

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS – UFAM
INSTITUTO DE CIÊNCIAS E EXATAS – ICE
PROGRAMA DE PÓS - GRADUAÇÃO EM QUÍMICA – PPGQ

**Mercúrio total e Metilmercúrio em sedimentos de fundo do lago
Paru sob influência do pulso de inundação do rio Solimões, no
município de Manacapuru - Amazonas.**

Maria Cristina Nery do Nascimento Recktenvald

Manaus - Amazonas

2014

Maria Cristina Nery do Nascimento Recktenvald

**Mercúrio total e Metilmercúrio em sedimentos de fundo do lago Paru sob
influência do pulso de inundação do rio Solimões, no município de
Manacapuru - Amazonas.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Amazonas, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Química, área de concentração Química Analítica.

Orientador: Prof. Dr. Jamal da Silva Chaar

Co-orientador: Prof. Dr. Genilson Pereira Santana

Prof. Dr. Wanderley Rodrigues Bastos

Manaus - Amazonas

2014

Ficha Catalográfica

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo (a) autor (a).

R298m Recktenvald, Maria Cristina Nery do Nascimento
Mercúrio total e Metilmercúrio em sedimentos de fundo do lago Paru sob influência do pulso de inundação do rio Solimões, no município de Manacapuru - Amazonas. / Maria Cristina Nery do Nascimento Recktenvald. 2014.
79 f.: il. color; 30 cm.

Orientador: Prof. Dr. Jamal da Silva Chaar
Coorientador: Prof. Dr. Genilson Pereira Santana
Coorientador: Prof. Dr. Wanderley Rodrigues Bastos
Dissertação (Mestrado em Química - Analítica) - Universidade Federal do Amazonas.

1. Mercúrio. 2. Metilmercúrio. 3. Sedimentos de Fundo. 4. Pulso de Inundação. 5. Rio Solimões. I. Chaar, Prof. Dr. Jamal da Silva II. Universidade Federal do Amazonas III. Título

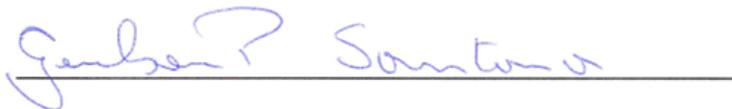
Mercúrio total e Metilmercúrio em sedimentos de fundo do lago Paru sob influência do pulso de inundação do rio Solimões, no município de Manacapuru-Amazonas.

Maria Cristina Nery do Nascimento Recktenvald

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

Aprovada em 02 de Setembro de 2014

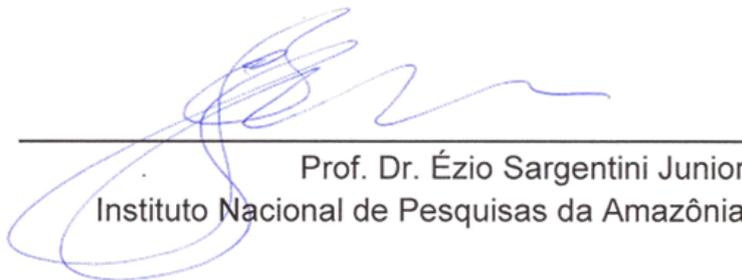
COMISSÃO EXAMINADORA



Prof. Dr. Genilson Pereira Santana
Universidade Federal do Amazonas



Prof.^a Dr.^a Cláudia Magalhães do Valle
Instituto Federal do Amazonas



Prof. Dr. Ézio Sargentini Junior
Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia

Universidade Federal do Amazonas
Manaus, 02 de Setembro de 2014

**Aos meus pais, Janete e Raimundo.
Às minhas irmãs, Telma e Cláudia.
E ao meu esposo Luiz.**

AGRADECIMENTO

É difícil expressar a extensão da gratidão a todos aqueles que, de uma forma ou de outra, participaram, contribuíram ou até mesmo observaram esta etapa que agora se cumpre.

Agradeço a meus pais e irmãs, pelo apoio incondicional nestes dois anos, por terem estado comigo e terem entendido tantas vezes a necessidade da distância e do isolamento. Este trabalho é por vocês.

Agradeço ao meu esposo Luiz, pelo apoio, companheirismo, carinho, paciência e amor de sempre, não apenas nesta etapa de nossa vida, mas em tudo.

Às minhas tias e primas, que sempre me incentivaram nesta caminhada.

Agradeço à Dona Ivone, a amiga Andrea Medeiros e sua família, que me acolheram em sua casa durante estes dois anos. Vocês moram em meu coração, e estando longe ou perto, de uma maneira ou de outra sempre me apoiaram. Vocês que hoje fazem parte da minha família, este trabalho também é de vocês, Família DEUS MEDEIROS!

Aos meus orientadores e professores, Wanderley Bastos e o Genilson Pereira Santana, que me atenderam ao longo desta pesquisa, apresentando e abrindo caminhos para realização desta pesquisa; ao professor Jamal da Silva Chaar, que também contribuiu para o desenvolvimento desta pesquisa.

Ao grupo de pesquisa do Laboratório Biogeoquímica – Unir, em especial a Roberta, Ígor, Dario e Walkimar, por toda a ajuda oferecida durante o desenvolvimento desta pesquisa. Aos amigos da UFAM, João Vitor, Wamber e Daniel, por terem me ajudado nas coletas de campo; à comunidade do lago Paru, pela receptividade durante as coletas de dados desta pesquisa.

Aos amigos de Graduação e Pós-graduação, Railane e Luís Fernando, pela amizade, apoio e companheirismo em mais uma etapa vivida em nossa formação acadêmica.

Agradeço aos colegas da turma de Mestrado 2012 do PPGQ-UFAM, pela troca de conhecimentos, pela amizade, pelos momentos compartilhados dos quais sempre iremos nos lembrar. E também aos professores, pela oportunidade de compartilhar de seus conhecimentos ao longo de dois anos.

Enfim, agradeço a ti, Deus, por ter me guiado, por ter iluminado meus caminhos e principalmente, por neles ter colocado pessoas maravilhosas. Sem elas seria impossível esta conquista.

**“O correr da vida embrulha tudo, a vida é assim:
esquenta e esfria, aperta e daí afrouxa,
sossega e depois desinquieta.
O que ela quer da gente é coragem”**

Grande Sertão, Veredas - João Guimarães Rosa.

SUMÁRIO

Dedicatória	v
Agradecimento	vi
Lista de Ilustração	x
Lista de Tabela	xiii
Lista de Abreviaturas e Siglas	xv
Resumo	xvi
Abstract	xvii
1. INTRODUÇÃO	18
2. REFERENCIAL TEÓRICO	20
2.1. Propriedades do mercúrio	20
2.2. O mercúrio e sua toxicidade	22
2.3. O mercúrio no ambiente	23
2.4. O mercúrio e a Amazônia	26
2.5. HgT e MeHg em sedimentos	28
2.6. Técnicas analíticas para a determinação de HgT E MeHg	30
2.6.1. Espectrometria de Absorção Atômica acoplado ao Gerador de Vapor Frio – CV- AAS	30
2.6.2. Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Fluorescência Atômica – CG-AFS	31
3. OBJETIVOS	33
3.1. Objetivo geral	33
3.2. Objetivos específicos	33
4. MATERIAL E MÉTODOS	34
4.1. Área de estudo	34
4.2. Desenho amostral	35
4.2.1. Amostragem	35
4.3. Metodologia analítica	37
	viii

4.3.1. Análise química para HgT	37
4.3.2. Análise química para MeHg	40
4.3.3. Controle de qualidade analítica	44
4.4. TRATAMENTO DOS DADOS	45
5. RESULTADOS	45
5.1. Controle de qualidade analítico	45
5.2. Limite de detecção	46
5.3. Quantificação do HgT	47
5.4. Quantificação do MeHg	48
5.5. Relação MeHg e HgT	49
5.6. Estatística descritiva do HgT	50
5.7. Estatística descritiva do MeHg	53
5.8. Estatística descritiva da razão MeHg e HgT	55
5.9. Correlação entre as concentrações de HgT e MeHg	57
5.10. Mapas de interpolação dos dados de HgT e MeHg	58
6. DISCUSSÕES	63
7. CONCLUSÕES	67
RECOMENDAÇÕES	68
REFERÊNCIAS	69
APÊNDICES	77

LISTA DE ILUSTRAÇÃO

Figura 1 - Ciclo do mercúrio na região Amazônica.	25
Figura 2 - Área de estudo no lago Paru evidenciando os pontos de coleta.	36
Figura 3 - Esquema simplificado do preparo das amostras para mercúrio total.	38
Figura 4 - Extração química das amostras de sedimentos de fundo para a quantificação de mercúrio total.	39
Figura 5 - Espectrofotômetro de absorção atômica acoplada ao gerador de vapor a frio (FIMS).	40
Figura 6 - Esquema simplificado do preparo das amostras para metilmercúrio.	42
Figura 7 - Extração química das amostras de sedimentos de fundo para a quantificação de metilmercúrio.	43
Figura 8 - Cromatógrafo gasoso acoplado ao espectrofotômetro de fluorescência atômica (AFS).	44
Figura 9 - Resultados de HgT durante os dois períodos sazonais enchente e vazante, dos sedimentos de fundo dos 10 pontos coletados (n=2 para cada).	47
Figura 10 - Resultados de MeHg durante os dois períodos sazonais, enchente e vazante, dos sedimentos de fundo dos 10 pontos coletados (n=2 para cada).	48

Figura 11 - Histograma de distribuição para HgT no período da enchente e vazante.	52
Figura 12 - Box-plot com as médias de mercúrio total, no período da enchente e vazante.	52
Figura 13 - Histograma de distribuição para MeHg, no período da enchente e vazante.	54
Figura 14 - Box-plot com as médias de metilmercúrio, no período da enchente e vazante.	54
Figura 15 - Histograma com a razão MeHg e HgT, no período da enchente e vazante.	56
Figura 16 - Box-plot com as médias da razão MeHg e HgT, no período da enchente e vazante.	56
Figura 17 - Correlação entre as concentrações de mercúrio total e metilmercúrio em sedimentos de fundo do lago Paru, nos períodos da enchente e da vazante.	57
Figura 18 - Mapa de probabilidade e distribuição espacial dos pontos de coleta com as concentrações de HgT no período da enchente.	58
Figura 19 - Mapa de probabilidade e distribuição espacial dos pontos de coleta com as concentrações de HgT no período da vazante.	59
Figura 20 - Mapa de probabilidade e distribuição espacial dos pontos de coleta com as concentrações de MeHg, no período da enchente.	60
Figura 21 - Mapa de probabilidade e distribuição espacial dos pontos de coleta com as concentrações de MeHg, no período da vazante.	61

Figura 22 - Mapa de probabilidade e distribuição espacial dos pontos de coleta com as concentrações da razão MeHg e HgT, no período da enchente. 62

Figura 23 - Mapa de probabilidade e distribuição espacial dos pontos de coleta com as concentrações da razão MeHg e HgT, no período da vazante. 62

LISTA DE TABELA

Tabela 1 - Características físico-químicas do mercúrio.	20
Tabela 2 - As principais espécies de mercúrio.	23
Tabela 3 - Estimativas das emissões globais de mercúrio para o ambiente.	27
Tabela 4 - Níveis de mercúrio em amostras de solos em diferentes regiões.	27
Tabela 5 - Recuperação da amostra de referência certificada SS-2, usada na análise de HgT, nos períodos da enchente e da vazante, respectivamente.	46
Tabela 6 - Recuperação da amostra de referência certificada IAEA 405, usada na análise de MeHg, nos períodos da enchente e vazante.	46
Tabela 7 - Limite de detecção utilizado nas análises de mercúrio e metilmercúrio nos períodos da enchente e vazante.	46
Tabela 8 - Relação percentual de metilmercúrio e mercúrio total no sedimento de fundo no período da enchente.	49
Tabela 9 - Relação percentual de metilmercúrio e mercúrio total no sedimento de fundo no período da vazante.	50
Tabela - 10 Análise descritiva para razão MeHg e HgT nos períodos sazonais da enchente e da vazante do lago Paru.	51
Tabela 11 - Análise descritiva para MeHg nos períodos sazonais da enchente e da vazante do lago Paru.	53

Tabela 12 - Análise descritiva para razão MeHg e HgT nos períodos sazonais da enchente e da vazante do lago Paru.	55
Tabela 13 - Concentração de HgT ($\mu\text{g kg}^{-1}$) em sedimento de fundo do Lago Paru e do Lago Puruzinho.	64
Tabela 14 - Porcentagem de metilmercúrio em diferentes estudos da Região Amazônica.	66
Tabela 15 - Valores de Mercúrio Total (HgT), por período hidrológico, dos pontos do Lago Paru (média, DP, mínimo, máximo e CV).	78
Tabela 16 - Valores de Metilmercúrio (MeHg), na fração total por período hidrológico, dos pontos do Lago Paru (média, DP, mínimo, máximo e CV).	78
Tabela 17 - Valores da razão Metilmercúrio e Mercúrio (MeHg / HgT), na fração total por período hidrológico, dos pontos do Lago Paru (média, DP, mínimo, máximo e CV).	79

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AS10 - Amostrador Automático

CG-AFS - Cromatografia Gasosa acoplada à espectrometria de Fluorescência Atômica

CV - Coeficiente de Variação

CV-AAS - Espectrometria de Absorção Atômica acoplada ao Gerador de Vapor Frio

DP- Desvio Padrão

EPA - Environmental Protection Agency

FIAS - Sistema de Injeção de Fluxo

FIMS - Flow Injection Mercury System

Hg⁰ - Mercúrio elementar ou mercúrio metálico

Hg²⁺ - Mercúrio inorgânico

HgT - Mercúrio total

IAEA - Internationa Agency Energy Atomic

LD - Limite de Detecção

MeHg - Metilmercúrio

MeHgT - Metilmercúrio total

MERX-X - Automated Methylmercury Analyzer

SS-2 - Soil Standard

RESUMO

A fim de verificar a influência do pulso de inundação do rio Solimões no lago Paru (Manacapuru, Amazonas), neste trabalho foram determinadas as concentrações de mercúrio total (HgT) e metilmercúrio (MeHg) nos sedimentos de fundo em dois períodos do ano. As amostras foram coletas em abril e outubro, correspondendo respectivamente ao período da enchente e ao período da vazante, do ano de 2013, na bacia do rio Solimões. Os locais de amostragens consistiram em dez pontos; quatro localizados sob influência das águas pretas dos igarapés que deságuam no lago e os demais em água branca, próximos ao rio Solimões. Para analisar o HgT, as amostras de sedimentos < 200 mesh foram extraídas com HCl:HNO₃ e filtradas em membrana de celulose (3,0 µm e 9 cm) por aproximadamente duas horas. Para analisar o MeHg, as amostras < 200 mesh e liofilizadas foram extraídas com 25% KOH/MeOH a 68°C, por aproximadamente quatro horas. As concentrações de HgT foram determinadas por espectrometria de absorção atômica acoplada ao gerador de vapor frio (CV-AAS) e a de MeHg por etilação aquosa, separada por cromatografia gasosa e detecção por espectrometria de fluorescência atômica (CG-AFS). Os resultados indicaram a concentração média de HgT de 89,19 µg kg⁻¹ (enchente) e de 115,07 µg kg⁻¹, (vazante), enquanto o MeHg foi de 0,78 µg kg⁻¹, (enchente) e de 0,17 µg kg⁻¹, (vazante). Em termos de distribuição observou-se que o HgT e o MeHg não ocorrem da mesma forma nos períodos estudados. Na vazante predomina a deposição e na enchente a remobilização de HgT. Por outro lado, o MeHg tem maior incremento na enchente. Finalmente, as concentrações de HgT e a MeHg nos sedimentos de fundo mostram o efeito da sazonalidade sobre o pulso de inundação do rio Solimões, e conseqüentemente do ciclo do mercúrio no lago Paru.

Palavras-chave: Mercúrio, Metilmercúrio, Sedimentos de Fundo, Pulso de Inundação, Rio Solimões.

ABSTRACT

To check the influence of the flood pulse of the Solimões River in the Lake Paru (Manacapuru, Amazonas) in this study were determined concentrations of total mercury (THg) and methylmercury (MeHg) in bottom sediments in two seasons. The samples were collected in April (flood) and October (dry) in 2013 at Solimões River Basin. The locations of collected were 10 points; four located under influence of the black waters of the stream that flow into the lake and others next to the Solimões River. To analyze HgT, the sediments samples < 200 mesh were extracted with HCl:HNO₃ and filtered through a cellulose membrane (3,0 µm and 9 cm) by approximately two hours. To analyze MeHg the samples < 200 mesh and lyophilized were extracted with 25% KOH/MeOH at 68°C by approximately four hours. The concentrations of HgT were determinates by atomic absorption spectrometry coupled to cold vapor generator (CV-AAS) and MeHg by aqueous ethylation separated by chromatography and detection by atomic fluorescence gas (GC- AFS). The results indicated that the means concentrations of HgT were 89,19 µg kg⁻¹ (flood) and 115,07 µg kg⁻¹ (dry), while the MeHg were 0,78 µg kg⁻¹ (flood) and 0,17 µg kg⁻¹ (dry). In terms of distribution was observed that HgT and MeHg don't occur in the same way in both periods studied. At dry predominates the deposition and at flood the remobilization of HgT. The MeHg has increase in the flood. Finally the HgT and MeHg concentrations at bottom sediments show the seasonally effect under the flood pulse at Solimões River and consequently in mercury cycle at the Paru Lake.

Keywords: Mercury, Methylmercury, Bottom Sediments, Flood Pulse, Solimões River.

1. INTRODUÇÃO

Os estudos sobre o mercúrio (Hg) na região Amazônica, principalmente no período de 1980 a 1990, enfatizaram a extensão da contaminação proveniente da atividade garimpeira de ouro. Dentre os estudos existem resultados sobre questões de emissão, mecanismos de dispersão, acumulação em solos, sedimentos, sólidos em suspensão, água, biota aquática e, sobretudo, pescado. Estima-se que a população da Amazônia tenha exposição ao Hg em torno de $1,0 \mu\text{g dia}^{-1}$ via ar, $2,0 \mu\text{g dia}^{-1}$ pela água e $20 \mu\text{g dia}^{-1}$ por ingestão de alimentos. Dependendo da quantidade de peixe consumido, a ingestão pode chegar a $75 \mu\text{g dia}^{-1}$ (BRABO et al., 2000; SANTOS et al., 2002; AZEVEDO, 2003).

Além da atividade de garimpo, existem outras fontes de Hg na Amazônia, que são o desmatamento seguido das queimadas, associado a solos lateríticos, inundação de grandes áreas com a implantação de usinas hidrelétricas, entre outras. Essas fontes servem de sustentação para explicar a remobilização do Hg na região Amazônica (FADINI & JARDIM, 2001; BASTOS, 2004; BASTOS et al., 2004; LACERDA, 2007; LACERDA & MALM, 2008).

Vale ressaltar a importância do papel dos sedimentos na distribuição de Hg na maior bacia hidrográfica mundial. Desde a nascente até a confluência no mar, os sedimentos da bacia Amazônica depositam-se e transportam toneladas de Hg para o Oceano Atlântico. Por exemplo, a planície do rio Solimões, composta basicamente por sedimentos arenosos, areno - siltosos e areno - argilosos, transporta sedimentos das montanhas em direção à planície central e os deposita nas extensas áreas alagadas. Além disso, os sedimentos de fundo são considerados excelentes contadores da história da presença e distribuição de um poluente em um lago. (COTTA et al., 2006; GUYOT et al., 2007; LACERDA, 2007).

Na bacia amazônica, a distribuição do Hg em sedimentos e em outras matrizes ambientais, está relacionada a fatores biogeoquímicos complexos que controlam a mobilidade e biodisponibilidade deste metal. Sedimentos têm sido amplamente utilizados como indicadores ambientais, porque possuem grande capacidade de incorporar e acumular espécies químicas. Como os sedimentos são levados pelos rios para outros cursos de água ou para o mar, as suas análises em

vários pontos de uma região de interesse servem para rastrear fontes de contaminação ou monitorar esses contaminantes (COTTA et al., 2006).

Dentre os vários biomas que compõem o percurso do rio Solimões, pode ser citado o lago Paru, localizado em uma região de várzea (Manacapuru/AM). Esse lago, que é distante 68 km de Manaus, recebe influência direta do pulso de inundação do rio Solimões. Quanto à geomorfologia, o lago Paru é um lago dendrítico, como o lago Calado, seu vizinho (60°35' W, 3°16' S) localizado numa área de interflúvios tabulares, com relevo de topo aplainado, separados geralmente por vales de fundo em "v" com intensidade de aprofundamento da drenagem fraca (RADAMBRASIL, 1978; FURCH, 1997; BEHLING et al., 2001).

Durante a enchente e no ápice da cheia, o lago Paru recebe influência direta do rio Solimões. Na vazante, a água do lago sai pelo mesmo local por onde entrou durante a enchente e a cheia, cessando-se na seca. Observa-se que os sedimentos entram e saem do lago conforme o pulso de inundação; ou seja, o Hg pode ser introduzido ou liberado conforme a sazonalidade. O lago Paru recebe, em sua cabeceira, águas pretas provenientes das nascentes. Como é descrito na literatura, as águas pretas são ricas em formas solúveis do Hg. Desta forma, o lago Paru, a princípio, possui duas fontes potenciais de Hg.

Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi investigar a influência do pulso de inundação do rio Solimões sobre os teores de HgT e MeHg nos sedimentos de fundo do lago Paru/ Amazonas.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Propriedades do mercúrio

O Hg é líquido à temperatura ambiente, desta forma já conhecido e usado pela humanidade, há cerca de 3500 anos. A partir do século VI a.C., o Hg já era manipulado e usado como medicamento na China e na Índia. A utilização do Hg no processo de amalgamação do ouro era conhecido pelos fenícios em 2700 a.C. Neste processo, se não confinado e submerso, exposto à temperatura ambiente, o Hg⁰ evapora, formando vapor monoatômico de Hg, que é incolor e inodoro. A 330 °C, o Hg⁰ se oxida rapidamente, formando o óxido mercúrico (HgO) de cor vermelha. O Hg tem a capacidade de dissolver ouro, prata, chumbo e metais alcalinos, formando ligas relativamente consistentes conhecidas como amálgamas (SOUZA & BARBOZA, 2000; UNEP, 2002; AZEVEDO, 2003). Suas características físico-químicas são apresentadas na tabela 1.

Tabela 1- Características físico-químicas do mercúrio.

	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 kg/m 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 e V

Fonte: Russell (1994).

O Hg^0 é mais volátil, sendo relativamente insolúvel em água, mas solúvel em lipídios e ácido nítrico. A formação dos compostos inorgânicos, também conhecidos como sais de Hg, caracteriza-se pela combinação do íon mercurioso ou do íon mercúrio com outras espécies químicas como o cloro, enxofre e fósforo (RISHER et al., 2002).

Os sais mercuriosos são usualmente menos solúveis do que os sais mercúricos, especialmente o sulfato, cloreto, brometo e iodeto. Vários sais mercúricos são muito solúveis em água e a extensão com que se dissociam depende da natureza do ânion. Sais de Hg como o cloreto de mercúrio (HgCl_2) são abundantemente voláteis para permanecer na forma de gás na atmosfera, mas sua solubilidade em água e reatividade química engendram a rápida deposição através das precipitações (MALM et al., 1991; AZEVEDO, 2003).

O Hg, dentre os metais pesados, se destaca por possuir características únicas, devido a suas propriedades físicas e químicas. Apresenta alto potencial de expansão de volume uniforme numa larga faixa de temperatura, alta tensão superficial e alta condutividade elétrica (LEE, 1999). Ainda se difere pelo caráter acumulativo, mantendo-se em diversos compartimentos ambientais: na biota e na cadeia alimentar formando diversas espécies químicas de reatividade diferente, o que possibilita seu transporte ou migração para áreas adjacentes (MOORE & RAMAMOORTHY, 1984; FITZGERALD & LAMBORG, 2003; PARAQUETI, 2004).

Comparando-o aos outros elementos químicos, o Hg é o décimo-sexto no conjunto dos elementos químicos existentes na Terra. As reservas naturais de Hg são estimadas em 30 bilhões de toneladas, geralmente tem como principal fonte o sulfeto de mercúrio ou sulfeto de mercúrio (II) (HgS), mineral denominado de cinábrio, extraído preponderantemente de rochas vulcânicas recentes. Este minério contém maior percentual de Hg (86,2% do metal), suficiente para extração mineral. Importantes depósitos de cinábrio estão localizados nas minas de Almadém, na Espanha (ARAÚJO, 2003; AZEVEDO, 2003).

2.2 O Mercúrio e sua Toxicidade

O Hg é um metal altamente tóxico para organismos vivos, podendo ser encontrado em diversos compartimentos ambientais. É utilizado de várias maneiras na indústria, na agricultura e principalmente no garimpo de ouro (AKAGI & NAGANUMA, 2000).

Por causa de sua comprovada toxicidade, o Hg é responsável por sérios problemas ao organismo humano. Com excessivas 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 conhecido mundialmente aconteceu na década de 50, na cidade de Minamata, sudoeste do Japão. Em 1932, a empresa *Chisso Fertilizer Corporation Ltda.*, que fabricava acetaldeído usado na produção de material plástico, passou a usar a Baía de Minamata como depósito de resíduos industriais. Utilizava - se o composto sulfato de mercúrio (HgSO_4) como catalisador na produção de ácido acético e seus derivados, e também como catalisador o composto HgCl_2 na produção de cloreto de vinila, sendo que o metilmercúrio (MeHg) era um subproduto na síntese do acetaldeído (LACERDA & MARINS, 1997; MICARONI et al., 2000; FARIAS et al., 2008).

O MeHg eliminado na baía entrou na cadeia trófica, atingido moluscos, crustáceos e peixes, produtos que faziam parte da dieta dos moradores locais. Somente em 1956 surgiram os primeiros casos de doenças com sintomas variáveis como dor de cabeça, paralisia dos membros, sendo oficialmente reconhecida como Doença de Minamata em 1965. Mais de 887 mortes e 2209 casos registrados foram relacionados ao mal de Minamata (MICARONI et al., 2000; TOMIYASU et al., 2006).

Outros casos de intoxicações por Hg conhecidos ocorreram no Iraque em 1955, onde espécies mercuriais orgânicas passaram a ser usadas como desinfetantes de sementes; no Canadá, em 1940, foram encontrados altos níveis de MeHg em grupos indígenas; no Paquistão, em 1963 e na Guatemala, em 1966, mais de 30 pessoas foram contaminadas em cada caso, por comerem farinha feita de sementes tratadas com fungicidas contendo Hg (KUDO & TUNER, 1999; AZEVEDO, 2003).

2.3 O mercúrio no ambiente

O Hg ocorre naturalmente no meio ambiente e em um grande número de espécies químicas. As principais espécies mercuriais são: o mercúrio elementar e as espécies orgânicas e inorgânicas. As formas mais comuns no meio ambiente são os compostos mercuriais orgânicos e inorgânicos. Estas espécies apresentam diferentes características como, solubilidade, reatividade e toxicidade, comportando-se de diferentes modos no meio ambiente. Estes comportamentos provocam distintos impactos nos ecossistemas e na saúde. Também ocorre a influência no transporte do Hg dentro dos compartimentos ambientais (MARINS et al., 2002; UNEP, 2002). As principais espécies de Hg presentes em amostras ambientais e biológicas são apresentadas na tabela 2.

Tabela 2 - As principais espécies de mercúrio.

Espécie	Forma	Representação
Mercúrio elementar	-	Hg^0
	Íon mercúrico	Hg^{2+}
Espécie inorgânica	Íon mercurioso	Hg_2^{2+}
	Sulfeto de mercúrio (II)	HgS
	Metilmercúrio	CH_3Hg^+
Espécie orgânica	Etilmercúrio	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Hg}^+$
	Fenilmercúrio	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Hg}^+$
	Dimetilmercúrio	$(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$

Fonte: Morita et al.,(1998).

Os compostos inorgânicos de Hg, também chamados de sais mercuriais, são formados a partir da combinação dos íons Hg(I) e Hg(II) com os elementos, cloro, enxofre e oxigênio, e se apresentam, em sua maioria em forma de pó ou cristais brancos, com exceção do sulfeto mercuriais (HgS), que é vermelho e fica preto quando exposto à luz. Os sais de Hg são voláteis, porém sua solubilidade e reatividade levam a uma deposição mais rápida que o elemento metálico (UNEP, 2002; AZEVEDO, 2003; ADENIJI, 2004).

Quando ligado ao carbono, através de ligação covalente C-Hg, o Hg forma compostos orgânicos, os chamados organomercuriais. Esses compostos são do tipo R_2Hg e $RHgX$, onde X representa átomos ou grupos como cloro, bromo, iodo, cianeto e hidroxila, e R representa um agrupamento orgânico, como o radical metila (CH_3). Os compostos organomercuriais são, em sua maioria, representados pelo MeHg, que é a espécie mais tóxica do Hg, sendo facilmente incorporada pela biota (UNEP, 2002; AZEVEDO, 2003; JOHANSEN & HAWKINS, 2003).

Em relação ao Hg metálico, sua exposição ocorre principalmente quando respirado como vapor, onde pode ser absorvido pelos pulmões. Essa exposição ocorre quando os vapores de Hg são liberados com a queima da amálgama nos garimpos de ouro e lojas de comercialização de ouro (SOUZA & BARBOSA, 2000; UNEP, 2002; JACOBI, 2003).

Importantes processos regulam as interações do Hg no meio ambiente, influenciando seu comportamento químico, como adsorção e precipitação em óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio, e formação de complexos com a matéria orgânica. A complexidade química do mercúrio se deve ao fato do elemento formar vários complexos iônicos solúveis, com variados graus de estabilidade, e a possibilidade de vários estados de oxidação. A complexação do Hg e a especiação química, os parâmetros físico-químicos do sistema determinam a divisão do metal entre fases sólidas e líquidas, controlando a mobilidade e disponibilidade do Hg no meio ambiente (MELAMED & VILLAS BÔAS, 2002).

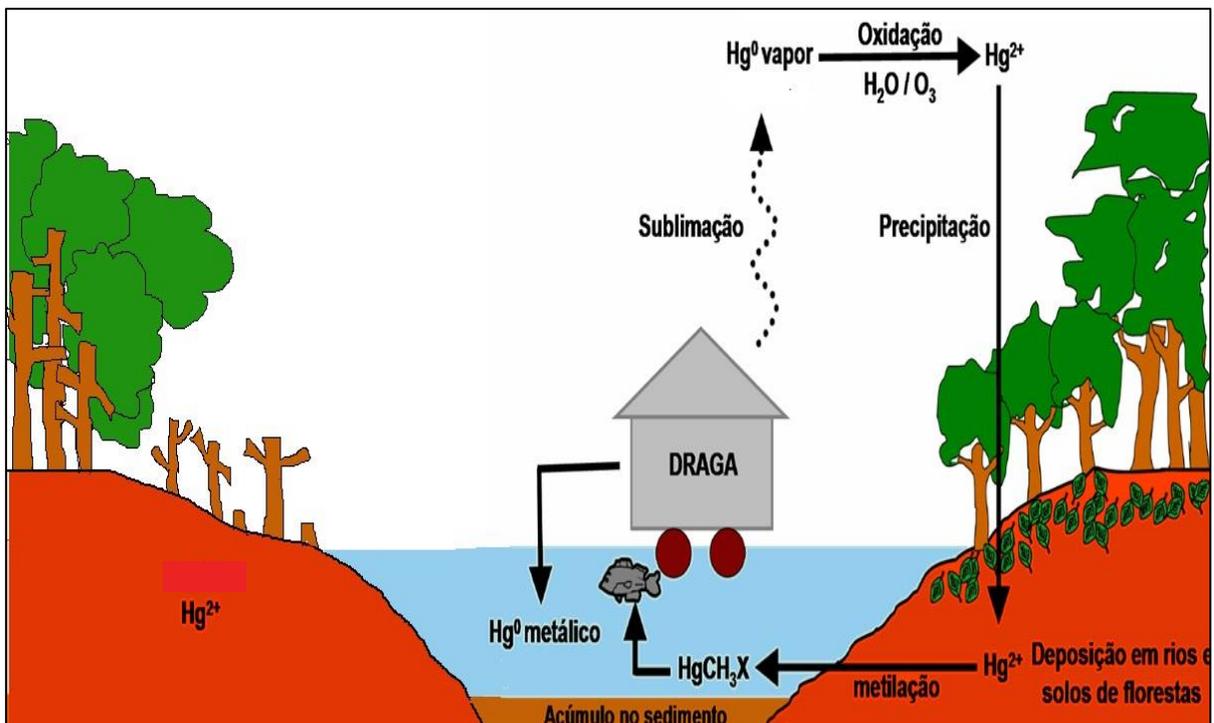
O Hg emitido, tanto de modo natural quanto antropogênico, está na forma inorgânica, como vapor metálico (HANSEN et al., 1997). Estes dois modelos de ciclos podem sofrer transformações no meio ambiente. As formas inorgânicas se transformam principalmente por reações de óxido-redução. O Hg inorgânico bivalente (Hg^{2+}) é gerado pela oxidação do vapor de Hg por processos físico-químicos, em água e na presença de oxigênio (TENA, 1981).

O transporte e distribuição do Hg para o ambiente pode ser dividido em dois ciclos, o global e o local. O primeiro ciclo 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 como a combustão

do carvão, mineração de ouro, combustão de lixo e derivados de petróleo. O ciclo se completa com a entrada do Hg no ambiente terrestre e aquático através da deposição natural e precipitação atmosférica (AZEVEDO 2003; LACERDA & MALM 2008).

Na figura 1 encontra-se representado, de uma forma esquemática, o ciclo biogeoquímico do mercúrio na região Amazônica, caracterizado pelas várias rotas que podem ser seguidas quando dispersado através da litosfera, hidrosfera e atmosfera.

Figura 2- Ciclo do mercúrio na região Amazônica.



Fonte: Miranda (2010).

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 a 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 (BISINOTI & JARDIM, 2004).

2.4 O mercúrio e a Amazônia

O Hg vem sendo lançado na Amazônia, desde os anos setenta, quando a extração de ouro encontrava-se em seu auge entre os anos 70 e 90. Desde então, é feito largo uso de técnicas, utilizando-se a amalgamação com Hg⁰ para a extração desse metal. Decorrente dessa extração, grandes quantidades de Hg foram lançadas nos principais rios e na atmosfera do ecossistema amazônico (SANTOS et al., 2003; LACERDA & MALM, 2008).

A presença do Hg na Amazônia como resultado de atividades antrópicas (sendo o garimpo de ouro a fonte mais importante) ou de origem natural é bastante documentada na literatura e vem sendo amplamente pesquisada. As altas concentrações de mercúrio, encontradas no ecossistema da Amazônia foram atribuídas à mineração de ouro, à presença nos solos de origem natural, ao transporte atmosférico e a deposição de origem antrópica. A presença de Hg em áreas sem influência direta da garimpagem de ouro advém dos processos de erosão e lixiviação das partículas que contém Hg, e está associada aos óxidos e hidróxidos de ferro, favorecidos pelos desmatamentos, os quais removem como fontes naturais de Hg para ecossistemas aquáticos (LECHLER et al., 2000; CORDEIRO et al., 2002; ALMEIDA et al., 2005). Na tabela 3 são apresentadas as estimativas de diferentes autores para emissões globais naturais e antrópicas de Hg e na tabela 4 é feito um comparativo das concentrações encontradas em solos de áreas com atividades de mineração de ouro e de áreas onde não houve processo de mineração de ouro.

Tabela 3 - Estimativas das emissões globais de mercúrio para o ambiente.

Autor	Emissão de Hg (ton ano ⁻¹)	
	Natural	Antrópica
Lindqvist et al. (1991)	2.000 – 9.000	4.500
Manson et al. (1994)	1.050	4.150
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
Pacyna & Pacyna (2002)	-	1.900
Pacyna et al. (2006)	-	2.190

Tabela 4 - Níveis de mercúrio em amostras de solos em diferentes regiões.

Localização	Histórico de mineração	Concentração (µg g ⁻¹)
Rio Madeira – RO	Sim	0,030 – 0,340
Rio Tapajós - PA	Sim	0,050 – 0,210
Alta Floresta - MT	Sim	0,010 – 0,200
Rio Negro - AM	Não	0,079 – 0,326
Rio Branco - AC	Não	0,050 – 0,110
Reserva Ducke - AM	Não	0,080 – 0,170

Fonte: Oliveira et al.,(2007).

Estudos realizados com a população ribeirinha mostram a ocorrência de elevadas concentrações de Hg em peixes, cabelo, sangue e leite materno, principalmente em áreas vizinhas de regiões garimpeiras (GONÇALVES & GONÇALVES, 2004; OLIVEIRA et al., 2011; VIEIRA, 2011). Outros estudos, realizados em áreas não exploradas pela mineração de ouro, mostram as mesmas concentrações de Hg similares às encontradas em peixes e no cabelo humano em regiões naturais (SILVA-FORSBERG et al., 1999; SANTOS et al., 2002).

Por exemplo, no reservatório de Tucuruí (PA), embora não existam fontes na vizinhança de extração de ouro, a contaminação de peixes por MeHg é

relativamente alta, afetando as populações locais, que apresentam concentrações no cabelo de 1,00 – 2,41 mg kg⁻¹ (AULA et al., 1995).

Nas bacias dos rios Tocantins e Xingu (PA), a população indígena apresentou os valores mais elevados de MeHg no cabelo e mercúrio total (HgT) no sangue e na urina (GONÇALVES & GONÇALVES, 2004). Outro estudo realizado na área de El Callão (Venezuela) identificou concentrações de Hg no ar, cabelo e na urina que, embora estivessem acima dos permissíveis, poucos efeitos adversos à saúde foram observados, que pudessem ser relacionados ao Hg (ROJAS et al., 2001). Baseados em dados de pesquisas sobre a distribuição de mercúrio em solos, água, sedimentos, biota e seres humanos na bacia amazônica, mostram evidências que os riscos humanos associados à contaminação por Hg podem não estar diretamente relacionados à emissão de Hg em uma dada área, mas sim aos complexos fatores biogeoquímicos que controlam a mobilidade e biodisponibilidade do Hg mercúrio (ROULET & LUCOTTE, 1995; LACERDA & SOLOMONS, 1998; SILVA-FORSBERG et al., 1999; LECHLER et al., 2000).

2.5 HgT e MeHg em sedimentos

Sedimentos são materiais fragmentados, formados pela desintegração física e química das rochas preexistentes (intemperismo), simultaneamente a outros processos do ciclo sedimentar: erosão, transporte, deposição, litificação e metamorfismo. São compartimentos ambientais que exercem diversos papéis, podendo atuar como catalizadores, carreadores e agentes fixadores. Os sedimentos possuem capacidade de acumular diversas espécies químicas, tanto de substâncias naturais, quanto de substâncias antrópicas, podendo contaminar a água e outros compartimentos (LIMA et al., 2001; FROEHNER & MARINS, 2011).

Quando se enfoca a presença do Hg em corpos hídricos, tem-se dois sistemas distintos, com interações conjuntas: a água (fase líquida) e os sedimentos (fase sólida). A fragmentação do Hg e seus compostos entre os dois sistemas ou compartimentos dependerá da hidro e lipossolubilidade de cada composto (SLEMR & LANGER, 1992). Em meados dos anos 60, começaram a ser realizadas as medidas de concentração de Hg em sedimentos. Antes, considerava-se os

compostos de Hg, especialmente o Hg^0 como simplesmente assimilados pelo ambiente, sem causar dano algum. Mais tarde foi demonstrado que o Hg^{2+} podia ser metilado no sedimento de água doce, formando mono e dimetilmercúrio. Esta metilação era favorecida por certos organismos vivos (CLARKSON, 1997).

Nos compostos organomercuriais, o átomo de Hg está ligado a radicais orgânicos. Os mais encontrados neste compartimento ambiental são o MeHg ($\text{H}_3\text{C} - \text{Hg} - \text{X}$, onde X pode ser Cl^- , S^{2-} , OH^- ou outro ligante) e o dimetilmercúrio ($\text{H}_3\text{C} - \text{Hg} - \text{CH}_3$). Dentre os compostos orgânicos, o MeHg corresponde a cerca de 90% da forma orgânica do Hg. Nos sedimentos o MeHg é considerado mais tóxico que a forma inorgânica, apesar de ser representado com apenas 1,5% do HgT. Particulados com elevadas concentrações de Hg^{2+} são carregados para o sedimento, onde este metal pode vir a ser metilado por bactérias sulfato-redutoras. Devido a este processo de metilação, as bactérias presentes no sedimento podem também desmetilar o MeHg, via reação reversa. O balanço das reações de metilação e desmetilação determina se o ambiente agirá como fonte ou sumidouro de MeHg. As concentrações mais elevadas de MeHg são encontradas nas camadas mais superficiais do sedimento, onde predominam os oxihidróxidos de ferro e manganês. O Hg^{2+} é fracamente adsorvido por estes compostos, aumentando assim a sua biodisponibilidade para metilação (ULLBICH et al., 2001; BAIRD, 2002; BISINOTI & JARDIM, 2004).

O Hg^{2+} , quando em sedimentos, é estável e geralmente não disponível para a biota aquática. Ao contrário do MeHg, que facilmente está mais disponível para a ictiofauna, tem uma meia-vida longa e um processo de eliminação muito lento pelos organismos, quando estes são comparados às outras formas de Hg, entre essas formas, o Hg^{2+} e o Hg^0 (WHO, 2006).

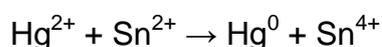
2.6 Técnicas analíticas para determinação de HgT e MeHg

2.6.1 Espectrometria de Absorção Atômica acoplado ao gerador de vapor frio – CVAAS

A técnica da espectrometria de absorção atômica com geração de vapor frio-CVAAS, é utilizada na determinação de HgT. O método baseia-se na redução do íon Hg^{2+} ao estado fundamental através da reação com Sn^{2+} (íon estano) ou BH_4 (borohidreto) em solução aquosa (Hatch, 1968). A redução é feita em sistema fechado, em uma célula de reação, usando argônio ou nitrogênio ultra puro (grau de pureza de 99,999%), como gás de arraste (AWWA, 2009).

Devido à alta volatilidade do Hg^0 , a geração de vapor frio permite sua determinação na fase de vapor sem a necessidade do uso de atomizadores eletrotérmicos, possibilitando que os átomos no estado gasoso ocorram sem necessidade de tratamentos especiais.

Rimura & Miller (1962), foram os primeiros a utilizar a redução de íons Hg^{2+} com solução de cloreto estano (SnCl_2) em meio ácido, conforme a reação.



Poluektov et al., (1964), utilizaram o SnCl_2 como redutor para a geração de vapor frio e sua detecção por espectrometria de absorção atômica. Deste então, foram feitas muitas modificações do procedimento inicial, com objetivo de aumentar a sensibilidade, sensibilidade e precisão. O borohidreto de sódio (NaBH_4) também tem sido utilizado como redutor para a geração de vapor frio, conforme reação.



O átomo de Hg é transportado pelo gás de arraste para a célula de absorção, que é colocada no percurso ótico do espectrômetro de absorção atômica, onde há uma lâmpada de Hg emitindo radiação eletromagnética em seu comprimento de onda específico, no caso do Hg, a 253,7 nm. A quantidade de energia absorvida é proporcional à quantidade do elemento de interesse na amostra. A quantificação do metal ocorre com a comparação do sinal analítico obtido na leitura da amostra com uma curva de calibração.

A grande vantagem desta técnica está na sensibilidade, pois todo Hg da solução é quimicamente atomizado e transportado para a célula. Em geral os níveis de detecção desta técnica atingem concentrações de $0,1\mu\text{g L}^{-1}$. Além desta vantagem, a geração de vapor frio implica o isolamento do Hg de possíveis interferentes. A técnica CVAAS é considerada prática, simples, de fácil manuseio, e com um baixo custo operacional. O sistema analítico é passível de modificações para a determinação do metal em diversas matrizes (MICARONI, 2000).

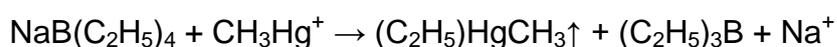
2.6.2 Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Fluorescência Atômica – CGAFS

As técnicas hífenadas são usadas, em sua maioria, em trabalhos sobre especiação das formas orgânicas do Hg, principalmente os organomercuriais, como por exemplo, o MeHg. O termo técnicas hífenadas refere-se ao acoplamento entre duas ou mais técnicas analíticas, mais eficientes e rápidas que as técnicas convencionais. São técnicas que apresentam melhor resposta à quantificação de níveis traço do MeHg contido nas diversas matrizes ambientais.

Diversos métodos analíticos foram desenvolvidos para a quantificação de CH_3Hg^+ em amostras ambientais, que no geral combinam a técnica de separação por cromatografia gasosa (CG). Como técnicas seletivas de detecção, os melhores exemplos de técnicas hífenadas, por apresentarem, entre outras qualidades, menores limites de detecção (LD), são: *reversed-phase high-performance liquid chromatography mass spectrometry* (RP-HPLC-MS); *liquid chromatography-electrospray mass spectrometry* (LC-ESMS); *gas chromatography-inductively coupled plasma-mass spectrometric* (GC-ICP-MS); *headspace solid-phase microextraction gas chromatography-atomic emission detection* (HS-SPME-GC-AED); *gas chromatography-flame photometric detector* (GC-FPD); *solid-phase microextraction cold vapour atomic absorption spectrometry* (SPME-CVAAS) e *gas chromatography-atomic fluorescence spectrometry* (GC-AFS) (RAMALHOSA, 2001; BISINOTI, 2002; BISINOTI et al., 2006; CASTILHO et al., 2006; GEERDINK et al., 2007; HASHEMPUR et al., 2008; CHEN et al., 2009; TUZEN et al., 2009).

As espécies mercuriais devem ser extraídas das amostras e convertidas para suas formas voláteis, ou seja, as amostras devem passar por um processo de derivatização por aquilação. Todo esse procedimento acontece na etapa de separação.

A aquilação mais utilizada para amostras ambientais é a etilação aquosa, utilizando o tetraetilborato de sódio ($\text{NaB}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$), que tem função de formar etilderivados voláteis, como pode ser observado na reação para etilação do MeHg (PAWLISZYN, 1999):



A principal vantagem da etilação em relação a outras técnicas de derivatização mostra-se mais rápida, fácil e a reação de aquilação ocorre em fase aquosa (CAI et al., 2000; CAMPOS & GRINBERG, 2001; TAKASE et al., 2002).

Pesquisas demonstram que a técnica analítica de separação por cromatografia gasosa acoplada por espectrometria de fluorescência atômica (CGAFS) é a mais indicada para a determinação de concentrações em nível de traço e por apresentar um menor limite de detecção. Além disso, esta técnica tem um baixo custo operacional e simplicidade em seus procedimentos (CAI et al., 2000; CAMPOS & GRINBERG, 2001; NEVADO et al., 2005; BISINOTI et al., 2006; MARGETINOVÁ et al., 2008).

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

Determinar a concentração do mercúrio total e metilmercúrio nos sedimentos de fundo do lago Paru, sob influência do pulso de inundação do rio Solimões em Manacapuru, Amazonas.

3.2 Objetivos específicos

Avaliar a distribuição dos compostos químicos mercúrio total e metilmercúrio nos sedimentos de fundo do lago Paru;

Analisar a influência da sazonalidade do lago Paru na distribuição da concentração de mercúrio total e metilmercúrio na fração total em sedimentos de fundo;

Verificar de que forma o pulso de inundação influencia na distribuição geoquímica dos compostos químicos mercúrio total e metilmercúrio.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Área de estudo

O município de Manacapuru/AM localiza-se próximo à confluência dos rios Negro e Solimões, a 68 km de Manaus em linha reta e a 88 km por via fluvial, com uma extensão de 7.329,234 Km². Em 2000 a população total era de 73.695 habitantes, sendo que 47.662 na região urbana e 26.033 na região rural (IBGE, 2001). Pelo censo de 2012 o município apresenta uma população de 86.985 habitantes, sendo o quarto município mais populoso do Estado do Amazonas (IBGE, 2012).

O lago Paru localiza-se à margem esquerda do baixo Solimões e compreende uma área de aproximadamente 18 Km², a uma distância de 20 km do município de Manacapuru. No ano de 2000, habitavam nas proximidades do lago 43 famílias, compostas em sua maioria de agricultores tradicionais, cuja principal atividade agrícola de subsistência e fonte de renda provinha da produção de farinha de mandioca e derivados. Existem diversos viveiros de peixes na localidade, voltados à criação de espécies de peixes da Amazônia (BROCKI, 2000).

O lago Paru tem uma geomorfologia de um lago dendrítico, localizado numa área de interflúvios tabulares, com relevo de topo aplainado, separados geralmente por vales de fundo em “v” com intensidade de aprofundamento da drenagem fraca. O lago está inserido numa pequena área de plintossolos háplicos, cercada por latossolos. (RADAMBRASIL, 1978; BEHLING et al., 2001).

O clima na região é classificado como tropical chuvoso, que apresenta umidade suficiente para sustentar a floresta desse tipo tropical. Porém, apresenta também uma estação seca, por um período curto (RADAMBRASIL, 1978).

4.2 Desenho amostral

A área de estudo compreende trechos da área considerada sob influência do pulso de inundação do rio Solimões, no lago Paru em Manacapuru, Amazonas. Todos os pontos de coleta foram georeferenciados por um aparelho receptor de GPS – Sistema de posicionamento global (Trimble Geolxplore XT 500). A figura 4 mostra o mapa da área de estudo, evidenciando os pontos de coleta das amostras.

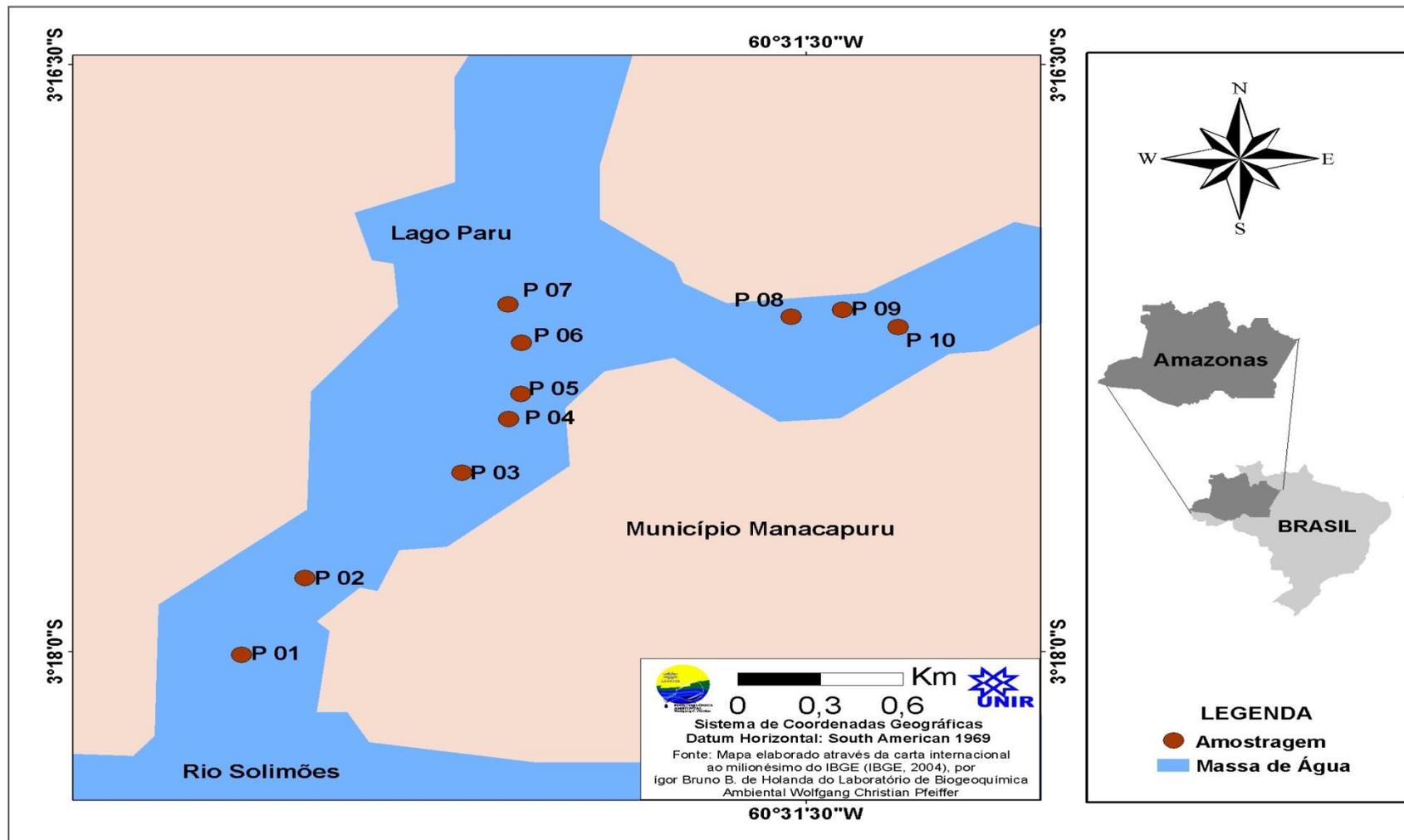
Os parâmetros que foram adotados para o georeferenciamento foram: Sistemas de Coordenadas Geográficas, com segundos expressos até em três casas decimais e *Datum Horizontal oficial adotado pelo IBGE: SAD 69 (South América Datum, 1969)*.

4.2.1 Amostragem

Os sedimentos de fundo foram coletados utilizando a draga de Eckman. Este equipamento permite a coleta da camada mais reativa do sedimento de fundo. A profundidade dos locais de coleta das amostras apresentaram variações significativas, em alguns casos chegando próximo a 20 metros no período da enchente. Enfatiza-se que as amostras foram coletadas nas mesmas coordenadas geográficas, nos dois períodos hidrológicos estudados. Após a coleta, as amostras de sedimento de fundo foram acondicionadas em sacos plásticos e mantidas resfriadas até a preparação da amostra no Laboratório de Biogeoquímica Ambiental Wolfgang Christian Pfeiffer da Universidade Federal de Rondônia - UNIR.

As coletas das amostragens de sedimentos foram realizadas durante os períodos da enchente (água subindo) e da vazante (água descendo), nos meses de Abril e Outubro do ano de 2013, respectivamente. Os locais de amostragens consistiram em dez pontos; seis localizados de água branca próximos ao rio Solimões (P 01; P 02; P 03; P 04; P 05; P 06) e os demais pontos (P 07; P 08; P 09; P 10) sob influência das águas pretas dos igarapés que deságuam no lago.

Figura 2 - Área de estudo no lago Paru evidenciando os pontos de coleta.



Fonte: Laboratório Biogeoquímica Ambiental Wolfgang Christian Pfeiffer (2013).

4.3 Metodologia Analítica

4.3.1 Análise química para Hg-T

No laboratório, as amostras de sedimentos de fundo foram homogeneizadas a úmido com água ultrapura (Milli-Q, Millipore) sendo, posteriormente, peneiradas na fração <200 *mesh* (<74 μm), (peneiras de inox e malha de nylon - Pronustet), considerada a mais ativa fisicamente, em processos de adsorção, por possuir maior área superficial. Em seguida, a fração fina do sedimento foi secada em estufa à temperatura de 40 °C. Para a extração e determinação de HgT foram pesados cerca de 0,5 gramas de peso seco da amostra de sedimento em tubos de ensaio de vidro, em duplicata. Em seguida adicionou-se 1,0 mL de água ultrapura e 5,0 mL de água régia (HCl e HNO₃ - 3:1). Então foi feita a agitação e as amostras foram levadas para o bloco digestor à temperatura de 70 °C por 30 minutos. Após o resfriamento das amostras a temperatura ambiente se acrescentou 6,0 mL de KMnO₄ a 5% (m/v) e foram levadas novamente ao bloco digestor por mais 30 minutos a 70°C. Passados 30 minutos, as amostras foram retiradas do bloco e, quando resfriaram, foram cobertas com filme de PVC, para evitar contaminação, e ficaram em “overnight” por aproximadamente 12 horas (BASTOS et al., 1998).

No dia seguinte foi adicionado 1,0 mL de cloridrato de hidroxilamina a 12% (m/v) e então as amostras foram filtradas por gravidade em filtros de papel celulose (3,0 μm e 9,0 cm - Whatman), e o material filtrado foi acondicionado em tubos tipo *falcon* de 14,0 mL. Por fim, a determinação de HgT foi realizada por espectrofotometria de absorção atômica acoplada ao gerador de vapor a frio (FIMS-400, Perkin Elmer) (Figura 5), equipado com sistema de injeção de fluxo (FIAS), com amostrador automático (AS10). Como agente redutor da reação, foi utilizado borohidreto de sódio (NaBH₄) a 0,2% (m/v) e, como acidificante, utilizou-se ácido clorídrico (HCl) a 3 % (m/v) (BASTOS et al., 1998, SEGADE & TYSON, 2003).

Na figura 3, apresenta-se o esquema simplificado do preparo das amostras para HgT. E na figura 4, observam-se alguns procedimentos da preparação das amostras de sedimento para a quantificação de HgT.

Figura 3 - Esquema simplificado do preparo das amostras para mercúrio total.

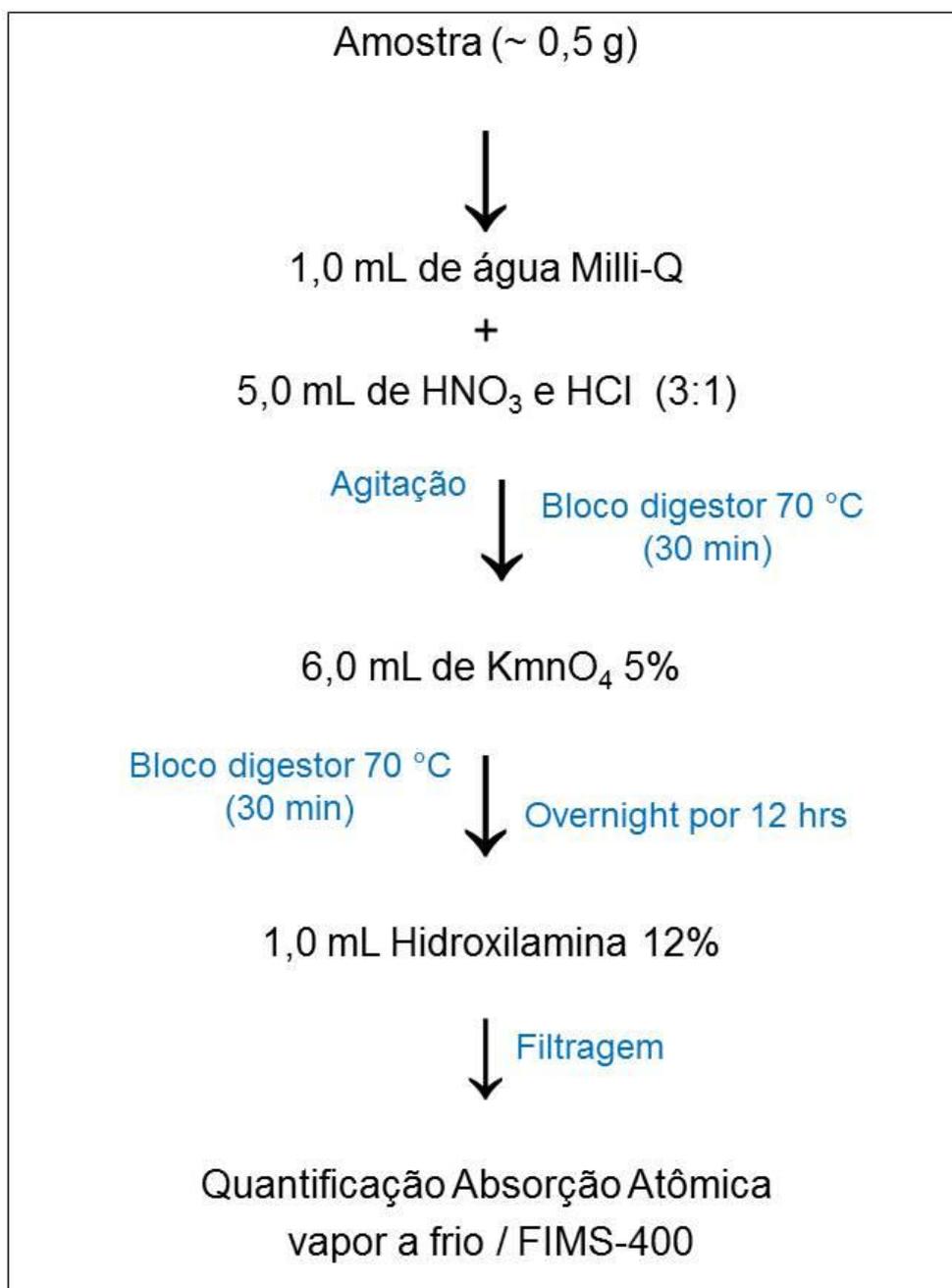
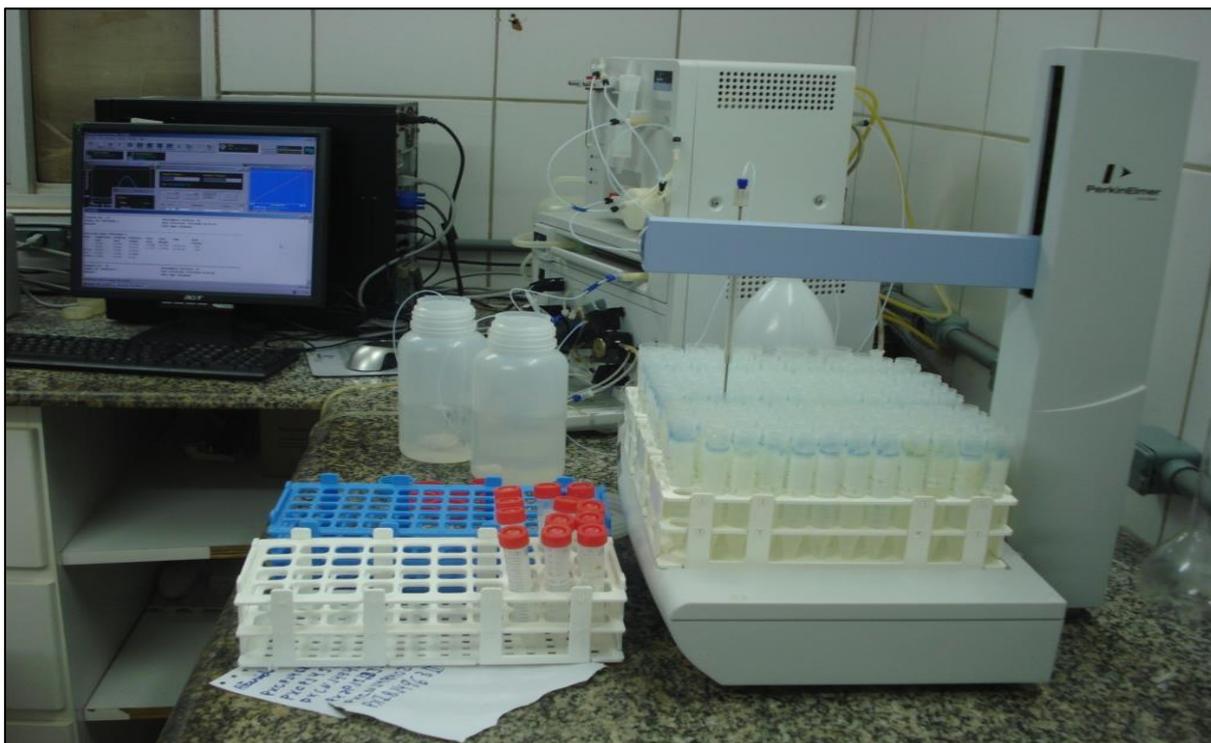


Figura 4 - Extração química das amostras de sedimentos de fundo para a quantificação de mercúrio total.



Fonte: Laboratório Biogeoquímica Ambiental Wolfgang Christian Pfeiffer (2013).

Figura 5 - Espectrofotômetro de absorção atômica acoplado ao gerador de vapor a frio (FIMS).



4.3.2 Análise química para MeHg

Para quantificar o MeHg, uma pequena alíquota dos sedimentos na fração <200 mesh (<74 μm), foi acondicionada em potes coletores de plástico rígido, congeladas e liofilizadas, por um intervalo de 48 horas (Liofilizador – Terroni ® , modelo semi industrial série LH0500/4L). A extração do MeHg foi realizada nas amostras liofilizadas pesando cerca de 0,5 gramas do peso seco da amostra em tubos de teflon, em duplicata, com 3,0 mL de hidróxido de potássio 25% (m/v) em meio metanol (KOH/CH₃OH) grau HPLC, e depois levada à estufa à temperatura de 68 °C por 4 horas, sob agitação de hora em hora. Para evitar qualquer tipo de degradação do MeHg, os extratos foram guardados ao abrigo da luz por dois dias, tempo suficiente para estabilizar as amostras. Somente então, o processo de etilação foi feito com 300 μL de ácido acético e acetato de sódio (Solução tampão, pH 4,5), seguido de 30 μL da amostra e 50 μL de NaBEt₄ a 1 % (m/v). As amostras foram aferidas com água Milli-Q em menisco invertido nos *vials* de 40 mL próprios para cromatografia em fase gasosa acoplada ao espectrofotômetro de fluorescência

atômica (CG AFS, MERX-M Automated Methyl Mercury Analytical System – Brooks Rand). O sistema MERX-M é um equipamento Brooks Rand Labs (Seattle, WA), consistindo em um amostrador automático, (Purge & trap), uma coluna empacotada de uma unidade de pirólise e um espectrofotômetro de fluorescência atômica (AFS III) (TAYLOR et al., 2011)(Figura 8). As condições de operação do equipamento foram: fluxo de gás no MERX-X purge trap (Ar) 45 mL min⁻¹ e fluxo do gás de secagem dos Traps (Ar) 30 mL min⁻¹ e fluxo do GC (Ar) 32 mL min⁻¹ (EPA – 1631, 2001; BISINOTI et al., 2006).

Na figura 6, apresenta-se o esquema simplificado do preparo das amostras para determinação de MeHg. E na figura 7, podem ser observados alguns procedimentos da preparação das amostras de sedimento de fundo para a quantificação de MeHg.

Figura 6 - Esquema simplificado do preparo das amostras para metilmercúrio.

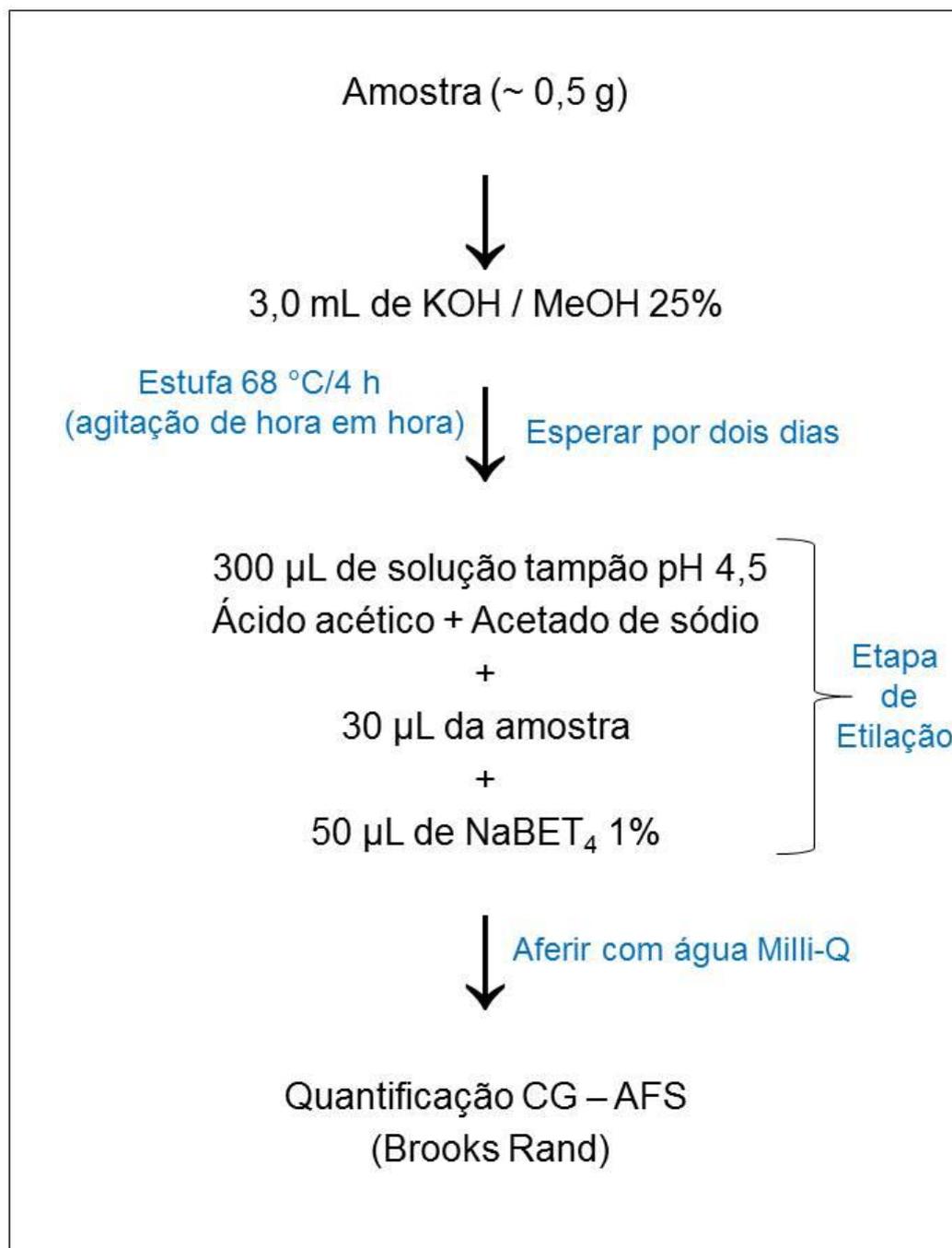


Figura 7 - Extração química das amostras de sedimentos de fundo para a quantificação de metilmercúrio.



Fonte: Laboratório Biogeoquímica Ambiental Wolfgang Christian Pfeiffer (2013).

Figura 8 - Cromatógrafo gasoso acoplado ao espectrofotômetro de fluorescência atômica (AFS).



4.3.3. Controle de Qualidade Analítico

Todos os materiais utilizados na quantificação do HgT e MeHg passaram por um processo de limpeza e descontaminação prévia. Para isso, os materiais foram: i) lavados em água corrente e detergente neutro, ii) enxaguados com água destilada, iii) esterilizados em solução de ácido nítrico (HNO_3) a 5% durante 24 horas, iv) enxaguados novamente com água destilada e v) secados em estufa a 40 °C por 24 horas.

Para o controle do procedimento de qualidade das análises, foram utilizados dois brancos controles, para cada leitura analítica, que segue todos os passos dos procedimentos de análise sem o analito. Todas as amostras foram analisadas em duplicata e amostras de referências certificadas de solo EnviroMAT SS-2 Soil Standard da SCP SCIENCE, empresa canadense e a de sedimento da Agência Internacional de Energia Atômica - IAEA 405. As soluções utilizadas nos procedimentos de análises foram todas preparadas com água Ultra – Pura produzida

no Milli-Q Plus Ultra-pure Water System e no Direct – Q Ū V (Millipore) com condutividade de 18 m Ω /Cm².

Os valores de referência das amostras SS-2 e IAEA 405 foram obtidos pelos mesmos tratamentos empregados nas amostras deste referido estudo (FIMS-400, Perkin Elmer) (BONOTTO & SILVEIRA, 2003; HATJE et al., 2003) e (CG-AFS, Brooks Rand) (EPA-2001; BISINOTI et al., 2006), respectivamente.

4.4 Tratamentos dos dados

Os dados obtidos foram submetidos à estatística descritiva e aos testes de Shapiro Wilks para verificar a normalidade entre os dados. Quando houve a ocorrência da distribuição normal, os dados foram analisados através de testes paramétricos. As variáveis que não apresentaram distribuição normal, foram submetidas a testes não paramétricos. Também foi empregado o teste de correlação de Spearman para avaliar relações lineares entre as variáveis. Para a compilação dos dados, utilizou-se o programa STATISTICA, 7.0 e XLstat 2010.

Para a confecção dos mapas de interpolação foi utilizado o programa Arcgis 9.1, para verificar a distribuição espacial dos valores de HgT e de MeHg quantificados, comparando os dois períodos hidrológicos: enchente e vazante.

5. RESULTADOS

5.1 Controle de Qualidade Analítico

Os resultados mostram que os valores obtidos nas análises apresentaram uma melhor recuperação para a análise de HgT que foi de 100% no período da enchente e 96% no período da vazante. Na análise de MeHg a recuperação foi de 99% e 86% ficando dentro do intervalo de confiabilidade de 80% a 120%, usados como parâmetros nas análises de HgT e MeHg. Nas tabelas 5 e 6 são apresentados os valores de referência encontrados nas análises de HgT e MeHg durante os períodos da enchente e da vazante.

Tabela 5 - Recuperação da amostra de referência certificada SS-2, usada na análise de HgT, nos períodos da enchente e da vazante, respectivamente.

Amostra Certificada	Valor Certificado ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	Valor Obtido ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	Recuperação (%)
SS - 2	0,2800	0,2790	100
SS - 2	0,2800	0,2690	96

Tabela 6 - Recuperação da amostra de referência certificada IAEA 405, usada na análise de MeHg, nos períodos da enchente e da vazante, respectivamente.

Amostra Certificada	Valor Certificado ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	Valor Obtido ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	Recuperação (%)
IAEA 405	0,0055	0,0054	99
IAEA 405	0,0055	0,0047	86

5.2 Limite de Detecção (LD)

Conforme Ask et al., (2002) e Costa (2003), o limite de detecção (LD) pode ser delimitado como um parâmetro, o qual corrobora com a eficiência de um método analítico. Este estabelece aplicabilidade do método analítico nas baixas concentrações e representa a concentração mais baixa que pode ser estimada dentre uma faixa de confiança, diferente de zero. O LD foi calculado através da média do desvio padrão dos brancos controles, multiplicado por três (tabela 7).

Tabela 7 - Limite de detecção utilizado nas análises de HgT e MeHg nos períodos da enchente e da vazante.

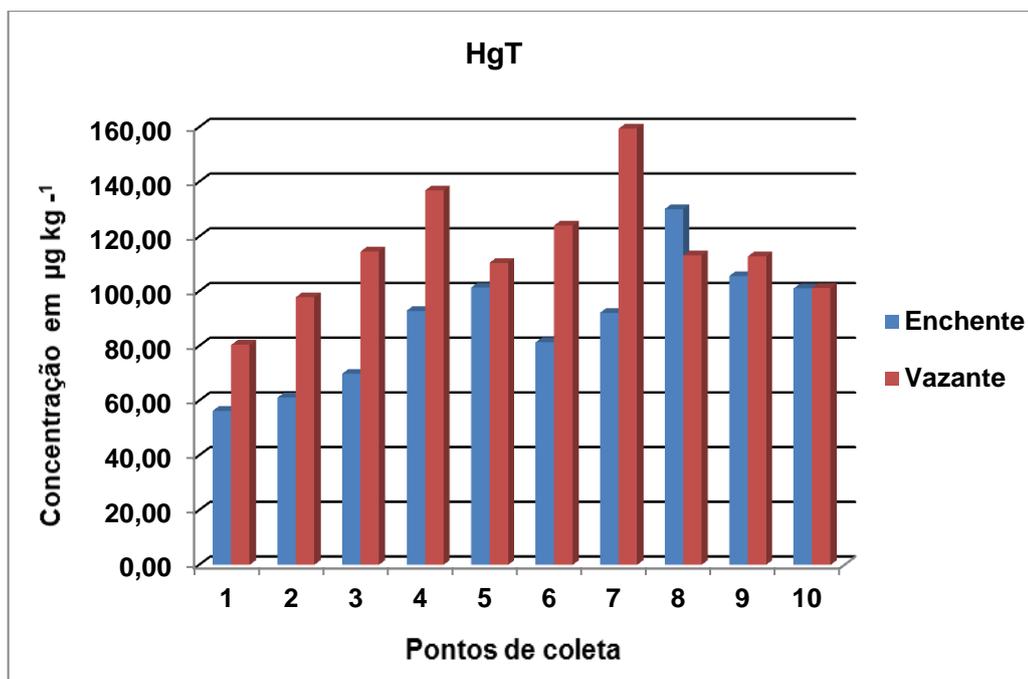
Período	HgT ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	MeHg ($\mu\text{g kg}^{-1}$)
Enchente	0,0055	0,0011
Vazante	0,0027	0,0018

5.3 Quantificação do HgT

A figura 9 mostra um gráfico comparativo entre os resultados de HgT nos sedimentos coletados nos períodos da enchente e da vazante. As análises de HgT no mês de abril/2013, revelaram uma concentração média de $89,19 \mu\text{g kg}^{-1}$ de HgT nos sedimentos de fundo, variando de $56,34 \mu\text{g kg}^{-1}$ a $130,07 \mu\text{g kg}^{-1}$.

Enquanto no mês de outubro/2013, as análises realizadas revelaram uma concentração média de $115,07 \mu\text{g kg}^{-1}$ de HgT, com variação de $80,40 \mu\text{g kg}^{-1}$ a $159,46 \mu\text{g kg}^{-1}$. Desta forma, os resultados indicam que a deposição do teor de Hg em outubro, na vazante é maior do que no mês de abril, na enchente, sendo significativa ($p=0,943$) o aumento da concentração de Hg nesta época. No apêndice, encontram-se tabelas que mostram os resultados de HgT das amostras de sedimento coletadas durante os dois períodos hidrológicos do lago Paru, que situa-se na bacia do rio Solimões – enchente e vazante.

Figura 9 - Resultados de HgT durante os dois períodos sazonais enchente e vazante, dos sedimentos de fundo dos 10 pontos coletados (n=2 para cada).

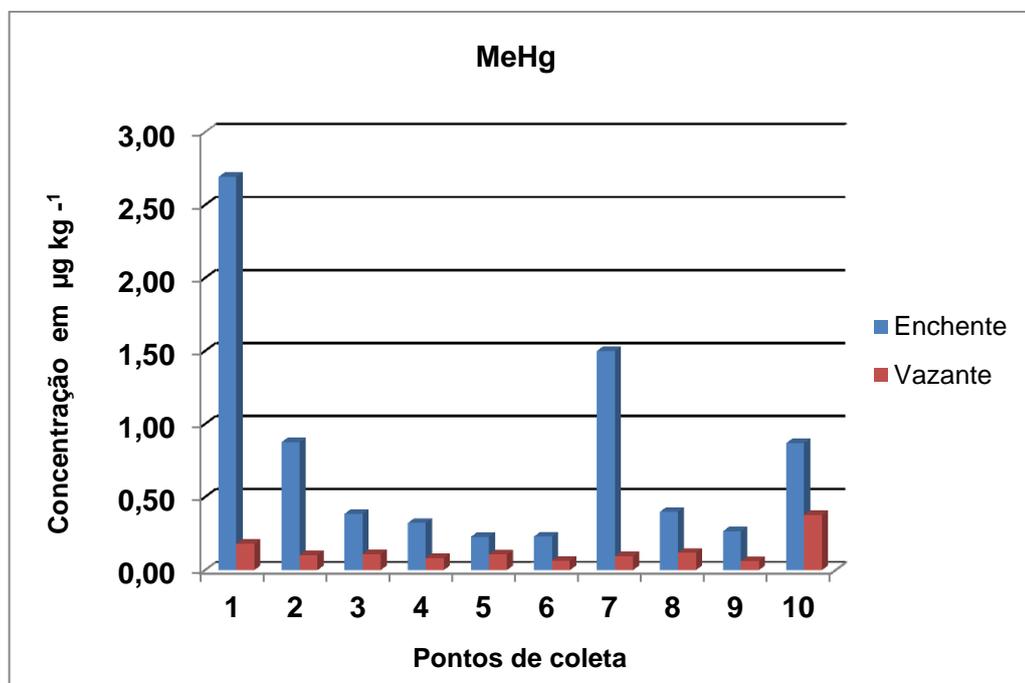


5.4 Quantificação do MeHg

As análises realizadas em abril/2013, no período da enchente, indicaram uma concentração média de $0,78 \mu\text{g kg}^{-1}$ de metilmercúrio, contido nos sedimentos, com uma variação de $0,23 \mu\text{g kg}^{-1}$ a $2,69 \mu\text{g kg}^{-1}$. Enquanto que em outubro, na vazante, a média foi de $0,13 \mu\text{g kg}^{-1}$, variando de $0,06 \mu\text{g kg}^{-1}$ a $0,38 \mu\text{g kg}^{-1}$. (figura 10).

Os resultados mostraram que entre o intervalo de 6 seis meses das coletas, ocorreu uma diminuição significativa de MeHg nos sedimentos, demonstrando uma dinâmica temporal neste elemento, associado ao pulso de inundação. No apêndice, encontram-se tabelas que mostram os resultados de MeHg das amostras de sedimento coletadas durante os dois períodos hidrológicos no lago Paru, que faz parte da bacia do rio Solimões – enchente e vazante.

Figura 10 - Resultados de MeHg durante os dois períodos sazonais, enchente e vazante, dos sedimentos de fundo dos 10 pontos coletados (n=2 para cada).



5.5 Relação MeHg e HgT

A relação entre MeHg/HgT também foi verificada, podendo ser observada nas Tabelas 08 e 09. Obteve-se uma média de 1,07%, com variação de 0,23% a 4,78% no período da enchente. E uma média de 0,12%, variando de 0,05% a 0,37%, no período da vazante.

Tabela 8 - Relação percentual de metilmercúrio e mercúrio total no sedimento de fundo no período da enchente.

Ponto de coleta	HgT $\mu\text{g kg}^{-1}$	MeHg $\mu\text{g kg}^{-1}$	Relação % MeHg / HgT
P 01	56,34	2,69	4,78
P 02	61,13	0,88	1,43
P 03	69,82	0,39	0,55
P 04	92,88	0,32	0,35
P 05	101,39	0,23	0,23
P 06	81,40	0,23	0,28
P 07	92,20	1,50	1,63
P 08	130,07	0,40	0,31
P 09	105,60	0,27	0,25
P 10	101,07	0,87	0,86
Média	89,19	0,78	1,07
Mínimo	56,34	0,23	0,23
Máximo	130,07	2,69	4,78

Tabela 9 - Relação percentual de metilmercúrio e mercúrio total no sedimento de fundo no período da vazante.

Ponto de coleta	HgT $\mu\text{g kg}^{-1}$	MeHg $\mu\text{g kg}^{-1}$	Relação % MeHg / HgT
P 01	80,40	0,18	0,22
P 02	97,88	0,10	0,11
P 03	114,56	0,11	0,10
P 04	136,86	0,08	0,06
P 05	110,46	0,11	0,10
P 06	124,08	0,07	0,05
P 07	159,46	0,10	0,06
P 08	113,08	0,12	0,10
P 09	112,71	0,06	0,05
P 10	101,26	0,38	0,37
Média	115,07	0,13	0,12
Mínimo	80,40	0,06	0,05
Máximo	159,46	0,38	0,37

5.6 Estatística Descritiva do HgT

As variáveis utilizadas nesta análise estatística foram as concentrações de HgT quantificadas na enchente e na vazante. Os resultados da análise descritiva do HgT estão apresentados na tabela 10, onde se observa que os valores da média para HgT na enchente foi de $89,19 \mu\text{g kg}^{-1}$ e na vazante foi de $115,07 \mu\text{g kg}^{-1}$.

Tabela 10 - Análise descritiva para HgT nos períodos sazonais da enchente e da vazante do lago Paru.

Variável	HgT $\mu\text{g kg}^{-1}$		
	Período	Enchente (2013)	Vazante (2013)
Número de amostras		10	10
Média		89,19	115,07
Variância		45,55	47,17
Desvio Padrão		21,34	20,60
Coeficiente de Variação		25,00	18,00
Mediana		92,54	112,89
Assimetria		0,13	0,66
Curtose		- 0,21	1,23
Mínimo		56,33	80,40
Máximo		130,06	159,46

Nesta tabela 10, destaca - se a média $89,19 \mu\text{g kg}^{-1}$ no período da enchente, menor que a mediana $92,54 \mu\text{g kg}^{-1}$, indicando que há uma distribuição de valores acima da média das concentrações de HgT. Porém, quanto se refere aos dados da vazante, a média $115,07 \mu\text{g kg}^{-1}$ é maior do que a mediana $112,89 \mu\text{g kg}^{-1}$, (Figura 12).

Entretanto, com a aplicação do teste de Shapiro Wilks ($W = 0,981$; $p = 0,943$ e $\alpha = 0,05$), para a verificação da normalidade entre os resultados, pode-se verificar que a normalidade entre os dados segue uma distribuição normal (Figura 11), que não há diferença significativa para os resultados do HgT, nos sedimentos quando os dois períodos hidrológicos são comparadas. Foi utilizado o teste de Fisher ($F = 1,073$; $p = 0,918$ e $\alpha = 0,05$), que é um teste adequado para resultados paramétricos.

Figura 11- Histograma de distribuição para HgT no período da enchente e vazante.

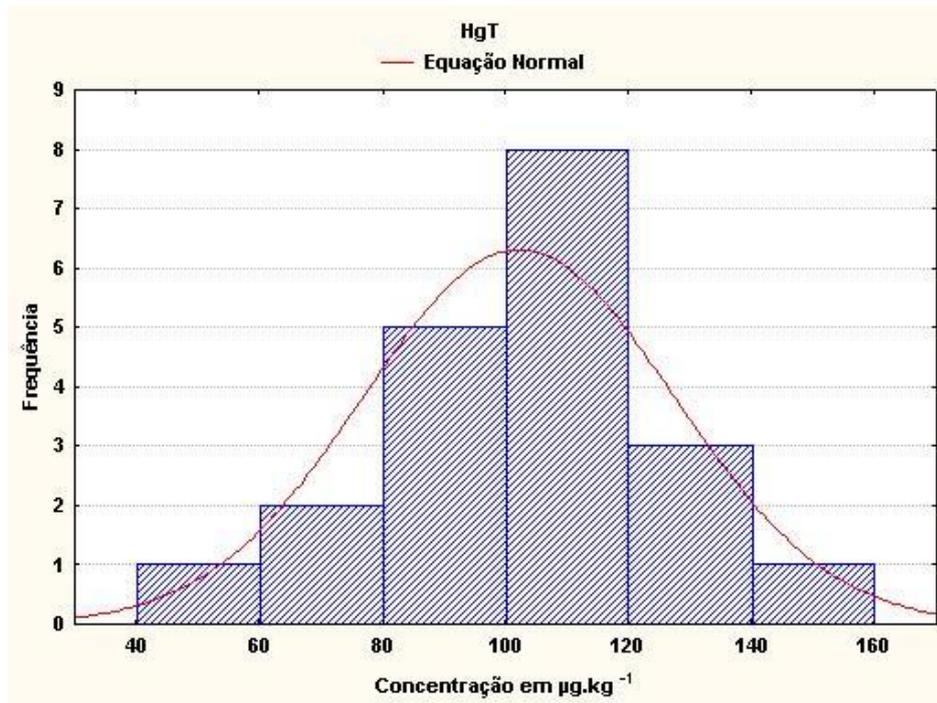
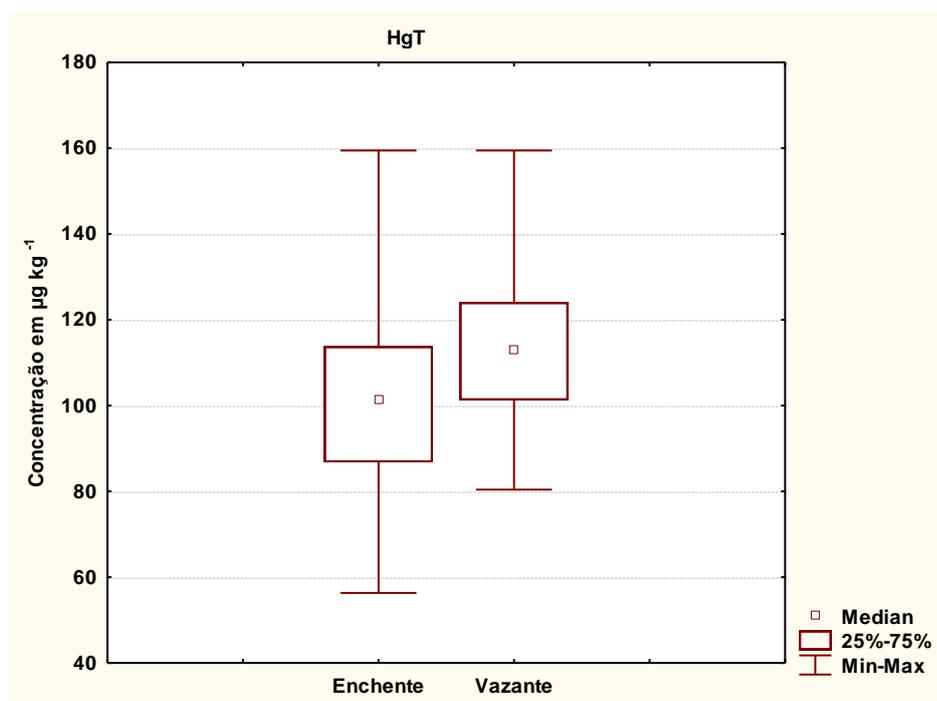


Figura 12 - Box-plot com as médias de mercúrio total, no período da enchente e vazante.



5.7 Estatística Descritiva do MeHg

Para a obtenção dos resultados de MeHg, também foram considerados os dois períodos (enchente e vazante). Observa-se na tabela 11 e na figura 14, que o valor da média na enchente é $0,77 \mu\text{g kg}^{-1}$ e na vazante de $0,13 \mu\text{g kg}^{-1}$, de MeHg. São maiores que as respectivas medianas ($0,39 \mu\text{g kg}^{-1}$ e $0,10 \mu\text{g kg}^{-1}$).

Tabela 11 - Análise descritiva para MeHg nos períodos sazonais da enchente e da vazante do lago Paru.

Variável	MeHg $\mu\text{g kg}^{-1}$	
	Enchente (2013)	Vazante (2013)
Período		
Número de amostras	10	10
Média	0,77	0,13
Variância	0,61	0,00
Desvio Padrão	0,78	0,08
Coefficiente de Variação	10,12	0,71
Mediana	0,39	0,10
Assimetria	1,91	2,49
Curtose	3,66	6,72
Mínimo	0,22	0,06
Máximo	2,69	0,37

Também foi feito a aplicação do teste de Shapiro Wilks ($W = 0,628$; $p = < 0,0001$ e $\alpha = 0,05$), para a verificação da normalidade entre os resultados. Pode-se verificar que a normalidade entre os dados não segue a uma distribuição normal (Figura 13), que há diferença significativa entre os valores de MeHg nos sedimentos, quando os dois períodos hidrológicos enchente e vazante são comparadas. Foi utilizado o teste de Mann Whitney ($U = 96,00$; $p = 0,001$ e $\alpha = 0,05$), que é um teste específico para dados considerados não paramétricos.

Figura 13 - Histograma de distribuição para MeHg, no período da enchente e vazante.

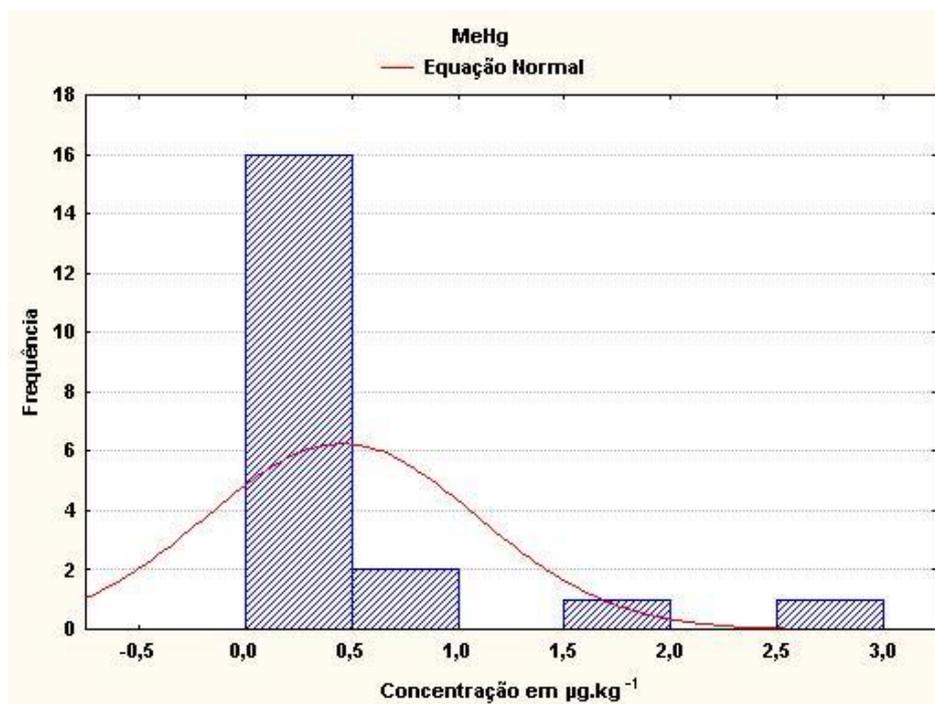
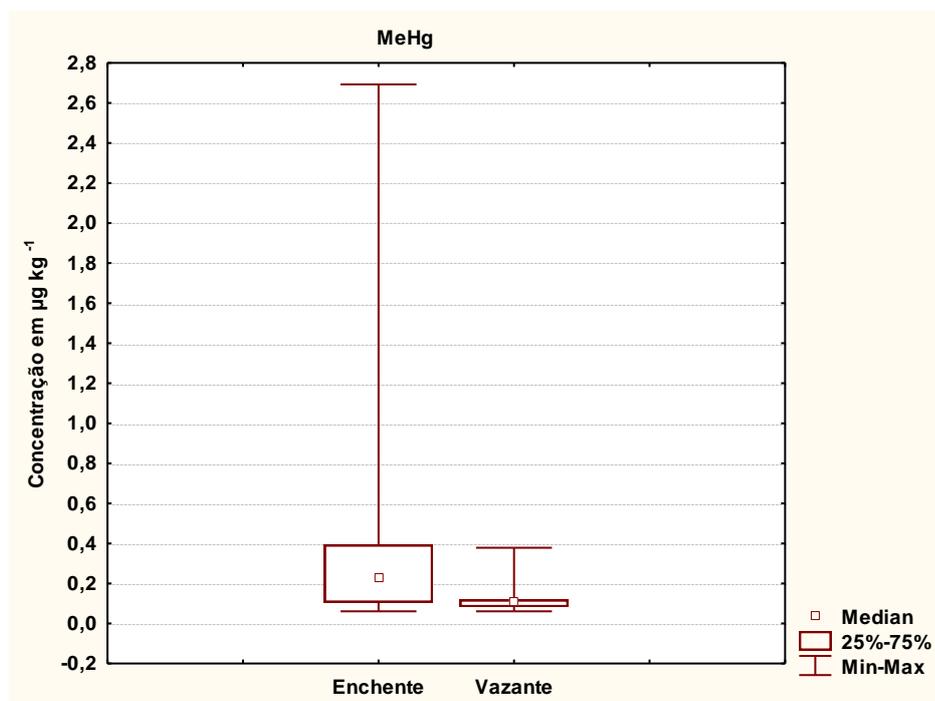


Figura 14 - Box-plot com as médias de metilmercúrio, no período da enchente e vazante.



5.8 Estatística Descritiva da Razão MeHg e HgT

Os resultados da análise descritiva da relação MeHg e HgT estão apresentados na tabela 12, onde se observa que os valores das médias são de 1,07 % na enchente, e de 0,12 % na vazante.

Tabela 12 - Análise descritiva para razão MeHg e HgT nos períodos sazonais da enchente e da vazante do lago Paru.

Período	N	Média	Variância	DP	Mínimo	Mediana	Máximo
Enchente	10	1,07	1,95	1,39	0,44	0,45	4,77
Vazante	10	0,12	0,06	0,08	0,08	0,09	0,37

Observa-se, que nos dois períodos, tanto da enchente como da vazante, os valores das medianas (0,45 e 0,09 %) são menores do que os valores das médias, respectivamente. Foi aplicado o teste de Mann Whitney ($U = 93,50$; $p = 0,001$ e $\alpha = 0,05$), porque a razão MeHg e HgT são dados considerados não paramétricos, por apresentarem uma diferença significativa entre os valores. (figuras 15 e 16).

Figura 15 - Histograma com a razão MeHg e HgT, no período da enchente e vazante.

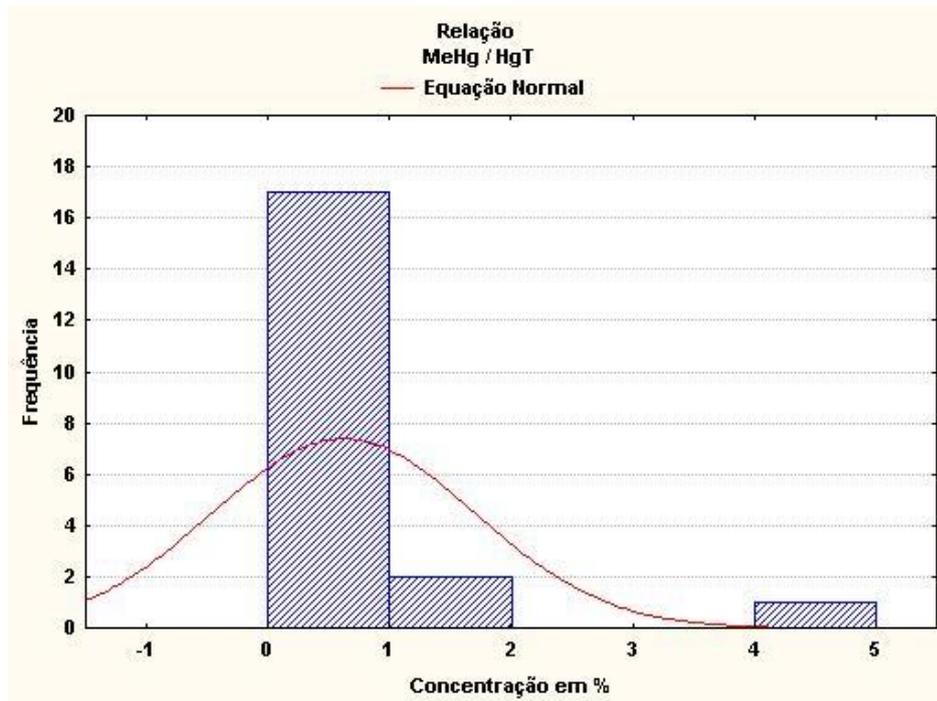
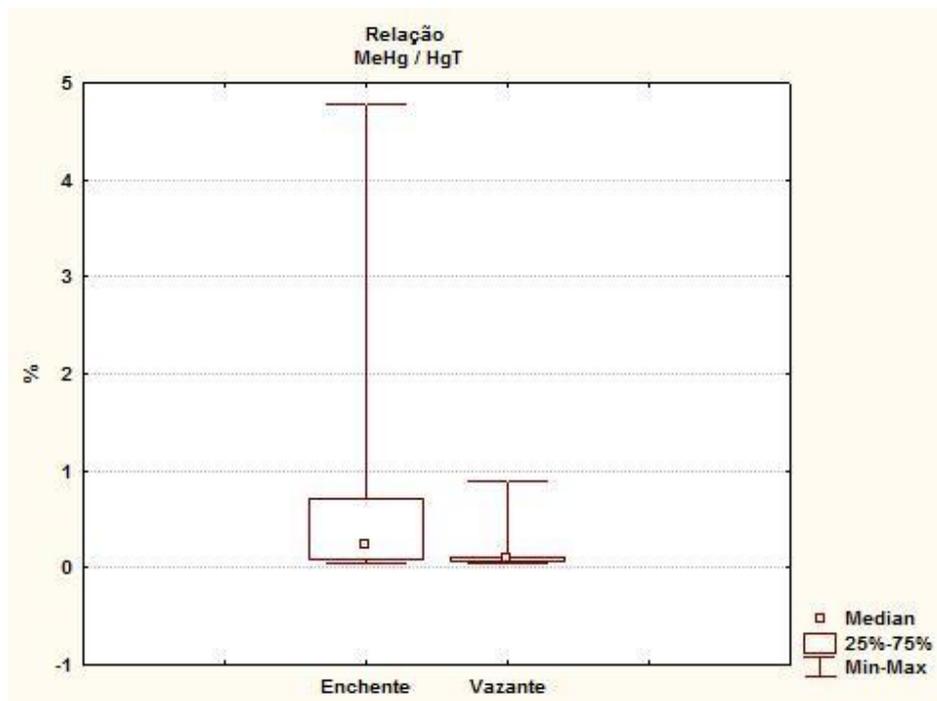


Figura 16 - Box-plot com as médias da razão MeHg e HgT, no período da enchente e vazante.

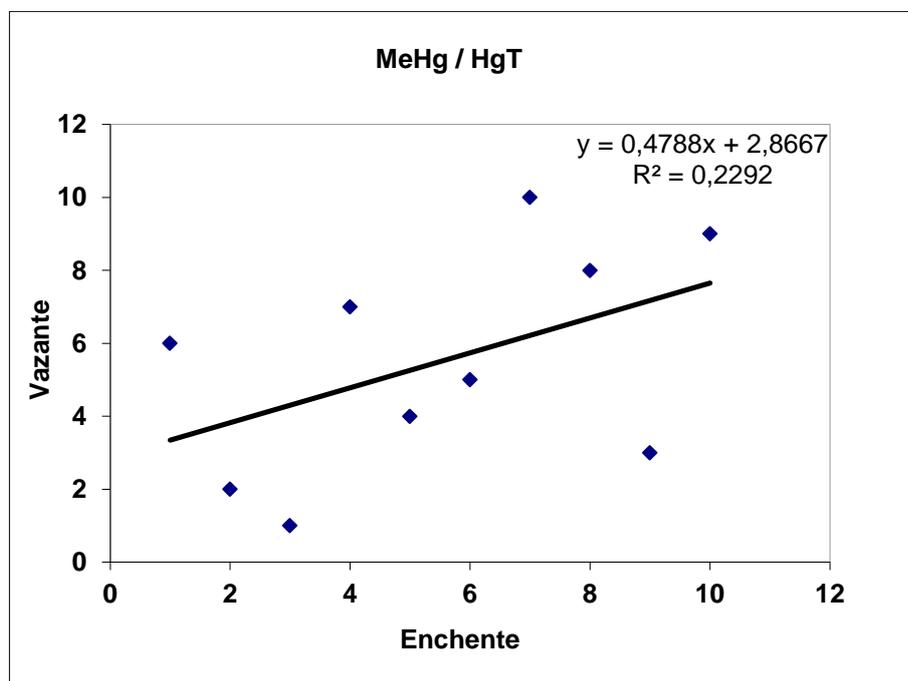


5.9 Correlação entre as concentrações de HgT e MeHg

Para verificar a existência de relação entre o comportamento das variáveis e em que medida se tem interação entre as concentrações de HgT e MeHg, usou-se o coeficiente de correlação de Spearman, ($S= 0,479$; $p= 0,162$; $\alpha= 0,05$), que é um teste próprio para dados não paramétricos. Na figura 17, estão apresentadas as concentrações de HgT e MeHg nos dois períodos: enchente e vazante.

Observando a figura 17, é possível verificar que a correlação apresentou-se com um $p= 0,162$, isso significa que a correlação é fraca, conforme os critérios da correlação dita, citado por Jacques Callegari (2003), ou seja, a correlação entre esses dados não é significativa.

Figura17 - Correlação entre as concentrações de mercúrio total e metilmercúrio em sedimentos do lago Paru, nos períodos da enchente e vazante.



5.10 Mapas de Interpolação dos dados de HgT e MeHg

As figuras 18 e 19 ilustram o mapa da variabilidade espacial do teor de HgT nos sedimentos de fundo durante o período da enchente e da vazante. As superfícies interpoladas apresentam em maior detalhe os pontos de coleta, com os intervalos das áreas com maiores concentrações de HgT ($75,01 - 150,00 \mu\text{g kg}^{-1}$) que estão localizadas mais para a direção da entrada de água preta dos igarapés que deságuam no lago, onde ocorre a mistura dessas águas pretas e brancas no lago, no período da enchente.

Enquanto no período da vazante, as maiores concentrações ($100,01 - 175,00 \mu\text{g kg}^{-1}$) estão mais para o centro do lago, mas ainda próximas da área, onde há a entrada de água preta dos igarapés que deságuam no lago.

Figura 18 - Mapa de probabilidade e distribuição espacial dos pontos de coleta com as concentrações de HgT no período da enchente.

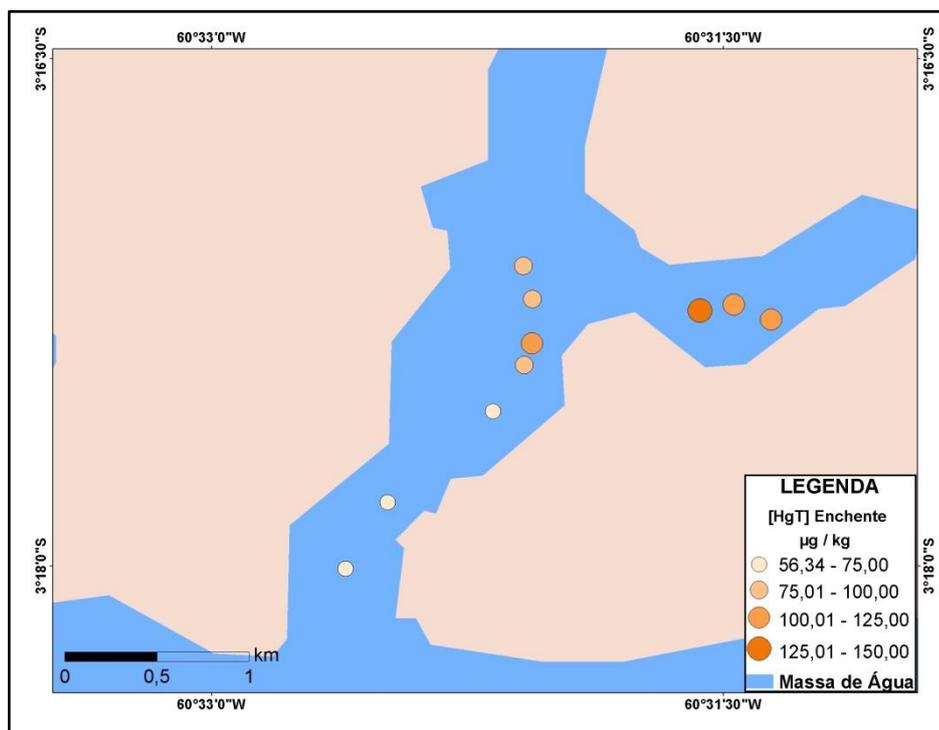
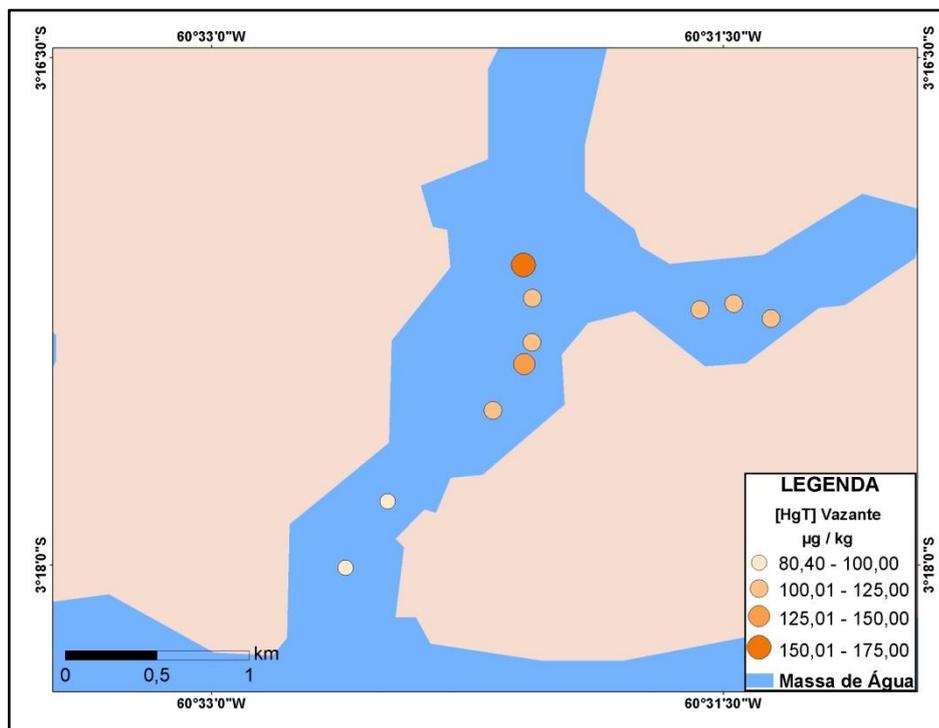
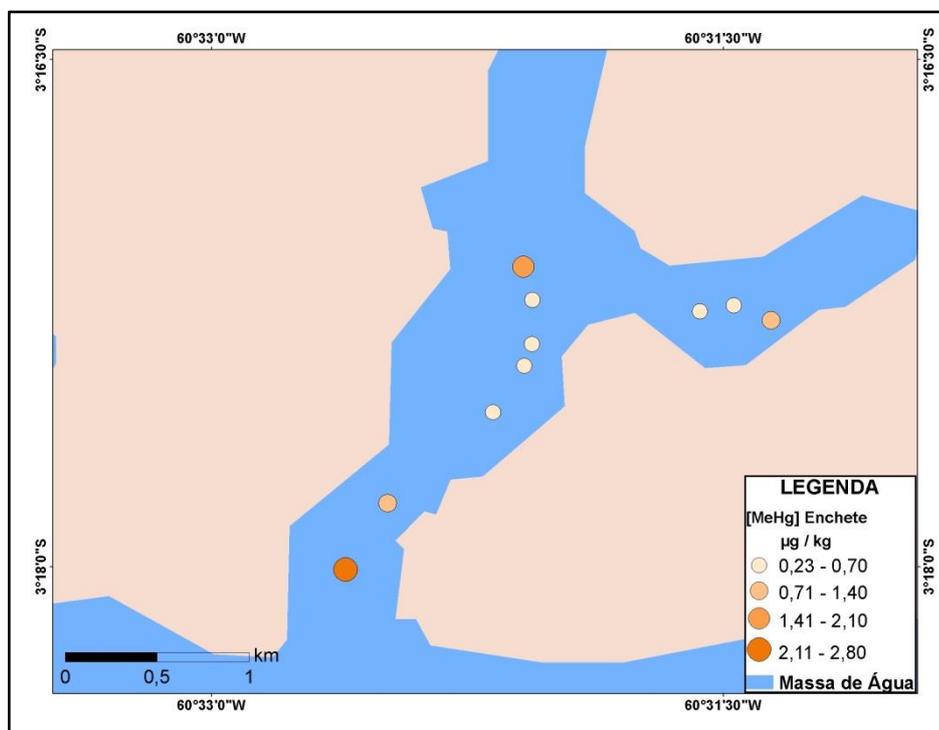


Figura 19 - Mapa de probabilidade e distribuição espacial dos pontos de coleta com as concentrações de HgT no período da vazante.



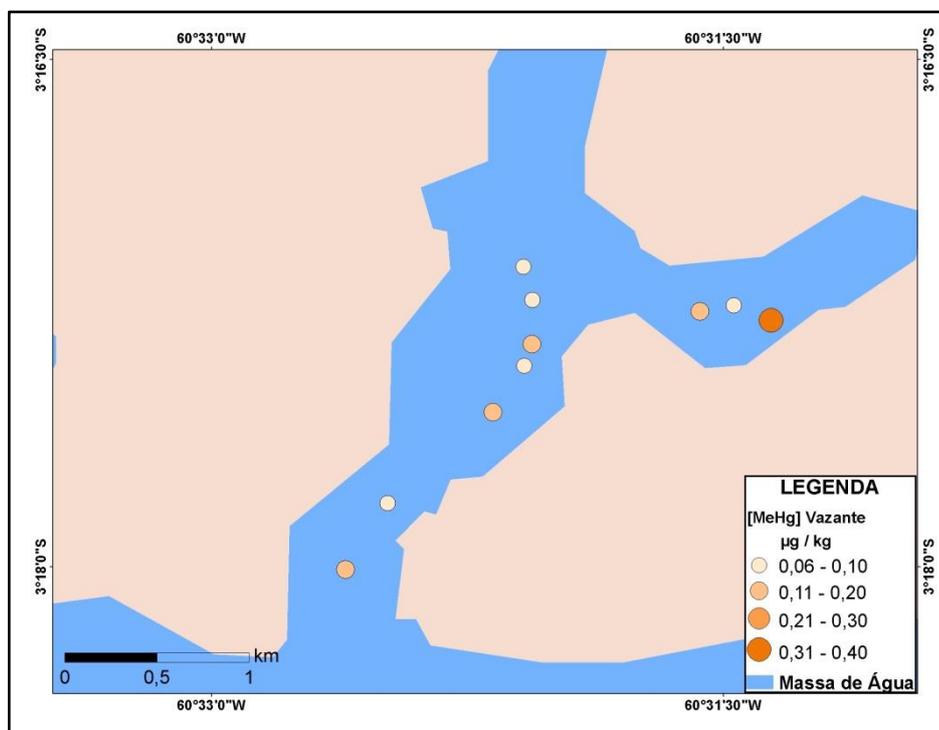
As figuras 20 e 21 mostram o mapa de distribuição de MeHg nos sedimentos de fundo durante o período da enchente e da vazante. Observa-se a área de maior probabilidade de se encontrar maiores valores ($0,71 - 2,30 \mu\text{g kg}^{-1}$) de MeHg abrange os pontos mais próximos, tanto da entrada do rio Solimões, quanto aos pontos próximos da água preta dos igarapés que deságuam no lago no período de enchente.

Figura 20 - Mapa de probabilidade e distribuição espacial dos pontos de coleta com as concentrações de MeHgT, no período da enchente.



Porém, na vazante observam-se cinco pontos, com concentração de (0,11-0,40 $\mu\text{g}/\text{kg}$) os quais estão pela extensão do lago, mas há destaque para o último ponto do lago, onde ocorre a influência da água preta dos igarapés que deságuam no lago.

Figura 21 - Mapa de probabilidade e distribuição espacial dos pontos de coleta com as concentrações de MeHg, no período da vazante.



As Figuras 22 e 23, representam o mapa de distribuição da relação MeHg / HgT, nos períodos da enchente e da vazante. É possível observar que dois pontos aparecem com maior intensidade, um dos pontos com valor de 4,51- 6,00 $\mu\text{g}/\text{kg}^{-1}$, que fica na entrada do lago, por onde há maior influência do rio Solimões. E outro ponto, com valor de 0,76 – 1,00 $\mu\text{g}/\text{kg}^{-1}$, que fica na saída do lago, por onde há maior influência da água preta dos igarapés que deságuam no lago.

Figura 22 - Mapa de probabilidade e distribuição espacial dos pontos de coleta com as concentrações da razão MeHg e HgT, no período da enchente.

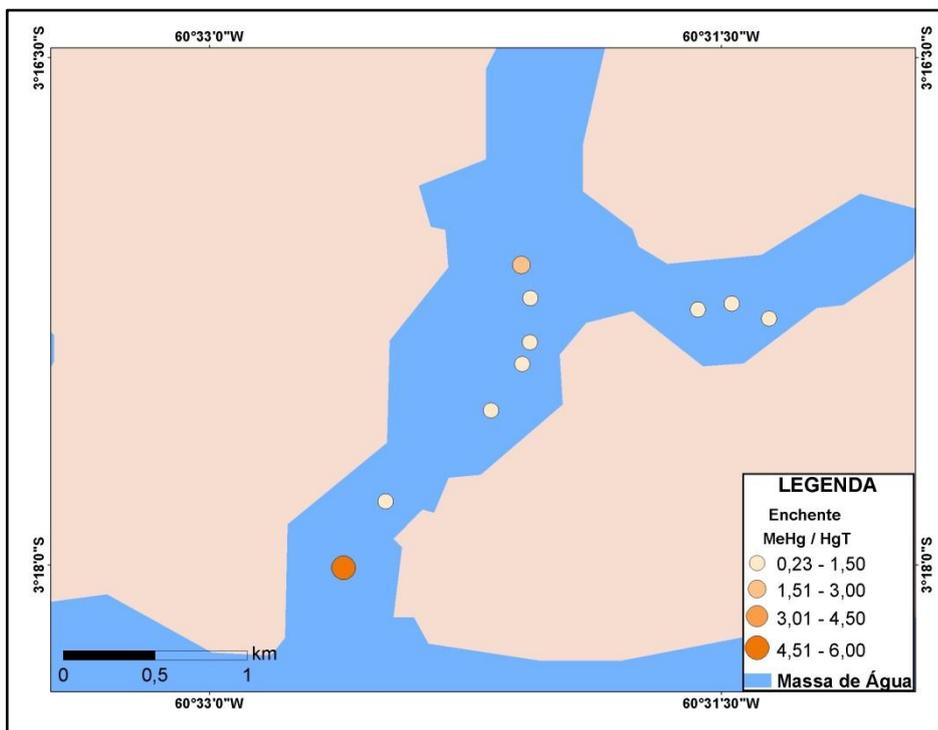
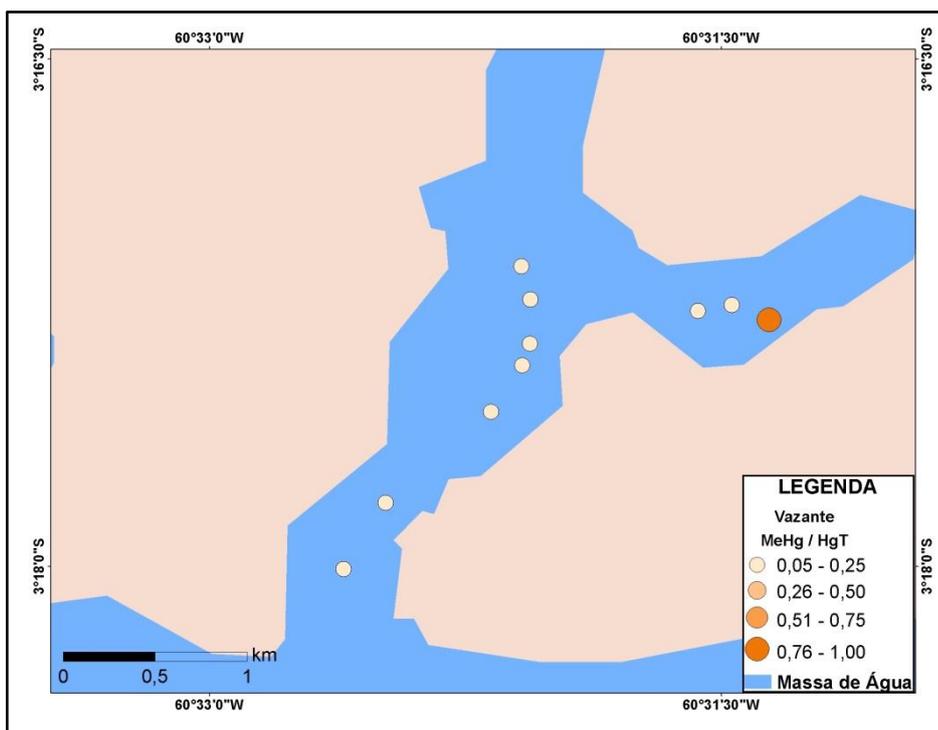


Figura 23 - Mapa de probabilidade e distribuição espacial dos pontos de coleta com as concentrações da razão MeHg e HgT, no período da vazante.



6. DISCUSSÕES

Das análises realizadas nos dados de HgT presente nos sedimentos de fundo, considerando o período da enchente e da vazante, tem-se que a ordenação dos valores de Hg não ocorre da mesma forma nos dois períodos. O período onde se observa os maiores valores de HgT é durante o período da vazante, ou seja, a concentração média de HgT no sedimento no período da vazante é $115,07 \mu\text{g kg}^{-1}$ sendo maior que a média da enchente ($89,19 \mu\text{g kg}^{-1}$).

Esperava-se que no período da enchente as concentrações se apresentassem mais altas do que o período da vazante. Esses resultados podem sugerir que, durante o período da vazante, predomina o processo de deposição de HgT sendo influenciada pelo carregamento de Hg total através dos igarapés de água preta, e no período da enchente predomina o processo de entrada deste Hg do rio Solimões, encontrando também seu maior valor no centro do lago. Nos demais pontos o Hg pode estar sendo remobilizado no sedimento de fundo.

Durante o período da vazante, quando a água ainda está em processo de baixa, a coluna d'água e a ressuspensão do sedimento começa a entrar em uma movimentação e ocorre uma exportação de material do lago para o rio. O sedimento, que foi enriquecido durante o período de cheia é então transportado para outras áreas do lago. É neste período que ocorre a recirculação do sedimento e do material particulado em suspensão, como na forma particulada.

Na vazante, os elementos químicos, de maneira geral, precipitam como resultado de mudanças de pH, oxidação e outras mudanças da composição química e, além disso, os processos de complexação inerente às águas naturais são ainda mais complexos. Segundo Solomons e Forstner (1984) as principais causas de precipitação e complexação de metais são a oxidação de componentes reduzidos de ferro, manganês e sulfetos, adsorção ou co-precipitação de íons a argilas e matéria orgânica particulada e reação de troca iônica. Dentre as diversas reações biogeoquímicas, próximo à interface água-sedimento, pode ocorrer uma zona anóxica de depleção de O_2 , onde surgem reações de redução e dissolução de óxidos de Fe (III) e Mn (IV). Estes podem adsorver elementos químicos dissolvidos e eventualmente, sofrer sedimentação no fundo do sistema aquático, ficando sujeitos a novos ciclos de redução e dissolução.

Durante a enchente, é o período onde há a maior contribuição de material alóctone, tanto dissolvido como em partículas como, por exemplo, a matéria orgânica. Neste período ocorrem os processos de lixiviação e erosão. Um período de alta produção começa para o sistema aquático. Portanto, as concentrações de HgT neste período, pode ser que estejam na forma dissolvida na coluna d'água, ou ainda, em ressuspensão no lago.

Supõe-se que o HgT adsorvido ao sedimento possa ser re-transferido para o sistema aquático adjacente. A re-transferência do Hg, após a ressuspensão do sedimento, pode se dar com maiores eficiências próximo às áreas que se comunicam diretamente com o canal que liga o rio Solimões e o lago Paru. Porém, nestas áreas há um maior fluxo de água do que nas áreas da parte mais central do lago. Isto leva a um aumento na energia do lago, facilitando o transporte de HgT removido com o sedimento do fundo do lago.

Em comparação a outro lago da região amazônica, o lago Puruzinho, tabela 13, os valores de concentração de HgT encontrados no lago Paru apresentam-se mais elevados do que encontrado no lago Puruzinho, por Almeida et al., (2014), apesar de terem sido coletados em períodos hidrológicos diferentes.

Tabela 13 - Concentração de HgT ($\mu\text{g kg}^{-1}$) em sedimento de fundo do Lago Paru e do Lago Puruzinho.

Localidade	HgT ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	Referência
Lago Paru (Enchente)	56.34 - 130.07	Este estudo
Lago Paru (Vazante)	80.40 - 159.46	Este estudo
Lago Puruzinho (Cheia)	44.02 - 129.00	Almeida et. al. (2014)
Lago Puruzinho (Seca)	32.20 - 146.40	Almeida et. al. (2014)

A hidrodinâmica de todos os lagos da Amazônia é influenciada pelo pulso de inundação. Os lagos das diversas bacias, como do rio Solimões, rio Negro, rio Amazonas, rio Madeira e outros, estão sujeitos à deposição de materiais em suspensão ricos em Hg adsorvido, devido a um fenômeno conhecido como “repique”, onde ocorre ascensão de águas dos rios que entram em lagos da Amazônia, atuando como depósitos de Hg transportado pelo rio principal ou gerado por processos que ocorrem localmente (ALMEIDA et. al, 2014) .

Porém, os resultados de MeHg foram maiores no período da enchente com média de $0,77 \mu\text{g kg}^{-1}$ e menores na vazante, com média de $0,13 \mu\text{g kg}^{-1}$. Isso se deve, provavelmente, ao ambiente de água subindo, estando mais propício ao processo de metilação, devido aos particulados ricos em Hg^{2+} que são transportados para o sedimento, onde este metal pode ser metilado por bactérias sulfato-redutoras. Quando em proximidade com solo ou sedimento, pode ocorrer a sorção do Hg na forma insolúvel, seguida de metilação e desmetilação (BISINOTI & JARDIM, 2004; MIRANDA, 2010).

A formação do MeHg pode ser relacionada pela porcentagem de carbono orgânico, pH, potencial redox, temperatura, quantidade de bactérias e a forma de Hg. O tempo de residência do metal em sedimento e solo é importante porque, quanto maior o tempo em que permanece no sedimento, maior será a formação do MeHg (BISINOTI & JARDIM, 2004).

Entretanto, a razão de MeHg e Hg, ficou com médias de 1,07 e 0,17% do total de 100% do HgT, no período da enchente, e no período da vazante, respectivamente. Esta razão ficou entre os valores estipulados pela literatura, encontrados em sedimentos que varia de 0,1 a 1,5% do estoque de HgT.

A maioria dos trabalhos realizados na região amazônica limita-se a avaliar o potencial de metilação nas matrizes de área de inundação. Na tabela 14, encontram-se algumas pesquisas que apresentam porcentagem de metilação em sedimentos.

Tabela 14 - Porcentagem de metilmercúrio em diferentes estudos da Região Amazônica.

Local de Coleta	% MeHg	Referência
Lago Paru (enchente)	0,23 - 4,78	Este estudo
Lago Paru (Vazante)	0,05 - 0,89	Este estudo
Rio Tartarugalzinho	0,38 - 0,50	Guimarães et al., 1999.
Rio Beni	0,20 - 0,37	Guimarães et al., 2004.
Rio Madeira	0,001 - 0,72	Guimarães et al., 1995.

Pode-se observar que as concentrações de MeHg demonstradas na tabela 14 do lago Paru, estão mais elevadas. Isso pode ter relação com as condições de lago. Hall et al., (2008), em seu estudo em áreas de inundação, no rio Mississipi, verificou que o alto potencial de produção de MeHg nestas áreas estava relacionado com a presença de carbono orgânico dissolvido.

Bisinoti & Jardim (2004) e Ravichandran (2004), em seus artigos de revisão, descreveram que a matéria orgânica dissolvida tem importante papel na especiação, no transporte e na biodisponibilidade de Hg para o ambiente aquático. Esses autores ainda evidenciam que o carbono orgânico pode favorecer a biodisponibilidade. Pode também tornar indisponível o Hg no ambiente aquático. O carbono orgânico dissolvido, na condição de pH baixo, pode tornar-se negativamente carregado, reduzido sua capacidade de ligar-se ao Hg e deixando-o disponível para bactérias metiladoras. Isto dá-se porque quando a concentração de carbono dissolvido é alta, a matéria orgânica liga-se ao Hg, impedindo sua absorção pelas bactérias.

7. CONCLUSÃO

O estudo realizado no lago Paru, sob influência do rio Solimões, utilizando-se de técnicas geoestatísticas, permitiram as seguintes conclusões:

a) Considerando as concentrações de HgT, as médias diferem entre os meses de Abril (2013) e Outubro (2013), correspondendo respectivamente ao período da enchente e ao período da vazante. Ocorreram maiores concentrações no período da vazante;

b) As concentrações de MeHg, também diferiram no mesmo período de estudo. Maiores concentrações puderam ser observadas no período da enchente;

c) A presença do Hg no sedimento de fundo, durante o período da enchente no lago, teve um papel na remobilização do Hg. Quando o Hg é transportado do sistema terrestre para o aquático (enchente) este pode ter sofrido um processo de diluição;

d) Na vazante, o Hg no sedimento teve um papel de deposição, uma vez que foi transportado do sistema terrestre para o aquático.

e) A presença do Hg e a formação de MeHg nos sedimentos de fundo apresentaram dependência da sazonalidade;

f) Através dos mapas de interpolação foi possível observar distribuição espacial de HgT e MeHg nos dois períodos estudados. A entrada do Hg é influenciada pelo rio Solimões e pelos igarapés de águas pretas em momentos distintos;

g) A correlação entre as concentrações de HgT e MeHg no ambiente aquático não constituiu uma relação linear, evidenciando que a existência de Hg Total nos biosistemas não se apresentou como principal fonte de variabilidade na produção de MeHg, podendo este estar ligado a fatores físicos, químicos e biológicos.

RECOMENDAÇÕES

Os estudos realizados no lago Paru, na bacia do rio Solimões, apresentaram uma heterogeneidade espacial, dificultando comparações e generalizações para os resultados obtidos nestes estudos no referido lago. Recomenda-se que em futuros estudos no lago Paru, os pesquisadores poderão:

a) Aprofundar os estudos para investigar o efeito do pulso de inundação do rio Solimões sobre o lago Paru, na deposição e remobilização do Hg qualificando e quantificando as fontes de Hg para o meio aquático;

b) Investigar a contribuição da queima de floresta e a erosão dos solos nas áreas de inundações, e, sobretudo, na região de transição rio/lago e dos canais oriundos de águas pretas (rio Negro);

c) Recomenda-se um estudo integrado no tempo e no espaço para a obtenção de dados que permitam a modelagem espacial e temporal da dinâmica do Hg no lago Paru. Estes dados permitirão prever alterações na acumulação de Hg no Lago na medida em que ocorram alterações na bacia hidrográfica do rio Solimões;

d) Considerando as propriedades físico-químicas do Hg e as principais fontes deste elemento para meio aquático, é necessário aprofundar o estudo sobre a especiação química do Hg nos sedimentos, integrado no tempo e no espaço para entender os mecanismos de produção de MeHg e sua distribuição nos sedimentos, tornando-o disponível para o sistema aquático;

e) Enriquecer o entendimento da deposição e remobilização do Hg no sedimento de fundo do lago, identificando as reais fontes de Hg e MeHg para o biossistema, considerando os quatro períodos hidrológicos: enchente, cheia, vazante e seca do rio Solimões.

REFERÊNCIAS

ADENIJI, A. **Bioremediation of arsenic, chromium, lead, and Mercury**. National Network of Environmental Management Studies Fellow for U.S. Environmental Protection Agency Washington, DC, 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.

ALMEIDA, R. BERNADI, J. V. E.; OLIVEIRA, R. C.; DE CARVALHO, D. P.; MANZATTO, A. G.; LACERDA, L.D.; BASTOS, W. R. **Flood pulse and spatial dynamics of Mercury in sediments in Puruzinho lake, Brazilian Amazon**. *Acta Amazonica*. Vol. 44 (1). 99 -106: 2014.

ALMEIDA, R., OLIVEIRA, R. C., GOMES, J. O., NASCIMENTO, E. L., DE CARVALHO, D. P., BASTOS, W. R., BERNARDI, J. V. E., LAMDIM, P. M. B., **Avaliação da Concentração de Mercúrio em Sólidos em Suspensão e perfis de Sedimento de Fundo no Lago Puruzinho, Amazônia Ocidental**. In. X Congresso Brasileiro de Geoquímica e II Simpósio de Geoquímica dos Países do Mercosul, Porto de Galinhas, p.1-3, 2005.

ARAÚJO, P.H.L. **A contaminação mercurial dos rios brasileiros e o direito da população à saúde e a um meio ambiente equilibrado**. Monografia (Especialização em Direito Sanitário para Profissionais de Saúde). Escola Nacional de Saúde Pública Sérgio Arouca, Fundação Oswaldo Cruz, Brasília, 2003.

ASK, K.; AKESSON, A.; BERGLUND, M.; VAHTER, M. Inorganic mercury and methylmercury in placentas of Swedish women. **Environ Health Perspect**, v.110, p.523-526, 2002.

AULA, I; BRAUNSCHWEILER, H; MALIN, I. **The waters shed flux of mercury examined with indicators in the tucuruí reservoir in Para, Brasil**. *Science of the total Environment*, v. 175, n.2, p. 97-107, 1995.

AZEVEDO, F.A. Toxicologia do mercúrio. São Carlos, Rima, São Paulo, p. 292, 2003.

BAIRD, C. **Química ambiental**. trad. Maria Angeles Lobo Recio e Luiz Carlos Marques Carrera. Porto Alegre, Bookman, 2002.

BASTOS, W. R.; MALM, O.; PFEIFER, W. C.; CLEARY, D. Establishment and analytical quality control of laboratories for Hg determination in biological and geological samples in the Amazon Brazil. *Ciência e Cultura*, 50: 255-260, 1998.

BASTOS, W. R.; FONSECA, M.F.; PINTO, F. N.; REBELO, M. F.; SANTOS, S.S.; SILVEIRA, E.G.; TORRES, J.P.M.; MALM, M.O.; PFEFFER, W.C. Mercury persistence in indoor environments in the Amazon Region, Brazil. **Environmental Research**, v.96, n.2, p.235-238, 2004.

BASTOS, W.R. **Ocorrência ambiental do mercúrio e sua presença em populações ribeirinhas no Baixo Rio Madeira - Amazônia**. Tese de Doutorado em Ciências Biológicas - Instituto de Biofísica Carlos Chagas Filho - Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, Rio de Janeiro, 111p., 2004.

BEHLING, H.; KEIM, G.; IRION, G.; JUNK, W.; MELLO, J. N. **Holocene environmental changes in the Central Amazon Basin inferred from Lago Calado (Brazil)**. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. 173: 87-101. 2001.

BERGAN, T.; GALLARDO, L. e RODHE, H. **Mercury in the global troposphere: a three-dimensional model study**. *Atmospheric Environment*, 33 (10): 1575 - 1585. 1999.

BISINOTI, M. C. **Produção de Hg orgânico em sedimentos tropicais a partir do Hg⁰: Experimentos em microcosmos**. 2002. Dissertação (Mestrado em Química Analítica). Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas. Campinas, São Paulo.

BISINOTI, M. C; JARDIM, W. F. O comportamento do metilmercúrio (metilHg) no ambiente. *Química Nova*, v. 27, n. 4, 593-600, 2004.

BISINOTI, M. C; JARDIM, W. F; BRITO JÚNIOR, J. L; GUIMARÃES, J. R. Um novo método para quantificar mercúrio orgânico empregando espectrometria de fluorescência atômica do vapor frio. *Química Nova*, v. 27, n. 6, p. 1169-1174, 2006.

BONOTTO, M.D. & SILVEIRA, E.G. Preference ratios for mercury and other chemical elements in the Madeira River, **Brazil**. *Journal of South American Earth Sciences* 15 (2003), 911-923

BRABO, E. S.; SANTOS, E. C. O.; JESUS, I. M.; MASCARENHAS, A. F. S.; FAIAL, K. R. F. Mercury contamination of fish and exposures of an indigenous community in Parástate - Brasil. *Environmental Research*, v.84, p.197-203, 2000.

BROCKI, E. Sistemas agroflorestais de cultivo e pousio: etno conhecimento de agricultores familiares do Lago do Parú (Manacapuru-AM). INPA-UA, Tese de Doutorado. 2001. p. 5-12.

CAI, Y.; MONSALUD, S.; JAFFE, R.; JONES, R. D. **Gas chromatographic determination of organomercury following aqueous derivatization with sodium tetraethylborate and sodium tetraphenylborate. Comparative study of gas chromatography coupled with atomic fluorescence spectrometry, atomic emission spectrometry and mass spectrometry**. *Journal of Chromatography A*, n. 876, p. 147–155, 2000.

CAMPOS, R. C; GRINBERG, P. **Aoplamento cromatografia gasosa-espectrometria de absorção atômica em estudos de especiação: Uma revisão**. *Química Nova*, v. 24, n. 2, p. 220-227, 2001.

CASTILLO, A.; ROIG-NAVARRO, A. F.; POZO, O. J. **Method optimization for the determination of four mercury species by micro-liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry coupling in environmental water samples.** *Analytica Chimica Acta*, n. 577, p. 18–25, 2006.

CHEN, J.; CHEN, H.; JIN, X.; CHEN, H. **Determination of ultra-trace amount methyl-, phenyl- and inorganic mercury in environmental and biological samples by liquid chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometry after cloud point extraction preconcentration.** *Talanta*, n. 77, p. 1381–1387, 2009.

CLARKSON, T. W. **The toxicology of Mercury.** *Critical reviews clinical laboratory sciences*, 43: 369-403, 1997.

CORDEIRO, R.C., TURCQ B., RIBEIRO, M.G., LACERDA L.D., CAPITANEO J. SILVA, O. A., SIFEDDINE A., TURCQ P.M. Forest fire indicators and mercury deposition in an intense land use change region in the Brazilian Amazon (Alta Floresta, MT) **The Science of the Total Environment**, Amsterdam v.293, n.1, p.247–256,2002.

COSTA, S.L.; MALM, O.; DÓREA, J.G. Breast-milk mercury concentrations and amalgam surface in mothers from Brasilia, Brazil. **Biol Trace Elem Res.**, v.106, n.2, p.145-151, 2005.

COTTA, J.A.O.; REZENDE, M.O.O.; PIOVANI, M.R. Avaliação do Teor de Metais em Sedimento do Rio Betári no Parque Estadual Turístico do Alto Ribeira Petar, São Paulo, Brasil. *Química Nova*, vol. 29, No.1,40-45,2006.

EPA. UNITED STATES, ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (U.S.EPA). Method1630: Methyl Mercury in Water by Distillation, Aqueous Ethylation, Purge and Trap, and CVAFS, EPA 821-R-01-020, January - 1630. 2001.

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

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.

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.

FURCH, K. JUNK, W. J.; DIETERICH, J.; KOCHERT, N. **Seasonal variation in the major cation (Na, K, Mg and Ca) content of the water of Lago Camaleão, an Amazonian floodplainlake near Manaus, Brazil.** *Amazoniana*. VIII (1): 75-89. 1997.

GEERDINK, R. B.; BREIDENBACH, R; EPEMA, O. J. **Optimization of headspace solid-phase microextraction gás chromatography-atomic emission detection analysis of monomethylmercury.** Journal of Chromatography A, n. 1174, p. 7–12, 2007.

GONÇALVES, A; GONÇALVES, N. **Human exposure to mercury in the Brazilian amazon: a historical perspective.** Revista panamericana de salud publica-pan american journal of public health, v.16, n.6, p. 415-419, 2004.

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.

GUIMARÃES, J.R.D.; MALM, O. & PFEIFFER, W.C. **A simplified radiochemical technique for measurements of net mercury methylation rates in aquatic systems near gold mining areas, Amazon, Brazil.** *The Science of the Total Environment*, 175: 151-162. 1995.

GUYOT J.L., JOUANNEAU J.M., SOARES L., BOAVENTURA G.R.,MAILLET N., LAGANE C. Clay mineral composition of river sediments in the Amazon Basin. *Catena*, **71**: 340-356, 2007.

HALL, B. D.; AIKEN, G. R.; KRABBENHOFT, D. P.; MARVIN-DIPASQUALE, M.; SWARZENSKI, C. M. *Wetlands as principal zones of methylmercury production in southern Louisiana and the Gulf of Mexico region.* **Environmental Pollution**, n. 154, p. 124 -134, 2008.

HANSEN, J. C; DANSCHER, G. Organic mercury: an environmental threat to the health of dietary – exposed societies? **Rev. Environ. Health.** v. 12, n. 2, p. 107-116, 1997.

HASHEMPUR, T.; ROFOUEI, M. K.; KHORRAMI, A. R. **Speciation analysis of mercury contaminants in water samples by RP-HPLC after solid phase extraction on modified C18 extraction disks with 1,3-bis(2-cyanobenzene) triazene.** Microchemical Journal, n. 89, p. 131–136, 2008.

HATCH, W. R; OTT, W. L. **Determinatio of sub-microgram quantities of mercury by atomic absorption Spectrophotometry.** Anal. Chem. v. 40, n. 14, p. 2085-2087, 1968.

HATJE, V.; Payne, T.E.; Hill, D.M.; McOrist, G.; Birch, G.F.; Szymezak, R.; Kinetics of trace element uptake and release by particles in estuarine waters: effects of pH, salinity, and particle loading. **Environmental International** 29 (2003) 619 – 629.

IBGE – INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA, 2001.

JACOBI, P. Tapajós, ouro e mercúrio. Fatos e boatos sobre a contaminação dos seus habitantes, 2003.

JACQUES-CALLEGARI, S. M. **Bioestatística: Fundamentos e Aplicações.** Artmed. 264p. 2003.

JOHANSEN, V. C; HAWKINS, G. J. **Mercury emission and speciation from portland cement kilns**. Portland Cement Association, p. 17, 2003.

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. D; SOLOMONS, W. **Mercury from gold and silver mining: a chemical time bomb Berlin**: Springer-Verlag, 1998.

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.

LACERDA, L.D. Emissão de mercúrio para a atmosfera pela queima de gás natural no Brasil. **Química Nova**, v.30, n.2, p.34-37, 2007.

LACERDA, L.D.; MALM, O. **Contaminação por mercúrio em ecossistemas aquáticos: uma análise das áreas críticas**. São Paulo: **Estud.**, 2008. 66p.

LECHLER, P. J; et al. **Elevated mercury concentrations in soils, sediments, water, and fish of the Madeira river basin, Brazilian amazon: A function of natural enrichments?** Science of the total environment, v. 260, n. 1-3, p. 87-97, 2000.

LEE, J. D. Química inorgânica não tão concisa. 1ed., São Paulo: Edgard Blucher, 1999.

LIMA, M.; GIACOMELLI, M.; STUPP, V.; ROBERGE, F. e BARRERA, P. **Especiação de cobre e chumbo em sedimento do Rio Tubarão (SC) pelo método Tessier**. Química Nova, 24 (6): 734 – 742. 2001.

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.

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.

MARGETÍNOVÁ, J.; HOUSEROVÁ-PELCOVÁ, P.; KUBÁN, V. **Speciation analysis of mercury in sediments, zoobenthos and river water samples by high-performance liquid chromatography hyphenated to atomic fluorescence spectrometry following preconcentration by solid phase extraction**. Analytica Chimica Acta, n. 615, p. 115–123, 2008.

MARINS, R. V; PARAQUETTI, H. H. M; AYRES, G. A. **Alternativa analítica para especiação físico-química de mercúrio em águas costeiras tropica.** Química Nova, v. 25, n. 3, p. 372-378, 2002.

MELAMED, R; VILLAS BÔAS, R. C. **Mecanismo de interação físico-química e mobilidade do mercúrio em solos, sedimentos e rejeitos de garimpo de ouro.** Rio de Janeiro: CETEM/MCT (serie tecnologia ambiental; 25), 2002.

MIRANDA, M. R; **Formação de Metilmercúrio na Bacia do Rio Madeira, Rondônia.** Tese (Doutorado em Ciências Biológicas). Instituto de Biofísica Carlos Chagas Filho da Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro. 2010.

MOORE, J. W; RAMAMOORTHY, S. **Heavy metals in natural waters.** Springer-Verlag, p. 268, 1984.

MORITA, M; YOSHINAGA, J; EDMONDST, J. S. **The determination of mercury species in environmental and biological samples: Technical report.** Pure & applied Chemistry, v. 70, n. 8. P. 1585-1615, 1998.

NEVADO, J. J. B.; MARTÍN-DOIMEADIOS, R. C. R.; BERNARDO, F. J. G.; MORENO, M. J. **Determination of mercury species in fish reference materials by gas chromatography-atomic fluorescence detection after closed-vessel microwave-assisted extraction.** Journal of Chromatography A, n. 1093, p. 21–28, 2005.

OLIVEIRA, L.C.; SERUDO, R. L.; BOTERO, W. G.; MENDONÇA, A. G. R.; SANTOS, A.; ROCHA, J. C.; NETO, F. S. C. **Distribuição de mercúrio em diferentes solos da bacia do médio Rio Negro-AM: influência da matéria orgânica no ciclo biogeoquímico do mercúrio.** Química Nova, v. 30. n. 2. 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.; STEENHUISEN, F. e WILSON, S. **Global anthropogenic mercury emission inventory for 2000.** Atmospheric Environment, 40(22):4048 – 4063. 2006.

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.

PAWLISZYN, J. **Applications of solid phase microextraction.** 1 ed., Reino Unido: RSC Chromatography Monographs, 1999.

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.

POLUEKTOV, N. S; Vitkun, R. A; Zelyukova, Y. A; Zh. Anal. Khim. V. 19, p. 937,1964.

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.

RADAMBRASIL. Programa de Integração Nacional. Levantamento de recursos Naturais.Vol. 18. Rio de Janeiro. 1978. 626 p.

RAMALHOSA, E.; SEGADE, S. R.; PEREIRA, E.; VALED, C.; DUARTE, A. **Simple methodology for methylmercury and inorganic mercury determinations by high-performance liquid chromatography–cold vapour atomic fluorescence spectrometry**. Analytica Chimica Acta, n. 448, p. 135–143, 2001.

RAVICHANDRAN, M. **Interactions between mercury and dissolved organic matter – a review**. Chemosphere, v. 55, p. 319 - 331, 2004.

RIMURA, Y.; MILLE, V. L. **Mercury determination at the microgram level by a reduction an eration method of concentration**. Analytica Chimica Acta, v. 27, n. 3, p. 325-331, 1962.

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.

ROJAS, M; DRKE, P. L; ROBERTS, S. M. **Assessing mercury health effects in gold workers near El Callao, Venezuela**. Journal of occupational and environmental medicine, v. 43, n. 2, p. 158-165, 2001.

ROULET, M; LUCOTTE, M. **Geochemistry of mercury in pristine and flooded ferralitic soils of a tropical, rain-florest in French-Guiana, South-America**. Water air and soil pollution, v. 80, n. 1-4, p. 1079-1088, 1995.

RUSSELL, J. B. Química geral. São Paulo: McGraw-Hill do Brasil, 1994.

SANTOS, E. C. O; JESUS, I. M; BRABO, E. S; FAIAL, K. R. F; SÁ FILHO, G. C; LIMA, M. O; MIRANDA, A. M. M; MASCARENHAS, A. F. S; SÁ, L. L. C; SILVA, A. P; CÂMARA, V. M. **Exposição ao mercúrio e ao arsênio em estados da Amazônia: síntese dos estudos do Instituto Evandro chagas**. Revista Brasileira de Epidemiologia. v. 6, p. 171-185, 2003.

SANTOS, E.C. O; MAURA DE JESUS, I; BRADO, E. S; LOUREIRO, E. B; MACARENHAS, A. F. s; weirich, j; CÂMARA, V. C; CLEARY, D. **Mercury exposures in riverside amazon communities in Pará, Brazil**. Environmental research section, v. 84, p. 100-107, 2002.

SEGADE, S. R.; TYSON, J. F. Determination of inorganic mercury total mercury in biological and environmental samples by flow injection – cold vapor – atomic absorption spectrometry using sodium borohydride as the sole reducing agent, *Spectrochimica Acta Amazonia*, **58**, 797 – 807, 2003.

SILVA-FORSBERG, M. C; FORSBERG, B. R; ZEIDEMAN, V. K. **Mercury contamination in humans link to river chemistry in the Amazon brazil.** Ambio, v. 28, n. 6, p. 519-521, 1999.

SLEMR, F; LANGER, E. **Increase in global atmospheric concentrations of Mercury inferred from measurements over the Atlantic Ocean.** Nature, v. 355, p. 434-436, 1992.

Solomons, W. e Forstner, U. "Metals in the Hydrocycle". Berlin: Springer - Verlag 349p. 1984.

TAKASE, I.; PEREIRA, H. B.; LUNA, A. S.; GRINBERG, P.; CAMPOS, R. C. **A geração química de vapor em espectrometria atômica.** Química Nova, v. 25, n. 6B, p. 1132-1141, 2002.

TENA, G. Los problemas gerados por el mercurio en España. In: Simposio sobre ambiente y salud: Mercurio y Ecología, 5. Boletín de la Academia Nacional de Medicina de Buenos Aires. Buenos Aires, nov. 1981.

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.

TUZEN, M.; KARAMAN, I.; CITAK, D.; SOYLAK, M. **Mercury(II) and methyl mercury determinations in water and fish samples by using solid phase extraction and cold vapour atomic absorption spectrometry combination.** Food and Chemical Toxicology, n. 47,p. 1648–1652, 2009.

ULLRICH, S. M; TANTON, T. W; ABDRAHITOVA, S. A. **Mercury in the aquatic environment: a review of factors affecting methylation.** Critical reviews in environment science and technology, v. 31, p. 241-293, 2001.

UNEP. United nations environment programme: Chemicals. Global mercury assessment, Genebra, 2002.

WHO (World Health Organization. Exposure Assessment- **Methylmercury.** Geneva, 2006.

APÉNDICE

Tabela 15: Valores de Mercúrio Total (HgT), por período hidrológico, dos pontos do Lago Paru (média, DP, mínimo, máximo e CV).

Mercúrio Total no sedimento de fundo do Lago Paru - HgT				
Pontos de Coleta	Coordenadas		Período Hidrológico de Coleta	
	Longitude S	Latitude W	Enchente ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	Vazante ($\mu\text{g kg}^{-1}$)
P 01	03°18.265	060°32.233	56,34	80,40
P 02	03°18.030	060°32.239	61,13	97,88
P 03	03°17.543	060°32.176	69,82	114,52
P 04	03°17.405	060°32.084	92,88	136,86
P 05	03°17.341	060°32.061	101,39	110,46
P 06	03°17.211	060°32.060	81,40	124,08
P 07	03°17.113	060°32.086	92,20	159,46
P 08	03°17.087	060°31.519	130,07	113,08
P 09	03°17.127	060°31.430	105,60	112,71
P 10	03°17.170	060°31.320	101,07	101,26
Média \pm DP			89,19 \pm 22,50	114,89 \pm 21,72
Mínimo			56,34	80,40
Máximo			130,07	159,46
CV (%)			25,22	18,87

Tabela 16: Valores de Metilmercúrio (MeHg), na fração total por período hidrológico, dos pontos do Lago Paru (média, DP, mínimo, máximo e CV).

Metilmercúrio no sedimento de fundo do Lago Paru - MeHg				
Pontos de Coleta	Coordenadas		Período Hidrológico de Coleta	
	Longitude S	Latitude W	Enchente ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	Vazante ($\mu\text{g kg}^{-1}$)
P 01	03°18.265	060°32.233	2,69	0,18
P 02	03°18.030	060°32.239	0,88	0,10
P 03	03°17.543	060°32.176	0,39	0,11
P 04	03°17.405	060°32.084	0,32	0,08
P 05	03°17.341	060°32.061	0,23	0,11
P 06	03°17.211	060°32.060	0,23	0,07
P 07	03°17.113	060°32.086	1,50	0,10
P 08	03°17.087	060°31.519	0,40	0,12
P 09	03°17.127	060°31.430	0,27	0,06
P 10	03°17.170	060°31.320	0,87	0,38
Média \pm DP			0,78 \pm 0,79	0,13 \pm 0,09
Mínimo			0,23	0,06
Máximo			2,69	0,38
CV (%)			101,28	69,23

Tabela 17: Valores da razão Metilmercúrio e Mercúrio (MeHg / HgT), na fração total por período hidrológico, dos pontos do Lago Paru (média, DP, mínimo, máximo e CV).

Relação Metilmercúrio e Mercúrio Total no sedimento de fundo do Lago Paru – MeHg/HgT				
Pontos de Coleta	Coordenadas		Período Hidrológico de Coleta	
	Longitude S	Latitude W	Enchente (%)	Vazante (%)
P 01	03°18.265	060°32.233	4,78	0,22
P 02	03°18.030	060°32.239	1,43	0,11
P 03	03°17.543	060°32.176	0,55	0,10
P 04	03°17.405	060°32.084	0,35	0,06
P 05	03°17.341	060°32.061	0,23	0,10
P 06	03°17.211	060°32.060	0,28	0,05
P 07	03°17.113	060°32.086	1,63	0,06
P 08	03°17.087	060°31.519	0,31	0,10
P 09	03°17.127	060°31.430	0,25	0,05
P 10	03°17.170	060°31.320	0,89	0,37
Média ± DP			1,07 ± 1,40	0,12 ± 0,10
Mínimo			0,23	0,05
Máximo			4,78	0,37
CV (%)			130,84	83,33