



UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**ANÁLISE GEOESTATÍSTICA DA DISTRIBUIÇÃO
DE MERCÚRIO E MATÉRIA ORGÂNICA EM
SEDIMENTOS DE FUNDO DA ORLA DO RIO
NEGRO (MANAUS - AMAZONAS)**

Manaus
Setembro de 2012

ANDRÉA DE DEUS MEDEIROS

**ANÁLISE GEOESTATÍSTICA DA DISTRIBUIÇÃO
DE MERCÚRIO E MATÉRIA ORGÂNICA EM
SEDIMENTOS DE FUNDO DA ORLA DO RIO
NEGRO (MANAUS - AMAZONAS)**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química Analítica do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal do Amazonas como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Química Analítica.

ORIENTADOR: DR. GENILSON PEREIRA SANTANA

Manaus

Setembro de 2012

Ficha Catalográfica
(Catalogação realizada pela Biblioteca Central da UFAM)

Medeiros, Andréa de Deus

M488a Análise geoestatística da distribuição de mercúrio e matéria orgânica em sedimentos de fundo da orla do rio Negro (Manaus – Amazonas) / Andréa de Deus Medeiros. - Manaus: UFAM, 2012. 77 f.; il. color.

Dissertação (Mestrado em Química Analítica) — Universidade Federal do Amazonas, 2012.

Orientador: Prof. Dr. Genilson Pereira Santana

1. Sedimento de fundo 2. Mercúrio – Aspectos ambientais 3. Geoestatística I. Santana, Genilson Pereira (Orient.) II. Universidade Federal do Amazonas III. Título

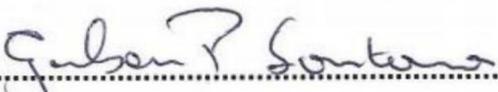
CDU 543.272.81(043.3)

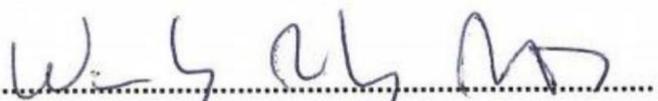
ANDRÉA DE DEUS MEDEIROS

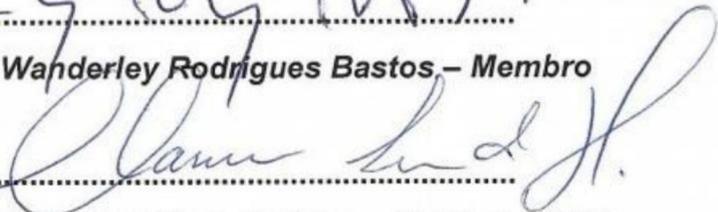
**ANÁLISE GEOESTATÍSTICA DA DISTRIBUIÇÃO DE MERCÚRIO
E MATÉRIA ORGÂNICA EM SEDIMENTOS DE FUNDO DA ORLA
DO RIO NEGRO (MANAUS - AMAZONAS)**

Dissertação defendida e aprovada em 21 de setembro de 2012.

Banca examinadora:


.....
Prof. Dr. Genilson Pereira Santana – Presidente


.....
Prof. Dr. Wanderley Rodrigues Bastos – Membro


.....
Prof. Dr. Clauzionor Lima da Silva – Membro UFAM

Dedico este trabalho a minha vó Ivone, a minha mãe Rosineide, as minhas irmãs, Rosilene, Rosiane e Adrielle. E ao meu amado pai, Antônio Medeiros, in memoriam.

Agradecimentos

Agradeço primeiramente à Deus, por ter-me dado força e luz para todas as minhas realizações, e guiar sempre o caminho que trilho em busca dos meus sonhos.

À minha família, especialmente a minha vó Ivone e minha mãe Rosineide, pelo apoio incondicional em todas as minhas decisões, o que me dá forças para jamais desistir.

Aos meus tios e tias (Romualdo, Jucilene, Raimundo e Lúcia), primos e primas (Roberto, Shirley, Renato e Mara) que sempre me incentivaram nesta caminhada.

Ao Professor Doutor Genilson Pereira Santana pela orientação, ensinamentos e paciência dedicados durante a realização desse trabalho, contribuindo para meu crescimento pessoal e profissional.

Ao professor Doutor Wanderley Rodrigues Bastos pela apoio e colaboração oferecidos, sem os quais não seria possível a realização deste trabalho. Ao grupo de pesquisa do Laboratório de Biogeoquímica Ambiental da UNIR, em especial a Leidiane, Marília, Ronaldo e Maria Cristina por toda a ajuda oferecida durante o período de análises.

Ao meu namorado Elton Serra pelo apoio, companheirismo, paciência e ajuda dedicados durante a realização desse trabalho e, principalmente, por sempre acreditar em meu potencial, mesmo quando eu passava a duvidar. À sua família, Nelson, Creuza, Fábio e Tainá pela amizade e apoio.

À turma de Pós-Graduação em Química Analítica, em especial aos meus amigos Paulo, Katiuscia, Mauro (Pio) e Erasmo pela amizade, apoio e companheirismo nas etapas vividas durante a realização deste estudo.

Aos meus amigos da graduação Rita, Mayane, Aimêe, Fabiana, Priscila, Adriana e Felipe Thiago por estarem sempre presentes em todos os momentos que precisei.

Aos demais professores do Departamento de Química da UFAM pela contribuição na minha formação acadêmica.

À Universidade Federal do Amazonas, por ter-me acolhido na graduação e no mestrado, contribuindo imensamente para a minha formação como profissional e como pessoa.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES pelo auxílio financeiro concedido durante a realização dessa pesquisa.

A todos aqueles que, de alguma forma contribuíram nas diversas etapas do trabalho, meu sincero agradecimento!

*“ESTAÇÕES DA VIDA
Sonhar renova as águas da esperança.
Nas estações de inverno ou de verão,
a vida desabrocha em primaveras
e a chama confiante das esperas
acende o mais humilde coração.
O amor feito botão, em plena luz,
torna feliz o nosso caminhar.
Faz entender que as estações da vida
só acontecem quando percebidas
no jeito de viver e de sonhar.”*
(CELDO BRAGA)

Resumo

O estudo dos sedimentos e sua correlação com o ambiente representam um importante indicador do nível de contaminação, pois demonstram o potencial de acumulação de diversas espécies químicas. O objetivo desse trabalho foi avaliar geoestatisticamente a distribuição de Hg e matéria orgânica em sedimentos de fundo da cidade de Manaus, região da orla do Rio Negro. As amostras de sedimento foram coletadas nos meses de novembro (2010) e março (2011), correspondendo ao início e término do período da enchente na região, nas quatro principais sub-bacias hidrográficas da cidade (bacia do Educandos, bacia do São Raimundo, bacia do Tarumã-Açu e bacia do Puraquequara). Os locais de amostragem consistiram em vinte pontos, sendo três pontos de cada uma das sub-bacias e mais oito pontos distribuídos próximos à desembocadura de cada bacia pela orla do Rio Negro. As concentrações de mercúrio foram determinadas por Espectrometria de Absorção Atômica acoplada ao gerador de vapor frio. A determinação de matéria orgânica foi realizada pelo método de ignição. Para a análise geoestatística foi empregado o método de interpolação por Krigagem Ordinária, pelo qual os semi-variogramas foram ajustados e os modelos avaliados com base na validação cruzada, revelando a predominância do modelo exponencial. Os resultados revelaram uma concentração média de Hg de $0,2929 \text{ mgKg}^{-1}$ no mês de novembro e $0,6498 \text{ mgKg}^{-1}$ no mês de março, enquanto que para a matéria orgânica foi de 8,53 % para novembro e 10,32 % para março. Os mapas de krigagem para Hg indicaram que além da contribuição natural de Hg no compartimento, também está ocorrendo influência antrópica na bacia do Educandos e na bacia do São Raimundo. Os mapas de krigagem para MO mostraram que a sua dinâmica é controlada pelo período da enchente, ocorrendo maior acúmulo na região da bacia do Tarumã-Açu no mês de novembro, enquanto uma maior dispersão ocorreu no mês de março.

Palavras-chave: sedimento de fundo, mercúrio, matéria orgânica, geoestatística.

Abstract

The study of the sediments and their correlation with the environment are an important indicator of the level of contamination because they demonstrate the potential of chemical species accumulation. This global aim of this study was to evaluate the geostatistical distribution of Hg and organic matter in bottom sediments bordering the Rio Negro that surrounds the city of Manaus. The sediment samples were collected in November (2010) and March (2011), corresponding to the beginning and end of the period of flooding in the region, including the four main sub-basins of the city (The Educandos, São Raimundo, Tarumã and Puraquequara basins). Sampling locations consisted of twenty points, three points for each of the sub-basins and eight points distributed along the shore of the Rio Negro. The total mercury concentrations were determined by atomic absorption spectrometry coupled to cold vapor generator. The determination of organic matter was performed by the method of ignition. For the geostatistical analysis was used the method of interpolation by ordinary kriging, which were adjusted by the semivariogram, the models evaluated based on cross-validation and preparation of maps of levels, where there was a predominance of the exponential model. The results showed an average concentration of Hg 0.2929mgkg^{-1} in November and 0.6498mgkg^{-1} in March, while for the organic matter was of 8.53 % in November and 10.32 % for March. The kriging maps for Hg indicated that besides the contribution of natural Hg in the compartment, is also occurring of anthropogenic influence in the Educandos and São Raimundo basins. The kriging maps for MO showed that its dynamics is controlled by the flood period, occurring in greater accumulation basin of the Acu-Tarumã in November, while a greater dispersion occurred in March.

Keywords: sediments, mercury, organic matter, geostatistics.

Lista de Figuras

2.1	Ciclo biogeoquímico do mercúrio.	10
2.2	(a)Componente determinística apresentando comportamento regular. (b)Componente determinística com tendência constante.	17
2.3	Semivariograma com os respectivos parâmetros.	19
2.4	Modelo Circular	20
2.5	Modelo Esférico	21
2.6	Modelo Exponencial	21
2.7	Modelo Gaussiano	22
4.1	Localização do município de Manaus - AM.	27
4.2	Mapa das sub-bacias de Manaus.	29
4.3	Imagem aérea do Igarapé Mestre Chico revitalizado pelo PROSAMIM. . .	30
4.4	Imagem aérea da sub-bacia do São Raimundo em Manaus-AM.	30
4.5	Imagem da orla do Rio Puraquequara.	31
4.6	Imagem da área rural do Tarumã-Açu preservada	32
4.7	Localização dos pontos de coleta georreferenciados.	33
5.1	Coleta de sedimento de fundo com draga tipo Eckman.	34
6.1	Teores de Hg no mês de novembro (2010) e de março (2011).	42
6.2	Teores de MO nos meses de novembro (2010) e março (2011).	44
6.3	(a) e (b) Histogramas de distribuição para o Hg determinado no período de novembro (2010) e março (2011). (c) e (d) Gráficos Box-plot para os dados de Hg.	46
6.4	(a) e (b) Histogramas de distribuição para o Hg após retirada de outliers. (c) e (d) Gráficos Box-plot para os dados de Hg após retirada de "outliers".	47
6.5	(a) e (b) Histogramas de distribuição para MO no período de novembro (2010) e março (2011). (c) e (d) Gráficos Box-plot para os dados de MO. .	49

6.6	Análise de Tendência dos dados de Hg em novembro (2010)(a) e em março (2011) (b).	49
6.7	Análise de Tendência dos dados de MO em novembro (2010)(a) e em março (2011) (b).	50
6.8	(a) Semivariograma anisotrópico para o modelo gaussiano ajustado. (b) Regressão linear entre os valores preditos e observados.	52
6.9	(a) Semivariograma isotrópico para o modelo exponencial ajustado. (b) Regressão linear entre os valores preditos e observados.	53
6.10	(a) Semivariograma isotrópico para o modelo exponencial ajustado. (b) Regressão linear entre os valores preditos e observados.	55
6.11	(a) Semivariograma isotrópico para o modelo exponencial ajustado para MO em março (2011). (b) Regressão linear entre os valores preditos e observados.	57
6.12	Mapa de probabilidade utilizando Krigagem Ordinária para Hg em novembro (2010).	58
6.13	Mapa de probabilidade utilizando Krigagem Ordinária para Hg em março.	59
6.14	Mapa de probabilidade utilizando Krigagem Ordinária para MO em novembro (2010).	60
6.15	Mapa de probabilidade utilizando Krigagem Ordinária para MO em março (2011).	61

Lista de Tabelas

2.1	Valores estabelecidos pela Legislação Canadense e adotados pela Resolução CONAMA 344/2004.	5
2.2	Características Físico-químicas do Hg	7
2.3	Estimativas das emissões globais de mercúrio para a atmosfera ($tonano^{-1}$)	11
5.1	Controle de qualidade analítica utilizando amostra de referência SS-2. . . .	36
5.2	Parâmetros para determinação do semivariograma teórico através da validação cruzada.	40
6.1	Teste de Pearson para verificar a correlação de Hg e MO.	43
6.2	Análise descritiva para Hg nos meses de novembro (2010) e março (2011) na orla da cidade de Manaus.	45
6.3	Resultados do Teste Ryan - Joiner para verificar a normalidade dos dados.	46
6.4	Análise descritiva para MO nos períodos de novembro (2010) e março (2011).	48
6.5	Resultados do Teste Ryan - Joiner para verificar normalidade dos dados. .	48
6.6	Análise de regressão de Hg e MO.	50
6.7	Parâmetros ajustados para os modelos de semivariogramas para o Hg no mês de novembro (2010).	50
6.8	Validação Cruzada dos modelos semivariográficos do Hg em novembro (2010).	51
6.9	Parâmetros ajustados para os modelos de semivariogramas para o Hg em março (2011).	52
6.10	Validação Cruzada dos modelos semivariográficos do Hg em março.	53
6.11	Parâmetros ajustados para os modelos de semivariograma de MO em novembro (2010).	54
6.12	Validação Cruzada dos modelos semivariográficos de MO em novembro (2010).	54
6.13	Parâmetros ajustados para os modelos de semivariogramas de MO em março.	55
6.14	Validação Cruzada dos modelos semivariográficos de MO em março (2011).	56

Sumário

Agradecimentos	vi
Resumo	ix
Abstract	x
Lista de Figuras	xi
Lista de Tabelas	xiii
1 Introdução	1
2 Revisão da literatura	3
2.1 Contaminação dos sedimentos	3
2.2 O Elemento Mercúrio e Toxicidade	5
2.2.1 Propriedades do mercúrio e seus compostos	6
2.2.2 Fontes e Usos de mercúrio	7
2.2.3 Toxicidade do Mercúrio	8
2.3 Ciclo do Mercúrio: Transporte e distribuição	9
2.3.1 Mercúrio na atmosfera	10
2.3.2 Mercúrio em águas	12
2.3.3 Mercúrio em sedimentos	12
2.3.4 Influência da Matéria Orgânica no ciclo do mercúrio	13
2.3.5 Mercúrio e Matéria Orgânica na Bacia do Rio Negro	14
2.4 Análise Geoestatística de dados	15
2.4.1 Teoria das variáveis regionalizadas	16
2.4.2 Variograma	17
2.4.3 Modelos Semivariográficos	19
2.4.4 Krigagem	22

2.4.5	Técnicas de Krigagem	23
3	Objetivos	25
3.1	Objetivo geral	25
3.2	Objetivos específicos	25
4	Caracterização da Área de Estudo	26
4.1	Aspectos Gerais da Área	26
4.1.1	Características geológico-geomorfológicas	26
4.1.2	Aspectos fisiográficos	27
4.1.3	Locais de coleta	32
5	Materiais e Métodos	34
5.1	Coleta das amostras	34
5.2	Controle de Qualidade Analítico	35
5.2.1	Limpeza de materiais	35
5.2.2	Amostra de referência para Hg	35
5.3	Preparação das amostras	36
5.4	Determinação de matéria orgânica por ignição	36
5.5	Determinação de Hg em sedimento por Absorção Atômica	37
5.5.1	Descrição do sistema FIMS	37
5.5.2	Digestão química	38
5.6	Análise Estatística	38
5.6.1	Análise Exploratória	39
5.6.2	Análise de Tendência	39
5.7	Análise Geoestatística	40
6	Resultados e Discussões	41
6.1	Quantificação de Mercúrio Total	41
6.2	Quantificação de Matéria Orgânica (MO)	43
6.3	Análise Exploratória dos dados	45
6.3.1	Estatística Descritiva do Hg no período de enchente na região	45
6.3.2	Estatística Descritiva da Matéria Orgânica no período de novembro (2010) e março (2011)	47
6.3.3	Análise de Tendências	47
6.4	Análise Geoestatística dos dados	49
6.4.1	Geoestatística do Hg em novembro (2010)	49
6.4.2	Geoestatística do Hg em março (2011)	51

6.4.3	Geoestatística da MO em novembro (2010)	53
6.4.4	Geoestatística da MO em março (2011)	55
6.4.5	Mapas de Interpolação	56
7	Conclusão	62
	Referências Bibliográficas	64

Capítulo 1

Introdução

É evidente a preocupação mundial com o impacto causado pela liberação de metais potencialmente tóxicos (MPT) nos diversos compartimentos ambientais como água, sedimento, biota e atmosfera. Os ambientes aquáticos estão sendo consideravelmente alterados pelo processo de degradação ambiental, gerado principalmente pelas atividades antrópicas, tais como mineração, queima de combustíveis fósseis, lixiviação de lixo, dentre outras fontes (MARINS et al., 2004).

Os MPT podem ser diretamente lançados nos corpos d'água, associados aos lançamentos dos efluentes industriais e domésticos e/ou a atividades portuárias e de navegação, destruindo o equilíbrio natural e causando vários impactos ambientais. Dentre os MPT, o Hg se destaca por seu alto potencial de contaminação para compartimentos vivos e naturais por sua biodisponibilidade (MARINS et al., 2004).

O Hg é um metal comprovadamente bioacumulativo, ou seja, uma substância que os seres vivos não têm a capacidade de degradar ou eliminar, sendo de caráter nocivo a saúde humana (CLARKSON & MAGOS, 2006). No ambiente, o Hg sofre uma série de transformações químicas e interações com os constituintes dos compartimentos ambientais e os resultados podem apresentar diversos danos aos ecossistemas aquáticos, favorecendo a transferência do Hg através da cadeia trófica e sua biomagnificação (AZEVEDO, 2003; ALMEIDA & SOUZA, 2008).

Os sedimentos de fundo são amplamente utilizados como indicadores de contaminação dos ecossistemas aquáticos porque podem atuar como um compartimento de acumulação ou sumidouros de elementos-traço, e também como transportadores e fontes de contaminação em potencial (MARINS et al., 2004). Dessa forma, os estudos de Hg em sedimentos são importantes, pois registram em caráter mais permanente os efeitos de contaminação, detectando o nível que a área está sujeita e reunindo dados sobre o impacto ambiental (HORTELLANI et al., 2008).

Dentre as ferramentas utilizadas para o estudo da distribuição de Hg, a geoestatística tem sido amplamente aplicada como a ciência que estuda a variabilidade de uma medida através de um modelo probabilístico, possibilitando correlacionar espacialmente as observações e prever valores em locais não amostrados (MONTENEGRO et al., 1999).

A técnica geoestatística utilizada neste estudo foi a Krigagem, um método de interpolação que procura minimizar o erro na estimação de valores, com base nos modelos de semivariogramas. Inicialmente, este método foi usado para solucionar problemas de estimação em reservas minerais, mas seu uso expandiu-se com sucesso para várias áreas da ciência, envolvendo humanas, biológicas e exatas (GRIPP, 1992).

Em função do acima exposto, surge a necessidade de se conhecer espacialmente a distribuição de Hg em sedimentos, tendo como área de estudo parte das principais sub-bacias hidrográficas da cidade de Manaus e da orla do rio Negro, no estado do Amazonas.

Capítulo 2

Revisão da literatura

2.1 Contaminação dos sedimentos

Sedimentos são materiais fragmentados, formados pela desintegração física e química das rochas preexistentes (intemperismo), simultaneamente à outros processos do ciclo sedimentar: erosão, transporte, deposição, litificação e metamorfismo.

Quando formados, podem permanecer no local de origem, sendo chamados sedimentos autóctones, ou serem conduzidos para locais mais distantes, chamados sedimentos alóctones (APRILE et al., 2005). Durante essa movimentação, sedimentos formados a partir de diferentes rochas podem ser englobados e depositados no mesmo conjunto, alterando sua forma, dimensão e composição inicial (DE JESUS et al., 2004).

Do ponto de vista ambiental, os sedimentos exercem diversos papéis, podendo atuar como catalisadores, carreadores e agentes fixadores para outros elementos. A sua principal característica é a capacidade de acumulação de diversas espécies químicas em seus leitos, podendo contaminar a água e outros compartimentos (LIMA et al., 2001; FROEHNER & MARTINS, 2008).

A origem de metais em sedimentos ocorre por processos naturais, tais como intemperismo e lixiviação das rochas, ou através de atividades antrópicas, como descartes industriais e urbanos. O Zr, Rb e Sr, por exemplo, são derivados de material de rochas de processos temporais naturais, enquanto que o Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg e Pb provem principalmente de atividades antrópicas (SAMPAIO, 2003; DE OLIVEIRA & MARINS, 2011).

Cada uma das fontes potenciais de poluição apresentam características próprias quanto aos poluentes que carregam, por exemplo, os esgotos domésticos apresentam compostos orgânicos biodegradáveis, nutrientes e bactérias. A liberação de tais espécies contaminantes ocorre em função de alterações nas condições ambientais e físico-

químicas do meio, tais como pH, salinidade e teor de agentes quelantes. Esse processo desencadeará uma contaminação aquática e de outros sistemas ambientais, transformando os sedimentos em fontes potenciais de poluição (HORTELLANI et al., 2008).

Os principais mecanismos de fixação dos metais potencialmente tóxicos (MPT) nos sedimentos são adsorção sobre a superfície das partículas minerais, reações de precipitação, complexação pelas substâncias húmicas das partículas orgânicas, processos de difusão, atividades biológicas e uma combinação desses fenômenos (BOSTELMANN, 2006). Segundo Brekhovskikh et al. (2002), as concentrações de metais são, geralmente, maiores nos sedimentos que na coluna d'água, o que facilita a influência da atividade antrópica nesse compartimento.

A interação dos íons metálicos com os sedimentos é determinada, principalmente, pelo tamanho médio das partículas e do substrato geoquímico, variáveis que controlam os processos de adsorção e retenção, conseqüentemente a imobilização dos metais. Essa característica faz com que ocorra uma correlação inversa entre o tamanho das partículas e a concentração de metais no sedimento. Na fração mais grossa do sedimento, constituída essencialmente de areia, a concentração de metais é consideravelmente menor e na fração mais fina, a disponibilidade de metais é potencialmente maior (HOROWITZ, 1991).

Nos últimos anos, foi intensificada a investigação sobre a presença de MPT em sedimentos, pois, por não serem degradados, esses metais permanecem por longos períodos no ambiente, sendo redistribuídos por todos os compartimentos e cadeia alimentar (VIRGA & GERALDO, 2008). A liberação de MPT dos sedimentos ocorre quando há mudanças nas condições físico-químicas do ambiente. Os resultados dessas mudanças são acompanhadas por efeitos danosos aos ecossistemas, como perda e/ou transformação de comunidades bentônicas, contaminação de peixes por poluentes como Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs), Hg e pesticidas (CARVALHO et al., 2000).

No Brasil, o nível de contaminação química dos sedimentos é classificado segundo valores estabelecidos pela Legislação Canadense e adotados pela Resolução 344/2004 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Os valores de concentrações listados na Tabela 2.1 definem que para valores abaixo do nível 1 raramente são esperados efeitos adversos à biota e para valores acima do nível 2, frequentemente esses efeitos são observados (CONAMA, 2004).

Tabela 2.1: Valores estabelecidos pela Legislação Canadense e adotados pela Resolução CONAMA 344/2004 para sedimentos. (Fonte: Adaptado de CONAMA, 2004).

Poluentes ($mgKg^{-1}$)	Níveis de classificação do material			
	Água doce		Água salina/salobra	
	Nível 1	Nível 2	Nível 1	Nível 2
As	5,9	17,0	8,2	70,0
Cd	0,6	3,5	1,2	9,6
Pb	35,0	91,3	46,7	218,0
Cu	35,7	197,0	34,0	270,0
Cr	37,3	90,0	81,0	370,0
Hg	0,17	0,486	0,15	0,71
Ni	18,0	35,9	29,0	51,6
Zn	123,0	315,0	150,0	410,0

2.2 O Elemento Mercúrio e Toxicidade

O Hg é um metal altamente tóxico para organismos vivos, podendo ser encontrado nos diversos compartimentos ambientais. Apresenta uma variedade de usos na indústria, na agricultura e principalmente no garimpo de ouro (AKAGI & NAGANUMA, 2000).

Devido a sua comprovada toxicidade, o Hg é responsável por sérios problemas ao organismo humano e, em prolongadas ingestões, seu efeito acumulativo pode levar a graves efeitos toxicológicos, como lesões nos rins, fígado, aparelho digestivo e sistema nervoso central (GRIGOLETTO et al., 2008).

O primeiro caso de intoxicação por Hg de grande impacto mundial aconteceu na década de 50, na cidade de Minamata, sudoeste do Japão. Em 1932, a empresa *Chisso Fertilizer Corporation Ltd.*, que fabricava acetaldeído usado na produção de material plástico, passou a usar a Baía de Minamata como depósito de resíduos industriais. Era utilizado $HgSO_4$ como catalisador na produção de ácido acético e seus derivados e $HgCl_2$, como catalisador na produção de cloreto de vinila, sendo que o metilmercúrio era um subproduto na síntese do acetaldeído (LACERDA & MARINS, 1997; MICARONI et al., 2000; FARIAS et al., 2008).

O metilmercúrio eliminado na baía entrou na cadeia trófica ao atingir moluscos, crustáceos e peixes, produtos que eram consumidos pelos moradores locais. Somente em 1956 surgiram os primeiros casos de uma doença com sintomas variáveis, desde dores de cabeça a paralisia dos membros, sendo oficialmente reconhecida como *Doença*

de *Minamata* em maio de 1965 pelas autoridades japonesas. Mais de 887 mortes e 2209 casos registrados de doenças relacionadas ao sistema nervoso central foram atribuídas ao Mal de Minamata (MICARONI et al., 2000; TOMIYASU et al., 2006).

Outros casos de intoxicações por Hg conhecidos ocorreram no Iraque (1955), onde os mercuriais orgânicos passaram a ser usados como desinfetantes de sementes; no Canadá (1940), onde foram apontados altos níveis de metilmercúrio em grupos indígenas (AZEVEDO, 2003); no Japão (1965), dessa vez na cidade de Niigata, onde o Rio Agano foi poluído com mercúrio pelo setor químico da *Companhia de Eletricidade Showa*; no Paquistão (1963) e na Guatemala (1966) mais de 30 pessoas foram infectadas em cada caso, por comerem farinha feita de sementes tratadas com fungicidas contendo Hg (KUDO & TURNER, 1999).

Após os diversos casos de intoxicação mercurial ocorridos no mundo, houve um aumento no interesse científico em desvendar o comportamento do Hg no ambiente, visando contribuir para o controle da contaminação e prevenir possíveis intoxicações coletivas.

2.2.1 Propriedades do mercúrio e seus compostos

O Hg possui um aspecto prateado e se apresenta na forma líquida em condições normais de temperatura e pressão, sendo extremamente volátil. Possui elevada pressão de vapor, a qual é suficiente para fornecer concentrações perigosas de seus vapores nas temperaturas comuns encontradas nos ambientes. Apresenta a característica de formar amálgama com outros metais como Au, Ag, Cu, Zn e Pb (AZEVEDO, 2003). Suas características físico-químicas são apresentadas na Tabela 2.2.

O Hg ocorre naturalmente no ambiente e existe em um grande número de espécies químicas. As principais espécies são o mercúrio elementar, mercúrio inorgânico e mercúrio orgânico, sendo que suas propriedades e comportamento químico dependem das condições redox do ambiente (EPA Environmental Protection Agency, 1997; MARINS et al., 2002).

O mercúrio elementar (Hg^0) é a forma mais volátil. É relativamente insolúvel em água, mas solúvel em lípidos e ácido nítrico. A formação dos compostos inorgânicos, também chamados de sais de Hg, se dá pela combinação do íon mercurioso (Hg_2^{2+}) ou do íon mercúrico (Hg^{2+}) com outros elementos, tais como o cloro, enxofre e fósforo (RISHER et al., 2002).

Os sais mercuriosos são geralmente menos solúveis do que os sais mercúricos, especialmente o sulfato, cloreto, brometo e iodeto. Muitos dos sais mercúricos são bastante solúveis em água e a extensão com que se dissociam depende da natureza do

Tabela 2.2: Características Físico-químicas do Hg

Propriedade	Valor
Classificação periódica	Grupo IIB
Configuração eletrônica	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ²
Número atômico	80
Isótopos naturais	¹⁹⁴ Hg, ¹⁹⁶ Hg, ¹⁹⁸ Hg, ¹⁹⁹ Hg ²⁰⁰ Hg, ²⁰¹ Hg, ²⁰² Hg, ²⁰⁴ Hg
Massa atômica	200,59 uma
Densidade	13579,04 kgm ³
Ponto de fusão	-38°C
Ponto de ebulição	357°C
Pressão de Vapor, a 25°C	2 x 10 ⁻³ mmHg
Potencial de oxidação	Hg → Hg ⁺² + 2e ⁻ - 0,788 V
Forma cristalina	Romboédrica
Calor específico	140 J kg ⁻¹ · K ⁻¹
Condutividade elétrica	1,06 x 10 ⁶ Ohm ⁻¹ m ⁻¹
Condutividade térmica	8,34 W m ⁻¹ K ⁻¹
Potencial de ionização	10,43 eV

ânion. Sais de Hg como o HgCl₂ são suficientemente voláteis para existir como gás na atmosfera, mas sua solubilidade em água e reatividade química provocam a rápida deposição através das precipitações (MALM et al., 1991; AZEVEDO, 2003).

Nos compostos orgânicos de Hg, também chamados organomercuriais, o átomo de Hg se liga covalentemente a um átomo de carbono, sendo que as espécies formadas mais interessantes são o metilmercúrio, o etilmercúrio e o fenilmercúrio (DART, 2004). Essa classe representa os compostos de maior toxicidade, sendo facilmente incorporado pela biota (WHO, 1990; AZEVEDO, 2003).

O metilmercúrio e fenilmercúrio são encontrados na forma de sais (cloreto de metilmercúrio, acetato de fenilmercúrio, dentre outros), sendo sólidos cristalinos brancos, enquanto o dimetilmercúrio é líquido, incolor e altamente volátil (UNEP, 2003).

O Hg, em suas diversas espécies químicas, apresenta um caráter acumulativo, ou seja, se mantém em diversos compartimentos ambientais, na biota, e na cadeia alimentar (PARAQUETTI et al., 2004).

2.2.2 Fontes e Usos de mercúrio

Na natureza, o metal é encontrado em um grande número de minerais, tais como corderoita (Hg₃S₂Cl₂), schwarisita [(HgCuFe)₁₂Sb₄S₃], livigstonita (HgSb₄S₇) e ciná-

brio (HgS), sendo este último o mais comum (RYTUBA, 2003).

O cinábrio, contém maior percentual de Hg (86,2% do metal), com quantidade suficiente para extração mineral, sendo encontrado em rochas próximas de atividades vulcânicas recentes e em áreas próximas de fontes de água termais. As maiores reservas encontram-se em Almaden, na Espanha (MICARONI et al., 2000; AZEVEDO, 2003; CESAR et al., 2012).

Devido suas diversas propriedades, o Hg e seus compostos tiveram grande importância no comércio, na indústria, mineração, metalurgia, fabricação, medicina e odontologia, tendo seu ápice durante a Revolução Industrial. O mercúrio metálico, por exemplo, é usado como matéria prima na indústria química para a síntese de compostos inorgânicos mercuriosos e mercúricos (cloretos, nitratos, iodetos e cianetos) e compostos orgânicos (mercúrio cromo, metaphen, dimetil e dietil mercúrio)(SCHROEDER & MUNTHE, 1998).

Os compostos inorgânicos de Hg encontram aplicação na indústria de corantes (ex. HgS, HgNO₃, HgI₂) e na fabricação de baterias secas (HgO). Já os compostos orgânicos de Hg, devido a sua atividade fungicida, foram por muito tempo aplicados em tintas, papéis, na agricultura para controle de pragas e na indústria farmacêutica (FARIA, 2003; AZEVEDO, 2003).

As fontes antropogênicas de Hg são numerosas, entre as quais destacam-se os resíduos industriais e de mineração. São conhecidos diversos exemplos de poluição por Hg em solos urbanos no mundo (ZHANG & WONG, 2007; LI et al., 2009; PEREIRA et al., 2009; SANTOS-FRANCES et al., 2011), sendo que, na maioria dos casos, as fontes desta poluição são facilmente identificáveis, o que permite a tomada de medidas corretivas para seu controle (FRAGOMENI et al., 2010).

2.2.3 Toxicidade do Mercúrio

Todas as formas de Hg são tóxicas, não somente para o ser humano, mas para toda a fauna e flora. No entanto, cada uma apresenta um perfil toxicológico e metabólico diferenciado, dependendo de fatores como solubilidade e estado de oxidação. As principais vias de introdução e absorção do Hg são a respiratória, a cutânea, e a digestiva. Sua toxicocinética é dependente da espécie química do metal (MICARONI et al., 2000).

O mercúrio metálico, em sua forma gasosa, é introduzido no organismo pela respiração e, por ser lipossolúvel pode atravessar as membranas celulares, principalmente dos pulmões. Segundo a Organização Mundial de Saúde (OMS), cerca de 80% do vapor de Hg inalado é retido no organismo. Quando ingerido, o mercúrio metálico é

considerado pouco tóxico, pois sua absorção no trato gastrointestinal é muito reduzida, inferior a 0,01%. Já por via cutânea, o contato com o mercúrio metálico pode induzir sensibilidade em algumas pessoas (MICARONI et al., 2000; AZEVEDO, 2003; DART, 2004).

O mercúrio inorgânico, em relação aos seus sais como aerossol, pode ser absorvido pelos pulmões, dependendo do tamanho da partícula do sal inalado. Já pela via digestiva, os compostos inorgânicos do mercúrio precisam, primeiramente, se transformar em sais ou complexos solúveis para que sejam absorvidos. A percentagem absorvida dependerá da solubilidade do sal envolvido (EPA Environmental Protection Agency, 1997). A absorção cutânea ocorre pelos orifícios dos folículos pilosos e pelas glândulas sebáceas.

A forma do mercúrio de mais fácil introdução e absorção é a orgânica, em destaque o metilmercúrio, sendo, portanto, a mais perigosa. A absorção dos organomercuriais pelo trato gastrointestinal é mais significativa por serem mais lipossolúveis e menos corrosivos para os intestinos. Também são absorvidos por via respiratória, sobretudo os alquilmercuriais, por serem bastante voláteis, chegando a uma taxa de absorção de 80%, semelhante a dos vapores de mercúrio metálico (DART, 2004).

O alvo principal do metilmercúrio é o sistema nervoso central, onde afeta áreas específicas como o cerebelo e córtex visual, que originam os principais sintomas da intoxicação: perda da coordenação dos movimentos, problemas nas articulações das palavras, perda da sensibilidade das mãos e pés, constrição no campo visual e perda de audição. Também se observa efeito feto-tóxico (teratogênico), com alterações irreversíveis para o feto (YALLOUZ et al., 2001; GRANDJEAN et al., 2010).

2.3 Ciclo do Mercúrio: Transporte e distribuição

O processo de transporte e distribuição do Hg para o ambiente pode ser dividido em dois ciclos: global e local. O primeiro abrange as fontes de Hg naturais como erupções vulcânicas, desgaseificação da crosta terrestre, erosão das rochas e evasão oceânica. O segundo ciclo abrange as fontes antrópicas, ou seja, a combustão do carvão, mineração, garimpo, combustão de lixo e derivados de petróleo. O ciclo se completa com a introdução do Hg no ambiente terrestre e aquático através da deposição natural e precipitação atmosférica (AZEVEDO, 2003; LACERDA & MALM, 2008).

Na Figura 2.1 encontra-se representado de uma forma esquemática o ciclo biogeoquímico do mercúrio no ambiente, caracterizado pelas várias rotas que podem ser seguidas quando dispersado através da litosfera, hidrosfera e atmosfera.

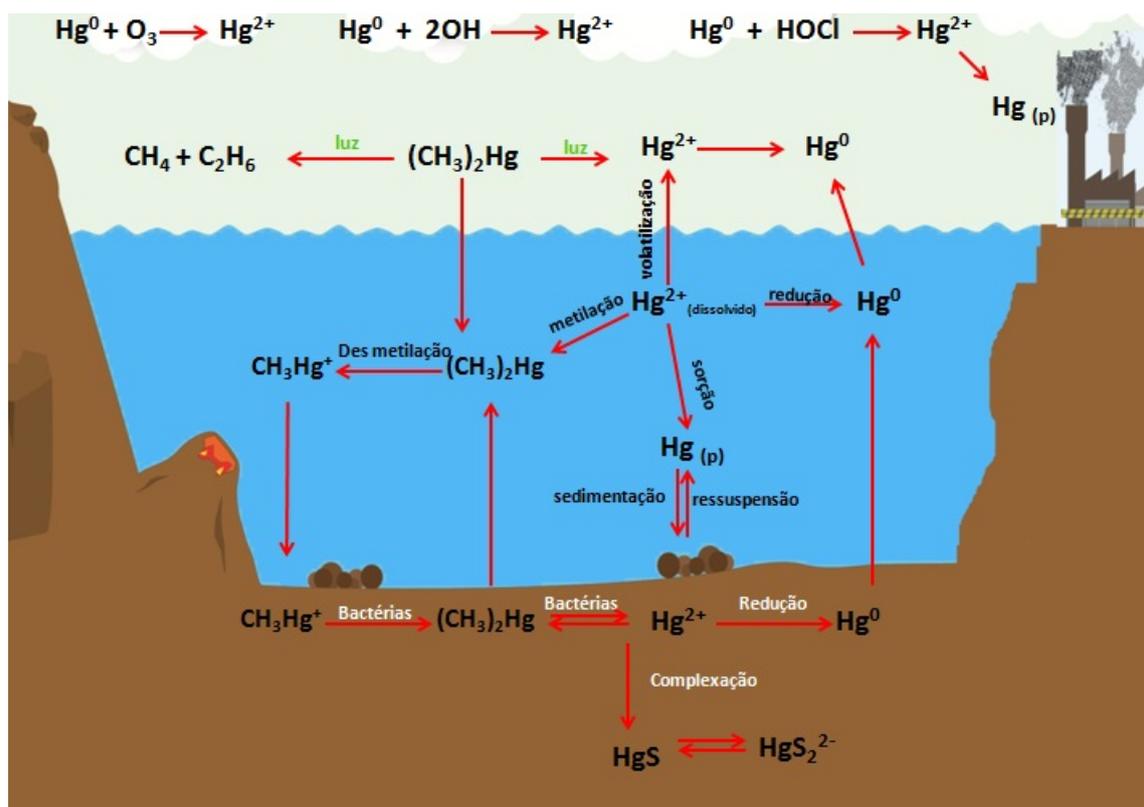


Figura 2.1: Ciclo biogeoquímico do mercúrio.

Fonte: Andréa Medeiros.

Da litosfera para a atmosfera, o aporte de Hg ocorre no magma e evaporações naturais. O Hg passa da hidrosfera para a atmosfera por evaporação, e o caminho inverso ocorre por precipitação de chuvas. Da litosfera para hidrosfera o Hg é transferido pelo intemperismo de minerais, pelo enriquecimento por dissolução ou ainda por vulcanismo. O caminho inverso ocorre pela sedimentação de espécies de Hg. Quando em contato com o solo ou sedimento, o Hg pode ser adsorvido por minerais, complexado pela matéria orgânica, pode sofrer metilação/desmetilação, e ainda pode ser lixiviado pela solução percolada. O ciclo se completa com as rotas de precipitação das chuvas, bioconversão em formas voláteis ou solúveis, reinteração deste na atmosfera ou bioacumulação na cadeia alimentar aquática ou terrestre (WINDMÖLLER, 1996; BISINOTI & JARDIM, 2004).

2.3.1 Mercúrio na atmosfera

As principais fontes naturais de aporte de Hg na atmosfera são atividade vulcânica, desgaste/erosão de materiais geológicos e a volatilização de Hg existentes nos ambientes terrestres e aquáticos. Antropogenicamente, a liberação de Hg ocorre pela

combustão (carvão, óleo, incineração de resíduos urbanos, hospitalares e lodo de esgoto) e produção industrializada (cloro-soda, refinarias) (PACYNA et al., 2000; CANÁRIO et al., 2003).

Neste compartimento, o Hg se encontra majoritariamente na forma elementar, com pequenas frações de outras espécies voláteis, tais como HgCl_2 , CH_3HgCl ou $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ (Figura 2.1). O Hg^0 apresenta baixa reatividade com outros constituintes atmosféricos, o que possibilita sua permanência na atmosfera por aproximadamente um ano (MUNTHE et al., 2001).

Ao ocorrer a oxidação do Hg^0 , forma-se as espécies de Hg (II) que, por serem menos volátil, tendem a condensar-se à matéria particulada atmosférica ou então a depositar-se nas superfícies terrestres e aquáticas (SOMMAR et al., 2001). Na presença de água líquida, como nevoeiros e precipitação, uma pequena parcela do Hg^0 é dissolvido, enquanto que o Hg (II) presente pode ser adsorvido pela matéria particulada removida pelas gotas (GÅRDFELDT et al., 2001; BISINOTI & JARDIM, 2004).

Devido a circulação atmosférica, o Hg^0 pode ser dispersado e transportado ao longo de grandes distâncias, o que o torna um poluente global (JACKSON, 1998). O processo de deposição pode ocorrer por via seca, ou úmida, efetuada por pequenas partículas aerossóis ou gotas de água. A reemissão do Hg a partir dos solos e da água ocorre quando as espécies oxidadas forem reduzidas a Hg^0 , por processos químicos, fotoquímicos e/ou biológicos (SCHROEDER & MUNTHE, 1998).

Na Tabela 2.3 são apresentadas as estimativas de diferentes autores para as emissões globais naturais e antrópicas de mercúrio.

Tabela 2.3: Estimativas das emissões globais de mercúrio para a atmosfera (tonano^{-1})

Autor	Emissão de Hg (ton ano^{-1})	
	Natural	Antrópica
LINDQVIST et al. (1991)	2.000 - 9.000	4,500
PORCELLA et al. (1996)	-	2,000
BERGAN et al. (1999)	1.900 - 3.900	2,150
MICARONI et al. (2000)	2.700 - 6.000	-
PIRRONE et al. (2001)	2.200 - 3.200	2,199
SEIGNEUR et al. (2001)	4.000 - 5.000	-
PACYNA & PACYNA (2002)	-	1,900
PACYNA et al. (2006)	-	2,190

2.3.2 Mercúrio em águas

O Hg proveniente da deposição e de processos naturais (lixiviação e erosão dos solos) é rapidamente adsorvido pelas partículas em suspensão e uma pequena porção solubiliza-se ou permanece em solução (LINDQVIST et al., 1991; JACKSON, 1998). Diferente de outros metais, o Hg se mantém na coluna d'água sob diversas espécies, o que facilita o seu transporte para áreas adjacentes (MURESAN et al., 2008).

Na água, o Hg^{2+} se encontra complexado com outras espécies, como hidróxidos e cloretos. No entanto, a existência de tais espécies depende do pH e da concentração de cloreto. Já o Hg^0 possui níveis de saturação mais elevados, o que permite o fluxo de mercúrio elementar da água para atmosfera (MOREL et al., 1998).

Através de processos químicos e microbiológicos, o Hg^{2+} dissolvido é transformado em metilmercúrio em ambientes aeróbicos e anaeróbicos (D'ITRI, 1992). Esse processo, denominado metilação, é de suma importância devido à grande afinidade do metilmercúrio com as proteínas, promovendo biomagnificação do Hg na cadeia alimentar (MICARONI et al., 2000; AZEVEDO, 2003).

A metilação é influenciada por uma grande variedade de fatores ambientais, tais como temperatura, concentração de bactérias presentes no meio, pH, tipo de solo ou sedimento e condições de oxi-redução do meio (AZEVEDO, 2003).

A reação inversa a metilação também ocorre no ambiente aquático. O processo de desmetilação pela ação de microorganismos estabelece um sistema dinâmico que tenta promover um equilíbrio entre as concentrações de mercúrio orgânico e inorgânico. No entanto, devido a bioacumulação do metilmercúrio, a metilação acaba prevalecendo sobre a desmetilação (AZEVEDO, 2003; BISINOTI & JARDIM, 2004).

O metilmercúrio, nas condições apropriadas de pH, é convertido em dimetilmercúrio, que devido ser insolúvel e volátil, será reemitido à atmosfera, completando o ciclo (MICARONI et al., 2000).

2.3.3 Mercúrio em sedimentos

Quando lançado diretamente nas águas, o Hg é preferencialmente incorporado ao sedimento, onde pode ser encontrado sob a forma metálica, metilmercúrio, HgS ou também complexado com espécies inorgânicas (em geral, Fe ou Mn), e com substâncias orgânicas que possuem grupos sulfidril (-SH) (ALMEIDA & SOUZA, 2008).

Os parâmetros que controlam a adsorção e a retenção de Hg são pH, potencial redox, força iônica, teor de matéria orgânica e área superficial de seus constituintes. O processo ocorre através de forças de Van Der Waals, de fortes ligações covalentes,

por coprecipitação e por incorporação do metal nas redes cristalinas das partículas que constituem o sedimento (SCHUSTER, 1991; JACKSON, 1998).

Uma vez depositado nos sedimentos, o Hg está sujeito a diversos processos químicos e biológicos de transformação: oxidação do Hg^0 , redução ou metilação do Hg^{2+} e complexação com outras espécies (BIESTER et al., 2002). O Hg também pode ser desadsorvido do sedimento para as águas intersticiais, majoritariamente sob a forma de HgCl_2 e $\text{Hg}(\text{OH})_2$. No entanto, esse processo é muito lento e dependente do pH, força iônica e teor de cloretos no meio (JACKSON, 1998).

Dentre as espécies formadas, o metilmercúrio é consideravelmente mais tóxico que os compostos inorgânicos, mesmo representando apenas 1,5% do estoque de Hg nos sedimentos, devido a capacidade de se biomagnificar pelo níveis tróficos da cadeia alimentar (ZAGATTO & BERTOLETTI, 2006).

O processo de metilação/demetilação é realizado de diferentes modos, pelas bactérias presentes nos sedimentos, intermediados por ácidos húmicos e fúlvicos ou pela metilcobalamina, $\text{CH}_3\text{CoB}_{12}$, macromolécula que pode doar um grupamento metila ao Hg. A transferência de mais um radical metil forma o dimetilmercúrio, $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$, que é convertido em metano, etano e Hg^0 sob a ação de raios ultravioletas, dando sequência ao ciclo (MAURO et al., 2001; BISINOTI & JARDIM, 2004; PARAQUETTI et al., 2004).

Os sedimentos de rios, lagos e oceanos poluídos com Hg são perigosos porque o Hg confinado pode permanecer ativo como substrato por vários anos, mesmo quando a fonte poluidora é eliminada (BISINOTI & JARDIM, 2004). De uma forma geral, o Hg presente no sedimento para a fase aquosa, podendo ser acumulado pela biota, perdido para atmosfera e transportado como material particulado para locais adjacentes ainda não contaminados (KUDO, 1984 apud AZEVEDO, 2003).

Valores de Hg em sedimentos acima dos permitidos pela legislação pode significar a contaminação não apenas do solo, mas dos vários meios interrelacionados (água superficial, água subterrânea, biota), sendo considerado assim como fonte de poluição (FRAGOMENI et al., 2010).

2.3.4 Influência da Matéria Orgânica no ciclo do mercúrio

A matéria orgânica dissolvida (MOD) tem forte influência no ciclo do mercúrio, pois afeta o transporte, especiação, solubilidade e biodisponibilidade do elemento no ambiente aquático.

A matéria orgânica forma complexos estáveis com o Hg e outros metais, sendo geralmente ligados pelos sítios ácidos presentes em sua estrutura (comumente ácidos

carboxílicos, fenóis, íons amônio, álcoois, tióis e sulfuretos)(NASCIMENTO et al., 2001). No entanto, embora haja abundância de ácidos carboxílicos e outros grupos funcionais contendo oxigênio na MOD, o Hg se liga preferencialmente a tióis e outros grupos contendo enxofre, os quais estão presentes apenas em quantidades traço na matéria orgânica (OLIVEIRA et al., 2007).

Este comportamento complexante da matéria orgânica limita a mobilidade do Hg, pois, dessa forma, proporciona um longo tempo de retenção do Hg no solo, resultando em sua acumulação e lenta liberação para águas superficiais (PIRRONE et al., 2001).

Dependendo das características do meio, a matéria orgânica pode acelerar ou inibir a formação de metilmercúrio, limitando a disponibilidade de Hg para microorganismos responsáveis pela metilação e a disponibilidade de metilmercúrio para a bioacumulação. Os ácidos húmicos e fúlvicos presentes na MOD são capazes de reduzir mercúrio iônico para Hg⁰ (ALLARD & ARSENIE, 1991; ROCHA et al., 2000).

A interação do Hg com a matéria orgânica já foi objeto de muitos estudos, principalmente nos solos da Bacia do Rio Negro, devido aos valores elevados de concentrações de Hg encontrados em solos e ambientes aquáticos amazônicos.

2.3.5 Mercúrio e Matéria Orgânica na Bacia do Rio Negro

Em meados dos anos 80, quando a atividade garimpeira de ouro promoveu o lançamento de significativas quantidades de Hg na região amazônica, a preocupação com impacto ambiental incentivou os estudos relacionados a distribuição de Hg nos principais afluentes da Bacia Amazônica (MALM et al., 1997; ROULET et al., 2001; DOREA et al., 2003; BELGER & FORSBERG, 2006).

As altas concentrações de Hg encontradas nos ecossistemas amazônico foram inicialmente atribuídas à mineração de ouro. Entretanto, foram descobertos elevados níveis de contaminação em humanos que residiam em locais distantes de minas ou qualquer outra fonte antrópica de Hg, como os encontrados na Bacia do Rio Negro (SILVA-FORSBERG et al., 1999; AZEVEDO, 2003; SÁ et al., 2006; BISINOTI & JARDIM, 2004).

Miretzky et al. (2005), estudando os solos da bacia do Rio Negro, observaram a importância da matéria orgânica na adsorção do Hg, de forma que a presença da matéria orgânica dissolvida tem um efeito inibitório no processo adsorção de Hg(II), sendo que a eficiência em diminuir a adsorção de Hg (II) depende da quantidade de Hg presente em solução.

Segundo Oliveira et al. (2007), no estudo realizado sobre a influência da matéria orgânica na distribuição de Hg em diferentes tipos de solo na bacia do médio Rio Negro,

verificou-se que nas áreas alagáveis, ricas em matéria orgânica, a concentração de Hg é maior que nas regiões não alagáveis. E que amostras de solo coletadas em maior profundidade (20-60 cm) apresentaram menor capacidade de reter Hg, sendo que essas áreas apresentam menor teor de material húmico.

Posteriormente, no estudo realizado na região do rio Aracá (médio e alto Rio Negro - AM), De Oliveira et al. (2011) confirmaram que as maiores concentrações de Hg nas amostras de solos estão diretamente relacionadas com os solos com maiores teores de matéria orgânica, indicando a importância da matéria orgânica na capacidade de retenção de metais, influenciando diretamente no destino e biodisponibilidade dessas espécies para o ambiente.

Dessa forma, a comunidade científica passou a considerar a ocorrência natural nos solos da região e o seu transporte atmosférico a longas distâncias (BELGER & FORSBERG, 2006). Segundo Fadini & Jardim (2001), o solo é a maior fonte de Hg na região devido aos processos de transformações pedogeoquímicas.

2.4 Análise Geoestatística de dados

A geoestatística pode ser definida como o estudo de fenômenos que variam no espaço, visando a construção de um modelo matemático capaz de descrever quantitativamente variações espaciais de um fenômeno natural. Seu principal objetivo é a análise e modelagem dessa variabilidade espacial (DEUTSCH et al., 1998).

Teve seus primeiros conceitos desenvolvidos por Daniel G. Krige, em 1951, ao estudar dados de seus trabalhos sobre mineração na África do Sul e concluir que a variância dos dados possuía uma estruturação que dependia da distância de amostragem. Posteriormente, Georges Matheron, em 1963, baseado nas observações de Krige, estabeleceu a teoria das variáveis regionalizadas, fundamentação básica da geoestatística (ANGELICO, 2006).

Segundo a análise estatística clássica, os dados geralmente supõem que as variáveis aleatórias são independentes, com igual probabilidade de ocorrência, não dependendo de sua vizinhança. No entanto, a observação de uma certa estruturação nos fenômenos naturais mostrou que as variáveis podem apresentar alguma dependência espacial. Dessa forma, a análise espacial surgiu como uma complementação da análise clássica de dados (GONCALVES et al., 2008).

Para se utilizar métodos geoestatísticos é necessário que as observações sejam referenciadas geograficamente. Dessa forma, ela permite extrair as características estruturais probabilísticas a partir de uma aparente aleatoriedade de dados, supondo

que os valores das variáveis estejam espacialmente correlacionados (KRIVORUCHKO & GOTWAY, 2004).

As técnicas geoestatísticas são largamente utilizadas para prever a distribuição espacial de elementos-traço nos diversos compartimentos ambientais, auxiliando na modelagem de dados, uma vez que esses poluentes variam continuamente sobre o espaço.

2.4.1 Teoria das variáveis regionalizadas

A teoria das variáveis regionalizadas, definida na década de 60 por Matheron, supõe a existência de dependência espacial entre as variáveis, com correlação dos valores das variáveis em função de suas distâncias, diferentemente da estatística clássica (MELLO, 2004).

Segundo Olea (1975), uma variável regionalizada é qualquer função numérica com distribuição espacial, variando de um lugar para outro com continuidade aparente, sendo que essas variações não podem ser representadas por uma função matemática simples.

Assim, a variação de uma variável pode ser expressa pela soma de três componentes. A primeira corresponde a uma componente estrutural, associada a uma tendência constante ou a um valor médio; a segunda é uma componente aleatória que está espacialmente correlacionada; e a última componente corresponde a um ruído aleatório ou um erro residual. Se o vetor x representa uma posição em uma, duas ou três dimensões, então o valor da variável Z , em x , é dado pela Equação (2.1) e graficamente representado pela Figura 2.2 (BURROUGH, 1987).

$$Z(x) = m(x) + e'(x) + e'' \quad (2.1)$$

Em que:

- $m(x)$ é uma função determinística que descreve a componente estrutural de Z em x ;
- $e'(x)$ é o termo estocástico, o qual varia localmente e depende espacialmente de $m(x)$;
- e'' é o ruído aleatório não correlacionado, tendo distribuição normal com média zero e variância σ^2 .

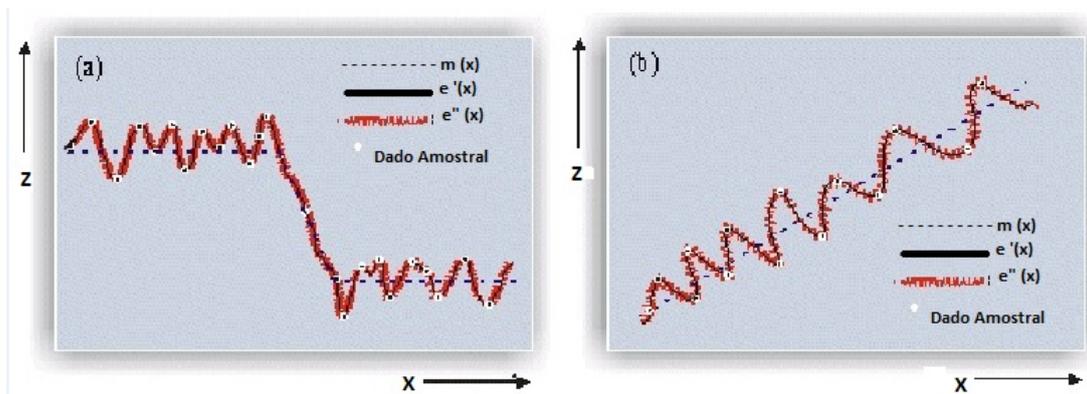


Figura 2.2: (a)Componente determinística apresentando comportamento regular. (b)Componente determinística com tendência constante.

As principais características das variáveis regionalizadas que os métodos estatísticos clássicos não reconhecem, segundo Bubenicek & Haas (1969) apud Camargo (1997), são a dependência de seus valores em relação a geometria da distribuição espacial (forma, tamanho e orientação da amostra), a existência de uma certa continuidade ponto a ponto (descrita pelo variograma) e a presença de um comportamento anisotrópico quando apresentam variações graduais em uma determinada direção e rápidas ou irregulares em outra.

2.4.2 Variograma

O variograma é uma função matemática que representa a dependência entre duas variáveis aleatórias regionalizadas, ou seja, a medida do nível de dependência da variável atributo a partir de mensurações realizadas em pontos num determinado espaço (LANDIM, 2003).

Ele é definido a partir da semivariância das medidas feitas em amostras espaçadas no campo de determinada distância (h), sendo a soma dos quadrados da diferença entre valores amostrados, separados por uma distância (h), divididos pelo número de pares possíveis (WEBSTER, 1985). É estimado pela Equação (2.2):

$$2\gamma(h) = \frac{1}{N(h)} \sum_{i=1}^{N(h)} (Z(x_i) - Z(x_i + h))^2 \quad (2.2)$$

Em que:

- $2\gamma(h)$ é o variograma estimado;
- $N(h)$ é número de pares de amostras separados por um vetor de distância h ;
- $Z(x), Z(x+h)$ são os valores observados da variável atributo medidos nos pontos x e $x+h$, separados pelo vetor h .

A medida de dependência espacial mais conhecida e utilizada é o semivariograma ($\gamma(h)$), que é equivalente ao variograma. O gráfico da semivariância versus a distância h representa o semivariograma, permitindo obter a estimativa do valor de semivariância para diferentes combinações de pares de pontos, analisar o grau de dependência espacial da variável e definir os parâmetros para a estimativa em locais não amostrados (SOUZA et al., 1997).

Os parâmetros do semivariograma que descrevem o comportamento espacial das variáveis regionalizadas, representados na Figura 2.3, são:

- alcançe A - indica a distância a partir da qual as amostras passam a não possuir correlação espacial e a relação entre elas torna-se aleatória;
- patamar $C_0 + C$ - é o nível onde o variograma se estabiliza e considera-se que não haja mais dependência entre as observações;
- efeito pepita C_0 - parâmetro que revela a descontinuidade do semivariograma para distâncias menores do que a menor distância entre as amostras. Segundo CRESSIE (1993), a interpretação dada para o efeito pepita é de erros de medição ou de variabilidade em pequena escala.

O cálculo dos semivariogramas em diferentes direções permite avaliar a estrutura do comportamento dos dados, verificando se a variabilidade apresenta uma estrutura isotrópica (quando a dependência espacial é considerada igual em todas as direções) ou anisotrópica (quando a dependência espacial difere conforme a direção é alterada).

Quando o semivariograma é constante e igual ao patamar para qualquer valor de h tem-se o chamado efeito pepita pura, onde não há dependência espacial. Tal fato revela que, para esse caso, o alcançe é menor do que o menor espaçamento entre amostras, caracterizando uma distribuição espacial aleatória (RONDI et al., 2009).

Dessa forma, o semivariograma é a parte central dos estudos geoestatísticos, sendo capaz de descrever tanto qualitativa quanto quantitativamente a variação espacial, além de ser o ponto chave na determinação do preditor geoestatístico krigagem.

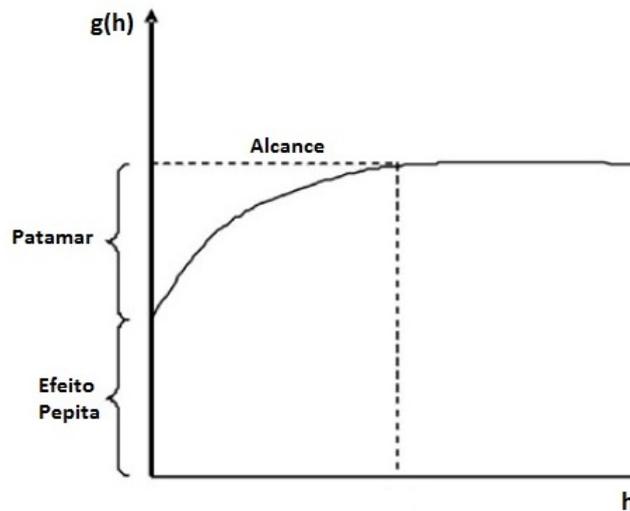


Figura 2.3: Semivariograma com os respectivos parâmetros.

2.4.3 Modelos Semivariográficos

Diferentes modelos de semivariogramas teóricos são utilizados para modelar uma dada variação espacial, visando obter o melhor ajuste. Segundo Isaaks & Srivastava (1989), os modelos considerados básicos, também chamados de modelos isotrópicos, dividem-se em dois tipos: modelos com patamar (ou modelos transitivos) e modelos sem patamar.

Os modelos com patamar (esférico, exponencial e gaussiano) são ajustes que representam a estacionaridade de segunda ordem, na qual a semivariância aumenta com o aumento da distância até atingir um patamar e estabilizar, enquanto que os modelos sem patamar satisfazem apenas a hipótese intrínseca (a probabilidade dos valores tomados entre pontos com a mesma distância de separação serem iguais), de forma que os semivariogramas podem ser definidos, mas não se estabilizam em nenhum patamar (VIEIRA, 1998).

2.4.3.1 Modelo Circular

O modelo circular é dado pela função definida na Equação (2.3):

$$\gamma(h) = \begin{cases} C_0 + C_1 \left(1 - \frac{2}{\pi} \cos^{-1} \frac{h}{a} + \frac{2h}{\pi a} \sqrt{1 - \frac{h^2}{a^2}} \right) & , 0 \leq |h| \leq a \\ C_0 + C_1 & , |h| > a \end{cases} \quad (2.3)$$

Segundo Pannatier (1996), nesse modelo destaca-se o comportamento linear para

pequenos valores de h e que a tangente à origem atinge o patamar a dois terços do alcance. É válido apenas nos planos unidimensionais e bidimensionais, não podendo ser aplicado a planos tridimensionais, onde é aplicado o modelo esférico. Esta representado graficamente na Figura 2.4.

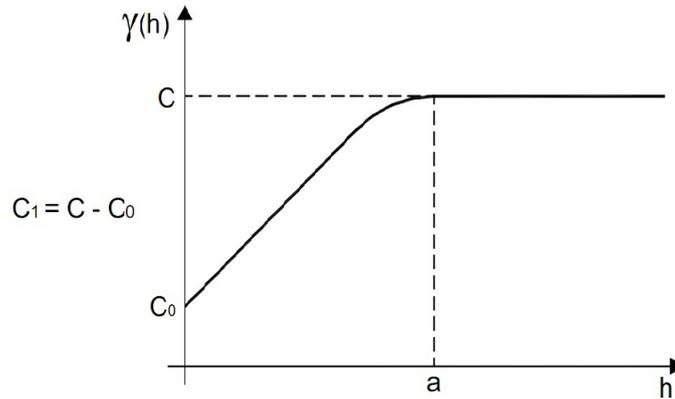


Figura 2.4: Modelo Circular

2.4.3.2 Modelo Esférico

O modelo esférico é um dos modelos mais utilizados, sendo matematicamente representado pela Equação (2.4):

$$\gamma(h) = \begin{cases} 0 & , |h| = 0 \\ C_0 + C_1 \left(\frac{3|h|}{2a} - \frac{1|h|^3}{2a} \right) & , 0 \leq |h| \leq a \\ C_0 + C_1 & , |h| > a \end{cases} \quad (2.4)$$

É obtido selecionando-se os valores do efeito pepita, C_0 e do patamar, C_1 , depois se passando uma reta que intercepte o eixo- y em C_0 e seja tangente aos primeiros pontos próximos de $h = 0$. Essa tangente cruzará o patamar a distância $a' = \frac{2}{3}a$. Assim, o alcance será $a = \frac{3a'}{2}$ (MEDEIROS, 2012). A representação gráfica do modelo está apresentada na Figura 2.5.

2.4.3.3 Modelo Exponencial

O modelo exponencial é representado pela Equação (2.5):

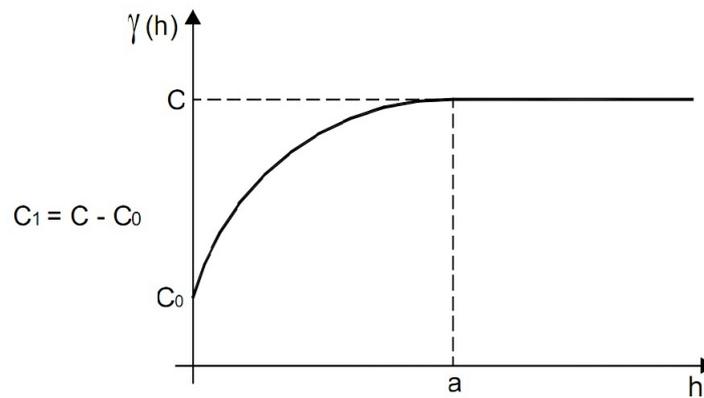


Figura 2.5: Modelo Esférico

$$\gamma(h) = C_0 + C_1(1 - e^{-3\frac{h}{a}}), 0 < |h| < d \quad (2.5)$$

em que d é a distância máxima na qual o semivariograma é definido.

Este modelo atinge o patamar assintoticamente, com o alcance prático definido como a distância na qual o valor do modelo é 95% do patamar (ISAAKS & SRIVASTAVA, 1989). A diferença entre o modelo exponencial e o esférico é que o exponencial atinge o patamar apenas assintoticamente, enquanto que o modelo esférico o atinge no valor do alcance. Esta representado graficamente na Figura 2.6.

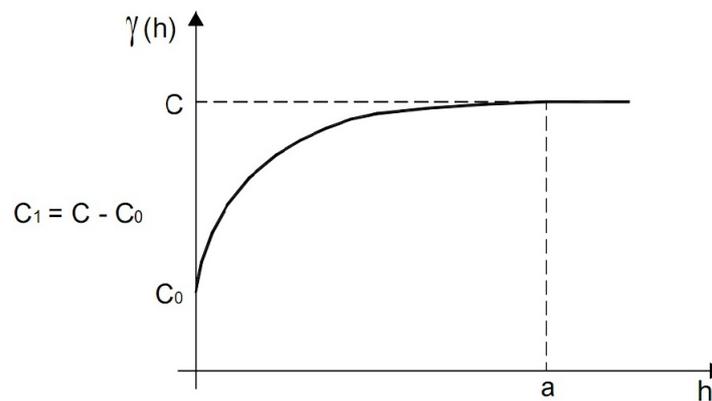


Figura 2.6: Modelo Exponencial

2.4.3.4 Modelo Gaussiano

O modelo gaussiano, na maioria das vezes, é usado para modelar fenômenos extremamente contínuos. Sua formulação é dada pela Equação (2.6):

$$\gamma(h) = C_0 + C(1 - e^{-3(\frac{h}{a})^2}), 0 \leq |h| \leq d \quad (2.6)$$

Este modelo também atinge o patamar assintoticamente, sendo caracterizado por apresentar um comportamento parabólico próximo à origem, um alcance extenso e o patamar semelhante ao modelo exponencial. É o único modelo que apresenta, em sua forma, um ponto de inflexão (ISAAKS & SRIVASTAVA, 1989).

A Figura 2.7 apresenta a representação gráfica do modelo.

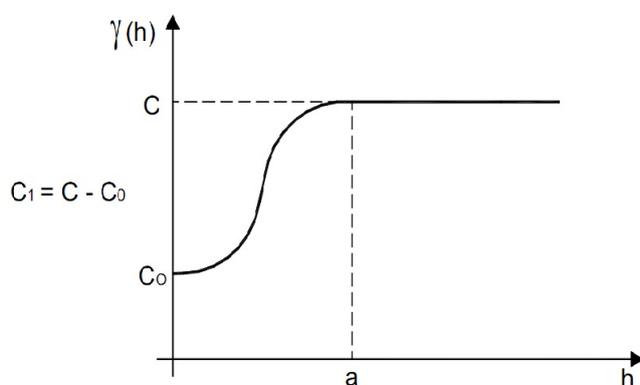


Figura 2.7: Modelo Gaussiano

Existem outros modelos menos utilizados, assim como outros mais complexos, que normalmente são combinações de dois modelos simples, no entanto, este trabalho não pretende se estender a esses modelos mais sofisticados.

2.4.4 Krigagem

A Krigagem é um método de estimativa ou predição espacial que se baseia numa série de técnicas de análise de regressão, visando estimar o valor de um fenômeno em posições não amostradas, empregando informação proveniente de dados amostrados a variável em posições vizinhas (LANDIM, 2003).

Esse nome foi dado por Georges Matheron em homenagem a Daniel G. Krige, engenheiro de minas sul-africano. Inicialmente aplicado em estudos meteorológicos, expandiu-se em 1963 à diversas áreas, principalmente nas ciências ambientais, quando foi adaptado à indústria mineradora para tornar mais lucrativos o processo de exploração (KRIVORUCHKO & GOTWAY, 2004).

Este método consiste em estimar valores médios e também uma medida de acuracidade dessa estimativa, baseando-se na dependência espacial entre os dados, sendo importante identificar o limite dessa correlação. E para quantificar a correlação espacial nos dados é utilizada a função variograma, definindo os pesos que determinam a contribuição de cada conjunto de dados na predição de valores em locais não amostrados (KRIVORUCHKO & GOTWAY, 2004; DE ANDRADE et al., 2005).

Em comparação aos outros métodos de interpolação, a Krigagem se diferencia por atribuir pesos aos valores amostrais a partir de uma análise espacial que expressa a distância e a variabilidade. Assim, além de considerar a distância dos vizinhos ao ponto a ser estimado, as distâncias entre os próprios vizinhos também exercem importância na distribuição dos pesos (CORRÊA et al., 2009).

2.4.5 Técnicas de Krigagem

As técnicas de krigagem baseiam-se em preditores lineares, segundo o qual qualquer local é obtido como média ponderada de dados vizinhos, e não lineares. Dentre as técnicas destacam-se a krigagem Simples, krigagem Ordinária, krigagem Universal (todas lineares) e a Krigagem indicativa (não-linear) (KRIVORUCHKO & GOTWAY, 2004).

Utiliza-se a Krigagem Simples (KS) quando a média é estatisticamente constante para toda a área, de forma que as médias locais se aproximam da média global. Portanto, requer um valor médio conhecido e todos os demais parâmetros são tratados como conhecidos, sendo necessário acoplar estimadores dos demais parâmetros ao preditor (SANTOS et al., 2011).

Já a krigagem ordinária (KO) usa uma estimação diferente para a média. A média é tratada como parâmetro desconhecido, sendo substituída pelo estimador por mínimos quadrados, permitindo que as médias locais possam se distanciar da global. Na Krigagem Universal a média já é uma função determinística, portanto, não constante. O método é utilizado para os casos em que o processo estocástico não é estacionário, ou seja, o processo apresenta tendências fortes ou gradientes nas medições (FERREIRA et al., 2001; JAKOB & YOUNG, 2006).

As três técnicas acima relacionadas são ideais para dados gaussianos, pois a predição linear minimiza a previsão do erro quadrático médio. Para outras distribuições não-gaussianas recomenda-se utilizar a krigagem Indicativa, uma técnica baseada na transformação binária dos dados, codificados em 0 ou 1, permitindo elaborar estimativas para valores abaixo ou acima de determinado valor de corte, arbitrário e dependente do objetivo em estudo. Dessa forma, o objetivo passa a ser definir as áreas com maior

ou menor probabilidade que ocorra determinado evento (LANDIM & STURARO, 2002; MOTOMIYA et al., 2006).

Capítulo 3

Objetivos

3.1 Objetivo geral

Estudar a distribuição espacial dos níveis de Hg total e matéria orgânica existente entre as sub-bacias hidrográficas de Manaus e rio Negro (região da Orla) utilizando ferramenta geoestatística.

3.2 Objetivos específicos

Quantificar o teor de mercúrio total e de matéria orgânica em sedimentos de fundo da orla do Rio Negro, observando a relação entre os mesmos;

Aplicar a geoestatística, através do estudo semivariográfico e do método de interpolação por krigagem ordinária;

Elaborar mapas de distribuição de probabilidade de ocorrência de Hg e matéria orgânica nos meses de novembro (2010) e março (2011), relacionados ao período de enchente na região.

Capítulo 4

Caracterização da Área de Estudo

4.1 Aspectos Gerais da Área

A cidade de Manaus (AM) situa-se em meio a grande extensão amazônica, à margem esquerda do Rio Negro, na confluência deste com o Rio Solimões. O conjunto desses rios forma um amplo sistema hidroviário, de grande importância socioeconômica para a região (Figura 4.1). Possui uma área territorial de aproximadamente 11.458,5 km² e uma altitude média de 92,9 m em relação ao nível do mar. Uma densa malha de igarapés recortam a cidade, todos contribuintes do sistema das bacias de drenagem (ELIAS & SILVA, 2001; CIDADES, 2002).

A orla da cidade ocupa uma extensão de 43 km desde a foz do rio Tarumã- Açú até a foz do rio Puraquequara. O Rio Negro, que banha a orla da cidade, drena uma área de aproximadamente 700.000 Km², por cerca de 1.700 km de extensão. Sua cor é, em parte, devido a drenagem dos solos ricos em solutos húmicos, provenientes da matéria orgânica em decomposição da floresta (OLIVEIRA et al., 2007).

As modificações das características originais dos igarapés associam-se aos processos de supressão e degradação das áreas verdes, emissões de efluentes industriais e domiciliares, e o aporte de poluentes transportados do meio urbano, originando ambientes insalubres e com baixa qualidade de vida (OLIVEIRA et al., 2007; BRAGA et al., 2011).

4.1.1 Características geológico-geomorfológicas

O sítio geomorfológico de Manaus situa-se sobre terrenos datados do terciário/quaternário, sobre interflúvios tabulares de rochas sedimentares da Formação Alter do Chão. Esta formação caracteriza-se por arenitos feldspáticos-cauliníticos grossos e



Figura 4.1: Localização do município de Manaus - AM.

argilitos, com conglomerados subordinados (SILVA et al., 2007; PINTO et al., 2009).

O principal representante dessa formação é o *arenito - manaus*, como é conhecido regionalmente. Consiste em um arenito silicificado com cimentação silicosa ou ferruginosa, formado quando a sílica solubilizada pela laterização percola pelos materiais subjacentes, ocorrendo a precipitação nas águas ácidas do Rio Negro (SOUZA & NOGUEIRA, 2009).

A geologia da região é constituída por sedimentos da Bacia Sedimentar do Amazonas, apresentando três domínios morfoestruturais: Planície Amazônica, Planalto da Bacia Sedimentar do Amazonas e Planalto Dissecado Rio Trombetas - Rio Negro. É neste último domínio que a cidade de Manaus está inserida, ocupando uma extensão na Amazônia que se limita ao interflúvio do baixo curso dos rios Negro e Trombetas.

O domínio Planalto Dissecado Rio Trombetas - Rio Negro apresenta vales amplos, interflúvios tabulares e colinas de relevo moderadamente ondulado, sendo que sua principal característica é o dissecamento fluvial intenso nos interflúvios, onde ficam preservadas poucas superfícies recortadas que formam o topo das áreas denominadas como platôs (SARGES et al., 2011).

4.1.2 Aspectos fisiográficos

4.1.2.1 Clima

A cidade de Manaus localiza-se na faixa de domínio tropical, apresentando duas estações diferenciadas quanto ao nível de precipitação. Segundo a classificação de Köppen, está inserida no grupo A correspondente ao clima tropical, e caracterizado por dois tipos climáticos, o Af (úmido com ocorrência de precipitação com pouca variação anual) e o Amw (quente e úmido com estação seca) (LUIZÃO & VASCONCELOS, 2005).

A temperatura média anual observada é de 26,7°C, com variações médias entre 23,3°C e 31,4°C, sendo os meses de agosto e setembro os mais quentes e com menores

índices de nebulosidade. A umidade relativa do ar apresenta-se alta e uniforme durante o ano, com média de 80% (SILVA & SILVA, 2008). A precipitação pluviométrica média anual atinge a 2,286 mm. (CIDADES, 2002).

4.1.2.2 Vegetação

Característica da Amazônia central, a região possui influências florísticas e faunísticas tanto da região do escudo guianense quanto da região ao sul do Rio Amazonas. A vegetação predominante na cidade de Manaus é a Floresta Densa Tropical, caracterizada por grandes árvores com troncos altos e retilíneos (MAGALHÃES et al., 1998).

Além dessa, ocorrem outros tipos de vegetação em menores extensões. A vegetação conhecida como mata de várzea prevalece ao longo das drenagens, sujeitas a inundações constantes. As espécies da mata de várzea têm formações variadas, como seringueira, palmeira e jatobá (LUIZÃO & VASCONCELOS, 2005).

Nos interflúvios tabulares constitui a mata de terra firme, influenciada pelo relevo acidentado de algumas áreas. As espécies arbóreas se apresentam com uma altura média aproximadamente de 25 m e com diâmetro à altura do peito em média, de 30 cm, destacando-se a castanheira, a maçaranduba e a sucupira (LIMA FILHO et al., 2004).

A vegetação campina representa uma paisagem caracterizada por árvores de baixo porte (3-4 m) que ocorrem sempre em solos arenosos de baixa fertilidade, principalmente em áreas de influência da bacia do Rio Negro (BARBOSA & FERREIRA, 2004).

Outro tipo florestal é a campinarana ou caatinga do Rio Negro, caracterizada pela presença de numerosas árvores delgadas, com copas pequenas, poucos galhos e densamente dispostas, ocorrendo em áreas arenosas bastante lixiviadas ((LUIZÃO & VASCONCELOS, 2005).

4.1.2.3 Hidrografia

A hidrografia de Manaus (Figura 4.2) é constituída basicamente por quatro sub-bacias: (1) Educandos, (2) São Raimundo, (3) Tarumã-Açu e (4) Puraquequara, todas contribuintes da grande bacia do rio Negro, sendo que as sub-bacias do São Raimundo e a do Educandos se encontram integralmente dentro do perímetro da cidade e as outras estão parcialmente inseridas na malha urbana (SANTANA & BARRONCAS, 2007).

4.1.2.4 Sub-bacia do Educandos

A sub-bacia hidrográfica do Educandos, com 38,34 km² de área, é formada pelos igarapés do Educandos, Quarenta, Cachoeirinha, Manaus, Bittencourt, Mestre Chico

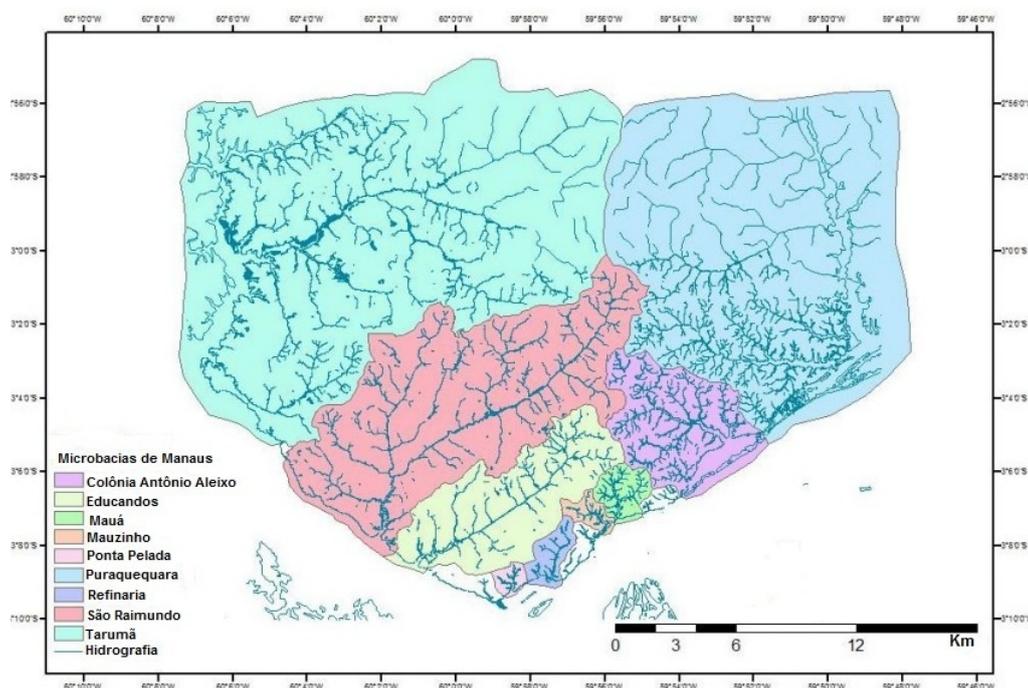


Figura 4.2: Mapa das sub-bacias de Manaus.

Fonte: PMM (2001)

e demais afluentes. Suas nascentes estão localizadas na Reserva Sauim Castanheira, no Distrito Industrial e em terrenos dos bairros Zumbi dos Palmares e Armando Mendes (AMAZONAS, 2004; FREITAS et al., 2010). No seu curso superior drena a área do Distrito Industrial de Manaus, onde recebem efluentes provenientes de atividades industriais (LOPES et al., 2008).

Diversos estudos foram realizados no igarapé do Quarenta devido ao seu alto nível de degradação. A implantação do Polo Industrial de Manaus, em 1967, localizado entre o bairro de Educandos e a Zona Leste da cidade, contribuiu fortemente para o lançamento de efluentes industriais em suas águas. A ação antrópica decorrente do adensamento populacional, principalmente nas margens do igarapé, aumentou o despejo de esgoto na sub-bacia (SCHERER & FILHO, 2004).

Atualmente, alguns dos igarapés que integram a sub-bacia do Educandos foram canalizados pelo Programa Social e Ambiental dos Igarapés de Manaus - PROSAMIM, iniciado em 2006. Esse programa visa revitalizar os igarapés das sub-bacias do Educandos e São Raimundo, reintegrando-os à paisagem histórica de Manaus e reassentando a população que vivia em situação de risco as suas margens, como mostrado na Figura 4.3 (FREITAS et al., 2010).



Figura 4.3: Imagem aérea do Igarapé Mestre Chico revitalizado pelo PROSAMIM.
Fonte: Chico Batata.

4.1.2.5 Sub-bacia do São Raimundo

A sub-bacia do São Raimundo, com 106,25 km², tem como principais tributários o igarapé do Mindú, igarapé dos Franceses, igarapé do Bindá e igarapé Manaus. Uma parte de suas margens apresenta cobertura vegetal, outra parte é desmatada e totalmente habitada, mostrado na Figura 4.4, recebendo em seu percurso esgotos domésticos e resíduos orgânicos liberados pela comunidade (LOPES et al., 2008).

O seu principal tributário, o igarapé do Mindú, tem uma de suas nascentes localizada no bairro Jorge Teixeira, na Zona Leste, próximo ao Jardim Botânico da Reserva Ducke. Cruza a cidade no sentido nordeste-sudoeste, percorrendo e delimitando inúmeros bairros (CIDADES, 2002).

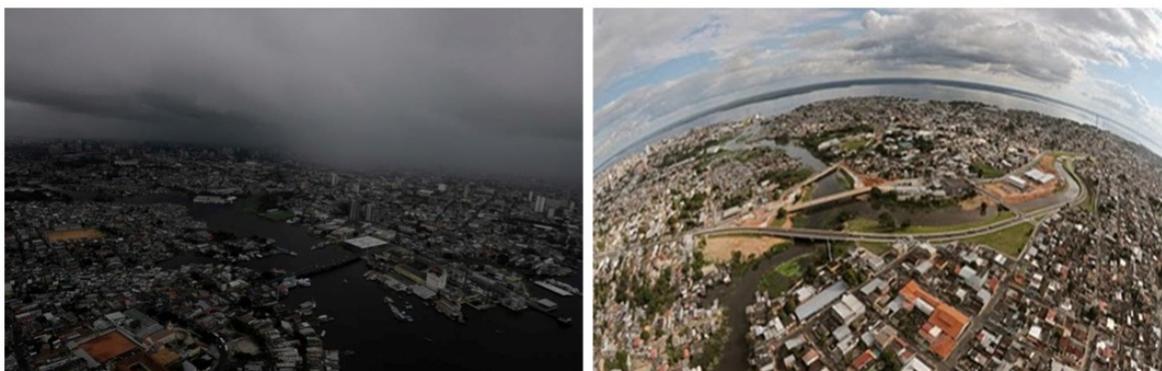


Figura 4.4: Imagem aérea da sub-bacia do São Raimundo em Manaus-AM.
Fonte: Chico Batata.

4.1.2.6 Sub-bacia do Puraquequara

A sub-bacia do Puraquequara possui 694,834 km², composta pelo Rio Puraquequara e seus afluentes, sendo considerada área de proteção ambiental. A região do entorno do rio Puraquequara, Figura 4.5, possui mosaicos florestais e mananciais de grande importância para a capital do estado. Apesar de ainda manter muitas de suas características naturais, esta sub-bacia já começa a sentir os impactos causados pela expansão da cidade sobre suas fronteiras orientais (CIDADES, 2002; LOPES et al., 2008).



Figura 4.5: Imagem da orla do Rio Puraquequara.
Fonte: Andréa Medeiros.

4.1.2.7 Sub-bacia do Tarumã-Açu

A sub-bacia do Tarumã-Açu possui 1.353,271 km² de área, sendo uma bacia mista, pois uma parte se encontra sob área urbana e a outra em área rural. Os tributários pela margem esquerda, os quais estão inseridos na área urbana são igarapé do Gigante, igarapé Leão, igarapé do Mariano, igarapé da Bolívia e o igarapé do Tarumazinho, integralmente dentro do bairro Tarumã (BRAGA et al., 2011).

Na área rural ainda apresenta cobertura vegetal significativa, características de ambiente preservado (Figura 4.6), além de algumas nascentes localizadas em áreas protegidas como as do igarapé do Bolívia que estão na área da Reserva florestal Adolfo Ducke. O principal tributário desta sub-bacia é o igarapé do Gigante, que, assim como os demais igarapés da cidade, também teve uma ocupação desordenada, refletindo no atual cenário de degradação dos corpos d'água e das áreas adjacentes (AMAZONAS, 2004).



Figura 4.6: Imagem da área rural do Tarumã-Açu preservada.
Fonte: Andréa Medeiros.

4.1.3 Locais de coleta

Os locais de amostragem consistiram em 20 pontos, sendo três pontos de cada uma das sub-bacias e oito pontos distribuídos próximos a foz pela orla do rio Negro (Figura 4.7).

O processo consistiu em duas amostragens: no início do período da enchente (novembro/2010) e no final do período da enchente (março/2011). A localização dos pontos foi definida de tal modo a se obter uma representatividade do sistema estudado, permitindo diagnosticar a concentração e a distribuição do Hg presente nos sedimentos da orla. Todos os pontos amostrados foram georreferenciados com a utilização de um aparelho GPS portátil Garmin.

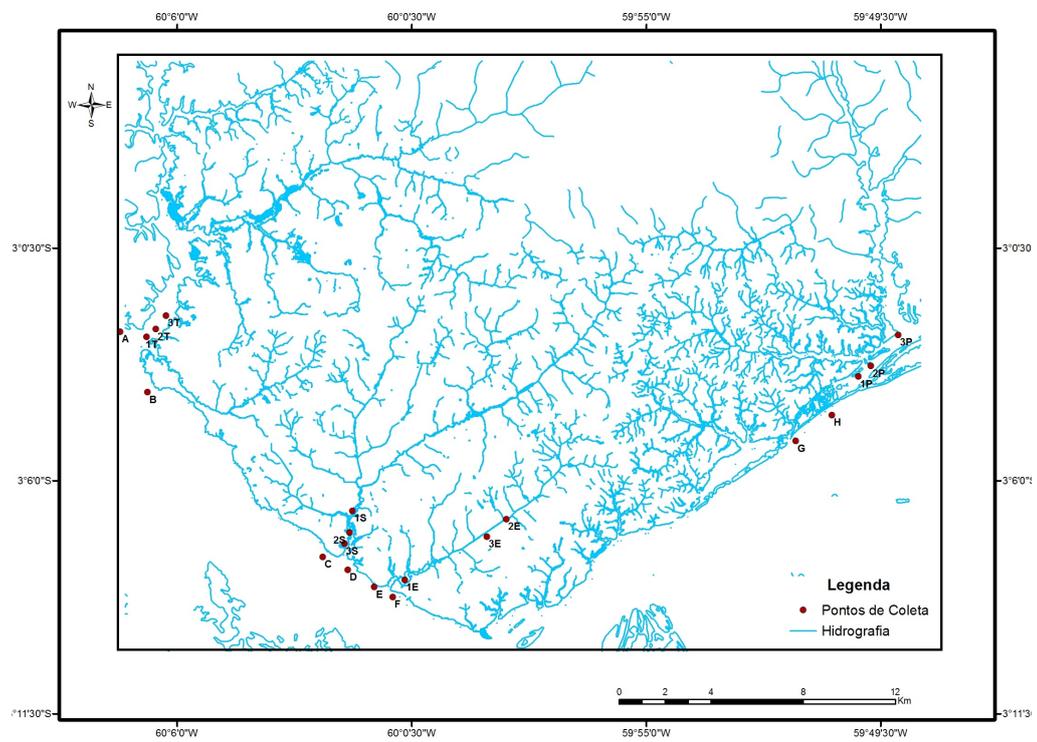


Figura 4.7: Localização dos pontos de coleta georreferenciados.

Capítulo 5

Materiais e Métodos

5.1 Coleta das amostras

As amostras de sedimento foram coletadas com auxílio de um amostrador de fundo tipo Ekman (Figura 5.1). Após o lançamento e recolhimento do amostrador de fundo, e verificação da integridade do sedimento, foi selecionada somente a área central e superficial da amostra, uma vez que este amostrador apresenta sua estrutura metálica. Esta medida se torna necessária a fim de evitar a contaminação das amostras destinadas à análise de Hg. As amostras foram armazenadas em sacos plásticos previamente identificados e resfriadas para serem transportadas até o laboratório, onde foram mantidas sob refrigeração a $<5^{\circ}\text{C}$ (BASTOS et al., 1998).



Figura 5.1: Coleta de sedimento de fundo com draga tipo Eckman.

5.2 Controle de Qualidade Analítico

A obtenção de dados confiáveis na determinação de Hg em matrizes ambientais requer diversos cuidados relacionados aos materiais e reagentes utilizados: coleta e armazenamento apropriado das amostras, laboratório limpo, ausência de contaminação pelo metal em estudo e pureza dos reagentes usados na digestão, minimizando os riscos de perda e/ou contaminação (AKAGI, 2004).

Segundo Bastos (2004), a determinação da concentração de Hg de uma amostra de referência certificada, ou até mesmo não certificada, pode ser uma forma de controlar possíveis erros no procedimento executado. Essa amostra deve passar pelo mesmo processo de digestão e determinação do elemento, sendo, portanto, analisada em cada bateria analítica.

A participação em programas de exercícios de intercalibração, entre grupos brasileiros e de outros países, também tem sua importância na avaliação do desempenho analítico do laboratório. Outra forma corresponde a utilização de brancos de controle, ou seja, amostra com os reagentes químicos utilizados, exceto a amostra de sedimento (BASTOS, 2004). Neste trabalho, as amostras foram analisadas em duplicatas, incluindo os brancos e as amostras de referências certificadas.

5.2.1 Limpeza de materiais

Todos os materiais de laboratório utilizados nas análises (bechers, balões volumétricos, ponteiras, potes plásticos) passaram por um processo de limpeza e descontaminação prévia, que consistiu em lavagem em água corrente, seguido de um pernoite em solução de detergente neutro, enxágue em água deionizada com pernoite em solução ácida de HNO_3 a 5%. Por fim, um novo enxágue em água deionizada e secagem em estufa ($\pm 50^\circ\text{C}$) (BASTOS, 2004).

É importante ressaltar que procedimentos incorretos ou incompletos de lavagem dos materiais pode acarretar em contaminação e resultados errôneos, que podem demorar para serem identificados e corrigidos.

5.2.2 Amostra de referência para Hg

As amostras de referência certificadas são utilizadas para verificar a acurácia do método, de modo a garantir a precisão analítica e a confiabilidades nos resultados. São comercializadas por várias organizações, como a Agencia Internacional de Energia Atômica (IAEA), o Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia (NIST), Conselho Na-

cional de Pesquisa do Canadá (NRCC) e Instituto Nacional para Estudos Ambientais (NIES)(AKAGI, 2004).

Neste trabalho foi utilizado EnviroMAT SS-2 Soil Standard da SCP SCIENCE, empresa canadense com certificação ISO 9000, ISO 17025 e hoje acreditada pela ISO Guide 34. A Tabela 5.1 apresenta os resultados obtidos na análise do material de referência.

Tabela 5.1: Controle de qualidade analítica utilizando amostra de referência SS-2.

Amostra referência	Valor de referência ($\mu g \times g^{-1}$)	Valor obtido ($\mu g \times g^{-1}$)		Média de recuperação (%)
	Média	Média	Desvio padrão	
SSD	0,28	0,2441	0,0130	87,18

5.3 Preparação das amostras

As amostras de sedimentos de fundo foram submetidas à peneiração úmida em malhas de 200 mesh (fração $<0,074$ mm) para padronização do tamanho e obtenção de grânulos mais finos. Os grânulos finos tendem adsorver quantidades maiores de elementos-traço, devido a sua maior superfície específica (RUBIO et al., 2000). Em seguida, as amostras foram colocadas em gral de porcelana e levadas a estufa a 50 °C. Depois de retirada toda a umidade, as amostras foram maceradas com pistilos de porcelana para posterior digestão química.

5.4 Determinação de matéria orgânica por ignição

O teor de matéria orgânica das amostras de sedimento foi determinado pelo método de perda por ignição. Consiste na determinação gravimétrica do carbono transformado em CO₂ estimado pela massa volatilizada de uma amostra de sedimento seco submetido à ignição em alta temperatura (SCHULTE & HOPKINS, 1996; JACOBS et al., 2002).

Os cadinhos de porcelana utilizados foram previamente lavados, secos, identificados e tarados para a pesagem de 5g de sedimento seco, em balança analítica. A ignição em mufla foi à temperatura de 400°C por um período de 4 horas. O resfriamento foi feito no dessecador por 2 horas. Em seguida os cadinhos foram pesados novamente (ASTM, 2000).

A matéria orgânica é estimada pela diferença de peso da seguinte forma:

$$\%DeMateriaOrganica = \frac{PesoDaAmostra(g) - PesoAposIgnio(g)}{PesoDaAmostra(g)} * 100$$

Nesse método a temperatura deve ser mantida abaixo de 440 °C para evitar a destruição de carbonatos inorgânicos que podem estar presentes na amostra, influenciando no teor de matéria orgânica resultante (SCHUMACHER, 2002).

5.5 Determinação de Hg em sedimento por Absorção Atômica

Dentre as diversas técnicas existentes para a determinação de Hg, a espectrometria de absorção atômica com geração de vapor frio (CV-AAS) é a mais utilizada nas rotinas analíticas. A técnica se baseia na redução da forma iônica Hg^{2+} à Hg^0 (estado fundamental) e o carregamento do vapor atômico até à célula de absorção. Como o elemento já chega à célula de absorção na forma atômica, esta não necessita ser aquecida, daí ser chamada técnica de vapor frio (BASTOS, 1997; WELZ et al., 1999).

Neste trabalho utilizou-se como agente redutor da reação o boroidreto de sódio $NaBH_4$ a 0,2% e ácido clorídrico (HCl) a 3% como acidificante. O aparelho usado para determinação do Hg foi o espectrômetro de absorção atômica com vapor frio, modelo FIMS-400 (Flow Injection Mercury System da Perkin Elmer) acoplado a um sistema automático de injeção em fluxo (FIAS) e a um sistema automático de amostragem líquida, modelo AS-90, com 108 posições.

5.5.1 Descrição do sistema FIMS

Nesta técnica, a fonte de radiação utilizada é uma lampada de cátodo oco de Hg, no comprimento de onda 253,7 nm. Para evitar a condensação de vapor d'água, uma célula cilíndrica de vidro fica posicionada entre a lampada e o detetor. Uma válvula injeta um volume de amostra definido (500 μ L, que é transportado pelas bombas peristálticas até misturar-se com a solução oxidante, evitando a redução prematura da amostra. Em seguida, ao entrar em contato com a solução redutora, o Hg presente na amostra é reduzido e a mistura carregada para o compartimento reacional, onde ocorre a transformação da forma iônica para a forma elementar. No separador gás-líquido, o vapor de Hg da reação passa por uma membrana filtro (1,0 μ m de porosidade e 25 mm de diâmetro) e é transportado pelo gás carreador (Argônio 5.0) até o sistema

de detecção, enquanto a mistura da solução é desprezada (BASTOS, 1997; KEHRIG et al., 2009)

O controle do sistema FIMS é feito por computador através do software WinLab32TM. Utilizou-se argônio como gás carreador, em uma vazão de 40 mLmin^{-1} . O fluxo do oxidante (HCl 3%) foi $10,0 \text{ mLmin}^{-1}$, enquanto que do redutor (NaBH_4 0,2%: NaOH 0,05%) foi de $6,0 \text{ mLmin}^{-1}$, para $500 \mu\text{L}$ de amostra injetada. A calibração do aparelho foi realizada com soluções padrões de Hg nas concentrações de 5, 10, 20, 30 e $40 \mu\text{gL}^{-1}$. As medidas foram realizadas pela altura de pico da absorvância, com tempo de integração de 15 segundos, todas em duplicatas.

5.5.2 Digestão química

Para a realização desta análise é necessário o tratamento prévio das amostras a fim de que seus componentes sejam postos em solução para que o analito de interesse possa ser determinado e que os interferentes sejam removidos ou tenham seu efeito contornado. A maioria das amostras para análise de metais é submetida a tratamento sob aquecimento por meio de ácidos minerais oxidantes concentrados ou misturas de ácidos oxidantes visando a oxidação da matéria orgânica, processo denominado digestão ácida (FRANKLIN, 2010).

Para isso foi utilizada uma técnica proposta por (BASTOS et al., 1998) que consiste em pesar 0,5 g de cada amostra seca e macerada em duplicata. Em seguida, solubilizar as amostras adicionando 1,0 mL de água ultra pura (MILLI-Q 18.2 M[®]) e 5,0 mL de água régia (HCl:HNO₃/ 3:1), e levar ao bloco digestor a temperatura de 70 °C durante 30 minutos. Após resfriada, adicionar 6,0 mL de KMnO₄ a 5 % e novamente no bloco digestor por 20 minutos à mesma temperatura (70 °C). E então, deixar em repouso durante 12 h.

Após o pernoite, retirar o excesso de KMnO₄ pela adição de gotas de Cloridrato de hidroxilamina a 12 % e, por fim, filtrar a mistura, transferir para um tubo de falcon, aferir para um volume final de 11 mL e submeter à análise.

5.6 Análise Estatística

Neste trabalho, o processo de análise estatística dos dados se dividiu em quatro etapas: a primeira consistiu em uma análise exploratória, onde foram realizadas as análises descritivas dos dados, a identificação de valores extremos (outliers) e a hipótese de normalidade; a segunda etapa consistiu na análise de tendência; na terceira etapa, iniciou-se a análise geoestatística com o estudo semivariográfico, identificando

os critérios adotados para ajustes dos modelos por meio da validação cruzada; e na quarta e última etapa foram executadas as interpolações por krigagem e confecção dos mapas de predição.

5.6.1 Análise Exploratória

Na análise descritiva dos dados, realizada no programa MINITAB 14[®], foram identificadas as propriedades estatísticas e matemáticas dos dados por meio de técnicas gráficas e quantitativas, como a construção de histogramas, boxplot e distribuição normal. As principais estatísticas descritas foram a média, a variância, o desvio padrão, o coeficiente de variação, valor mínimo, valor máximo, coeficiente de assimetria e coeficiente de curtose.

A variância e o desvio padrão forneceram uma ideia da variabilidade das observações em torno da média aritmética. Já o coeficiente de variação, a relação entre o desvio padrão e a média, fornecendo uma medida relativa da variabilidade das observações (LANDIM, 2003).

O coeficiente de assimetria indicou o afastamento da variável em relação ao valor central, caracterizando como e quanto à distribuição de frequências se afasta da simetria, e o coeficiente de curtose indicou a dispersão da distribuição em relação a curva normal (GUIMARÃES, 2004).

O histograma representou graficamente a distribuição de frequências de uma grupo de dados, de forma a permitir a visualização do comportamento da variável em estudo, podendo direcionar procedimentos diferenciados de análise. Os gráficos box-plots informaram a variabilidade envolvendo os valores de quartis, identificando simetria e a presença outliers, ou seja, um valor que está muito distante dos valores médios (LANDIM, 2003).

O estudo da normalidade dos dados foi avaliado pelo teste estatístico de Ryan-Joiner, similar ao de Shapiro-Wilk, de forma a avaliar a normalidade calculando a correlação entre seus dados e os escores normais de seus dados. Escolheu-se esse teste pois o mesmo é recomendado quando se trabalha com poucas amostras.

5.6.2 Análise de Tendência

A análise de tendência foi executada no programa ARCGIS[®] versão 9.2. Os gráficos obtidos identificaram a presença ou não de uma tendência global nos dados, a partir de uma perspectiva tridimensional, com projeções construídas em um plano Leste-Oeste (XZ) e outro plano Norte-Sul (YZ).

5.7 Análise Geoestatística

Para realizar a análise geoestatística dos dados foi utilizada a aplicação "Geostatistical Analyst", método Krigagem, do programa ARCGIS[®] versão 9.2.

Para o ajuste dos semivariogramas, os procedimentos foram feitos de maneira interativa com o software. Os parâmetros fundamentais do semivariograma, como patamar, efeito pepita e alcance, permaneceram da mesma maneira como preestabelecidos pelo algoritmo. Porém, algumas modificações foram feitas nos números de lags, nas distâncias entre cada lag e nas larguras do bandwidth.

A seleção do modelo de semivariograma baseou-se em identificar a variabilidade espacial dos valores de Hg observados, comparando os modelos circular, esférico, exponencial e gaussiano. Para a seleção do modelo de semivariograma que melhor se adequou foram avaliados dois critérios: o grau de dependência espacial (GDE) e a técnica de validação cruzada.

Segundo Cambardella et al. (1994), a classificação da dependência espacial entre os dados pode ser forte, moderada ou fraca, dependendo da relação efeito pepita e patamar. Quando o efeito pepita é inferior ou igual a 25% do patamar é considerada de forte dependência espacial, se o efeito pepita for superior a 25% e inferior ou igual 75% do patamar é dita moderada, e quando o efeito pepita for superior a 75% a dependência espacial é considerada fraca.

Na validação cruzada, método baseado na comparação dos valores teóricos do modelo geoestatístico escolhido e dos valores empíricos obtidos na amostragem, analisaram-se os erros de estimação. Para isso, o procedimento consiste em remover cada ponto amostrado e calcular uma estimativa para o ponto amostrado a partir dos dados adjacentes. Os parâmetros avaliados na validação cruzada são apresentados na tabela 5.2.

Tabela 5.2: Parâmetros para determinação do semivariograma teórico através da validação cruzada.

Parâmetros	Valores Ideais
Raiz Média Quadrada	valores pequenos
Erro Médio Padrão	valores pequenos
Média Padronizada	valores próximos a zero (0)
Raiz média quadrada padronizada	valores próximos a um (1)

Capítulo 6

Resultados e Discussões

6.1 Quantificação de Mercúrio Total

A Figura 6.1 apresenta os teores de Hg total obtidos nas análises realizadas nos meses de novembro (2010) e março (2011), correspondente ao período de enchente na região. As análises de mercúrio total no mês de novembro, marcando o início do período de enchente, revelou uma concentração média de $0,2929 \text{ mgkg}^{-1}$ de Hg total presente nos sedimentos de fundo, variando de $0,0103 \text{ mgkg}^{-1}$ à $1,7900 \text{ mgkg}^{-1}$.

Enquanto no mês de março, próximo ao término do período da enchente, as 20 análises realizadas revelaram uma concentração média de $0,6498 \text{ mgkg}^{-1}$ de Hg total, com variação de $0,0729 \text{ mgkg}^{-1}$ à $5,7760 \text{ mgkg}^{-1}$. Dessa forma, os resultados indicam que a deposição do teor de Hg em março é maior que no mês de novembro, sendo mais significativa nessa época.

Em comparação a outras regiões amazônicas, os valores das concentrações de Hg encontrados nas sub-bacias estudadas apresentaram-se mais elevados, confirmando os indícios que a presença deste elemento nos solos seja de origem natural. No Rio Madeira/RO, por exemplo, Bastos (2004) obteve valores que variaram de 0,035 à 0,082 mgkg^{-1} , Mascarenhas et al. (2004) encontrou valores que variaram de 0,018 e 0,184 mgkg^{-1} no Rio Acre/AC e Cesar et al. (2009) encontrou concentrações que variaram de 0,0017 à 0,0888 mgkg^{-1} nos Rios Xingú-Tapajós/AM. No estudo desenvolvido na Plataforma Continental do Amazonas, Siqueira & Aprile (2012) determinaram os níveis de Hg total no sedimento de fundo e os resultados indicaram variação entre 0,047 e 0,166 mgkg^{-1} .

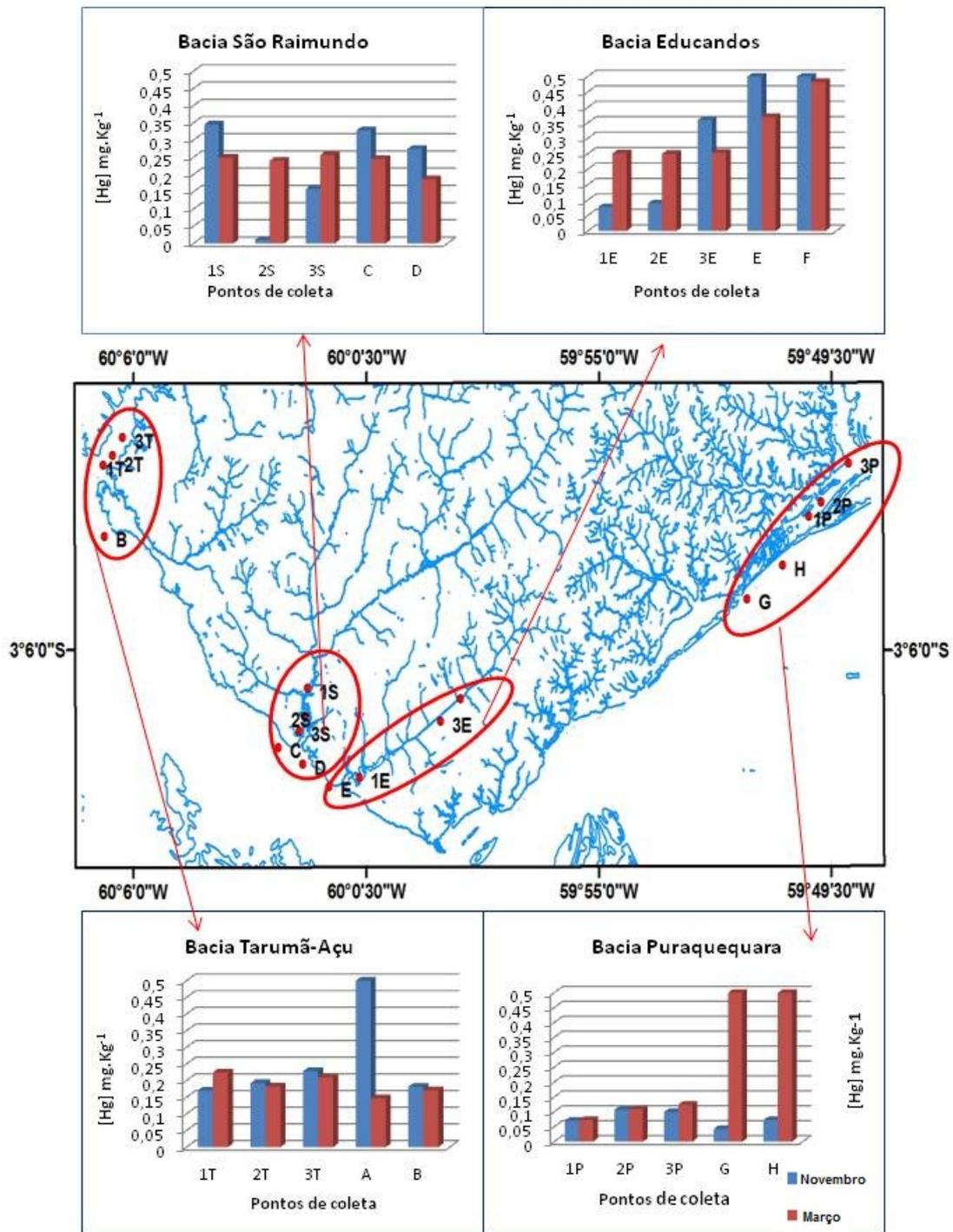


Figura 6.1: Teores de Hg no mês de novembro (2010) e de março (2011).

6.2 Quantificação de Matéria Orgânica (MO)

As análises realizadas em novembro (início do período da enchente) indicaram uma concentração média geral de 8,53 % de matéria orgânica contida nos sedimentos, com uma variação de 2,74 % a 14,16 %, enquanto que em março observou-se uma média geral de 10,32 %, variando de 8,60 % a 13,42 % (Figura 6.2). Os resultados mostraram que entre o intervalo de 4 meses das coletas não ocorreu um aumento significativo dos teores de matéria orgânica nos sedimentos, pois o Rio Negro transporta pouco sedimento nesse período.

O estudo da correlação entre o Hg e a matéria orgânica foi verificado pelo Teste de Pearson, revelando que, em ambos os períodos, os coeficientes de correlação apresentaram-se baixos, negativos e estatisticamente não significativos, uma vez que $p > 0,05$ nas duas situações (Tabela 6.1). O sinal negativo da correlação significa que a covariação, embora baixa, é inversamente proporcional entre as variáveis, ou seja, ocorre uma diminuição do teor de matéria orgânica para um aumento do teor de Hg.

Tabela 6.1: Teste de Pearson para verificar a correlação de Hg e MO.

Hg X MO	N	Coef. de Pearson (p)	<i>p</i>
Novembro (2010)	20	-0,085	0,722
Março (2011)	20	-0,218	0,355

Na literatura são encontrados diferentes resultados no estudo da correlação entre o teor de Hg e matéria orgânica em sedimentos. Porém, FADINI & JARDIM, 2001, em seus estudos realizados na Bacia do Rio Negro, também encontraram uma pobre correlação entre a concentração de Hg e a concentração de matéria orgânica.

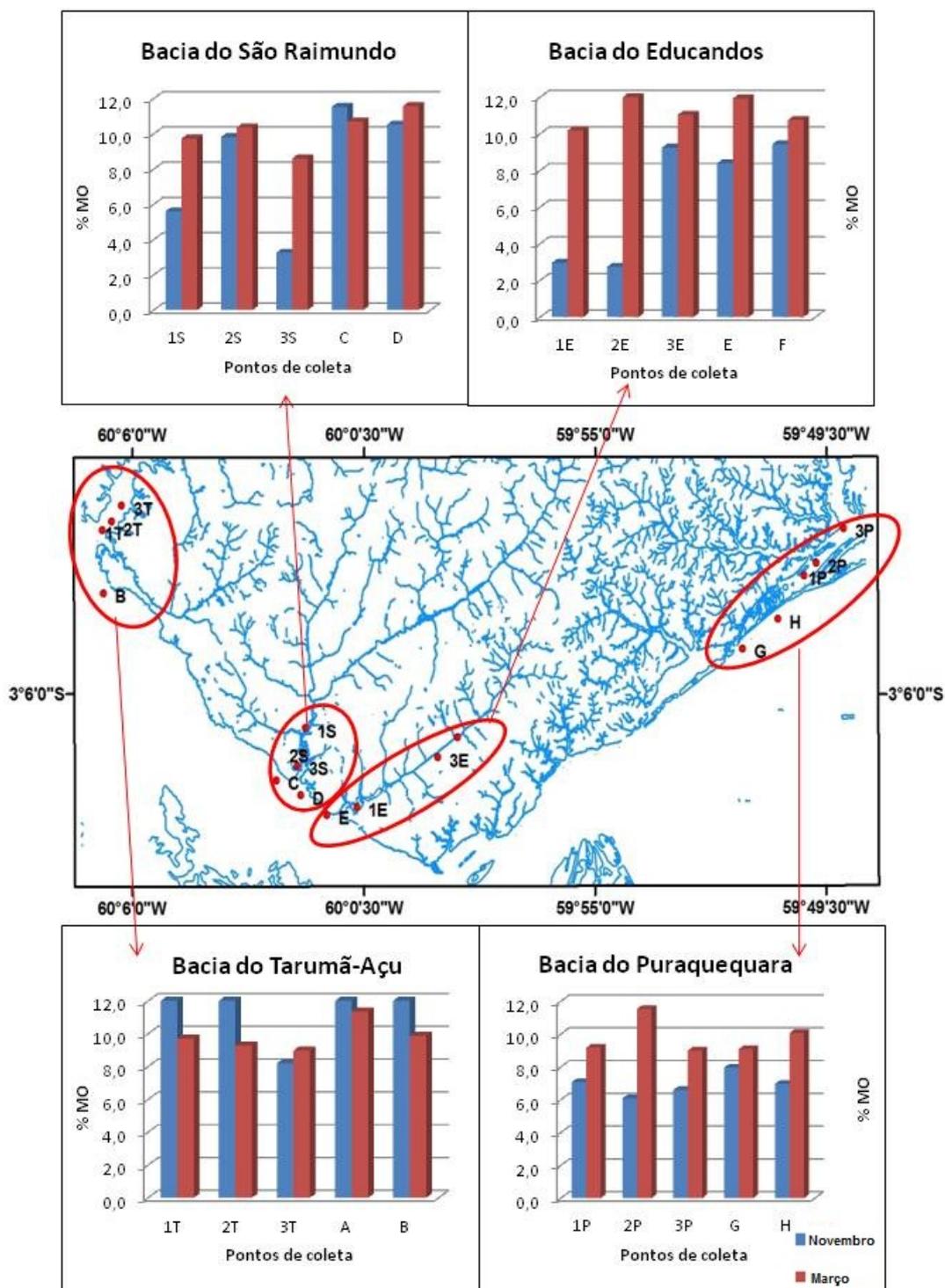


Figura 6.2: Teores de MO nos meses de novembro (2010) e março (2011).

6.3 Análise Exploratória dos dados

6.3.1 Estatística Descritiva do Hg no período de enchente na região

Os resultados da análise descritiva de Hg estão apresentados na Tabela 6.2, onde observa-se que os valores da média para Hg em novembro ($0,2928 \text{ mgkg}^{-1}$) e em março ($0,6498 \text{ mgkg}^{-1}$) são maiores que as respectivas medianas ($0,1756 \text{ mgkg}^{-1}$ e $0,2431 \text{ mgkg}^{-1}$), indicando característica de simetria positiva com a existência de uma elevada frequência de valores abaixo da média. Essa distribuição dos dados, juntamente com os altos coeficientes de variação encontrados, indicam a presença de alguns valores como *outliers*.

Tabela 6.2: Análise descritiva para Hg nos meses de novembro (2010) e março (2011) na orla da cidade de Manaus.

Variável	Hg (mgkg^{-1})	
	Novembro (2010)	Março (2011)
Período		
Número de amostras	20	20
Média	0,2928	0,6498
Variância	0,1556	1,9032
Desvio Padrão	0,3944	1,3795
Coefficiente de Variação (%)	134,7	212,3
1º Quartil	0,0808	0,1741
Mediana	0,1756	0,2431
3º Quartil	0,3412	0,2565
Desvio Padrão da Média	0,08819	0,3084
Assimetria	2,7333	2,8482
Curtose	7,5081	7,1184
Mínimo	0,0103	0,0729
Máximo	1,7901	5,7759

A distribuição das variáveis e verificação dos valores *outliers* foram identificados utilizando histogramas e gráficos box-plot (Figura 6.3). Nos box-plot correspondente a Figura 6.3 (c e d), os asteriscos indicam os valores considerados extremos. O primeiro quartil, correspondente a 1ª linha horizontal da parte inferior para a superior, revela que 25% das observações estão abaixo de $0,08 \text{ mgkg}^{-1}$ para novembro e $0,17 \text{ mgkg}^{-1}$ para março. A 2ª linha horizontal, a mediana, indica que 50% dos valores são inferiores a $0,1756 \text{ mgkg}^{-1}$ para novembro e $0,2431 \text{ mgkg}^{-1}$ para março. Enquanto que o terceiro quartil, 3ª linha horizontal, indica que 75% dos valores estão abaixo de $0,3412 \text{ mgkg}^{-1}$ para novembro e $0,2565 \text{ mgkg}^{-1}$ para março.

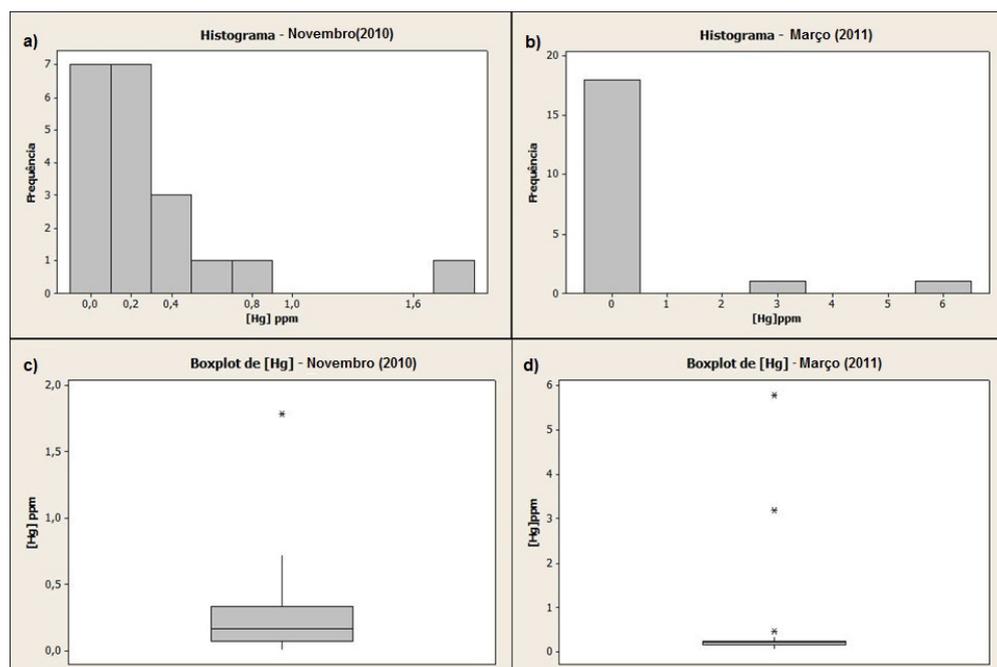


Figura 6.3: (a) e (b) Histogramas de distribuição para o Hg determinado no período de novembro (2010) e março (2011). (c) e (d) Gráficos Box-plot para os dados de Hg.

Foi verificada a hipótese de normalidade dos dados pelo teste de Ryan - Joiner, no software MINITAB 14[®]. Observa-se que a retirada dos outliers melhorou a aproximação dos dados à distribuição normal (Tabela 6.3). Os valores de nível descritivo (p-value) passaram de 0,0010 para maiores que 0,100 e os coeficientes de Ryan-Joiner passaram de 0,766 para 0,956 no mês de novembro (2010) e de 0,623 para 0,965 em março (2011), demonstrando que o desvio da distribuição normal deixou de ser significativa.

Tabela 6.3: Resultados do Teste Ryan - Joiner para verificar a normalidade dos dados.

Hg	Período Novembro (2010)					Período Março (2011)				
	N	Média	DP	R-J	P	N	Média	DP	R-J	P
Com outliers	20	0,2929	0,3944	0,766	< 0,010	20	0,650	1,38	0,623	< 0,010
Sem outliers	18	0,1854	0,136	0,956	> 0,100	17	0,2085	0,0707	0,965	> 0,100

A Figura 6.4 apresenta os histogramas e gráficos box-plots construídos após a retirada dos valores extremos, evidenciando uma aproximação à distribuição normal.

Segundo Carvalho et al. (2002), justifica-se o estudo da normalidade dos dados pelo fato de que a geoestatística trabalha com diferenças entre pares de pontos. Outro fator importante é que a interpolação por krigagem apresenta melhores resultados quando a normalidade dos dados é satisfeita.

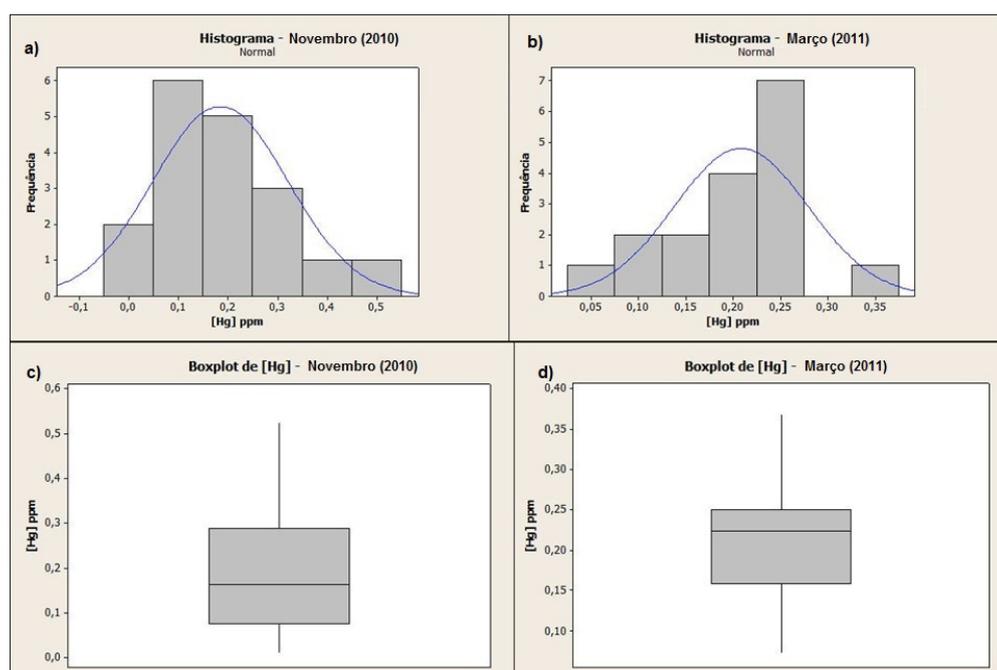


Figura 6.4: (a) e (b) Histogramas de distribuição para o Hg após retirada de outliers. (c) e (d) Gráficos Box-plot para os dados de Hg após retirada de "outliers".

6.3.2 Estatística Descritiva da Matéria Orgânica no período de novembro (2010) e março (2011)

Para matéria orgânica, observa-se na Tabela 6.4 que os valores da média e mediana são muito próximos: 8,528% e 8,295% para novembro, 10,316 e 10,125% para março, respectivamente, indicando uma distribuição uniforme dos dados.

A construção dos histogramas evidencia uma aproximação à distribuição normal, também verificada pelo teste de Ryan - Joiner, com coeficientes de Ryan - Joiner maiores que 0,97 e valores de nível descritivo (p-value) acima de 0,100 (Tabela 6.5). Os gráficos Box-plots (Figura 6.5) revelaram a não existência de valores extremos nos dados de MO para o período de novembro e de março.

6.3.3 Análise de Tendências

Na Figura 6.6 observa-se que as linhas de tendências Leste-Oeste, representada pela linha verde, e a linha de tendência Norte-sul, a linha azul, apresentam curvas acentuadas em seus respectivos centros. Tal fato indica a presença de uma tendência quadrática, tanto para o Hg no período de novembro (2010) (a) quanto no período de março (2011) (b).

Com relação aos teores de MO, também foi possível observar a presença de uma

Tabela 6.4: Análise descritiva para MO nos períodos de novembro (2010) e março (2011).

Variável	MO (%)	
	Novembro(2010)	Março(2011)
Período		
Número de amostras	20	20
Média	8,528	10,316
Variância	12,372	1,508
Desvio Padrão	3,517	1,228
Coefficiente de Variação (%)	41,3	11,9
1º Quartil	6,218	9,203
Mediana	8,295	10,125
3º Quartil	11,28	11,265
Assimetria	0,027	0,078
Curtose	-0,69	0,47
Mínimo	2,74	8,6
Máximo	14,16	13,42

Tabela 6.5: Resultados do Teste Ryan - Joiner para verificar normalidade dos dados.

Período	N	MÉDIA	DP	R-J	P-VALUE
Novembro (2010)	20	8,528	3,517	0,986	> 0,100
Março (2011)	20	10,32	1,228	0,973	> 0,100

tendência polinomial de segundo grau, devido a forma de curvatura exibida pelas linhas de tendências Leste-Oeste e Norte-Sul (Figura 6.7).

Por ser uma componente fixa da variável, a tendência é modelada por uma fórmula determinística sendo descrita por modelos matemáticos simples (polinômios de diferentes graus) e adicionada ao modelo de variabilidade, ou removida, trabalhando-se apenas com os resíduos. No entanto, Landim (2003) orienta avaliar a significância da correlação entre as variáveis ajustando um plano aos dados através de uma regressão matemática, no qual somente os valores de correlação maiores do que 0,70 serão relevantes na existência de tendência nos dados.

Dessa forma, foi realizada a análise de regressão com tendência polinomial para verificar o valor do coeficiente de correlação (R^2). Na Tabela 6.6 observa-se que para todas as equações, o R^2 pode ser considerado muito baixo, indicando a inexistência de tendência relevante. Desse modo, assume-se que os valores na região de interesse não apresentam tendência que possam afetar os resultados, permitindo a utilização dos dados originais para aplicação da krigagem ordinária.

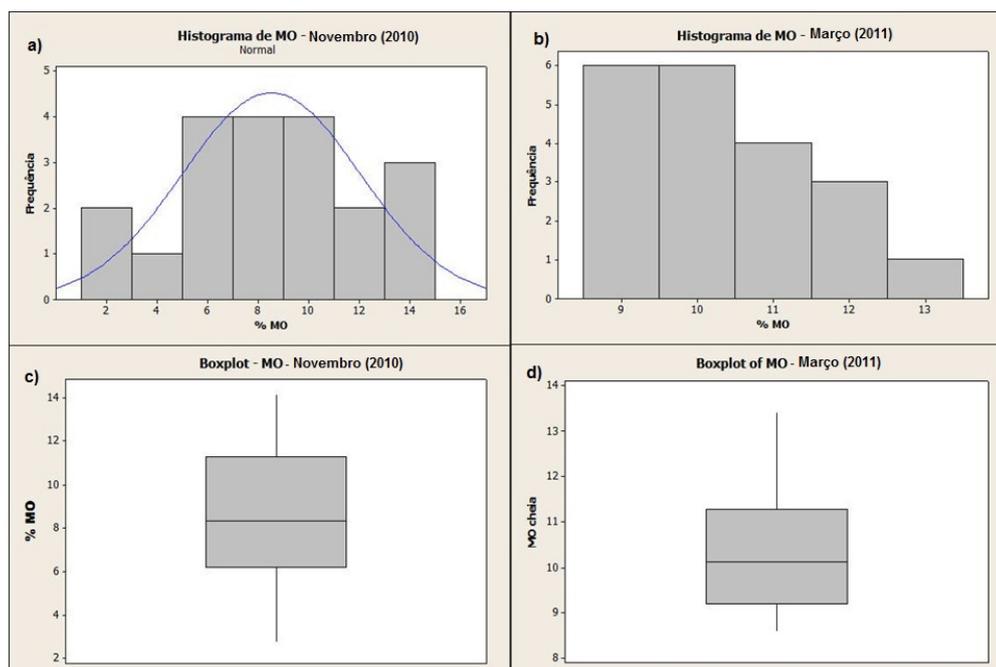


Figura 6.5: (a) e (b) Histogramas de distribuição para MO no período de novembro (2010) e março (2011). (c) e (d) Gráficos Box-plot para os dados de MO.

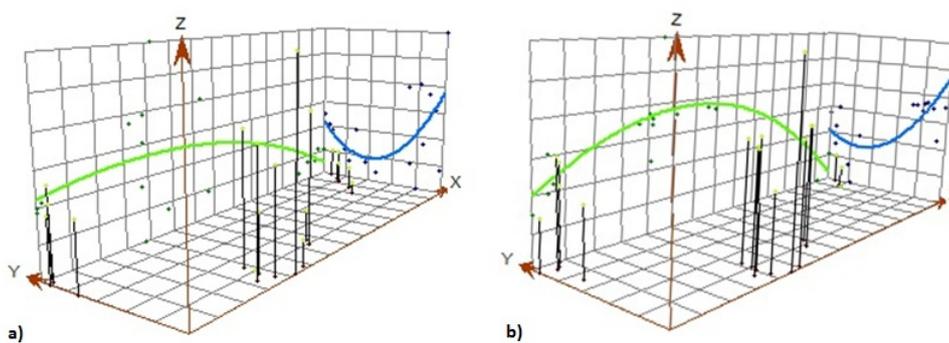


Figura 6.6: Análise de Tendência dos dados de Hg em novembro (2010)(a) e em março (2011) (b).

6.4 Análise Geoestatística dos dados

6.4.1 Geoestatística do Hg em novembro (2010)

6.4.1.1 Seleção do modelo semivariográfico

Na Tabela 6.7 são apresentados os parâmetros ajustados para os modelos de semivariogramas obtidos utilizando-se o programa computacional. Observa-se que o efeito pepita, parâmetro que indica uma variabilidade não explicada pela distância da

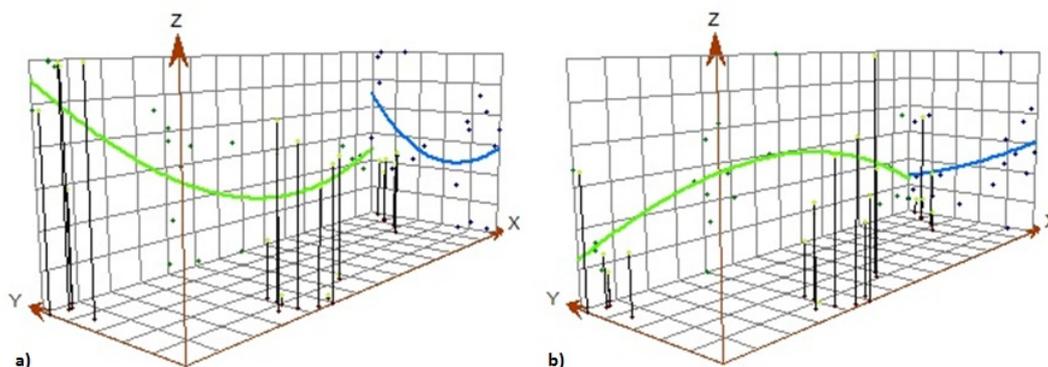


Figura 6.7: Análise de Tendência dos dados de MO em novembro (2010)(a) e em março (2011) (b).

Tabela 6.6: Análise de regressão de Hg e MO.

Atributo	Direção	Eq. de Regressão	R^2	P
Hg Novembro	XZ	$59,86 - 1,1810x + 1,738x^2$	0,296	0,131
	YZ	$3,09 - 0,2036x + 0,6302x^2$	0,255	0,114
Hg Março	XZ	$60,15 - 2,1820x + 5,928x^2$	0,212	0,188
	YZ	$3,12 - 0,1412x - 0,012x^2$	0,068	0,611
MO Novembro	XZ	$60,07 - 0,0423x + 0,0032x^2$	0,253	0,087
	YZ	$3,10 + 0,0003x - 0,0002x^2$	0,12	0,339
MO Março	XZ	$59,02 - 0,1805x + 0,0082x^2$	0,023	0,821
	YZ	$2,61 + 0,0778x - 0,0029x^2$	0,184	0,178

amostragem utilizada, teve valor zero para todos os modelos. Tal fato certifica que a distância na malha de amostragem foi satisfatória.

Tabela 6.7: Parâmetros ajustados para os modelos de semivariogramas para o Hg no mês de novembro (2010).

Modelos Parâmetros	Efeito Pepita	Alcance	Patamar	GDE
Circular	0,00000	28,440	0,023415	forte
Esférico	0,00000	28,440	0,0222634	forte
Exponencial	0,00000	28,440	0,022346	forte
Gaussiano	0,00000	28,440	0,025459	forte

Segundo a análise de dependência espacial da variável em estudo, os quatro mo-

delos de semivariogramas em estudo apresentaram forte dependência espacial, já que os valores do efeito pepita foram 25% menores que os valores de patamar. Dessa forma, foi através da validação cruzada que se escolheu o modelo de semivariograma. O modelo Gaussiano apresentou o melhor ajuste, tendo a média estimada próxima a 0, a raiz média quadrada mais próxima a 1 e os valores da raiz média quadrada/erro médio padrão baixos e próximos entre si, conforme Tabela 6.8

Tabela 6.8: Validação Cruzada dos modelos semivariográficos do Hg em novembro (2010).

Parâmetros Modelos	Circular	Esférico	Exponencial	Gaussiano
Média	-0,0047	-0,0036	0,0026	-0,0093
Raiz média quadrada	0,1374	0,1347	0,1402	0,1409
Erro médio padrão	0,1469	0,1487	0,1523	0,1434
Média padronizada	-0,0092	-0,0025	0,0327	-0,0387
Raiz média quadrada padronizada	0,9060	0,8750	0,8990	0,9920

A Figura 6.8 ilustra o semivariograma do modelo gaussiano e a equação da regressão linear entre valores preditos e observados com o modelo gaussiano ajustado, apresentando variações na área de influência dos dados amostrais.

6.4.2 Geoestatística do Hg em março (2011)

6.4.2.1 Seleção do modelo semivariográfico

Os parâmetros ajustados para a construção do semivariograma correspondente a distribuição de Hg no período de março estão sumarizados na Tabela 6.9. Observa-se a presença de baixos valores de efeito pepita, indicando pequena variação dos dados em distâncias menores que o espaço amostrado.

A análise de dependência espacial revelou-se forte apenas para o modelo exponencial, enquanto os demais modelos apresentaram dependência moderada, ou seja, o valor do efeito pepita maior que 25% do valor do patamar, indicando distribuição não aleatória para esses casos. Segundo as estimativas dos erros obtidas pela validação cruzada (Tabela 6.10), o modelo com o melhor ajuste foi o exponencial, com a média estimada próxima a 0 e a raiz quadrada mais próxima a 1.

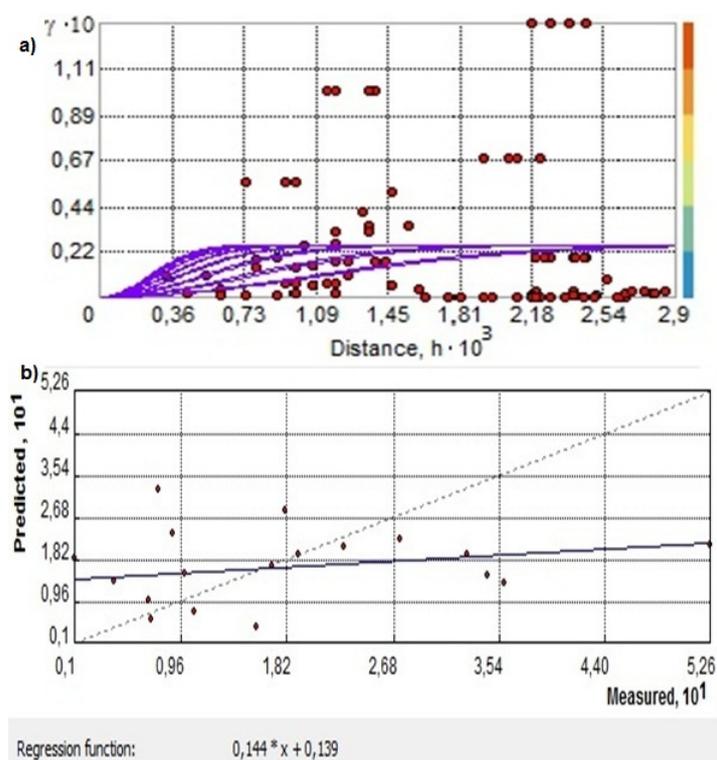


Figura 6.8: (a) Semivariograma anisotrópico para o modelo gaussiano ajustado. (b) Regressão linear entre os valores preditos e observados.

Tabela 6.9: Parâmetros ajustados para os modelos de semivariogramas para o Hg em março (2011).

Modelos	Efeito Pepita	Alcance	Patamar	GDE
Circular	0,0020	293,96	0,0046	moderada
Esférico	0,0019	293,96	0,0049	moderada
Exponencial	0,0013	293,96	0,0057	forte
Gaussiano	0,0021	293,96	0,0055	moderada

No semivariograma modelo exponencial apresentado na Figura 6.9 , pode-se observar que a autocorrelação diminui com o aumento da distância.

Tabela 6.10: Validação Cruzada dos modelos semivariográficos do Hg em março.

Parâmetros Modelos	Circular	Esférico	Exponencial	Gaussiano
Média	0.0018	0.0020	0.0022	0.0014
Raiz média quadrada	0.0463	0.0464	0.0048	0.0447
Erro médio padrão	0.0538	0.5316	0.0509	0.0521
Média padronizada	0.0296	0.0331	0.0351	0.0239
Raiz média quadrada padronizada	0.8773	0.8923	0.9844	0.8733

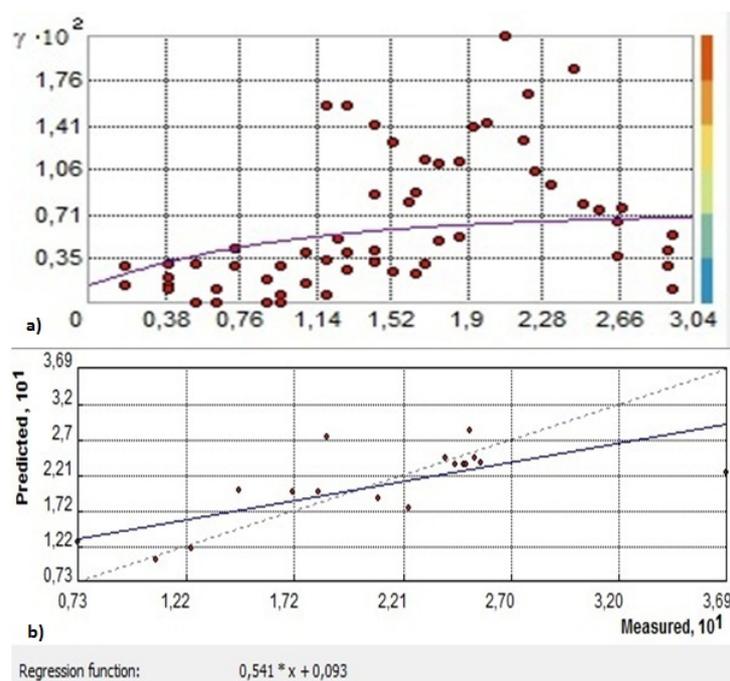


Figura 6.9: (a) Semivariograma isotrópico para o modelo exponencial ajustado. (b) Regressão linear entre os valores preditos e observados.

6.4.3 Geoestatística da MO em novembro (2010)

6.4.3.1 Seleção do modelo semivariográfico

A Tabela 6.11 apresenta os valores dos parâmetros ajustados para os modelos de semivariogramas em estudo. Nesse caso, observa-se que o efeito pepita teve uma variação de 5,9 a 7,8, indicando pequena contribuição na variância total dos dados. O

alcance máximo que indica a maior distância em que ocorre a correlação espacial foi 183,54 m.

Tabela 6.11: Parâmetros ajustados para os modelos de semivariograma de MO em novembro (2010).

Modelos Parâmetros	Efeito Pepita	Alcance	Patamar	GDE
Circular	6,9206	133,060	9,3937	moderada
Esférico	6,8702	152,010	9,5286	moderada
Exponencial	5,9299	183,540	10,988	moderada
Gaussiano	7,8733	134,780	9,0443	fraca

Através da análise de dependência espacial observa-se que apenas o modelo gaussiano estabelece uma fraca correlação espacial, indicando a não adequação do mesmo para a utilização. Assim, conforme as estimativas dos erros obtidos pela validação cruzada (Tabela 6.12), o modelo com o melhor ajuste foi o exponencial.

Tabela 6.12: Validação Cruzada dos modelos semivariográficos de MO em novembro (2010).

Parâmetros Modelos	Circular	Esférico	Exponencial	Gaussiano
Média	-0,0263	-0,0202	-0,0349	-0,0111
Raiz média quadrada	3,0721	3,0710	3,1380	2,9880
Erro médio padrão	3,1940	3,1940	3,1880	3,1870
Média padronizada	-0,0082	-0,0063	-0,0106	-0,0038
Raiz média quadrada padronizada	0,9742	0,9741	1,0040	0,9458

O modelo variográfico construído para MO no período de novembro está apresentado na Figura 6.10.

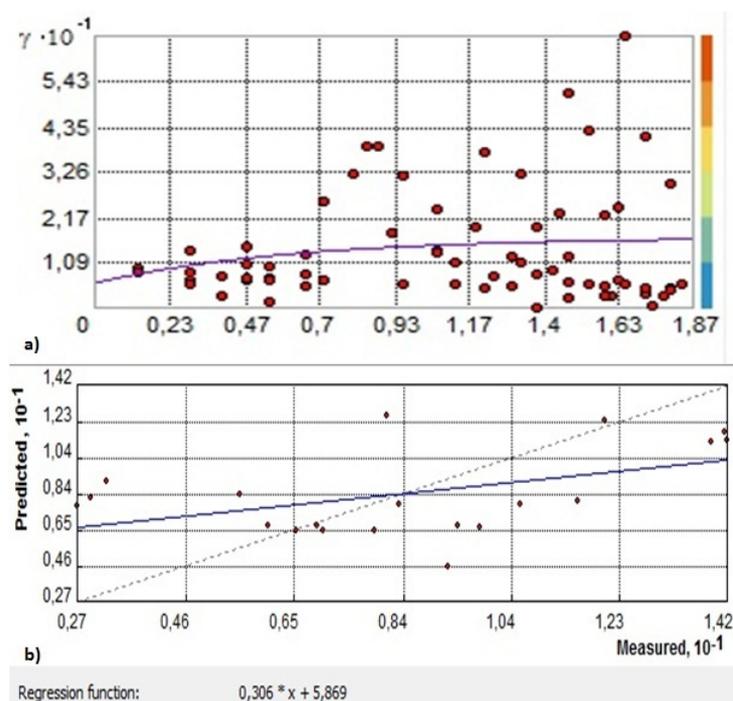


Figura 6.10: (a) Semivariograma isotrópico para o modelo exponencial ajustado. (b) Regressão linear entre os valores preditos e observados.

6.4.4 Geoestatística da MO em março (2011)

6.4.4.1 Seleção do modelo semivariográfico

Na Tabela 6.13 estão apresentados os valores dos parâmetros ajustados para os modelos em análise. Observa-se que o alcance máximo atingido foi de 175,77 m, que é a maior distância em que ocorre a correlação espacial. A presença de efeito pepita (0,92 - 1,04) indica a variação dos dados em distâncias menores que o espaço amostrado.

Tabela 6.13: Parâmetros ajustados para os modelos de semivariogramas de MO em março.

Modelos Parâmetros	Efeito Pepita	Alcance	Patamar	GDE
Circular	0,9431	175,770	1,1188	fraca
Esférico	0,9295	175,770	1,1672	fraca
Exponencial	0,8430	175,770	1,2231	moderada
Gaussiano	1,0470	175,770	1,1365	fraca

Através da análise de dependência espacial em conjunto com a validação cruzada, em que seus principais parâmetros estão sumarizados na 6.14, pode-se determinar o modelo variográfico de melhor ajuste. Dessa forma, apesar de todos os modelos em análise apresentarem resultados próximos na validação cruzada, somente o modelo exponencial apresentou uma dependência espacial moderada, indicando melhor relação entre os pontos observados e os pontos estimados.

Tabela 6.14: Validação Cruzada dos modelos semivariográficos de MO em março (2011).

Parâmetros Modelos	Circular	Esférico	Exponencial	Gaussiano
Média	-0,0157	-0,0153	-0,0007	-0,0196
Raiz média quadrada	1,2710	1,2750	1,2640	1,2740
Erro médio padrão	1,2110	1,2180	1,2180	1,1850
Média padronizada	-0,0175	-0,0154	-0,0021	-0,0178
Raiz média quadrada padronizada	1,0380	1,0480	1,0310	1,0550

A Figura 6.11 mostra o semivariograma construído para o modelo exponencial.

6.4.5 Mapas de Interpolação

A Figura 6.12 ilustra o mapa da variabilidade espacial do teor de Hg no período de novembro. A partir do modelo semivariográfico ajustado, as superfícies interpoladas apresentaram em maior detalhe as áreas mais críticas, ou seja, com maior concentração de Hg, localizadas na sub-bacia do Educandos e na sub-bacia do São Raimundo.

Este fato provavelmente está relacionado com o alto nível de impacto industrial existente nessas áreas. As menores concentrações de Hg foram encontradas na sub-bacia do Puraquequara, que, até o momento, é a mais preservada da cidade quando comparada as outras bacias.

Na Figura 6.13 está representado o mapa de distribuição do Hg no período de março (2011), onde é possível observar que a zona de maior concentração abrange a sub-bacia do São Raimundo e a sub-bacia do Educandos, confirmando o acima exposto de que além da contribuição natural de Hg no sedimento, também está ocorrendo influência antrópica na área.

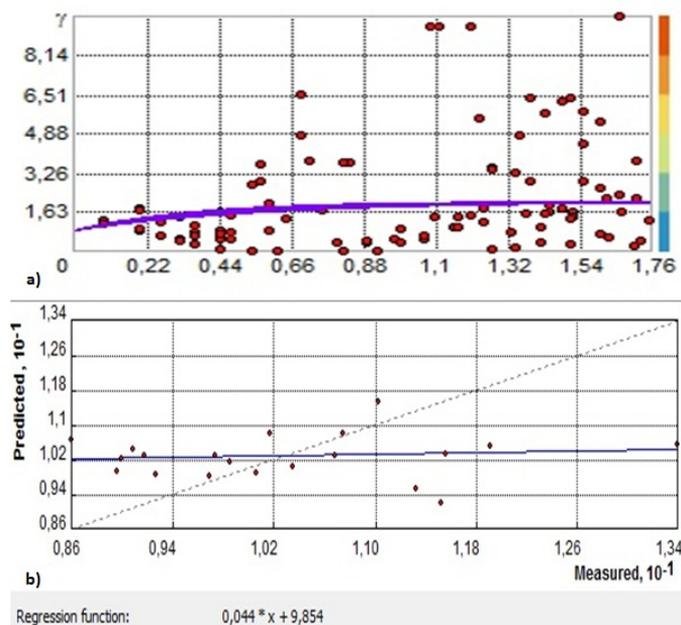


Figura 6.11: (a) Semivariograma isotrópico para o modelo exponencial ajustado para MO em março (2011). (b) Regressão linear entre os valores preditos e observados.

A Figura 6.14 mostra o mapa de distribuição da matéria orgânica nos sedimentos de fundo da orla do Rio Negro. Observa-se que a área de maior probabilidade de se encontrar os altos valores de MO abrange a sub-bacia do Tarumã-Açu, diferentemente do que acontece com a distribuição de Hg. Esse fato provavelmente relaciona-se com a existência do aterro sanitário da cidade de Manaus nessa proximidade.

Conforme Santos et al. (2006), no aterro sanitário de Manaus são despejadas aproximadamente 56.000 toneladas de lixo por mês, sendo que do total de material depositado, a metade é de matéria orgânica. Dessa forma, concluiu que o aterro sanitário afetam consideravelmente a composição das águas da bacia do Tarumã-Açu, modificando todas as suas características quando comparadas com águas naturais da região.

Na Figura 6.15 está representado o mapa de distribuição da MO em março (2011), onde é possível observar que a matéria orgânica teve sua dinâmica controlada pelo período da enchente. Os dados mostraram que no período de novembro ocorreu maior acúmulo de matéria orgânica na região da bacia do Tarumã, enquanto que no período de março ocorreu a maior dispersão.

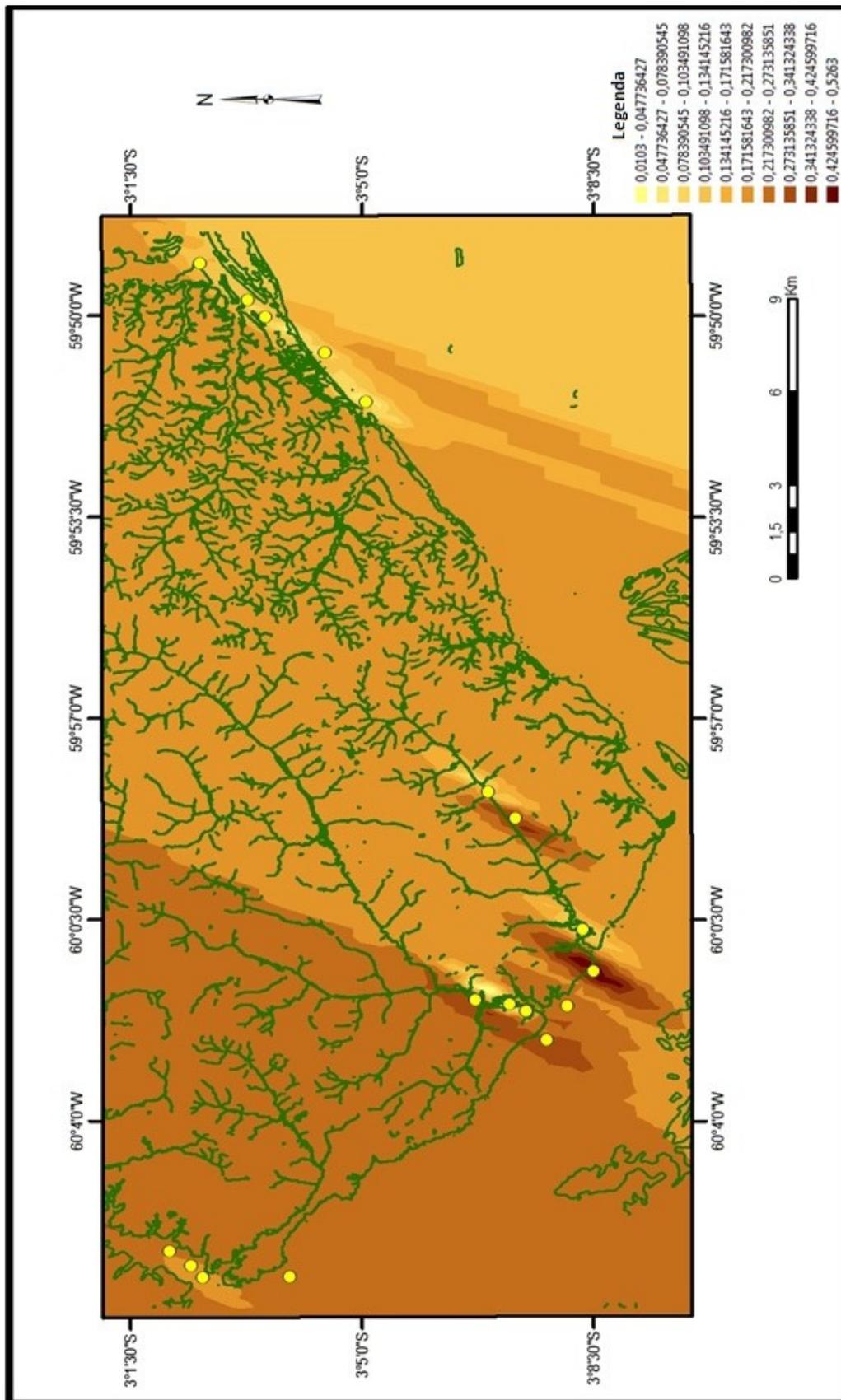


Figura 6.12: Mapa de probabilidade utilizando Krigagem Ordinária para Hg em novembro (2010).

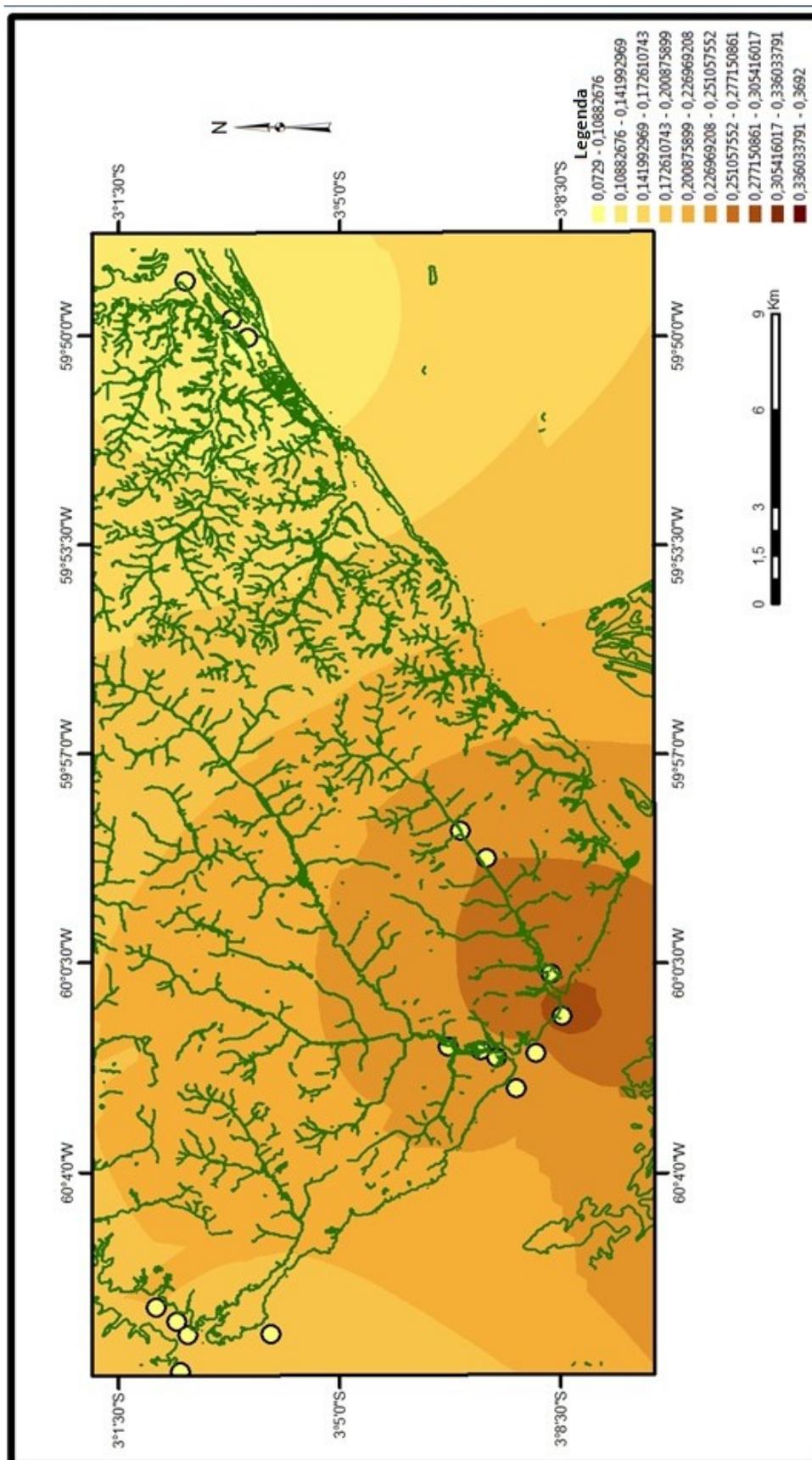


Figura 6.13: Mapa de probabilidade utilizando Krigagem Ordinária para Hg em março.

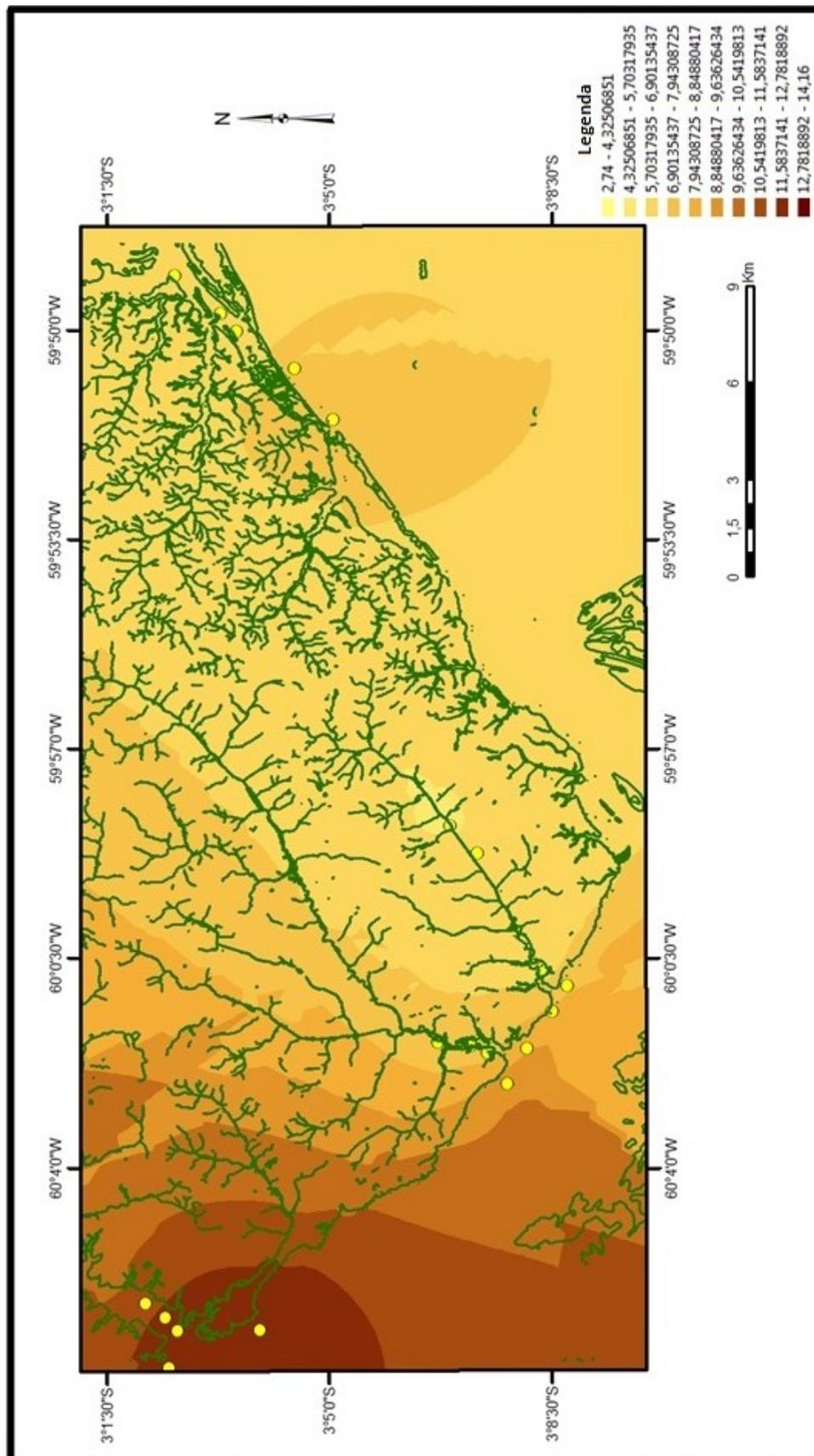


Figura 6.14: Mapa de probabilidade utilizando Krigagem Ordinária para MO em novembro (2010).

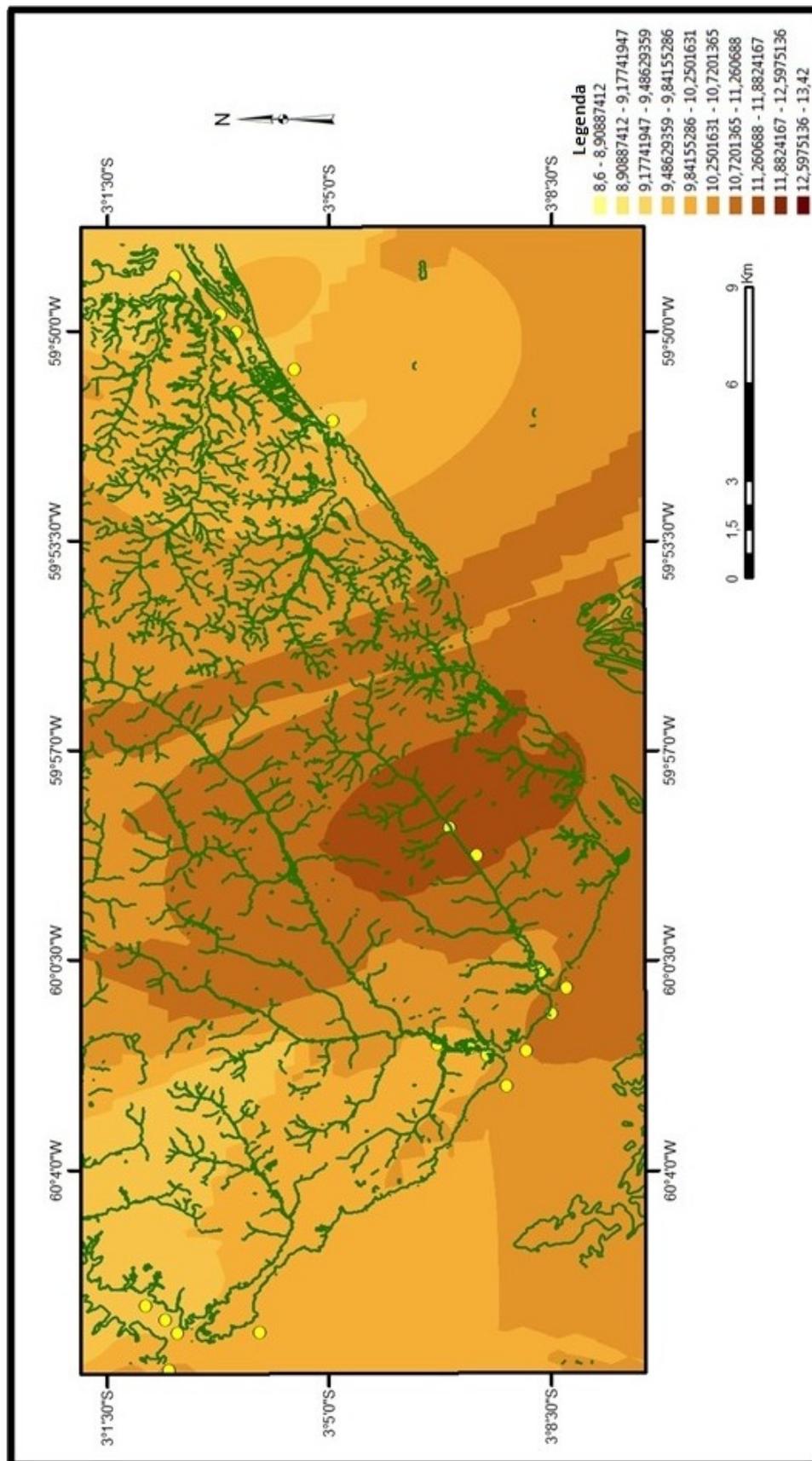


Figura 6.15: Mapa de probabilidade utilizando Krigagem Ordinária para MO em março (2011).

Capítulo 7

Conclusão

O estudo da distribuição de Hg e MO na orla da cidade de Manaus, utilizando-se técnicas geoestatísticas, permitiu as seguintes conclusões:

a) Considerando as concentrações de mercúrio determinadas, as médias de mercúrio diferem entre os meses de novembro (2010) e março (2011), correspondendo respectivamente ao início e término do período da enchente na região, com valores médios de $0,2929 \text{ mg.Kg}^{-1}$ e $0,6498 \text{ mg.Kg}^{-1}$. Espacialmente também foi possível observar a diferença na distribuição de Hg nos dois períodos.

b) As zonas de concentração se ampliam no período de março (2011) de forma que ocorre maior distribuição de mercúrio no período de março, enquanto que a maior deposição predomina no período de novembro (2010).

c) Para matéria orgânica, os valores da média e mediana são muito próximos: 8,528 % e 8,295 % em novembro (2010), 10,316 % e 10,125% em março (2011), respectivamente, indicando uma distribuição uniforme dos dados.

d) A associação do mercúrio e matéria orgânica nos sedimentos de fundo da orla do Rio Negro próximo à Manaus demonstrou uma relação inversa.

e) A aplicação da Krigagem Ordinária mostrou-se como uma ferramenta confiável para análise de distribuição de Hg e matéria orgânica do sedimento de fundo da orla da cidade de Manaus.

f) Os mapas de krigagem indicaram a formação de zonas preferenciais de concentração de mercúrio, possibilitando observar que além da contribuição natural de Hg no compartimento, também está ocorrendo influência antrópica na bacia do Educandos e na bacia do São Raimundo

g) Nos mapas de krigagem para matéria orgânica é possível observar que a sua dinâmica é controlada pelo período da enchente. Os dados mostraram que no período de novembro ocorreu maior acúmulo de matéria orgânica na região da bacia do Tarumã-

Aqui, enquanto que no período de março ocorreu a maior dispersão.

Referências Bibliográficas

- AKAGI, H. *Manual de Análise de Mercúrio*. Ministério do Meio Ambiente, Japão. Tradução de Terezinha M. Cid de Souza. 2004.
- AKAGI, H. e NAGANUMA, A. Human exposure to mercury and the accumulation of methylmercury that is associated with gold mining in the Amazon Basin, Brazil. *Journal of Health Science*, 46(5):323 – 328. 2000.
- ALLARD, B. e ARSENIE, I. Abiotic reduction of mercury by humic substances in aquatic system an important process for the mercury cycle. *Water, Air, & Soil Pollution*, 56(1):457 – 464. 1991.
- ALMEIDA, M. e SOUZA, C. Distribuição espacial de mercúrio total e elementar e suas interações com carbono orgânico, área superficial e distribuição granulométrica em sedimentos superficiais da bacia inferior do Rio Paraíba do Sul, RJ, Brasil. *Geochimica Brasiliensis*, 22(3):140 – 158. 2008.
- AMAZONAS. Relatório de impacto ambiental, programa social e ambiental dos igarapés de Manaus - RIMA. *Manaus: SEINF/Governo do Estado do Amazonas*. 2004.
- ANGELICO, J. Desempenho da cokrigagem na determinação da variabilidade de atributos do solo. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 30(06):931 – 936. 2006.
- APRILE, F.; DARWICH, A. e RAPOSO, J. C. Considerações sobre a geoquímica e dinâmica sedimentar do Lago Tupé. Em *Biotupé: Meio Físico, Diversidade Biológica e Sociocultural do Baixo Rio Negro, Amazônia Central*, pp. 69 – 83. Editora INPA, Manaus, AM. 2005.
- ASTM. *Standard Test Methods for Moisture, Ash and Organic Matter of Peat and Other Organic Soils*. Method ASTM D2974-00. 2000.
- AZEVEDO, F. *Toxicologia do mercúrio*. São Paulo: Rima. São Paulo: Intertox. 2003.

- BARBOSA, R. e FERREIRA, C. Biomassa acima do solo de um ecossistema de campina em Roraima, norte da Amazônia Brasileira. *Acta Amazonica*, 34(4):577--586. 2004.
- BASTOS, W. Métodos de digestão utilizando microondas para determinação automatizada de hg em amostras ambientais e humanas: implantação de laboratórios e avaliação da qualidade analítica. Dissertação (Mestrado em Biofísica), Instituto de Biofísica Carlos Chagas Filho da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ. 1997.
- BASTOS, W. *Ocorrência ambiental do mercúrio e sua presença em populações ribeirinhas do Baixo Rio Madeira–Amazônia*. Tese de doutorado, Instituto de Biofísica, UFRJ, Rio de Janeiro, RJ. 2004.
- BASTOS, W.; MALM, O.; PFEIFFER, W. e CLEARY, D. Establishment and analytical quality control of laboratories for Hg determination in biological and geological samples in the Amazon, Brazil. *Ciência e cultura(São Paulo)*, 50(4):255 – 60. 1998.
- BELGER, L. e FORSBERG, B. Factors controlling Hg levels in two predatory fish species in the Negro River Basin, Brazilian Amazon. *Science of the total environment*, 367(1):451--459. 2006.
- BERGAN, T.; GALLARDO, L. e RODHE, H. Mercury in the global troposphere: a three-dimensional model study. *Atmospheric Environment*, 33(10):1575 – 1585. 1999.
- BIESTER, H.; MÜLLER, G. e SCHÖLER, H. Binding and mobility of mercury in soils contaminated by emissions from chlor-alkali plants. *The Science of the Total Environment*, 284(1 - 3):191 – 203. 2002.
- BISINOTI, M. e JARDIM, W. O comportamento do metilmercúrio (metilhg) no ambiente. *Química Nova*, 27(4):593 – 600. 2004.
- BOSTELMANN, E. Avaliação da concentração de metais em amostras de sedimentos do Reservatório Billings, Braço Rio Grande, São Paulo, Brasil. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, USP, São Paulo, SP. 2006.
- BRAGA, K.; SILVA, F. e SCHAFFRATH, V. Microbacia do Igarapé do Gigante: Unidade de planejamento para a gestão da Bacia do Tarumã. *Revista em Agronegócio e Meio Ambiente*, 5(1). 2011.

- BREKHOVSKIKH, V.; VOLKOVA, Z.; KATUNIN, D.; KAZMIRUK, V.; KAZMIRUK, T. e OSTROVSKAYA, E. Heavy metals in bottom sediment in the upper and lower volga. *Water Resources*, 29(5):539 – 547. 2002.
- BUBENICEK, L. e HAAS, A. Method of calculation of the iron ore reserves in the lorraine deposit. *The decade of digital computing in the mineral industry. The American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, Inc. New York*, pp. 179--210. 1969.
- BURROUGH, P. Spatial aspects of ecological data. *Data analysis in community and landscape ecology*, pp. 213--251. 1987.
- CAMARGO, E. Desenvolvimento, implementação e teste de procedimentos geoestatísticos (krigeagem) no sistema de processamento de informações georreferenciadas. Dissertação de mestrado, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, SP. 1997.
- CAMBARDELLA, C.; MOORMAN, T.; NOVAK, J.; PARKIN, T.; KARLEN, D.; TURCO, R. e KONOPKA, A. Field-scale variability of soil properties in central iowa soils. *Journal Articles, USDA Authors, Peer-Reviewed*. 1994.
- CANÁRIO, J.; VALE, C.; CAETANO, M. e MADUREIRA, M. Mercury in contaminated sediments and pore waters enriched in sulphate (Tagus Estuary, Portugal). *Environmental Pollution*, 126(3):425 – 433. 2003.
- CARVALHO, J.; SILVEIRA, P. e VIEIRA, S. Geoestatística na determinação da variabilidade espacial de características químicas do solo sob diferentes preparos. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, 37(8):1151 – 1159. 2002.
- CARVALHO, N.; JÚNIOR, N.; DOS SANTOS, P. e LIMA, J. *Guia de práticas sedimentométricas*. ANEEL. 2000.
- CESAR, R.; COLONESE, J.; CASTILHOS, Z.; EGLER, S.; ARAUJO, P.; ALEXANDRINO, E. e FELZMANN, V. Avaliação preliminar dos teores de mercúrio total em sedimentos fluviais na ecorregião aquática Xingú-Tapajós (Amazônia brasileira). *Centro de Tecnologia Mineral Ministério da Ciência e Tecnologia-CETEM*. 2009.
- CESAR, R.; COLONESE, J.; SILVA, M.; BERTOLINO, L.; CASTILHOS, Z.; EGLER, S.; POLIVANOV, H.; BIDONE, E. e PEREZ, D. Avaliação da ecotoxicidade de mercúrio em três tipos de solos utilizando ensaios ecotoxicológicos com oligoquetas. *Geochimica Brasiliensis*, 24(1). 2012.

- CIDADES, G. P. G. Relatório ambiental urbano integrado: informe geo: Manaus/supervisão: Ana Lúcia Nadalutti La Rovere, Samyra Crespo; Coordenação: Rui veloso. *Rio de Janeiro: Consórcio Parceria*, 21:188. 2002.
- CLARKSON, T. e MAGOS, L. The toxicology of mercury and its chemical compounds. *CRC Critical Reviews in Toxicology*, 36(8):609 – 662. 2006.
- CONAMA. Resolução n 344/2004 - estabelece os limites máximos de chumbo, cádmio e mercúrio para pilhas e baterias comercializadas no território nacional e os critérios e padrões para o seu gerenciamento ambientalmente adequado, e dá outras providências. <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=589>. Acessado: 22 de janeiro de 2012. 2004.
- CORRÊA, A.; TAVARES, M. e URIBE-OPAZO, M. Variabilidade espacial de atributos físicos do solo e seus efeitos sobre a produtividade do trigo. *Semina: Ciências Agrárias*, 30(1):81 – 94. 2009.
- DART, R. *Medical toxicology*. Lippincott Williams & Wilkins. 2004.
- DE ANDRADE, A.; GUERRINI, I.; GARCIA, C.; KATEZ, I. e GUERRA, H. Variabilidade espacial da densidade do solo sob manejo da irrigação. *Ciência e Agrotecnologia*, 29:322 – 329. 2005.
- DE JESUS, H.; DE COSTA, E.; MENDONÇA, A. e ZANDONADE, E. Distribuição de metais pesados em sedimentos do sistema estuarino da Ilha de Vitória-ES. *Química Nova*, 27(3):378 – 386. 2004.
- DE OLIVEIRA, L.; BOTERO, W.; DOS SANTOS, A.; DE OLIVEIRA CORDOVIL, M.; ROCHA, J. e DA SILVA, H. Influência das características físico-químicas dos solos no ciclo hidrobiogeoquímico do mercúrio na região do Rio Aracá-AM. *Química Nova*, 34(8):1303 – 1308. 2011.
- DE OLIVEIRA, R. e MARINS, R. Dinâmica de metais-traço em solo e ambiente sedimentar estuarino como um fator determinante no aporte desses contaminantes para o ambiente aquático: Revisão. *Revista Virtual de Química*, 3(2):88 – 102. 2011.
- DEUTSCH, C.; JOURNAL, A. et al.. *GSLIB: Geostatistical software library and user's guide*, volume 2. Oxford university press New York. 1998.
- D'ITRI, F. Ciclo de metil mercurio y otros metales pesados en ambientes lacustres. *Ingeniería hidráulica en México: publicación técnica de la Secretaría de Recursos Hidráulicos*, 7(2/3):75 – 91. 1992.

- DOREA, J.; BARBOSA, A.; FERRARI, I. e DE SOUZA, J. Mercury in hair and in fish consumed by Riparian women of the Rio Negro, Amazon, Brazil. *International Journal of Environmental Health Research*, 13(3):239--248. 2003.
- DOS SANTOS, I.; HORBE, A.; DA SILVA, M. e MIRANDA, S. Influência de um aterro sanitário e de efluentes domésticos nas águas superficiais do rio tarumã e afluentes-am. *Acta Amazonica*, 36(2). 2006.
- ELIAS, A. e SILVA, M. Hidroquímica das águas e quantificação de metais pesados nos sedimentos das bacias hidrográficas de área urbana de Manaus, que deságuam no rio Negro. *X Jornada de Iniciação Científica do PIBIC/INPA*, pp. 402 – 05. 2001.
- EPA Environmental Protection Agency, U. Mercury study report to congress: Fate and transport of mercury in the environment. *ORD, EPA-452/R-97-003*, III. 1997.
- FADINI, P. e JARDIM, W. Fluxos de mercúrio gasoso na Bacia do Rio Negro. *Ciência Hoje*, 30(117):62 – 69. 2001.
- FARIA, M. Mercurialismo metálico crônico ocupacional. *Revista de Saúde Pública*, 37(1):116 – 127. 2003.
- FARIAS, L.; DOS SANTOS, N.; FAVARO, D. e BRAGA, E. Mercúrio total em cabelo de crianças de uma população costeira, Cananéia, São Paulo, Brasil. *Cadernos de Saúde Pública*, 24(10):2249 – 2256. 2008.
- FERREIRA, M.; LOURENCO, R. e LANDIM, P. Análise da distribuição espacial da produção de monóxido de carbono (CO) em áreas urbanas a partir de superfícies de tendência. *Geografia*, 26(2):127 – 138. 2001.
- FRAGOMENI, L. M.; ROISENBERG, A. e MIRLEAN, N. Poluição por mercúrio em aterros urbanos do período colonial no extremo sul do Brasil. *Química Nova*, 33(8):1631 – 1635. 2010.
- FRANKLIN, R. Determinação de mercúrio total e orgânico e avaliação dos processos de metilação e desmetilação em sedimentos do reservatório Rio Grande, estado de São Paulo. Dissertação de mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, São Paulo. 2010.
- FREITAS, K.; BARBOSA FILHO, J.; PIO, N.; SILVA, F. e MORAES, L. Economic valuation of environmental benefits perceived by the Educandos Basin population proceeding from PROSAMIM. *Acta Amazonica*, 40(3):509 – 514. 2010.

- FROEHNER, S. e MARTINS, R. Avaliação da composição química de sedimentos do Rio Barigüi na região metropolitana de Curitiba. *Química Nova*, 31(8):2020 – 2026. 2008.
- GÅRDFELDT, K.; FENG, X.; SOMMAR, J. e LINDQVIST, O. Total gaseous mercury exchange between air and water at river and sea surfaces in Swedish coastal regions. *Atmospheric Environment*, 35(17):3027 – 3038. 2001.
- GONCALVES, A.; FOLEGATTI, M. e MATA, J. Análises exploratória e geoestatística da variabilidade de propriedades físicas de um argissolo vermelho. *Acta Scientiarum. Agronomy*, 23:1149 – 1157. 2008.
- GRANDJEAN, P.; SATOH, H.; MURATA, K. e ETO, K. Adverse effects of methylmercury: environmental health research implications. *Environmental health perspectives*, 118(8):1137. 2010.
- GRIGOLETTO, J.; OLIVEIRA, A. S.; MUÑOZ, S.; ALBERGUINI, L. e TAKAYANAGUI, A. Exposição ocupacional por uso de mercúrio em odontologia: uma revisão bibliográfica. *Ciência de saúde coletiva*, 13(2):533 – 542. 2008.
- GRIPP, A. Utilização de geoestatística para o tratamento de dados de prospecção geoquímica. *Revista Brasileira de Geociências*, 22:249. 1992.
- GUIMARÃES, E. *Geoestatística básica e aplicada*. Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, Minas Gerais. 2004.
- HOROWITZ, A. *Primer on sediment-trace element chemistry*. Lewis Publishers, 2 edição. 1991.
- HORTELLANI, M.; SARKIS, J.; ABESSA, D. e SOUSA, E. Avaliação da contaminação por elementos metálicos dos sedimentos do Estuário Santos-São Vicente. *Química Nova*, 31(1):10. 2008.
- ISAAKS, E. e SRIVASTAVA, R. *Applied geostatistics*, volume 2. Oxford University Press New York. 1989.
- JACKSON, T. Mercury in aquatic ecosystems. *Metal metabolism in aquatic environments*, pp. 77 – 158. 1998.
- JACOBS, P.; TALAGA, B.; BURRAS, C.; MASON, J. e KONEN, M. Equations for predicting soil organic carbon using loss-on-ignition for north central US soils. *Soil Science Society of America Journal*, 66(6):1878 – 1881. 2002.

- JAKOB, A. e YOUNG, A. O uso de métodos de interpolação espacial de dados nas análises sociodemográficas. *XV Encontro Nacional de Estudos Populacionais, Caxambu MG*. 2006.
- KEHRIG, H.; FERNANDES, K.; MALM, O.; SEIXAS, T.; DI BENEDITTO, A. e SOUZA, C. Transferência trófica de mercúrio e selênio na costa norte do Rio de Janeiro. *Química Nova*, 32:1822 – 1828. 2009.
- KRIVORUCHKO, K. e GOTWAY, C. Creating exposure maps using kriging. *Public Health GIS News and Information*, 56:11 – 16. 2004.
- KUDO, A. Mercury dispersion from Minamata Bay to the Yatsushiro Sea during 1975 - 1980. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 8. 1984.
- KUDO, A. e TURNER, R. Mercury-contamination of Minamata Bay: historical overview and progress towards recovery. Em *Mercury contaminated sites. Characterization, risk assessment and remediation*, pp. 143 – 156. Springer-Verlag, New York. 1999.
- LACERDA, L. e MALM, O. Contaminação por mercúrio em ecossistemas aquáticos: uma análise das áreas críticas. *Estudos avançados*, 22(63):173 – 190. 2008.
- LACERDA, L. e MARINS, R. Anthropogenic mercury emissions to the atmosphere in Brazil: The impact of gold mining. *Journal of Geochemical Exploration*, 58(2):223 – 229. 1997.
- LANDIM, P. *Análise estatística de dados geológicos*. UNESP, 2 edição. 2003.
- LANDIM, P. e STURARO, J. Krigagem indicativa aplicada à elaboração de mapas probabilísticos de riscos. *Rio Claro: IGCE/UNESP, Lab. Geomatemática, Texto Didático*, 6:19. 2002.
- LI, P.; FENG, X.; QIU, G.; SHANG, L. e LI, Z. Mercury pollution in Asia: a review of the contaminated sites. *Journal of hazardous materials*, 168(2 - 3):591 – 601. 2009.
- LIMA, M.; GIACOMELLI, M.; STUPP, V.; ROBERGE, F. e BARRERA, P. Especificação de cobre e chumbo em sedimento do Rio Tubarão (SC) pelo método Tessier. *Química Nova*, 24(6):734 – 742. 2001.
- LIMA FILHO, D.; REVILLA, J.; AMARAL, I.; MATOS, F.; COELHO, L.; RAMOS, J.; SILVA, G. e GUEDES, J. Floristic composition of 13 hectares in cachoeira porteira, Pará state. *Acta Amazonica*, 34(3):415–423. 2004.

- LINDQVIST, O.; JOHANSSON, K.; MATS, A.; ANDERSON, A.; BRINGMARK, L.; HOVSENIUS, G.; HAKANSON, L.; IVERFELDT, A.; MEILI, M. e TIMM, B. Mercury in the swedish environment: recent research on causes, consequences and corrective methods. *Water, air and soil pollution*, 55(1 - 2):1 – 261. 1991.
- LOPES, M.; DA SILVA, M.; SAMPAIO, R.; BELMONT, E.; SANTOS-NETO, C. et al.. Avaliação preliminar da qualidade da água de bacias hidrográficas de Manaus utilizando macroinvertebrados como bioindicadores. *SaBios-Revista de Saúde e Biologia*, 3(2). 2008.
- LUIZÃO, F. e VASCONCELOS, H. Floresta tropical úmida (manaus)-site 1. *INPA - Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia*. 2005.
- MAGALHÃES, L.; BLUM, W.; HIGUCHI, N. e SANTOS, J. Relações entre o solo e a floresta no estabelecimento de unidades de paisagens florestais, na amazônia (i). *Floresta e ambiente*, 5(1):89--103. 1998.
- MALM, O.; GUIMARAES, J.; CASTRO, M.; BASTOS, W. R.; VIANA, J.; BRANCHES, F.; SILVEIRA, E. e PFEIFFER, W. Follow-up of mercury levels in fish, human hair and urine in the Madeira and Tapajos Basins, Amazon, Brazil. *Water, Air, & Soil Pollution*, 97(1):45--51. 1997.
- MALM, O.; PFEIFFER, W. e SOUZA, C. Main pathways of mercury in the Madeira river area, Rondônia, Brazil. Em *Proceedings of the Eighth International Conference on Heavy metals in the environment*, Edinburgh. 1991.
- MARINS, R.; DE PAULA FILHO, F.; MAIA, S.; DE LACERDA, L. e MARQUES, W. Distribuição de mercúrio total como indicador de poluição urbana e industrial na costa brasileira. *Química Nova*, 27:763 – 770. 2004.
- MARINS, R.; LACERDA, L.; MOUNIER, S.; PARAQUETTI, H. e MARQUES, W. Caracterização hidroquímica, distribuição e especiação de mercúrio nos estuários dos Rios Ceará e Pacotí, região metropolitana de Fortaleza, Ceará, Brasil. *Geochimica Brasiliensis*, 16(1):37 – 48. 2002.
- MASCARENHAS, A.; BRABO, E.; SILVA, A.; FAYAL, K.; JESUS, I. e SANTOS, E. Avaliação da concentração de mercúrio em sedimentos e material particulado no Rio Acre, estado do Acre, Brasil. *Acta Amazônica*, 34(1):61 – 68. 2004.
- MAURO, J.; GUIMARÃES, J. e MELAMED, R. Mercury methylation in macrophyte roots of a tropical lake. *Water Air Soil Pollut.*, 127:271-280. 2001.

- MEDEIROS, S. Utilização da técnica de co-krigagem com inclinação máxima e altitude do terreno no delineamento de zonas de manejo: granulometria do solo e disponibilidade hídrica. Dissertação de mestrado, Universidade de São Paulo. 2012.
- MELLO, J. *Geoestatística aplicada ao inventário florestal*. Tese de doutorado, Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, USP, Piracicaba, SP. 2004.
- MICARONI, R.; BUENO, M. e JARDIM, W. Compostos de mercúrio. Revisão de métodos de determinação, tratamento e descarte. *Química Nova*, 23(4):487 – 495. 2000.
- MIRETZKY, P.; BISINOTI, M.; JARDIM, W. e ROCHA, J. Factors affecting Hg (II) adsorption in soils from the Rio Negro Basin (Amazon). *Química Nova*, 28(3):438 – 443. 2005.
- MONTENEGRO, S.; MONTENEGRO, A. e MACKAY, R. Caracterização da variabilidade espacial de parâmetros hidráulicos em solos aluviais no estado de Pernambuco. *Revista Brasileira de Recursos Hídricos, Porto Alegre*, 4(2):3–20. 1999.
- MOREL, F.; KRAEPIEL, A. e AMYOT, M. The chemical cycle and bioaccumulation of mercury. *Annual review of ecology and systematics*, pp. 543 – 566. 1998.
- MOTOMIYA, A.; MOTOMIYA, W.; RODOLFO, J.; DI OLIVEIRA, G.; LIRA, A. e MOLIN, J. Estudo da variabilidade espacial da fertilidade do solo em lavoura de algodão. Em *Congresso Brasileiro de Agricultura de Precisão*, São Pedro, SP. ESALQ/USP. 2006.
- MUNTHE, J.; WÄNGBERG, I.; PIRRONE, N.; IVERFELDT, Å.; FERRARA, R.; EBINGHAUS, R.; FENG, X.; GÅRDFELDT, K.; KEELER, G.; LANZILLOTTA, E. et al.. Intercomparison of methods for sampling and analysis of atmospheric mercury species. *Atmospheric Environment*, 35(17):3007 – 3017. 2001.
- MURESAN, B.; COSSA, D.; COQUERY, M. e RICHARD, S. Mercury sources and transformations in a man-perturbed tidal estuary: The Sinnamary Estuary, French Guiana. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(22):5416 – 5430. 2008.
- NASCIMENTO, E.; CHASIN, A.; DA BAHIA, B. et al.. Ecotoxicologia do mercúrio e seus compostos. *Cadernos de Referencia Ambiental*, 001. 2001.
- OLEA, R. *Optimum mapping techniques using regionalized variable theory*. Kansas Geological Survey. 1975.

- OLIVEIRA, L.; SERUDO, R.; BOTERO, W.; MENDONÇA, A.; SANTOS, A.; ROCHA, J.; NETO, F. e DA SILVA, F. Distribuição de mercúrio em diferentes solos da Bacia do Médio Rio Negro-AM: influência da matéria orgânica no ciclo biogeoquímico do mercúrio. *Química Nova*, 30(2):274 – 280. 2007.
- PACYNA, E. e PACYNA, J. Global emission of mercury from anthropogenic sources in 1995. *Water, Air, & Soil Pollution*, 137(1):149 – 165. 2002.
- PACYNA, E.; PACYNA, J. e PIRRONE, N. Atmospheric mercury emissions in Europe from anthropogenic sources. *Atmospheric Environment*, 35:2987 – 2996. 2000.
- PACYNA, E.; PACYNA, J.; STEENHUISEN, F. e WILSON, S. Global anthropogenic mercury emission inventory for 2000. *Atmospheric Environment*, 40(22):4048 – 4063. 2006.
- PANNATIER, Y. *Variowin: Software for spatial data analysis in 2D; with 37 illustrations*. Springer (New York). 1996.
- PARAQUETTI, H.; AYRES, G.; DE ALMEIDA, M.; MOLISANI, M. e LACERDA, L. Mercury distribution, speciation and flux in the Sepetiba Bay tributaries, SE, Brazil. *Water research*, 38(6):1439 – 1448. 2004.
- PEREIRA, M.; WALKER, L.; BEST, J. e SHORE, R. Long-term trends in mercury and PCB congener concentrations in gannet (*Morus bassanus*) eggs in Britain. *Environmental Pollution*, 157(1):155 – 163. 2009.
- PINTO, A.; HORBE, A.; DA SILVA, M.; MIRANDA, S.; PASCOALOTO, D. e SANTOS, H. Efeitos da ação antrópica sobre a hidrogeoquímica do rio Negro na orla de Manaus/AM. *Acta Amazonica*, 39. 2009.
- PIRRONE, N.; MUNTHE, J.; BARREGÅRD, L.; EHRLICH, H.; PETERSEN, G.; FERNANDEZ, R.; HANSEN, J.; GRANDJEAN, P.; HORVAT, M.; STEINNES, E. et al.. Eu ambient air pollution by mercury (hg)-position paper. *Office for Official Publications of the European Communities*. 2001.
- PMM. *Prefeitura Municipal de Manaus. Plano Diretor Urbano e Ambiental de Manaus*. Rio de Janeiro:IBAM. 2001.
- PORCELLA, D.; CHU, P. e ALLAN, M. Inventory of north american mercury emissions to the atmosphere. *Global and Regional Mercury Cycles: Sources, Fluxes and Mass Balances*. NATO ASI Series, 21:359 – 380. 1996.

- RISHER, J.; MURRAY, H. e PRINCE, G. Organic mercury compounds: human exposure and its relevance to public health. *Toxicology and industrial health*, 18(3):109 – 160. 2002.
- ROCHA, J.; JUNIOR, É.; ZARA, L.; ROSA, A.; DOS SANTOS, A. e BURBA, P. Reduction of mercury (II) by tropical river humic substances (Rio Negro)–a possible process of the mercury cycle in Brazil. *Talanta*, 53(3):551 – 559. 2000.
- RONDI, V. G.; LUDEWIG, D. R. e COLAVITE, A. P. Determinação de valores de imóveis urbanos com a utilização de instrumentais de geoestatística. *Revista NUPEM - Edição Comemorativa*, 1(1). 2009.
- ROULET, M.; LUCOTTE, M.; CANUEL, R.; FARELLA, N.; GOCH, Y.; PELEJA, J.; GUIMARAES, J.; MERGLER, D. e AMORIM, M. Spatio-temporal geochemistry of mercury in waters of the Tapajós and Amazon rivers, Brazil. *Limnology and oceanography*, pp. 1141--1157. 2001.
- RUBIO, B.; NOMBELA, M. e VILAS, F. Geochemistry of major and trace elements in sediments of the Ria de Vigo (NW Spain): an assessment of metal pollution. *Marine Pollution Bulletin*, 40(11):968 – 980. 2000.
- RYTUBA, J. Mercury from mineral deposits and potential environmental impact. *Environmental Geology*, 43(3):326 – 338. 2003.
- SÁ, A.; HERCULANO, A.; PINHEIRO, M.; SILVEIRAS, L.; NASCIMENTO, J. e CRESPO-LÓPEZ, M. Exposição humana ao mercúrio na região oeste do estado do Pará. *Revista Paraense de Medicina*, 20(1):19--25. 2006.
- SAMPAIO, A. Metais pesados na água e sedimentos dos rios da bacia do alto paraguai. Dissertação (mestrado em saneamento ambiental e recursos hídricos), Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Campo grande, MS. 2003.
- SANTANA, G. e BARRONCAS, P. Estudo de metais pesados (Co, Cu, Fe, Cr, Ni, Mn, Pb e Zn) na Bacia do Tarumã-Açu Manaus-(AM). *Acta Amazônica, Manaus, AM*, 37(1):111--118. 2007.
- SANTOS, G.; OLIVEIRA, M.; LOUZADA, J. e TRANCOSO SANTOS, A. Krigagem simples versus krigagem universal: Qual o preditor mais preciso? *Energia na Agricultura*, 26(2). 2011.

- SANTOS-FRANCES, F.; GARCIA-SANCHEZ, A.; ALONSO-ROJO, P.; CONTRERAS, F. e ADAMS, M. Distribution and mobility of mercury in soils of a gold mining region, Cuyuni River Basin, Venezuela. *Journal of environmental management*. 2011.
- SARGES, R.; SILVA, T. e RICCOMINI, C. Caracterização do relevo da região de Manaus, Amazônia central. *Revista Brasileira de Geomorfologia*, 12(1). 2011.
- SCHERER, E. e FILHO, I. Injustiça ambiental em Manaus. Conferência da Amazônia. 2004.
- SCHROEDER, W. e MUNTHE, J. Atmospheric mercury—an overview. *Atmospheric Environment*, 32(5):809 – 822. 1998.
- SCHULTE, E. e HOPKINS, B. Estimation of soil organic matter by weight loss-on-ignition. *Soil Science Society of America Special Publication*, 46:21 – 32. 1996.
- SCHUMACHER, B. Methods for the determination of total organic carbon (toc) in soils and sediments. *National ESD, ed.: EPA*. 2002.
- SCHUSTER, E. The behavior of mercury in the soil with special emphasis on complexation and adsorption processes—a review of the literature. *Water, Air, & Soil Pollution*, 56(1):667 – 680. 1991.
- SEIGNEUR, C.; KARAMCHANDANI, P.; LOHMAN, K. e JANSEN, J. Modeling of mercury in power plant plumes. Em *6th International Conference on Mercury as a Global Pollutant*, pp. 15 – 19. 2001.
- SILVA, C.; MORALES, N.; CRÓSTA, A.; COSTA, S. e JIMÉNEZ-RUEDA, J. Analysis of tectonic-controlled fluvial morphology and sedimentary processes of the western amazon basin: an approach using satellite images and digital elevation model. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 79(4):693–711. 2007.
- SILVA, M. e SILVA, M. Perfil da qualidade das águas subterrâneas de manaus. *Holos Environment*, 7(1):01–15. 2008.
- SILVA-FORSBERG, M.; FORSBERG, B. e ZEIDEMANN, V. Mercury contamination in humans linked to river chemistry in the Amazon Basin. *Ambio*, pp. 519–521. 1999.
- SIQUEIRA, G. e APRILE, F. Distribuição de mercúrio total em sedimentos da plataforma continental amazônica: Brasil. *Acta amazonica*, 42(2):259 – 268. 2012.

- SOMMAR, J.; GÅRDFELDT, K.; STRÖMBERG, D. e FENG, X. A kinetic study of the gas-phase reaction between the hydroxyl radical and atomic mercury. *Atmospheric Environment*, 35(17):3049 – 3054. 2001.
- SOUZA, L.; COGO, N. e VIEIRA, S. Variabilidade de propriedades físicas e químicas do solo em um pomar cítrico. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 21(3):367--372. 1997.
- SOUZA, V. e NOGUEIRA, A. Manaus-Presidente Figueiredo (AM), borda norte da Bacia do Amazonas: um guia para excursão de campo. *Rev. bras. geociênc*, 39(1):16-29. 2009.
- TOMIYASU, T.; MATSUYAMA, A.; EGUCHI, T.; FUCHIGAMI, Y.; OKI, K.; HORVAT, M.; RAJAR, R. e AKAGI, H. Spatial variations of mercury in sediment of Minamata Bay, Japan. *Science of the total environment*, 368(1):283 – 290. 2006.
- UNEP, U. N. E. P. Global mercury assessment report. *22nd session of the UNEP Governing Council. Geneva: UNEP*. 2003.
- VIEIRA, S. Geoestatística em estudos de variabilidade espacial. *Campinas: IAC*. 1998.
- VIRGA, R. e GERALDO, L. Investigação dos teores de metais pesados em espécies de siris azuis do gênero *Callinectes* sp. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 28(4):943 – 948. 2008.
- WEBSTER, R. Quantitative spatial analysis of soil in the field. *Advances in soil science*, 3:1--70. 1985.
- WELZ, B.; SPERLING, M. et al.. *Atomic absorption spectrometry*, volume 3. Wiley Online Library. 1999.
- WHO, W. H. O. Mercury I. *Environmental health criteria*. 1990.
- WINDMÖLLER, C. *Especiação de mercúrio em solos contaminados por análise de termodesorção acoplada à absorção atômica*. Tese de doutorado, Unicamp, Campinas. 1996.
- YALLOUZ, A.; CAMPOS, R. e LOUZADA, A. Níveis de mercúrio em atum sólido enlatado comercializado na cidade do Rio de Janeiro. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 21(1):1 – 4. 2001.
- ZAGATTO, P. A. e BERTOLETTI, E. Ecotoxicologia aquática: Princípios e aplicações. *1a edição*. 2006.

ZHANG, L. e WONG, M. Environmental mercury contamination in China: sources and impacts. *Environment International*, 33(1):108 – 121. 2007.