode-se estabelecer a seguinte ordem decrescente de média de concentração de Pb nos sedimentos: água branca > água clara > água preta. Os maiores valores médios de concentração de Hg foram no rio com tipo de água preta em seguida no rio com tipo de água clara e rio com tipo de água branca. Pode-se estabelecer a seguinte ordem decrescente de média de concentração de Hg nos sedimentos: água preta > água clara > água branca. Caracterizou-se que, substâncias húmicas extraídas das frações de sedimentos coletados no rio de água preta têm maior concentração de carbono orgânico total e mercúrio total, em relação àquelas extraídas dos sedimentos coletados nos reservatórios de água branca e de água clara. As maiores concentrações de mercúrio total nas substâncias húmicas extraídas dos sedimentos foram determinadas nas frações granulométricas menores dos sedimentos do Rio Negro (água preta). Por outro lado, nos reservatórios de água branca (Rio Madeira) e água clara (Rio Tocantins), foram caracterizadas maiores concentrações de mercúrio total nas substâncias húmicas extraídas de frações com maiores granulometrias. O procedimento de extração sequencial (BCR) possibilitou a obtenção de informações importantes relacionadas à labilidade relativa das espécies metálicas nos sedimentos coletados, assim como uma avaliação do risco ambiental apresentado para cada espécie individual nos três rios com diferentes tipos de água da Bacia Amazônica. Embora a concentração total de mercúrio nas amostras de sedimentos coletadas no Rio Negro (águas pretas), ser maior que nos demais rios estudados, o menor valor do fator de contaminação global infere que a maior parte do mercúrio está associada a uma fração menos lábil. Ou seja, mercúrio no Rio Negro está menos disponível para participar de trocas na interface sedimento/coluna d'água e, conseqüentemente, para participar de reações, como por exemplo, metilação. Os resultados desse trabalho contribuem para o entendimento da influência da presença da matéria orgânica e outros parâmetros físico-químicos da água e sedimentos na complexação, disponibilidade, transporte e ciclagem e de espécies químicas, particularmente, cobre, chumbo e mercúrio em reservatórios da bacia da região amazônica.

Palavras-chave: Transporte de sedimentos. Substâncias húmicas. Espécies metálicas. Extração sequencial. Região Amazônica.

ABSTRACT

In this work, the distribution and availability of copper, lead and mercury in surface waters, humic substances and granulometric fractions of sediments collected from the three different types of waters of the Amazon basin, ie white water rivers (muddy) , Rivers of black water and rivers of clear water. The samples were collected during the flood and dry period between 2014 and 2015, in the reservoirs of the Jirau Hydroelectric Plant (Rio Madeira - RO - white water), the Cana Brava Hydroelectric Power Plant (Rio Tocantins - GO) and the lower Rio Negro - AM. The concentrations of the species analyzed are in accordance with CONAMA Resolution 454/2012, which establishes the general guidelines and minimum procedures for the evaluation of the material to be dredged in waters, recommending for Cu 35,7 and 197; For Pb 35 and 91.3; And for Hg 0.17 and 0.486 mg kg⁻¹ in reference to levels 1 and 2, respectively. The highest values of total copper concentration were in the river with a white water type (Madeira river), followed by a river with a clear water type (Tocantins river) and a river with a black water type (Rio Negro). It is possible to establish the following order of decreasing average concentration of Cu in the sediments: white water > clear water > black water. For lead, the highest values of concentration were in the river with white water type then in the river with clear water type and river with type of black water. The following order of average Pb concentration can be established in the sediments: white water > clear water > black water. The highest values of Hg concentration were in the river with black water type, then in the river with a clear water type and a white water type river. The following order of average Hg concentration can be established in the sediments: black water > clear water > white water. It was characterized that humic substances extracted from the sediment fractions collected in the black water river have a higher concentration of total organic carbon and total mercury in relation to those extracted from the sediments collected in the white water and clear water reservoirs. The highest concentrations of total mercury in the humic substances extracted from the sediments were determined in the smaller size fractions for the Rio Negro (black water). On the other hand, in white water reservoirs (Rio Madeira) and clear water (Tocantins River), higher concentrations of total mercury were characterized in the humic substances extracted from fractions with larger granulometry. The sequential extraction procedure (BCR) allowed to obtain important information related to the relative lability of the metallic species in the collected sediments, as well as an environmental risk assessment presented by each individual species in the three rivers with different types of water from the Amazon Basin. Although the total concentration of mercury in sediment samples collected in the Rio Negro (black waters) is higher than in the other rivers studied, the lower value of the global contamination factor infers that most of the mercury is associated with a less labile fraction. That is, mercury in the Rio Negro is less available to participate in exchanges at the sediment / water column interface and consequently to participate in reactions such as methylation. The results of this work contribute to the understanding of the influence of the presence of organic matter and other physical and chemical parameters of water and sediments on complexation, availability, transport and cycling and of chemical species, particularly copper, lead and mercury in Amazon region.

Keywords: Sediments. Humic substances. Metallic species. Sequential extraction. Amazon region.

Lista de figuras

Figura 01 – Possibilidades de fluxos de espécies metálicas no ambiente.	24
Figura 02 - Localização geográfica da Região Hidrográfica Amazônica.	40
Figura 03 - Localização da Bacia Hidrográfica do Rio Madeira (região em vermelho) na Bacia Hidrográfica Amazônica.	43
Figura 04 - Mapa ilustrativo da localização do Rio Madeira.	45
Figura 05 - Mapa ilustrativo da localização do Rio Negro.	47
Figura 06 - Localização da Região Hidrográfica do Tocantins – Araguaia.	49
Figura 07 - Mapa ilustrativo da localização do Rio Tocantins.	51
Figura 08 - Amostra de sedimento fracionada.	53
Figura 09 - Esquema representativo dos ensaios laboratoriais feitos nas amostras e as técnicas analíticas utilizadas para as determinações das respectivas espécies metálicas de interesse neste trabalho.	54
Figura 10 - Sistema utilizado para limpeza de vidrarias em meio ácido nítrico.	56
Figura 11 - Extração de substâncias húmicas dos sedimentos.	59
Figura 12 - Agitador tipo “end-over-end” utilizado na extração sequencial das espécies metálicas.	61
Figura 13 - Médias de concentração de cobre em sedimentos coletados em rios com diferentes tipos de águas da Bacia Amazônica.	64
Figura 14 - Concentração de cobre nas frações de sedimentos coletados em rios com diferentes tipos de água da Bacia Amazônica.	65
Figura 15 - Médias de concentração de chumbo em sedimentos coletados em rios com diferentes tipos de águas da Bacia Amazônica.	67
Figura 16 - Concentração de chumbo nas frações de sedimentos coletados em rios com diferentes tipos de água da Bacia Amazônica.	68
Figura 17 - Médias de concentração de mercúrio em sedimentos coletados em rios com diferentes tipos de águas da Bacia Amazônica.	69
Figura 18 - Concentração de mercúrio nas frações de sedimentos coletados em rios com diferentes tipos de água da Bacia Amazônica.	70
Figura 19 – Médias de concentração de mercúrio em sedimentos coletados em rios com diferentes tipos de águas da Bacia Amazônica.	71

- Figura 20** - Teor de carbono orgânico total nas frações de sedimentos coletados em rios com diferentes tipos de água da Bacia Amazônica. 72
- Figura 21** - Médias de concentração de cobre em SH extraídas de sedimentos coletados em rios com diferentes tipos de águas da Bacia Amazônica. 74
- Figura 22** - Concentração de cobre nas substâncias húmicas extraídas das frações de sedimentos coletados em rios com diferentes tipos de águas da Bacia Amazônica. 74
- Figura 23** - Médias de concentração de chumbo em SH extraídas de sedimentos coletados em rios com diferentes tipos de águas da Bacia Amazônica. 76
- Figura 24** - Concentração de chumbo nas substâncias húmicas extraídas das frações de sedimentos coletados em rios com diferentes tipos de água da Bacia Amazônica. 77
- Figura 25** - Médias de concentração de mercúrio em SH extraídas de sedimentos coletados em rios com diferentes tipos de águas da Bacia Amazônica. 78
- Figura 26** - Concentração de mercúrio nas substâncias húmicas extraídas das frações de sedimentos coletados em rios com diferentes tipos de águas da Bacia Amazônica. 79
- Figura 27** - Porcentagem de cobre, chumbo e mercúrio distribuídos nas frações (F1, F2, F3 e Residual) de amostras de sedimentos coletados no Rio Tocantins. 82
- Figura 28** - Porcentagem de cobre, chumbo e mercúrio distribuídos nas frações (F1, F2, F3 e Residual) das amostras de sedimentos coletados no Rio Negro. 83
- Figura 29** - Esquema de reação ilustrando o processo de adsorção de uma espécie metálica qualquer na superfície de um óxido hidratado. 85
- Figura 30** - Porcentagem de cobre, chumbo e mercúrio distribuídos nas frações (F1, F2, F3 e Residual) de amostras de sedimento de superfície coletadas no Rio Madeira. 86
- Figura 31** - Estrutura proposta para os ácidos húmicos. 87

Lista de quadros

- Quadro 01** - Mananciais amostrados, tipos de águas amazônicas e coordenadas UTM. Períodos de amostragens de cheia e de seca em 2014-2015. 52
- Quadro 02** - Ordem decrescente da distribuição de cobre nas frações de sedimentos coletados em rios com diferentes tipos de água da Bacia Amazônica. 66
- Quadro 03** - Ordem decrescente da distribuição de chumbo nas frações de sedimentos coletados em rios com diferentes tipos de água da Bacia Amazônica. 68
- Quadro 04** - Ordem decrescente da distribuição de mercúrio nas frações de sedimentos coletados em rios com diferentes tipos de água da Bacia Amazônica. 70
- Quadro 05** - Ordem decrescente do teor de carbono orgânico nas frações de sedimentos coletados nos três rios com diferentes tipos de água da Bacia Amazônica. 72
- Quadro 06** - Ordem decrescente da distribuição de cobre nas substâncias húmicas extraídas das frações de sedimentos coletados em rios com diferentes tipos de água da Bacia Amazônica. 75
- Quadro 07** - Ordem decrescente da distribuição de chumbo nas substâncias húmicas extraídas das frações de sedimentos coletados em rios com diferentes tipos de água da Bacia Amazônica. 81
- Quadro 08** - Ordem decrescente da distribuição de mercúrio nas substâncias húmicas extraídas das frações de sedimentos coletados em rios com diferentes tipos de água da Bacia Amazônica. 80
- Quadro 09** - Sumário dos principais resultados discutidos referentes à caracterização da distribuição de cobre, chumbo e mercúrio em frações de sedimentos de mananciais dos três diferentes tipos de águas da Bacia Amazônica e em substâncias húmicas extraídas das frações desses sedimentos. 80
- Quadro 10** - Concentrações de cobre, chumbo e mercúrio totais determinadas em amostras de sedimentos coletadas em rios com diferentes tipos de água da Bacia Amazônica. 81
- Quadro 11** - Concentração de ferro, manganês e matéria orgânica na fração <63 µm nos sedimentos coletados em rios com diferentes tipos de água da Bacia Amazônica. 85
- Quadro 12** - Concentração de cobre, chumbo e mercúrio em cada etapa do procedimento de extração sequencial feito na fração <63 µm dos sedimentos coletados em rios com diferentes tipos de água da Bacia Amazônica. 88

Quadro 13 - Concentração de cobre, chumbo e mercúrio em cada etapa do procedimento de extração sequencial feito no material de referência. 89

Quadro 14 - Valores calculados para o fator de contaminação ambiental para cobre, chumbo e mercúrio nos rios com diferentes tipos de água da Bacia Amazônica. 89

LISTA DE ABREVIATURAS

AM	Amazonas
BCR	European community bureau of reference
CCME	Conselho canadense de ministros do meio ambiente
CNRH	Conselho nacional de recursos hídricos
COD	Carbono orgânico dissolvido
CONAMA	Conselho nacional do meio ambiente
CVAFS	Espectrometria de fluorescência atômica por geração de vapor frio
EPA	Agência de proteção ambiental
EPI	Equipamento de proteção individual
GO	Goiás
IBAMA	Instituto brasileiro do meio ambiente e dos recursos naturais renováveis
ICP/OES	Espectrômetro de emissão atômica com fonte de plasma indutivamente acoplado
MO	Matéria orgânica
MON	Matéria orgânica natural
OMS	Organização mundial de saúde
PEL	Nível de efeito provável
PET	Polietileno tereftalato
RHTA	Região hidrográfica do Tocantins-Araguaia
RO	Rondônia
SH	Substâncias húmicas
SIN	Sistema interligado nacional
TEL	Nível de efeito limiar
UHE	Usina hidrelétrica
UTM	Universal transversa de mercados

O desenvolvimento deste projeto de pesquisa demandou esforços humanos relativamente grandes e custos financeiros muito altos. Logo no planejamento inicial esta realidade já foi constatada, principalmente devida às complexas logísticas de campo e de análises laboratoriais. Sendo um projeto de características puramente ambientais, o planejamento resultou em protocolos de amostragens e de análises a serem seguidos rigorosamente durante cada etapa do trabalho. Ou seja, cada descuido ou erro significaria altos custos financeiros e perdas de tempo.

Quanto à parte de campo, as principais despesas e dificuldades inerentes, previstas inicialmente e concretizadas posteriormente foram:

- várias campanhas sazonais com amostragens em três mananciais localizados em três estados da Região Amazônica: Rio Madeira-RO (águas brancas), Rio Negro-AM (águas pretas) e Rio Tocantins-GO;

- custos com passagens aéreas e terrestres, necessidade de muito material e equipamentos, excesso de peso de bagagens aéreas acompanhadas, taxi, preservação de amostras a baixas temperaturas e adequações das mesmas para transportes aéreos. No campo, a disponibilidade de gelo / *gelo*, freezers, caixas térmicas (locais com temperaturas geralmente acima de 27 °C), medicamentos para primeiros socorros, EPI, desconforto durante as amostragens quanto às dificuldades de comunicações via rádio, telefone e/ou internet, calor excessivo, insetos, chuvas intensas, ventos fortes durante navegações e amostragens, obrigatoriedade de legalização de documentação junto a órgãos estaduais e federais para transporte e despacho de amostras a cada campanha, etc.;

- despesas com hospedagens, alimentação/dessedentação, alugueis de veículos e barcos, combustíveis (caminhonetes, barcos e geradores), diárias de barqueiros e mateiros etc.;

Como de modo geral a Região Amazônica felizmente ainda não está diretamente muito impactada por poluentes industriais, as concentrações das espécies metálicas de interesse no projeto, a priori, deveriam estar nos níveis próximos aos basais, ou seja, nos níveis de traço. Isto implicou uma maior atenção nas amostragens em relação a contaminações em campo e nos laboratórios, número e quantidades de amostras relativamente grandes, conservação, transportes e ensaios laboratoriais adequados e com procedimentos visando minimizar erros que certamente causariam o comprometimento da confiabilidade na representatividade do universo amostral e, conseqüentemente nos resultados analíticos gerados.

Quanto à parte experimental do projeto, esta precisou ser desenvolvida no Estado de São Paulo e em dois municípios diferentes. Ou seja, nos laboratórios da Empresa Venturo Análises Ambientais, localizada em Araraquara-SP e do Instituto de Biociências de Botucatu – UNESP, localizado em Botucatu-SP. Conseqüentemente, esta necessária logística gerou mais custos e dificuldades por trabalhar em locais diferentes. Projetos como este, desenvolvidos no âmbito da Química Ambiental, por demandarem várias campanhas de campo com grande número de amostras, também geram grandes quantidades de dados, os quais necessariamente, após análise criteriosa do pesquisador, necessitam de tratamentos estatísticos adequados para se chegar a interpretações / conclusões mais confiáveis. Conseqüentemente os esforços e os custos financeiros aumentam.

Quando se trabalha com concentrações nos níveis de traço, os resultados gerados e as conclusões obtidas devem ser observados de maneira a interpretar partes de um ambiente bastante complexo e tentar relacioná-los com um universo maior. Entretanto, eventualmente, mesmo a despeito de todos os esforços, custos e tempo empregados, estes ainda não são tão suficientes quanto se deseja.

Esta análise crítica do trabalho desenvolvido não o desmerece quanto à fidedignidade dos resultados e conclusões obtidas e, muito menos intenciona não incentivar projetos do gênero. Pelo contrário, tem a intenção de alertar jovens estudantes e pesquisadores quanto a algumas das particularidades, principalmente custos financeiros e esforços humanos inerentes aos projetos de pesquisa em Química Ambiental. Diferentemente de projetos desenvolvidos no âmbito da “química das soluções puras e matrizes preparadas”, trabalhos como este proporcionam: - inestimável aprendizado acadêmico, como por exemplo, quanto a fazer interpretações considerando um universo maior e não somente dados individuais e pontuais. Além de bastante experiência de campo / laboratório oferece oportunidades para se desenvolver qualidades sociais importantíssimas a qualquer profissional como convivência em grupo, sentido participativo e colaborativo aos jovens, como eu, ingressantes na carreira de Pesquisador.

Finalizando, é bom lembrar que, quando se retira uma amostra de parte de qualquer que seja o compartimento ambiental (Litosfera, Hidrosfera ou Atmosfera), para interpretações dos resultados advindos, sempre é aconselhável lembrar-se de versos da letra musical escrita por Nelson Motta e Lulu Santos e imortalizada na voz de Tim Maia:

“Nada do que foi será

De novo do jeito que já foi um dia

Tudo passa, tudo sempre passará (...)

Tudo que se vê não é

Igual ao que a gente viu há um segundo

Tudo muda o tempo todo no mundo (...)”

Potencial hidroelétrico no Brasil: aspectos gerais sobre a geração de energia elétrica na Amazônia

O Brasil está no grupo de países em que a produção de eletricidade é maciçamente proveniente de usinas hidrelétricas, pois esta representa cerca de 75% da potência instalada no país e gerou 93% da energia requerida no Sistema Interligado Nacional (SIN) em 2005 (ONS, 2006). Entretanto, apenas cerca de 30% do potencial hidrelétrico nacional já foi explorado, percentual este bem menor que o observado nos países industrializados. O potencial de 261,4GW estimado pelo Plano 2015 elaborado pela Eletrobrás em 1994 cita que deste montante, cerca de 40% se encontra na região Norte (BRASIL – MME, 2007; TOLMASQUIM, 2011).

Nos últimos 30 anos a oferta primária de energia hidrelétrica no mundo evoluiu concentradamente em duas regiões: Ásia, com destaque para a China e América Latina com destaque para o Brasil. Segundo o *Key World Energy Statistics* (IEA, 2010), em 1973 essas duas regiões representavam cerca de 10% da produção mundial de hidreletricidade, proporção que se elevou para pouco mais de 30% em 2003. No Brasil, conforme dados do Balanço Energético Nacional (EPE, 2006), particularmente entre 1970 e 2003, a potência instalada em usinas hidrelétricas foi acrescida de 55.275 MW, evoluindo de 13.724 MW para quase 69.000 MW. Ou seja, cresceu mais de 2,5 vezes o crescimento médio mundial, atingindo taxa média anual de 6,4% no período (BRASIL – MME, 2007).

Entretanto, no final dos anos 90, embora nominalmente elevada a expansão hidrelétrica foi relativamente pequena quando comparada com a expansão da oferta interna de energia, refletindo as incertezas provocadas pelas alterações institucionais empreendidas na tentativa de enfrentar as dificuldades no financiamento dos investimentos. Uma consequência da expansão modesta nesses anos foi o racionamento ocorrido em 2001-2002 por grande parte do SIN.

De acordo com Tolmasquim, (2005), o desenvolvimento do potencial hidráulico de um país está relacionado com seu desenvolvimento econômico. De forma geral, países economicamente desenvolvidos apresentam taxa de aproveitamento de seu potencial hidráulico bastante superior à dos países em desenvolvimento. Entretanto, deve-se reconhecer que o impacto sócio-ambiental da hidreletricidade pode ser grande, especialmente no caso de aproveitamentos de maior porte e, não por acaso, as restrições ambientais tem sido crescentes. Contudo, se for considerada

ambientalmente relevante a questão de emissões atmosféricas, as vantagens da geração hidrelétrica podem ser significativas.

Impacto ou efeito ambiental pode ser definido como o resultado de uma ação sobre um ser, uma comunidade ou uma região. Refere-se às modificações observadas entre o processo dinâmico anterior e o novo estado criado pela ação introduzida. O princípio de custo-benefício, que deve incluir tanto os valores quantitativos como os qualitativos, é um dos adotados para avaliar o balanço entre os efeitos positivos e os negativos de uma ação proposta e serve para orientar a decisão quanto a implementá-la ou não (MÜLLER, 1995).

Como no Brasil o potencial hídrico remanescente concentra-se na Região Amazônica, o processo de decisão torna-se extremamente complexo, devendo ocorrer de forma cuidadosa embasada em critérios ambientais, técnicos e econômicos. Neste contexto é preciso destacar que a expansão hídrica na Região Norte do país terá implicações diretas sobre o *modus operandi* do sistema elétrico. Estes condicionantes devem-se ao fato da configuração geográfica da região ser essencialmente plana. Assim, em respeito à legislação em vigor é necessário minimizar os impactos ambientais das usinas que venham a ser construídas nesta região, sendo que a principal restrição é a construção de UHE com grandes reservatórios associados.

Esta mudança no paradigma operativo do sistema elétrico brasileiro irá exigir diversificação da matriz de forma a permitir a complementação da geração hídrica ao longo do período seco do ano. Cabe destacar que a necessidade de contratação de projetos de fontes complementares torna-se ainda maior diante ao lento ritmo de implementação das hidrelétricas na Região Norte em função da complexidade das variáveis sócio-ambientais do bioma amazônico.

Embora o potencial hídrico brasileiro remanescente esteja concentrado no bioma amazônico, região bastante sensível as variáveis sócio-ambientais, é possível o estabelecimento de um planejamento para que a exploração desse potencial seja condizente com os preceitos do desenvolvimento sustentável a partir de uma atuação conjunta das esferas energética e ambiental com vistas ao estabelecimento de uma política de desenvolvimento para a região (CASTRO et al., 2012).

A análise da competitividade relativa das fontes energéticas indica que a hidrelétrica deve ser priorizada, especialmente quando se tratam de projetos de

grande porte denominados projetos estruturantes como as UHE de Jirau e Santo Antônio em Rondônia e Belo Monte no Pará.

Devido a seu grande potencial hidráulico e ao notável crescimento econômico brasileiro em âmbito internacional, que tem gerado grandes pressões no sistema energético do país (SOUZA, 2008), o governo lançou em 2011 o Programa Decenal de Expansão de Energia, o qual prevê a construção de 30 novas barragens na Amazônia legal até 2020 (BRASIL, MME, 2011), com prorrogação de barragens menores para depois de 2021 (BRASIL, MME, 2012). Duas das grandes barragens previstas neste Programa para a região Amazônica veem sendo construídas no Rio Madeira, grande afluente da Bacia Amazônica, as Usinas Hidrelétricas Santo Antônio e Jirau, que atualmente se encontram em fase de operação, gerando energia desde dezembro de 2011 na UHE Santo Antônio, e Setembro de 2013 na UHE Jirau (FEARNSIDE, 2014).

1 INTRODUÇÃO

O Brasil é um dos países com a maior diversidade biológica no mundo (PRANCE, 1987). A floresta Amazônica possui aproximadamente 5,5 milhões de km², com 60% no Brasil, e o restante na Colômbia, Equador, Bolívia, Guiana, Guiana Francesa, Peru, Suriname e Venezuela. No Brasil, a floresta está presente nos Estados do Amazonas, Amapá, Mato Grosso, oeste do Maranhão, Pará, Rondônia, Roraima, Acre e Tocantins. É a maior área de floresta contínua do planeta e apresenta grande diversidade climática, edáfica, ecológica, florística e faunística. As áreas inundadas da Amazônia são consequência da flutuação cíclica dos seus corpos aquáticos entre as estações de seca e enchente (FERREIRA; VENTICINQUE; ALMEIDA, 2005).

A Bacia Amazônica tem área superficial de aproximadamente 3.900.000 km² de água e tem como característica períodos de cheia e de vazante. A organização espacial de um reservatório inclui três regiões: lótica, de transição e lântica, as quais se distinguem pelas características químicas e físicas da água, do sedimento e pela organização das comunidades biológicas (ESPÍNDOLA; ROCHA; RIETZLER, 2004). Sendo assim, os períodos de cheia e de vazante provocam grandes mudanças na organização espacial dos reservatórios. Os rios que atravessam essa região em período de cheia formam represamento natural das águas em algumas áreas, contribuindo com a diminuição de fluxo e modificação do sistema lótico para lântico e formação de gradientes longitudinais químicos, físicos e biológicos. Por outro lado, no período de vazante a água pode ficar retida em alguns locais formando lagos. Assim, apresentam mudanças espaciais e temporais que dependem do grau de interação entre os componentes bióticos e abióticos e se relacionam ao nível de informação que chega ao sistema, traduzidos na forma de perturbação (TUNDISI, 1999).

1.1 Classificação das águas amazônicas

Além do imenso número de rios e igarapés, os mananciais amazônicos também se distinguem uns dos outros por qualidades físico-químicas e biológicas. Em 1950 Harold Sioli, pesquisador alemão, publicou um histórico trabalho sobre os diferentes tipos de águas da região amazônica, identificando a estreita relação entre a química e a biologia das águas amazônicas com a geologia e a mineralogia da região. Os três

grupos de rios identificados por Sioli, (1985) foram: Rios de águas brancas (barrenta), pretas e claras.

Os rios de água branca drenam regiões geológicas recentes como os Andes e carregam em suas águas grandes quantidades de material particulado dissolvido oriundo de processos erosivos da crosta terrestre. Isto possibilita formações de várzeas extensas, anualmente alagadas, com diques marginais naturais acompanhando o leito do rio com lagoas rasas (lagoas de várzea), braços do rio (paraná) etc. Como exemplos de rios de água branca podem-se citar os Rios Madeira, Solimões e Branco, de águas túrbidas, de cor ocre, com transparência com cerca de 10 a 60 cm de visibilidade (medido com o disco de secchi). De maneira geral as águas brancas possuem pH próximo a neutralidade.

Os rios de água preta veem, de regiões relativamente planas, antigas, com solos arenosos e vegetação do tipo campina. O Rio Negro, por exemplo, vem de uma peneplanície muito antiga sendo esta a razão do baixo teor de material particulado dissolvido em suas águas. Esses mananciais são caracterizados pela cor marrom, de marrom-olivácea até marrom-avermelhada. A água é transparente (transparência cerca de 1 a 2 m) com aparência de chá quando colocada em um copo e de café quando no leito do rio. Esta coloração escura característica é devida ao alto teor de substâncias húmicas aquáticas dissolvidas nesses mananciais, oriundas da decomposição de animais e vegetais (ROCHA; ROSA, 2003). Exemplos de rios de água preta são o Rio Negro (o clássico rio de água preta) com quase todos seus afluentes do lado direito e o Rio Cururu (afluente do alto Rio Tapajós). Devido a relativamente alta concentração de material orgânico dissolvido, estas águas são ácidas apresentando pH abaixo de 5.

Os Rios Tocantins, Tapajós e Xingu e a maioria dos afluentes do baixo Amazonas são exemplos de rios de água clara, os quais têm suas origens em regiões geologicamente antigas, apresentam transparência cerca de 60 cm a 4 m e cor verde olivácea. Quanto ao pH as águas claras diferem entre si. Aquelas provenientes das zonas de sedimentos do terciário da Amazônia Central são mais ácidas (pH cerca 4,5) que as que aquelas oriundas dos escudos central-brasileiro e guianense (pH entre 5,5 – 6,6). As águas claras nascentes nas faixas do carbonífero ao norte e ao sul do baixo Amazonas, onde afloram depósitos de calcário, gipsita e erupções de diabásico, são

exceções locais de todas as outras águas na baixada amazônica, restritas a áreas relativamente pequenas e com valores de pH até $\leq 7,8$ (BOTERO et. al, 2011).

1.2 Metais

As alterações que o ser humano introduz nos ecossistemas causam desequilíbrios, ou melhor, levam a novos equilíbrios diferentes daqueles existentes anteriormente. Estas alterações podem ser chamadas de *poluição* e os *poluentes* são os agentes causadores dessas alterações. A definição de poluição pode variar de um autor para outro, entretanto em sentido amplo, pode-se entender por poluição tudo o que cause desequilíbrios ecológicos nos ecossistemas (ROCHA; OLIVEIRA; SANTOS, 1996).

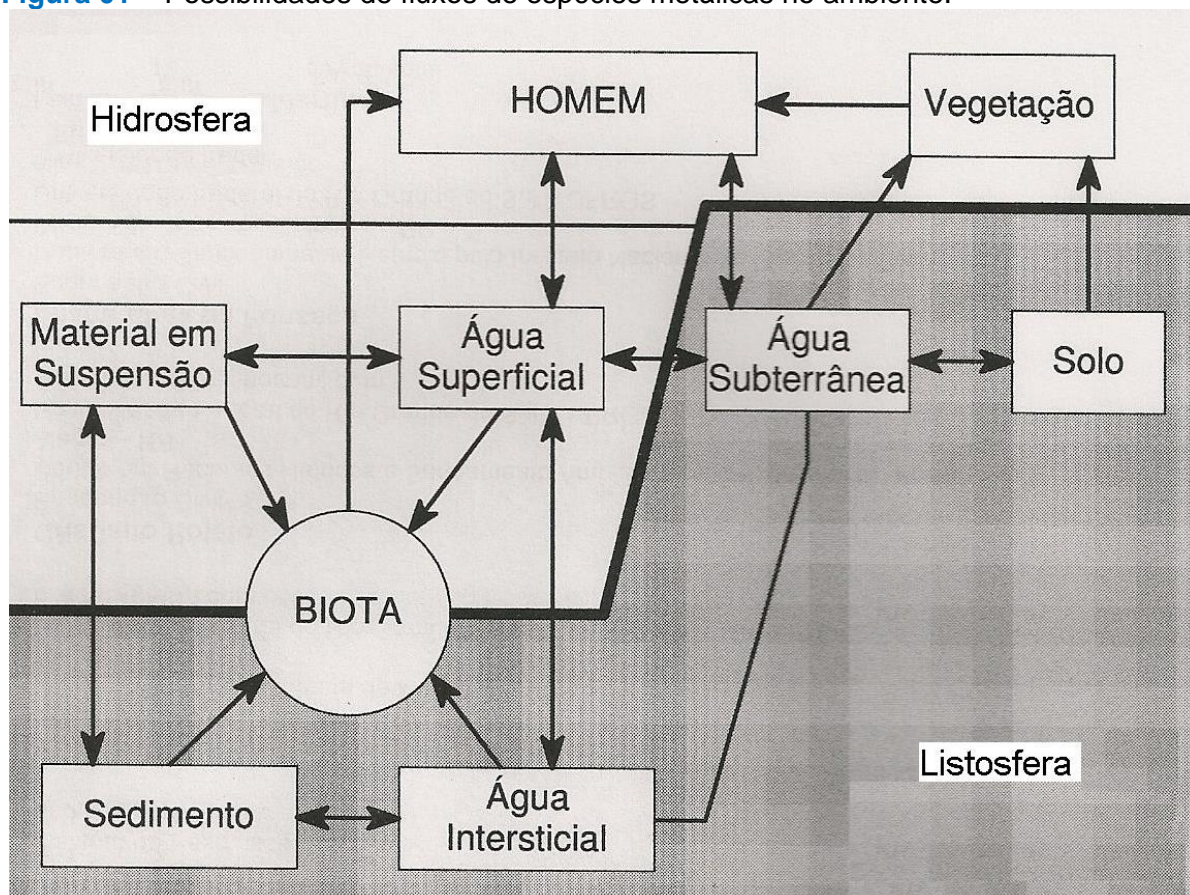
O desenvolvimento econômico e a melhoria nos padrões de qualidade de vida da sociedade moderna levam ao aumento na utilização de novos materiais. Conseqüentemente, a alta demanda por matéria prima principalmente minérios, aumenta não só o estoque de metais nos reservatórios do planeta, mas também seus fluxos inter e intra-compartimentos (ver Figura 01).

O termo metal potencialmente tóxico, é amplamente reconhecido e utilizado para um grupo de metais e metalóides, os quais estão associados com poluição e toxicidade (Pb, Cd, Hg, As, Tl e U), mas também inclui alguns elementos biologicamente essenciais em baixas concentrações como Co, Cu, Mn, Se e Zn (ALLOWAY, 1995). A toxicidade é uma propriedade inerente à substância, a qual traduz a capacidade da mesma de provocar efeitos danosos aos organismos expostos, durante um determinado intervalo de tempo a uma concentração específica (MOON; MOMMSEN, 2005; OSTRANDER, 2005). Há cerca de vinte elementos considerados tóxicos para a saúde humana incluindo mercúrio, cádmio, chumbo, arsênio, manganês, tálio, crômio, níquel, selênio, telúrio, antimônio, berílio, cobalto, molibdênio, estanho, tungstênio e vanádio. Destes, os dez primeiros são os de maior utilização industrial sendo, portanto os de maior interesse em estudos do ponto de vista toxicológico. Tais elementos reagem com ligantes difusores, como macromoléculas e ligantes presentes em membranas o que, muitas vezes, lhes conferem as propriedades de bioacumulação, persistência no ambiente e distúrbios nos processos metabólicos dos seres vivos (MOON, 2005). Outra característica desses elementos é a capacidade de formar complexos com a matéria orgânica

dissolvida no meio diminuindo sua biodisponibilidade no ambiente (MACEDA-VEIGA, MONROY, SOSTOA, 2011, BOTERO et al., 2011).

As espécies metálicas podem aportar no ambiente como resultado de poluição decorrente de atividades naturais e/ou antrópicas (Figura 01).

Figura 01 – Possibilidades de fluxos de espécies metálicas no ambiente.



Fonte: SANTOS et. al., 2012

No caso de aportes antrópicos, as principais fontes são as atividades antrópicas como lançamento de efluentes industriais. Metais como chumbo, níquel e cádmio são frequentemente utilizados pelas indústrias de baterias e pilhas (LAM; YEUNG; McKAY, 2007) e indústrias cerâmicas (GOWD; GOVIL, 2008). O crômio é utilizado em indústrias de curtimento de couros (YAYMTAS, 2007), bem como de tintas (GONDAL; HUSSAIN, 2007). Outro metal também utilizado em indústrias de tintas e também na fabricação de fogos de artifício é o bário (MORENO, 2007). As indústrias metalúrgicas de fundição são também grandes responsáveis pela introdução de espécies metálicas como zinco, alumínio, antimônio e cobre seja por meio do lançamento de efluentes sem tratamento ou até mesmo pela emissão gasosa desses metais (DOUAY, 2008). O arsênio é usado como conservante de madeira (COCKER, 2006) na forma de

pentóxidos de arsênio, porém apresenta outras aplicações em herbicidas e inseticidas (CANCÈS, 2008). O uso de agroquímicos também é considerado uma fonte de poluição de metais, pois possuem em sua composição espécies como o cobre, cádmio e chumbo (TOMAZELLI, 2003; GOWD; GOVIL, 2008;).

Na Bacia Amazônica o processo de industrialização e ocupação do solo é relativamente muito menor que em outras regiões. Assim, contaminação de ambientes aquáticos ocorre principalmente via processos naturais, como o intemperismo sofrido nas rochas e solos, disponibilizando, espécies metálicas presentes na sua constituição para os ambientes aquáticos. Conseqüentemente, os corpos aquáticos são as principais vias por onde os produtos da erosão provenientes do continente alcançam os oceanos. As composições química e isotópica desses produtos podem ser influenciadas por vários fatores, como ambiente geológico da bacia de drenagem, clima, classificação hidráulica, aportes eólicos e glaciais e atividades antrópicas (GOLDSTEIN; JACOBSEN, 1988; FRALICK; KRONBERG, 1997).

Demirak, (2006) observou que os sedimentos e sua composição geoquímica podem influenciar na concentração de metais em águas de rios. Tuna, (2007), atribuiu à presença de crômio na Bacia de Saricay, Turquia, devido principalmente às formações vulcânicas que contém minerais cromatos em abundância. O alumínio também é um exemplo desse fenômeno, Macdonald, (2007) ao relatar o fluxo de metais aportados em águas a partir de áreas de solos sulfatados ácidos na Austrália, onde estes são caracterizados por um ambiente fortemente ácido ($\text{pH} < 4$), observou que ocorre um maior aporte de alumínio, bem como ferro nos corpos aquáticos em épocas de chuvas como produto do intemperismo.

No caso de mercúrio na Bacia Amazônica, por exemplo, na Bacia do Rio Negro, foram observadas concentrações semelhantes ou superiores àsquelas encontradas em regiões com intensa atividade garimpeira (LECHLER et al. 2000; DOLBEC et al. 2001) nos peixes, no cabelo das populações ribeirinhas (MALM, 1998; SILVA-FORSBERG; FORSBERG; ZEIDEMANN 1999; BARBOSA et al. 2001; 2003), bem como nos solos, sedimentos e atmosfera (FADINI, 1999; SILVA, 2004; BISINOTI, 2002; OLIVEIRA et. al. 2011). Fadini e Jardim (2001) sugeriram que os solos são fontes naturais de mercúrio para os sistemas aquáticos da Bacia do Rio Negro, pois foram encontrados valores altos nas diferentes matrizes ambientais, e que a mesma está provavelmente sob a influência do ciclo global do mercúrio.

1.2.1 Cobre

Obtido na forma de minério cuprita (CuO), pirita (FeSCuS) e malaquita ($\text{Cu}_2\text{SO}_3(\text{OH})$), ocupa o 26º lugar em abundância na crosta terrestre em uma proporção de 70 mg kg^{-1} . É solúvel em água nas formas de sulfato, cloreto e nitrato o que não ocorre quando está nas formas de carbonato, sulfeto, hidróxido e óxido. Os íons cobre, em pH próximo de 7, precipitam com carbonato e hidróxido podendo ser removidos por adsorção ou sedimentação (MOORE; RAMAMOORTHY, 1984).

O cobre é usado pelo ser humano desde a pré-história e posteriormente em diversas aplicações como fios de alta voltagem, produtos elétricos, cunhagem e revestimentos de chapas metálicas. Também é utilizado em ligas metálicas como o latão com 67% (m/m) de cobre e 33% (m/m) de zinco, bronze (cobre/estanho em diversas composições) e ligas com níquel e zinco. O sulfato de cobre é usado na agricultura para controlar doenças parasitárias podendo ser utilizado também em reservatórios de águas, lagos recreacionais e estações de tratamento de água para controlar o crescimento de algas (MOORE; RAMAMOORTHY, 1984).

No metabolismo animal o cobre participa de processos importantes como a síntese de hemoglobina, assim como em alguns invertebrados, participa do mecanismo de transporte de oxigênio no sangue. No homem está presente em enzimas como a tirosinase, oxidase do ácido ascórbico e galactase.

A dieta alimentar e a água são as principais formas de entrada do cobre no organismo. A quantidade diária necessária para um ser humano adulto é de $0,03 \text{ mg kg}^{-1}$ e uma quantidade de $2,1 \text{ mg dia}^{-1}$ é suficiente para causar envenenamento (MOORE; RAMAMOORTHY, 1984). A recomendação da agência de proteção ambiental americana, Environmental Protection Agency (EPA), é que em mananciais a concentração de cobre não exceda $1,0 \text{ mg L}^{-1}$. Entretanto, a Organização Mundial de Saúde (OMS) preconiza que concentrações de cobre em mananciais não devem exceder $1,5 \text{ mg L}^{-1}$.

1.2.2 Chumbo

Considerado um dos primeiros metais trabalhados pelo ser humano, o chumbo (Pb) encontra-se no estado sólido à temperatura ambiente, se funde com facilidade, é maleável e apresenta baixa condutividade. Devido a essas características físico-químicas é amplamente utilizado na indústria em materiais para telhado, isolamento acústico e chapas para cobrir juntas. Serve como proteção contra raios X, podendo ser encontrado em formulações para tintas, inseticidas (arsenato de chumbo), munições de armas de fogo, pilhas, baterias e chumbadas para pescarias. Quando combinado com estanho forma liga metálica utilizada na produção de soldas e fusíveis.

O mineral de chumbo mais comum é a galena (PbS) e em alguns locais tal mineral se torna uma fonte de chumbo para o ambiente. Emissões vulcânicas e erosão também são consideradas fontes naturais desse metal. Geralmente o chumbo não é considerado um problema ambiental até que se dissolva originando sua forma iônica. Chumbo inorgânico é proveniente de resíduos industriais ocorrendo em meio aquoso no estado de oxidação +2.

Devido à intensa utilização pode chegar ao ambiente aquático devido a descargas de efluentes industriais de acumuladores (baterias), eletrodeposição e metalurgia, além do uso inadequado de tintas, tubulações e acessórios a base de chumbo. Pode ser encontrado na água devido também à corrosão de encanamentos antigos. Isto ocorre com águas ligeiramente ácidas, sendo este um dos motivos para ajustar o pH em águas de uso doméstico nas estações de tratamento de água.

Durante muitos anos incorporou-se à gasolina o composto Tetraetilchumbo ou chumbo tetraetila (Pb (C₂H₅)₄) com o objetivo de aumentar sua octanagem melhorando assim o rendimento do automóvel. O chumbo proveniente da queima desses combustíveis pode ter sido a maior fonte deste metal potencialmente tóxico para a atmosfera, e seu posterior aporte nos ecossistemas aquáticos. Nos últimos anos, porém com crescimento da preocupação ambiental e devido aos danos causados nos conversores catalíticos dos automóveis tal composto foi suprimido da composição da gasolina. O Japão e o Brasil (1989) foram os primeiros países a retirarem o chumbo de suas gasolinas automotivas, no caso do Brasil houve a substituição de tal aditivo pelo álcool anidro.

Pouca ou nenhuma reação de metilação é observada na natureza com o chumbo ao contrário do que acontece com o mercúrio, não sendo encontrados

compostos orgânicos de chumbo no ambiente em concentrações significativas. Apesar da intensa utilização estudos com amostras biológicas mostram haver uma diminuição da concentração de chumbo em organismos vivos ao longo das últimas décadas. Isto pode se dar em parte como resultado da menor utilização deste metal em tubulações, nas formulações de gasolina e outros produtos industrializados (MANAHAN, 2001).

O chumbo não apresenta função essencial conhecida no corpo humano sendo extremamente danoso quando absorvido pelo organismo seja pelo alimento ou água contaminada. O envenenamento agudo (exposição a altas doses por curtos períodos de tempo) em seres humanos pode causar sérias doenças podendo levar a morte. Sabe-se que este metal afeta a biossíntese de hemoglobina resultando em anemia, aumenta a pressão sanguínea, causa danos aos rins, abortos e diminui a fertilidade dos homens. Problemas no sistema nervoso central e retardo mental em crianças também são considerados efeitos das intoxicações.

Em longo prazo, em intoxicações crônicas (exposição a baixas doses por longos períodos) pode-se desenvolver uma doença denominada saturnismo (plumbismo) que consiste na ação sobre o sistema nervoso central tendo como consequências: tontura, cefaléia, dores abdominais, úlceras orais, constipação intestinal, anemia, hepatite, irritabilidade e perda de memória. Devido à alta toxicidade ações para prevenção de contaminações ambientais são comuns atualmente. Materiais contendo chumbo não podem ser descartados no ambiente devendo, portanto, ser reciclados.

1.2.3 Mercúrio

O elemento químico mercúrio é um metal de transição localizado no grupo 12 da tabela periódica. Possui número atômico 80, massa atômica de 200,59 u., podendo existir nas formas metálica, inorgânica e orgânica. Em temperatura ambiente Hg^0 é um líquido de coloração cinza de alta densidade ($13,53 \text{ g cm}^{-3}$) (LIDE, 2008), é um metal tóxico e sua toxicidade é potencializada com o processo de organificação. É encontrado principalmente em alguns países que faziam parte da Ex-URSS, Espanha, México e Argélia em um minério chamado cinábrio de cor vermelho-vivo na forma de HgS . Existem duas formas de obtenção, se o minério for pobre em Hg é simplesmente aquecido ao ar segundo a reação: $\text{HgS} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Hg}^0 + \text{SO}_2$, entretanto se rico em Hg,

é aquecido com raspas de ferro ou com cal segundo as reações: $\text{HgS} + \text{Fe}^0 \rightarrow \text{Hg}^0 + \text{FeS}$ ou $4\text{HgS} + \text{CaO} \rightarrow 4\text{Hg}^0 + \text{CaSO}_4 + 3\text{CaS}$. (RAYNER-CANHAM, 2000; LEE, 1999).

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

No ocidente, cinábrio (HgS) e calomelano (Hg_2Cl_2) eram utilizados na China e Índia desde 500 a.C. na fabricação de pigmentos, cosméticos, sabonetes e laxantes. O imperador chinês Shen Nung, considerado o pai da medicina chinesa, autor de 40 volumes do “Great Herbal” a cerca de 2735 anos atrás incluía mercúrio em sua lista de drogas. Atualmente na medicina tradicional chinesa de preparações de ervas, existem relatos de tratamentos com ingestão oral de até 1,2g de mercúrio por dia, provavelmente como HgS (MASUR, 2011).

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

As principais utilidades do mercúrio são em lâmpadas fluorescentes, catalisador em reações químicas, garimpo, eletrodo para obtenção de NaOH, Cl_2 e H_2 a partir da eletrólise do NaCl aquoso e foi utilizado por mais de 150 anos pelos dentistas (amálgama Ag, Cu, Sn e Zn) (BAIRD; CANN, 2011).

As principais fontes de contaminação de Hg nos ecossistemas naturais são as antropogênicas (indústrias, mineração de ouro, queima de combustíveis fósseis, etc.) as quais emitem cerca de 2000 toneladas ao ano (KRABBENHOFT et al., 2013). Entretanto, o maior aporte de mercúrio no ambiente é proveniente de fontes naturais

tais como gaseificação da crosta terrestre, depósitos minerais, emissões vulcânicas e oceânicas (ROULET et al., 1998, 1999; FADINI; JARDIM, 2001; RENZONI; ZINO; FRANCHI, 1998; BYCZKOWSKI; LIPSCOMB, 2001).

O mercúrio inorgânico quando em contato com os humanos pode levar a danos nos pulmões em exposições agudas. No caso de contato crônico os sintomas são neurológicos e fisiológicos como tremor, ansiedade, inquietação, alteração de personalidade, distúrbios de sono e depressão. Mercúrio metálico pode causar danos aos rins e, em ambos os casos, os sintomas são reversíveis caso interrompida a exposição (MIRANDA et al., 2007).

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

Metilmercúrio é rapidamente absorvido a partir do sistema gastrointestinal entrando facilmente no cérebro adulto e fetal, onde se acumula e é lentamente convertido em Hg inorgânico. O mecanismo exato pelo qual MeHg causa efeitos neurotóxicos ainda não é conhecido (COMMITTEE ON ..., 2000).

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

Na literatura encontram-se alguns casos de repercussão mundial da exposição humana ao metilmercúrio. Em 1953 na Baía de Minamata no sudoeste do Japão um subproduto da fabricação de acetaldeído (metilmercúrio) era descartado diretamente no efluente, contaminado às águas da região e posteriormente a biota marinha atingindo a população via consumo de peixes e frutos do mar. A exposição da população local ao metilmercúrio causou paralisia em pés e mãos, distúrbios nervosos, má formação de fetos entre outros problemas. Até 1997, mais de quarenta anos após o primeiro registro, o número de vítimas fatais havia chegado a 887 e 2209

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

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

1.3 Sedimentos

Muitos estudos têm avaliado a contaminação dos corpos aquáticos por espécies metálicas via monitoramento na coluna d'água. Entretanto, tal monitoramento não fornece um diagnóstico completo a respeito da qualidade do corpo aquático com relação a tais substâncias. A literatura tem evidenciado que embora as concentrações de espécies metálicas encontradas na água terem sido relativamente baixas, as concentrações dessas espécies nos sedimentos foram cerca de 150 vezes maiores (KAUSHIK et al., 2009; KANG, 2009; YI, 2008; CHRISTOPHORIDIS; DEDEPSIDIS; FYTIANOS, 2009; SANTORO et al. 2009). Isso ocorre devido à capacidade de acumulação de metais na superfície das partículas suspensas e a consequente remoção das mesmas da coluna d'água por meio da deposição de material particulado no fundo do corpo aquático em cursos de baixa vazão.

De acordo com a European Sediment Research Network, (2004), sedimentos são definidos como o “material derivado do intemperismo e erosão de minerais, solo e matéria orgânica em locais a montante do corpo aquático e que é susceptível ao transporte pela água”. Portanto, essa definição inclui como sedimento tanto o material particulado suspenso quanto aquele que se acumula no fundo dos mananciais nos trechos de baixa correnteza (CAMPANHA, 2012). Assim, os sedimentos consistem de partículas com diferentes tamanhos, forma e composição química, as quais foram transportadas pela água, ar ou gelo do ambiente terrestre quantidades variáveis de materiais co-precipitados dos recursos hídricos por processos químicos e biológicos.

As partículas transportadas pela água ordenam-se e depositam-se de acordo com suas propriedades em diferentes áreas dos reservatórios. Geralmente, material grosso como areia e cascalho sedimentam-se nas zonas perto da orla e partículas de granulação fina, como silte ou argila, são depositadas em águas profundas pela ação da correnteza. Conceitos diferentes são utilizados para classificação de sedimentos

de água doce e marinha. Por exemplo, pela sua origem geográfica, geológica, geoquímica, propriedades físico-químicas tais como cor, textura, granulometria, estrutura, conteúdo de matéria orgânica etc. (MUDROCH; MACKNIGHT, 1991).

Sedimentos desempenham importante papel no processo de caracterização de impactos em mananciais. Eles indicam a qualidade do sistema aquático e podem ser utilizados para detectar a presença de contaminantes que não permanecem solúveis após seu lançamento em águas superficiais, mas que poderão solubilizar após ação de micro-organismos. Quanto ao sedimento de fundo, este pode ser utilizado para caracterizar o histórico de contaminação remota assim como para orientar um diagnóstico sobre aportes recentes em corpos d'água (MIL-HOMENS et al., 2009; DI LEONARDO et al., 2009).

São considerados os principais sumidouros e reservatórios de espécies metálicas nos ambientes aquáticos. A denominação sumidouro está relacionada com a remoção de metais da coluna d'água por processos de adsorção e/ou co-precipitação com o material particulado suspenso, como partículas de argila, material orgânico e oxihidróxidos de ferro e manganês e, posterior deposição nos sedimentos. Assim, atuam como reatores biogeoquímicos com as espécies metálicas participando de vários processos, incluindo reações microbianas, transformações redox, trocas (adsorção/absorção) e dissolução/precipitação de minerais. Estes processos regulam a especiação de metais e, portanto, controlam o equilíbrio de transferências na interface água/sedimento. Além disso, os fluxos turbulentos podem remover as camadas superficiais do sedimento de fundo, expondo as camadas anóxicas a condições oxídicas. Isto também pode provocar alterações no potencial redox, pH, dentre outros fatores, levando à uma maior biodisponibilização de contaminantes na água intersticial e, possivelmente, a transferência do metal para a coluna d'água (CORTECCI et al., 2009; DESSAI; NAYAK; BASAVIAH, 2009; LACERDA; SOLOMONS, 1998; MOZETO; UMBUZEIRO; JARDIM, 2006; YI, 2008; FARAG et al. 2007).

1.3.1 Mobilização

Em resumo, de um modo geral, a mobilização de poluentes a partir do material suspenso e dos sedimentos de fundo é potencialmente perigosa para o ecossistema e pode influir na qualidade da água. Além da influência de solos e sedimentos

contendo argilominerais com diferentes capacidades de troca iônica e diferentes teores de matéria orgânica, a mobilização de metais nos sistemas aquáticos é causada, principalmente, por quatro tipos de mudanças químicas na água:

- Elevada concentração salina: neste caso, os cátions alcalinos e alcalinos terrosos competem com metais pelos sítios de complexação.
- Modificação nas condições redox: pode ocorrer diminuição da concentração de oxigênio via eutrofização do manancial (excesso de matéria orgânica aportada), e parte de óxidos de ferro e manganês é parcialmente dissolvida, com a consequente liberação de metais incorporados ou adsorvidos.
- Diminuição do pH: aumento da acidez da água causada por fatores antrópicos, como, por exemplo, aporte de efluentes ácidos e/ou chuvas ácidas, causa dissolução de carbonatos e hidróxidos, modificando a dessorção de cátions metálicos complexados pela matéria orgânica, devido à competição desses cátions com íons H^+ .
- Aumento de agentes complexantes naturais e sintéticos: podem formar complexos solúveis de alta estabilidade com metais até então adsorvidos em material particulado, por exemplo, substâncias húmicas (ROCHA; ROSA; CARDOSO, 2009).

Numa visão geral sobre contaminações por metais em ambientes aquáticos, deve-se considerar o desenvolvimento histórico da poluição, a normatização das metodologias utilizadas nos diferentes processos de investigação e, principalmente, o comportamento das espécies metálicas sob as diferentes condições ambientais. Estudos de metais em sedimentos aquáticos tem tornado prática padrão em prospecção de minérios desde o início dos anos 60 (GROOT, 1995). As concentrações de metais em sedimentos de rios indicam a ocorrência e abundância de certas rochas ou depósitos mineralizados nas áreas de drenagem do manancial.

Nas frações entre 20-35 μ m dos sedimentos, alguns metais estão presentes em concentrações relevantes e o uso das frações <63 μ m para análise de metais é geralmente aceito internacionalmente. Frações menores são preferidas para as análises por várias razões (GROOT, 1995):

- é a fração correspondente ao material transportado na suspensão por longas distâncias pela correnteza;
- os contaminantes localizados nas frações de granulometria mais fina podem influir na biota a qual retira seletivamente seus nutrientes dessas frações;
- maior quantidade de metais;

- maior eficiência no peneiramento.

1.4 Extração sequencial / especiação de espécies metálicas

Atualmente, do ponto de vista ambiental, estudos relacionados com sedimentos têm sido feitos por vários pesquisadores, tendo como objetivo principal a especiação de íons metálicos potencialmente tóxicos. Estes estudos possibilitam avaliar concentrações de metais lábeis, e portanto, mais biodisponíveis para participarem de processos biogeoquímicos na interface sedimento / coluna d'água.

Neste caso, o procedimento de extração sequencial possibilita maior entendimento do comportamento e especiação química de íons metálicos em solos e sedimentos. Atualmente existe grande variedade de métodos utilizados para este propósito, os quais compreendem uma série de etapas sucessivas e que começam por extrair espécies mais fracamente ligadas e terminam em um procedimento de solubilização por ataque ácido e aquecimento.

Os procedimentos mais utilizados para extração seqüencial foram os propostos por Tessier e Cambell, 1979 e Kersten e Forstner 1986. Desde então várias modificações foram propostas com o objetivo de melhorar a eficiência nas etapas de extração. No entanto, como cada método apresenta variações em relação a outros (em termos de reagentes e procedimentos) a concentração de analitos nas diferentes frações também é diferente e isto pode dificultar a escolha do método a ser aplicado (LÃ et al., 2003). Devido a essas diferenças e a dificuldade de comparação de resultados, a Comunidade Européia Bureau de Referencia iniciou um movimento para harmonizar os resultados obtidos em procedimentos de extração de metais traço em amostras de sedimento (URE et al., 1993; GRIEPINK, 1993).

Desde então o procedimento chamado de "BCR three-steps", vem sendo largamente aplicado para avaliar a especiação química de elementos traço em sedimentos e solos (PTISTISEK; MILACIC; VEBER, 2001; VICENTE-MARTORELL et al., 2009; LONG et al., 2009). Vários pesquisadores, no entanto, também propuseram modificações neste procedimento (LONG et al., 2009; ARAIN et al., 2009), as quais foram certificadas contra materiais de referência.

O procedimento de extração sequencial, BCR, está baseado em quatro etapas onde, a primeira envolve o tratamento da amostra com solução diluída de ácido acético e têm por objetivo a extração das espécies mais fracamente ligadas na superfície dos sedimentos, espécies trocáveis. A segunda extração, com cloreto de

hidroxilamônio, tem por objetivo a extração de espécies redutíveis e deve extrair os metais que se encontram ligados a óxidos de ferro e manganês. A terceira com peróxido de hidrogênio e acetato de amônio deve extrair espécies da fase orgânica, principalmente substâncias húmicas, a qual não é considerada uma fase biodisponível (KAZI et al., 2005). A quarta etapa (residual), feita com água régia, os metais estão associados com a fase inorgânica, minerais ou em óxidos cristalizados, nesta fase os metais estão imobilizados.

1.5 Matéria orgânica

A expressão matéria orgânica natural (MON) tem sido utilizada para designar toda matéria orgânica existente nos reservatórios ou ecossistemas naturais, sendo diferente da matéria orgânica viva e dos compostos de origem antrópica. Cerca de 20% da MON nos ecossistemas naturais consiste de compostos orgânicos com estrutura química definida, tais como carboidratos, aminoácidos e hidrocarbonetos, definidos como substâncias não húmicas. Os 80% restantes correspondem a massas de matéria orgânica detríticas, pertencentes a um grupo de estrutura química indefinida, com tempo de residência mais longo no ambiente e relativamente resistente à degradação, denominadas matéria orgânica refratária (BUFFLE, 1990).

A matéria orgânica refratária presente nos solos, águas naturais, turfas, pântanos e sedimentos consiste de uma mistura de produtos, em vários estágios de decomposição, resultantes da degradação química e biológica de resíduos vegetais e animais e da atividade de síntese de microorganismos. Essa matéria é chamada de húmus ou substâncias húmicas (SH) (STEVENSON, 1982; ROCHA; ROSA; CARDOSO, 2009). Substâncias húmicas são os principais constituintes da matéria orgânica natural globalmente distribuídos em ambientes terrestres e aquáticos. Estima-se que cerca de 50% do carbono orgânico dissolvido em águas superficiais e oceânicas consiste de matéria orgânica refratária do tipo SH (ROCHA; ROSA, 2003). As substâncias húmicas representam a principal forma de matéria orgânica distribuída no planeta Terra. De acordo com Stevenson, (1994), a quantidade estimada de carbono presente na Terra na forma de SH ($60 \cdot 10^{11}$ t) excede a que existe em organismos vivos ($7 \cdot 10^{11}$ t).

1.5.1 Importância da matéria orgânica (substâncias húmicas) no ambiente

- influencia a biodisponibilidade de metais do solo para plantas e/ou organismos da micro e macro fauna;
- atua no mecanismo de sorção no solo de gases orgânicos e inorgânicos presentes na atmosfera;
- quando presente em altas concentrações durante o processo de tratamento de água podem reagir com o cloro, produzindo compostos orgânicos halogenados os quais possuem características cancerígenas;
- interage com compostos orgânicos antrópicos, por exemplo, pesticidas e herbicidas por efeitos de adsorção, solubilização, hidrólise, processos microbiológicos e fotossensibilizantes (BARCELÓ, 1991; SANTOS; ROCHA; BARCELÓ, 1998). O efeito solubilizante das SH sobre compostos orgânicos pode desempenhar um papel importante na dispersão, mobilidade e transporte desses produtos no ambiente aquático e terrestre (LACORTE; BARCELÓ, 1994).
- influe na toxicidade de alguns metais, formando complexos com diferentes labilidades relativas (ROCHA; TOSCANO; BURBA, 1997; ROCHA; TOSCANO; CARDOSO, 1997), reduzindo a toxicidade de certos metais como Cu^{+2} e Al^{+3} para organismos aquáticos e solos (BLOOM; MCBRIDE; WEAVER, 1979; THOMAS et al., 1993);
- influe no transporte, acúmulo e concentração de espécies metálicas no ambiente e, de acordo com Wershaw, (1993), propriedades físico-químicas do solo e de sedimentos são, em larga extensão, controladas pelas SH;
- dependendo das condições do meio possuem características oxi-redutoras, influenciando na redução de espécies metálicas e seu fluxo para a atmosfera com, por exemplo, a redução do íon $\text{Hg}(\text{II})$ para Hg^0 (ROCHA et al., 2000);

A biodisponibilidade de metais é influenciada principalmente pelas formas encontradas na natureza e não só pela concentração total como se acreditava no passado (BERNHARD; BRINCKMAN; SADLER, 1986; MORRISON; BATLEY; FLORENCE, 1989). De acordo com HART (1981), em sistemas aquáticos íons metálicos podem estar presentes em diferentes formas físico-químicas. O estudo e a busca do conhecimento de como essas formas influenciam no meio é frequentemente denominado de especiação de metais. A especiação é influenciada por diversos fatores como pH, potencial redox, ligantes inorgânicos (p.e. hidróxidos e

bicarbonatos), material particulado e coloidal, tipos e concentrações de ligantes orgânicos como as SH (ROCHA; ROSA, 2003).

1.7 Relevâncias

A maior vantagem das usinas hidrelétricas é a utilização de um recurso energético natural, a água de um rio, e com isto a geração de energia é de baixo custo, pois ela é um bem natural renovável. Neste caso, não há emissão de qualquer composto químico durante o processo de geração da energia. Além da geração de energia elétrica, o barramento de água pode proporcionar outros usos tais como irrigação, navegação e controle de cheias do rio. Como desvantagem econômica existe o alto custo de construção de uma grande hidroelétrica.

Entretanto, o custo ambiental da formação e manutenção de um reservatório pode ser grande. Com o represamento para a formação de um lago, grandes áreas são inundadas e quando isto ocorre a vegetação fica submersa e muitos animais fogem para áreas mais altas e algumas destas áreas podem posteriormente ficarem submersas dizimando os animais ali confinados. Operações de resgates são utilizadas para recolher animais de maior porte minimizando apenas parte do problema. Em áreas habitadas pessoas são obrigadas a deixarem suas terras e casas e apesar de serem ressarcidas dos bens materiais, referenciais de história de vida são perdidas para sempre.

Os reservatórios modificam a dinâmica das águas, transformando rios de corredeiras em águas calmas e como consequência, os peixes adaptados a condição de água com corredeiras acabam por desaparecer. Peixes que possuem hábitos de se movimentarem por longas distâncias nos rios encontram nos barramentos uma barreira intransponível. Escadas para peixe tem sido construídas, mas sua eficiência ainda é questionada, principalmente porque concentram em um mesmo espaço o predador e a presa.

Após a formação do reservatório muitos vegetais submersos se decompõem em condições que podem ser anaeróbicas (regiões profundas) ou aeróbicas (águas superficiais). A decomposição anaeróbica da matéria vegetal gera a emissão de gases como o metano, o qual possui um potencial de aquecimento global cerca de vinte vezes maior que o dióxido de carbono, produto da decomposição aeróbica. Com isto, o processo de gerar eletricidade na hidrelétrica que é considerado limpo

ambientalmente, para o compartimento atmosfera pode vir a se tornar um vilão quando contabilizado a emissão de gases estufa pelo reservatório (ROCHA; ROSA; CARDOSO, 2009). Assim, frente ao exposto e considerando:

- a questão estratégica referente ao conhecimento da riqueza dos recursos naturais da Amazônia;
- a expansão do setor hidrelétrico na região Amazônica;
- a importância dos sedimentos e das substâncias húmicas como os principais sumidouros e reservatórios de espécies metálicas nos ambientes aquáticos, atuando como reatores biogeoquímicos em vários processos ambientalmente importantes tais como armazenamento e/ou biodisponibilização e transferência dessas espécies para a coluna d'água.

Objetivos

- Caracterizar a distribuição de cobre, chumbo e mercúrio em frações de sedimentos de mananciais dos três diferentes tipos de águas da Bacia Amazônica e em substâncias húmicas extraídas das frações desses sedimentos.

- Caracterizar as labilidades relativas e os fatores de risco ambiental para cobre, chumbo e mercúrio nas frações granulométricas de sedimentos <63 μm e conseqüentemente, desses metais.

EXPERIMENTAL

2 EXPERIMENTAL

2.1 Área de estudo

2.1.1 Região hidrográfica amazônica

Conforme a Resolução CNRH n° 32, de 15 de outubro de 2003, a região hidrográfica amazônica (ver Figura 02), é constituída pela Bacia Hidrográfica do Rio Amazonas situada no território nacional, pelas bacias hidrográficas dos rios existentes na Ilha de Marajó, além das bacias hidrográficas situadas no estado do Amapá as quais deságuam no Atlântico Norte, ocupando 3.869.953 km² (ver Figura 02).

Figura 02 – Localização geográfica da Região Hidrográfica Amazônica.



Fonte: Adaptado de Agência nacional das águas (2011)

A Bacia Hidrográfica do Rio Amazonas tem aproximadamente 6 milhões de km², abrange sete países da América do Sul (Brasil, Peru, Bolívia, Colômbia, Equador, Venezuela e Guiana) constituindo a mais extensa rede hidrográfica do globo terrestre.

A Amazônia é formada por diversos habitats com diferentes histórias evolutivas (PRANCE, 1987), possibilitando a existência de alta variabilidade de ambientes. Um sistema altamente eficaz e, ao mesmo tempo, frágil e multidependente. Abriga 30% dos remanescentes de florestas tropicais do mundo, cujos altos índices de pluviosidade, o clima úmido e quente e os regimes fluviais criam uma variedade de ecossistemas que abrigam a maior biodiversidade do planeta atuando em processos naturais como a estabilidade do clima e nos ciclos biogeoquímicos.

No passado, acreditava-se que a Amazônia era uma enorme planície uniforme com um superabundante sistema homogêneo de floresta, rios e igarapés em toda a sua extensão, auto renovável e inesgotável. Atualmente sabe-se que a Amazônia é um grande sistema composto por diversos subsistemas e mantém-se a partir de um mecanismo preciso, envolvendo toda uma cadeia de elementos vitais com eficiente equilíbrio de sustentabilidade deste ambiente. Um bom exemplo é o que ocorre nos solos amazônicos. Estes, não possuem reservas de nutrientes as quais possam ser cicladas pela vegetação. Assim, os ciclos de nutrientes que sustentam esse ecossistema ocorrem por meio de uma diversificada cadeia de organismos decompositores (micro-organismos, invertebrados e fungos), além de uma volumosa trama radicular superficial, fina e densa, atuando como filtro, reabsorvendo e reconduzindo para a biomassa viva os nutrientes liberados na decomposição da matéria orgânica oriunda dos próprios organismos florestais (SIOLI, 1985). A lixiviação de nutrientes das folhas e troncos e de matéria orgânica promovida pelas águas da chuva otimizam a eficiência de assimilação em todo esse complexo sistema.

As terras baixas da Região Amazônica ocupam uma vasta área de sedimentação quaternária, onde se encontra o vale fluvial do Rio Amazonas, o qual se localiza entre o escudo da Guiana e o escudo brasileiro. A principal formação em relação a sedimentação da região ocorreu nos períodos geológicos Cretáceo e Terciário. Seu sistema de drenagem foi formado no período Plioceno. Com o fechamento definitivo para o Oceano Pacífico, os sedimentos na bacia acumularam-se durante 500 milhões de anos, processo este que continua atualmente. Os sedimentos transportados pela Bacia Amazônica, predominantemente formados por argila fina e silte, têm como origem o escudo da Guiana e as rochas cristalinas do escudo do Brasil Central, além de grande quantidade de sedimentos transportados a partir das cordilheiras andinas, onde se encontram boa parte das nascentes e dos rios formadores dos afluentes da margem direita do Amazonas (ANA).

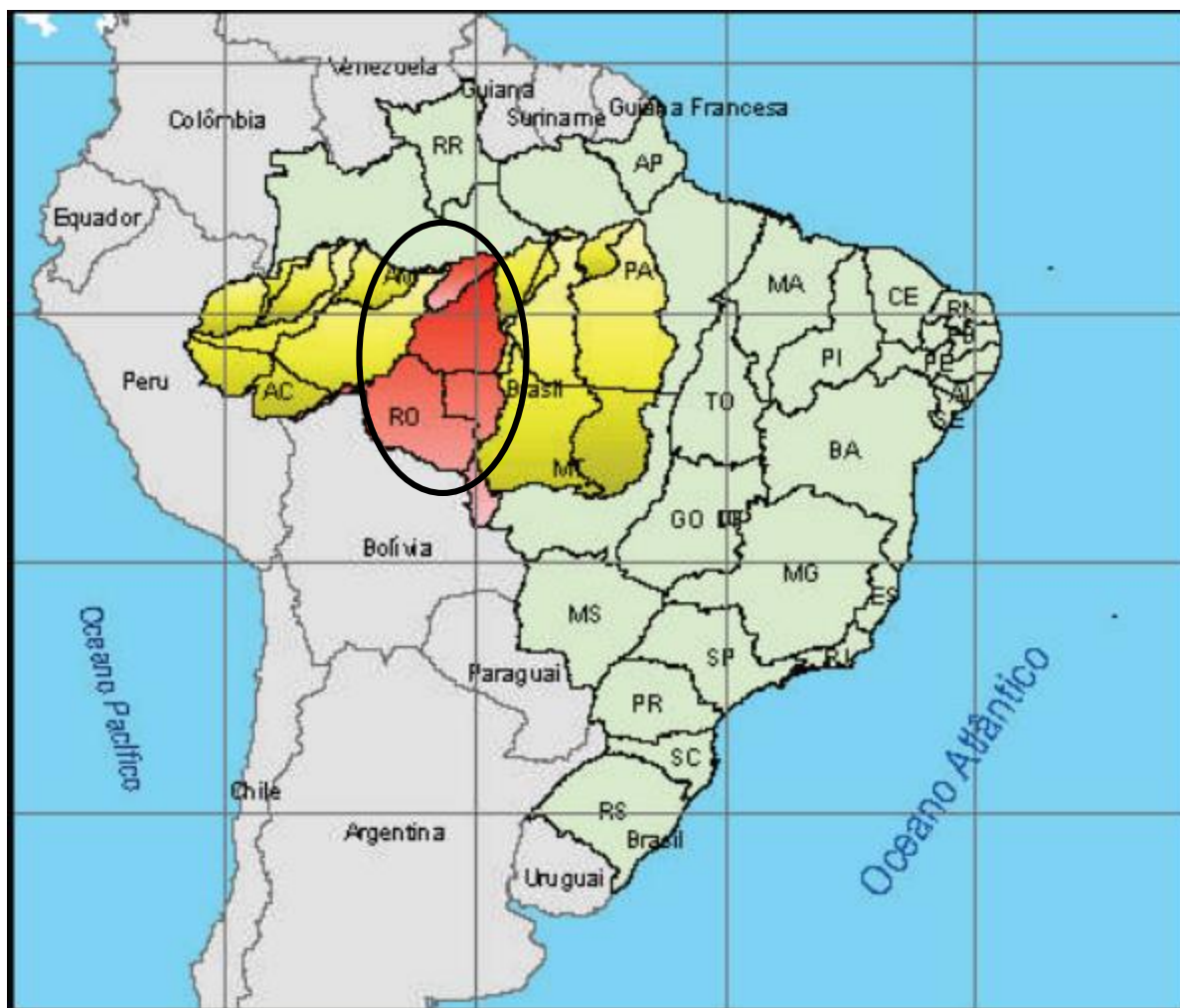
2.1.2 Localização e descrição dos Rios Madeira, Negro e Tocantins

Bacia Hidrográfica do Rio Madeira

A Bacia Hidrográfica do Rio Madeira (ver Figura 03) se estende pela Bolívia, Peru e Brasil ocupando aproximadamente 1,3 milhões de km² e representa 23% da Bacia Amazônica. Em território nacional, abrange cerca de 548.960 km² se estendendo por 88 municípios, sendo 52 de Rondônia, 18 do Mato Grosso, 12 do

Amazonas e 6 do Acre. Com formato triangular, suas dimensões em território nacional são 1.475 km de comprimento e 3.100 km de largura. A Figura 3 apresenta a Bacia Hidrográfica do Rio Amazonas e, em destaque vermelho, a Bacia Hidrográfica do Rio Madeira em território nacional.

Figura 03 - Localização da Bacia Hidrográfica do Rio Madeira (região em vermelho) na Bacia Hidrográfica Amazônica.



Fonte: Adaptado de Plano estratégico de recursos hídricos dos afluentes da margem direita do Rio Amazonas.

A bacia tem formato triangular, com dimensões máximas, no território nacional, 1.475 km de comprimento e 3.100 km de largura, na base do “triângulo” correspondente à fronteira Brasil-Bolívia, estabelecida pelos Rios Abunã, Madeira (entre a foz do Abunã e a confluência Beni-Mamoré), Mamoré e Guaporé.

Formação do Rio Madeira

O rio Madeira é um corpo hídrico internacional com cerca de 3240 km de extensão dos quais 1425 km são em território nacional. É formado pela confluência dos rios Beni e Mamoré na divisa entre Bolívia e Brasil.

O rio Mamoré nasce na Cordilheira Real dos Andes bolivianos. Seu curso tem 2.200 km de extensão e a bacia de drenagem cobre área de 525.000 km². Penetra em Rondônia pelo extremo sul, entre as cidades de Costa Marques e Guajará Mirim, onde

recebe o rio Guaporé. Daí em diante, define a fronteira entre o Brasil e a Bolívia até a confluência com o Rio Beni nas proximidades de Nova Mamoré.

O Rio Beni, outro formador do rio Madeira, nasce no Planalto Andino boliviano, nas proximidades de Cochabamba. Seu curso tem extensão de 1.600 km e a bacia de drenagem 172.000 km². Seu principal tributário é o rio Madre de Dios, cujas nascentes se localizam nos Andes peruanos.

Rio Madeira

O Rio Madeira, apresenta inicialmente sentido Sul-Norte, fazendo a fronteira entre Brasil e Bolívia (ver Figura 04). Nesse trecho inicial, atravessa a Depressão da Amazônia Meridional e as rochas antigas do Complexo Jamari (metaígneas calcialcalinas), recebendo, pela margem direita, em território brasileiro, os Rios São Miguel, Cantario e Pacaás. Posteriormente, ao receber o Rio Abunã, afluente da margem esquerda, sofre uma brusca mudança de direção, seguindo no sentido SW-NE, desenvolvendo-se, por um trecho de 250 km até próximo à cidade de Porto Velho. Em toda essa parte inicial, o Rio Madeira apresenta características predominantes de rios de planalto com acentuada declividade e um curso rico em corredeiras, lajeados e cachoeiras. No trecho entre Abunã e Porto Velho, percorre cerca de 300 km e apresenta um desnível em torno de 39 m, correspondendo a um gradiente médio de 13 cm/km (o Rio Amazonas entre Manaus e a sua foz, tem gradiente médio de 1cm/km).

Figura 04 - Mapa ilustrativo da localização do Rio Madeira.



Fonte: Adaptado de Agência Nacional das Águas (2016a).

Assim, o Rio Madeira não apresenta, nesse trecho, condições naturais de navegação devido a essas cachoeiras e corredeiras que marcam rupturas de declive ao longo do seu leito associadas ao afloramento de rochas cristalinas. É justamente nesse trecho com quedas que estão em final de construção as usinas hidrelétricas de Jirau e Santo Antônio. Próximo a Porto Velho, o Rio Madeira sai do compartimento geológico do cráton do Amazonas e passa a cruzar as rochas das bacias sedimentares do Solimões e Amazonas, que correspondem essencialmente à área de ocorrência dos sedimentos predominantemente arenosos representados pela formação Içá, que estão situados na unidade geomorfológica da Depressão do Solimões. Nessa região, o Rio Madeira apresenta extensos depósitos aluvionares que, em alguns trechos, estão associados a grandes terraços fluviais.

Uma característica própria da Bacia Hidrográfica do Rio Madeira diz respeito ao nível d'água que pode ser considerado atípico em relação às demais Bacias Hidrográficas da Amazônia. Seus afluentes têm pequenas descargas hídricas, constituindo apenas 25% do volume total de água do Rio Madeira. Por essa razão, o regime hídrico (cheia e vazante) está relacionado diretamente com o clima da região andina boliviana. Esse regime é caracterizado por um período de águas baixas, de julho a outubro, e um período de águas altas, de fevereiro a maio. As vazões mínimas do ano ocorrem com maior frequência em setembro, enquanto as máximas verificam-se nos meses de março e abril. Esse comportamento sazonal da Bacia Hidrográfica do Rio Madeira coincide com o de outras bacias da região Norte.

Um dos grandes responsáveis pelo transporte dos nutrientes e sedimentos provindos dos vales da Cordilheira dos Andes é o Rio Madeira. Afluente da margem direita do Rio Amazonas, contribui com cerca de 50% da carga total de material suspenso transportado pelo Rio Amazonas, a qual varia de 248 a 600 milhões de toneladas ao ano (BASTOS et al., 2007). Em função da grande carga de materiais suspensos e sedimento transportas, é classificado como um veículo de transporte e dispersão de poluentes orgânicos e inorgânicos (GALVÃO et al., 2008).

Bacia Hidrográfica do Rio Negro

A Bacia Hidrográfica do Rio Negro (ver Figura 05) tem o clima mais chuvoso da Bacia Amazônica, com valores anuais médios de chuva entre 2.000 e 2.200 mm, alcançando níveis maiores que 3.500 mm na região do alto Rio Negro. Outra característica climática da região é a pequena variação nas temperaturas médias mensais. Na cidade de Manaus, situada na região do baixo Rio Negro, a maior temperatura média mensal (27,9°C) ocorre em setembro, e a menor (25,8°C), entre fevereiro e abril com variação de somente 2,1°C. Na região de São Carlos, na parte venezuelana do alto Rio Negro, as temperaturas médias anuais são de 26,6°C, com temperaturas médias mensais de 27,2°C em março e 26°C em julho. Portanto, variando apenas 1,2°C (ANA).

Figura 05 - Mapa ilustrativo da localização do Rio Negro.



Fonte: Adaptado de Agência Nacional das Águas (2016b)

Rio Negro

Da sua nascente, localizada na região pré-andina colombiana, até a sua foz, o Rio Negro percorre cerca de 1.700 quilômetros e é conectado fluvialmente aos sistemas de rios do norte, oeste, leste e nordeste. A mais importante e famosa conexão é com o Rio Casiquiare, na Venezuela, ligando o alto Rio Negro ao sistema fluvial do Orinoco. No Rio Negro, como na maioria dos canais fluviais amazônicos, o nível das águas varia conforme a estação. As variações no baixo Rio Negro, diferentemente do que se imaginava a princípio, não são causadas só pela distribuição espacial e temporal das chuvas, mas também pela forte influência do Rio Solimões-Amazonas. Essa influência é tão forte que pode ser observada no Rio Negro até a sua confluência com o Rio Branco, a cerca de 300 quilômetros de distância. Assim, até a

foz do Rio Branco, as flutuações de nível de água refletem principalmente as variações ocorridas no Solimões-Amazonas. O Rio Negro nasce na região pré-andina colombiana e chega ao Brasil pelo estado do Amazonas. Onde atravessa a floresta Amazônica até o encontro com o rio Solimões nas proximidades de Manaus, dando origem ao Rio Amazonas (FADINI e JARDIM, 2001).

A Bacia Hidrográfica do Rio Negro compreende área de 690.000 km², representando 14% da área total da Amazônia Brasileira e com altitudes variando entre 0 - 100 m acima do nível do mar. Dentre os diversos tipos de solos argilosos, antigos e profundos, o horizonte B de latossolos predominam nessa região. Além disso, o clima é quente e úmido, com temperaturas variando entre 26 e 28 °C e no período chuvoso (maio a junho) a média de precipitações é de 2000 mm (BARBOSA et al., 2003; FADINI e JARDIM, 2001; DA SILVA et al., 2006). Alguns mananciais desse ecossistema possuem águas mais ácidas (pH próximo a 4), com coloração escura, devido sobretudo a quantidade de substâncias húmicas dissolvidas e ácidos orgânicos, provenientes da decomposição da rica camada vegetal denominada "liteira" (ROCHA e ROSA, 2003). Outros rios e lagos são classificados como águas brancas, devido ao conteúdo de sedimentos, sendo seu pH próximo a 7 (SILVA et al., 2006). O encontro dessas distintas classes de rios fornece à Bacia Amazônica características físico-químicas bem peculiares, destacando-se quanto às concentrações de elementos traço, como o manganês e o mercúrio (BARBOSA et al., 2003).

Região hidrográfica do Tocantins-Araguaia

A Região Hidrográfica do Tocantins–Araguaia (RHTA) (ver Figura 06) localiza-se entre os paralelos sul 0° 30' e 18° 05' e os meridianos de longitude oeste 45° 45' e 56° 20'.

Figura 06 – Localização da Região Hidrográfica do Rio Tocantins – Araguaia



Fonte: Adaptado de Região hidrográfica do Tocantins – Araguaia (2016)

Sua configuração é alongada, com sentido Sul–Norte, seguindo a direção predominante dos cursos d’água principais, os Rios Tocantins e o Araguaia, os quais se unem na parte setentrional da região, a partir de onde é denominado apenas de Rio Tocantins, seguindo até desaguar na Baía da Ilha de Marajó. A área total de drenagem da RHTA é de 918.822 km², abrangendo parte das regiões Centro-Oeste, Norte e Nordeste. Ocupa 11% do território nacional, incluindo áreas dos estados de Goiás (21,4% da RHTA), Mato Grosso (14,7%), Tocantins (30,2%), Pará (30,3%), Maranhão (3,3%) e o Distrito Federal (0,1%), totalizando 409 municípios, dos quais 385 (94%) têm suas sedes inseridas na região. As usinas hidrelétricas da RHTA estão no Rio Tocantins e são, de montante para jusante, as seguintes: Serra da Mesa, Cana

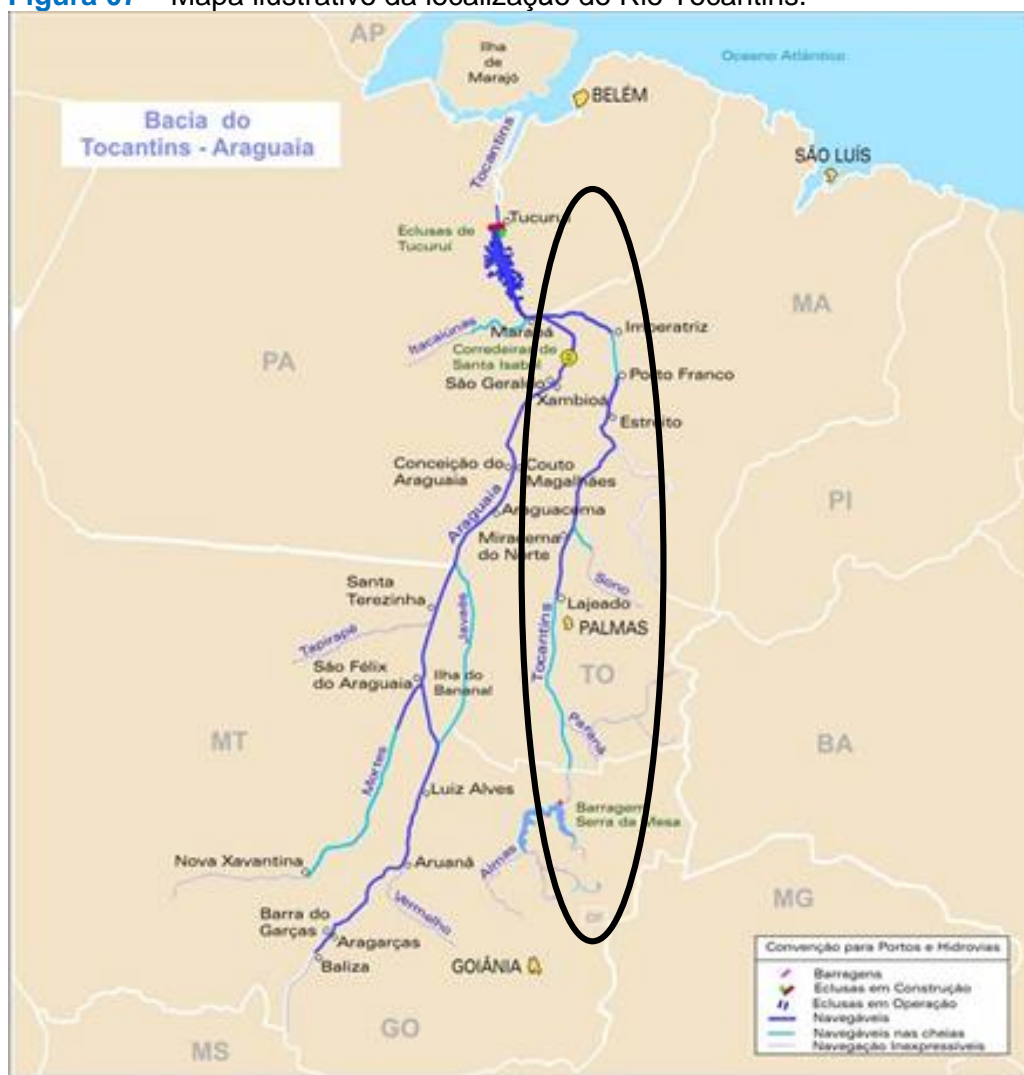
Brava, Peixe-Angical, Luís Eduardo Magalhães (Lajeado) e Tucuruí. A RHTA caracteriza-se pela regularidade climática com estações apresentando pequenas variações anuais e índices pluviométricos e termométricos crescentes no sentido sul-norte. O regime das chuvas da região é devido, quase que exclusivamente, aos sistemas de circulação atmosférica, sendo o efeito do relevo pouco significativo. A RHTA apresenta essencialmente duas estações. Nas partes central e sul da região, há distinção marcante entre as estações: o período chuvoso compreende os meses de novembro a março e o seco, os meses de maio a setembro, com os meses de abril e outubro como transição. Esses períodos são menos distintos na parte norte. Assim, a estação chuvosa começa em janeiro e termina em abril e o período de menor intensidade de chuvas se estende de junho a novembro.

Rio Tocantins

O Rio Tocantins (ver Figura 07) tem extensão de 2.400 km, é formado a partir da confluência dos Rios das Almas e Maranhão cujas cabeceiras localizam-se no Planalto de Goiás a cerca de 1.000 m de altitude, ao norte da cidade de Brasília. Tem área de drenagem de 306.310 km², antes da confluência com o Araguaia, e 764.996 km² na foz, incluída a área de drenagem do rio Araguaia. Apresenta, no trecho superior a médio, características de rio de planalto, e de planície no trecho médio a inferior. A vazão média do rio Tocantins na confluência com o rio Araguaia é de 7.860 m³/s na cheia e 784 m³/s na vazante (MIRANDA e MAZZONI, 2009). Os principais tributários do Tocantins, até sua confluência com o Rio Araguaia, estão localizados na margem direita, sendo, de montante para jusante, os seguintes: Paranã, Manoel Alves, Sono e Manoel Alves Grande. Depois da confluência com o Araguaia recebe, pela margem esquerda, o Rio Itacaiúnas.

Na bacia desse rio o regime hidrológico é bem definido, com período de águas altas de outubro a abril e período de águas baixas de maio a setembro, com precipitação anual variando entre 1500 – 2000 mm. A temperatura média anual é 24 °C e a umidade relativa do ar é em média de 60% (MIRANDA e MAZZONI, 2009; SILVA e SCARIOT, 2003). A Usina Hidrelétrica de Cana Brava que iniciou a operação em maio de 2002 localiza-se entre as cidades de Minaçu, Cavalcante e Colinas do Sul no estado de Goiás. Possui reservatório de 139 km², com potencial para gerar 450 MW. No lago artificial de Cana Brava está a praia do sol, uma das principais atrações turísticas do município de Minaçu.

Figura 07 – Mapa ilustrativo da localização do Rio Tocantins.



Fonte: Adaptado de Rio Tocantins (2016)

2.2 Amostragem

Embora as amostragens tenham sido feitas nos períodos de cheia e seca durante 2014 e 2015, o tratamento estatístico não caracterizou diferenças significativas entre os resultados em função da sazonalidade. Assim, devido à grande quantidade de dados gerados neste trabalho, os resultados apresentados são as respectivas médias representando estes períodos de coletas nos respectivos mananciais nos Rios Madeira, Negro e Tocantins, de acordo com o Quadro 01.

Quadro 01 – Mananciais amostrados, tipos de águas amazônicas e coordenadas UTM. Períodos de amostragens de cheia e de seca em 2014-2015

Mananciais amostrados	Classe de água	Coordenadas	
		X	Y
Rio Madeira*	Branca	291344	8939291
Rio Negro**	Preta	987012	5545313
Rio Tocantins***	Clara	850933	8044972

(*) Reservatório da Usina Hidrelétrica Jirau – Rio Madeira - Rondônia – RO; (**) Rio Negro – Amazonas – AM; (***) Reservatório da Usina Hidrelétrica Cana Brava – Rio Tocantins - TO.

Devido aos os três corpos aquáticos escolhidos para o estudo se localizarem distantes um do outro (três diferentes Estados), isto impossibilitou que as amostragens fossem feitas nos três lugares em uma mesma campanha. Logo, foram feitas duas campanhas para cada corpo aquático, sendo uma no período de seca e outra no período de cheia. Embora processadas separadamente, as amostras de sedimentos coletadas nos três corpos aquáticos foram submetidas aos mesmos procedimentos experimentais.

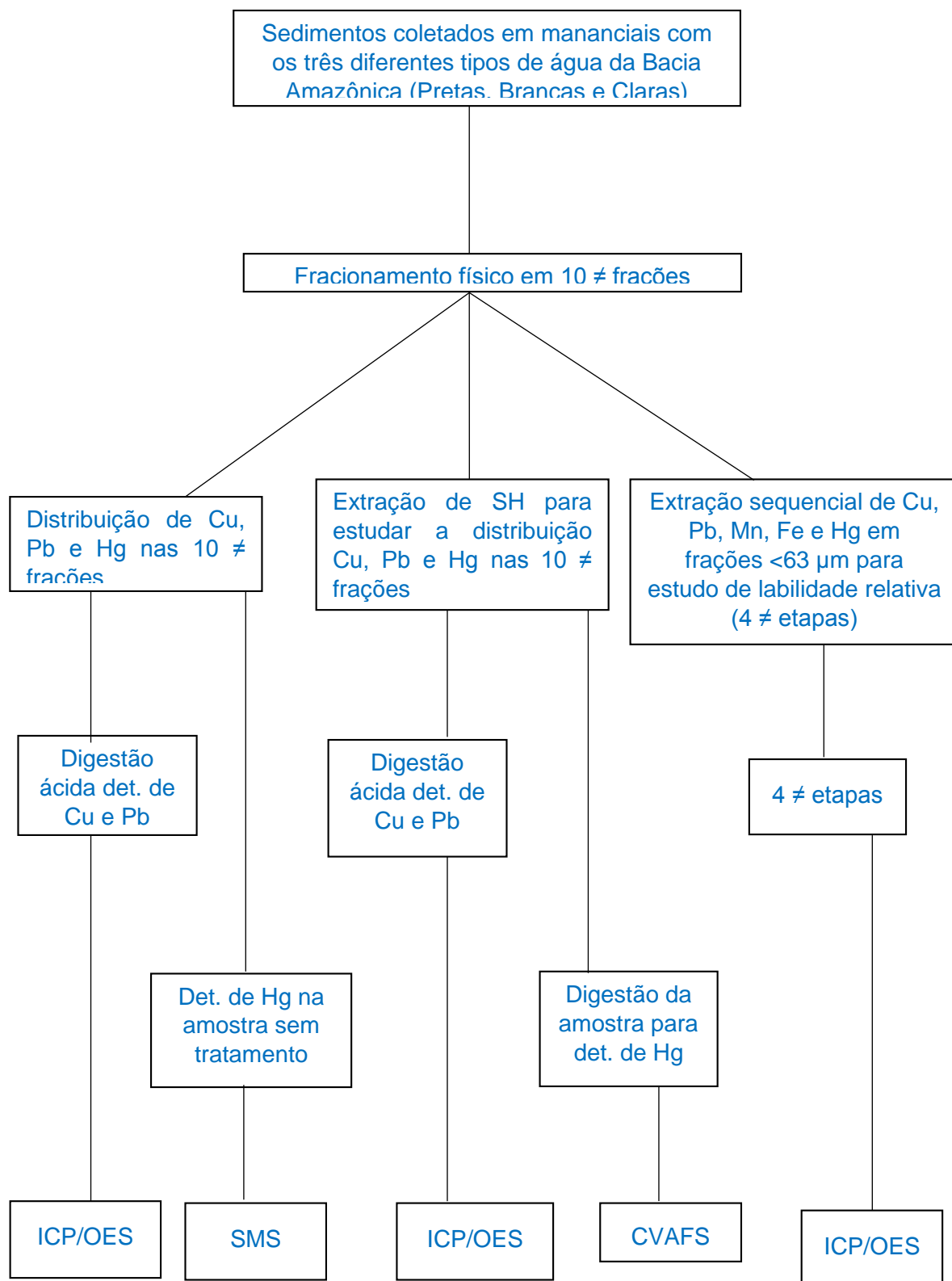
As amostras de sedimentos foram coletadas utilizando-se coletor pontual de sedimento (draga de Eckman), permitindo a coleta da camada mais reativa do sedimento nas áreas de remanso (MOZETO et al. 2006). Após coleta, as amostras foram acondicionadas em sacos PET (FADINI e JARDIM 2000), mantidas resfriadas a cerca de 5 °C até o preparo e análise em laboratório. As amostras foram homogeneizadas a úmido nos próprios sacos PET, posteriormente secas a temperatura ambiente e após secagem foram fracionadas granulometricamente em 10 frações utilizando peneiras com abertura de malha de 2,0 mm, 1,4 mm, 1,0 mm, 500 µm, 355 µm, 250 µm, 180 µm, 125 µm e 63 µm. Após o fracionamento, as frações foram armazenadas em recipientes plásticos devidamente identificados de acordo com a granulometria e seu respectivo ponto de coleta (ver Figura 08).

Figura 08 - Amostras de sedimentos fracionadas.



Todas as amostras foram preparadas em duplicata. A Figura 09 esquematiza os tratamentos laboratoriais feitos nas amostras e as técnicas analíticas utilizadas para as determinações das respectivas espécies metálicas de interesse neste trabalho.

Figura 09 – Esquema representativo dos ensaios laboratoriais feitos nas amostras e as técnicas analíticas utilizadas para as determinações das respectivas espécies metálicas de interesse neste trabalho.



2.3 Equipamentos e acessórios

- Agitador magnético multipontos Variomag Telesystem;
- Balança analítica, Mettler, modelo AE200;
- Balança Denver Instrument Company 400 XE séries, eletrônica, de prato externo, precisão de 0,01g com capacidade máxima de 400g;
- Banho termostático;
- Bloco digestor, Tecnal, modelo TE;
- Chapa aquecedora, marca Fanem;
- Espectrômetro de fluorescência atômica por geração de vapor frio (CVAFS), Brooks Rand, modelo Merx;
- Analisador automático para determinação direta de mercúrio por decomposição térmica e amalgamação em coluna de areia de ouro, Perkin Elmer, modelo SMS 100;
- Espectrômetro de emissão atômica com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP OES), Perkin Elmer - modelo Optima 8000;
- Estufa com renovação de ar, Tecnal - modelo 305/5
- Mesa agitadora com movimento horizontal circular, Tecnal - modelo TE - 140;
- Micro pipeta automática, Perkin Elmer;
- Peneiras com aberturas de 2,0 mm, 1,4 mm, 1,0 mm, 500 μm , 355 μm , 250 μm , 180 μm , 125 μm e 63 μm ;
- Sistema purificador de água Millipore, modelo Milli-Qplus;
- Vidrarias convencionalmente utilizadas em um laboratório de química analítica.

2.4 Purificação da água

Toda água utilizada foi previamente destilada e purificada em sistema desionizador de água, marca Millipore, modelo Milli-Qplus até apresentar resistividade 18,2 $\text{M}\Omega \text{ cm}^{-1}$ a 25°C.

2.5 Limpeza das vidrarias

O material de vidro foi colocado com fundo voltado para cima dentro de um béquer de 10 litros contendo no fundo um suporte de vidro com furos e 300 mL de solução concentrada de HNO_3 (ver Figura 10). O sistema foi tampado com vidro de relógio e o béquer aquecido em chapa por 2 horas. Posteriormente os frascos foram enxaguados exaustivamente com água deionizada. Após limpeza o material de vidro

foi guardado em cubas plásticas com tampa. A solução ácida foi utilizada três vezes e então descartada (OLIVEIRA, 2007).

Figura 10 – Sistema utilizado para limpeza de vidrarias em meio ácido nítrico.



2.6 Reagentes e soluções

Todos os reagentes utilizados foram de pureza analítica, sendo as soluções preparadas com água desionizada.

- Ácido acético (J. T. Baker);
- Ácido clorídrico (J. T. Baker);
- Ácido nítrico (J. T. Baker);
- Ácido sulfúrico (Merck)
- Peróxido de hidrogênio (Mallinckrodt)
- Acetato de amônio (Merck);
- Cloreto de hidroxilamônio (Merck);
- Cloreto de potássio (Merck)

- Dicromato de potássio (Synth)
- Sulfato ferroso amoniacal (Merck)
- Cloreto de bromo: Preparada pela dissolução de 11,0 g de KBrO_3 (Merck) e 15,0 g de KBr (Merck) em 200,0 mL de água seguida da adição de 800,0 mL de solução concentrada de HCl (BISINOTI, 2005).
- Solução de cloreto estanoso 10% (m/v): Preparada a partir da massa adequada de cloreto estanoso (Merck) 10% (m/v) em solução concentrada de HCl 10% (v/v).
- Solução de HCl 10,0 % (v/v) saturada em KCl : Preparada por adição de solução de HCl em água na proporção 10 % (v/v), seguida da adição de KCl (Aldrich) até saturação.
- Solução de hidroxilamina 30 % (m/v): Preparada por diluição de 30,0 g de cloridrato de hidroxilamina (Merck) em 100,0 mL de água. Esta solução foi purgada por 1 hora passando de N_2 livre de mercúrio.

2.7 Digestão ácida das amostras de sedimento para quantificar Cu e Pb.

Transferiram-se aproximadamente 1,0 g de amostra para tubo de digestão, adicionaram-se 2,0 mL de solução de peróxido de hidrogênio 30% (v/v) e deixou-se em repouso por 12 horas. Após repouso, adicionaram-se 10,0 mL de solução concentrada de HNO_3 1/1 (v/v), fechou-se a abertura do tubo com plástico PVC com pequenos furos para saída de vapores e aqueceu-se a $95,0^\circ\text{C}$ durante 15 minutos. Em seguida, adicionaram-se 5,0 mL de solução concentrada de HNO_3 e aqueceu-se a $95,0^\circ\text{C}$ por duas horas em bloco digestor. Após resfriamento em temperatura ambiente, filtraram-se os extratos em papel de filtro Whatman qualitativo, coletaram-se os filtrados em balão volumétrico de 25,0 mL e aferiu-se o volume com água.

2.8 Preparo das amostras de sedimento para quantificação de Hg_{Total}

As quantificações de Hg total nas amostras de sedimentos foram feitas em equipamento SMS 100 o qual se baseia no método 7473 da agência de proteção ambiental dos Estados Unidos (US EPA). Após secagem a temperatura ambiente, pesaram-se 0,50 mg de amostra em balança analítica acoplada ao equipamento. Essa massa foi introduzida automaticamente no forno onde ocorre a etapa de combustão / decomposição térmica de todas as formas existentes inclusive o mercúrio (ambiente enriquecido com oxigênio). Os produtos da decomposição são levados pelo oxigênio por uma seção catalítica onde os halogênios, óxidos de nitrogênio e de enxofre ficam

retidos. O vapor remanescente é carregado pelo oxigênio até a célula de amalgamação onde o mercúrio fica retido. O fluxo de oxigênio retira os gases e os produtos da decomposição que restaram ficando apenas o mercúrio amalgamado. A célula de amalgamação é aquecida liberando o mercúrio, agora em estado de vapor, para ser transportado pelo oxigênio até a célula de absorção posicionada no caminho ótico, correspondente ao comprimento de onda (253,7 nm) de absorção do mercúrio.

2.9 Extração das substâncias húmicas das amostras de sedimento.

As substâncias húmicas (SH) foram extraídas de acordo com procedimento adaptado de CLAPP et al. (1993). Transferiram-se 50,0 g de amostra de sedimento seco para frasco de polietileno de 1,0 L, adicionaram-se 500 mL de solução de HCl 0,10 mol L⁻¹ e ajustou o pH em 1,5 com solução de HCl 1,0 mol L⁻¹. Deixou-se a mistura HCl/sedimento sob agitação por 1 hora e em seguida fez-se centrifugação a força de 1478 g por 10 minutos separando-se o sobrenadante do resíduo. Ajustou-se o pH do resíduo em 7,0 com solução de NaOH 1,0 mol L⁻¹ e adicionaram-se 500,0 mL de solução de NaOH 0,10 mol L⁻¹. Deixou-se a mistura sob agitação mecânica em mesa agitadora (ver Figura 11) por 4 horas e, após repouso de 12 horas, separou-se o sobrenadante (SH) do resíduo (humina) com auxílio de pipeta (SANTOS, 2003).

Figura 11 – Extração de substâncias húmicas dos sedimentos.



2.10 Digestão ácida das substâncias húmicas extraídas das amostras de sedimentos para quantificar Cu e Pb.

Em 25,0 mL de amostra foram adicionados 2,5 mL de solução de peróxido de hidrogênio 30% (v/v), deixou-se em repouso durante cinco minutos, adicionaram-se mais 2,5 mL de solução de peróxido de hidrogênio e deixou-se em repouso durante 12 horas. Após repouso, adicionaram-se 5,0 mL de solução nitro/perclórica 3:1 (v/v) e aqueceu-se em bloco digester até a solução tornar-se límpida. Transferiram-se os digeridos para balões volumétricos de 25,0 mL e completou-se o volume com água.

2.11 Preparo das amostras de substâncias húmicas extraídas das amostras de sedimento para quantificar Hg total.

Em 20,0 mL de extrato húmico foram adicionados 2,0 mL de solução de cloreto de bromo $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ e aguardou-se 30 minutos. Em temperatura ambiente, o cloreto de bromo promove a oxidação das formas orgânicas do mercúrio e deixa o metal livre para a ação do cloreto estano (BISINOTI, 2005). Em seguida, foram adicionados 2,0 mL de cloridrato de hidroxilamina 15% (m/v) para reduzir o excesso de cloreto de bromo, fechou-se o frasco e agitou-se suavemente. Após esta etapa, adicionou-se 1,0

mL de solução de cloreto estanoso 10% (m/v) para reduzir o Hg^{2+} a Hg^0 , fechou-se o frasco manualmente por um minuto (SANTOS, 2003).

2.12 Determinação de carbono orgânico total (COT)

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

Em tubos de vidro, adicionaram-se 10,0 mg de HgSO_4 , 5,00 mL de solução de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,0100 mol L^{-1} , 25,00 mL de amostra e 10,0 mL de mistura H_2SO_4 contendo 10,0 g de AgSO_4 por litro. Colocaram-se os tubos em bloco digestor e aqueceu-se a 40 °C por 12 horas para diminuir o volume e posteriormente a 150 °C por 2 horas para oxidação da matéria orgânica. Após resfriamento, transferiu-se o conteúdo para erlenmeyer de 250,0 mL, adicionaram-se 5 gotas de indicador ferroína e titulou-se com solução de $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ 0,01 mol L^{-1} , previamente padronizada contra $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,0100 mol L^{-1} . Uma prova em branco utilizando água e solução padrão de hidrogenoftalato de potássio em cada conjunto de soluções tituladas.

2.13 Preparo das amostras de sedimentos para determinação das concentrações totais, cobre, chumbo, ferro e manganês.

Alíquotas de 1,0 g de amostra de sedimento (em triplicata) foram transferidas para frascos de 125 mL e adicionaram-se 15 mL de solução de água régia ($\text{HCl}:\text{HNO}_3$ 3:1 (v:v)). Os frascos com as misturas e a prova em branco foram cobertos com vidro de relógio e colocados em chapa de aquecimento a temperatura de 90°C por 60 minutos. Ao final da digestão as amostras foram filtradas, transferidas para balões de 25 mL e completou-se o volume com água. Em seguida as amostras foram transferidas para frascos de polietileno e estocadas até a análise.

2.14 Extração sequencial das amostras de sedimento

A extração sequencial foi feita de acordo com o procedimento recomendado pela BCR utilizando-se um agitador “end-over-end” (ver Figura 12). Nesta etapa apenas as frações de sedimento <63 µm dos três diferentes tipos de água investigados foram submetidas ao procedimento de extração, pois somente neste ponto as concentrações das espécies estudadas estavam acima ou próximas dos valores, TEL e PEL fornecidos pelo CCME e preconizados por órgãos ambientais, como exemplo, Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life.

Figura 12 - Agitador tipo “end-over-end” utilizado na extração sequencial das espécies metálicas.



O procedimento consistiu na obtenção de quatro frações, e as etapas foram realizadas da seguinte maneira:

Etapa 1 - Obtenção da primeira fração

1,0 g de amostra foi mantida sob agitação por 16 h em contato com solução de ácido acético 0,10 mol L⁻¹, centrifugou-se a 3200 rpm e o sobrenadante recolhido para análise. Posteriormente lavou-se o material com 10 mL de água, com agitação por 10 minutos, centrifugação descartando-se o sobrenadante.

Etapa 2 - Obtenção da segunda fração

Ao resíduo da primeira fração adicionaram-se 40 mL de solução de cloreto de hidroxilamônio 0,5 mol L⁻¹ (pH 1,5, ajustado com solução de HNO₃), a mistura foi mantida em agitação por 16 horas e o restante do procedimento foi feito conforme descrito para a primeira a fração.

Etapa 3 - Obtenção da terceira fração

Ao resíduo da segunda fração adicionaram-se 10 mL de solução de H_2O_2 9,0 mol L^{-1} . Manteve-se a mistura por uma hora a temperatura ambiente com o frasco fechado e agitação a cada 10 minutos. Em seguida aqueceu-se por 1 hora em banho-maria a 85°C , abriu-se o frasco e levou-se a secar. Posteriormente, ao resíduo seco, adicionaram-se 5 mL de solução de H_2O_2 9,0 mol L^{-1} e aqueceu-se novamente a 85°C até quase a secar. Em seguida, adicionaram-se 40 mL de solução de acetato de amônio 1,0 mol L^{-1} e manteve-se sob agitação por 16 horas. O restante do procedimento feito conforme descrito para a primeira fração.

Etapa 4 - Obtenção da quarta fração

A quarta fração foi obtida submetendo o resíduo da etapa anterior a tratamento com solução de água-régia e aquecimento conforme descrito em 2.13.

2.15 Determinações das espécies metálicas

Em todo o trabalho, as determinações de cobre, chumbo, manganês e ferro foram feitas por Espectrometria de Emissão Atômica com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP/OES), conforme especificações/recomendações do fabricante.

Em amostras sólidas (sedimentos) mercúrio total foi determinado como descrito em 2.8 e nos extratos húmicos as fizeram-se as determinações por Espectrometria de fluorescência atômica por geração de vapor frio, conforme especificações/recomendações do fabricante.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

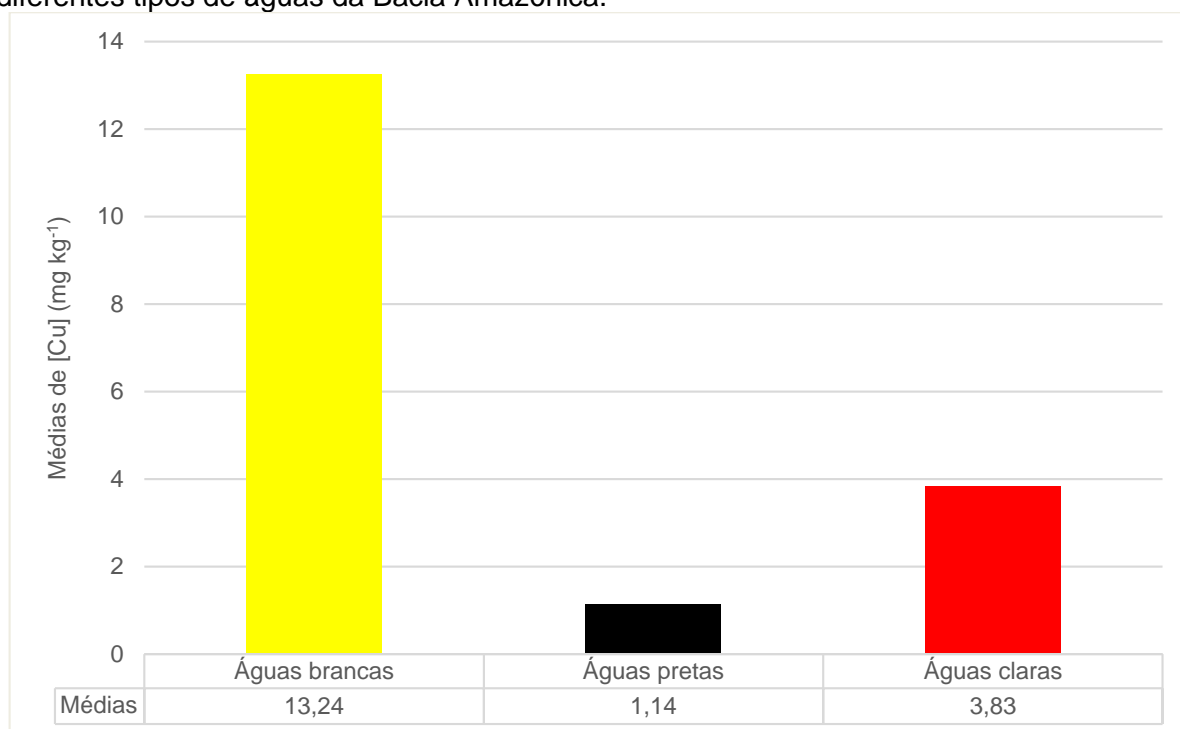
3.1 Sedimentos

A análise estatística mostrou haver diferenças significativas nas concentrações de cobre, chumbo e SH entre os sedimentos coletados nos três mananciais com diferentes tipos de águas sendo, água branca (Rio Madeira), água preta (Rio Negro) e água clara (Rio Tocantins).

3.1.1 Cobre

A Figura 13 apresenta a comparação entre as médias de concentração de cobre nos sedimentos coletados nos três rios com diferentes tipos de água. Os maiores valores foram determinados no Rio Madeira (águas brancas), Rio Tocantins (águas claras) e Rio Negro (águas pretas). Pode-se estabelecer a seguinte ordem decrescente de concentração média de cobre nos sedimentos: águas brancas > águas claras > águas pretas.

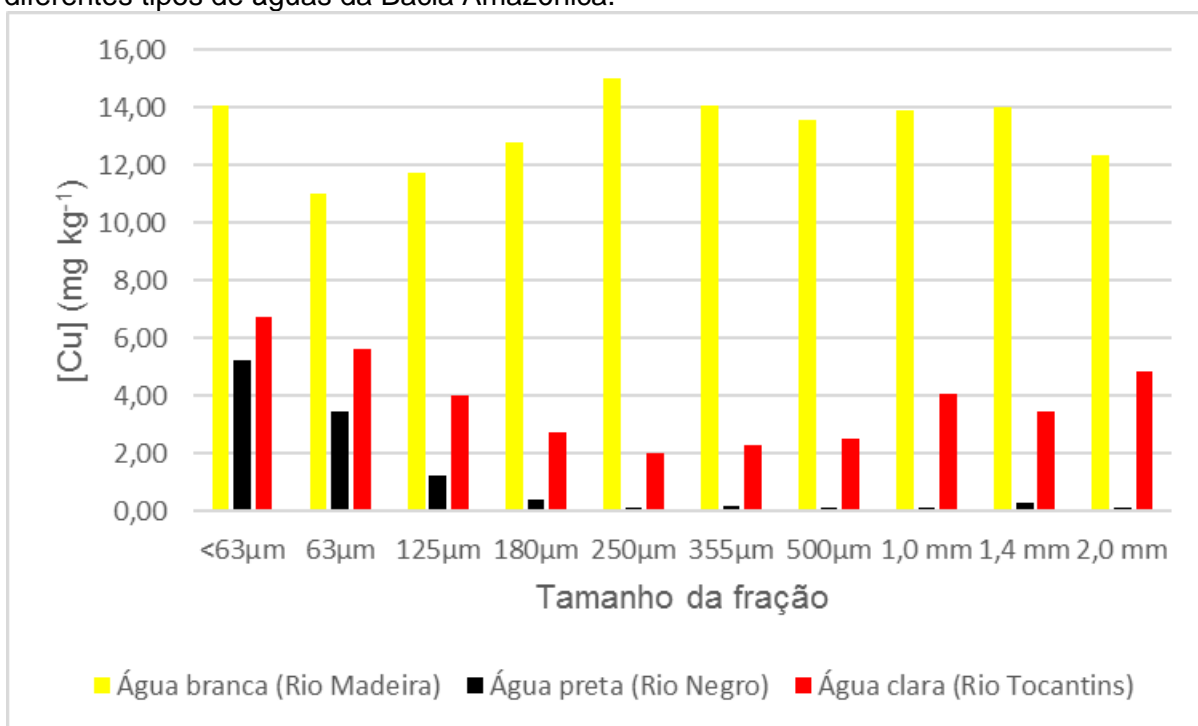
Figura 13 – Médias de concentração de cobre em sedimentos coletados em rios com diferentes tipos de águas da Bacia Amazônica.



Para fins de comparação, considerou-se nas discussões que frações menores de sedimentos estão entre <63 – 180 µm; intermediárias 250 – 500 µm e maiores 1,0 – 2,0 mm. A Figura 14 apresenta os valores de concentração de cobre em cada fração de sedimentos extraídos dos três mananciais, caracterizando distribuição de cobre

relativamente uniforme nas frações do Rio Madeira (águas brancas). As concentrações de matéria orgânica para este manancial (ver Figura 20) também apresentaram distribuição uniforme. Logo, neste caso, pode-se inferir que, os fatores que influenciam na complexação da espécie cobre não dependem da granulometria.

Figura 14 - Concentração de cobre nas frações de sedimentos coletados em rios com diferentes tipos de águas da Bacia Amazônica.



Nos sedimentos do Rio Tocantins (águas claras) cobre está mais concentrado nas frações menores e maiores, embora a concentração de matéria orgânica (ver Figura 20) esteja distribuída de maneira relativamente uniforme entre as frações. Isto pode ser indicativa que, neste caso, parâmetros tais como tamanho molecular das substâncias húmicas, grupos funcionais preferenciais, relação [metal]/[SH] etc. os quais governam as interações entre espécies metálicas e matéria orgânica em sistemas aquáticos (ROCHA et al., 1997) não estão favorecendo a complexação de cobre em sedimentos com granulometrias intermediárias.

Entretanto, no Rio Negro (águas pretas), observam-se as maiores concentrações de cobre nas frações de menores granulometrias granulometria, indicando relação entre a concentração do metal, o tamanho das partículas do sedimento e o teor de matéria orgânica (ver Figura 20). Ainda, quanto ao Rio Negro, os resultados deste trabalho corroboram com aqueles de Pinto et al., (2009), no qual foram determinadas concentrações entre 0,01 e 5,0 mg kg⁻¹ de cobre. Também, para

o Rio Madeira, as concentrações são concordantes com as determinadas por Santos, (2014). Em estudos de sedimentos de fundo coletados no Rio Madeira o autor determinou concentrações médias de cobre $18,73 \text{ mg kg}^{-1}$ e neste trabalho, determinaram-se médias de $15,01 \text{ mg kg}^{-1}$.

O Quadro 02 apresenta ordens decrescentes de concentrações de cobre em cada fração dos sedimentos, caracterizando, para o Rio Negro (águas pretas) tendência das maiores médias de concentrações se encontrarem nas frações de menores granulometrias. De acordo com Groot, (1995), frações de sedimentos $<63 \mu\text{m}$ têm elevada área superficial, presença de cargas na superfície e é a fração correspondente ao material transportado na suspensão por longas distâncias pela correnteza.

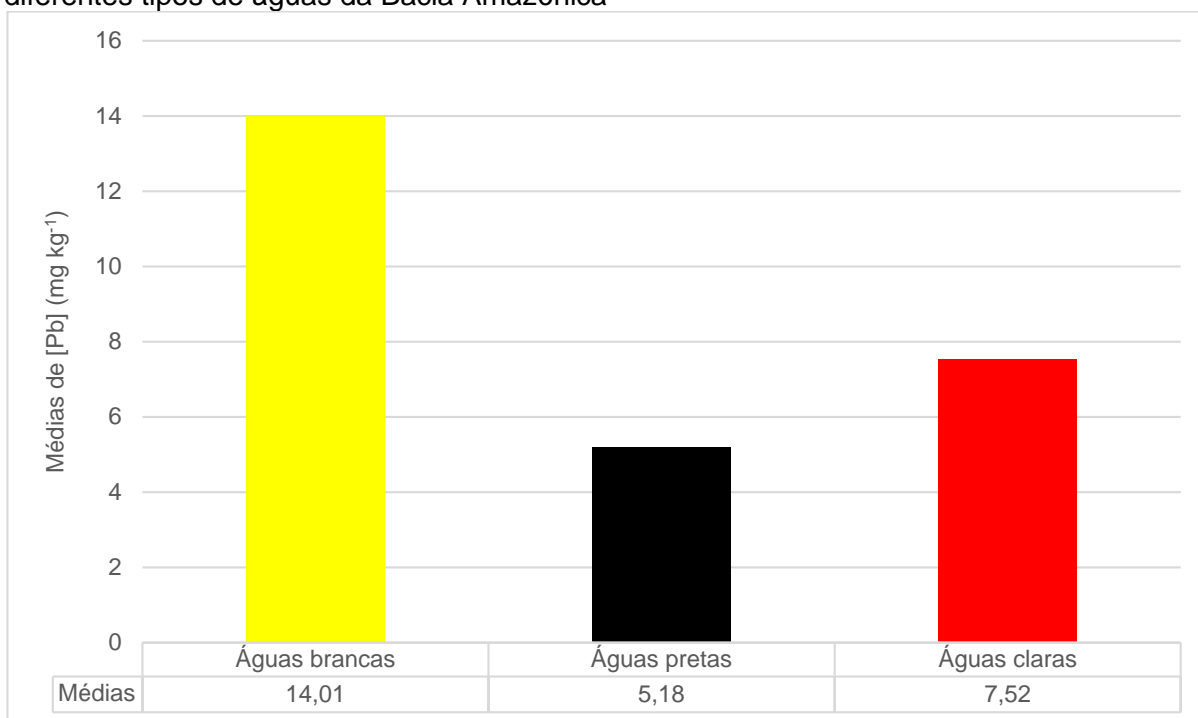
Quadro 02 - Ordem decrescente da distribuição de cobre nas frações de sedimentos coletados em rios com diferentes tipos de águas da Bacia Amazônica.

Tipos de águas	Distribuição de cobre nas frações de sedimentos
Branca (Rio Madeira)	$250 \mu\text{m} > <63 \mu\text{m} = 355 \mu\text{m} > 1,4 \text{ mm} = 1,0 \text{ mm} > 500 \mu\text{m} > 180 \mu\text{m} > 2,0 \text{ mm} > 125 \mu\text{m} > 63 \mu\text{m}$
Preta (Rio Negro)	$<63 \mu\text{m} < 125 \mu\text{m} > 63 \mu\text{m} > 180 \mu\text{m} > 1,4 \text{ mm} > 355 \mu\text{m} > 250 \mu\text{m} = 1,0 \text{ mm} > 2,0 \text{ mm} > 500 \mu\text{m}$
Clara (Rio Tocantins)	$<63 \mu\text{m} > 63 \mu\text{m} > 2 \text{ mm} > 1,0 \text{ mm} > 125 \mu\text{m} > 1,4 \text{ mm} > 180 \mu\text{m} > 500 \mu\text{m} > 355 \mu\text{m} > 250 \mu\text{m}$

3.1.2 Chumbo

A Figura 15 apresenta as comparações entre as médias de concentrações de chumbo nos sedimentos dos três rios. O Rio Madeira (águas brancas) tem as maiores médias de concentração de Pb, seguido pelo Rio Tocantins (águas claras) e Rio Negro (águas pretas). Pode-se estabelecer a seguinte ordem decrescente de concentração de chumbo nos sedimentos: águas brancas > águas claras > águas pretas. Quanto às concentrações, os resultados são concordantes com os determinados por Santos, (2014). Estudando de sedimentos de fundo coletados no Rio Madeira determinou concentrações médias de $13,47 \text{ mg kg}^{-1}$, e neste trabalho determinaram-se concentrações médias de $15,56 \pm 0,19 \text{ mg kg}^{-1}$.

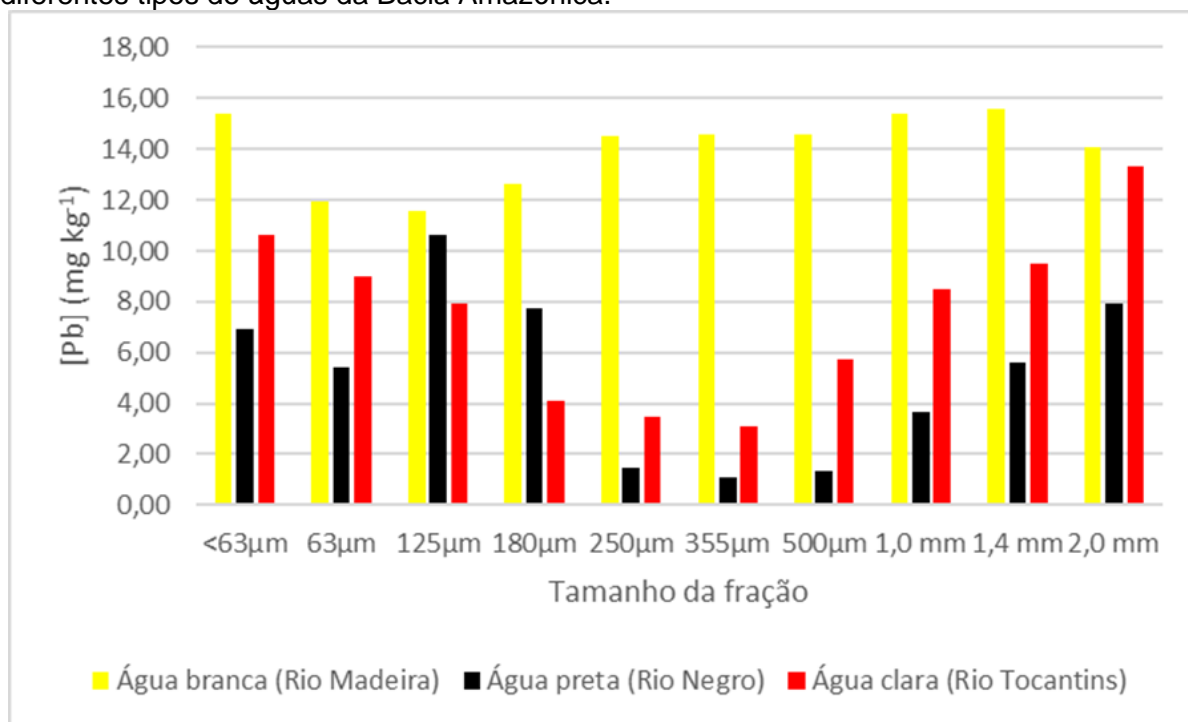
Figura 15 – Médias de concentração de chumbo em sedimentos coletados em rios com diferentes tipos de águas da Bacia Amazônica



A Figura 16 apresenta as concentrações médias de chumbo em cada fração dos sedimentos. No Rio Madeira (águas brancas), chumbo teve comportamento semelhante ao cobre. As concentrações do metal e da matéria orgânica (ver Figura 20) estão distribuídas de maneiras relativamente uniformes, indicando independência da granulometria para os parâmetros que influenciam na complexação da espécie chumbo.

No Rio Negro (águas pretas) e Tocantins (águas claras), as maiores médias de concentração de chumbo estão nas frações de menores e maiores granulometrias, com baixas concentrações nas frações intermediárias. Logo, também neste caso, parâmetros influenciadores da complexação de chumbo pela matéria orgânica não favorecem a complexação desta espécie em sedimentos com granulometrias intermediárias. Minello et al., (2010), investigando a labilidade relativa de espécies metálicas em sedimentos de fundo coletados no reservatório da usina hidrelétrica de Ilha Solteira – SP (Rio Grande – águas claras), caracterizaram a presença de chumbo em maiores concentrações nos sedimentos de menores granulometrias, ou seja, frações <63 μm .

Figura 16 - Concentração de chumbo nas frações de sedimentos coletados em rios com diferentes tipos de águas da Bacia Amazônica.



O Quadro 03 apresenta ordem decrescente das médias de concentração de chumbo nas frações das amostras de sedimento dos mananciais com diferentes tipos de água da Bacia Amazônica.

Quadro 03 - Ordem decrescente da distribuição de chumbo nas frações de sedimentos coletados em rios com diferentes tipos de águas da Bacia Amazônica.

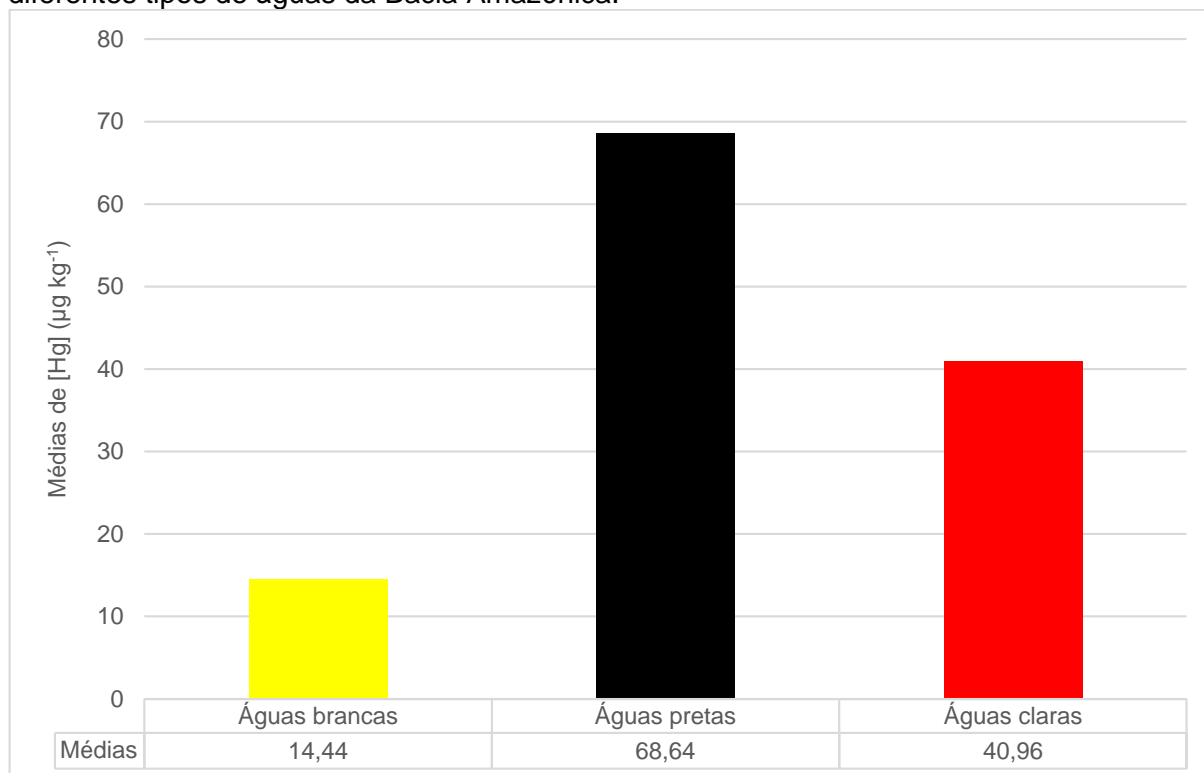
Tipos de águas	Distribuição de chumbo nas frações de sedimentos
Brancas (Rio Madeira)	1,4 mm > <63 µm = 1,0 mm > 500 µm > 355 µm > 250 µm > 2,0 mm > 180 µm > 63 µm > 125 µm
Pretas (Rio Negro)	125 µm > 2,0 mm > 180 µm > <63 µm > 1,4 mm > 63 µm > 1,0 mm > 250 µm > 500 µm > 355 µm
Claros (Rio Tocantins)	2,0 mm > <63 µm > 1,4 mm > 63µm > 1,0 mm > 125 µm > 500 µm > 180 µm > 250 µm > 355 µm

3.1.3 Mercúrio

A Figura 17 apresenta a comparação entre as médias das concentrações de mercúrio nos sedimentos coletados nos três rios. As maiores médias de concentrações de Hg foram determinadas no Rio Negro (águas pretas) em seguida no Rio Tocantins (águas claras) e Madeira (águas brancas), caracterizando-se a seguinte ordem decrescente de

concentração média de mercúrio nos sedimentos: águas pretas > águas claras > águas brancas.

Figura 17 – Médias de concentração de mercúrio em sedimentos coletados em rios com diferentes tipos de águas da Bacia Amazônica.



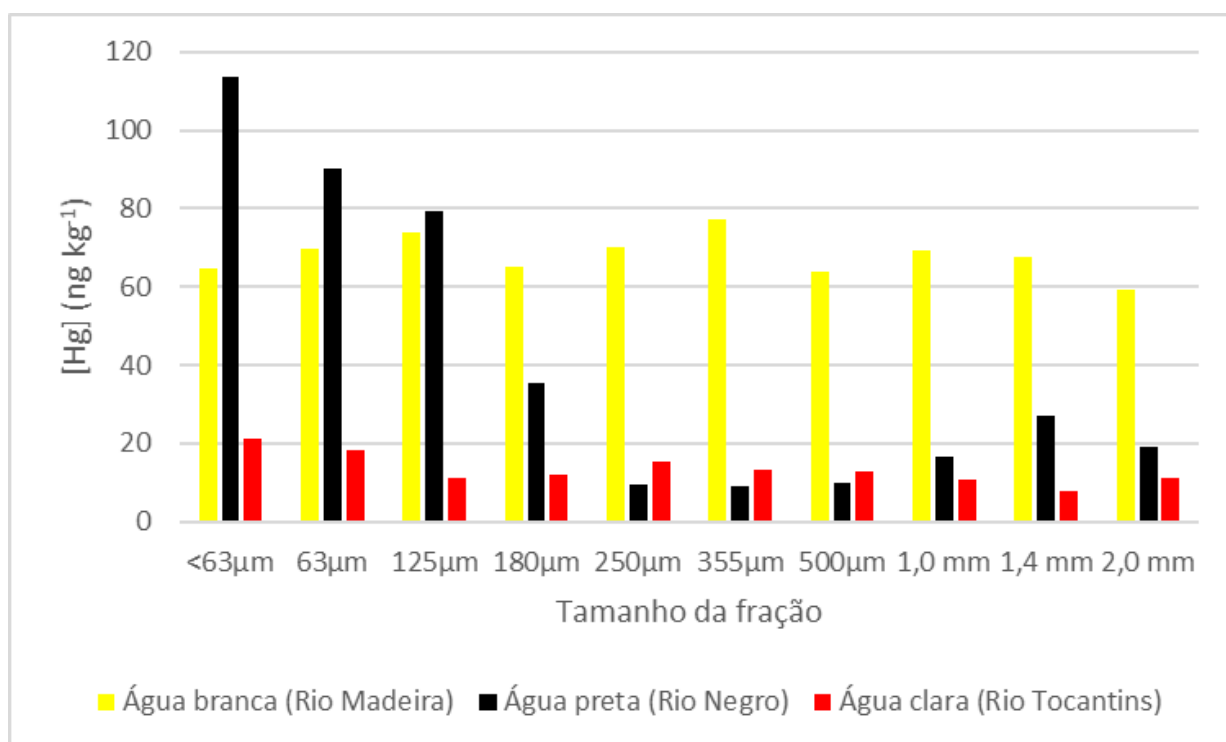
Na Figura 18 são apresentadas as médias de concentrações de mercúrio nas frações de sedimentos. Para o Rio Negro, a média de concentração $113,43 \pm 6,97 \mu\text{g kg}^{-1}$ determinada neste trabalho está de acordo com resultados obtidos por Bisinoti, (2005), a qual também estudando sedimentos coletados no médio Rio Negro determinou média de $155,4 \pm 9,0 \mu\text{g kg}^{-1}$ de mercúrio. As maiores médias foram determinadas nas frações de menores granulometrias, também em concordância com a caracterização das maiores concentrações de matéria orgânica nas menores frações para o manancial de águas pretas (ver Figura 20). Ou seja, neste caso, existe correlação direta entre o teor de matéria orgânica, granulometria e a concentração de mercúrio.

Estima-se que cerca de 50% do carbono orgânico dissolvido (COD) em águas superficiais e oceânicas consiste de matéria orgânica refratária do tipo substâncias húmicas (SH) (ROCHA e ROSA, 2003). Assim, as SH exercem importante papel nos fenômenos associados à complexação / redução do íon mercúrio(II), participando ativamente no ciclo desta espécie em águas naturais, principalmente naquelas

predominantemente escuras como, por exemplo, aquelas da Bacia Hidrográfica do Rio Negro na Região Amazônica (FADINI e JARDIM, 2001; ROCHA e ROSA., 2003).

Nas frações de sedimentos do Rio Madeira (águas brancas) e Rio Tocantins (águas claras) houve distribuições relativamente uniformes das concentrações de mercúrio, assim como nos teores de carbono orgânico total (ver Figura 20). Nestes casos, também ocorreu relação direta entre concentrações de mercúrio e matéria orgânica. Entretanto, esta relação foi independente da granulometria das frações de sedimentos.

Figura 18 - Concentração de mercúrio nas frações de sedimentos coletados em rios com diferentes tipos de águas da Bacia Amazônica.



O Quadro 04 apresenta a ordem decrescente de distribuição de mercúrio nas diferentes frações dos sedimentos coletados nos rios Madeira, Negro e Tocantins.

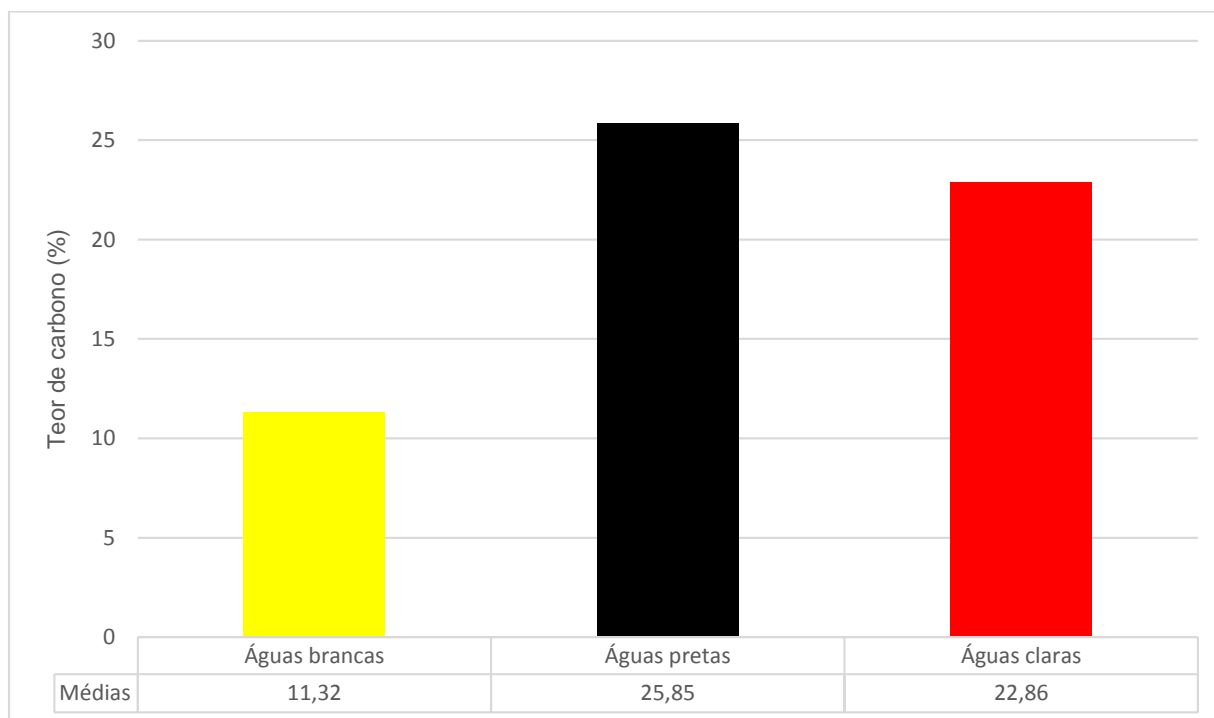
Quadro 04 - Ordem decrescente da distribuição de mercúrio nas frações de sedimentos coletados em rios com diferentes tipos de águas da Bacia Amazônica.

Tipos de águas	Distribuição de mercúrio nas frações de sedimentos
Branças (Rio Madeira)	355 µm > 125 µm > 250 µm > 63 µm > 1,0 mm > 1,4 mm > 180 µm > <63 µm > 500µm > 2,0mm
Pretas (Rio Negro)	<63µm > 63 µm > 125 µm > 180 µm > 1,4mm > 2,0 mm > 1 mm > 500 µm > 250 µm > 355 µm
Claros (Rio Tocantins)	<63 µm > 63 µm > 250 µm > 355 µm > 500 µm > 180 µm > 2,0 mm > 125 µm > 1,0 mm > 1,4 mm

3.1.4 Matéria orgânica

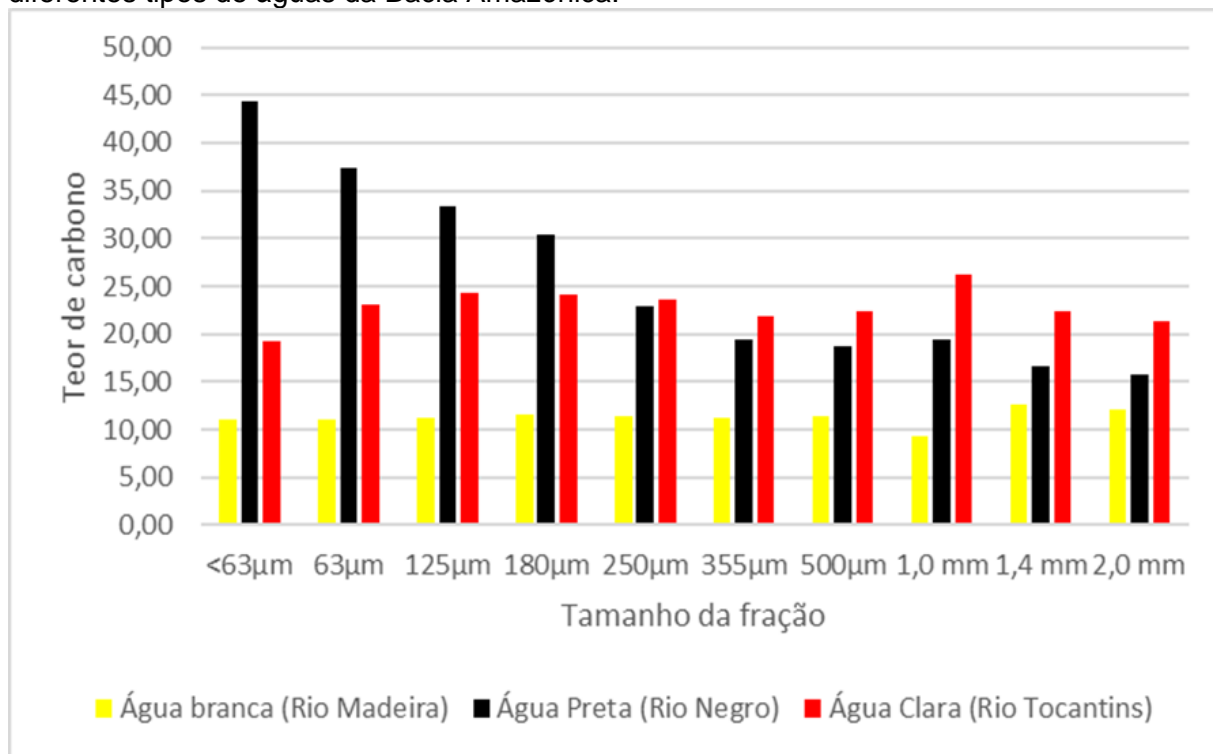
A Figura 19 apresenta o Teor de carbono orgânico (matéria orgânica) nos sedimentos coletados nos três rios com diferentes tipos de água. Pode-se estabelecer a seguinte ordem decrescente de matéria orgânica nos sedimentos: águas pretas > águas claras > águas brancas.

Figura 19 – Teor de carbono nos sedimentos coletados em rios com diferentes tipos de águas da Bacia Amazônica.



Na Figura 20 estão apresentados os teores de carbono em cada fração dos sedimentos coletados nos rios com diferentes tipos de águas. Na comparação entre as frações de cada rio, observa-se que os teores de carbono no rio de águas pretas são maiores nas frações com menor granulometria, enquanto que, nos rios com águas brancas e claras há distribuição relativamente uniforme entre as frações. Ou seja, os sedimentos coletados nestes mananciais não apresentaram dependência do teor de matéria orgânica com a granulometria das frações.

Figura 20 - Teor de carbono orgânico total nas frações de sedimentos coletados em rios com diferentes tipos de águas da Bacia Amazônica.



O Quadro 05 apresenta a ordem decrescente de distribuição do teor de carbono nas diferentes frações dos rios Madeira, Negro e Tocantins.

Quadro 05 - Ordem decrescente do teor de carbono orgânico nas frações de sedimentos coletados nos três mananciais com diferentes tipos de águas da Bacia Amazônica.

Tipos de águas	Teor de carbono nas frações de sedimentos
Branças (Rio Madeira)	1,4 mm > 2,0 mm > 180 µm > 250 µm > 500 µm > 250 µm > 355 µm > 125 µm > 63 µm > <63µm > 1 mm
Pretas (Rio Negro)	<63µm > 63 µm > 125 µm > 180 µm > 250 µm > 355 µm > 1 mm > 500 µm > 1,4 mm > 2,0mm
Claros (Rio Tocantins)	1,0 mm > 125 µm > 180 µm > 250 µm > 63 µm > 500 µm > 1,4 mm > 355 µm > 2,0 mm > <63 µm

A Resolução CONAMA nº 454/2012 estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos mínimos para a avaliação do material a ser dragado em águas. Para a classificação do material a ser dragado são definidos critérios de qualidade sendo o nível 1 o limiar abaixo do qual prevê-se baixa probabilidade de efeitos adversos à biota e o nível 2 o limiar acima do qual prevê-se um provável efeito adverso à biota. Esta resolução preconiza para os elementos Cu 35,7 e 197, para Pb 35 e 91,3 e para Hg 0,17 e 0,486 mg kg⁻¹ para os níveis 1 e 2, respectivamente. Entretanto, as concentrações médias desses metais potencialmente tóxicos determinadas nos sedimentos coletados nos três tipos de

mananciais investigados foram Hg 87,26 ng g⁻¹, Cu e Pb 15,01 e 15,38 mg kg⁻¹, respectivamente, no Rio Madeira (águas brancas). No Rio Negro (águas pretas), foram Hg 113,43 ng g⁻¹, Cu e Pb 1,27 e 10,62 mg kg⁻¹, respectivamente. No Rio Tocantins (águas claras), foram Hg 21,05 ng g⁻¹, Cu e Pb 6,32 e 13,31 mg kg⁻¹, respectivamente. Valores estes que atendem aqueles preconizados pela Resolução CONAMA nº 454/2012. Ressalta-se que, embora não seja uma legislação específica para a matriz sedimento, para fins de avaliação de reservatórios de hidrelétricas no Brasil, o IBAMA aceita estes padrões como balizadores legais.

3.2 Substâncias húmicas extraídas dos sedimentos

A análise estatística mostrou haver diferenças significativas nas concentrações de cobre, chumbo e mercúrio entre as substâncias húmicas (SH) extraídas das amostras de sedimentos coletados nos Rios Madeira (águas brancas), Negro (águas pretas) e Tocantins (águas claras). Entretanto, comparando as concentrações de um mesmo metal, no mesmo manancial, entre as diferentes frações não há diferenças significativas.

3.2.1 Cobre

A Figura 21 apresenta a comparação entre as médias de concentrações de cobre nas substâncias húmicas extraídas dos sedimentos coletados nos três rios com diferentes tipos de água. As maiores concentrações médias de Cu foram determinadas nas SH extraídas dos sedimentos dos Rios Tocantins (águas claras), Madeira (águas brancas) e Negro (águas pretas), com a seguinte ordem decrescente de concentrações médias de cobre nas SH extraídas dos sedimentos: águas claras > águas brancas > águas pretas.

A Figura 22 apresenta as concentrações de cobre nas substâncias húmicas extraídas das frações granulométricas dos sedimentos coletados nos rios com diferentes tipos de águas. No Rio Madeira (águas brancas), as maiores concentrações estão nas SH extraídas das frações com maior granulometria. Assim, os fatores que influenciam na complexação da espécie Cu nas SH dependem da granulometria física. Rocha et al. (2000) a partir de estudos espectroscópicos em frações de SH extraídas de manancial de águas pretas (não impactado) no Estado de São Paulo – Brasil, caracterizaram que cobre complexa preferencialmente com frações húmicas de menores tamanhos moleculares (<5kDa). Neste caso, pode-se inferir que as

moléculas húmicas de menores tamanhos estão nas frações de maior granulometria física.

Figura 21 – Médias de concentração de cobre em SH extraídas de sedimentos coletados em rios com diferentes tipos de águas da Bacia Amazônica.

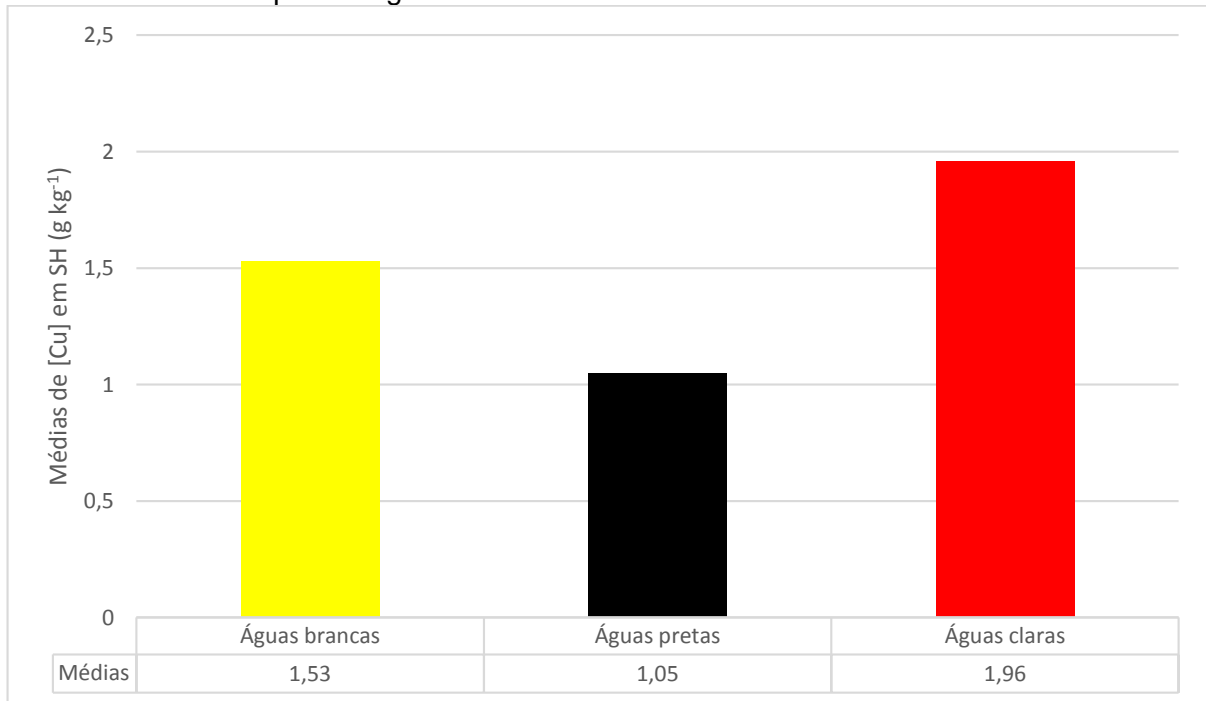
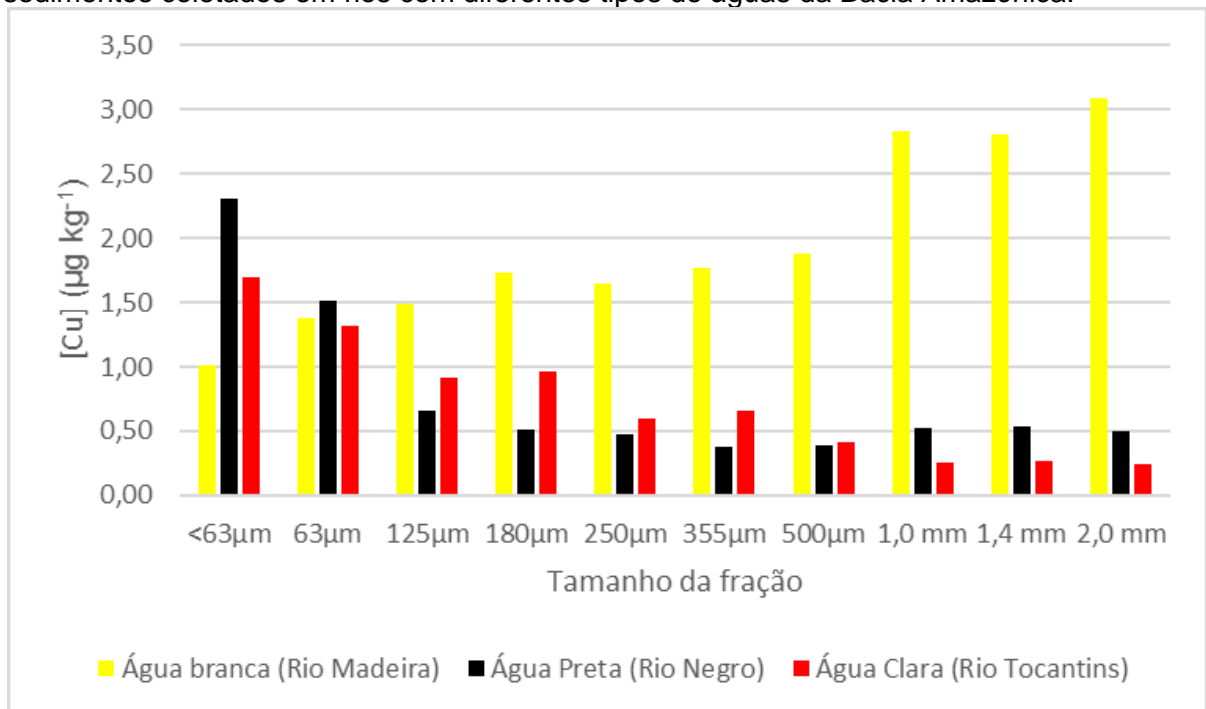


Figura 22 – Concentração de cobre nas substâncias húmicas extraídas das frações de sedimentos coletados em rios com diferentes tipos de águas da Bacia Amazônica.



Por outro lado, nos Rios Negro (águas pretas) e Tocantins (águas claras) as maiores concentrações de cobre foram determinadas nas substâncias húmicas

extraídas das frações granulométricas menores. É provável que grupos funcionais das SH como carboxílicos fenólicos e hidroxílicos (BUFFLE, 1990) devem estar presentes preferencialmente nas moléculas de SH extraídas de frações com menores granulometrias.

O Quadro 06 apresenta a distribuição de cobre nas substâncias húmicas extraídas das diferentes frações de sedimentos coletados nos rios com diferentes tipos de águas. Ao comparar os comportamentos na distribuição de Cu nas SH extraídas das frações de sedimento do Rio Madeira com aquelas extraídas das frações de sedimento dos Rios Tocantins e Negro observa-se que são inversas em relação às granulometrias.

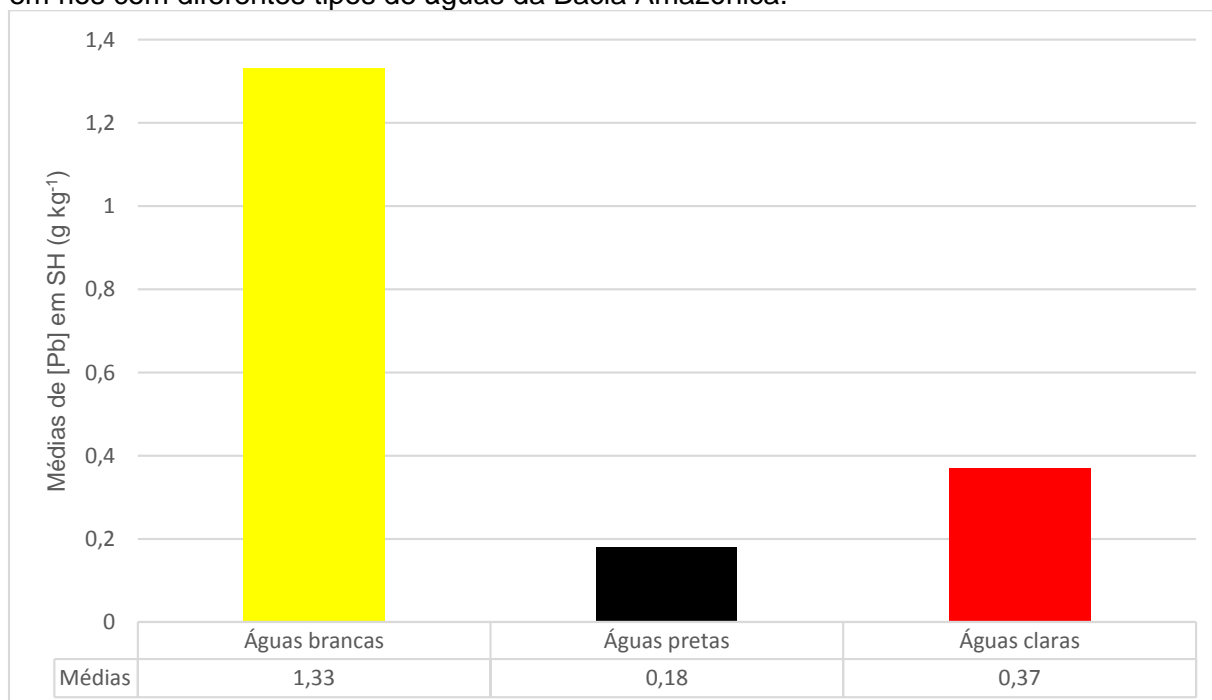
Quadro 06 - Ordem decrescente da distribuição de cobre nas substâncias húmicas extraídas das frações de sedimentos coletados em rios com diferentes tipos de águas da Bacia Amazônica.

Tipos de águas	Distribuição de cobre nas frações húmicas
Branças (Rio Madeira)	2,0 mm > 1,0 mm > 1,4 mm > 500 µm > 355 µm > 180 µm > 250 µm > 125 µm > 63 µm > <63 µm
Pretas (Rio Negro)	<63 µm > 63 µm > 125 µm > 180 µm > 250 µm > 500 µm > 2,0 mm > 355 µm
Claras (Rio Tocantins)	>63 µm > <63 µm > 180 µm > 125 µm > 355 µm > 250 µm > 500 µm > 1,4 mm > 1,0 mm > 2,0 mm

3.2.2 Chumbo

A Figura 23 apresenta a comparação entre as médias de concentração de chumbo nas substâncias húmicas extraídas dos sedimentos dos três rios. As maiores concentrações médias de Pb foram nos Rios Madeira (águas brancas) e Tocantins (águas claras), com a seguinte ordem decrescente de concentrações médias de chumbo nas substâncias húmicas extraídas dos sedimentos: águas brancas > águas claras > águas pretas.

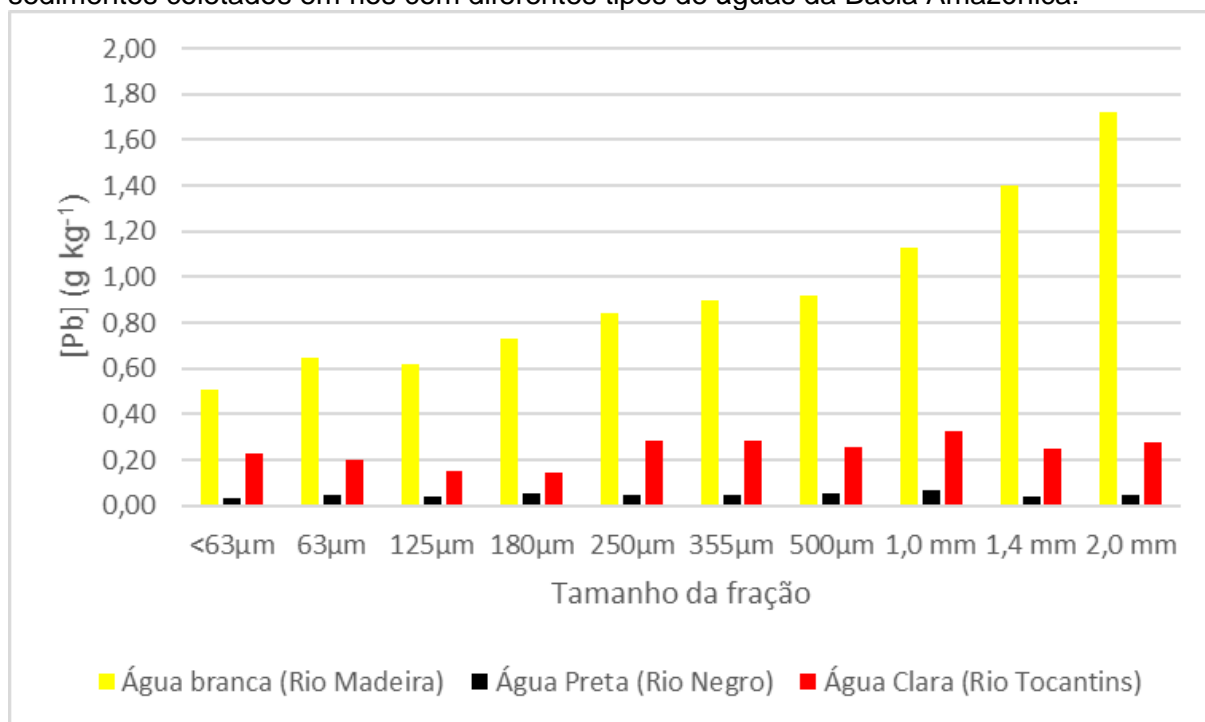
Figura 23 – Médias de concentração de chumbo em SH extraídas de sedimentos coletados em rios com diferentes tipos de águas da Bacia Amazônica.



A Figura 24 apresenta as concentrações de chumbo nas substâncias húmicas extraídas das frações granulométricas dos sedimentos coletados nos rios com diferentes tipos de águas. No Rio Madeira (águas brancas) as maiores concentrações foram determinadas nas SH extraídas das frações com maiores granulometrias. Como em sistemas aquáticos as complexações e estabilidades dos complexos formados com as moléculas húmicas são altamente dependentes de parâmetros inerentes ao meio (salinidade, tamanhos de moléculas, relação [Pb]/[HS] e pH), de maneira geral, estas condições estão favorecendo a complexação Pb-HS nas frações de sedimentos com maiores granulometrias (BURBA,1994).

Nos Rios Tocantins e Negro, observa-se distribuição relativamente uniforme das concentrações de chumbo nas substâncias húmicas independentemente da granulometria. Indicando distribuição uniforme do(s) parâmetro(s) que influencia(m) na complexação de chumbo pelas SH. Entretanto, caracterizou-se que as concentrações de chumbo no Rio Negro foram extremamente baixas, próximas ao limite de determinação da técnica utilizada para as determinações.

Figura 24 – Concentração de chumbo nas substâncias húmicas extraídas das frações de sedimentos coletados em rios com diferentes tipos de águas da Bacia Amazônica.



O Quadro 07 apresenta a ordem decrescente da distribuição de chumbo nas substâncias húmicas extraídas das frações dos sedimentos coletados nos Rios Madeira, Negro e Tocantins.

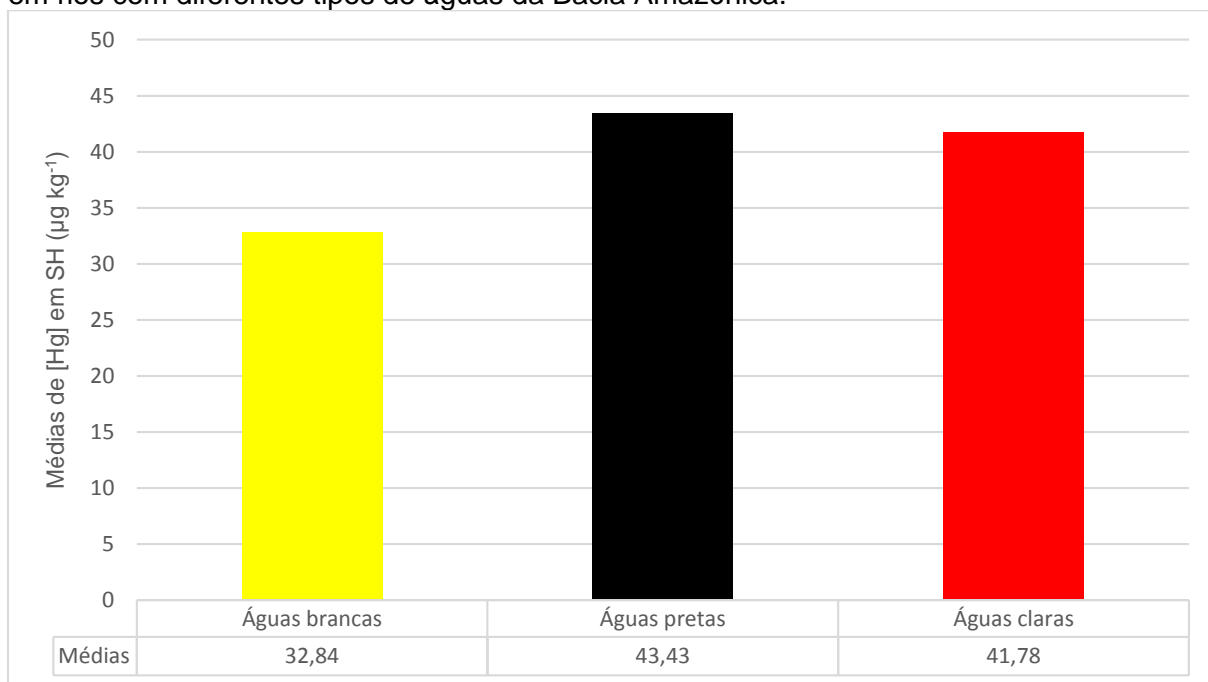
Quadro 07 - Ordem decrescente da distribuição de chumbo nas substâncias húmicas extraídas frações de sedimentos coletados em rios com diferentes tipos de águas da Bacia Amazônica.

Tipos de águas	Distribuição de chumbo nas frações húmicas
Brancas (Rio Madeira)	2,0 mm > 1,4 mm > 1,0 > 500 µm < 355 µm > 250 µm > 180 µm > 63 µm > 125 µm > <63 µm
Pretas (Rio Negro)	1,0 mm > 500 µm = 180 µm > 250 µm = 355 µm = 63 µm = 2,0 mm > 1,4 mm = 125 µm = <63 µm
Claras (Rio Tocantins)	1,0 mm > 355 µm = 250 µm = 2,0 mm > 500 µm = 1,4 mm > <63 µm > 63 µm > 125 µm > 180 µm

3.2.3 Mercúrio

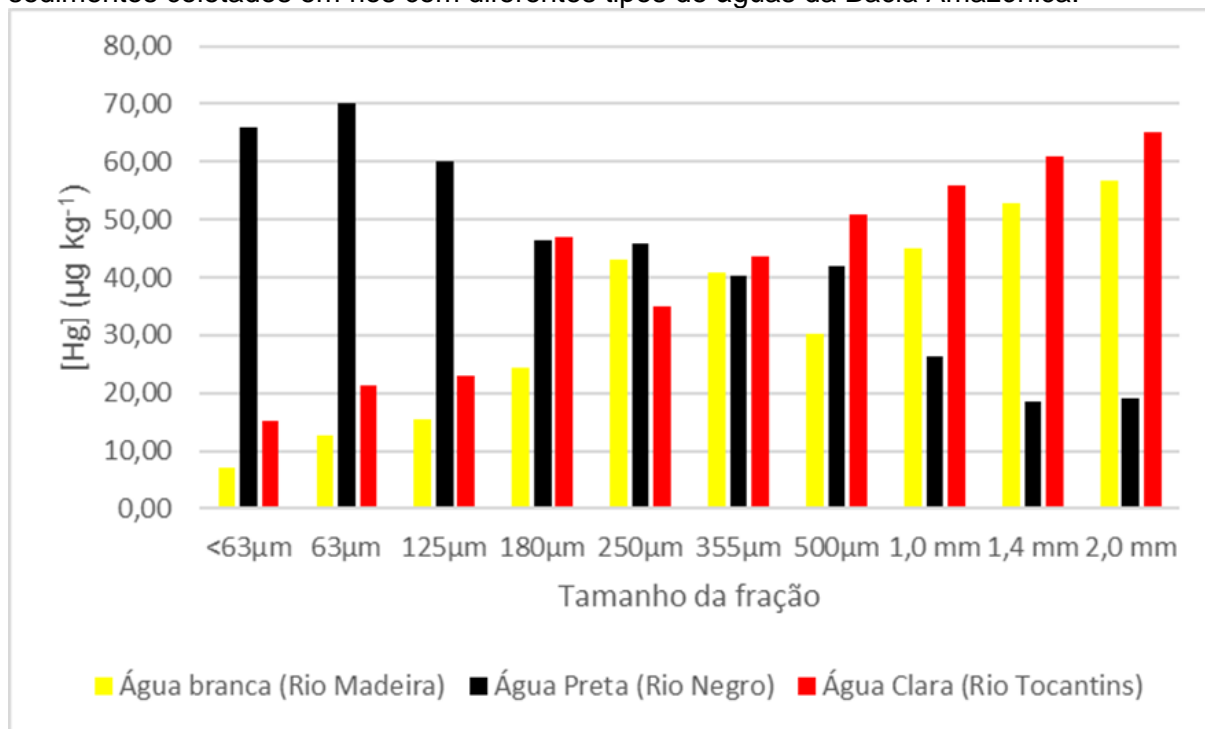
A Figura 25 apresenta a comparação entre as médias de concentrações de mercúrio nas SH extraídas dos sedimentos dos três rios. A maior média de concentração foi no rio com tipo de água preta, em seguida, rio com tipo de água branca e de água clara. Pode-se estabelecer a seguinte ordem decrescente de médias: água preta > água clara > água branca.

Figura 25 – Médias de concentração de mercúrio em SH extraídas de sedimentos coletados em rios com diferentes tipos de águas da Bacia Amazônica.



A Figura 26 apresenta as concentrações de mercúrio nas SH extraídas das frações dos sedimentos. No Rio Negro (águas pretas), as maiores concentrações de Hg foram determinadas nas SH extraídas das frações de granulometria menores. Situação inversa ocorreu nos Rios Madeira (águas brancas) Tocantins (águas claras), com as maiores concentrações médias de Hg determinadas nas SH extraídas das frações de granulometria maior.

Figura 26 – Concentração de mercúrio nas substâncias húmicas extraídas das frações de sedimentos coletados em rios com diferentes tipos de águas da Bacia Amazônica.



Rocha et al., (1998), em ensaios com resinas de troca iônica investigaram a labilidade relativa de complexos formados por mercúrio (II) e substâncias húmicas extraídas de águas coletadas na região do baixo Rio Negro-AM. Os autores caracterizaram forte dependência da estabilidade do complexo Hg-HS com a relação $[Hg]/[SH]$, pH e tempo de complexação (“ageing”). De acordo com Frimmel, (2005), substâncias húmicas aquáticas têm em suas estruturas moleculares grupos contendo enxofre como tióis e sulfidrilas, os quais foram classificados por Pearson, (1963), como bases macias (espécies ligantes que recebem elétrons) ex.: R_2S , CN^- , CO , SCN^- , etc.. Quanto aos ácidos moles/macios, estes são espécies doadoras de elétrons como Hg^+ , Hg_2^+ , Cu^+ , CH_3^+ etc.. Logo, pode-se inferir que nas SH extraídas de sedimentos do Rio Negro (águas pretas), as bases macias e os outros parâmetros que influem na estabilidade do complexo Hg-SH, estão localizados preferencialmente nas frações de menor tamanho molecular, ocorrendo o inverso nas frações de SH extraídas de sedimentos dos Rios Madeira e Tocantins (águas brancas e claras, respectivamente). No Quadro 08 são apresentadas as ordens decrescentes de médias de concentração de Hg nas substâncias húmicas extraídas das frações de sedimentos.

Quadro 08 - Ordem decrescente da distribuição de mercúrio nas substâncias húmicas extraídas frações de sedimentos coletados em rios com diferentes tipos de águas da Bacia Amazônica.

Tipos de águas	Distribuição de mercúrio nas frações húmicas
Branças (Rio Madeira)	2,0 mm > 1,4 mm > 1,0 mm > 250 µm > 355 µm > 500 µm > 180 µm > 125 µm > 63 µm > <63 µm
Pretas (Rio Negro)	63 µm > <63 µm > 125 µm > 180 µm > 250 µm > 500 µm > 355 µm > 1,0 mm > 2,0mm > 1,4mm
Claras (Rio Tocantins)	2,0 mm > 1,4 mm > 1,0 mm > 500 µm > 180 µm > 355 µm > 250 µm > 63 µm > 63 µm

O Quadro 09 apresenta os principais resultados discutidos referentes à caracterização da distribuição de cobre, chumbo e mercúrio em frações de sedimentos de mananciais dos três diferentes tipos de águas da Bacia Amazônica e em substâncias húmicas extraídas das frações desses sedimentos.

Quadro 09 – Sumário dos principais resultados discutidos referentes à caracterização da distribuição de cobre, chumbo e mercúrio em frações de sedimentos de mananciais dos três diferentes tipos de águas da Bacia Amazônica e em substâncias húmicas extraídas das frações desses sedimentos.

Tipos de águas	Espécies metálicas	Frações de sedimentos	Sustâncias húmicas extraídas
Branças	Cobre	<63 µm a 2,0 mm	1,0 a 2,0 mm
	Chumbo	<63 µm a 2,0 mm	1,0 a 2,0 mm
	Mercúrio	>63 µm a 2,0 mm	1,0 a 2,0 mm
Pretas	Cobre	<63 µm a 180 µm	<63 µm a 180 µm
	Chumbo	<63 µm a 180 µm e 1,0 a 2,0 mm	<63 µm a 2,0 mm
	Mercúrio	<63 µm a 180 µm	<63 µm a 180 µm
Claras	Cobre	<63 µm a 180 µm e 1,0 a 2,0 mm	<63 µm a 180 µm e 1,0 a 2,0 mm
	Chumbo	<63 µm a 180 µm e 1,0 a 2,0 mm	<63 µm a 2,0 mm
	Mercúrio	<63 µm a 2,0 mm	1,0 a 2,0 mm

3.2 Extração sequencial das amostras de sedimentos

A fração granulométrica <63 µm foi selecionada para esta parte do estudo por corresponder ao material passível ser transportado por longas distâncias e possuir maior potencial de participar de reações na interface sedimento/coluna d'água. Outros fatores considerados para a escolha é a elevada área superficial, a qual favorece processos de adsorção, e também o maior teor de matéria orgânica (GROOT, 1995).

O Quadro 10 apresenta os resultados das determinações das espécies metálicas nas frações de sedimentos <63 µm.

Quadro 10 - Concentrações de cobre, chumbo e mercúrio totais determinadas em amostras de sedimentos coletadas em rios com diferentes tipos de águas da Bacia Amazônica.

Espécies metálicas	Cobre (mg kg⁻¹)	Chumbo (mg kg⁻¹)	Mercúrio (ng g⁻¹)
Águas brancas	14,08 ± 0,9	15,38 ± 1,9	64,41 ± 4,1
Águas pretas	5,22 ± 0,3	6,94 ± 1,1	113,43 ± 7,7
Águas claras	6,72 ± 2,3	10,64 ± 1,5	31,05 ± 2,3
Material de referência*	33,22 ± 2,7	28,21 ± 3,6	2,76 ± 1,5
Valor certificado	34	26	290

*Material de referência: Natural Resources Canada (Lake sediment "LKSD-3").

De acordo com os dados apresentados no Quadro 10, observa-se a seguinte ordem decrescente de distribuição da concentração dos elementos cobre e chumbo nos rios: Madeira > Tocantins > Negro. Diferente das demais espécies, a distribuição da concentração de mercúrio apresenta-se na seguinte ordem decrescente: Negro > Madeira > Tocantins. Comparando as concentrações determinadas com os valores TEL (Nível de efeito limiar), representa a concentração abaixo da qual efeitos biológicos adversos raramente são esperados) e PEL (Representa a concentração acima da qual efeitos adversos sobre a biota são esperados) observa-se que as concentrações de cobre e chumbo estão abaixo: 197 e 91,3 mg kg⁻¹ para cobre e

chumbo, respectivamente. Para mercúrio, acima da concentração $0,486 \text{ mg kg}^{-1}$, efeitos negativos à biota são esperados. Nos três rios com diferentes águas, as concentrações de mercúrio determinadas estão acima dos valores TEL e PEL preconizados.

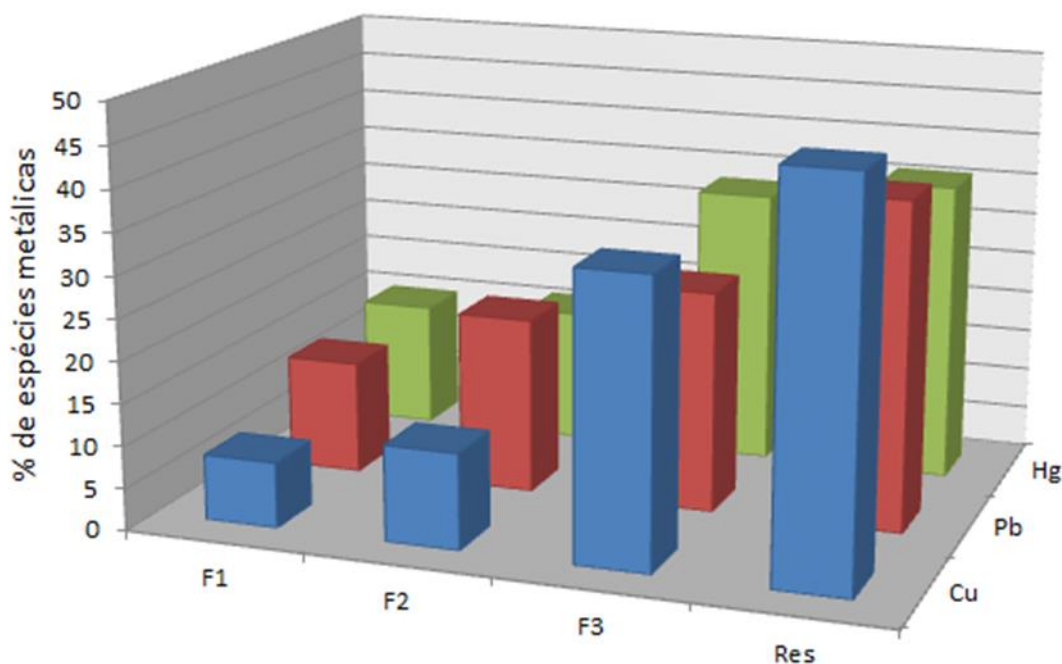
Cabe ressaltar que nesta etapa do trabalho serão discutidas as labilidades relativas de espécies metálicas em relação a valores indicadores TEL e PEL, e não mais em relação aos valores da Resolução CONAMA 454/2012.

Embora elevada, a concentração de mercúrio determinada após mineralização das amostras, utilizando ácidos concentrados, a concentração total não deve ser interpretada como se estivesse em sua totalidade biodisponível. Para entender o comportamento de espécies metálicas em matrizes ambientais é importante saber como estão associadas à matéria orgânica (SH), se estão adsorvidas em óxidos, associadas a carbonatos ou se estão presentes no interior de silicatos, ou seja, é preciso fazer estudos de especiação (BERNHARD, 1986).

Extração sequencial das espécies metálicas nas amostras de sedimentos

O procedimento de extração sequencial foi feito conforme descrito no item 2.14 e os resultados obtidos na extração sequencial nas amostras de sedimentos coletadas no Rio Tocantins e Rio Negro estão representados na Figuras 27 e 28.

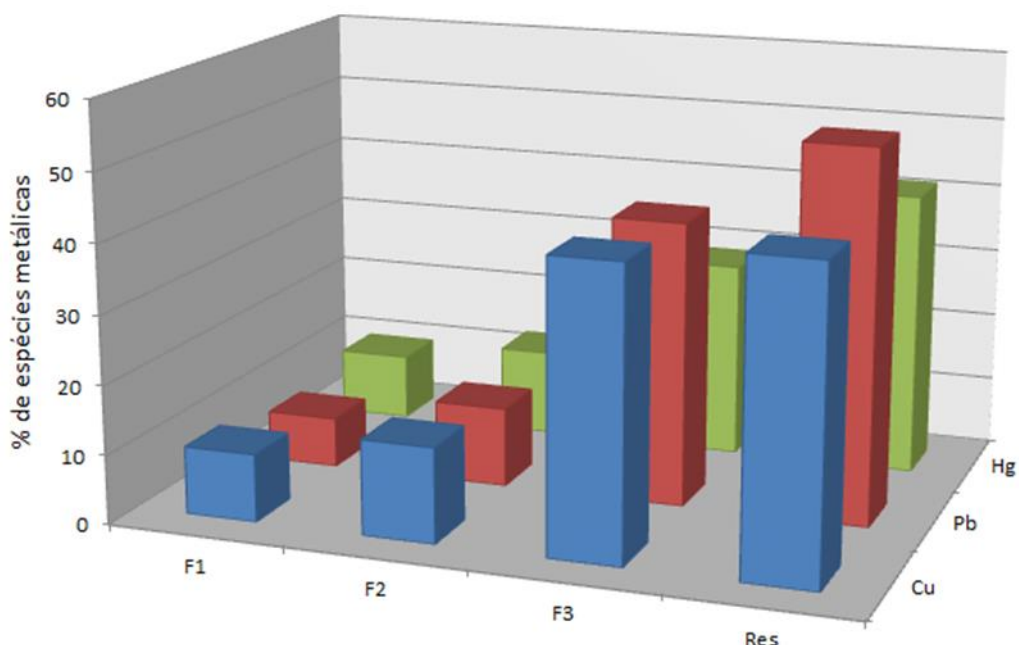
Figura 27 - Porcentagem de cobre, chumbo e mercúrio distribuídas nas frações (F1, F2, F3 e Residual) nas amostras de sedimentos coletados no Rio Tocantins.



De acordo com a Figura 27, pode-se observar que de 7 a 14 % das espécies metálicas estudadas encontram-se na primeira fração. Esta corresponde às espécies metálicas que foram extraídas com solução de ácido acético, as quais foram precipitadas ou co-precipitadas como carbonato. Mesmo a maior parte deste mineral estando presente como carbonato de cálcio, durante sua formação outros elementos podem ser incorporados por meio de processos de co-precipitação / adsorção, etc. Espécies metálicas existentes nesta fração podem apresentar maior potencial de causar impactos via trocas/reações químicas e/ou bioquímicas na interface sedimento / coluna d'água. Podem ser disponibilizadas facilmente uma vez que os carbonatos podem ser solubilizados por variações no pH. Logo, esta é a fração que corresponde à porcentagem de metais mais biodisponíveis.

A Figura 28, apresenta os resultados da extração sequencial para as amostras de sedimento coletadas no Rio Negro, na qual pode ser observada a mesma distribuição das espécies metálicas nas frações extraídas. Menos de 10 % das espécies estão presentes na primeira fração (mais lábil), entre 7 - 13 % estão presentes na fração 2 nas amostras coletadas no Rio Negro e Tocantins.

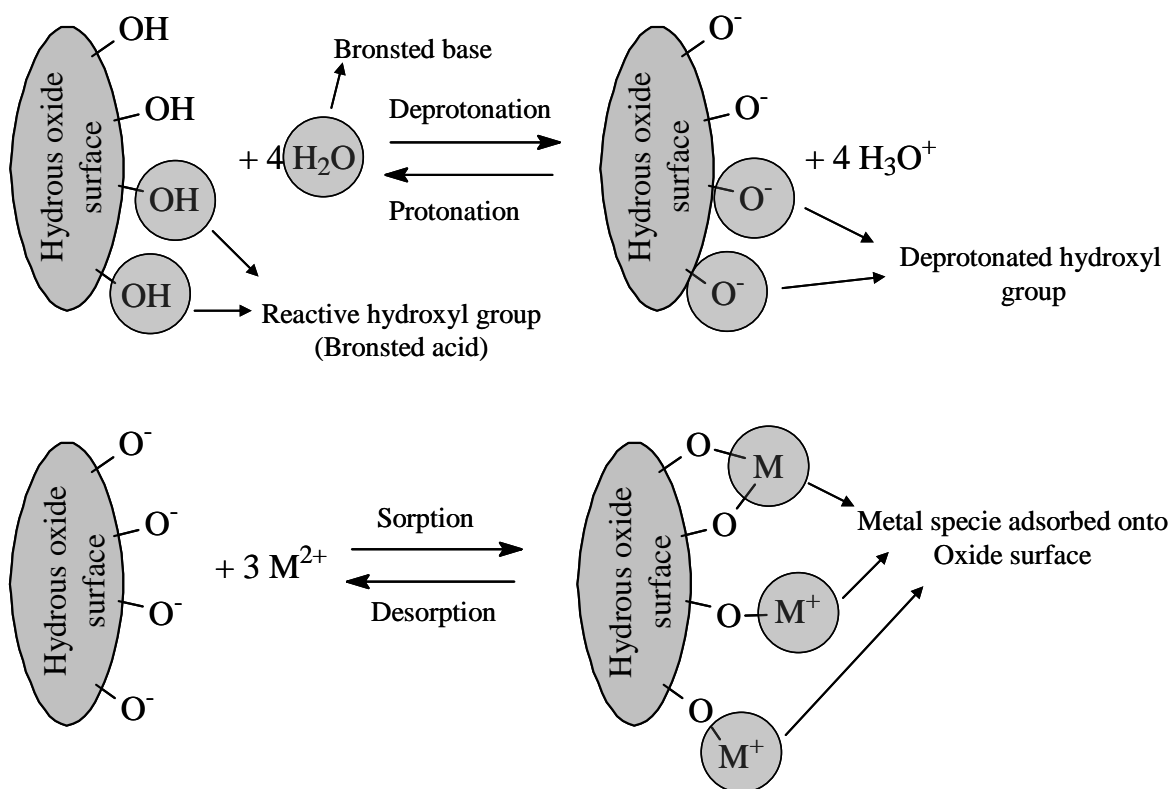
Figura 28 - Porcentagem de cobre, chumbo e mercúrio distribuídos nas frações (F1, F2, F3 e Residual) das amostras de sedimentos coletados no Rio Negro.



A segunda fração corresponde às espécies metálicas associadas a óxidos de ferro e manganês. Geralmente, nos solos, sedimentos e material em suspensão na coluna d'água as espécies metálicas podem se encontrar adsorvidas na superfície de

óxidos de ferro, manganês e alumínio. Estes óxidos além de estarem presentes em grandes quantidades apresentam características que favorecem o processo de adsorção como elevada área superficial, elevada porosidade e superfície recoberta por grupos hidroxilas. Tais grupos se comportam como ácidos de Bronsted (doadores de prótons) e, quando isso ocorre, a superfície desprotonada, carregada negativamente, pode coordenar espécies metálicas em solução. Assim, se o pH de um determinado ambiente aquático alcançar valores muito abaixo de 7, onde a concentração de íons H^+ será muito elevada, pode ocorrer a protonação dos sítios de adsorção e, conseqüentemente, a mobilização das espécies metálicas para a coluna d'água. Rocha et al. (1997), investigando a labilidade relativa de espécies metálicas em amostras de água com altas concentrações de SH, coletadas em um lago localizado na Alemanha, caracterizaram grande influência do pH e do tempo de complexação nas labilidades relativas de Cu, Pb, Mn, Ni e Cd complexados por SH. Nos solos, em baixo pH, a espécie metálica pode ser lixiviada para regiões mais profundas podendo atingir aquíferos e lençóis de água subterrânea. Cordovil et al. (2014) e Oliveira (2007), trabalhando com solos alagáveis e não alagáveis da região do médio Rio Negro (Bacia Amazônica) investigaram a influência da matéria orgânica na distribuição e na labilidade relativa de espécies metálicas. Estes autores caracterizaram que parâmetros como pH, salinidade, grupos tióis, razão de concentração metal / SH etc., são diretamente responsáveis pela distribuição / labilidade. A Figura 29 esquematiza o processo de adsorção de espécie metálica por óxido hidratado.

Figura 29 - Esquema de reação ilustrando o processo de adsorção de uma espécie metálica qualquer na superfície de um óxido hidratado.



De acordo com o Quadro 11, o Rio Madeira (águas brancas), apresentou maior concentração dos elementos ferro e manganês.

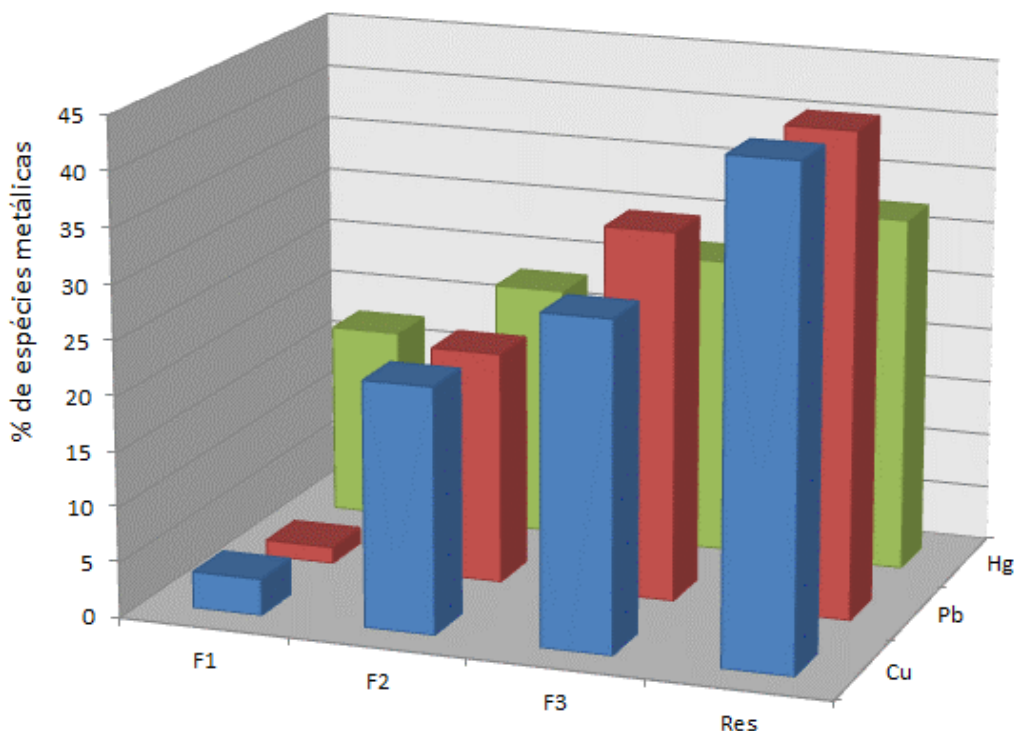
Quadro 11 - Concentração de ferro, manganês e matéria orgânica na fração <63 μm nos sedimentos coletados em rios com diferentes tipos de águas da Bacia Amazônica

Tipos de águas	Fe (mg kg^{-1})	Mn (mg kg^{-1})	MO (g kg^{-1})
Branças (Rio Madeira)	6555,3 \pm 214	652,2 \pm 28	11,05 \pm 1,3
Pretas (Rio Negro)	2057,1 \pm 94	87,2 \pm 5	44,31 \pm 2,5
Claras (Rio Tocantins)	522,8 \pm 37	102,5 \pm 6	19,22 \pm 1,6

Os dados do Quadro 11 podem ser relacionados com os resultados de extração sequencial. O maior teor de matéria orgânica nas amostras dos Rios Negro e Tocantins corroboram os resultados de extração, onde a porcentagem de metais extraídos na F3 (Figura 27) é superior aos do Rio Madeira, cujos resultados estão apresentados na Figura 30. Também, as concentrações totais de Fe e Mn podem ser relacionadas aos resultados obtidos para a segunda fração (F2), na qual os metais

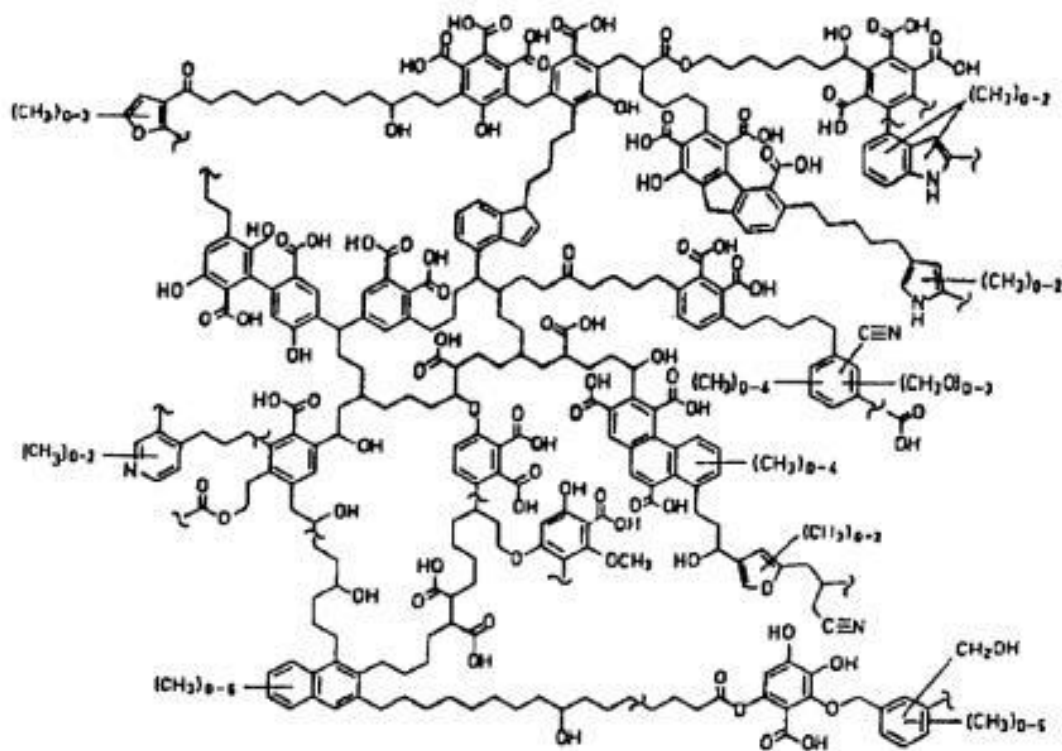
podem estar associados a óxidos hidratados. Para esta fração, no Rio Madeira (com maiores concentrações de Fe e Mn), foram determinadas as maiores porcentagens de cobre, chumbo e mercúrio quando comparado com os Rios Tocantins e Rio Negro (Figuras 27 e 28).

Figura 30 - Porcentagem de cobre, chumbo e mercúrio distribuídos nas frações (F1, F2, F3 e Residual) nas amostras de sedimentos de superfície coletados no Rio Madeira.



Quanto à terceira fração, esta corresponde às espécies metálicas extraídas com solução de peróxido de hidrogênio e aquecimento, as quais estão diretamente associadas a matéria orgânica e sulfetos. Neste contexto, é importante destacar que mais de 50 % da matéria orgânica existente nos sedimentos é constituída de substâncias húmicas. Estas são de coloração escura, elevada massa molecular, estrutura complexa e indefinida, as quais são resultantes da decomposição de animais e vegetais (Rocha e Rosa, 2003). A Figura 31 apresenta uma estrutura que foi proposta para os ácidos húmicos.

Figura 31 - A. Estrutura proposta para os ácidos húmicos (Fonte: Schulten, 1995).



Conforme pode ser observado na Figura 31, a estrutura orgânica complexa das SH possuem diversos sítios de ligação, nos quais as espécies metálicas podem se coordenar, como por exemplo, grupos ácidos, nitrogenados, OH alcoólico, etc. Devido ao caráter covalente da maioria das ligações entre as espécies metálicas e os grupos orgânicos existentes na estrutura das substâncias húmicas, estas são mais estáveis e, portanto, os metais estão menos biodisponíveis.

Para comparação e validação do procedimento de extração sequencial, feito nas amostras de sedimentos, os dados referentes às concentrações extraídas em cada etapa, a soma das respectivas etapas e os valores determinados a partir da mineralização total das amostras estão apresentados no Quadro 12.

Analisando os resultados do Quadro 12 observa-se que as concentrações referentes à soma das etapas (F1, F2, F3 e Residual) são estatisticamente iguais aos valores obtidos a partir da mineralização total das amostras. Tais resultados indicam que não houve perdas significativas de analitos durante o procedimento.

Quadro 12 - Concentração de cobre, chumbo e mercúrio em cada etapa do procedimento de extração sequencial feito na fração < 63 µm dos sedimentos coletados em rios com diferentes tipos de águas da Bacia Amazônica.

Tipos de águas	Etapas	Cu (mg kg ⁻¹)	Pb (mg kg ⁻¹)	Hg (ng g ⁻¹)
Branças (Rio Madeira)	1	0,44 ± 0,03	0,24 ± 0,04	10,59 ± 0,85
	2	2,98 ± 0,09	3,44 ± 0,21	13,87 ± 0,64
	3	3,88 ± 0,23	5,47 ± 0,33	16,34 ± 0,95
	Água régia	5,97 ± 0,34	7,14 ± 0,59	19,48 ± 1,3
	Soma das etapas	13,28 ± 0,21	16,31 ± 0,35	60,28 ± 0,96
	Digestão total	14,08 ± 0,9	15,38 ± 1,9	64,41 ± 4,1
Pretas (Rio Negro)	1	0,50 ± 0,11	0,47 ± 0,07	10,98 ± 0,74
	2	0,70 ± 0,09	0,75 ± 0,12	14,29 ± 0,52
	3	2,12 ± 0,13	2,68 ± 0,16	32,52 ± 2,82
	Água régia	2,25 ± 0,18	3,51 ± 0,22	46,84 ± 4,94
	Soma das etapas	5,57 ± 0,12	7,43 ± 0,15	104,63 ± 2,87
	Digestão total	5,2 ± 0,3	6,94 ± 1,1	113,43 ± 7,4
Claras (Rio Tocantins)	1	0,47 ± 0,08	1,56 ± 0,05	5,01 ± 0,39
	2	0,69 ± 0,04	2,42 ± 0,22	5,34 ± 0,17
	3	2,06 ± 0,21	3,02 ± 0,19	10,98 ± 0,82
	Água régia	2,84 ± 0,18	4,47 ± 0,37	11,9 ± 0,93
	Soma das etapas	6,08 ± 0,14	11,48 ± 0,23	33,23 ± 0,65
	Digestão total	6,72 ± 0,8	10,64 ± 1,5	31,05 ± 2,3

Para validar os resultados determinados, uma amostra de material de referencia (Natural Resources Canada-Lake sediment "LKSD-3") foi submetida ao mesmo procedimento de extração sequencial, cujos resultados estão apresentados no Quadro 13.

Quadro 13 - Concentração de cobre, chumbo e mercúrio em cada etapa do procedimento de extração sequencial feito no material de referência.

Material de referência	Etapa	Cu (mg kg ⁻¹)	Pb (mg kg ⁻¹)	Hg (ng g ⁻¹)
	1	4,98 ± 0,2	4,99 ± 0,31	42,4 ± 2,74
	2	9,68 ± 0,7	7,82 ± 0,26	92,41 ± 8,92
	3	9,75 ± 1,1	5,57 ± 0,12	45,81 ± 5,11
	Água régia	11,97 ± 0,8	8,68 ± 0,27	102,70 ± 8,86
	Soma das etapas	36,38 ± 0,77	27,08 ± 0,25	283,32 ± 6,9
	Digestão total	33,2 ± 2,7	28,1 ± 3,6	276,5 ± 10,9

Além da caracterização da fração mais lábil das espécies metálicas presentes nas amostras de sedimentos, os dados do Quadro 13 também possibilitaram uma avaliação das implicações ambientais de cada espécie calculando-se o fator de contaminação de ambiental (BARONA et al, 1999), de acordo com a equação

$$C_f^i = \frac{C_1 + C_2 + C_3}{C_{res}}$$

onde, C_1 , C_2 e C_3 representam as concentrações da espécie metálica nas frações 1, 2 e 3, respectivamente e C_{res} representa a concentração da espécie metálica na fração residual e os resultados estão apresentados no Quadro 14.

Quadro 14 - Valores calculados para o fator de contaminação ambiental para cobre, chumbo e mercúrio nos rios com diferentes tipos de águas da Bacia Amazônica.

Tipos de águas	Fator de contaminação individual			Fator global
	Cu (mg kg ⁻¹)	Pb (mg kg ⁻¹)	Hg (ng g ⁻¹)	
Branças (Rio Madeira)	1,24	1,28	2,09	4,61
Pretas (Rio Negro)	1,47	1,11	1,23	3,81
Claras (Rio Tocantins)	1,13	1,56	1,79	4,48

De acordo com o Quadro 14 observa-se que fator de contaminação individual para todas as espécies nos três mananciais estão bem próximos, exceto para mercúrio no Rio Madeira. Consideração o fator de contaminação global (soma dos

fatores individuais de cada espécie) o Rio Madeira (águas brancas) apresentou o maior valor. Este resultado pode ser interpretado levando em consideração a elevada concentração de ferro e manganês que pode existir sob a forma de óxidos hidratados, os quais funcionam como sítios de ligação para as espécies metálicas. Desta forma, este resultado também reflete a maior porcentagem de metais nesta fração (F2) em comparação com os demais rios. Este trabalho é mais um bom exemplo mostrando que, em Química Ambiental, não é suficiente discorrer sobre concentrações totais. É imprescindível que se faça estudos de especiação química (BERNHARD, 1986)

CONCLUSÕES

- Para a matéria orgânica foi estabelecida a seguinte ordem decrescente nos sedimentos: águas pretas> águas claras> águas brancas.

- O cobre, no Rio Madeira, distribuiu de maneira uniforme entre as frações de sedimentos de diferentes granulometrias e, nas substâncias húmicas, as maiores concentrações foram determinadas naquelas extraídas das frações de maiores granulometrias. No Rio Tocantins, concentrou-se nas frações de maiores e menores granulometrias e, nas substâncias húmicas (SH), as maiores concentrações de cobre foram determinadas naquelas extraídas das menores frações. No Rio Negro as maiores concentrações de cobre foram determinadas tanto nas frações de sedimentos de menores granulometrias, quanto nas SH extraídas destas frações.

- O chumbo, no Rio Madeira, teve comportamento semelhante ao cobre. Ou seja, distribuiu de maneira relativamente uniforme entre as frações de sedimentos de diferentes granulometrias e, nas substâncias húmicas (SH), as maiores concentrações foram determinadas naquelas extraídas das frações de maiores granulometrias. Nos Rios Negro e Tocantins, as maiores médias de concentração de chumbo nos sedimentos foram determinadas nas frações de menores e maiores granulometrias, com baixas concentrações nas frações intermediárias.

- O mercúrio, no Rio Negro, teve as maiores concentrações nas frações de sedimentos de menores granulometrias, assim como nas SH extraídas destas frações. Situação inversa ocorreu nos Rios Madeira e Tocantins, quanto às SH, nos quais as maiores concentrações médias de Hg foram determinadas nas SH extraídas das frações de sedimentos de maior granulometria. Entretanto, nos sedimentos, mercúrio distribuiu-se de maneira relativamente uniforme entre as frações.

- Os valores de concentração de cobre, chumbo e mercúrio nos sedimentos dos três rios atendem aqueles preconizados pela Resolução CONAMA nº 454/2012.

O procedimento de extração sequencial (BCR) possibilitou a obtenção de informações importantes relacionadas à labilidade relativa das espécies metálicas nos sedimentos coletados, assim como uma avaliação do risco ambiental apresentado por cada espécie individual nos três rios com diferentes tipos de água da Bacia Amazônica. Embora a concentração total de mercúrio nas amostras de sedimento coletadas no Rio Negro (águas pretas), ser maior que nos demais rios estudados, o menor valor do fator de contaminação global infere que a maior parte do mercúrio está associada a uma fração menos lábil. Ou seja, mercúrio no Rio Negro está menos

disponível para participar de trocas na interface sedimento/coluna d'água e, conseqüentemente, para participar de reações, como por exemplo, metilação.

Assim, a caracterização da distribuição e da labilidade relativa de espécies metálicas nos sedimentos e substâncias húmicas extraídas de frações granulométricas de sedimentos coletados em sistemas aquáticos com diferentes tipos de água da Bacia Amazônica, é importante para avaliar a disponibilização de metais para a coluna d'água

O conhecimento ainda limitado sobre a dinâmica de espécies metálicas nas bacias tropicais aumenta a incerteza das análises quantitativas sobre o destino dessas espécies devido a expansão da atividade humana. Ou seja, independentemente da fonte de contaminação, estudos relacionados à elucidação da dinâmica/distribuição de metais potencialmente tóxicos em rios e reservatórios artificiais da Bacia Amazônica, são de fundamental importância, por exemplo, para o desenvolvimento do setor hidrelétrico com responsabilidade sócio-ambiental.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Referências

AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS. Recursos hídricos - disponibilidades e demandas: Bacia Hidrográfica do Rio Madeira e Interbacia Madeira – Purus. In: _____. **Plano estratégico de recursos hídricos dos afluentes da margem direita do Rio Amazonas**. Brasília, DF, 2011. Disponível em: <<http://margemdireita.ana.gov.br/default.asp>> Acesso em: 06 dez. 2016.

AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS. **Região hidrográfica Amazônica**. Disponível em: <<http://www2.ana.gov.br/Paginas/portais/bacias/amazonica.aspx>>. Acesso em: 05 dez. 2016a.

AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS. **Região hidrográfica do Tocantins - Araguaia**. Disponível em: <<http://www2.ana.gov.br/Paginas/portais/bacias/TocantinsAraguaia.aspx>>. Acesso em: 07 dez. 2016b.

ALLOWAY, B. J. **Heavy metals in soils**. 2nd ed. New York: Chapman & Hall, 1995. 368 p.

ARAIN, M. B.; KAZI, T. G.; JAMALI, M. K.; AFRIDI, H. I.; JALBANI, N.; SARFAZ, R. A.; BAIG, J. A.; KANDHRO, G. A.; MEMON, M. A. Time saving modified BCR sequential extraction procedure for the fraction of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in sediment samples of polluted lake. **J. Hazard. Mater.**, v. 160, p. 235-239, 2009.

BAIRD, C.; CANN, M. Metais pesados tóxicos. In: _____. **Química ambiental**. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2011. Cap. 15, p. 685-734.

BARBOSA, A. C. JARDIM, W. F.; DOREA, J. G.; FORSBERG, B.; SOUZA, J. Hair mercury speciation as a function of gender, age and body mass index in inhabitants of the Negro River basin, Amazon, Brazil. **Arch. Environ. Contam. Toxicol.**, v. 40, p. 439-444, 2001.

BARBOSA, A. C.; SOUZA, J. de.; DOREA, J. G.; JARDIM, W. F.; FADINI, P. S. Mercury biomagnification in a tropical black water, Rio Negro, Brazil. **Arch. Environ. Contam. Toxicol.**, v. 45, p. 235-246, 2003.

BARCELÓ, D. Occurrence, handling and chromatographic determination of pesticides in the aquatic environment. **Analyst**, v. 116, p. 681-689, 1991.

BARONA, A.; ARANGUIZ, I.; ELÍAS, A. Assessment of metal extraction, distribution and contamination by a 3-step sequential extraction procedure. **Chemosphere**, v. 39, n. 11, p. 1911-1922, 1999.

BASTOS, W. R.; ALMEIDA, R.; DÓREA, J. D.; BARBOSA, A. C. Annual flooding and fish-mercury bioaccumulation in the environmentally impacted Rio Madeira (Amazon). **Ecotoxicology**, v. 16, p. 341-346, 2007.

BERNHARD, M.; BRINCKMAN, F. E.; SADLER, P. J. (Ed). **The importance of chemical "speciation" in environmental process**. Berlim: Springer-Verlang, 1986. 761 p.

BISINOTI, M. C. **Biogeoquímica aquática do mercúrio orgânico na Bacia do Rio Negro, Amazônia**. 2005. 169 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

BISINOTI, M. C. **Produção de Hg orgânico em sedimentos tropicais a partir de Hg⁰: experimentos em microcosmos**. 2002. 133 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.

BLOOM, P. R.; McBRIDE, M. B.; WEAVER, R. M. Aluminum organic matter in acid soils: buffering and solution aluminum activity. **Soil Sci. Soc. Amer. J.**, v. 43, n. 3, p. 488-493, Feb. 1979.

BOTERO, W. G.; OLIVEIRA, L. C.; CUNHA, B. B.; OLIVEIRA, L. K.; GOUVEIA, D.; ROCHA, J. C.; FRACETO, L. F.; ROSA, A. H. Characterization of the interactions between endocrine disruptors and aquatic humic substances from tropical rivers. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 22, n. 6, p. 1103-1110, 2011.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. **Plano nacional de energia 2030**. Rio de Janeiro: EPE, 2007. 95 p. Disponível em: <http://www.epe.gov.br/PNE/20080512_10.pdf>. Acesso em: 05 jan. 2017.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia; EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. **Plano decenal de expansão de energia 2020**. Brasília, DF, 2011. Disponível em: <http://www.epe.gov.br/PDEE/20120302_1.pdf>. Acesso em: 05 jan. 2017.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia; EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. **Plano decenal de expansão de energia 2021**. Brasília, DF, 2013. Disponível em: <http://www.epe.gov.br/PDEE/20130326_1.pdf>. Acesso em: 05 jan. 2017.

BUFFLE, J. **Complexation reactions in aquatic systems: an analytical approach**. New York: Ellis Horwood, 1990. 692 p.

BURBA, P. Labile/inert metal species in aquatic humic substances: an ion-exchange study. **Fresenius Environ. Bull.** v. 348, n. 4. p. 301-311, 1994.

BYCZKOWSKI, J. Z.; LIPSCOMB, J. C. Physiologically based pharmacokinetic modeling of the lactational transfer of methylmercury. **Risk Analysis**, v. 21, n. 5, p. 869-882, 2001.

CAMPANHA, M. B. **Biogeoquímica de metais em sedimentos dos rios da Bacia Hidrográfica do Turvo/Grande**. 2012. 116 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, São José do Rio Preto, 2012.

CANCÈS, B. Changes in arsenic speciation through a contaminated soil profile: a XAS based study. **Sci. Total Environ.**, v. 397, p. 178-189, 2008.

CASTRO, N. J.; BARA NETO, P.; BRANDÃO, R.; DANTAS, G. A. **Expansão do sistema elétrico brasileiro e o potencial hidroelétrico da Região Amazônica**. Rio de Janeiro: UFRJ, 2012. (Texto de discussão do setor elétrico, n. 50).

CHOUDHARY, P.; ROUTH, J.; CHAKRAPANI, G. J. An environmental record of changes in sedimentary organic matter from Lake Sattal in Kumaun Himalayas, India. **Sci. Total Environ.**, v. 407, p. 2783-2795, 2009.

CHRISTOPHORIDIS, C.; DEDEPSIDIS, D.; FYTIANOS, K. Occurrence and distribution of selected heavy metals in the surface sediments of Thermaikos Gulf, N. Greece. Assessment using pollution indicators. **J. Hazard. Mater.**, n. 168, p. 1082-1091, 2009.

CLAPP, C. E.; HAYNES, M. H. B.; SWIFT, R. S. Isolation fractionation, functionalities, and concepts of structure of water: natural constituents and their influences on contaminant behavior. In: BECK, A. J.; JONES, K. C.; HAYNES, M. H. B.; MINGELGRIN, U. (Ed.). **Organic substances in soil and water: natural constituents and their influences on contaminant behavior**. Cambridge: Royal Chemistry Society, 1993. p. 31-69.

COCKER, J. Biomonitoring for chromium and arsenic in timber treatment plant workers exposed to CCA wood preservatives. **Ann. Occup. Hyg.**, v. 50, n. 5, p. 517-527, 2006.

COMMITTEE ON THE TOXICOLOGICAL EFFECTS OF METHYLMERCURY; BOARD ON ENVIRONMENTAL STUDIES AND TOXICOLOGY; NATIONAL RESEARCH COUNCIL. **Toxicological effects of methylmercury**. Washington, DC: National Academy Press, 2000. 32 p.

CORTECCI, G.; BOSCHETTI, T.; DINELLI, E.; CIDU, R.; PODDAM, F.; DOVERI, M. Geochemistry of trace elements in surface waters of the Arno River Basin, northern Tuscany, Italy. **Appl. Geochem.**, n. 24, p. 1005-1022, 2009.

DEMIRAK, A. Heavy metals in water, sediment and tissues of *Leuciscus cephalus* from a stream in southwestern Turkey. **Chemosphere**, v. 63, p. 1451-1458, 2006.

DESSAI, D. V. G.; NAYAK, G. N.; BASAVAIHAH, N. Grain size, geochemistry, magnetic susceptibility: proxies in identifying sources and factors controlling distribution of metals in a tropical estuary, India. **Estuarine, Coastal Shelf Sci.**, v. 85, p. 307-318, 2009.

DI LEONARDO, R.; VIZZINI, S.; BELLANCA, A.; MAZZOLA, A. Sedimentary record of anthropogenic contaminants (trace metals and PAHs) and organic matter in a Mediterranean coastal area (Gulf of Palermo, Italy). **J. Mar. Syst.**, n. 78, p. 136-145, 2009.

DOLBEC, J.; MERGLER, D.; LARRIBE, F.; ROULET, M.; LEBEL, J.; LUCOTTE, M. Sequential analysis of hair mercury levels in relation to fish diet of Amazonian population, Brazil. **Sci. Total Environ.**, v. 271, n. 113, p. 87-97, 2001.

DOUAY, F. Contamination of urban soils in an area of northern France polluted by dust emissions of two smelters. **Water, Air & Soil Pollution**, v. 188, p. 247-260, 2008.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. **Geração hidrelétrica**: caracterização técnico-econômica. Rio de Janeiro: EPE, 2006. Nota técnica. Disponível em: <http://www.epe.gov.br/PNE/20080512_3.pdf>. Acesso em: 10 dez. 2016.

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

EUROPEAN SEDIMENT RESEARCH NETWORK. **The opinion of SedNet on environmentally, socially and economically viable sediment management**.

[S.l.:s.n.], 2004. Disponível em:

<http://www.sednet.org/download/SedNet_strategic_paper_2004.pdf> Acesso em: 10 set. 2015.

FADINI, P. S. **Comportamento do ciclo biogeoquímico do mercúrio na Bacia do Rio Negro (AM)**. 1999. 152 f. Tese (Doutorado em Ciências) - 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. 1/3, p. 71-82, July 2001.

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

FARAG, A. M.; NIMICK, D. A.; KIMBALL, B. A.; CHURCH, S. E.; HARPER, D. D.; BRUMBAUGH, W. G. Concentrations of metals in water, sediment, biofilm, benthic macroinvertebrates, and fish in the Boulder River Watershed, Montana, and the role of colloids in metal uptake. **Arch. Environ. Contam. Toxicol.**, v. 52, n. 3, p. 397-409, 2007.

FEARNSIDE, P. M. Impacts of Brazil's Madeira River Dams: unlearned lessons for hydroelectric development in Amazonia. **Environ. Sci. Policy**, v. 38, p. 164-172, 2014.

FERREIRA, L. V. Effects of the duration of flooding on espécies richness and floristic composition in three hectares in the Jaú National Park in floodplain forests in central Amazonia. **Biodiversity Conserv.**, v. 6, p. 1353-1363, Oct. 1997.

FERREIRA, L. V.; VENTICINQUE, E.; ALMEIRA, S. S. O desmatamento na Amazônia e a importância das áreas protegidas. **Estud. Av.**, v. 19, n. 53, p. 157-166, 2005.

FORSTNER, U.; WITTMANN, G. **Metal pollution in the aquatic environment**. 2nd ed. rev. New York: Springer-Verlag, 1981. 486 p.

FRALICK, P. W.; KRONBERG, B. I. Geochemical discrimination of clastic sedimentary rock sources. **Sediment. Geol.**, v. 113, n. 112, p. 111-124, 1997.

FRIMMEL, F. H. Aquatic humic substances. In: HOFRICHTER, M.; STEINBUCHER, A. (Ed.). **Lignin, humic substances and coal**. Weinheim: Wiley-VCH, c2004. Chap. 10, p. 301-310. (Biopolymers, v. 1). Disponível em: <https://application.wiley-vch.de/books/biopoly/pdf/v01_kap10.pdf>. Acesso em: 10 dez. 2016.

GALVÃO, R. C. F.; BERNARDI, J. V. E.; DÓREA, J. G.; BARBOSA, A. C.; BASTOS, W. R.; MANZATTO, A. G.; LANDIM, P. M. B. Uso de krigagem indicativa para verificação da distribuição de mercúrio total em sedimentos de fundo no Alto Rio Madeira. In: CONFERÊNCIA DO SUBPROGRAMA DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA. 2008, Belém. **Anais...** Brasília: CNPq, 2009. p. 154-158. Fase II/PPG7. Disponível em: <<http://centrodememoria.cnpq.br/Anais-SPCT.pdf>>. Acesso em: 10 dez. 2016.

GOLDSTEIN, S. J.; JACOBSEN, S. B. Nd and Sr isotopic systematic of river water suspended material: implications for crustal evolution. **Earth Planet. Sci. Lett.**, v. 87, p. 249-265, 1988.

GONDAL, M. A.; HUSSAIN, T. Determination of poisonous metals in wastewater collected from paint manufacturing plant using laser-induced breakdown spectroscopy. **Talanta**, v. 71, p. 73-80, 2007.

GOWD, S. S.; GOVIL, P. K. Distribution of heavy metals in surface water of Ranipet industrial area in Tamil Nadu, India. **Environ. Monit. Assess.**, v. 136, p. 197-207, 2008.

GRANER, C. A. F.; ZUCCARI, M. L.; PINHO, S. Z. Chemical oxygen demand(COD) determination in waters by simultaneous spectrophotometry of chromium(III) and dichromate ions. **Eclética Quím.**, v. 23, p. 31-44, 1998.

GRIEPINK, B. Some considerations with regard to the quality of results of analysis of trace element extractable contents in soil and sediment. **Int. J. Environ. Anal. Chem.**, v. 51, p. 123-128, 1993.

GROOT, A. J. Metals and sediments: a global perspective. In: ALLEN, H. E. (Ed.). **Metal contaminated aquatic sediments**. Michigan: Ann Airboe Press, 1995. p. 1-20.

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

HART, B. Trace metal complexing capacity of natural waters: a review. **Environ. Technol. Lett.**, v. 2, p. 95-110, 1981.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **World energy outlook 2010**. Paris: OECD/IEA, 2010. 731 p. Disponível em: <<http://www.worldenergyoutlook.org/media/weo2010.pdf>>. Acesso em: 5 set. 2015.

KANG, J.-H.; LEE, Y. S.; KI, S. J.; LEE, Y. G.; CHA, S. M.; CHO, K. H.; KIM, J. H. Characteristics of wet and dry weather heavy metal discharges in the Yeongsan Watershed, Korea. **Sci. Total Environ.**, v. 407, n. 11, p. 3482-3493, 2009.

- KAUSHIK, A.; KANSAL, A.; SANTOS, A.; MEENA; KUMARI, S.; KAUSHIK C. P. Heavy metal contamination of river Yamuna, Haryana, India: assessment by metal enrichment factor of the sediments. **J. Hazard. Mat.**, v. 164, p. 265-270, 2009.
- KAZI, T. G.; JAMALI, M. K.; KAZI, G. H.; ARAIN, M. B.; AFRIDI, H. I.; SIDDIQUI, A. Evaluating the mobility of toxic metals in untreated industrial wastewater sludge using a BCR sequential extraction procedure and a leaching test. **Anal. Bioanal. Chem.**, v. 383, p. 297-304, 2005.
- KERSTEN, M.; FORSTNER, U. Chemical fractionation of heavy metals in anoxic estuarine and coastal sediments. **Wat. Sci. Tech.**, v. 18, p. 121-130, 1986.
- KRABBENHOFT, D. P.; SUNDERLAND, E. M. Global change and mercury. **Science**, v. 341, p. 1457-1458, Sept. 2013.
- LÃ, O. R.; BARRA, C. M.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; MAZUR, N.; VELLOSO, A. C. X. Avaliação dos métodos de extração seqüencial de Tessier, Keller e Miller na determinação de ferro nativo em três tipos de solos: orgânico, brunizem e latossolo. **Quím. Nova**, v. 26, n. 3, p. 323-330, 2003.
- LACERDA, D. L.; SOLOMONS, W. **Mercury from gold and silver mining: a chemical time bomb?** Berlim: Springer, 1998. 146 p.
- LACORTE, S.; BARCELÓ, D. Rapid degradation of fenitrothion in estuarine waters. **Environ. Sci. Technol.**, v. 28, p. 1159-1163, 1994.
- LAM, K. F.; YEUNG, K. L.; MCKAY, G.; Efficient approach for Cd²⁺ and Ni²⁺ removal and recovery using mesoporous adsorbent with tunable selectivity. **Environ. Sci. Technol.**, v. 41, p. 3329-3334, 2007.
- LECHLER, P.; MILLER, J.; LACERDA, L. D.; LAYONS, W. D.; BONSONGO, J. Mercury concentration in water, soils, sediments and fish in the Maderia River region, Amazon: effects of high natural concentration? **Sci. Total Environ.**, v. 260, p. 173-181, 2000.
- LEE, J. D. **Química inorgânica não tão concisa**. 5. ed. São Paulo: Edgard Blucher, 1999. 426 p.
- LIDE, D. R. (Ed.). **CRC handbook of chemistry and physics**. 89th ed. Boca Raton: CRC, 2008.
- LONG, Y.-Y.; HU, L.-F.; FANG, C.-R.; WU, Y.-Y.; SHEN, D.-S. An evaluation of the modified BCR sequential extraction procedure to assess the potential mobility of copper and zinc in MSW. **Microchem. J.**, v. 91, p. 1-5, 2009.
- MacDONALD, B. C. T. Discharge of weathering products from acid sulfate soils after a rainfall event, Tweed River, eastern Australia. **Appl. Geochem.**, v. 22, p. 2695-2705, 2007.

MACEDA-VEIGA, A.; MONROY, M.; SOSTOA, A. Metal bioaccumulation in the Mediterranean barbell (*Barbus meridionalis*). In a Mediterranean River receiving effluents from urban and industrial wastewater treatment plants. **Ecotoxicol. Environ. Saf.**, v. 76, p. 93-101, 2011.

MANAHAN, S. E. **Water pollution fundamentals of environmental chemistry**. 2nd ed. Boca Raton: CRC Press, 2001. 1205 p.

MASUR, L. C. A review of the use of mercury in historic and current ritualistic and spiritual practices. **Altern. Med. Rev.**, v. 16, n. 4, p. 314-320, 2011.

MICARONI, R. C. C. M.; BUENO, M. I. M. S.; JARDIM, W. F. Compostos de mercúrio. Revisão de métodos de determinação, tratamento e descarte. **Quím. Nova**, n. 23, v. 4, p. 487-495, 2000.

MIL-HOMENS, M.; BRANCO, V.; LOPES, C.; VALE, C.; ABRANTES, F.; BOER, W.; VICENTE, M. Using factor analysis to characterise historical trends of trace metal contamination in a sediment core from the tagus prodelta, Portugal. **Water, Air, Soil Poll.**, v. 197, n. 1, p. 277-287, 2009.

MINELLO, M. C. S.; PACO, A. L.; CASTRO, R. S. D.; CAETANO, L. C.; PADILHA, P. M.; FERREIRA, G.; MARTINES, M. A. U.; CASTRO, G. R. Evaluation of heavy metal availability in contaminated sediments from the Ilha Solteira hydroelectric dam on the Paraná river at Ilha Solteira, SP, Brazil. **Fresenius Environ. Bull.**, v. 19, n. 10, p. 2210-2224, 2010.

MIRANDA, J. C.; MAZZONI, R. Estrutura e persistência temporal da comunidade de peixes de três riachos do Alto Rio Tocantins, GO. **Biota Neotrop.**, v. 9, n. 4, p. 71-78, out./dez. 2009.

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, n. 2, p. 240-251, 2007.

MOON, T. W.; MOMMSEN, T. P. (Ed.). **Environmental toxicology**. Amsterdam: Elsevier Science, 2005. 562 p. (Biochemistry and molecular biology of fishes, v. 6).

MOORE, J. W.; RAMAMOORTHY, S. **Heavy metals in natural waters: applied monitoring and impact assessment**. New York: Springer-Verlag, c1984. 268 p.

MORENO, T. Recreational atmospheric pollution episodes: inhalable metalliferous particles from firework displays. **Atmos. Environ.**, v. 41, p. 913-922, 2007.

MORRISON, G. M. P.; BATLEY, G. E.; FLORENCE, T. M. Metal speciation and toxicity. **Chem. Brit.**, v. 25, n. 8, p. 791-796, 1989.

MOZETO, A. A.; UMBUZEIRO, G. A.; JARDIM, W. F. **Métodos de coleta, análises físico-químicas e ensaios biológicos e ecotoxicológicos de sedimentos de água doce**. São Carlos: Cubo Multimídia & Propaganda, 2006. 222 p.

MUDROCK, A.; MacNIGHT, S. D. **Handbook of techniques for sediments sampling**. Boca Raton: CRC Press, 1991. 255 p.

MÜLLER, A. C. **Hidrelétricas, meio ambiente e desenvolvimento**. São Paulo: Makron Books, 1995. 412 p.

OLIVEIRA, L. C. **Substâncias húmicas aquáticas do rio Negro-AM**: influência da sazonalidade nas características estruturais, distribuição de carbono e capacidade de complexação por íons Hg(II) em função do tamanho molecular. 2007. 98 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2007.

OLIVEIRA, L. C.; BOTERO, W. G.; SANTOS, A.; CORDOVIL, M. C. O.; ROCHA, J. C.; SILVA, H. C. Influência das características físico químicas do solo no ciclo hidrobiogeoquímico do mercúrio na região do Rio Aracá – AM. **Quím. Nova**, v. 34, n. 8, p. 1303-1308, 2011.

OPERADOR NACIONAL DO SISTEMA ELÉTRICO. **Atuação do ONS**. Disponível em: <<http://www.ons.org.br/atuacao/index.aspx>>. Acesso em: 10 jan 2017.

OSTRANDER, G. K. **Thechniques in aquatic toxicology**. Boca Raton: CRC Press, 2005. v. 2, 788 p.

PEARSON, R. G. Hard and soft acids and bases. **J. Anal. Chem. Soc.**, v. 85, n. 22, p. 3533-3539, 1963.

PINTO, A. G. N.; HORBE, A. M. C.; SILVA, M. S. R.; MIRANDA, S. A. F.; PASCOALOTO, D.; SANTOS, H. M. C. Efeitos da ação antrópica sobre a hidrogeoquímica do rio Negro na orla de Manaus/AM. **Acta Amazonica**, v. 39, p. 627-638, 2009.

PRANCE, G. T. Notes on vegetation of Amazonia III. The terminology of Amazonian forest types subject to inundation. **Brittonia**, v. 31, p. 26-38, 1987.

PTISTISEK, N.; MILACIC, R.; VEBER, M. Use of the BCR three-step sequential extraction procedure for the study of the partitioning of Cd, Pb and Zn in various soils. **J. Soils Sediments**, v. 1, p. 25-29, 2001.

RAYNER-CANHAM, G. The group 12 elements. In:_____. **Descriptive inorganic chemistry**. 2nd ed. New York: W. H. Freeman and Company, 2000. p. 504-517.

RENZONI, A.; ZINO, F.; FRANCHI, E. Mercury levels along the food chain and fish for exposed populations. **Environ. Res.**, v. 77, n. 2, p. 68-72, 1998.

RIO Madeira. In: WIKIPÉDIA: a enciclopédia livre. Disponível em: <https://pt.wikipedia.org/wiki/Rio_Madeira>. Acesso em: 06 dez. 2016.

RIO Negro (Amazonas). In: WIKIPÉDIA: a enciclopédia livre. Disponível em: <[https://pt.wikipedia.org/wiki/Rio_Negro_\(Amazonas\)](https://pt.wikipedia.org/wiki/Rio_Negro_(Amazonas))>. Acesso em: 06 dez. 2016.

RIO Tocantins. In: WIKIPÉDIA: a enciclopédia livre. Disponível em: <<http://www.zonu.com/fullsize/2009-09-17-1963/Fluviales-y-Canales-Cuenca-de-los-Rios-TocantinsAraguaia.html>> Acesso em: 08 dez. 2016.

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

ROCHA, J. C.; OLIVEIRA, S. C.; SANTOS, A. dos. Noções sobre o desenvolvimento do saneamento básico. **Saneam. Ambient.**, n. 39, p. 36-43, 1996.

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

ROCHA, J. C.; TOSCANO, I. A. S.; BURBA, P. Lability of heavy metal species in aquatic humic substances chracterized by ion exchange with cellulose phosphate. **Talanta**, v. 44, p. 69-74, 1997.

ROCHA, J. C.; TOSCANO, I. A. S.; CARDOSO, A. A. Relative lability of trace metals complexed in aquatic humic substances using ion-exchanger cellulose-hyphan. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 8, p. 239-243, 1997.

ROCHA, J. C.; SENE, J. J. de; BURBA, P.; KLOCKOW, D. Interaction of mercury II with humic substances from the Rio Negro (Amazonas State, Brazil) by means of ion exchange procedure. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 9, n. 1, p. 79-84, 1998.

ROCHA, J. C.; SENE, J. J. de; SANTOS, A.; TOSCANO, I. A. S.; ZARA, L. F. Aquatic humus from an unpolluted Brazilian dark-brown stream: general characterization and size fractionation on bound heavy metals. **J. Envir. Monit.**, v. 2, p. 39-44, 2000.

ROULET, M.; LUCOTTE, M.; SAINT-AUBIN, A.; TRAN, S.; RHEAULT, I.; FARELLA, N.; SILVA, E. de J. da; DEZENCOURT, J.; PASSOS, C. J. S.; SOARES, G. S.; GUIMARÃES, J. R. D.; MERGLER, D.; AMORIM, M. The geochemistry of mercury in central Amazonian soils developed on the Alter-do-Chao formation of the lower Tapajos River Valley, Para state, Brazil. **Sci. Total Environ.**, v. 223, n. 1, p. 1-24, 1998.

ROULET, M.; LUCOTTE, M.; FARELLA, N.; SERIQUE, G.; COELHO, H.; PASSOS, C. J. S.; SILVA, E. J. da; ANDRADE, P. S.; MERGLER, D.; GUIMARÃES, J. R. D.; AMORIM, M. Effects of recent human colonization on the presence of mercury in Amazonian Ecosystems. **Water, Air, Soil Poll.**, v. 112, n. 3/4, p. 297-313, June 1999.

SANTORO, A.; BLO, G.; MASTROLITTI, S.; FAGIOLI, F. Bioaccumulation of heavy metals by aquatic macroinvertebrates along the Basento River in the south of Italy. **Water, Air, Soil Poll.**, v. 201, p. 19-31, 2009.

SANTOS, A. dos. **Interação entre espécies metálicas e substâncias húmicas extraídas de solo da micro bacia de drenagem do reservatório de captação de água Anhumas – Araraquara-SP**. 2003. 110 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.

SANTOS, A. dos; ROCHA, J. C.; REZENDE, M. O. O.; ROSA, A. H.; SARGENTINI JUNIOR, É. Distribution profile and availability of Cr, Ni, Cu, Cd and Pb in different sediments from Anhumas surface water collection reservoir, Araraquara - São Paulo, Brazil. **Fresenius Environ. Bull.**, v. 11, n. 11, p. 979-984, 2002.

SANTOS, R. I. dos. **Metais pesados em sedimentos de fundo no alto Rio Madeira, Amazônia ocidental**. 2014. 59 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual do Amazonas, Manaus, 2014.

SANTOS, S.; OLIVEIRA, L. C.; SANTOS, A.; ROCHA, J. C.; ROSA, A. H. Poluição aquática. In: ROSA, A. H.; FRACETO, L. F.; MOSCHINI-CARLOS, V. (Org.). **Meio ambiente e sustentabilidade**. Porto Alegre: Bookman, 2012. Cap. 1, p. 17-46.

SANTOS, T. C. R.; ROCHA, J. C.; BARCELÓ, D. Multiresidue analysis of pesticides in water from rice cultures by on-line solid phase extraction followed by LC-DAD. **Intern. J. Environ. Anal. Chem.**, v. 70, p. 19-28, 1998.

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

SILVA, G. S. da; JARDIM, W. F.; FADINI, P. S. Elemental gaseous mercury flux at the water/air interface over the Negro River basin, Amazon, Brazil. **Sci. Total Environ.**, v. 368, n. 1, p. 189-198, Sept. 2006.

SILVA, L. A.; SCARIOT, A. Composição florística e estrutura da comunidade arbórea em uma floresta estacional decidual em afloramento calcário (Fazenda São José, São Domingos, GO, Bacia do Rio Paranã). **Acta Bot. Bras.**, v. 17, n. 2, p. 305-313, abr./jun. 2003.

SILVA-FORSBERG, M. C.; FORSBERG, B. R.; ZEIDEMANN, V. K. Mercury contamination in humans linked to river chemistry in the Amazon Basin. **Ambio**, v. 28, p. 519-521, 1999.

SIOLI, H. **Amazônia: fundamentos da ecologia da maior região de florestas tropicais**. Petrópolis: Vozes, 1985. 72 p.

SOUZA, A. C. C. Assessment and statistics of Brazilian hydroelectric power plants: Dam areas versus installed and firm power. **Renewable Sustainable Energy Rev.**, v. 12, p. 1843-1863, 2008.

STEVENSON, F. J. **Humus chemistry: genesis, composition and reaction**. New York: John Wiley & Sons, 1982. 443 p.

STEVENSON, F. J. **Humus chemistry: genesis, composition and reaction**. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, 1994. 512 p.

TESSIER, A.; CAMBELL, P. G. C. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. **Anal. Chem.**, v. 51, n. 7, p. 844-851, 1979.

THOMAS, F.; MASON, A.; BOTTERO, J. Y.; ROUILLER, J.; MONTIGNY, F.; GENÉVRIER, F. Aluminium(III) speciation with hydroxy carboxylic acids ²⁷Al NMR study. **Environ. Sci. Technol.**, v. 27, p. 2511-2516, 1993.

TOLMASQUIM, M. T. **Geração de energia elétrica no Brasil**. Rio de Janeiro: Interciência, 2005. 198 p.

TOMAZELLI, A. C. Biomonitoring of Pb and Cd in two impacted watersheds in southeast Brazil, using the freshwater mussel *Anodontites trapesialis* (Lamarck, 1819) (Bivalvia: Mycetopodidae) as a biological monitor. **Braz. Arch. Biol. Technol.**, v. 46, p. 673-684, 2003.

TUNA, A. L. Sources and distribution of trace metals in the Saricay stream basin of southwestern Turkey. **Environ. Monit. Assess.**, v. 125, p. 47-57, 2007.

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

URE, A. M.; QUEVAUVILLER, Ph.; MUNTAU, H.; GRIEPINK, B. Speciation of heavy metals in soils and sediments. An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the Commission of the European Communities. **Int. J. Environ. Anal. Chem.**, v. 51, p. 135-151, 1993.

VICENTE-MARTORELL, J. J.; GALINDO-RIANO, M. D.; GARCIA-VARGAS, M.; GRANADO-CASTRO, M. D. Bioavailability of heavy metals monitoring water, sediments and fish species from a polluted estuary. **J. Hazard. Mater.**, v. 162, p. 823-836, 2009.

WASSERMAN, J. C.; HACON, S. S.; WASSERMAN, M. A. O ciclo do mercúrio no ambiente amazônico. **Mundo Vida**, v. 2, n. 1/2, p. 45-53, 2001.

WERSHAW, R. L. Model for humus in soils and sediments. **Environ. Sci. Technol.**, v. 27, p. 814-816, 1993.

YAYMTAS, O. T. Determination of heavy metal pollution with environmental physicochemical parameters in waste water of Kocabas Stream (Biga, Canakkale, Turkey) by ICP-AES. **Environ. Monit. Assess.**, v. 127, p. 389-397, 2007.

YI, Y. Sediment pollution and its effect on fish through food chain in the Yangtze River. **Int. J. Sediment Res.**, v. 23, p. 338-347, 2008.