



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA
LABORATÓRIO DE QUÍMICA AMBIENTAL - LQA

BIOGEOQUÍMICA AQUÁTICA DO MERCÚRIO ORGÂNICO NA BACIA DO RIO NEGRO, AMAZÔNIA

Márcia Cristina Bisinoti

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós Graduação do Instituto de Química (Departamento de Química Analítica) da Universidade Estadual de Campinas, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciências.

Orientador: Prof. Dr. Wilson de Figueiredo Jardim

Campinas, 19 de Agosto de 2005

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA
PELA
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA
DA UNICAMP**

B541b Bisinoti, Márcia Cristina.
Biogeoquímica aquática do mercúrio orgânico na
Bacia do Rio Negro, Amazônia / Márcia Cristina Bisinoti.
-- Campinas, SP: [s.n], 2005.

Orientador: Wilson de Figueiredo Jardim.

**Tese – Universidade Estadual de Campinas,
Instituto de Química.**

**1. Mercúrio orgânico. 2. Matéria orgânica lábil.
3. Oxidantes naturais. I. Jardim, Wilson de
Figueiredo. II. Universidade Estadual de
Campinas. Instituto de Química. III. Título.**

Título em inglês: Aquatic biogeochemistry of organic mercury in the Rio Negro Basin, Amazon

Palavras-chave em inglês: Organic mercury, Labile organic matter, Natural oxidants

Área de concentração: Química Analítica

Titulação: Doutora em Ciências

Banca examinadora: Wilson de Figueiredo Jardim (Orientador), Olaf Malm, Bruce Rider Forsberg, Solange Cadore, Pedro Sérgio Fadini, Marco Aurélio Zezzi Arruda (Suplente), Maria Isabel Maretti Silveira Bueno (Suplente)

Data de defesa: 19/08/2005

DEDICATÓRIA

**À Deus o autor da vida, que me escolheu como filha
muita amada. Se não fosse por Ele a história de minha
vida não existiria.**

**À minha família: meu marido Altair,
meus pais: Hilário e Amélia e meu
irmão Márcio por todo amor, apoio e
compreensão durante todos estes
anos.**

AGRADECIMENTOS

- Em primeiro lugar a Deus, pela presença sempre constante em minha vida.
- Ao professor Wilson de Figueiredo Jardim, com quem tive o privilégio de conviver, pela excelente orientação paciência e carinho. Ficam expressos o meu mais profundo agradecimento e minha admiração por sua confiança e, principalmente, por sua amizade e competência.
- A minha família que me apoiou de todas as maneiras e concepções em todas as etapas de minha vida.
- Ao Altair, meu amor, pelo carinho e compreensão em todos os momentos.
- Ao professor Dr. Pedro Sérgio Fadini por toda a paciência e pelas dicas preciosas.
- Ao professor Dr. Júlio César Rocha pelas discussões e convívio durante as campanhas.
- Aos amigos do laboratório do professor Dr. Júlio César Rocha, Especialmente a Luciana, o André Rosa (UNESP/Sorocaba) e o Ademir.
- A professora Anne H. Fostier pelas dicas e convívio durante as três expedições científicas realizadas na Bacia do Rio Negro, AM.
- Ao amigo Gilmar por toda a ajuda durante as campanhas para a Bacia do Rio Negro e também pelos momentos de conversa.
- A todos os professores da UNICAMP e em especial aos professores Tuca, Célio, Ivo, Jarbas, Solange, Carol Collins e Bertran por todo auxílio para realização deste trabalho.
- Ao Daniel de Oliveira da Superintendência Regional de Manaus (SUREG/CPRM-Manaus) pelos valores concedidos de cotas diárias para o Rio Negro no Porto de Manaus.
- Aos professores do Instituto Nacional de Pesquisa da Amazônia (INPA), em especial ao Bruce R. Forsberg por ter cedido seu laboratório, ao Ézio Sargentini Júnior pelas coletas de água realizada e as amigas Tânia S. e Tânia por todo apoio.

- Aos professores Olaf Malm e Jean Remy Guimarães do Instituto de Biofísica Carlos Chagas Filho da Universidade Federal do Rio de Janeiro pela oportunidade de realização de estágio. Além disso, pela valiosa colaboração, disponibilidade, competência e amizade.
- Ao órgão financiador FAPESP (Fundação de Amparo e Pesquisa do Estado de São Paulo) pela bolsa concedida e incentivo financeiro fornecido.
- Aos assessores científicos da FAPESP pelo apoio durante a execução deste trabalho.
- Aos amigos do LQA (Laboratório de Química Ambiental) e GIA (Grupo de Instrumentação e Automação): Alexandre, Aluisio, Anderson, Carlos Fidélis, Cássio, Cassiana, Celeste, Claudete, Cláudia, Clésia, Cristiane, Daniela, Débora, Emersom (Simone), Eliane, Elisa, Fabiano, Flávia, Fernanda Almeida, Fernanda, Fernandão, Fernandinho, Gislaine, Gilberto, Gilmar, Giovanna, Heber, Heronides, Ismael, Jackson, Juliana, Juliano, Leonardo, Lorena, Lucas, Luiz Alexandre (Xao-Lin), Márcia, Marco, Matheus, Mauro, Nívea, Patrícia, Paulo H., Sérgio e Sílvia pela convivência agradável que torna o trabalho mais prazeroso,
- A todos que formavam a equipe que realizava as campanhas para a Bacia do Rio Negro: Anne, Antônio Barbosa, Ademir, André Rosa, Juliana, Gabriela, Júlio, Palheta,...
- Ao pessoal da CPG, especialmente à Bel, o Rodrigo e o Elias, pela competência em lidar com a parte burocrática.
- A todos os funcionários do IQ, em especial ao Fontana, Marcos, Mario, pessoal do almoxarifado, central analítica e patrimônio.
- Ao Instituto de Química pelas facilidades e oportunidades.
- Ao pessoal do Grupo de Oração Beraká da UNICAMP que se realiza todas às 3^{as} feiras das 12:30 às 13:30 hs no CB-1, ao pessoal do Grupo de Oração Nau em Alto Mar que se realiza todas às 4^{as} feiras das 20:45 às 21:15 no CB-14 e ao pessoal da pastoral universitária, por toda a amizade e companheirismo e pela organização das missas todas às 5^a feiras (12:15 h).

- Enfim, à todos que de alguma forma acreditaram, contribuíram e estiveram presentes durante todo esse meu trabalho, o meu **muito obrigada!!!**

Curriculum Vitae

Formação Acadêmica

1. Doutorado em Ciências. Química Analítica: Ambiental (IQ/UNICAMP)
"Biogeoquímica aquática do mercúrio orgânico na Bacia do Rio Negro, Amazônia", 2005, sob a orientação do prof. Dr. Wilson de Figueiredo Jardim.
2. Mestrado em Química. Química Analítica: Ambiental (IQ/UNICAMP)
"Produção de Hg_{orgânico} em sedimentos tropicais a partir do Hg⁰: experimentos em microcosmos", 2002, sob a orientação do prof. Dr. Wilson de Figueiredo Jardim.
3. Graduação em Química, opção Bacharelado (1996-1999) pela Universidade Estadual de Londrina – UEL – Londrina, Pr.

Publicações em Revistas Científicas:

- 1) BISINOTI, M. C., JARDIM, W. F.; Production of organic mercury from Hg⁰: experiments using microcosms. Journal Brazilian Chemistry Society. Brasil, v.14, n.02, p.244 - 248, 2003.
- 2) BISINOTI, M. C., YABE, M. J. S., GIMENEZ, S. M. N. Avaliação da influência de metais pesados no sistema aquático da Bacia Hidrográfica de Londrina-PR. Analytica. São Paulo, v.08, p.22 - 27, 2003.
- 3) BISINOTI, M. C., JARDIM, W. F.; Artigo de Revisão: Avaliação do comportamento do metilmercúrio (metilHg) no ambiente. Química Nova. Brasil, v. 27, n.04, p. 593-600, 2004.
- 4) BISINOTI, M. C.; JARDIM, W. F.; O emprego de técnicas analíticas na especiação de metais pesados e sua importância para o estudo do ambiente. Cadernos Temáticos do Laboratório de Química Ambiental da UNICAMP, 2004.
- 5) MIRETZKY, P., BISINOTI, M. C., ROCHA, J. C., JARDIM, W. F.

- Factors affecting Hg (II) adsorption in soils from Rio Negro Basin - Amazon. *Química Nova*. Brasil, v. 28, n.03, p. 438-445, 2005.
- 6) MIRETZKY, P., BISINOTI, M. C., JARDIM, W. F. Sorption of mercury (II) in Amazon soils from column studies. *Chemosphere*. Oxford, v. 60, n.11, 2005, 1583-1589.
 - 7) BISINOTI, M. C.; GIMENEZ, S. M. N., YABE, M. J. S., Using principal component analysis to characterize the Tibagi River Hydrographic Basin - Parana State - Brazil. *Journal of Food, Agriculture & Environment*, Finland, v. 3, n.3/4, 2005, (in press).
 - 8) BISINOTI, M. C.; PASCHOAL, F. M. M.; YABE, M. J. S., GIMENEZ, S. M. N., The use of chemical and physical parameters to define the impact of the urbanization and industrialization about the Londrina City (Paraná State – Brazil). *Revista do Anais da ABQ*, 2005, (in press).
 - 9) BISINOTI, M. C.; FADINI, P. S.; SILVA, G. S.; JARDIM, W. F.; Hydrogen peroxide consumption as an indicator of the organic matter lability in waters from the Negro River Basin, Amazon, Brazil: implications for mercury photo-reactions. *Science of the Total Environment*, 2005, (submetido).
 - 10) BISINOTI, M. C.; BRITO JUNIOR, J. L.; GUIMARÃES, J. R.; MALM, O.; JARDIM, W. F.; Um novo método para quantificar mercúrio orgânico ($Hg_{orgânico}$) empregando a Espectrometria de Fluorescência Atômica do Vapor Frio. *Química Nova*, 2005 (submetido).
 - 11) BISINOTI, M. C.; PASCHOAL, F. M. M.; YABE, M. J. S., GIMENEZ, S. M. N., Interação da matéria orgânica com íons Cu (II) em sistema aquático urbano. *Analytica*, 2005, (submetido).
 - 12) BISINOTI, M. C.; JARDIM, W. F. Mercury speciation with emphasis in the organic species in the Negro River Basin – Amazon, Brazil. *RMZ Materials and*

Geoenvironment, Ljubljana, v.51, n. 1, p. 825-829, 2004.

- 13) BISINOTI, M. C.; FADINI, P. S.; JARDIM, W. F. The importance of the dissolved organic carbon in the mercury cycle in the Negro River Basin – Amazon, Brazil. RMZ Materials and Geoenvironment, Ljubljana, v.51, n. 1, p.821-824, 2004.

Publicações em Congressos:

1) Nacionais : 25

2) Internacionais: 04

Cursos (Total de 25), dentre eles

- 1)** Como Redigir Artigos Científicos Entidade: Departamento de Bioquímica da Universidade Estadual de Londrina, no Período: set/1999 **Carga Horária: 16 hs**
- 2)** Especiação Iônica de Nutrientes e Metais Pesados em Soluções Aquosas Entidade: Instituto Agrônomo de Campinas/IAC Período: 27 e 28/08/2000 **Carga Horária: 16 h.**
- 2)** Introdução ao Spring: Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais/ INPE Período: 06 a 10/05/2002 **Carga Horária: 40 h.**

Participação em eventos: 30, sendo 1 internacional.

Prêmio

Contemplada com uma Láurea Acadêmica devido ao excelente desempenho acadêmico durante a graduação com média acumulada de 9,3.

RESUMO

BIOGEOQUÍMICA AQUÁTICA DO MERCÚRIO ORGÂNICO NA BACIA DO RIO NEGRO, AMAZÔNIA

A dinâmica biogeoquímica do $Hg_{orgânico}$ nas águas da Bacia do Rio Negro foi investigada efetuando-se os seguintes estudos: (i) medidas das concentrações de Hg_{total} , $Hg_{reativo}$ e $Hg_{orgânico}$, em águas naturais, e de Hg_{total} , $Hg_{orgânico}$ e metilHg em sedimentos, ambos provenientes de águas brancas e pretas; (ii) avaliação da labilidade e da fotooxidação da matéria orgânica; (iii) fotodegradação do metilHg na superfície das águas e formação do Mercúrio Dissolvido Gasoso (MDG), e (iv) investigação da influência da matéria orgânica lábil na formação de $Hg_{orgânico}$ a partir de Hg^{2+} . Os resultados mostraram que a concentração de $Hg_{orgânico}$ nas águas pretas ($<0,01$ a $1,63$ $ng\ L^{-1}$) é maior do que nas águas brancas ($<0,01$ a $0,41$ $ng\ L^{-1}$), sendo este mesmo comportamento observado para as diferentes espécies de mercúrio. Foi proposto um indicador da labilidade da matéria orgânica de ocorrência natural com base na reação envolvendo a cinética de consumo de peróxido de hidrogênio. A cinética de pseudo primeira ordem indica a presença de matéria orgânica lábil, a qual pode agir como agente redutor, estimulando a presença de Hg^0 na coluna d'água. A produção de $Hg_{orgânico}$ em águas pretas e brancas enriquecidas com matéria orgânica lábil foi de $6,3$ e $2,9$ $ng\ L^{-1}\ dia^{-1}$, respectivamente, o qual é duas vezes maior quando comparado aos casos envolvendo a presença de matéria orgânica recalcitrante. Foi constatado que a radiação solar é capaz de degradar 55% do metilHg presente na superfície das águas brancas, sendo um dos produtos o Hg^{2+} . Já nas águas pretas a fotodegradação do metilHg foi ainda maior (até 80 %), sendo este resultado atribuído à natureza da matéria orgânica e/ou a presença de oxidantes geradores de radicais hidroxilas, como Fe^{2+} e peróxido de hidrogênio. Os resultados deste trabalho juntamente com outros que têm sido realizados nesta mesma região forneceram subsídios para a elaboração de um modelo representativo do ciclo biogeoquímico do mercúrio na Bacia do Rio Negro-AM.

Palavras-chave: *mercúrio orgânico, matéria orgânica lábil, águas brancas e pretas, oxidantes naturais.*

ABSTRACT

**AQUATIC BIOGEOCHEMISTRY OF ORGANIC MERCURY IN THE NEGRO
RIVER BASIN, AMAZON**

The biogeochemistry of organic mercury in Rio Negro Basin waters was investigated through the following measurements and studies: (i) measurements of total, reactive and organic mercury present in natural waters, and total, organic and methyl mercury present in sediments, both from black and white waters, (ii) evaluation of the organic matter lability and its photooxidation, (iii) investigation of the photodegradation of methylmercury in surface waters and Dissolved Gaseous Mercury (DGM) formation, and (iv) investigation of the influence of naturally occurring labile organic matter in the production of organic mercury from Hg^{2+} . Organic mercury concentrations in black waters (from <0.01 to 1.63 ng L^{-1}) are higher than those found for the white waters (from <0.01 to 0.41 ng L^{-1}), a pattern that was observed for all mercury species. An indicator for organic matter lability was proposed, based on the reactions involving hydrogen peroxide consumption. First-order kinetics indicated the presence of labile organic matter, which acted as a mercury reducing agent, stimulating DGM production in the water column. Organic mercury production in white and black waters enriched with labile organic matter was 6.3 and $2.9 \text{ ng L}^{-1} \text{ day}^{-1}$, respectively, two times higher than that observed when recalcitrant organic matter was present. Solar radiation was found to degrade 55% of methylmercury present in the surface white waters, to Hg^{2+} and other products. For black waters, methylmercury photodegradation was higher than in white waters (up to 80%). This behavior was attributed to the nature of the organic matter and/or presence of oxidants in black waters which lead to the formation of hydroxyl radicals, such as Fe^{2+} and hydrogen peroxide. These results contribute to the elaboration of a representative model of the biogeochemistry cycle of mercury in the Rio Negro Basin -AM.

Keywords: *organic mercury, labile organic matter, black and white waters, natural oxidants.*

SUMÁRIO

Lista de Figuras	xxv
Lista de Tabelas	xxxii
Lista de Abreviaturas	xxxv
Capítulo 1. Apresentação e Objetivos	01
Capítulo 2. Introdução	05
Capítulo 3. Revisão Bibliográfica	09
3.1. Aspectos Gerais	11
3.2. Mercúrio na biota e seres humanos	15
3.3. O ciclo do mercúrio	16
3.4. A Bacia do Rio Negro	18
3.5. Fotoquímica das águas	21
3.6. Fotoreatividade e fotooxidação da matéria orgânica	24
Capítulo 4. Monitoramento das espécies de mercúrio em água e sedimento	27
4.1. Introdução	29
4.2. Experimental	31
4.2.1 Reagentes	31
4.2.2. Métodos empregados para a caracterização físico-química das águas	34
4.2.3. Limpeza da vidraria destinada às análises das várias formas de mercúrio em água e sedimento	38
4.2.4. Locais de amostragem	39
4.2.5. Quantificação das formas de mercúrio	41
4.3. Resultados e Discussão	49
4.3.1. Estabilidade de metilHg em diclorometano	49
4.3.2. Avaliação das perdas de metilHg durante o transporte do campo para o laboratório	50
4.3.3. Caracterização físico-química das águas da Bacia do Rio Negro	51
4.3.4. Especiação de Hg nas águas da Bacia do Rio Negro	54

4.3.5. Comportamento das espécies de Hg durante um ciclo hidrológico anual em um corpo aquático de águas pretas	63
4.3.6. Caracterização dos sedimentos da Bacia do Rio Negro	67
4.3.7. Comparação dos valores de Hg _{orgânico} com os valores de metilHg obtidos por CG-ECD nos sedimentos da Bacia do Rio Negro	70
4.3.8. Proficiência do LQA para análise de Hg _{total} em material biológico por CVAAS	75
4.4. Conclusões	77
Capítulo 5. Estudo da labilidade e fotooxidação da matéria orgânica	82
5.1. Introdução	83
5.2. Parte Experimental	85
5.2.1. Proposta de um indicador de labilidade da matéria orgânica das águas da bacia do Rio Negro	85
5.2.2. Caracterização de amostras de águas por UV/VIS	87
5.2.3. Estudo da fotooxidação da matéria orgânica dissolvida nas águas da bacia do Rio Negro	87
5.3. Resultados e discussão	88
5.3.1. Influência do material particulado na cinética de consumo de peróxido de hidrogênio em água	88
5.3.2. Concentração de peróxido de hidrogênio em águas naturais	89
5.3.3. Cinética de consumo do peróxido de hidrogênio em águas pretas e brancas da bacia do Rio Negro	91
5.3.4. Aplicação da cinética de consumo de peróxido de hidrogênio para avaliar a labilidade da matéria orgânica	95
5.3.5. Caracterização das amostras de água empregando UV/VIS	99
5.3.6. Fotooxidação da matéria orgânica proveniente das águas da Bacia do Rio Negro	101
5.4. Conclusões	105
Capítulo 6. Fotodegradação do metilHg e formação do MDG em águas naturais	107

6.1. Introdução	109
6.2. Parte Experimental	110
6.2.1. Efeito da presença do Fe^{2+} , ácido cítrico, microorganismos e matéria orgânica lábil na fotodegradação do metilHg e formação do MDG em águas brancas e pretas	110
6.2.2. Avaliação do efeito da matéria orgânica lábil na produção de $\text{Hg}_{\text{orgânico}}$ em fase aquosa a partir de Hg^{2+}	114
6.2.3. Quantificação de Fe^{2+}	114
6.2.4. Quantificação de peróxido de hidrogênio	114
6.3. Resultados e discussão	114
6.3.1. Experimentos fotoquímicos realizados em águas brancas e pretas na Bacia do Rio Negro	114
6.3.2. O papel da matéria orgânica na produção de $\text{Hg}_{\text{orgânico}}$	124
6.4. Conclusões	127
7. Conclusões e considerações finais da dinâmica biogeoquímica do metilHg nas águas da Bacia do Rio Negro	129
7.1. Contribuições analíticas	131
7.2. Contribuições para o ciclo do mercúrio	132
8. Referências bibliográficas	135
9. Apêndices	157
Apêndice I - Dados referentes à campanha realizada em Janeiro/2002 (período de seca)	159
Apêndice II - Dados referentes à campanha realizada em Janeiro/2003 (período de seca)	163
Apêndice III - Dados referentes à campanha realizada em Junho/2003 (período de chuvas)	165
Apêndice IV - Dados referentes à campanha realizada em Janeiro/2004 (período de seca)	167
Apêndice V - Dados referentes ao material referência certificado BCR-580	169

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1.: Ciclo do mercúrio em ambientes naturais, excluindo as reações entre Hg e material particulado	17
Figura 3.2: Espectro eletromagnético	22
Figura 4.1: Sistema FIA para determinação de amônia, nitrito e nitrato em águas. C: coluna de resina de troca iônica mista (aniônica e catiônica); P: bomba peristáltica; DC: cela de difusão; FC: cela de condutância; B: banho de água isolado; R: reagente NaOH/EDTA; V: válvula eletromecânica de três vias; RC: coluna de redução e S: amostragem (Faria e Pasquini, 1991)	35
Figura 4.2: Imagem de satélite mostrando a região de estudo deste trabalho ao norte (bacia do Rio Negro), destacando os principais tributários e ao sul (Rio Solimões)	40
Figura 4.3: Esquema da coluna de quartzo contendo em seu interior areia de quartzo recoberta por ouro, empregada na quantificação das várias formas de mercúrio por CVAFS	41
Figura 4.4: Montagem do sistema para detecção de Hg ⁰ usando CVAFS	42
Figura 4.5: Diagrama esquemático do frasco extrator empregado na redução de Hg ²⁺ para Hg ⁰	43
Figura 4.6: Avaliação da estabilidade do padrão de metilHg em diclorometano em função do tempo de armazenamento em refrigerador a 4 °C, sendo (■) 0,4 ng L ⁻¹ e (▲) 1,2 ng L ⁻¹ de metilHg	49
Figura 4.7: Avaliação da estabilidade do metilHg em amostras naturais de águas pretas da Bacia do Rio Negro acondicionadas em garrafas de água mineral	51
Figura 4.8: Relação entre a concentração de Hg _{orgânico} e sulfato em rios e lagos de águas pretas coletados na Bacia do Rio Negro no período de Janeiro/2002 a Janeiro/2004	57
Figura 4.9: Correlação entre os dados de Hg _{orgânico} e Hg _{reativo} para os pontos amostrados na Bacia do Rio Negro durante as quatro campanhas	59
Figura 4.10: Variação temporal da concentração de Hg _{orgânico} no Lago Iara na Bacia do Rio Negro (AM), coletado em dois anos consecutivos. Os testes de recuperação com adição de 5 ng L ⁻¹ de metilHg indicaram 91,2 % de recuperação	60
Figura 4.11: Variação temporal das espécies de Hg no Lago Iara coletadas em	61

Janeiro/2004

- Figura 4.12:** Perfil vertical das espécies de Hg no Lago Ramada coletadas em Janeiro/2004 às 5h. 62
- Figura 4.13:** Perfil vertical das espécies de Hg no Lago Ramada coletadas em Janeiro/2004 às 14 h 62
- Figura 4.14:** Correlação entre os dados de cota do nível da água e Hg_{total} para o ponto coletado entre os Igarapés do Tarumã e do Tarumã Mirim 65
- Figura 4.15:** Correlação entre os dados de cota do nível da água e $Hg_{orgânico}$ para o ponto coletado entre os Igarapés do Tarumã e do Tarumã Mirim 65
- Figura 4.16:** Correlação entre os dados de $Hg_{orgânico}$ e $Hg_{reativo}$ para o ponto entre os Igarapés de Tarumã e de Taruma Mirim 66
- Figura 4.17:** Curva analítica típica de calibração do metilHg por GC-ECD 71
- Figura 4.18:** Cromatograma típico obtido para os padrões de metilHg de 50, 100, 200 e 250 $\mu g L^{-1}$ 72
- Figura 4.19:** Cromatograma obtido para oito injeções do padrão de metilHg de 50 $\mu g L^{-1}$ 72
- Figura 4.20:** Cromatograma obtido para o padrão de metilHg de 10 $\mu g L^{-1}$ em duplicata 73
- Figura 4.21:** Cromatograma obtido para o padrão de metilHg de 5 $\mu g L^{-1}$ em triplicata 73
- Figura 4.22:** Cromatograma obtido para oito injeções do branco da amostra 74
- Figura 5.1:** Esquema ilustrativo do enriquecimento das amostras de água com matéria orgânica proveniente de solos de florestas alagáveis de região de águas brancas e pretas na Bacia do Rio Negro 86
- Figura 5.2:** Esquema ilustrativo do sistema empregado para estudar a fotoxidação da matéria orgânica proveniente de águas brancas e pretas da Bacia do Médio Rio Negro, sendo (a) lâmpada UV-254 nm e (b) lâmpada luz negra-365 nm. O reator cilíndrico foi construído com $h = 41$ cm, $r = 2,1$ cm e $V = 412$ mL 88
- Figura 5.3: a)** O efeito do material particulado na cinética de consumo de peróxido de hidrogênio em águas do rio Negro, sendo (■) natural e (□) filtrada em 0,2 μm ; **b)** Comportamento temporal da concentração de peróxido de hidrogênio em corpos aquáticos de águas pretas (■ Lago Iara, ▼ Confluência entre os Igarapés do Tarumã e 89

do Tarumã Mirim) e águas brancas (▲ Rio Branco)

Figura 5.4: Cinética de consumo de peróxido de hidrogênio em função do tempo em águas pretas do Lago Iara, (a) natural (COD = 8,2 mg L⁻¹) e (b) enriquecida com matéria orgânica (COD = 24,0 mg L⁻¹). L indica que as garrafas foram exposta a luz natural do laboratório e D indica que as garrafas foram mantidas no escuro dentro do laboratório 92

Figura 5.5: Cinética de consumo de peróxido de hidrogênio em função do tempo em águas brancas do R. Branco, (a) natural (COD = 5,4 mg L⁻¹) e (b) enriquecida com matéria orgânica (COD = 36,2 mg L⁻¹). L indica que as garrafas foram exposta a luz natural do laboratório e D indica que as garrafas foram mantidas no escuro dentro do laboratório 93

Figura 5.6: Determinação gráfica da constante de velocidade de reação de primeira ordem. A reta é a interpolatriz de ln [A] contra t e o coeficiente angular é k (Rio Branco, k = 0,1520 e Lago Iara, k = 0,1801) 94

Figura 5.7: Avaliação da cinética de consumo do H₂O₂ adicionado a uma amostra de água MilliQ®, numa concentração inicial de 8000 nmol L⁻¹ 94

Figura 5.8: (a) Avaliação do consumo de H₂O₂ adicionado a uma amostra de água do ponto coletado entre a confluência dos Igarapés do Tarumã e do Tarumã Mirim (Junho 2003, período de cheia), numa concentração inicial de 8000 nmol L⁻¹; **(b)** Cinética de pseudo primeira ordem para amostra de água coletada entre os Igarapés do Tarumã e Tarumã Mirim, apresentando dois mecanismos, sendo um mais lento e o outro mais rápido 95

Figura 5.9: (a) Avaliação do consumo do H₂O₂ adicionado a uma amostra de água preta coletada em Janeiro 2004 (período de seca), numa concentração inicial de 8000 nmol L⁻¹, **(b)** Aplicações de cálculos para avaliar se a cinética de consumo de peróxido de hidrogênio é de pseudo primeira ordem para a amostra de água descrita na letra a 96

Figura 5.10: Consumo de peróxido de hidrogênio para o mecanismo mais rápido em amostras de água coletadas na confluência dos Igarapés do Tarumã e do Tarumã Mirim durante diferente meses do ano, **(a)** período de cheia e, **(b)** período de seca. A concentração de peróxido inicial foi de ~8000 mmol L⁻¹ 98

Figura 5.11: Consumo de peróxido de hidrogênio para o mecanismo mais lento em 98

amostras de água coletadas na confluência dos Igarapés do Tarumã e do Tarumã Mirim durante diferentes meses do ano, **(a)** período de cheia e, **(b)** período de seca. A concentração de peróxido inicial foi de $\sim 8000 \text{ mmol L}^{-1}$.

Figura 5.12: Correlação entre o tempo de meia vida do peróxido de hidrogênio em função da cota do nível da água para as águas da Bacia do Rio Negro (ponto coletado entre os Igarapés do Tarumã e do Tarumã Mirim) 99

Figura 5.13: **(a)** Espectro de absorção de várias amostras de água filtrada na Bacia do Rio Negro, **(b)** Correlação entre a concentração de COT e a absorvância no comprimento de onda de 260 nm para os vários pontos amostrados na Bacia do Rio Negro na campanha de Janeiro/2004 100

Figura 5.14: Variação dos parâmetros (COD, CO_2 , H_2O_2) em função do tempo para água natural do R. Branco (filtrada em $0,45 \mu\text{m}$) e expostas em reator cilíndrico a radiação **(a)** 254 nm e **(b)** 365 nm, sendo COT e CO_2 em mg L^{-1} e H_2O_2 em nmol L^{-1} 101

Figura 5.15: Variação dos parâmetros (COD, CO_2 , H_2O_2) em função do tempo para água (filtrada em $0,45 \mu\text{m}$) do Rio Branco enriquecida com matéria orgânica e exposta à radiação **(a)** 254 e **(b)** 365 nm, sendo COT e CO_2 em mg L^{-1} e H_2O_2 em nmol L^{-1} 102

Figura 5.16: Variação dos parâmetros (COD, CO_2 , H_2O_2) em função do tempo para água (filtrada em $0,45 \mu\text{m}$) do Lago Iara (águas pretas) natural, exposta à radiação **(a)** 254 nm e **(b)** 365 nm, sendo COT e CO_2 em mg L^{-1} e H_2O_2 em nmol L^{-1} 103

Figura 5.17: Variação dos parâmetros (COD, CO_2 , H_2O_2) em função do tempo para água (filtrada em $0,45 \mu\text{m}$) do Lago Iara (águas pretas) enriquecida com matéria orgânica e exposta à radiação **(a)** 254 nm e **(b)** 365 nm, sendo COT e CO_2 em mg L^{-1} e H_2O_2 em nmol L^{-1} 103

Figura 6.1: Montagem experimental dos experimentos fotoquímicos, onde as garrafas PET contendo as amostras de águas brancas e pretas, que receberam a adição dos reagentes descritos no item 6.2.1, estão mantidas submersas nas águas do Rio Negro, reproduzindo portanto as condições ambientais encontrada nos corpos aquáticos da Bacia do Rio Negro 111

Figura 6.2: Espectro de absorvância no UV/VIS do material empregado na confecção da garrafa PET empregada para a realização dos experimentos fotoquímicos 115

Figura 6.3: Degradação de metilHg quantificado como $\text{Hg}_{\text{orgânico}}$ **(i)** no Lago Iara 116

(águas pretas, pH 4,1; COT de 15 mg L⁻¹ (natural), **(ii)** Rio Branco (águas brancas, pH 6,8 e COT de 3,5 mg L⁻¹) e em **(iii)** água ultrapura, todas contaminadas com 50 ng L⁻¹ de metilHg. Estas amostras foram colocadas na superfície do rio e mantidas expostas no claro e no escuro (envoltas em papel alumínio) à radiação solar. A média da intensidade solar foi 3,2 mW cm⁻² (365 nm)

Figura 6.4: Degradação de metilHg quantificado como Hg_{orgânico} **(a)** no Lago Nazaré e **(b)** Rio Branco, ambas contaminadas com 50 ng L⁻¹ de metilHg e adição de Fe²⁺ e/ou catalase. Estas amostras foram colocadas na superfície do rio e mantidas expostas no claro e no escuro (envoltas em papel alumínio) à radiação solar. A média da intensidade solar foi 2,8 mW cm⁻² (365 nm) 119

Figura 6.5: Degradação do metilHg quantificado como Hg_{orgânico} em águas do Lago Nazaré. Pontos pretos correspondem às amostras de água nas quais foi adicionado 50 ng L⁻¹ metilHg e 2 mg L⁻¹ de ácido cítrico, pontos vermelhos correspondem às amostras que receberam a adição de 50 ng L⁻¹ metilHg. Todas as amostras anteriores foram expostas à radiação solar e mantidas no claro. Os pontos em verde claro e azul correspondem às amostras anteriores na mesma ordem, sendo que estas permaneceram no escuro durante todo o experimento (expostas à radiação solar). A média da intensidade solar foi 3,2 mW cm⁻² (365 nm) 121

Figura 6.6: Avaliação da cinética de degradação do metilHg em águas brancas e pretas da Bacia do Rio Negro 122

Figura 6.7: Formação de MDG em águas do Rio Branco e do Lago Iara. Todas as amostras foram contaminadas inicialmente com 50 ng L⁻¹ de metilHg e, em seguida, colocadas na superfície do rio e mantidas expostas no claro e no escuro (envoltas em papel alumínio) à radiação solar 124

Figura 6.8: Comportamento das espécies de mercúrio na fase aquosa do microcosmo contaminado com Hg²⁺ para as águas do **(a)** Rio Branco natural e **(b)** Rio Branco enriquecida 126

Figura 6.9: Comportamento das espécies de mercúrio na fase aquosa do microcosmo contaminado com Hg²⁺ para as águas do **(a)** Lago Iara natural e **(b)** Lago Iara enriquecida 126

Figura 7.1: Modelo da dinâmica do metilHg em águas pretas da Bacia do Rio Negro 133

Figura 7.2: Modelo da dinâmica do metilHg em águas brancas da Bacia do Rio Negro 133

Figura 7.3: Modelo do ciclo do mercúrio para a Bacia do Rio Negro 134

LISTA DE TABELAS

TABELA 4.1: Valores de recuperação de metilHg em amostras de água	50
TABELA 4.2: Caracterização físico-química das águas da Bacia do Rio Negro (AM), valores médios obtidos nas campanhas realizadas de Janeiro/2002 a Janeiro/2004. Nesta, AP indica águas pretas e AB indica águas brancas	52
TABELA 4.3: Especificação de nitrogênio nas águas coletadas em expedição para a Bacia do Rio Negro (AM). Os resultados estão expressos em $\mu\text{g L}^{-1}$. Nesta, AP indica águas pretas e AB indica águas brancas	53
TABELA 4.4: Caracterização das águas da Bacia do Rio Negro por CO_2 e sulfato. Nesta, AP indica águas pretas e AB indica águas brancas	54
TABELA 4.5: Valores médios das concentrações das espécies de mercúrio (ng L^{-1}) em águas coletadas na Bacia do Rio Negro durante as quatro campanhas realizadas. AP indica águas pretas e AB indica águas brancas	55
TABELA 4.6: Concentração das espécies de mercúrio (ng L^{-1}) em águas da Bacia do Rio Negro comparado com os valores encontrados em outros corpos aquáticos no mundo.	58
TABELA 4.7: Variação sazonal das espécies de mercúrio no ponto coletado entre os Igarapés do Tarumã e do Tarumã Mirim	63
TABELA 4.8: Valores de Hg_{total} e $\text{Hg}_{\text{orgânico}}$ nos sedimentos provenientes da Bacia do Rio Negro e de outros locais	68
TABELA 4.9: Valores de CHN para os sedimentos da Bacia do Rio Negro	69
TABELA 4.10: Concentrações de metilHg ($n=5$) e $\text{Hg}_{\text{orgânico}}$ ($n=10$) encontradas nos sedimentos provenientes da Bacia do Rio Negro e do BCR-580	75
TABELA 4.11: Valores obtidos de Hg_{total} para as amostras certificadas de peixe analisadas no LQA	77
Tabela 5.1: Constante da cinética de pseudo primeira ordem (k_1 , k_2) e valor do tempo de meia-vida ($t_{1/2}$) para o consumo de peróxido de hidrogênio em amostras de água coletada na confluência dos Igarapés do Tarumã e do Tarumã Mirim ($\text{pH} = 4,8$)	97
TABELA 5.2: Parâmetros monitorados durante a exposição das amostras de águas brancas e pretas, provenientes da Bacia do Rio Negro, sendo natural e enriquecida com	104

matéria orgânica e exposta às radiações 254 nm e 365 nm

TABELA 6.1: Porcentagem de degradação de metilHg quantificado como Hg_{orgânico}, que provavelmente foi transformado em Hg²⁺ 120

TABELA 6.2: Valores de COT para as amostras de água da Bacia do Rio Negro 124

TABELA 9.I.1: Perfil vertical realizado no Lago Iara: 27/01/2002 às 14:00 h, medida de secchi = 1m e T = 29,6 °C 159

TABELA 9.I.2: Perfil vertical realizado no Lago Iara: 27/01/2002 às 23:00 h, T = 29,3 °C 159

TABELA 9.I.3: Perfil vertical realizado no Lago Iara: 28/01/2002 às 12:00 h, medida de secchi = 1 m e T = 31,6 °C 160

TABELA 9.I.4: Perfil temporal dos parâmetros ambientais do Lago Araça: 31/01/2002-02/02/2002 160

TABELA 9.I.5: Parâmetros ambientais de um igarapé em diferente locais de amostragem (30/01/2002) 161

TABELA 9.I.6: Perfil temporal dos parâmetros ambientais do Lago Iara: 26/01/2002-28/01/2002 161

TABELA 9.I.7: Perfil temporal dos parâmetros ambientais do Rio Branco (águas brancas): 31/01/2002-02/02/2002 162

TABELA 9.II.1: Valores das concentrações das espécies de Hg em águas provenientes da Bacia do Rio Negro. As concentrações estão expressas em ng L⁻¹ 163

TABELA 9.II.2: Especificação de nitrogênio nas águas coletadas em expedição para a Bacia do Rio Negro (AM), em Janeiro de 2003. Os resultados estão expressos em µg L⁻¹ 163

TABELA 9.II.3: Caracterização das águas da Bacia do Rio Negro (Janeiro 2003) por CO₂, COT e sulfato 164

TABELA 9.II.4: Caracterização físico-química das águas da Bacia do Rio Negro (AM), coletadas em campanha realizada em Janeiro de 2003 164

TABELA 9.III.1: Valores das espécies de mercúrio em águas da Bacia do Rio Negro 165

TABELA 9.III.2: Valores obtidos dos ânions quantificados em águas da Bacia do Rio Negro 165

TABELA 9.III.3: Caracterização físico-química das águas da Bacia do Rio Negro- AM 166

TABELA 9.IV.1: Especificação de Hg nas amostras de água coletadas na Bacia do Rio 167

Negro em Janeiro de 2004

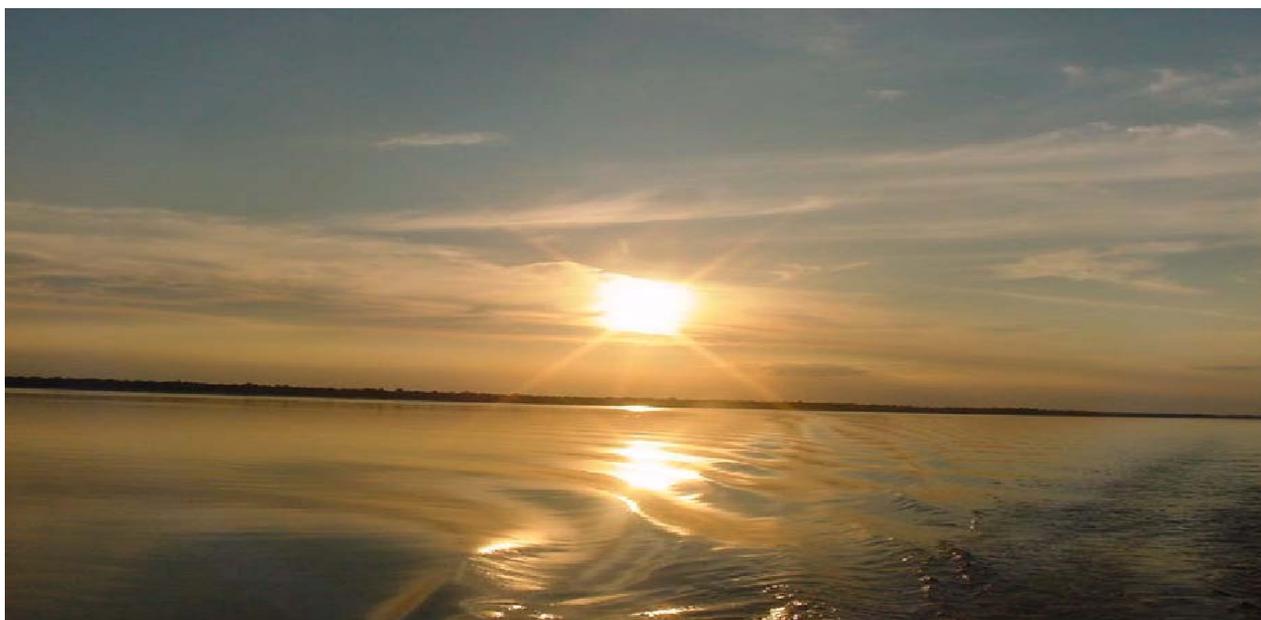
TABELA 9.IV.2: Caracterização físico-química das águas da Bacia do Rio Negro (AM), 168
coletadas em campanha realizada em Janeiro de 2004

TABELA 9.V.1: Mercúrio e metilmercúrio no sedimento estuarino (BCR-580). 169

LISTA DE ABREVIações

AB	Águas brancas
AP	Águas pretas
BCR	Material de Referência Certificado
CID	Carbono Inorgânico Dissolvido
C/N	Relação carbono/nitrogênio
COD	Carbono Orgânico Dissolvido
C _{orgânico}	Carbono Orgânico
COT	Carbono Orgânico Total
CPRM	Companhia de Pesquisas em Recursos Minerais
CVAAS	Espectrômetro de Absorção Atômica do Vapor Frio
CVAFS	Espectrômetro de Fluorescência Atômica do Vapor Frio
EPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos
FIA	Análise por Injeção em Fluxo
GC-ECD	Cromatógrafo a Gás com Detector por Captura de Elétrons
Hg _{orgânico}	Mercúrio orgânico
Hg _{reativo}	Mercúrio reativo
Hg _{total}	Mercúrio total
LBA	Experimento de Larga Escala da Biosfera-Atmosfera da Amazônia
LD	Limite de Detecção
LQ	Limite de Quantificação
LQA	Laboratório de Química Ambiental
MDG	Mercúrio dissolvido gasoso
metilHg	Metilmercúrio
MOD	Matéria orgânica dissolvida
PAR	Radiação Fotossintética Ativa
PET	Garrafas de Polietileno Tereftalato
SH	Substâncias Húmicas
SHA	Substâncias Húmicas Aquáticas
SUREG	Superintendência Regional de Manaus
UV/VIS	Ultravioleta/Visível

Capítulo 1. APRESENTAÇÃO E OBJETIVOS



Pôr-do-sol vista do Rio Negro

1. APRESENTAÇÃO E OBJETIVOS

O tema desta tese de doutorado será apresentado em 6 capítulos distintos que possibilitarão estimar o comportamento do Hg_{orgânico} nas águas da Bacia do Rio Negro contribuindo para o entendimento do ciclo biogeoquímico do mercúrio na mesma. No primeiro capítulo será apresentada uma introdução expondo as justificativas para a realização deste trabalho. No segundo capítulo uma revisão bibliográfica enfocando os principais aspectos teóricos sobre o comportamento do mercúrio no ambiente visa fornecer subsídios para o entendimento dos experimentos realizados, além de contribuir para o entendimento da dinâmica biogeoquímica do Hg na Bacia do Rio Negro. No terceiro capítulo os métodos analíticos empregados na determinação das espécies de mercúrio nos dois compartimentos aquáticos (água e sedimento) serão discutidos com ênfase na avaliação da exatidão e validação dos mesmos, bem como apresentação do protocolo de coleta e armazenamento das amostras de água para quantificação de Hg_{orgânico}. Além disso, neste capítulo serão apresentados os resultados dos parâmetros físico-químicos e espécies de mercúrio monitoradas no período de Janeiro/2002 a Janeiro/2004 em rios e lagos de águas brancas e pretas da Bacia do Rio Negro, os quais permitirão determinar as principais fontes e estoque das espécies de mercúrio para este ecossistema aquático.

O quarto capítulo versa sobre a investigação das principais transformações que alteram a especiação do mercúrio favorecendo a formação das espécies orgânicas através do conhecimento do papel da matéria orgânica nestas águas. Para isto será proposto o emprego da cinética de consumo de peróxido de hidrogênio como indicador da labilidade da matéria orgânica nestas águas, bem como a avaliação da fotooxidação da mesma, além de outras características relevantes. Este procedimento permitirá diferenciar a matéria orgânica lábil da recalcitrante inferindo sobre a dinâmica do metilHg nestas águas.

No quinto capítulo serão apresentados os resultados de uma investigação mais profunda sobre o papel da radiação solar na fotodegradação do metilHg na superfície das águas brancas e pretas da bacia do Rio Negro. Além disto, será avaliado o efeito da presença do Fe²⁺, da matéria orgânica recém aportada no ambiente aquático (lábil) e das condições bióticas e abióticas na degradação do metilHg e formação de Hg⁰. Estes resultados permitirão avaliar as principais

rotas de degradação do metilHg em ambientes aquáticos tornando possível a elucidação de uma parte muito importante do ciclo do mercúrio nesta bacia.

O sexto e último capítulo contém uma conclusão geral da dinâmica biogeoquímica do metilHg na Bacia do Rio Negro com ênfase nas fontes e rotas de formação e/ou degradação do mesmo em águas brancas e pretas. Os resultados permitirão criar um modelo global do ciclo biogeoquímico do mercúrio nesta bacia. Este capítulo também apresentará as principais linhas de pesquisa que merecem ser ainda investigadas para a compreensão da biogeoquímica aquática do metilHg.

Capítulo 2. INTRODUÇÃO



Rio Negro próximo ao vilarejo de Carvoeiro

2. INTRODUÇÃO

O interesse crescente no diagnóstico da contaminação por mercúrio se deve ao elevado potencial tóxico deste para a biota e para os seres humanos e à importância do conhecimento do seu ciclo biogeoquímico, envolvendo a distribuição, bioacumulação, biomagnificação, transformação e transporte no ambiente (Vázquez *et alii*, 1999). A especiação química é considerada a ferramenta mais importante para o entendimento da ecotoxicologia do mercúrio, embora sua quantificação em ambientes naturais seja bastante complexa. As espécies predominantes em cada corpo aquático será dependente das suas características químicas como pH, alcalinidade, potencial redox, matéria orgânica, solubilidade e outras. No ambiente aquático, o mercúrio pode ser metilado por processos biológicos e/ou químicos, bem como por processos abióticos (Hamasaki *et alii*, 1995; Oremland *et alii*, 1991, Callister e Winfrey, 1986; Bisinoti e Jardim, 2004). Dentre as espécies de mercúrio, o metilHg é a mais tóxica, o que se deve a sua elevada estabilidade, solubilidade lipídica e propriedades iônicas que lhe permite atravessar membranas de organismos vivos (WHO, 1990).

A Bacia do Rio Negro, região de estudo deste trabalho, ocupa uma área de 696.800 km² o que representa 14% da área total da Amazônia Brasileira (6.430.000 km²) e tem como principal tributário o Rio Negro que possui uma extensão de aproximadamente 1700 km (IBGE, 1944). Esta área é considerada relativamente preservada e apresenta três tipos de águas: águas brancas, pretas e claras (Wallace, 1853; Sioli, 1985). Além disto, este ecossistema é caracterizado pelo variado tipo de solo, vegetação, áreas desflorestadas e principalmente por duas estações hidrológicas distintas: o período de seca (Setembro a Fevereiro) e o período de chuvas (Março a Agosto) durante o qual o nível das águas aumenta em até 15 metros. No período de chuvas os rios inundam as áreas de florestas formando os chamados igapós, os quais agem como importante fonte de matéria orgânica lábil para estes ecossistemas aquáticos, podendo influir no ciclo do mercúrio.

Na bacia do Rio Negro têm sido observada concentrações de mercúrio semelhante ou superior as encontradas em regiões com intensa atividade de garimpo (Padovani *et alii*, 1995; Lechler *et alii*, 2000; Dolbec *et alii*, 2001), nos peixes, nos cabelos das populações ribeirinhas (Malm, 1998; Silva-Forsberg *et alii*, 1999; Barbosa *et alii*, 2001; 2003), bem como nos solos, sedimentos e ar (Fadini, 1999; Silva, 2004; Bisinoti, 2002). Em trabalho realizado por Fadini e

Jardim (2001) foi sugerido que os solos são fontes pré-antrópicas de mercúrio para os sistemas aquáticos da Bacia do Rio Negro, devido aos elevados valores de Hg encontrados nas diferentes matrizes ambientais, e que a respectiva bacia está provavelmente sob a influência do ciclo global do mercúrio. Além disto, esta bacia apresenta ambientes ideais para a metilação e bioacumulação de mercúrio. Segundo Silva-Forsberg e colaboradores (1999), as florestas alagadas e, os lagos associados ao sistema fluvial e as extensas áreas de solos hidromórficos na parte ocidental da bacia são habitats ricos em material orgânico, freqüentemente anaeróbio e prováveis locais de metilação. Estes mesmos autores encontraram valores elevados de mercúrio em tributários, drenando extensos campos contendo solos podzólicos hidromórficos, que foram identificados como as fontes mais prováveis de mercúrio e de metilação na região.

Estudos realizados no LQA (Laboratório de Química Ambiental - UNICAMP), com amostras de sedimento da Bacia do Rio Negro, demonstraram que o mercúrio metálico pode ser transformado, nos sedimentos, em $Hg_{orgânico}$ sob condições aeróbias e anaeróbias (Bisinoti e Jardim, 2003). Dados preliminares também mostraram que em corpos de águas brancas nesta bacia, a concentração de $Hg_{orgânico}$ é da ordem de 2,5% do estoque total de Hg, chegando a 10-15 % nas águas pretas (Bisinoti, 2002). Acredita-se que pelo menos 80% deste mercúrio orgânico esteja na forma de metilHg, composto extremamente tóxico e de vital importância para o entendimento da ecotoxicologia deste metal.

Capítulo 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA



CantaGalo no Rio Negro

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Aspectos gerais

A metilação do mercúrio e subsequente acúmulo na biota é maior no ambiente aquático do que no terrestre e pode ser considerada a etapa chave para o entendimento do ciclo do Hg (Hoffman *et alii*, 2003). Dentre as espécies de mercúrio, o metilHg é a mais tóxica e o interesse em seu estudo se deve principalmente à capacidade de ser acumulado através da adsorção em material particulado, na ingestão de alimentos, principalmente de peixes, bem como sua entrada antrópica no ambiente, em até um milhão de vezes ao longo da cadeia alimentar aquática. Nos sedimentos, o metilHg é consideravelmente mais tóxico que o mercúrio inorgânico, apesar de representar em média, apenas cerca de 1,5% do estoque de mercúrio total. Particulados ricos em Hg^{2+} são transportados para o sedimento onde o metal pode ser metilado por bactérias sulfato-redutoras. Em adição à metilação, as bactérias presentes no sedimento podem também desmetilar o metilHg, via reação reversa. O balanço das reações de metilação e desmetilação determina se um ambiente atuará como fonte ou sumidouro de metilHg (Vásquez *et alii*, 1999; Bisinoti e Jardim, 2004).

As principais espécies de mercúrio de interesse ambiental determinadas em corpos aquáticos são o metilHg, o mercúrio dissolvido gasoso (MDG), o $\text{Hg}_{\text{reativo}}$ e o Hg_{total} . O metilHg, como citado anteriormente, traz informação do estoque da espécie orgânica de mercúrio mais tóxica conhecida. Por outro lado o MDG consiste basicamente de Hg_0 (~ 97%) com pequenas frações de outras espécies voláteis, tais como, HgCl_2 , CH_3HgCl ou $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ (Munthe e McElroy, 1992). O Hg_{total} representa a soma de todas as espécies de mercúrio presentes em águas e que são passíveis de oxidação na presença de um oxidante forte como o cloreto de bromo (Szakács *et alii*, 1980). O $\text{Hg}_{\text{reativo}}$ é operacionalmente definido como a fração de mercúrio passível de ser reduzida por cloreto estano (Hoffman *et alii*, 2003).

A concentração de Hg_{total} geralmente varia de 0,3 a 8 ng L^{-1} em águas naturais não filtradas de regiões pouco impactadas (Babiarz e Andren, 1995), sendo que para regiões com fontes de contaminação industrial as concentrações de mercúrio total são maiores, variando de 10 a 40 ng L^{-1} (Wang e Driscoll, 1995; Mierle e Ingram, 1991), podendo alcançar valores que variam de 100 a 1000 ng L^{-1} para águas naturais que banham regiões com abundância

geológica de mercúrio ou com atividade de garimpo (Kim, 1995; Ganguli *et alii*, 2000; Hines *et alii*, 2000; Rytuba, 2000; Gray *et alii*, 2000).

Fatores como elevada atividade bacteriana, principalmente de bactérias sulfato-redutoras, em condições ácidas e elevadas concentrações de carbono orgânico dissolvido são muito importantes para a metilação (WHO, 1990; Gilmour e Henry, 1991; Gilmour *et alii*, 1992). A metilação pode ainda ocorrer por mecanismos abióticos (Matilainen e Verta, 1995). O ecossistema aquático da Amazônia (principalmente das águas pretas) apresenta estas condições especiais, favorecendo a metilação do mercúrio (Kehrig e Malm, 1999). Além disto, a produção de metilHg em ambientes aquáticos é dependente das variações sazonais (Bloom e Effler, 1990; Regnell *et alii*, 1997). Em estudos realizados com água e sedimento de países de clima temperado observou-se um aumento na concentração de metilHg durante o verão devido à decomposição da matéria orgânica e a produção primária, sendo que no outono, os valores foram sistematicamente menores que os do verão (Canavan *et alii*, 2000). Wright e Hamilton (1982) demonstraram que a produção de metilHg a 4 °C foi cerca de 50 a 70% do valor observado a 20 °C, indicando que sua produção pode decrescer significativamente no inverno. Korthals e Winfrey (1987) demonstraram que a temperatura e as condições redox também são fatores que influenciam fortemente a metilação.

A disponibilidade de Hg⁰ para organismos aquáticos é limitada primeiramente pela sua taxa de oxidação a Hg²⁺, além do equilíbrio entre a metilação de Hg²⁺ a metilHg e a desmetilação/volatilização. Os agentes oxidantes típicos na água são oxigênio, nitrato, nitrito, íons férrico, sulfato, enxofre, dióxido de carbono e bicarbonato (Stein *et alii*, 1996). Canela e Jardim (1997) demonstraram que em águas ricas em oxigênio ocorre a dissolução reativa do Hg⁰ em duas etapas (equações 1 e 2), tornando desta maneira o Hg²⁺ disponível para a metilação. Bisinoti e Jardim (2003) demonstraram que o Hg⁰ pode ser um bom substrato para a produção de Hg_{orgânico} em águas da Bacia do Rio Negro.





Estudos realizados por Sellers e colaboradores (1996) demonstraram que o metilHg pode ser fotodegradado na superfície das águas (equação 3), sendo este um processo abiótico e de primeira ordem com relação à concentração de metilHg e à intensidade da radiação solar. Um outro estudo confirma a fotodegradação do metilHg na superfície das águas, uma vez que os autores encontraram maiores concentrações de metilHg nas águas durante a noite (Siciliano *et alii*, 2002). Os resultados obtidos neste trabalho mostraram uma correlação positiva entre a concentração de metilHg e a radiação solar, enfatizando a importância da matéria orgânica dissolvida (DOC) na produção fotoquímica abiótica de metilHg. O trabalho de Sellers *et alii* (1996) demonstrou que a fotodegradação do metilHg é o processo mais importante em águas do epilímnio de lagos quando comparada à desmetilação biológica que pode ocorrer no escuro. No entanto, foi demonstrado que em águas de Quebec (Canadá), contaminadas com metilHg e expostas à radiação solar ocorre produção do metilHg e não fotodegradação (Lean e Siciliano, 2003). Isto demonstra a necessidade de investigar o papel da radiação solar sobre a dinâmica do metilHg em outros sistemas aquáticos no mundo.

O conhecimento da estrutura da matéria orgânica presente nos corpos aquáticos é de grande importância para explicar a dinâmica que rege o comportamento de certas espécies químicas neste sistema. Em geral, as substâncias húmicas constituem a maior parte do conteúdo de carbono orgânico total (COT) em águas naturais. Elas são provenientes da decomposição de resíduos de plantas e animais e apresentam uma estrutura macromolecular complexa, com elevada estabilidade química e elevada resistência à degradação microbiana. Na Bacia do Rio Negro de 60 a 80% da matéria orgânica dissolvida presente na forma de COT é composta por substâncias húmicas, as quais são constituídas por ácidos húmicos e fúlvicos (Ertel *et alii*, 1986; Küchler *et alii*, 1994). Em trabalho realizado por Wetzel e colaboradores (1995) foi demonstrado que a radiação solar UV-B tem a capacidade de transformar matéria orgânica de elevada massa molecular em compostos de menor massa molecular. Desta maneira, a radiação solar tem um efeito direto sobre o ciclo do mercúrio, uma vez que favorece a fotooxidação do Hg⁰ para Hg²⁺, bem como a ligação das espécies fotooxidadas de mercúrio com a matéria orgânica de menor massa molecular levando à formação do metilHg, se novos

complexos formados alcançarem a região anaeróbia de um sistema aquático (Bonzongo e Donkor, 2003).

As substâncias húmicas apresentam um importante papel na química da água, pois elas são capazes de complexar metais como Hg. É bem conhecido que o Hg é consideravelmente menos tóxico quando complexado do que na sua forma livre (Hart, 1981). Em ambientes aquáticos, as transformações fotoquímicas da matéria orgânica natural são induzidas pela absorção direta da radiação UV/VIS pelos cromóforos orgânicos presentes nas substâncias húmicas (Amon e Benner, 1996). Para o entendimento da dinâmica do metilHg em água deve ser levado em consideração a natureza da matéria orgânica e a presença de compostos oxidantes como o peróxido de hidrogênio, que pode ser formado em corpos aquáticos na presença de matéria orgânica e/ou luz. Fadini (1999) demonstrou a existência deste composto nas águas da Bacia do Rio Negro, associando a sua presença ao controle dos fluxos de mercúrio na interface água/atmosfera.

Nos corpos aquáticos onde há presença do par redox $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ e peróxido de hidrogênio pode ocorrer um processo muito conhecido e empregado para destruição de substâncias orgânicas em água, conhecido como foto-Fenton. Neste processo a oxidação é associada com as espécies reativas, como os radicais hidroxilas, que são gerados na reação pela fotólise direta do peróxido de hidrogênio sobre irradiação UV (equação 4):



Os radicais hidroxilas atacam os compostos orgânicos a uma taxa de 10^6 a 10^{10} mol L⁻¹ s⁻¹ (Buxton *et alii*, 1988), via oxidação destes pelo átomo de hidrogênio ou pela adição de duplas ligações. Em trabalho realizado por Wang e colaboradores (2000) foi demonstrado que o peróxido de hidrogênio e radiação UV são capazes de oxidar a matéria orgânica, sendo que a presença das espécies carbonato/bicarbonato apresenta um efeito negativo sobre a degradação da matéria orgânica, devido à supressão dos radicais hidroxilas. As substâncias orgânicas, incluindo a matéria orgânica natural, podem formar complexos e, desta maneira alterar a concentração de oxigênio dissolvido dos sistemas aquáticos. O conhecimento do tipo de matéria orgânica presente nas águas e seu papel será de grande importância para entender o

comportamento do metilHg em determinado ambiente aquático (Theis e Singer, 1974; Liang *et alii*, 1993; Santana-Casiano *et alii*, 2000).

Compostos orgânicos recalcitrantes (resistentes às substâncias químicas, biológicas e/ou decomposição fotoquímica direta) podem ser oxidados em águas naturais pela produção fotoquímica de espécies transientes, especialmente de elevada reatividade como os radicais hidroxilas ($\cdot\text{OH}$). Estes radicais podem ser produzidos na superfície das águas pela fotólise do nitrato e/ou nitrito, fotólise direta da matéria orgânica dissolvida ou pela reação foto-Fenton demonstrada pela equação 5.



Desta maneira, radiação solar, matéria orgânica e oxidantes são componentes indissociáveis neste ecossistema e sua influência sobre a dinâmica do metilHg nos corpos aquáticos presentes na Bacia do Rio Negro é de vital importância para elucidação do ciclo do mercúrio numa das maiores bacia hidrográficas do mundo.

3.2. Mercúrio na biota e seres humanos

A principal forma de exposição do homem ao metilHg se dá através da dieta, onde este é absorvido rapidamente e eliminado lentamente se comparado às outras formas de mercúrio. No entanto, o ar e a água, dependendo do nível de concentração, podem contribuir significativamente para o aumento do nível de Hg_{total} no organismo humano. O metilHg, no corpo humano, é considerado relativamente estável e é lentamente desmetilado para a forma inorgânica em ratos. Após ser absorvido, o metilHg é distribuído para todos os tecidos do corpo, num processo que pode demorar até 6 dias. Nos seres humanos, o metilHg tem um tempo de meia-vida biológico relativamente longo, de 44 a 80 dias, e sua excreção ocorre via fezes, leite materno e urina (WHO, 1990).

A maior fonte de metilHg na alimentação está nos peixes, frutos do mar e derivados, sendo que para peixes comestíveis a concentração não deve exceder 0,5 mg kg⁻¹ de Hg_{total} , uma vez que aproximadamente 85% do mesmo encontra-se na forma de metilHg. A literatura traz vários trabalhos sobre a concentração de Hg_{total} em peixes no Brasil, sendo que para

algumas regiões os valores encontrados estão acima do valor permitido na legislação brasileira ($0,5 \text{ mg kg}^{-1}$ para peixes e produtos de pesca exceto peixes predadores e de $1,0 \text{ mg kg}^{-1}$ para peixes predadores) (Portaria 685). As concentrações de Hg_{total} em peixes piscívoros, onívoros e herbívoros de 12 diferentes locais do Rio Madeira (Amazônia), variaram de $0,09$ a $1,45 \text{ mg kg}^{-1}$ dependendo da espécie considerada (Dorea *et alii*, 1998). Em outro trabalho, também realizado com peixes coletados no Rio Madeira porém em área de mineração (região do Rio Beni), a concentração de Hg_{total} em peixe variou de $0,33$ a $2,30 \text{ mg kg}^{-1}$ (excedendo o valor limite permitido), enquanto nos onívoros e naqueles que se alimentam de lama os teores variaram de $0,02$ a $0,19 \text{ mg kg}^{-1}$. Muitos outros trabalhos (Barbosa *et alii*, 1995; Boischio e Henshel, 2000; Malm *et alii*, 1997; Lechler *et alii*, 2000) apresentam concentrações de Hg_{total} em peixes na faixa de $0,01$ até $2,7 \text{ mg kg}^{-1}$.

Em trabalho realizado por Barbosa e colaboradores (2003) foram coletados 951 peixes ao longo da bacia do Rio Negro (AM) e quantificado o teor de Hg_{total} . Os valores médios foram de $0,69 \text{ mg kg}^{-1}$ para os piscívoros, $0,19 \text{ mg kg}^{-1}$ para os onívoros, $0,14 \text{ mg kg}^{-1}$ para os detritivos e $0,07 \text{ mg kg}^{-1}$ para os herbívoros. Valores semelhantes foram encontrados por Belger (2001) na mesma região. Em geral, os valores de Hg_{total} em peixes dos rios da Amazônia excedem $0,5 \text{ mg kg}^{-1}$. Guimarães e colaboradores (1999) encontraram um valor médio de Hg em peixes de rios do Amapá de $0,45 \text{ mg kg}^{-1}$, com valores máximos de até $0,65 \text{ mg kg}^{-1}$.

A Bacia do Tapajós é uma das regiões mais estudada da Amazônia, sendo vários os trabalhos encontrados sobre a determinação de Hg_{total} em peixes. Para esta região os peixes mais comumente analisados são Dourado, Jaú, Piraíba, Mandubé, Cachorro, Traíra, Apapa, Pescada, Tucunaré, Filhote, Pirarucu, Acará, Aruanã, Pacú, Surubim, Traíra, Matrinxã, Jaraqui, Sarda, Jiju, Jacunda, Tambaqui e Aracú. As concentrações de Hg_{total} para estas espécies em área de mineração variaram de $0,02$ até $2,75 \text{ mg kg}^{-1}$, sendo que para peixes coletados em rios não contaminados as concentrações encontraram-se abaixo do Limite de Quantificação dos respectivos métodos empregados (Akagi *et alii*, 1995; Bidone *et alii*, 1997; Brabo *et alii*, 2000; Castilhos *et alii*, 2001; Kehrig e Malm, 1999; Malm *et alii*, 1995).

3.3. O Ciclo do mercúrio

A Figura 3.1 apresenta um esquema do ciclo do Hg na natureza, indicando as algumas das principais reações que podem ocorrer nos três principais compartimentos: sedimento, ar e

água. No compartimento atmosfera, a espécie dominante é o Hg^0 , enquanto que nos compartimentos sedimentos, solos e águas, Hg^{2+} é a espécie mais abundante. Desta maneira, em escala global os processos atmosféricos dominam o transporte do mercúrio das fontes para os receptores através dos processos de evasão e invasão do Hg^0 . Nota-se uma grande influência das bactérias e da luz solar no ciclo do Hg, caracterizando as transformações $\text{Hg}^0 \Leftrightarrow \text{Hg}^{2+} \Leftrightarrow \text{CH}_3\text{Hg}^+$ no ambiente (Bisinoti e Jardim, 2004).

A distribuição do mercúrio nos sedimentos está relacionada com o conteúdo de carbono orgânico, argila, ferro, fósforo, potencial redox e enxofre, dentre outros. Os agentes orgânicos complexantes solúveis em água, tais como humatos e fulvatos, podem quelar as espécies solúveis e insolúveis na água; os últimos precipitam-se diretamente da solução para o sedimento. O pH ácido favorece à absorção do mercúrio pelo húmus. No entanto, em pH básico, o mercúrio tem maior afinidade pela fração mineral, desfavorecendo a formação do metilHg (Nascimento e Chasin, 2001).

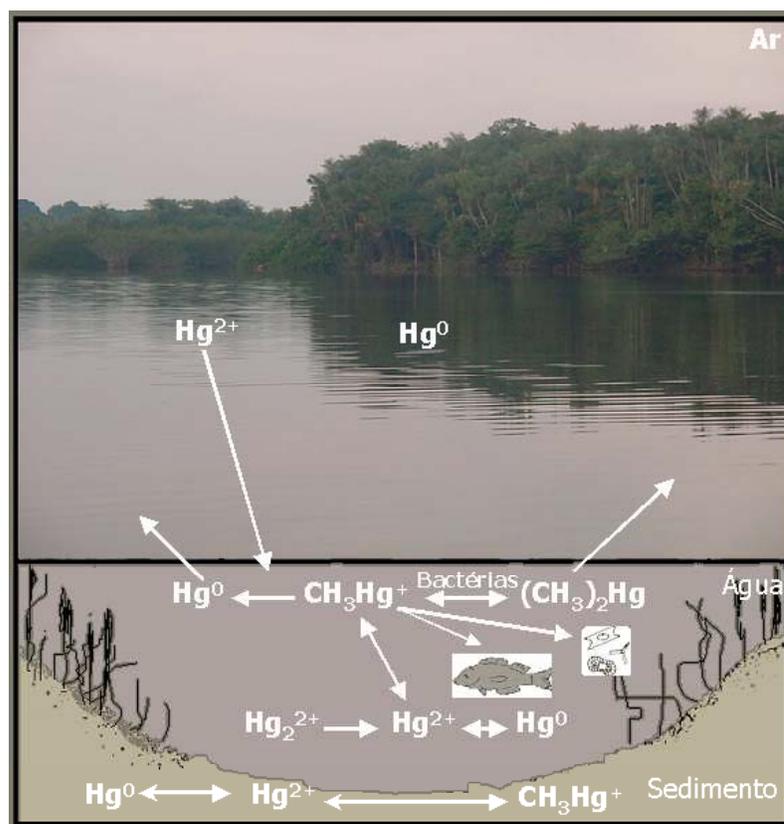


Figura 3.1.: Ciclo do mercúrio em ambientes naturais, excluindo as reações entre Hg e material particulado.

3.4. A Bacia do Rio Negro

O Brasil possui 1/3 das florestas tropicais do mundo, sendo reconhecido como um dos mais importantes países em diversidade biológica (Prance, 1987). Apesar desta posição de destaque, o Brasil apresenta apenas 2% de seu território em áreas protegidas no nível mundial, as quais encontram-se mal distribuídas e concentradas em unidades de conservação cuja implementação ainda não atingiu uma situação ideal, diminuindo desta maneira ainda mais as áreas efetivamente protegidas. As florestas inundadas na Amazônia ocupam até 17% do bioma Amazônico, tendo como principal característica a flutuação cíclica dos rios, que podem atingir até 15 m, entre as estações de seca e enchente, resultando em inundações periódicas de grandes áreas ao longo de suas margens (Ferreira, 1997).

A Bacia Amazônica possui uma área superficial de 3.889.490 km² de água, onde o rio Amazonas, com 6.515 km de extensão, possui mais de sete mil afluentes, sendo o segundo rio do planeta em comprimento e o primeiro em vazão de água ($1 \times 10^5 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$). O rio Solimões nasce no planalto de la Raya, no Peru e, a partir da confluência com o Rio Negro, próximo à cidade de Manaus, capital do estado do Amazonas, passa a ser chamado de rio Amazonas (IBGE, 1944).

É importante um conhecimento sobre o clima da Amazônia, uma vez que este tem um papel decisivo na dinâmica de compostos químicos presentes neste ecossistema. A região Amazônica é caracterizada por chuvas abundantes, as quais não estão distribuídas uniformemente no espaço e nem no tempo no decorrer de um ano. Na região noroeste as precipitações anuais alcançam mais de 3600 mm, sendo que nas outras regiões o valor de precipitação está abaixo de 2600 mm. É marcante as diferenças entre os períodos de chuva e de estiagem. É importante destacar que as chuvas da Amazônia não caem como habitualmente ocorrem na Europa Central, sob a forma de chuviscos persistentes, mas sim como aguaceiros torrenciais com trovoadas que duram, em geral, de meia a duas h. Este tipo de precipitação pode causar violenta erosão dos solos. Na Amazônia as chuvas são rápidas e, em seguida, parte da mesma é evaporada para atmosfera. Este fenômeno é importante para se compreender a relação entre o clima pluvial amazônico e a existência da floresta, o qual é justamente uma consequência da elevada evapotranspiração desta floresta latifoliada. Devido à localidade da bacia, próxima ao equador, as médias anuais de temperatura situam-se por volta de 26 a 27 °C, com diferenças sazonais de apenas ± 1 °C, onde o período de estiagem é mais quente que o de

chuvas. No decorrer do dia, entretanto, a amplitude térmica pode ultrapassar 10 °C. A umidade relativa do ar é muito elevada em toda a planície amazônica, alterando-se durante o dia com relação as alterações climáticas e durante a noite alcançando até 100% de saturação, conhecido como o ponto de orvalho (Sioli, 1985).

Segundo a denominação de Wallace (1853) e Sioli (1985) as águas da Amazônia podem ser classificadas em três tipos. As águas brancas (pH próximo a neutralidade e COT abaixo de 8 mg L⁻¹) também conhecidas como águas levemente amareladas são desta maneira devido ao tipo de sedimento que elas transportam, os quais são provenientes da Cordilheira do Andes; as águas claras são percebidas pelos tons ora azul ora verde, que estão presentes nas áreas das Guianas Brasileiras. Neste caso pequenos rios carregam pequenas quantidades de sedimento. O terceiro grupo do qual o Rio Negro é o protótipo (águas pretas, pH de 3,8-5,8 e COT variando de 8,0-35,0 mg L⁻¹), consiste de rios e córregos, no qual a água em um copo apresenta cor de chá, enquanto que o rio se apresenta preto. Este grupo apresenta característica similar ao anterior, pois também carregam pequenas quantidades de sedimentos inorgânicos, mas diferem principalmente pelo fato de apresentarem elevadas quantidades de substâncias húmicas dissolvidas. As características das águas pretas eram intrigantes, desta maneira, Sioli e colaboradores (1969) realizaram várias investigações geoquímicas para explicar as origens das águas pretas em áreas de areia ou podzólicos descorados. Acredita-se que o primeiro trabalho relatado na literatura sobre a descrição inicial deste fenômeno seja o de Lohead (1798), quando este participou de uma excursão botânica da colônia holandesa e fez observações sobre o tipo de vegetação em terras de águas pretas. Nesta investigação inicial a cor das águas pretas foi associada à presença de turfas, que seriam as responsáveis pela coloração.

Vários outros pesquisadores definiram e classificaram as águas pretas da Bacia do Rio Negro, sendo que somente em 1980 Leenheer, um químico americano concluiu que as águas pretas resultam de um processo de escoamento lateral, que carrega grande quantidade de ácidos orgânicos provenientes da decomposição de restos vegetais nos solos arenosos do médio e do alto Rio Negro. Este pesquisador também demonstrou que nem todos os podzóis da região produzem águas pretas, sendo que quando a vegetação sobre esses solos é rara, a quantidade de matéria orgânica não é suficiente para produzir a coloração nas águas pretas. Desta maneira, rios drenando podzóis fundos apresentam águas transparentes e cristalinas, e não pretas, como seria esperado.

Gibbs (1965, 1967) foi o pioneiro na investigação da quantidade de materiais particulados e dissolvidas nos rios da Bacia Amazônica. Gibbs calculou a taxa de erosão de 15 rios originários da montanha dos Alpes como da velha Guiana e Planície Amazônica e demonstrou que esta taxa é pequena explicando assim o porquê destes rios carregarem pouco material particulado. A primeira medida da descarga de água do Rio Negro foi de $67.000 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, o que representa 40% do volume agregado do Rio Amazonas (Oltman *et alii*, 1964). Esta descarga está associada a sua posição praticamente sobre o equador, com precipitação média anual de 3000 mm. A profundidade das águas do Rio Negro pode atingir 90 m e a cor destas é suficiente para distinguir 8/10 da entrada de luz a uma profundidade de 20 a 25 cm (Kanwisher e Prescott, 1967).

A Bacia do Rio Negro é formada por um solo pobre em nutrientes e uma floresta exuberante. A hipótese para explicar este fenômeno é que a floresta cresce apenas sobre o solo, ou seja, o utiliza apenas para sua sustentação mecânica sem de fato depender de nutrientes deste para crescer. A floresta se protege das perdas de nutrientes por meio de verdadeiras estratégias, que possibilitam ao seu ecossistema, extremamente diversificado em espécies e, por isso, multiestratificado, uma utilização ótima e máxima das quantidades limitadas de nutrientes em circulação através da cadeia de organismos que compõe este ecossistema florestal. Estas quantidades de nutrientes não têm possibilidade de serem renovadas ou complementadas por eventuais reservas no solo. Além disto, ocorre a remineralização da serapilheira e a recondução, em parte direta, dos nutrientes aí contidos para as raízes das árvores pelos fungos edáficos e por micorrizas.

A bacia do Rio Negro apresenta uma área de drenagem de 690 mil km^2 . O Rio Negro possui mais de 1750 Km de extensão e corta a floresta Amazônica desde sua nascente na Colômbia, até o encontro com o rio Solimões, junto à cidade de Manaus. Neste ponto as águas escuras do primeiro juntam-se às águas claras do segundo para formar o rio Amazonas. Nessa região de floresta tropical úmida, com alto índice de chuvas predominam as chamadas águas pretas, ricas em carbono orgânico dissolvido e ácidas. Sua área de drenagem é constituída de solos arenosos (podzólicos), que possuem uma camada húmica, sendo ácidos e geralmente úmidos e anaeróbios. As características únicas das águas dessa bacia, associadas à intensa radiação solar que as atingem tornam a região rica em processos químicos e fotoquímicos

complexos, que influenciam diretamente o ciclo do mercúrio e de todos os outros elementos ali presentes (Jardim e Fadini, 2001).

O Rio Negro é quimicamente um dos rios mais pobres do mundo. Gibbs (1971) demonstrou que as concentrações da maioria dos elementos químicos nas águas do Rio Negro é semelhante aos valores encontrados na água de chuva. As águas pretas são extremamente pobres em nutrientes dissolvidos, especialmente fósforo, cálcio e potássio que são associados a produção primária. A elevada acidez das águas pode ser explicada devido ao baixo valor de pH dos solos que drenam os tributários, e a elevada entrada de matéria orgânica ácida. Os valores de pH aumentam próximo à confluência de alguns dos tributários de águas brancas, especialmente o Rio Branco e o Rio Demini. A temperatura é na ordem de 28 °C e ocasionalmente excede 32 °C.

A bacia do Rio Negro oferece ambientes ideais para a metilação e bioacumulação de mercúrio. As florestas alagadas e os lagos associados ao sistema fluvial e as extensas áreas de solos hidromórficos na parte ocidental da bacia são habitats ricos em material orgânico, freqüentemente anaeróbios e os prováveis locais de metilação. Silva-Forsberg *et alii* (1999) encontraram valores elevados de mercúrio em tributários, drenando extensos campos de podzol hidromórfico, que foram identificados como as fontes mais prováveis de mercúrio e de metilação na região. Portanto a quantificação das diversas formas de mercúrio na bacia do Rio Negro, principalmente do mercúrio orgânico é de extrema importância para o entendimento do ciclo do mercúrio nesta bacia.

3.5. Fotoquímica das águas

O estudo dos processos fotoquímicos sempre foi alvo de interesse dos biólogos, principalmente os fenômenos que ocorrem associados as radiações eletromagnéticas com freqüência na região visível. Somente há pouco tempo este estudo passou a ser de interesse dos químicos, tendo como objetivo principal o conhecimento dos fenômenos que ocorrem nos corpos aquáticos. Para o entendimento do efeito da radiação solar sobre determinado corpo aquático é importante conhecer a distribuição do espectro eletromagnético (Figura 3.2).

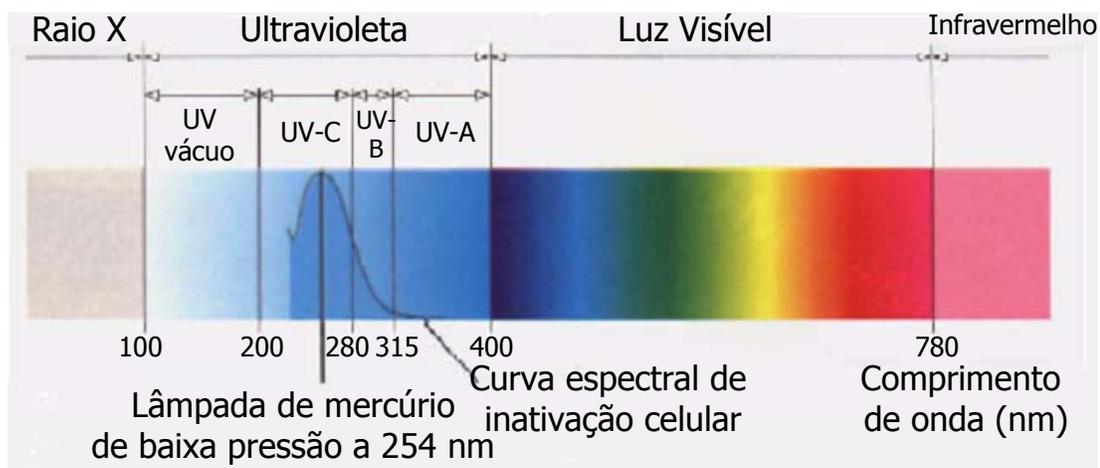


Figura 3.2: Espectro eletromagnético.

A região do espectro eletromagnético de maior importância para a química ambiental é o UV. À partir de 290 nm, a radiação solar é amplamente absorvida pela camada de ozônio estratosférica que envolve a terra a uma altitude de 30-40 km acima da superfície. Acima de 400 nm a energia emitida por este componente não apresenta fótons com energias suficiente para quebrar a maioria das ligações químicas, sendo portanto, de menor importância para o entendimento dos processos fotoquímicos. Desta maneira, a faixa de 290-400 nm (UV-A e UV-B) é a de maior interesse para o entendimento dos processos que ocorrem nos corpos aquáticos.

A radiação solar causa direta e indiretamente mudanças nos ciclos biogeoquímicos. A maior parte da radiação solar que alcança a superfície da terra é convertida em energia térmica. A energia proveniente da região UV é responsável pelos processos fotoquímicos e fotobiológicos, sendo, desta maneira, responsável pelas alterações provocadas nos ciclos biogeoquímicos. O aumento da radiação UV-B sobre a superfície da terra tem sido pronunciado nas últimas décadas devido à redução da camada de ozônio (Bonzongo e Donkor, 2003) e é considerada uma das responsáveis pela decomposição da matéria orgânica natural. Com isto, vários estudos foram desenvolvidos enfatizando os efeitos do UV sobre: (i) a produtividade de plantas aquáticas e terrestres, (ii) o ciclo biogeoquímico dos nutrientes e (iii) os efeitos na saúde humana como o câncer de pele. O UV-B pode provocar alterações sobre os processos relacionados a metais e outros contaminantes ligados à matéria orgânica. Alguns autores têm estudado o efeito da radiação UV-B sobre o ciclo do mercúrio, uma vez que este é um elemento reativo e apresenta forte afinidade por ligantes orgânicos (Andrea, 1986), além de formar

complexos estáveis de Hg-matéria orgânica com constante de ligação da ordem de 10^{11} a 10^{13} (Benoit *et alii*, 2001).

Em estudos realizados por Sunda e Huntsman (1990) e Waite e Szymczak (1994) foram avaliados os efeitos da radiação UV sobre a dissolução de Mn e Fe em águas oxigenadas, nos quais foi demonstrado que as espécies Fe e Mn tornam-se mais disponíveis para reação. Bonzongo e Donkor (2003) avaliaram a influência da radiação solar sobre o comportamento do Hg e do Fe em águas oxigenadas e encontraram forte interação entre eles sugerindo que grande parte do Hg se liga ao Fe diminuindo desta maneira a disponibilidade do mesmo para o sistema aquático. Estes mesmos autores discutiram a hipótese de que o aumento da radiação UV sobre a superfície da terra causa um impacto sobre a disponibilidade de Hg para processos bióticos e abióticos. A radiação solar pode provocar decomposição da matéria orgânica, afetando desta maneira, o ciclo do C e do Hg e, portanto, diminuindo a toxicidade deste último, uma vez que com a decomposição da matéria orgânica deve ocorrer degradação do metilHg. Desta maneira, fatores como: (i) tipo de matéria orgânica, (ii) intensidade da radiação solar, (iii) pH, (iv) salinidade, (v) turbidez e outros serão responsáveis pelas alterações observadas no ciclo dos elementos nos ambientes aquáticos.

A radiação UV tem grande influência no ciclo do Hg. As reações fotoquímicas na superfície das águas produzem gases dissolvidos, aumentando o fluxo destes para a atmosfera. Os fluxos de mercúrio da superfície das águas para a atmosfera podem ocorrer devido à fotoredução (Costa e Liss, 1999 e 2000) ou fotooxidação (Lalonde *et alii*, 2001) do mercúrio. Reações fotocatalíticas podem provocar a degradação ou produção de metilHg na superfícies das águas (Sellers *et alii*, 1996; Siciliano *et alii*, 2002). Quando a luz solar atravessa um corpo aquático, sua intensidade diminui e sua distribuição espectral varia consideravelmente. O decréscimo na taxa de fotoreação com a profundidade é uma função da atenuação do corpo aquático, da absorvidade molar do composto e da intensidade solar. É importante ressaltar que um dos maiores fluxos de carbono no ecossistema aquático é proveniente da matéria orgânica dissolvida, bem como dos microorganismos, os quais respiram uma fração substancial do substrato (Granéli *et alii*, 1996; Cole, 1999).

As fototransformações da matéria orgânica implicam na mineralização do carbono inorgânico dissolvido (CID), bem como de várias transformações, afetando a fonte de substrato para o crescimento das bactérias (Moran e Zepp, 1997). A radiação solar pode alterar a

estrutura das moléculas orgânicas, transformando-as em pequenas moléculas, que são mais disponíveis para as bactérias. No entanto a fotodegradação da matéria orgânica pode levar à produção de material refratário ou compostos inibidores como o peróxido de hidrogênio, que pode reduzir o crescimento bacteriano (Scully *et alii*, 1996; Trankiv e Kokalj, 1998).

A penetração das radiações ultravioleta e fotossintética ativa (PAR) em águas naturais é fortemente dependente do comprimento de onda incidente, bem como da concentração e composição das substâncias cromóforas. Smith e Baker (1978; 1981) determinaram as profundidades de penetração em sistemas aquáticos de elevada transparência, sendo 1% da irradiação solar sobre 31 m para o UV-B, 120 m para o UV-A e 170 m para o PAR. Para águas com elevada turbidez Piazena e Häder (1994, 1997) encontraram profundidade de penetração de 0,5 m para UV-B, 1 m para UV-A e 5 m para PAR. O cálculo realizado por estes autores somente foi possível devido à medida do espectro de irradiação solar a diferentes profundidades num mesmo corpo aquático (Piazena *et alii*, 2002). Após todas as considerações feitas, é importante entender o efeito da radiação solar sobre os processos que regem a dinâmica de formação e/ou degradação do metilHg presente nos corpos aquáticos.

3.6. Fotoreatividade e fotooxidação da matéria orgânica

A energia proveniente dos fótons do UV-A e UV-B é capaz de produzir mudanças químicas na matéria orgânica dissolvida (MOD) (Granéli *et alii*, 1996). Sob a irradiação UV pode ser notado a presença de CID, bem como de várias moléculas de baixo peso molecular como acetaldeído, acetato, acetona, citrato, formaldeído, malonato, oxalato, propanal e piruvato (Moran e Zepp, 1997). Os sítios presentes nas moléculas orgânicas que são sensíveis à luz são chamados de cromóforos. Na matéria orgânica estes sítios estão localizados em regiões contendo dupla ligação conjugada, como é o caso dos ácidos carboxílicos, anéis aromáticos ou grupos funcionais fenólicos associados às estruturas aromáticas e grupos funcionais que contenham elétrons disponíveis (grupos carbonilas) (Lindell *et alii*, 1995).

A radiação UV incidente sobre a matéria orgânica dissolvida pode produzir espécies reativas de oxigênio como é o caso do peróxido de hidrogênio. Os radicais livres podem oxidar virtualmente qualquer composto orgânico presente. A matéria orgânica nova pode em alguns casos ser chamada de lábil se for reativa frente a outros elementos presentes no ecossistema

aquático. Acredita-se que esta matéria orgânica lábil possa ser responsável pela formação do metilHg na coluna d'água.

A formação de matéria orgânica refratária, após exposição da MOD à radiação UV, pode ser um dos mecanismos pelo qual o COD torna-se menos disponível às bactérias. A radiação solar tem sido um dos principais mecanismos abióticos pelo qual a proteína dissolvida lábil se transforma em compostos refratários (Keil e Kirchman, 1994). A fotooxidação de ácidos graxos insaturados (cadeia longa) gera aldeídos e carbonilas, os quais desempenham uma importante função na formação de substância húmica marinha (Kieber *et alii*, 1997). Outro mecanismo envolvido no decréscimo da concentração de COD pela radiação solar é a fotooxidação de compostos lábeis em CID.

O CID é o maior fotoproduto da oxidação do COD (Miller e Zepp, 1995; Moran e Zepp, 1997). Uma redução na produção bacteriana por alguns dos substratos pode ser explicada devido à diminuição deste último que foi fotomineralizado durante a exposição UV. Benner e Biddanda (1998) sugeriram que as bactérias e a radiação solar podem competir pelo mesmo substrato, uma vez que estes podem ser fotoquimicamente oxidados.

A produção bacteriana é fortemente inibida por elevadas concentrações de peróxidos e superóxidos em águas de lagos. Em estudos realizados por Anesio *et alii* (1999) foi demonstrada uma forte correlação entre a geração de peróxido de hidrogênio, após irradiação UV das substâncias húmicas, e a inibição das bactérias presentes neste meio. É importante ressaltar que em alguns destes casos, após decaimento da produção de peróxido de hidrogênio, a bactéria é capaz de voltar a agir ativamente.

As substâncias húmicas (SH) geralmente representam em torno de 60 % da matéria orgânica presente em um determinado sistema aquático, dependendo do tipo e da fonte de água. As SH derivadas das algas são provenientes da degradação das mesmas, e também de bactérias são ricas em compostos alifáticos, com pouco caráter cetônico ou aromático. As SH terrestres são ricas em lignina, e apresentam elevado conteúdo de compostos aromáticos e cetônicos. A absorção da luz solar pelas SH aumenta com o aumento da aromaticidade; conseqüentemente SH terrestres são fortes absorvedoras da radiação solar (Aiken *et alii*, 1996; Chin *et alii*, 1994).

Em ambientes aquáticos as SH estão envolvidas em uma série de processos de interações com as espécies orgânicas e inorgânicas devido a sua elevada polifuncionalidade

(Rocha *et alii*, 2000; Santos *et alii*, 1998). As interações das SH com espécies metálicas podem ocorrer por meio da complexação, bem como através de reações de oxiredução, destacando-se os metais manganês, vanádio, cromo, molibdênio e mercúrio (Matthiessen, 1995; Alberts *et alii*, 1974; Zara, 2002). Wallschägnner *et alii* (1995) observaram que frações consideráveis de mercúrio são volatilizadas como espécies organomercúrias e como mercúrio elementar, à partir de compartimentos ambientais ricos em substâncias húmicas. Em trabalho realizado por Zara (2002) com substâncias húmicas aquáticas (SHA) extraídas de rios de águas pretas da bacia do Rio Negro foi demonstrada a redução de Hg^{2+} pelas SHA, a qual foi associada aos grupos fenólicos constituintes da macromolécula húmica. Desta maneira, é de extrema importância avaliar a labilidade da matéria orgânica presente no sistema aquático da Bacia do Rio Negro com ênfase na dinâmica de formação e consumo de metilHg nos reservatórios aquáticos.

Capítulo 4. MONITORAMENTO DAS ESPÉCIES DE MERCÚRIO EM ÁGUA E SEDIMENTO



Embarcação empregada na realização das coletas de Janeiro/2002 e Janeiro/2003

4. MONITORAMENTO DAS ESPÉCIES DE MERCÚRIO EM ÁGUA E SEDIMENTO

4.1. Introdução

A contaminação por mercúrio na Bacia Amazônica virou notícia mundial em 1985 quando um pesquisador acompanhando uma expedição do oceanógrafo Jacques Cousteau encontrou um peixe contaminado com mercúrio na região de garimpo do rio Madeira. A partir desta observação foram realizados vários estudos em diferentes áreas de garimpos da Amazônia com o objetivo de investigar a concentração de mercúrio e suas espécies e associá-las à exploração do ouro. Em diversos estudos foram encontrados elevados níveis de mercúrio em peixes predadores (Martinelli *et alii*, 1988; Malm *et alii*, 1990, 1995; Boischio *et alii*, 1995), cabelos humanos (Malm *et alii*, 1990, 1995; Boischio *et alii*, 1995; Lebel *et alii*, 1995) e outras matrizes ambientais (Hacon *et alii*, 1997; Lechler *et alii*, 2000; Cordeiro *et alii*, 2002; Lacerda *et alii*, 2004; Magarelli e Fostier, *no prelo a*; Magarelli e Fostier, *no prelo b*). Os altos valores de concentração de Hg encontrados foi atribuído ao uso indiscriminado de mercúrio nos garimpos. No entanto, a associação única entre atividade garimpeira e os níveis de mercúrio no ambiente ainda não foi estabelecida, pois poucos estudos têm sido realizados em áreas muito distante dos locais com atividade de garimpo, como é o caso da Bacia do Rio Negro.

O Rio Negro diferente de outros rios da Amazônia como o Tapajós e o Madeira não apresenta extensas atividades de garimpo, embora no Rio Branco, um dos principais afluentes do Rio Negro, a exploração do ouro tenha sido intensa entre as décadas de 80 e 90 (Viana, 1998). O Rio Negro apresenta características biogeoquímicas únicas, que propiciam altos níveis naturais de Hg em solos, sedimentos, peixes e cabelos humanos (Forsberg *et alii*, 1995; Fadini e Jardim, 2001). A explicação para este acúmulo de mercúrio se deve à elevada densidade de podsolos na bacia de drenagem deste rio, que é responsável pelos elevados níveis de carbono orgânico dissolvido e, conseqüentemente, uma alta capacidade de complexar e transportar metais como o mercúrio. Além disto, o Rio Negro apresenta pH e condutividade extremamente baixos e altas concentrações de matéria orgânica, o que favorece a biometilação do mercúrio (Küchler *et alii*, 2000). Estes fatores são responsáveis pela manutenção das concentrações naturais do mercúrio, bem como a bioacumulação deste composto no ambiente aquático.

Como são poucas as fontes antrópicas registradas na Bacia do Rio Negro, o mecanismo mais provável para esta contaminação é a partir do solo (Fadini e Jardim, 2001). Os solos que predominam na Bacia Amazônica são extremamente antigos e apresentam uma elevada capacidade de reter mercúrio e acumulá-lo durante muitos anos (Miretzky *et alii*, 2004; 2005). A quantidade de mercúrio acumulada depende da história da deposição e das características e idade dos solos. Os solos argilosos da Bacia Amazônica poderiam ter acumulado mercúrio da atmosfera durante milhões de anos. Vários estudos com latossolos argilosos desta região têm revelado a existência de altas concentrações de mercúrio associadas com complexos organometálicos na fração mineral do solo (Fadini e Jardim, 2001; Roulet e Lucotte, 1995). No entanto, ao se comparar a quantidade de mercúrio acumulado nestes solos com as estimativas de deposição mercurial associada com fontes antrópicas regionais, Roulet e colaboradores (1997) concluíram que mais de 90% do mercúrio presente no solo era de origem natural.

Durante os períodos de alagamento, com a formação dos igapós, pode ocorrer transferência de mercúrio do solo para o sistema aquático. Uma vez no sistema fluvial, existe uma série de fatores que podem influenciar no comportamento deste composto, principalmente no que diz respeito a metilação do mercúrio inorgânico, a bioacumulação das espécies de mercúrio na cadeia alimentar e a evasão do mercúrio elementar na interface água/atmosfera (Bisinoti e Jardim, 2004). Frente a estas observações, este capítulo tem como principal objetivo apresentar os resultados da investigação da concentração das espécies de mercúrio em diferentes lagos e rios que formam a Bacia do Rio Negro, contemplando corpos de águas brancas e pretas, durante as quatro expedições científicas realizadas. Além disso, o monitoramento das espécies de mercúrio em um rio de águas pretas foi realizado a partir da quantificação das espécies de mercúrio durante um ano hidrológico, visando avaliar o comportamento dessas espécies frente aos períodos de cheia e de seca. Para uma melhor compreensão da dinâmica do metilHg determinou-se as concentrações de $Hg_{\text{orgânico}}$, metilHg e Hg_{total} em sedimentos desta bacia.

4.2. Parte Experimental

4.2.1. Reagentes

- **Soluções de referência de íons Hg^{2+} :** Soluções de referência de Hg^{2+} na concentração de $1000 \mu\text{g L}^{-1}$ e 1000ng L^{-1} foram preparadas a partir da diluição adequada da solução estoque marca Merck, de concentração igual a $1,0 \text{g L}^{-1}$. Para preservação foi necessário adicionar $50 \mu\text{L}/100 \text{mL}$ de uma solução $0,5 \%$ m/v de íons $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, Cinética Química) e $1,0 \text{mL}/100,0 \text{mL}$ de HCl concentrado destilado sub-ebulição (Mallinckrodt).
- **Solução de cloreto estanoso 10% (m/v):** Obtida a partir da pesagem de cloreto estanoso (Aldrich) 10% (m/v) preparado em HCl concentrado destilado sub-ebulição (Mallinckrodt) 10% (v/v). Anterior ao seu emprego esta solução foi purgada com N_2 livre de Hg por 30 min.
- **Solução de cloreto de bromo $0,02 \text{mol L}^{-1}$ (Szakács et alii, 1980):** Preparada por dissolução de $11,0 \text{g}$ de KBrO_3 (Alfa-Aesar) e $15,0 \text{g}$ de KBr (Alfa-Aesar) em 200mL de água ultrapura (MilliQ), seguida de cuidadosa e lenta adição de 800mL de HCl concentrado (Mallinckrodt), destilado sob condições de sub-ebulição em destilador de quartzo.
- **Solução padrão de metilHg:** Preparada diariamente a partir da diluição adequada da solução estoque marca Specpure, de concentração igual a $1,0 \text{g L}^{-1}$ em água ultrapura para determinação de $\text{Hg}_{\text{orgânico}}$ por Espectrometria de Fluorescência Atômica do Vapor Frio da Brooksrand® modelo II (CVAFS) e em tolueno para determinação de metilHg por GC-ECD (Cromatógrafo a Gás com Detector de Captura de Elétrons da Shimadzu, modelo 14B).
- **Tampão de acetato de potássio $2,0 \text{mol L}^{-1}$:** Preparado pela adição de $98,0 \text{g}$ de $\text{KC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ grau analítico (Mallinckrodt) e 60mL de ácido acético glacial (Synth) em balão volumétrico de 500mL , completando-se o volume com água ultrapura.
- **Solução de HCl $10,0 \%$ (v/v) saturada em KCl:** Preparada por adição de HCl em água ultrapura na proporção 10% (v/v), seguida da adição de KCl (Aldrich) até saturação.
- **Solução de HCl $6,0 \text{mol L}^{-1}$:** Preparada por adição de $50,0 \text{mL}$ de HCl concentrado destilado sub-ebulição em um volume de $50,0 \text{mL}$ de água ultrapura.
- **Diclorometano (Mallinckrot) saturado em água ultrapura.**

- **Solução de hidroxilamina 30 % (m/v):** Preparada por diluição de 30,0 g de cloridrato de hidroxilamina (Mallinckrodt) em 100,0 mL de água ultrapura. Esta solução foi purgada por 1 hora pela passagem de N₂ livre de mercúrio.
- **Solução de Na₂S 0,5 % (m/v):** Foi pesado 0,15 g de Na₂S (Synth) e dissolvido em 10 mL de água ultrapura. Após o preparo a solução foi mantida em geladeira por 1 mês.
- **Solução de Na₂S 5 mg L⁻¹:** Uma alíquota de 100 µL da solução de Na₂S 0,5 % (m/v) foi transferida para um balão volumétrico de 100 mL, completando-se o volume com uma solução de NaOH (Merck) 0,1 mol L⁻¹ e etanol (Mallinckrodt) na relação 1:1.
- **Solução alcoólica de KOH 1,0 mol L⁻¹:** Pesou-se 56,0 g de KOH (Merck) e dissolveu-se em 1 L de etanol. Após o preparo, a solução foi mantida no freezer.
- **Solução de NaOH 1 mol L⁻¹:** Esta solução foi purificada anterior ao uso com tolueno (Mallinckrodt) purificado em ditizona (Aldrich). Para isto, volumes iguais de NaOH 1,0 mol L⁻¹ e ditizona foram colocados em um funil de separação. Posteriormente, agitou-se dez vezes, mantendo-se em repouso por no mínimo 12 h. A camada superior contendo o NaOH purificado foi separada e utilizada.
- **Solução de ditizona 0,01 % (m/v):** Pesou-se 0,10 g de ditizona e transferiu-se para um balão volumétrico de 100 mL completando-se o volume com tolueno. Esta solução foi purificada transferindo-se volumes iguais de ditizona 0,1% (m/v) e NaOH 0,1 mol L⁻¹ para um funil de separação. Em seguida a mistura foi agitada por 5 min desprezando-se a camada superior de tolueno-ditizona que continha a ditizona complexada com metais assim como a ditizona oxidada. Em seguida adicionou-se o mesmo volume de tolueno, neutralizando-se a fase aquosa com HCl 0,1 mol L⁻¹ até a mudança de cor (vermelho para azul), sendo que a camada superior continha a ditizona purificada em tolueno.
- **Solução tampão (tampão Walpole):** Em 600 mL de água ultrapura adicionou-se 200 mL de CH₃COONa (Synth) 1 mol L⁻¹ e 200 mL HCl 1 mol L⁻¹, ajustando-se o pH a 3,0.
- **Solução de EDTA 20 % (m/v):** Pesou-se 20 g de EDTA (Mallinckrodt) completando-se o volume para 100 mL com água ultrapura.
- **Solução de HCl 2,0 mol L⁻¹:** Transferiu-se 8,4 mL de HCl concentrado para um balão volumétrico de 100 mL, completando o volume com água ultrapura.

- **Coluna de florisil:** Foi preparada por introdução, em uma coluna de vidro (10 cm x 20 mm), de lã de vidro, seguido da adição de 0,5 g de florisil (Aldrich) e 0,5 g de Na₂SO₄ (Merck).
- **NaCl:** O NaCl (Mallinckrodt, 60/80 mesh) que foi empregado na coluna era grau cromatográfico e foi mantido em mufla por 3 h a uma temperatura máxima de 200 °C.
- **Soluções de amônio:** Essas soluções foram preparadas por diluição adequada de uma solução estoque de 1000 mg L⁻¹, que foi preparada por diluição de 0,3678 g de sulfato de amônio (Merck) em 100 mL de água ultrapura.
- **Soluções de nitrito:** Essas soluções foram preparadas por diluição adequada de uma solução estoque de 1000 mg L⁻¹, que foi preparada por diluição de 0,1547 g de nitrito de sódio (Merck) em 100 mL de água ultrapura. Nesta solução foram adicionadas 5 gotas de clorofórmio (Synth) e a solução para sua preservação foi mantida em refrigerador.
- **Soluções de nitrato:** Essas soluções foram preparadas por diluição adequada de uma solução estoque de 1000 mg L⁻¹, que foi preparada por diluição de 0,1385 g de nitrato de sódio (Merck) em 100 mL de água ultrapura.
- **Solução de sulfato de cobre 0,1 mol L⁻¹:** Pesou-se 2,5478 g de sulfato de cobre (Merck) e transferiu-se para um balão volumétrico de 100 mL completando-se o volume com água ultrapura.
- **Solução de ácido sulfanílico 1% (m/v):** Dissolveu-se 1,0 g de sulfanilamida (Merck) em 30 mL de ácido acético (Merck), completando-se o volume para 100 mL com água ultrapura.
- **Solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹ em EDTA 0,5 % (m/v):** Foram pesados 8,0 g de NaOH e 10,0 g de EDTA para um volume final de 2 L de água ultrapura.
- **Solução estoque de carbono total de 1000 mg L⁻¹:** Preparada pela dissolução de 2,125 g de biftalato de potássio p.a. (Merck), seco em estufa a 110 °C por 2 h, em um litro de água ultrapura.
- **Solução estoque de carbono inorgânico de 1000 mg L⁻¹:** Preparada pela dissolução de 3,500 g de bicarbonato de sódio p.a (Merck), e 4,410 g de carbonato de sódio p.a. (Merck), seco a 270-290 °C por 1 hora, em um litro de água ultrapura desaerada.

- **Solução padrão de sulfato (100,0 mg L⁻¹):** Preparada a partir da dissolução de 0,0147 g de sulfato de sódio anidro em 100 mL de água ultrapura.
- **Reagente condicionante empregado para análise de sulfato:** Um volume de 30 mL de ácido clorídrico concentrado foi adicionado em 300 mL de água ultrapura, o qual recebeu a adição de 100 mL de etanol (95%) e 75 g de cloreto de sódio. Em seguida, adicionou-se 50 mL de glicerina (Synth) e o volume foi completado para 1,0 L com água ultrapura.

4.2.2. Métodos empregados para a caracterização físico-química das águas

- ***Espécies de nitrogênio (Métodos adaptados de Faria e Pasquini, 1991)***

A determinação de amônia foi feita empregando um sistema FIA-condutimétrico (Análise por Injeção em Fluxo com detector condutimétrico) desenvolvido por Faria e Pasquini (1991), que consiste de um sistema de fluxo com um único reagente e detecção condutimétrica após difusão gasosa. Este sistema foi empregado na determinação das formas inorgânicas de nitrogênio (NH₄⁺, NO₃⁻, NO₂⁻) e nitrogênio inorgânico total em amostras de águas naturais. O sistema utiliza basicamente dois fluídos: um fluído receptor constituído de água ultrapura que passa continuamente pelo detector, e um fluído reagente. Para a determinação de amônia, o fluído doador é definido pela confluência de uma solução reagente de NaOH/EDTA, com água ultrapura, na qual a amostra é introduzida. Em seguida a amônia permeia uma membrana de Teflon[®] (PTFE), e no momento que é recebida no fluído receptor, sofre hidrólise básica e altera a condutância da água ultrapura. Essa alteração é proporcional à concentração de amônia presente na amostra injetada.

Desta maneira, a determinação de amônia em águas naturais consistiu na passagem da amostra pelo caminho C1 da Figura 4.1. As melhores condições encontradas com os equipamentos utilizados foram: velocidade da bomba (Ismatec MS-RC-10): 20, registrador (Linear): 20 ou 50 mV, condutivímetro (Micronal, B331): 20 μS e loop da amostra de 16 cm. As vazões foram: 3,2 mL min⁻¹ para o fluído receptor e 1,6 mL min⁻¹ para os fluídos reagente e carregador, respectivamente. A vazão total em ambos os lados da cela de difusão devem ser iguais, para evitar danos à membrana. Os fluídos receptor e carregador foram compostos por água ultrapura e o fluído reagente (R) por uma solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹ em EDTA 0,5 %

(m/v). O limite de quantificação obtido para a determinação de amônia em água foi de $5,0 \mu\text{g L}^{-1}$.

- **Nitrito**

A determinação dos íons nitrito e nitrato foram possíveis uma vez que estes podem ser reduzidos a amônia após sua passagem por uma coluna contendo zinco metálico. A determinação de nitrito é feita empregando o sistema FIA descrito na Figura 4.1. Neste, a amostra é injetada pelo caminho C2 (após ativação da coluna de Zn de 10 cm de comprimento e 2 mm de diâmetro interno, com uma solução de CuSO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$). As melhores condições encontradas com os equipamentos utilizados foram: registrador: 50 mV, condutivímetro: $200 \mu\text{S}$ e loop da amostra de 8 cm. As vazões foram: $1,8 \text{ mL min}^{-1}$ para o fluido receptor e $0,9 \text{ mL min}^{-1}$ para os fluídos reagente e carregador, respectivamente. Os fluídos receptor e carregador são compostos de água ultrapura e o fluido reagente de uma solução de NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ em EDTA $0,4\%$ (m/v). O limite de quantificação para a determinação de nitrito em água foi de $25,0 \mu\text{g L}^{-1}$.

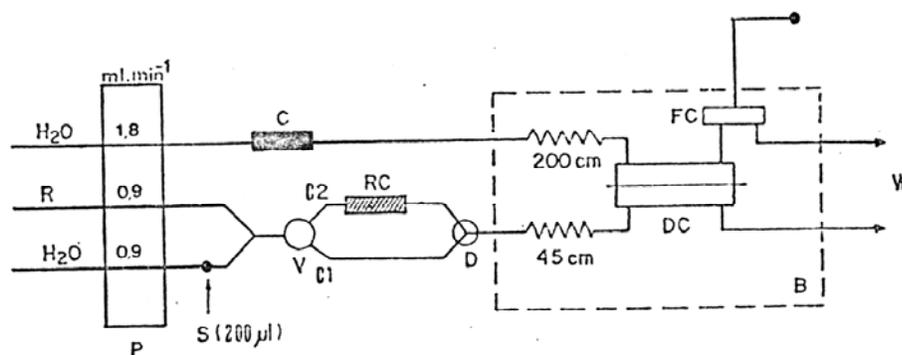


Figura 4.1: Sistema FIA para determinação de amônia, nitrito e nitrato em águas. C: coluna de resina de troca iônica mista (aniônica e catiônica); P: bomba peristáltica; DC: cela de difusão; FC: cela de condutância; B: banho de água isolado; R: reagente NaOH/EDTA; V: válvula eletromecânica de três vias; RC: coluna de redução e S: amostragem (Faria e Pasquini, 1991).

- **Nitrato**

Como explicado anteriormente a determinação de nitrato também foi realizada empregando o sistema FIA ilustrado na Figura 4.1. Para um volume de 100 mL da amostra foi adicionado 1,0 mL de solução de ácido sulfanílico 1% (m/v) e esta foi mantida em repouso por 1 hora. Em seguida, a amostra foi analisada por sistema FIA, através da injeção desta pelo

sistema C2 (após ativação da coluna de Zn de 10 cm de comprimento e 2 mm de diâmetro interno). As melhores condições encontradas com os equipamentos utilizados foram: registrador: 50 mV, condutivímetro (Micronal, B331): 200 μS e loop da amostra de 16 cm. As vazões foram: 1,8 mL min^{-1} para o fluido receptor e 0,9 mL min^{-1} para os fluídos reagente e carregador, respectivamente. Os fluídos receptor, carregador e reagente são os mesmos empregados na determinação de nitrito. O limite de quantificação para a determinação de nitrato em água foi de 25 $\mu\text{g L}^{-1}$.

- ***Especiação de nitrogênio***

Para a determinação da concentração das espécies de nitrogênio foi assumido que a leitura de amônia é um valor conhecido (leitura direta), a de nitrato quantifica as concentrações de $\text{NH}_3 + \text{NO}_3^-$ e a leitura de nitrito quantifica $\text{NH}_3 + \text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$. Desta maneira, com este conjunto de sistemas, foi possível saber o valor de cada espécie individualmente. Além disto é possível calcular a concentração de nitrogênio inorgânico total após a soma das três espécies de nitrogênio.

- ***Frascos, coleta e preservação das amostras destinadas à determinação de carbono orgânico total***

Foram empregados frascos de vidro com capacidade de 30 mL e tampas de polietileno revestidas com membrana de PTFE, exibindo ausência de contaminação quando avaliados através de brancos de campo contendo água ultrapura. Os frascos foram previamente lavados com água de elevada pureza e secos em estufa a 110 °C. As amostras de água transportadas de Manaus (AM) para Campinas (SP) foram preservadas em pH 3,0 pela adição de ácido fosfórico 10 % (v/v) (Almeida, 1988).

- ***Quantificação de carbono orgânico total***

Para a quantificação da concentração de carbono orgânico total foi utilizado um equipamento marca Shimadzu, modelo TOC 5000, que utiliza a técnica de oxidação catalítica a alta temperatura (HTCO). Este equipamento apresenta detecção de CO_2 por meio de um detetor

de infravermelho não dispersivo, e uma construção e operação permitindo a quantificação de carbono total, inorgânico e orgânico.

- **pH**

O pH das amostras de água foi determinado empregando-se um pHmetro (ATI ORION – PerpHect 370) com calibração do pH no intervalo entre 4,0 – 7,0 (soluções tampões de pH 4,0 e 7,0 da Merck).

- **E_H (Potencial redox)**

A determinação do potencial redox foi realizada por imersão de um eletrodo redox de platina (ORION - 96-78-00) na amostra de água. A calibração deste foi realizada por leitura de um tampão redox de sulfato ferroso de amônio e sulfato férrico amoniacal (+475 mV, para a cela Ag, AgCl, KCl (4,0 mol L⁻¹)/solução de sulfato ferroso e sulfato férrico de amônio/Pt, a 25 °C).

- **Quantificação de CO₂**

A determinação de CO₂ foi realizada de acordo com o método descrito por Guimarães (1990) e aperfeiçoado por Almeida (1998), empregando um sistema FIA-condutimétrico. Este sistema é baseado na difusão do CO₂ gasoso da amostra através de uma membrana de Teflon® (PTFE) para um fluxo de água ultrapura (deionizada), como ilustrado na Figura 4.1 (excluindo o caminho R e C₂ ficando apenas o caminho C₁). Após a amostra ser injetada no fluído receptor, esta passa pela cela de difusão (DC) e parte do CO₂ livre da solução difunde para a outra linha de água ultrapura. O CO₂ ao entrar no fluxo receptor de água ultrapura, reage com esta produzindo os íons H⁺ e HCO₃⁻, que, ao atravessar a cela de condutividade (FC), gera um gradiente de condutividade. A altura do pico gerado no registrador é, então, proporcional à concentração de CO₂ livre contido na amostra.

- **Quantificação de sulfato**

Alíquotas de 0,0; 10,0; 20,0; 30,0; 40,0 e 50,0 mL do padrão de 100,0 mg L⁻¹ foram transferidas para um balão volumétrico de 100 mL e o volume foi completado para 100 mL com água ultrapura, equivalendo as concentrações de 0,0 à 50,0 mg L⁻¹ de sulfato. Em seguida, as soluções foram transferidas para erlenmeyers de 250 mL onde foi adicionado 5,0 mL do reagente condicionante, 0,2 g de cloreto de bário. Posteriormente, agitou-se por 1 min e procedeu-se a leitura da absorbância a 420 nm em um espectrofotômetro Jenway 6405 num período de 2-3 min, anotando-se o maior valor lido (Clescerius *et alii*, 2002).

4.2.3. Limpeza da vidraria destinada às análises das várias formas de mercúrio em água e sedimento

Um passo fundamental para o sucesso das quantificações das várias formas de mercúrio em concentrações da ordem de poucos ng L⁻¹ ou menos, consiste na cuidadosa descontaminação da vidraria a ser utilizada. Este procedimento é extremamente demorado e exige cuidados especiais. Inicia-se o mesmo pela lavagem da vidraria ao menos cinco vezes com água ultrapura. Em seguida, esta é mantida por 48 h imersa em uma solução de HCl 4,0 mol L⁻¹ de alta pureza a 70 °C, sendo que após este período, esta é novamente lavada por pelo menos cinco vezes com água ultrapura e então mantidas em um banho de HCl 20 % (v/v). Antes da utilização é necessário lavar a vidraria ao menos cinco vezes com água ultrapura (milliQ). Neste procedimento de limpeza, o HCl de alta pureza utilizado na preparação das soluções de limpeza, cloreto de bromo e preenchimento dos frascos é obtido a partir da destilação sub-ebulição do HCl em destilador de quartzo.

A limpeza das garrafas de Teflon destinadas à análise de Hg_{orgânico} é bem mais trabalhosa, pois exige uma lavagem exaustiva. As garrafas são lavadas com água ultrapura e deixadas por 48 h em banho de HCl 4,0 mol L⁻¹ de alta pureza a 70 °C. Em seguida as garrafas são enxaguadas com água ultrapura abundante e levadas para a estufa a 120 °C por 2 h. Depois, as mesmas recebem adição de BrCl 0,02 mol L⁻¹ e permanecem desta forma por 48 h, sendo posteriormente lavadas com água ultrapura e mantidas em um banho de ácido clorídrico 20 % (m/v). Antes de serem usadas, as garrafas são enxaguadas com água ultrapura, colocadas em ultra-som por 30 min (preenchidas com água ultrapura) para que seja eliminado o

excesso de cloro, que pode destruir o metilHg. Em seguida, são secas em sala limpa classe 100, embaladas em três sacos plásticos e estão prontas para serem empregadas.

Quanto ao material de confecção dos recipientes de coleta de água, garrafas de polietilenotereftalato (PET) comercializadas com água mineral também foram empregadas com sucesso na coleta de amostras destinada às determinações de $Hg_{reativo}$, Hg_{total} e $Hg_{orgânico}$ segundo as recomendações de Fadini e Jardim (2000). Estes autores validaram o uso de garrafas PET para a coleta de amostras de água de rios e lagos da Bacia do Rio Negro comparando com as garrafas tradicionais de Teflon empregadas para a coleta e estocagem de amostras para a determinação de mercúrio em baixos níveis de concentração. A limpeza destas garrafas consistiu simplesmente no descarte da água mineral, remoção do rótulo e lavagem por cinco vezes com água ultrapura. A seguir as garrafas foram colocadas em capela de fluxo laminar para secar, e então embaladas em três sacos de polietileno. Durante todo o procedimento de coleta das amostras de água foram utilizadas luvas longas de polietileno. As garrafas foram lavadas várias vezes com a própria amostra e preenchidas abaixo da superfície da água em coletas manuais. As coletas foram efetuadas na proa da canoa, de preferência contra a corrente. O motor de combustão interna foi desligado quando ainda distante do ponto de coleta e a embarcação foi movida a remo. Para as determinações envolvendo metilHg foram utilizadas luvas de nitrila.

4.2.4. Locais de amostragem

No presente trabalho foram realizadas quatro coletas, sendo três no período de seca (Janeiro/2002, 2003 e 2004, sendo a campanha de Janeiro de 2002 de caráter exploratório) e a outra no período de cheia (Junho/2003). A amostragem estendeu-se de Manaus até a Foz do Rio Demini, localizada aproximadamente 50 km a montante de Barcelos (Figura 4.2) na região do médio Rio Negro. A escolha dos lagos e rios foi feita com base nas características físico-químicas destes corpos aquáticos, sendo os pontos Lago Iara ($62^{\circ} 04' W$ e $01^{\circ} 20' S$), Rio Unini ($60^{\circ} 32' W$ e $01^{\circ} 40' S$), Rio Jaú ($60^{\circ} 12' W$ e $01^{\circ} 54' S$), Rio Caurés ($62^{\circ} 19' W$ e $01^{\circ} 79' S$), Rio Jualperi ($61^{\circ} 36' W$ e $01^{\circ} 26' S$), Igarapé do Julião ($60^{\circ} 04' W$ e $01^{\circ} 60' S$), Igarapé do Mudo ($60^{\circ} 06' W$ e $01^{\circ} 58' S$), Lago do Guede ($60^{\circ} 05' W$ e $01^{\circ} 59' S$), confluência entre os Igarapés do Tarumã e Tarumã Mirim ($60^{\circ} 03' W$ e $01^{\circ} 54' S$), Igarapé da Campina (Reserva da Campina, $60^{\circ} 00' W$ e $20^{\circ} 30' S$), Lago Ramada ($62^{\circ} 45' W$ e $01^{\circ} 00' S$), Lago Nazaré ($62^{\circ} 54' W$ e $00^{\circ} 58' S$),

canal entre o Lago Nazaré e o Rio Negro ($62^{\circ} 54' W$ e $00^{\circ} 58' S$), Rio Negro na foz do Rio Aracá ($62^{\circ} 56' W$ e $00^{\circ} 46' S$) e Lago interior de águas pretas ($62^{\circ} 56' W$ e $00^{\circ} 46' S$), os pontos Rio Branco ($61^{\circ} 50' W$ e $01^{\circ} 14' S$), Rio Demini ($62^{\circ} 58' W$ e $00^{\circ} 46' S$), Rio Aracá ($62^{\circ} 56' W$ e $00^{\circ} 46' S$), Lago Fernandola ($62^{\circ} 56' W$ e $00^{\circ} 46' S$) e Igarapé Barro Branco (Reserva Duque, $60^{\circ} 58' W$ e $20^{\circ} 56' S$) de águas brancas, e os pontos Igarapé Arupiaú ($61^{\circ} 50' W$ e $01^{\circ} 10' S$) e Lago Araçá ($61^{\circ} 50' W$ e $01^{\circ} 14' S$) de características intermediárias entre as águas brancas e pretas. Foi realizado também um acompanhamento do comportamento das espécies de mercúrio durante um ciclo hidrológico (Junho de 2003 a Junho de 2004) num ponto localizado entre a confluência dos Igarapés do Tarumã e do Tarumã Mirim, que fica localizado próximo à cidade de Manaus. A escolha deste ponto se deu por motivo de logística. Foram coletados sedimentos com o auxílio de uma draga no Rio Unini, Rio Jaú, Rio Juaiperi, Lago Fernandola, Lago Nazaré e Rio Caurés; além de dois perfis de profundidade, sendo um no Lago Iara e o outro no Lago Araçá.

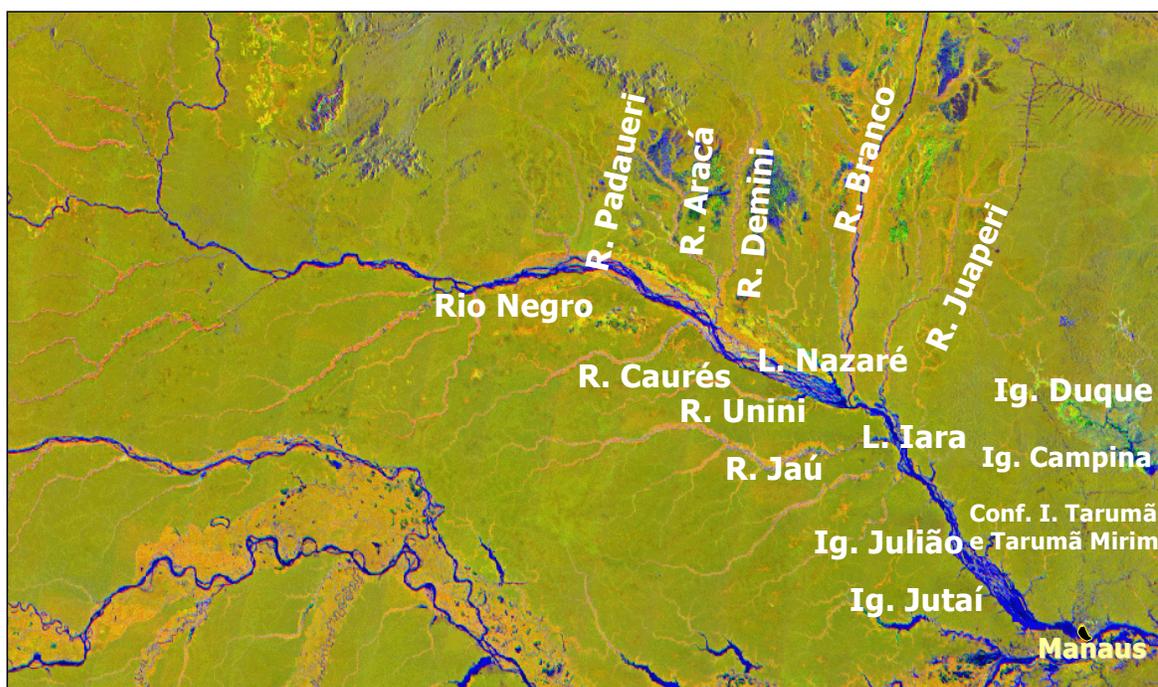


Figura 4.2: Imagem de satélite mostrando a região de estudo deste trabalho ao norte (bacia do Rio Negro), destacando os principais tributários e ao sul (Rio Solimões).

4.2.5. Quantificação das formas de mercúrio

a) Descrição do método de Espectrometria de Fluorescência Atômica do Vapor Frio (CVAFS)

O procedimento para quantificação das espécies de mercúrio por CVAFS é realizado através do aquecimento de uma coluna de quartzo (contendo em seu interior areia de quartzo recoberta por ouro) (Figura 4.3), que é enrolada por um fio de níquel-cromo ($R = 1,2 \Omega$), que quando submetido a uma tensão de 10 V, por um período de 45 segundos, libera o mercúrio até então aí adsorvido, para o interior da cela de absorvância do espectrômetro.

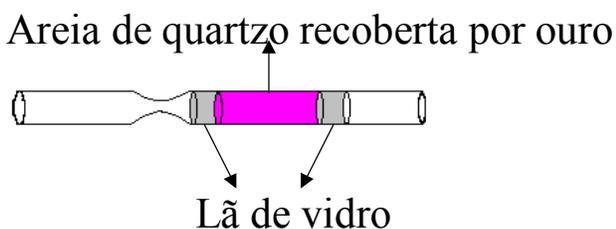


Figura 4.3: Esquema da coluna de quartzo contendo em seu interior areia de quartzo recoberta por ouro, empregada na quantificação das várias formas de mercúrio por CVAFS.

O gás de arraste utilizado (argônio comum, Ar) é purificado por meio de sua passagem por uma coluna de quartzo contendo areia de quartzo recoberta por ouro (coluna de limpeza). Diariamente esta coluna é submetida a cerca de cinco ciclos de aquecimentos/esfriamentos, aplicando-se uma tensão de 10 V ao fio de níquel-cromo ($\sim 450 \text{ }^\circ\text{C}$), para limpeza da areia recoberta por ouro. Durante o processo de limpeza, um fluxo de Ar é mantido na coluna. Além da coluna de limpeza, o sistema contém a coluna extratora (utilizada para a amalgamação do Hg^0 extraído das amostras) e a coluna analítica.

O temporizador é utilizado para programar o tempo de aquecimento (45 segundos) e resfriamento (2 min). Com o auxílio dos conectores elétricos, a coluna extratora é aquecida e os vapores de Hg^0 são amalgamados na coluna analítica; logo após, a coluna extratora é resfriada. A seguir, a coluna analítica é aquecida e o conteúdo de Hg^0 é quantificado no CVAFS e um novo ciclo de operação é reiniciado.

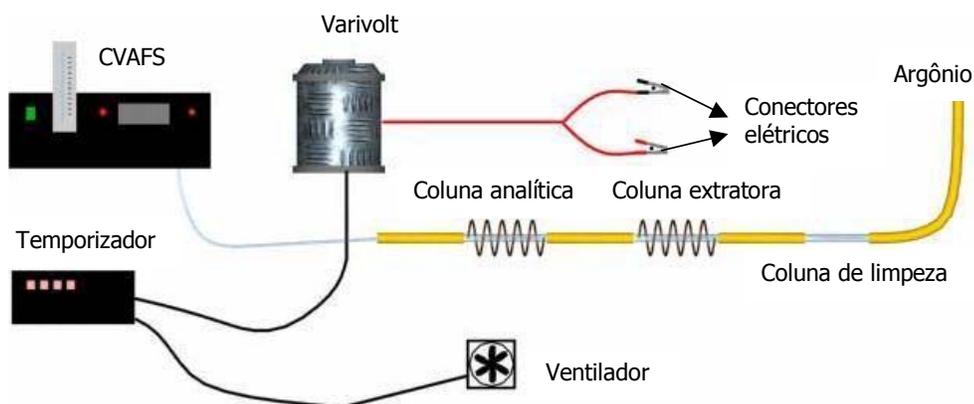


Figura 4.4: Montagem do sistema para detecção de Hg^0 usando CVAFS.

Além do CVAFS descrito acima (Figura 4.4), empregou-se um equipamento denominado Tekran modelo 2600, cujo sistema operacional é o mesmo, diferindo apenas por ser interfaceado a um computador e todas as suas operações serem realizadas empregando um software específico (Tekran-Mercury Data System).

b) Determinação de mercúrio reativo

Um volume de 100 mL de amostra foi colocado em um frasco, do tipo lavador (Figura 4.5) provido de uma válvula de quatro vias, que recebeu a adição de 2,0 mL de uma solução de cloreto estano 10% (m/v) em HCl 10% (v/v) previamente purgado por 30 min com nitrogênio livre de Hg, a uma vazão de 500 mL min^{-1} . O frasco contendo a amostra foi purgado com argônio a uma vazão de 300 mL min^{-1} por 15 min, sendo o gás efluente levado até uma coluna de quartzo ou vidro (55x4 mm d.i.) contendo 0,36 g de areia de quartzo recoberta por ouro (AFS-24 da BrooksRand). Antes da coluna de quartzo emprega-se uma coluna de cal sodada (mistura 1+1 de óxido de cálcio, CaO, e hidróxido de sódio, NaOH) para reter os vapores de umidade e/ou ácidos.

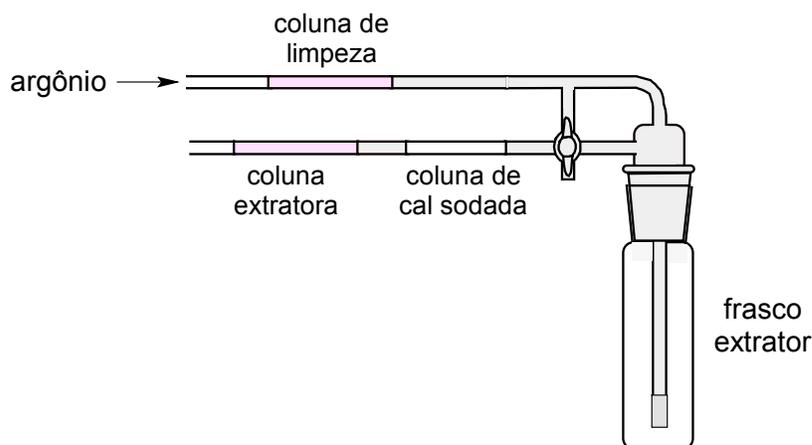


Figura 4.5: Diagrama esquemático do frasco extrator empregado na redução de Hg^{2+} para Hg^0 .

c) Mercúrio total

A determinação de mercúrio total foi realizada pela adição ao frasco extrator (Figura 4.5) de 100 mL de amostra de água previamente digerida pela adição de 10 mL L^{-1} de uma solução de cloreto de bromo $0,02 \text{ mol L}^{-1}$. À temperatura ambiente, esta solução promove a oxidação das formas orgânicas de mercúrio em 30 min (Szakács et alii, 1980), deixando o metal disponível para a redução pela ação do cloreto estano. Em seguida foram adicionados 4 mL L^{-1} de cloridrato de hidroxilamina 30 % (m/v) que promove a redução do excesso de cloreto de bromo, o qual diminui a eficiência da areia de quartzo recoberta por ouro. A quantificação é realizada como descrito para mercúrio reativo empregando o CVAFS.

d) Mercúrio Dissolvido Gasoso (MDG)

A quantificação de MDG foi realizada pela adição de 100,0 mL da amostra em uma garrafa de água mineral de 500 mL, construída do tipo de um frasco extrator (Figura 4.5). A amostra é purgada com Ar livre de Hg por 30 min e o Hg^0 dissolvido é coletado em uma coluna de areia de ouro contida na saída, precedida por uma coluna de cal sodada, cuja função é reter os vapores de umidade. A quantificação é feita por CVAFS.

e) $Hg_{\text{orgânico}}$ em água

A adaptação proposta de Bloom (1989) e Hintelmann *et alii* (1993) consiste na tomada de uma alíquota de 300,0 mL da amostra em um frasco de Teflon de 500 mL. Em seguida são

adicionados 15,0 mL de uma solução de KCl saturada em HCl 10,0 % (m/v) e 30 mL de diclorometano (Mallinckrodt) saturado em água milliQ. A amostra é agitada por 12 h em mesa agitadora orbital a 150 rpm. A camada aquosa é decantada e a fase orgânica contendo o diclorometano é transferida para um outro frasco de Teflon, através de um funil de separação, contendo 100,0 mL de água ultrapura. A amostra é então aquecida a 45 °C até evaporação visual do diclorometano e, em seguida esta é purgada com N₂ (purificado através de sua passagem por uma coluna de limpeza) para remover o excesso de diclorometano, à temperatura ambiente.

O Hg_{orgânico} da amostra original é então transferido para uma garrafa contendo água ultrapura. Neste ponto, faz-se a destruição do Hg_{orgânico} por adição de 1,0 mL de cloreto de bromo 0,02 mol L⁻¹ e aguarda-se 30 min para a reação se processar. O excesso de cloreto de bromo é reduzido por adição de 400 µL de hidroxilamina 30 % (m/v) por 5 min. A amostra é transferida para um frasco extrator, com adição de 2,0 mL de cloreto estano e, em seguida, faz-se o borbulhamento por 15 min, sendo os vapores de mercúrio capturados pela coluna extratora como descrito na quantificação de mercúrio reativo. A quantificação de Hg_{orgânico} foi realizada empregando o BrooksRand[®] ou o Tekran[®]. Maiores detalhes consultar Bisinoti e Jardim (no prelo).

➤ **Coleta de amostras de água para análise de Hg_{orgânico}**

Foram testados dois protocolos para coleta e preservação das amostras de água para análise de Hg_{orgânico}. O primeiro foi baseado na coleta da amostra de água, extração do Hg_{orgânico} e preservação em diclorometano até o momento da quantificação. O segundo protocolo consistiu na coleta da amostra de água, seguida de sua preservação no escuro a 4 °C. Os testes realizados encontram-se descritos abaixo:

▪ **Experimento para avaliar a estabilidade de metilHg em diclorometano**

O experimento consistiu no preparo de padrões de metilHg em triplicata, por dissolução apropriada deste em diclorometano (1,0 e 2,5 ng L⁻¹). Um total de 42 frascos de vidro com tampa e batoque revestidos de Teflon contendo estas soluções foram congelados e assim conservados por 0, 5, 13, 18, 25 e 32 dias. Após descongeladas no período de tempo

estabelecido foi quantificada a concentração de $Hg_{orgânico}$ em cada frasco como descrito para a quantificação de $Hg_{orgânico}$ em amostra de água.

▪ ***Experimento para avaliar a estabilidade do metilHg durante o transporte do campo para o laboratório em água natural.***

Para este experimento, amostras de água procedentes de Igarapés de águas brancas e pretas foram coletadas e contaminadas com metilHg para uma concentração final de 5 ng L^{-1} , acidificadas até pH 3, seguido do congelamento e armazenamento no escuro (utilização de papel alumínio), para evitar a degradação do metilHg, durante o transporte para o laboratório. Amostras de águas brancas e pretas sem adição de metilHg receberam o mesmo tratamento. A título de comparação, amostras de água destes mesmos Igarapés foram extraídas em campo e os extratos de diclorometano contendo o metilHg foram armazenados e transportados para o LQA. Para avaliação das perdas de metilHg, as amostras de água receberam a adição de metilHg para uma concentração final de 5 ng L^{-1} , seguido de extração em campo sendo os extratos de diclorometano transportados para o LQA.

f) Determinação de Hg_{total} em sedimento e solo (Método 7470 adaptado da EPA)

Pesou-se 0,5-1,0 g de sedimento ou solo úmido e colocou-se em erlenmayer de 125 mL (pré-descontaminados com ácido nítrico 20 % v/v). Em seguida adicionou-se 10 mL de água ultrapura. Cuidadosamente 2,5 mL de ácido nítrico e 5,0 mL de ácido sulfúrico foram adicionados. Um volume de 5,0 mL de permanganato de potássio 15% (m/v) foi adicionado à amostra e em seguida, uma alíquota de 10,0 mL de persulfato de potássio 8% (m/v) foram adicionados e a solução permaneceu em repouso por 15 min. Posteriormente, os erlenmeyers foram colocados em chapa de aquecimento a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante duas h, sendo retirados da chapa e resfriados à temperatura ambiente seguidos da adição de 5,0 mL de cloridrato de hidroxilamina 30 % (m/v), e o volume foi completado para 50,0 mL com água ultrapura. Os teores de Hg_{total} foram quantificados por Espectrometria de Absorção Atômica do Vapor Frio (CVAAS) (Pasquini *et alii*, 1988).

g) Determinação de Hg_{orgânico} em sedimentos

O método atual adaptado de Hintelmann *et alii* (1997) para a análise de Hg_{orgânico} do sedimento consistiu na adição de 5,0 mL de uma solução de HCl 6,0 mol L⁻¹ em uma garrafa de Teflon, contendo 0,5-2,0 g de sedimento úmido. A mistura foi então agitada por 15 min em ultra-som da marca Branson e modelo 2210. Em seguida foram adicionados 10,0 mL de cloreto de metileno e agitou-se em agitador orbital por 14 h a 150 rpm.

Realizou-se a separação da camada orgânica da fase aquosa, sendo a camada orgânica transferida para um recipiente contendo 100 mL de água milliQ. Posteriormente, a fase orgânica foi evaporada e o Hg_{orgânico} foi quantificado conforme descrito para a determinação de Hg_{orgânico} em água (item 4.2.5 e). A avaliação da exatidão do método foi realizada usando material de referência certificado para metilHg e mercúrio total em sedimentos (BCR-580).

h) Otimização do método para quantificação de metilHg em sedimento por GC-ECD (Akagi e Nishimura, 1991) .

Para a quantificação de metilHg em sedimentos empregou-se um Cromatógrafo a Gás com Detector por Captura de Elétrons da Shimadzu, modelo 14 B, operando nas seguintes condições: (i) vazão do N₂ na coluna de 40 mL min⁻¹ e no detector (make up) de 2 mL min⁻¹; (ii) as temperaturas da coluna empacotada, injetor (injeção manual) e detector foram de 155 °C, 180 °C e 240 °C, respectivamente; (iii) trabalhou-se com corrente de 2 mA e volume de injeção de 3 µL; (iv) a coluna empacotada (Gl Sciences Japan) tendo como fase líquida o Hg-20 A e o suporte foi uma Chromosorb Uniport HP (60/80 Mesh). A coluna possuía 0,75 m de comprimento e diâmetro interno de 3 mm. Para o preparo da amostra para quantificação de metilHg seguiu-se as etapas abaixo descritas:

Preparo (empacotamento da coluna): Lavou-se a coluna com detergente alcalino, água e HCl concentrado. Após secar em estufa, conectou-se uma bomba de vácuo da Edwards (modelo RV3) na extremidade da coluna com a lâ de vidro e com o auxílio de um funil pequeno foi colocado o suporte lentamente. Para um melhor empacotamento, manteve-se o vácuo vibrando a coluna até o final do empacotamento, durante no máximo, 6 h. Adicionou-se 1,5 cm de NaCl (calcinado) e, posteriormente, lâ de vidro. No GC-ECD a injeção foi realizada pelo lado que contém o NaCl.

Condicionamento da coluna: Após a coluna ser empacotada ela foi mantida a uma temperatura máxima de 210 °C com N₂, sem se conectar ao ECD por no mínimo 24 h. Em seguida, reduziu-se a temperatura a 155 °C e a coluna foi conectada ao detector.

Limpeza da vidraria que foi empregada para a quantificação de metilHg por GC-ECD: Toda a vidraria recebeu a adição de HCl: tolueno (1:1), seguida de agitação por 5-10 min. Logo em seguida, a vidraria foi enxaguada com água ultrapura, secada e armazenada bem fechada em sacos plásticos.

Preparo da amostra: Pesou-se 1-2 g de sedimento úmido e, caso este estivesse muito seco 1 mL de água ultrapura foi adicionado. Em seguida adicionou-se 20 mL de solução alcoólica de KOH 1 mol L⁻¹ e agitou-se durante 10 min em agitador magnético. Após, 10 mL de HCl 2 mol L⁻¹ foi adicionado e a amostra foi borbulhada com N₂ durante 5 min, na vazão de 100 mL min⁻¹. A partir deste ponto, adicionou-se 2 mL de cloridrato de hidroxilamina 20 % (m/v) e 2 mL de EDTA 20 % (m/v) e, novamente, procedeu-se a agitação em agitador magnético por 5 min. Neste momento, realizou-se a extração do metilHg com 10 mL de ditizona 0,01% (m/v) purificada em tolueno através de agitação manual e centrifugação por 5 min.

Camada orgânica: Pipetou-se 8 mL da fase orgânica e passou-a por uma coluna de Florisil (0,5 g de Florisil + 0,5 g de Na₂SO₄) lavando-a em seguida 2 vezes com 4 mL de NaOH 1 mol L⁻¹. Em seguida reextraiu-se 5 mL da fase orgânica com 2 mL de Na₂S 5 mg L⁻¹.

Camada aquosa: Lavou-se a fase orgânica com 2 mL de tolueno. Em seguida adicionou-se 3-4 gotas de HCl 1 mol L⁻¹ e borbulhou-se com N₂ durante 3 min a uma vazão de 50 mL min⁻¹. Após, adicionou-se 2 mL de tampão Walpole's (pH=3,0) e extraiu-se com 0,5 mL de ditizona 0,01 % purificada em tolueno.

Camada orgânica: Lavou-se a solução anterior com 4 mL de NaOH 1 mol L⁻¹ e acidificou-se com 2 gotas de HCl 1 mol L⁻¹. Neste ponto, o extrato está pronto para ser injetado e quantificado no GC-ECD.

Cálculo do limite de detecção do metilHg: Segundo Currie (1988) o limite de detecção (LOD) é definido como a menor concentração ou fluxo de massa do analito, que produz um sinal no detector que é estatisticamente diferente do ruído (ECD), neste caso o metilHg, da

amostra na fase móvel (gás nitrogênio). O LOD pode ser calculado como a razão entre três vezes o nível de ruído (N) dividido pela sensibilidade (S) da curva analítica. O LOD para o método de determinação de metilHg foi obtido a partir de injeções sucessivas de soluções diluídas de padrão de cloreto de metilHg em tolueno, até o ponto em que não mais se observou nenhum sinal detectável no tempo de retenção do analito estudado.

i) Determinação do teor de umidade em sedimentos: O teor de umidade em sedimentos foi determinado através da pesagem de aproximadamente 20,0 g de sedimento homogeneizado e úmido em vidro de relógio. Estes foram levados à estufa por 14 h a 105 °C. Em seguida realizou-se as pesagens das massas secas até peso constante.

j) Análise elementar: As determinações de carbono (C), hidrogênio (H), e nitrogênio (N) (análise elementar) total e orgânico nos sedimentos foram feitas empregando um Analisador Elementar (Perkin Elmer – 2400). Para a análise elementar total, uma massa de aproximadamente 0,2500 g da amostra foi deixada na estufa, em um frasco de vidro, a 50 °C, por 24 h. Em seguida a amostra foi homogeneizada e analisada.

Para a análise elementar orgânica, uma massa de aproximadamente 0,2500 g da amostra foi deixada na estufa, em um frasco de vidro, a 50 °C, por 24 h. Em seguida a amostra recebeu 2,0 ml de HCl 1,0 mol L⁻¹ e foi homogeneizada. As amostras foram colocadas em estufa por 24 h para evaporação do ácido, e em seguida analisadas.

k) Método empregado para à quantificação de Hg_{total} em peixes do programa de proficiência do LQA: O LQA da UNICAMP participa de um programa de proficiência para Hg_{total} em peixes desde Janeiro/2002. Para este trabalho foi empregado o método de digestão das amostras descrito no site do próprio programa (www.inspection.gc.ca), o qual consistiu na pesagem de 0,1 – 0,5 g de amostra. Em seguida foi adicionado 5 mL da solução ácida (500 mL de HNO₃ e 2000 mL de H₂SO₄). Os erlenmeyers foram levados ao aquecimento a 60 °C por 2 h até a digestão ter sido completa (o digerido deve estar claro). Logo após os erlenmeyers foram retirados do aquecimento e então resfriados. Lentamente foram adicionados 15 mL de KMnO₄ 6% (m/v) com agitação contínua em um banho de gelo mantendo-se em repouso por 2 h. O excesso de permanganato de potássio foi titulado pela adição de H₂O₂ 30 % (v/v) até a

solução ficar clara. Posteriormente, a solução foi transferida para um balão volumétrico onde o volume foi ajustado para 50 mL com água ultrapura. As leituras de Hg_{total} foram determinadas por emprego de um sistema FIA acoplado ao CVAAS, descrito segundo Pasquini *et alii* (1988).

4.3. Resultados e Discussões

4.3.1. Estabilidade de metilHg em diclorometano

Uma das maiores dificuldades atuais é manter a integridade do metilHg até o momento de sua quantificação. A literatura recomenda a preservação de amostras de água por acidificação, congelamento, e preservação da ação da luz em frascos de vidro com tampa de teflon (Horvat *et alii*, 1994; Parker e Bloom, 2005). Durante este processo parte do metilHg pode ser interconvertido a outras formas de mercúrio ou perdido durante o armazenamento. Desta maneira, a primeira proposta deste trabalho foi extrair o metilHg em campo e transportar os extratos de diclorometano para o LQA.

Os resultados do estudo da estabilidade de metilHg em diclorometano encontram-se ilustrados na Figura 4.6. Pode-se observar que não ocorrem diferenças significativas na concentração de metilHg quantificado como $Hg_{orgânico}$ para as duas concentrações trabalhadas ($1,0$ e $2,5$ $ng\ L^{-1}$) durante o período de estocagem de 31 dias. Estas duas concentrações foram escolhidas com base nas concentrações de $Hg_{orgânico}$ observadas em rios de águas brancas e pretas da Bacia do Rio Negro.

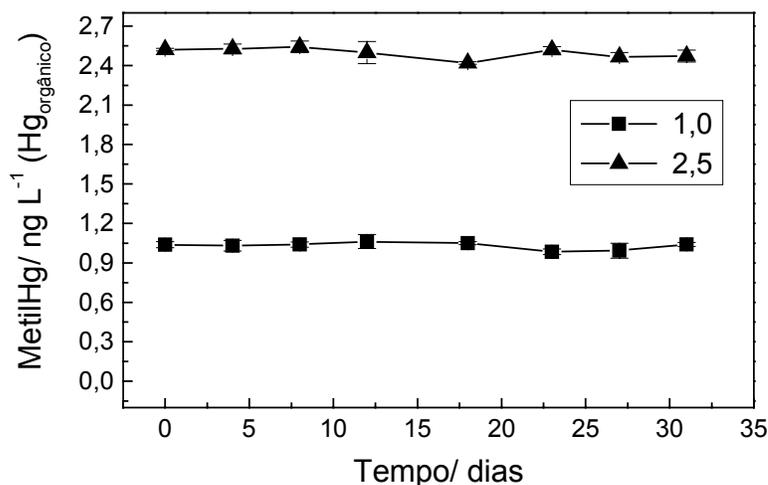


Figura 4.6: Avaliação da estabilidade do padrão de metilHg em diclorometano em função do tempo de armazenamento em refrigerador a 4 °C, sendo (■) $1,0$ $ng\ L^{-1}$ e (▲) $2,5$ $ng\ L^{-1}$ de metilHg.

Devai e colaboradores (2001) demonstraram que ocorre um decréscimo na concentração de metilHg estocado em diclorometano após 15 dias, a qual foi atribuída à degradação do metilHg para Hg^{2+} . No experimento aqui apresentado, o metilHg após extraído em diclorometano é quantificado como Hg^0 após oxidação de todas as formas de mercúrio para Hg^{2+} , seguido da redução deste para Hg^0 com cloreto estanoso, tornando assim possível a quantificação do metilHg, mesmo que este tenha sofrido degradação durante o transporte. Desta maneira, este experimento demonstrou vantagens relacionadas à extração e preservação de metilHg em diclorometano e quantificação do $\text{Hg}_{\text{orgânico}}$ por CVAFS, a destacar, a preservação da integridade do resultado de metilHg, bem como a redução do volume de amostra a ser transportado do campo para o laboratório.

4.3.2. Avaliação das perdas de metilHg durante o transporte do campo para o laboratório

TABELA 4.1: Valores de recuperação de metilHg em amostras de água.

Testes	Igarapé de águas brancas		Igarapé de águas pretas	
	$\text{Hg}_{\text{orgânico}}/\text{ng L}^{-1}$	Recuperação/ %	$\text{Hg}_{\text{orgânico}}/\text{ng L}^{-1}$	Recuperação/ %
Amostra de água coletada, sendo a extração e quantificação realizada no LQA.	< 0,007	-	< 0,009	-
Amostra de água coletada e adição de metilHg para uma concentração final de 5 ng L^{-1} , sendo a extração e quantificação realizada no LQA.	4,7	94	4,8	96
Extração do metilHg presente na amostra em diclorometano sendo os extratos transportados para o LQA.	< 0,006	-	< 0,010	-
Coleta de amostra e adição de metilHg para uma concentração final de 5 ng L^{-1} , seguida da extração deste em diclorometano sendo os extratos transportados para o LQA.	4,8	96	4,6	92

Na Tabela 4.1 estão apresentados os resultados dos dois protocolos de coleta propostos. O primeiro avaliou as perdas de metilHg nos extratos de diclorometano durante o transporte. Os

resultados obtidos confirmaram a possibilidade de emprego deste como discutido no item 4.3.1. O segundo protocolo consistiu na coleta das amostras e seu transporte do campo para o laboratório em garrafas de politereftalato de etileno (PET) originalmente empregadas na comercialização de água mineral, envoltas com papel alumínio e mantidas a 4 °C. Os resultados demonstraram que o $\text{Hg}_{\text{orgânico}}$ precisa ser extraído em diclorometano dentro de no máximo 6 dias, pois após este tempo pode haver perda do metilHg ou sua degradação para Hg^{2+} (Figura 4.7).

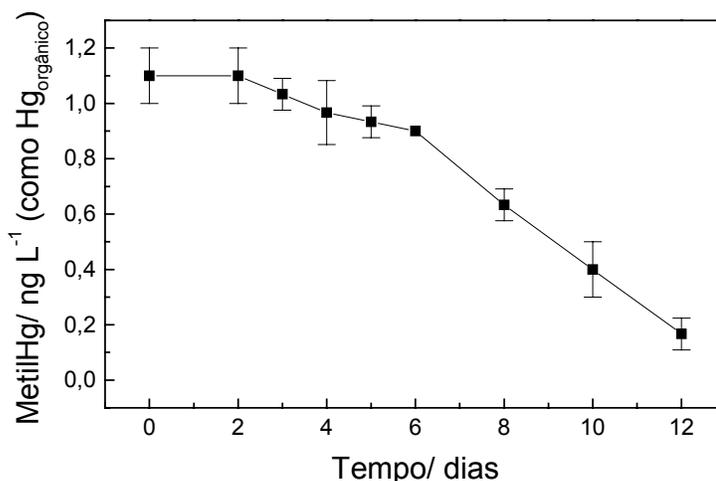


Figura 4.7: Avaliação da estabilidade do metilHg em amostras naturais de águas pretas da Bacia do Rio Negro acondicionadas em garrafas de água mineral.

4.3.3. Caracterização físico-química das águas da Bacia do Rio Negro

Para entender o comportamento das espécies de mercúrio nas águas da Bacia do Rio Negro é importante que se conheça as características físico-químicas desta, bem como as espécies de mercúrio que aportam neste sistema. Os valores de pH e condutividade foram mais elevados para rios de águas brancas quando comparados aos de águas pretas (Tabela 4.2). Valores semelhantes para rios de águas brancas e pretas da Bacia do Rio Negro foram encontrados por Küchler *et alii* (2000). Os valores de E_H indicam que estas águas apresentam características oxidantes.

Os pontos denominados Lago Interior e Canal Lago Nazaré foram destacados por apresentarem características distintas dos demais pontos amostrados na Bacia do Rio Negro. O Lago Interior, que é formado num afloramento do lençol freático originando um pequeno lago

no interior da mata adjacente ao leito do Rio Negro, apresentou elevada concentração de matéria orgânica em condição anaeróbia, enquanto que o Canal do Lago Nazaré também apresentou maior concentração de matéria orgânica, no entanto, em condições aeróbias (Tabelas 4.2). Os valores de COT para as águas pretas variaram de 10,2 a 31,2 mg L⁻¹ enquanto que para águas brancas os resultados estiveram abaixo de 8,9 mg L⁻¹ (Tabela 4.2).

TABELA 4.2: Caracterização físico-química das águas da Bacia do Rio Negro (AM), valores médios obtidos nas campanhas realizadas em Janeiro/2002, Janeiro/2003 e Janeiro/2004. Nesta, AP indica águas pretas e AB indica águas brancas.

Pontos	COT (mg L ⁻¹)	pH	Condutividade (μS cm ⁻¹)	E _H (mV)	OD (mg L ⁻¹)	T (°C)
Lago Nazaré (AP)	20,9	4,4	17,0	153	4,7	34,0
Canal Lago Nazaré (AP)	25,1	4,4	65,0	148	5,5	31,2
Lago Interior (AP)	31,2	4,7	14,0	- 80	0,2	29,2
Rio Unini (AP)	18,0	5,1	11,0	121	5,1	30,3
Lago Iara (AP)	15,3	4,6	10,0	163	4,2	30,9
Rio Aracá (AB)	8,9	6,2	12,0	122	4,7	31,3
Lago Fernandola (AB)	6,5	4,2	12,0	88	4,2	29,5
Confluência Rio Negro x Rio Aracá (AP)	10,2	4,8	13,0	156	4,0	31,3
Lago Ramada (AP)	13,3	4,7	12,0	198	4,2	32,1
Rio Demini (AB)	6,7	6,8	17,0	145	6,5	32,3
Rio Branco (AB)	5,3	7,2	28,0	290	5,3	30,0
Rio Caurés (AP)	11,8	5,0	12,0	316	5,9	29,3
Igarapé do Tarumã e do Tarumã Mirim (AP)	14,6	4,4	8,0	215	3,8	31,5
Rio Jaú (AP)	11,0	4,7	11,8	310	5,3	29,8
Lago Araçá	9,1	5,6	14,5	289	5,6	30,3
Rio Juaperi (AP)	12,3	5,7	12,3	300	5,3	31,3

TABELA 4.3: Especificação de nitrogênio nas águas coletadas em campanha para a Bacia do Rio Negro (AM). Os resultados estão expressos em $\mu\text{g L}^{-1}$. Nesta, AP indica águas pretas e AB indica águas brancas.

Locais	NH_3	NO_3^-	NO_2^-	N_t	Referência
Lago Nazaré (AP)	9,5	153,0	< 25,0	162,5	Este trabalho
Canal Lago Nazaré (AP)	10,1	158,0	< 25,0	168,1	Este trabalho
Lago Interior (AP)	9,7	185,0	< 25,0	194,7	Este trabalho
Rio Unini (AP)	6,1	< 25,0	< 25,0	6,1	Este trabalho
Lago Iara (AP)	6,6	35,0	< 25,0	41,6	Este trabalho
Rio Aracá (AB)	< 5,0	< 25,0	< 25,0	< 25,0	Este trabalho
Lago Fernandola (AB)	< 5,0	15,0	< 25,0	15,0	Este trabalho
Confluência Rio Negro x Rio Aracá (AP)	8,8	73,5	< 25,0	82,3	Este trabalho
Lago Ramada (AP)	8,9	153,0	< 25,0	161,9	Este trabalho
Rio Demini (AB)	< 5,0	5,0	< 25,0	5,0	Este trabalho
Rio Branco (AB)	< 5,0	< 25,0	< 25,0	< 25,0	Este trabalho
Rio Caurés (AP)	< 5,0	< 25,0	< 25,0	< 25,0	Este trabalho
Confluência entre o Igarapé do Tarumã e Tarumã Mirim (AP)	2,0	83,0	< 25,0	85,0	Este trabalho
Rio Jaú (AP)	9,4	156,1	< 25,0	165,5	Este trabalho
Lago Araçá	< 5,0	142,0	< 25,0	142,0	Este trabalho
Rio Juaperi (AP)	6,8	< 25,0	< 25,0	6,8	Este trabalho
Rio Madeira, AM	-	320	8,0	-	Bonotto e Da Silveira, 2003
Rio Solimões	3,5	12	-	-	Fisher e Parsley, 1979
Lago Januaca	1,5	0,10	-	-	Fisher e Parsley, 1979

Os resultados de CO_2 (aquoso) refletem a atividade biológica (Tabela 4.4), bem como a possível degradação abiótica da matéria orgânica. Estes resultados alcançaram 50% do estoque de carbono orgânico total para rios e lagos de águas brancas e pretas da Bacia do Rio Negro. Os valores de SO_4^{2-} são os primeiros registrados na literatura para os pontos amostrados na Bacia do Rio Negro e variaram de 4,9 a 27,7 mg L^{-1} . Estes resultados indicam a presença de substrato para as bactérias sulfato redutoras, principais formadoras de metilHg no ambiente. Quando

comparados com outros trabalhos na literatura (Perona *et alii*, 1999; Bonotto e Da Silveira, 2003) observou-se que estes foram da mesma ordem de magnitude.

TABELA 4.4: Caracterização das águas da Bacia do Rio Negro por CO₂ e sulfato. Nesta, AP indica águas pretas e AB indica águas brancas.

Locais	CO ₂ / mg L ⁻¹	SO ₄ ²⁻ / mg L ⁻¹	Referências
Lago Nazaré (AP)	5,8	12,3	Este trabalho
Canal Lago Nazaré (AP)	7,9	12,9	Este trabalho
Lago Interior (AP)	10,0	16,7	Este trabalho
Rio Unini (AP)	5,4	4,9	Este trabalho
Lago Iara (AP)	7,6	11,5	Este trabalho
Rio Aracá (AB)	2,9	18,0	Este trabalho
Lago Fernandola (AB)	3,3	13,4	Este trabalho
Confluência Rio Negro x Rio Aracá (AP)	3,7	11,6	Este trabalho
Lago Ramada (AP)	6,5	12,9	Este trabalho
Rio Demini (AB)	3,6	8,9	Este trabalho
Rio Branco (AB)	3,0	27,7	Este trabalho
Rio Caurés (AP)	5,0	11,2	Este trabalho
Confluência Igarapé do Tarumã e Tarumã Mirim (AP)	6,2	11,7	Este trabalho
Rio Jaú (AP)	2,5	8,8	Este trabalho
Lago Araçá	3,6	10,0	Este trabalho
Rio Juaperi (AP)	4,3	13,6	Este trabalho
Rio Madeira, AM	16,0	12,3	Bonotto e Da Silveira, 2003

4.3.4. Especificação de Hg nas águas da Bacia do Rio Negro

Os resultados obtidos para as quatro campanhas realizadas na Bacia do Rio Negro indicaram que o estoque de Hg_{total}, Hg_{reativo} e Hg_{orgânico} foram maiores para os reservatórios de águas pretas. O estoque de Hg_{orgânico} em águas pretas chegou a representar 12,1% da quantidade de Hg_{total} (Apêndice de I a IV), enquanto que para as águas brancas este valor foi de no máximo 5,5% (Tabela 4.5). Os maiores valores de Hg_{orgânico} para as águas pretas pode ser

explicado devido às características essenciais para a metilação como pH ácido e elevada concentração de matéria orgânica. As concentrações de $Hg_{orgânico}$ ou metilHg para outros rios e lagos do mundo é da mesma ordem de magnitude ou até maior do que os valores encontrados neste trabalho (Tabela 4.6). Segundo Coquery *et alii* (1997), o metilHg corresponde a menos que 5% do mercúrio total em águas marinhas e estuárias, porém em águas doces e de rios a concentração de metilHg pode chegar a 30% do estoque de Hg_{total} (Kudo *et alii*, 1982).

TABELA 4.5: Valores médios para 3 determinações de 4 coletas das concentrações das espécies de mercúrio ($ng\ L^{-1}$) em águas coletadas na Bacia do Rio Negro durante as quatro campanhas realizadas. AP indica águas pretas e AB indica águas brancas.

Locais	Hg_{total}	$Hg_{reativo}$	$Hg_{orgânico}$	$Hg_{orgânico}\ (%)$
Lago Nazaré (AP)	$10,4 \pm 0,3$	$1,2 \pm 0,2$	$0,92 \pm 0,08$	8,8
Canal Lago Nazaré (AP)	$10,0 \pm 0,3$	$0,5 \pm 0,2$	$1,21 \pm 0,09$	12,1
Lago Interior (AP)	$29,1 \pm 0,2$	$0,8 \pm 0,1$	$1,63 \pm 0,09$	5,6
Rio Unini (AP)	$8,3 \pm 0,1$	$1,3 \pm 0,2$	$0,57 \pm 0,06$	6,9
Lago Iara (AP)	$10,3 \pm 0,3$	$2,3 \pm 0,1$	$1,2 \pm 0,05$	11,0
Rio Aracá (AB)	$5,9 \pm 0,4$	$2,0 \pm 0,1$	$0,13 \pm 0,08$	2,2
Lago Fernandola (AB)	$8,8 \pm 0,3$	$1,2 \pm 0,3$	$0,41 \pm 0,06$	4,7
Confluência Rio Negro x Rio Aracá (AP)	$7,8 \pm 0,2$	$0,9 \pm 0,2$	$0,35 \pm 0,03$	4,5
Lago Ramada (AP)	$16,1 \pm 0,2$	$3,9 \pm 0,4$	$0,42 \pm 0,04$	2,6
Rio Demini (AB)	$7,1 \pm 0,3$	$1,2 \pm 0,2$	$0,39 \pm 0,07$	5,5
Rio Branco (AB)	$3,4 \pm 0,3$	$0,6 \pm 0,3$	$0,07 \pm 0,03$	2,0
Rio Caurés (AP)	$7,1 \pm 0,2$	$1,6 \pm 0,2$	$0,47 \pm 0,05$	6,6
Igarapés do Tarumã/ Tarumã Mirim (AP)	$9,0 \pm 0,4$	$1,6 \pm 0,1$	$0,42 \pm 0,08$	4,7
Rio Jaú (AP)	$4,7 \pm 0,3$	$1,2 \pm 0,2$	$0,38 \pm 0,04$	8,1
Lago Aracá	$3,8 \pm 0,2$			
Rio Juaperi (AP)	$5,3 \pm 0,1$	$0,9 \pm 0,1$	$0,63 \pm 0,06$	11,9
Rio Negro (AP)	$12,3 \pm 0,2$	$1,9 \pm 0,2$	$1,01 \pm 0,07$	8,2
Igarapé Duque (AB)	$4,2 \pm 0,3$	$0,7 \pm 0,1$	< 0,01	< 0,3
Igarapé de Campina (AP)	$2,1 \pm 0,3$	< 0,3	< 0,01	< 0,1

Como mostrado na Tabela 4.5 a concentração de Hg_{total} em águas pretas variou de 2,1 - 29,1 $ng L^{-1}$ e para águas brancas de 3,4 - 8,8 $ng L^{-1}$. Estes resultados indicam que os corpos aquáticos de águas brancas possuem concentrações de mercúrio comparáveis aos de regiões não contaminadas, enquanto que os de águas pretas, alcançaram valores comparáveis aos de regiões industrializadas (Wang e Driscoll, 1995; Mierle e Ingram, 1991). Em 1985 a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA) lançou como critério para proteção da saúde humana e aquática a concentração de 12 $ng L^{-1}$ de Hg_{total} (Marshack, 1995). Em 1999 este critério foi revisado e o valor para proteção da vida aquática foi alterado para 50 $ng L^{-1}$ (EPA, 1999). Com base nestes valores pode-se concluir que os valores de Hg_{total} presente nas águas da Bacia do Rio Negro não oferecem risco para proteção da vida aquática.

A quantificação de mercúrio reativo pode ser empregada para se obter alguma informação sobre a disponibilidade de Hg para as reações bioquímicas durante o tempo de amostragem. Desta maneira, a determinação de $Hg_{reativo}$ pode ser empregada para determinar qual fração do Hg transportado pode ser reativo e, então, gerar informação sobre possíveis transformações geoquímicas e biogeoquímicas no ambiente. É importante ressaltar que a definição de mercúrio reativo é operacional, e engloba toda forma de mercúrio passível de redução por cloreto estano. Desta maneira, uma pequena fração deste mercúrio reativo deve estar na forma de Hg^{2+} . Como podemos observar através da Tabela 4.5, tanto para rios e lagos de águas brancas quanto pretas a concentração de $Hg_{reativo}$ é baixa, situando-se abaixo de 17% do estoque de mercúrio total, indicando que uma pequena parcela do mercúrio transportado na bacia está em uma forma que pode ser facilmente reduzida para mercúrio elementar ou ser transformado em metilHg.

Em coleta realizada em Junho/2003 (Apêndice III) a porcentagem de $Hg_{reativo}$ foi maior do que para os pontos coletados nos meses de Janeiro (estação seca). Isto pode estar associado aos eventos de cheia e conseqüentemente de inundação, no qual Hg^{2+} pode ser lixiviado dos solos para o sistema aquático. Esta entrada de mercúrio reativo pode estar relacionada a maior formação de $Hg_{orgânico}$ nestas águas. Um outro fator que deve ser levado em consideração ao ser discutida a concentração de $Hg_{orgânico}$ nestes corpos aquáticos é a concentração de sulfato, uma vez que uma das rotas de produção de metilHg se dá através da redução do sulfato pelas bactérias sulfato-redutoras. Com base na concentração de sulfato (Tabela 4.4) era de se esperar que o Rio Branco (águas brancas) apresentasse a maior

concentração de $Hg_{orgânico}$, porém as águas brancas não apresentavam condições ideais para metilação. Entre os rios e lagos de águas pretas foi observado uma correlação positiva ($R=0,75$; Figura 4.8) entre a concentração de $Hg_{orgânico}$ e de sulfato indicando que uma das possíveis rotas de metilação nestas águas seria através das bactérias sulfato redutoras, as quais estão presentes nas águas desta bacia como apresentado em Bisinoti (2002).

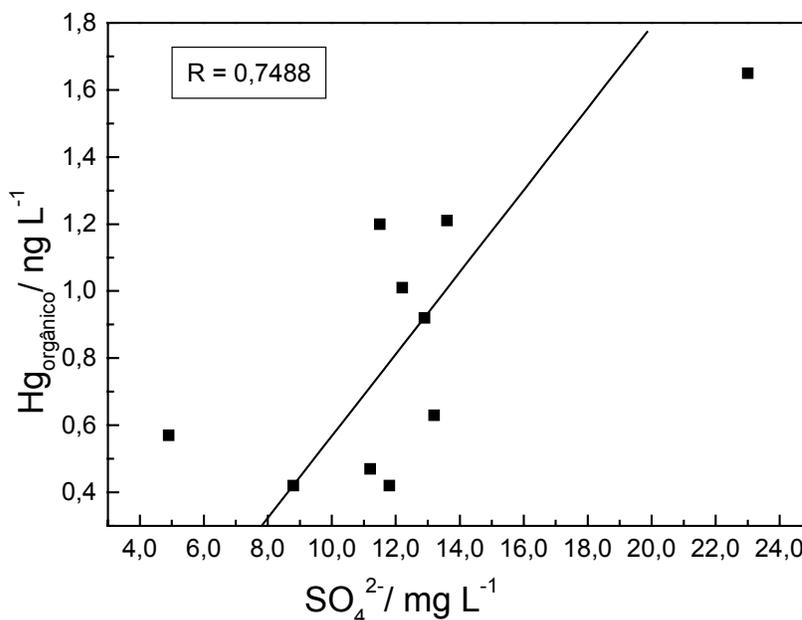


Figura 4.8: Relação entre a concentração de $Hg_{orgânico}$ e sulfato em rios e lagos de águas pretas coletados na Bacia do Rio Negro no período de Janeiro/2002 a Janeiro/2004.

O Canal Lago Nazaré (Tabela 4.5) apresentou maior concentração de $Hg_{orgânico}$ do que o Lago Nazaré, sendo que ambos apresentaram a mesma concentração de Hg_{total} . Este resultado sugere que os canais ou igapós na Bacia do Rio Negro podem ser considerados áreas geradoras de $Hg_{orgânico}$, muito embora sejam necessárias mais medidas para confirmar esta hipótese. De acordo com Bisogni e Lawrence (1979), a produção de metilHg nestas áreas pode estar associado à metanogênese, uma vez que as bactérias metanogênicas possuem em seu sistema enzimático a enzima metano sintetase, que é um dos principais mecanismos de formação do metilHg nos sistemas aquáticos (Bisinoti e Jardim, 2004). A metanogênese é um processo predominantemente anaeróbio e de óxido-redução, no qual ocorre a formação do metano através da decomposição do material orgânico autóctone e/ou alóctone. Martius *et alii* (1993) demonstraram que as taxas de emissões de metano nos igapós ou florestas inundadas da

Amazônia são elevadas ($15-200 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) quando comparada aos outros lagos e rios ($5-60 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) da mesma bacia. Em vários outros trabalhos na literatura têm sido demonstrada a produção de metano em lagos da Amazônia próximo a várzeas e que sofrem inundação (Batlett *et alii*, 1988; Crill *et alii*, 1988; Devol *et alii*, 1988; Rudd e Taylor, 1980; Batlett *et alii*, 1990; Forsberg *et alii*, 2002). A revista da FAPESP (Julho, 2004) lançou uma reportagem sobre o trabalho que vem sendo realizado pelo LBA (Experimento de Larga Escala da Biosfera-Atmosfera da Amazônia) que reúne pesquisadores do mundo inteiro. Neste trabalho foi demonstrado que as florestas alagáveis emitem uma quantidade elevada de metano (CH_4). Com base nestas afirmações os igapós e os canais presentes na Bacia do Rio Negro podem ser áreas favoráveis à produção de metilHg (Pereira, 2004).

TABELA 4.6: Concentração das espécies de mercúrio (ng L^{-1}) em águas da Bacia do Rio Negro comparado com os valores encontrados em outros corpos aquáticos no mundo.

Locais de amostragem	Hg _{total}	MetilHg	% MetilHg	Referências
Rio Tapajós, AM	1,1	0,24	22	Roulet <i>et alii</i> , 2000
Rio no sul da Flórida	0,1	0,03	50	Kannan <i>et alii</i> , 1998
Lago Little Rock, Wisconsin	0,4-11	0,04-0,1	1-10	Bloom e Watras, 1990
Lago Wisconsin, Wisconsin	0,43-4,79	0,04-2,2	9-45	Watras <i>et alii</i> , 1995
Lago Onondaga, New York	2-25	0,03-7	1,5-28	Bloom e Effler, 1990
Lago Framvare Fjord, Germany	2,14-6,15	0,1-2,2	4,7-35,8	Parkman <i>et alii</i> , 1995
Lago Venice, Italy	1-100	0,02-0,2	0,2-2	Bloom <i>et alii</i> , 2004
Lago Balaton, Hungary	1,45-6,48	0,08-4,4	5-67	Nguyen <i>et alii</i> , 2005
Águas pretas, AM	10,1	1,2*	12	Este trabalho
Águas brancas, AM	4,5	0,25*	5,6	Este trabalho

*Estes valores são para Hg_{orgânico} e não metilmercúrio.

Os valores obtidos de Hg_{total} na campanha de Janeiro de 2003 (Apêndice II) foram atípicos, quando comparados aos outros resultados obtidos em outras campanhas, bem como aqueles obtidos desde 1997 por Fadini (1999), mantendo uma média de 12 ng L^{-1} para águas pretas e de 2 ng L^{-1} para águas brancas. Com base nos parâmetros avaliados conjuntamente em

cada campanha, não foi possível encontrar uma explicação para este fato. A única observação a destacar foi a menor pluviosidade observada quando comparada a todos os anos amostrados. Este fato pode estar relacionado ao fenômeno El Niño, que é conhecido por provocar o aquecimento da parte leste do Oceano Pacífico, junto ao litoral do Peru e do Equador, sendo que no Brasil seus efeitos são menos intensos. Com relação às mudanças climáticas as mesmas ocasionam secas na Amazônia no período de verão, bem como secas na estação chuvosa no Nordeste e enchentes na região Sul do país (informações fornecidas pelo Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia).

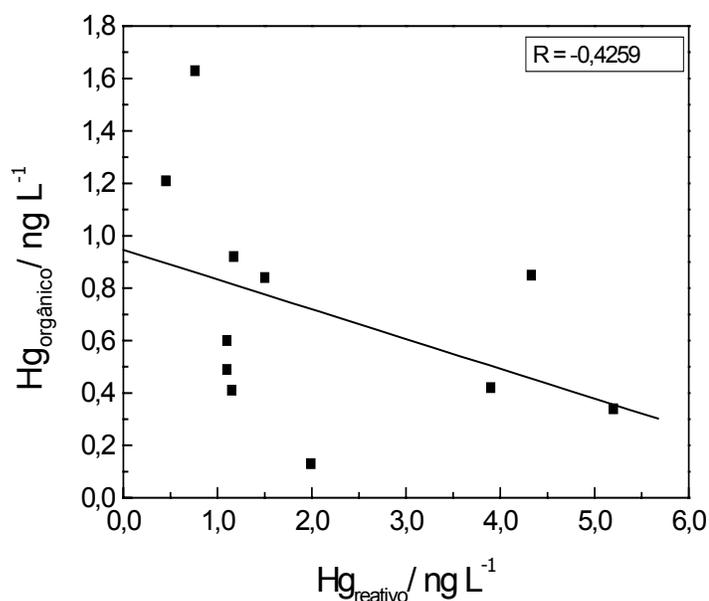
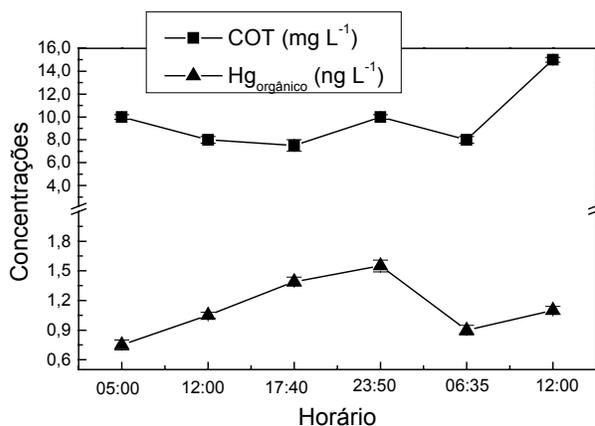


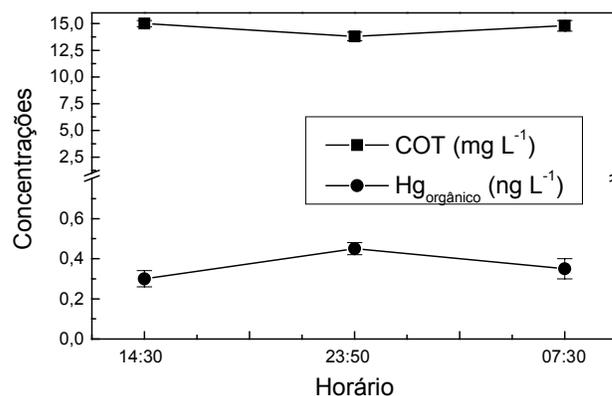
Figura 4.9: Correlação entre os dados de Hg_{orgânico} e Hg_{reativo} para os pontos amostrados na Bacia do Rio Negro durante as quatro campanhas.

Com relação aos valores de Hg_{reativo} foi observada uma baixa correlação inversa entre estes e os valores de Hg_{orgânico} observados para os rios e lagos de águas brancas e pretas coletados na Bacia do Rio Negro (Figura 4.9, R= - 0,4259). A Figura 4.10 ilustra o comportamento temporal do Hg_{orgânico} no Lago Iara (águas pretas), no qual nota-se uma diferença significativa no período diuturno, sendo que as concentrações de Hg_{orgânico} para este mesmo lago foram maiores durante a noite ($1,5 \pm 0,1$ ng L⁻¹) do que durante o dia ($0,8 \pm 0,1$ ng L⁻¹) (Figura 4.10 a). Este comportamento na superfície do lago (30 cm) indicou para a coleta de Janeiro de 2002 uma possível degradação do metilHg pela radiação solar que está de

acordo com o observado por Sellers e colaboradores (1996). Na campanha de Janeiro/2003 (Figura 4.10 b), esta diferença não foi observada, uma vez que, durante a realização do perfil temporal o dia apresentou-se nublado e chuvoso (baixa intensidade da radiação solar).



a) Janeiro de 2002



b) Janeiro de 2003

Figura 4.10: Variação temporal da concentração de Hg_{orgânico} no Lago Iara na Bacia do Rio Negro (AM), coletado em dois anos consecutivos. Os testes de recuperação com adição de 5 ng L⁻¹ de metilHg indicaram 91,2 % de recuperação.

Um comportamento semelhante ao observado na campanha de Janeiro/2002 para o Lago Iara foi repetido na campanha de Janeiro/2004 (Figura 4.11). No dia da coleta a intensidade de radiação em 365 nm foi de 3,7 mW cm⁻² e pode ser considerada para explicar a possível fotodegradação do metilHg na superfície destas águas.

Para o Lago Ramada foram realizados dois perfis verticais (Figuras 4.12 e 4.13) sendo um realizado às 5h da manhã (no escuro) e o outro às 2h da tarde (intensidade da radiação solar de 3,8 mW cm⁻² à 365 nm), onde observou-se que na ausência de incidência da radiação solar a concentração de Hg_{orgânico} foi maior na superfície. Este resultado indica que o Hg_{orgânico} pode ser formado na superfície das águas durante a noite e que durante o dia este sofre fotodegradação.

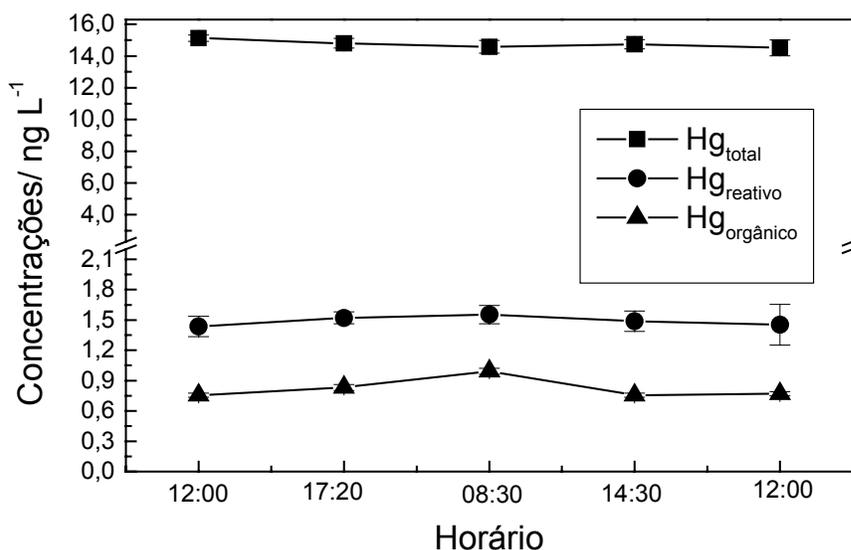


Figura 4.11: Variação temporal das espécies de Hg (n=3) no Lago Iara coletadas em Janeiro/2004.

Sob a luz solar, a temperatura das águas superficiais variaram de 28 °C a 33 °C. Vários autores têm demonstrado que o aumento da temperatura tende a acelerar os processos microbiológicos e conseqüentemente a metilação (Nagase, 1984; Korthals e Winfrey, 1987; Winfrey e Rudd, 1990; Matilainen e Verta, 1995; Mauro, 1997; Guimarães *et alii*, 1998). De acordo com o modelo de Van't Hoff, a velocidade das reações bioquímicas tende a duplicar-se ou até quadruplicar-se a cada aumento de 10 °C da temperatura. Tanto a decomposição dos detritos quanto os processos de metilação e desmetilação podem ser mediados por microorganismos, estando sujeitos à influência direta da temperatura, uma vez que a mesma atua nas taxas metabólicas e do crescimento destes. Winfrey e Rudd (1990) demonstraram que a temperatura ótima para a metilação do Hg é de 35 °C. Em trabalho realizado por Guimarães e colaboradores (1998) foi verificado que a faixa ideal para metilação é de 30-40 °C e que em temperaturas acima de 55 °C haveria total supressão do processo em função da inativação enzimática.

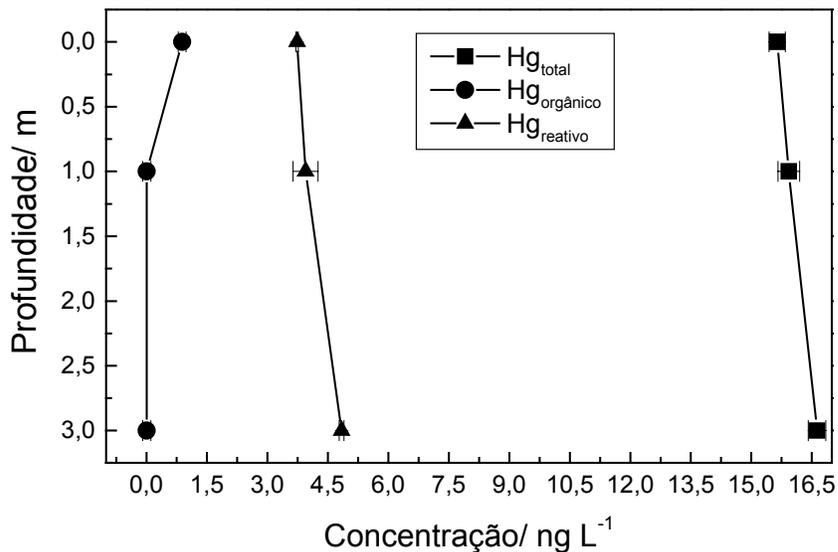


Figura 4.12: Perfil vertical das espécies de Hg (n=3) no Lago Ramada coletadas em Janeiro/2004 às 5h.

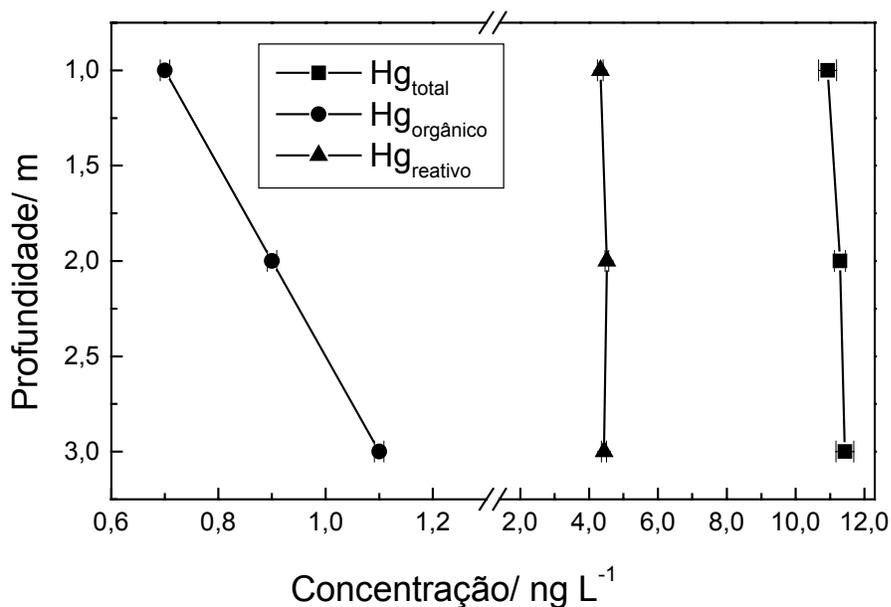


Figura 4.13: Perfil vertical das espécies de Hg (n=3) no Lago Ramada coletadas em Janeiro/2004 às 14 h.

Ainda com base nos perfis verticais do Lago Ramada (águas pretas) pode-se observar que há uma tendência de aumento na concentração de Hg_{reativo} e Hg_{total} com o aumento da profundidade, indicando que os sedimentos também podem ser uma fonte de Hg para os

sistemas aquáticos (Figura 4.12). Vale ressaltar que a temperatura decresce em função do aumento da profundidade (33 °C, 32 °C e 28 °C, respectivamente para 0, 1 e 3 m às 14 h), sendo mais um argumento para explicar a maior concentração de Hg_{orgânico} nas partes mais profundas.

4.3.5. Comportamento das espécies de Hg durante um ciclo hidrológico anual em um corpo aquático de águas pretas

O comportamento das espécies de Hg em um corpo aquático de águas pretas variou em função de um ciclo hidrológico anual (Tabela 4.7). Durante o período monitorado o pH permaneceu por volta de 5,0 e a condutividade média foi de 19 $\mu\text{S cm}^{-1}$. A concentração média de sulfato foi de 10 mg L^{-1} e os valores de COT variaram de acordo com a sazonalidade, sendo que no período chuvoso foi observado um decréscimo na concentração de 14,6 mg L^{-1} para 8,3 mg L^{-1} , devido ao efeito de diluição.

TABELA 4.7: Variação sazonal das espécies de mercúrio (ng L^{-1}) no ponto coletado entre os Igarapés do Tarumã e do Tarumã Mirim.

Mês	Hg _{total}	Hg _{reativo}	Hg _{orgânico}	Hg _{orgânico} (%)
Junho/03	4,7 ± 0,1	< 0,3	0,04 ± 0,01	0,8
Agosto/ 03	5,8 ± 0,1	0,6 ± 0,1	0,18 ± 0,02	3,1
Setembro/03	8,1 ± 0,1	2,4 ± 0,1	0,38 ± 0,01	4,7
Outubro/ 03	11,4 ± 0,1	2,9 ± 0,2	0,43 ± 0,01	3,8
Novembro/03	10,6 ± 0,4	2,6 ± 0,3	0,44 ± 0,02	4,2
Janeiro/04	9,9 ± 0,4	3,1 ± 0,2	0,65 ± 0,01	6,6
Março/ 04	9,4 ± 0,4	3,3 ± 0,1	0,59 ± 0,04	6,3
Abril/04	5,9 ± 0,1	1,7 ± 0,1	0,23 ± 0,01	3,9
Mai/04	5,4 ± 0,2	0,4 ± 0,1	0,20 ± 0,02	3,7
Junho/04	4,9 ± 0,1	0,8 ± 0,1	0,14 ± 0,01	2,9

A Figura 4.14 mostra que o Hg_{total} correlaciona-se inversamente com o aumento da cota do nível da água ($R = -0,97$). A cota do nível da água é uma medida direta da altura em cm do nível da água em uma régua que fica localizada no Rio Negro próxima ao porto na cidade de Manaus. Esta medida é realizada diariamente pelo pessoal da Superintendência Regional de Manaus (SUREG/CPRM). Desta maneira, com o aumento das chuvas ocorre uma diluição da concentração de Hg_{total} nestas águas. Para o $Hg_{orgânico}$ (Figura 4.15) pode-se notar que com o início do período de chuvas ocorre um aumento na sua produção, comportamento que tem sido observado por Wright e Hamilton (1982). Para a Bacia do Rio Negro há duas hipóteses: a primeira é que a produção de $Hg_{orgânico}$ pode estar relacionada ao aporte de matéria orgânica nova no sistema, a segunda é que o $Hg_{orgânico}$ pode ter sido formado nos igapós e durante o alagamento das florestas é transportado para o corpo aquático. Após 2 meses de chuvas intensas ocorre um decréscimo na concentração de $Hg_{orgânico}$, o qual está relacionado ao efeito de diluição.

Em estudo realizado por Roulet *et alii* (1998) foi demonstrado que ocorre maior metilação nos solos inundados, na serrapilheira e nos sedimentos superficiais da floresta Amazônica. Os autores atribuíram este fato ao acúmulo de matéria orgânica de origem recente e de natureza lábil nestes compartimentos. Vários autores têm demonstrado um aumento da produção de metilHg e da atividade metiladora em função da quantidade de matéria orgânica (Tremblay *et alii*, 1998; Plourde *et alii*, 1997; Therriault e Schneider, 1998). Neste contexto, Jackson (1988) descreveu o efeito do alagamento originado pelo represamento de um rio que resultou no aumento das taxas de metilação, sendo, portanto, atribuído à estimulação da atividade heterotrófica pela liberação da matéria orgânica lábil proveniente da decomposição da vegetação remanescente das áreas terrestres submersas. Posteriormente, outros estudos em represas demonstraram tendências similares com relação ao aumento da metilação do Hg por influência do material orgânico presente nestes ambientes (Tremblay *et alii*, 1998; Plourde *et alii*, 1997; Therriault e Schneider, 1998). Em trabalho realizado por Balogh *et alii* (2004) foi observado que elevados níveis de metilHg, provenientes de áreas alagadas, são incorporados aos rios Elk e Rum, no nordeste de Minnesota.

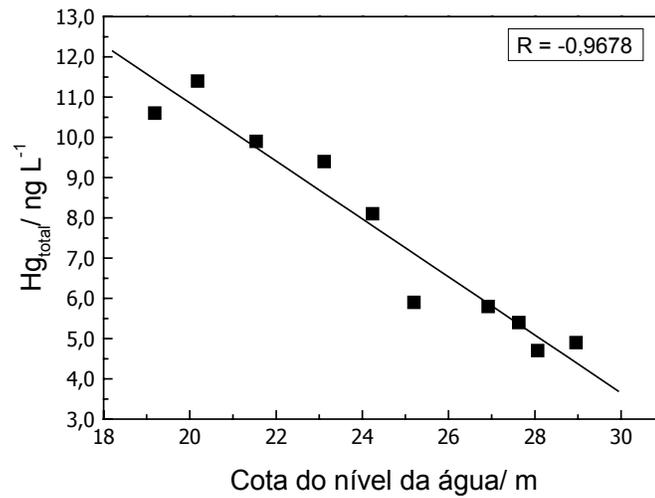


Figura 4.14: Correlação entre os dados de cota do nível da água e Hg_{total} para o ponto coletado entre os Igarapés do Tarumã e do Tarumã Mirim.

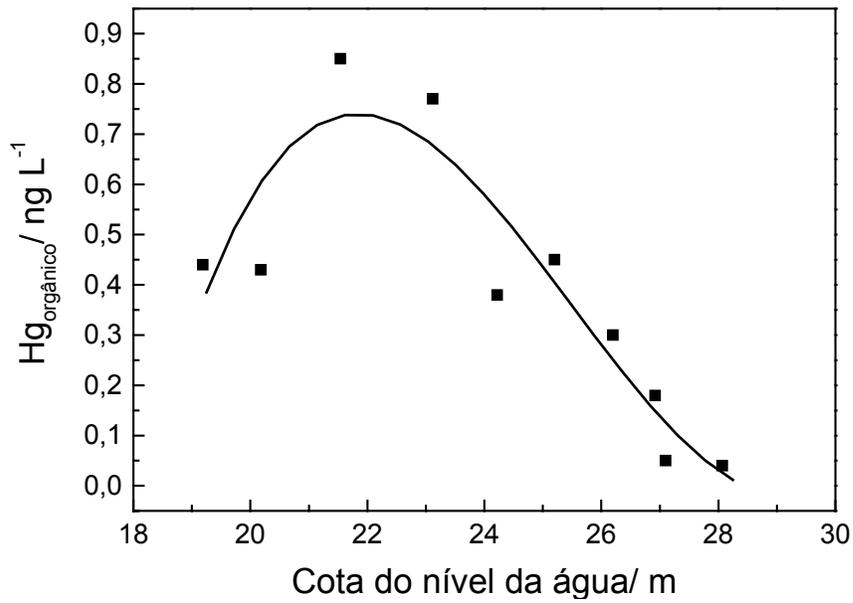


Figura 4.15: Correlação entre os dados de cota do nível da água e Hg_{orgânico} para o ponto coletado entre os Igarapés do Tarumã e do Tarumã Mirim.

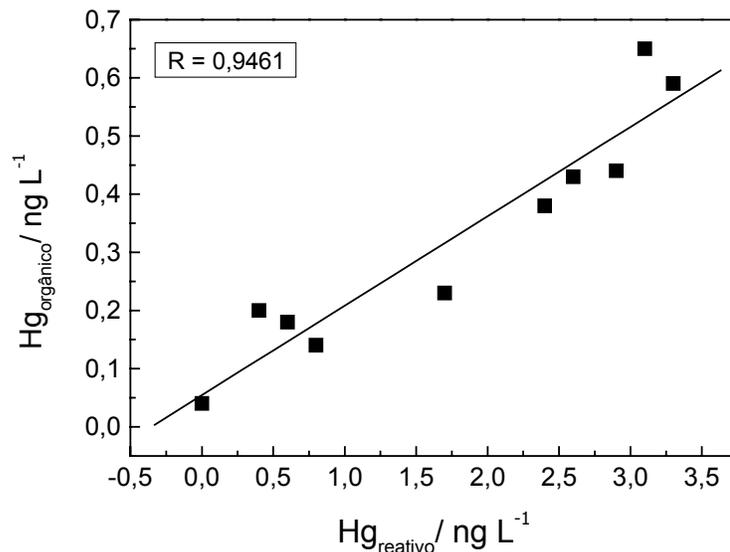


Figura 4.16: Correlação entre os dados de $Hg_{\text{orgânico}}$ e Hg_{reativo} para o ponto coletado entre os Igarapés do Tarumã e de Tarumã Mirim.

Na Figura 4.16 observa-se que a concentração de Hg_{reativo} se correlaciona diretamente com a de $Hg_{\text{orgânico}}$ ($R=0,95$), indicando que quanto maior o estoque de Hg_{reativo} maior será a produção de $Hg_{\text{orgânico}}$. Isto indica que durante as chuvas, o Hg_{reativo} proveniente dos solos pode estar sendo transportado para os rios e lagos da Bacia do Rio Negro.

Durante os períodos de enchente e cheia a carga de materiais sólidos em suspensão é aumentada e, desta maneira, o mercúrio pode ser transportado junto a esta fração. Silva (1990) demonstrou que ocorre maior produção de biomassa das macrófitas aquáticas durante os períodos de enchente e cheia em áreas alagáveis do Pantanal Mato-grossense. Esta retenção de materiais particulados possibilita o transporte de Hg^{2+} entre as áreas alagáveis e os canais de drenagens adjacentes. Por outro lado, o metal pode ficar imobilizado aos materiais orgânicos retidos na área alagada, acarretando uma maior metilação deste. Em trabalhos realizados (Lacerda *et alii*, 1991) em áreas alagáveis da região de Poconé (área com atividade garimpeira), no Patanal Mato-grossense, foi encontrada baixa concentração de Hg nos peixes carnívoros. Estes autores sugeriram que o mercúrio poderia ficar retido ao material orgânico e se tornar menos disponível para a bioacumulação em peixes.

4.3.6. Caracterização dos sedimentos da Bacia do Rio Negro

Os resultados da Tabela 4.8 indicam que a concentração de Hg_{total} e $Hg_{orgânico}$ são maiores nas amostras de sedimento do Lago Iara do que para o Lago Araçá, sendo que em ambos ocorre um decréscimo dos dois parâmetros com o aumento da profundidade. Nestes sedimentos os valores de $Hg_{orgânico}$ variaram de 0,22 a 1,79% do estoque de Hg_{total} , sendo conveniente lembrar que parte do valor medido como $Hg_{orgânico}$ pode ser dimetilHg ou outra forma orgânica de mercúrio. Este valor está de acordo com o encontrado em outros trabalhos descritos na literatura (Bonotto e Da Silveira, 2003; Wasserman *et alii*, 2002).

Correlacionando os valores de $Hg_{orgânico}$ (Tabela 4.8) com os de C, H, N (Tabela 4.9) pode-se concluir que a concentração de $Hg_{orgânico}$ é proporcional a de $C_{orgânico}$ presente no sedimento. A relação C/N tem sido amplamente utilizada para identificar alterações nas proporções de matéria orgânica sedimentar proveniente de algas e plantas aquáticas. De acordo com a literatura, adotou-se que razões C/N entre 5 e 8 são típicas de sistemas aquáticos contendo algas, já valores C/N de 20 ou superior são típicos de matéria orgânica proveniente de plantas terrestres (Emerson e Hedges, 1988; Meyers, 1994).

A razão C_{org}/N pode ser empregada para prever o grau de degradação da matéria orgânica em sedimentos, a qual depende de uma série de fatores como: a quantidade e a natureza (reatividade) da matéria orgânica depositada no sistema, os processos de remineralização (processos bióticos e abióticos), níveis de O_2 nas águas próximas ao sedimento e a taxa de sedimentação (Farías, 2003).

Nos sedimentos provenientes da Bacia do Rio Negro, as razões C_{org}/N variaram de 2,7 a 13,6. Além disto foi observado (Tabela 4.9) que os valores de C/N em sedimentos superficiais provenientes do Lago Araçá e Lago Iara foram mais elevados do que para os mais profundos indicando a entrada de matéria orgânica neste sistema. Desta maneira a matéria orgânica particulada presente no corpo aquático e proveniente destes sedimentos devem ser relativamente jovens e, portanto, considerada como matéria orgânica mais lábil. Este mesmo comportamento foi observado em sedimentos da Baía de Hunts na Jamaica (Andrews *et alii*, 2000). Ainda com base na relação C_{org}/N pode-se dizer que a matéria orgânica presente nestes sedimentos é provavelmente proveniente de algas e do fitoplâncton.

TABELA 4.8: Valores de Hg_{total} e Hg_{orgânico} nos sedimentos provenientes da Bacia do Rio Negro e de outros locais.

	Hg_{total} ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	Hg_{orgânico} ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	Hg_{orgânico} (%)	Referência
Lago Araçá (0-5)	155,4 ± 9,0	2,79 ± 0,49	1,79	Este trabalho
Lago Araçá (5-10)	169,4 ± 4,2	2,11 ± 0,17	1,25	Este trabalho
Lago Araçá (10-15)	119,4 ± 5,3	0,55 ± 0,02	0,46	Este trabalho
Lago Araçá (15-20)	101,9 ± 12,4	0,52 ± 0,02	0,51	Este trabalho
Lago Araçá (20-25)	88,0 ± 6,3	0,19 ± 0,05	0,22	Este trabalho
Lago Iara				
Lago Iara (0-5)	233,0 ± 61,0	3,76 ± 0,24	1,61	Este trabalho
Lago Iara (5-10)	270,5 ± 64,1	3,35 ± 0,46	1,24	Este trabalho
Lago Iara (10-15)	137,9 ± 55,8	1,47 ± 0,09	1,07	Este trabalho
Lago Iara (15-20)	115,9 ± 3,8	1,11 ± 0,07	0,96	Este trabalho
Lago Iara (20-25)	164,4 ± 11,9	0,41 ± 0,12	0,25	Este trabalho
Rios				
Rio Unini	194,4 ± 19,7	2,23 ± 0,21	1,15	Este trabalho
Rio Juaperi	70,4 ± 6,7	0,33 ± 0,06	0,47	Este trabalho
Rio Jaú	169,6 ± 18,0	1,45 ± 0,14	0,86	Este trabalho
Rio Caurés	71,98 ± 8,2	0,65 ± 0,06	0,89	Este trabalho
Rio Madeira, AM	53,8 ± 4,6	-	-	Bonotto e Da Silveira, 2003
Baía de Sepetiba, RJ	22,7 – 134,6	MetilHg = 3,5 DimetilHg = 12,3	2,6	Wasserman <i>et alii</i> , 2002
BCR-580	12.900 ± 400	-	-	Este trabalho

Com base no fato de que a matéria orgânica presente nos primeiros 15 cm dos sedimentos do Lago Araçá e Iara são mais lábeis que os sedimentos mais profundos, pode-se esperar que a concentração de Hg_{orgânico} seja maior na superfície e que decresça com o aumento da profundidade (ver Tabela 4.8).

TABELA 4.9: Valores de CHN para os sedimentos da Bacia do Rio Negro.

	$C_{total}/\%$	$C_{orgânico}/\%$	H/%	N/%	C_{org}/N	C/N	Referência
Lago Araçá (0-5)	4,73 ± 0,06	4,32 ± 0,06	1,20 ± 0,32	0,76 ± 0,12	5,7	6,2	Este trabalho
Lago Araçá (5-10)	3,87 ± 0,06	3,65 ± 0,15	1,26 ± 0,25	0,55 ± 0,04	6,6	7,0	Este trabalho
Lago Araçá (10-15)	4,20 ± 0,35	3,12 ± 0,41	0,99 ± 0,14	0,83 ± 0,36	3,8	5,1	Este trabalho
Lago Araçá (15-20)	4,23 ± 0,22	2,60 ± 0,33	2,03 ± 0,19	0,65 ± 0,15	4,0	6,5	Este trabalho
Lago Araçá (20-25)	2,93 ± 0,23	2,60 ± 0,06	0,97 ± 0,12	0,55 ± 0,04	4,7	5,3	Este trabalho
Lago Iara (0-5)	8,17 ± 0,14	7,82 ± 0,05	0,97 ± 0,32	0,87 ± 0,23	9,0	9,4	Este trabalho
Lago Iara (5-10)	8,28 ± 0,42	7,23 ± 0,63	0,93 ± 0,14	0,61 ± 0,13	11,9	13,6	Este trabalho
Lago Iara (10-15)	6,63 ± 0,23	5,90 ± 0,30	0,78 ± 0,06	0,51 ± 0,06	11,6	13,0	Este trabalho
Lago Iara (15-20)	7,69 ± 0,47	4,42 ± 0,02	0,63 ± 0,23	1,15 ± 0,34	3,8	6,7	Este trabalho
Lago Iara (20-25)	4,04 ± 0,08	3,85 ± 0,07	0,64 ± 0,06	0,94 ± 0,10	4,1	4,3	Este trabalho
Rio Unini	1,82 ± 0,03	1,70 ± 0,02	0,20 ± 0,04	0,55 ± 0,03	3,1	3,3	Este trabalho
Rio Juaperi	0,64 ± 0,14	0,52 ± 0,11	0,13 ± 0,01	0,19 ± 0,03	2,7	3,4	Este trabalho
Rio Jaú	1,68 ± 0,57	1,29 ± 0,01	0,06 ± 0,02	0,25 ± 0,03	5,2	6,7	Este trabalho
Rio Caurés	1,30 ± 0,12	1,11 ± 0,08	0,10 ± 0,02	0,49 ± 0,04	2,3	2,7	Este trabalho
Rio Bengal, Arábia	-	-	-	-	2 a 11	-	Datta <i>et alii</i> , 1999
Rio da Jamaica	-	-	-	-	9 a 16	-	Andrews <i>et alii</i> , 2000
Rio BioBio, Chile	-	-	-	-	10 a 14	-	Fárias, 2003
Solo (Rio Branco)	11,83 ± 0,81	11,91 ± 0,73	1,57 ± 0,03	1,43 ± 0,18	8,3	8,3	Este trabalho
Solo (Lago Iara)	18,42 ± 0,35	16,60 ± 0,41	2,35 ± 0,11	1,06 ± 0,06	15,7	17,4	Este trabalho

Os valores obtidos de C_{org}/N para os sedimentos do Rio Unini, Rio Juaperi e Rio Caurés (valores < 3,1) são indicativos de que a matéria orgânica presente nestes corpos aquáticos podem estar bem degradadas. O mesmo foi assumido por Paramasivam e Breitenbeck (1994) quando determinaram a razão C_{org}/N em sedimentos do Rio Mississippi. Para o Rio Jaú a razão

C_{org}/N foi de 5,3 sugerindo que a matéria orgânica presente no mesmo encontra-se menos degradada quando comparada aos outros três rios estudados neste trabalho (Tabela 4.9).

Seguindo o mesmo raciocínio assumido para os Lagos Iara e Araçá, esperava-se que os valores de $Hg_{orgânico}$ fossem maiores nos sedimentos proveniente do Rio Jaú, seguido dos Rios Unini, Jualperi e Caurés. Confrontando-os com os valores de $Hg_{orgânico}$ obtidos na Tabela 4.8 observa-se que não foi possível fazer este tipo de racionalização. Comparando-os com os valores obtidos da razão C/N para os sedimentos da Bacia do Rio Negro, com os obtidos em outras áreas do mundo (Tabela 4.9), observa-se que em alguns casos estes são da mesma ordem de grandeza, sendo que para outros ocorre uma entrada mais constante de matéria orgânica no sistema, que pode ser proveniente da atividade antrópica.

4.3.7. Comparação dos valores de $Hg_{orgânico}$ com os valores de metilHg obtidos por CG-ECD nos sedimentos da Bacia do Rio Negro

Como descrito na parte experimental preparou-se uma solução estoque de 1000 ng mL^{-1} de metilHg em tolueno. A partir desta foram feitas, por diluição com este solvente, soluções padrões entre 50 e 300 ng mL^{-1} , que foram utilizadas para construir a curva analítica de calibração do cromatógrafo. A curva analítica do cromatógrafo e a verificação da faixa linear do detector foram feitas mediante injeções, em triplicata, de $3 \text{ } \mu\text{L}$ das soluções padrões. A diferença entre as áreas dos picos em diferentes injeções de metilHg foi menor que 4%, conforme sugerido por Hight e Capar (1983).

O procedimento analítico para a determinação de metilHg adaptado compõe uma combinação de técnicas de extração com ditizona. Este pré-tratamento é de importância fundamental para que se obtenha extratos limpos, sem interferentes e uma alta eficiência. As amostras de sedimento sempre contêm substâncias húmicas e íons sulfeto que possuem alta afinidade com mercúrio. A digestão alcalina das amostras de sedimento favorece a completa liberação do metilHg que possa estar ligado às substâncias húmicas da matriz; uma vez que estas são solúveis na solução alcalina alcoólica (Horvat *et alii*, 1994). Já os íons sulfeto são liberados da solução de metilHg acidificada com HCl, através do borbulhamento de gás N_2 .

Antes de se extrair o metilHg do meio com uma solução de ditizona em tolueno, adiciona-se ao mesmo uma solução do sal etilenodiamino tetraacetato de sódio (EDTA) com a

finalidade de se prevenir o consumo excessivo da ditizona por algum outro íon metálico existente. As soluções de metilHg em tolueno sofrem, então, um processo de purificação, no qual se emprega uma solução alcalina alcoólica de sulfeto de sódio. A solução purificada de ditizonato de metilHg quando submetida ao cromatógrafo a gás, é convertida em cloreto de metilHg. Westöo (1967) demonstrou em seus estudos que tanto o ditizonato de metilHg, quanto o cloreto de metilHg apresentam o mesmo tempo de retenção no cromatógrafo a gás. Uma curva analítica e um cromatograma típico encontram-se ilustrados nas Figuras 4.17 e 4.18.

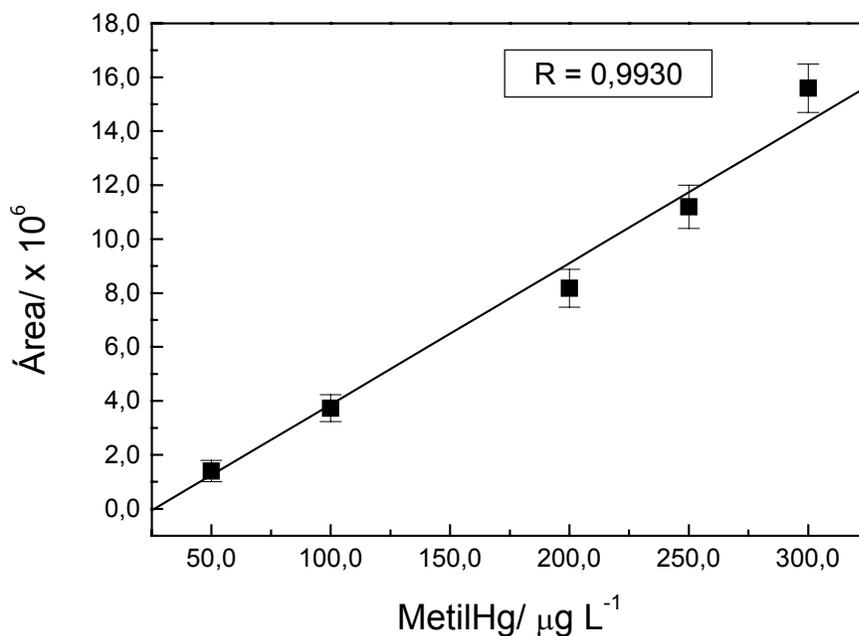


Figura 4.17: Curva analítica típica de calibração do metilHg por GC-ECD.

Através das Figuras de 4.19 a 4.22 podemos concluir que o limite de detecção (LOD) do método é de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ e o limite de quantificação (LOQ) é de $50 \mu\text{g L}^{-1}$. Além disto, o método apresenta excelente repetibilidade.

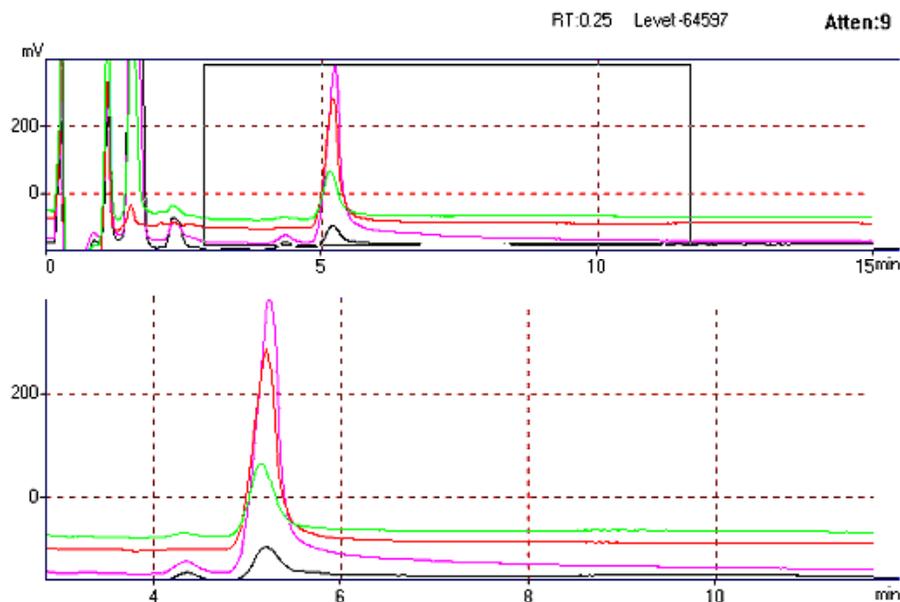


Figura 4.18: Cromatograma típico obtido para soluções padrões de metilHg de 50, 100, 200 e 250 $\mu\text{g L}^{-1}$.

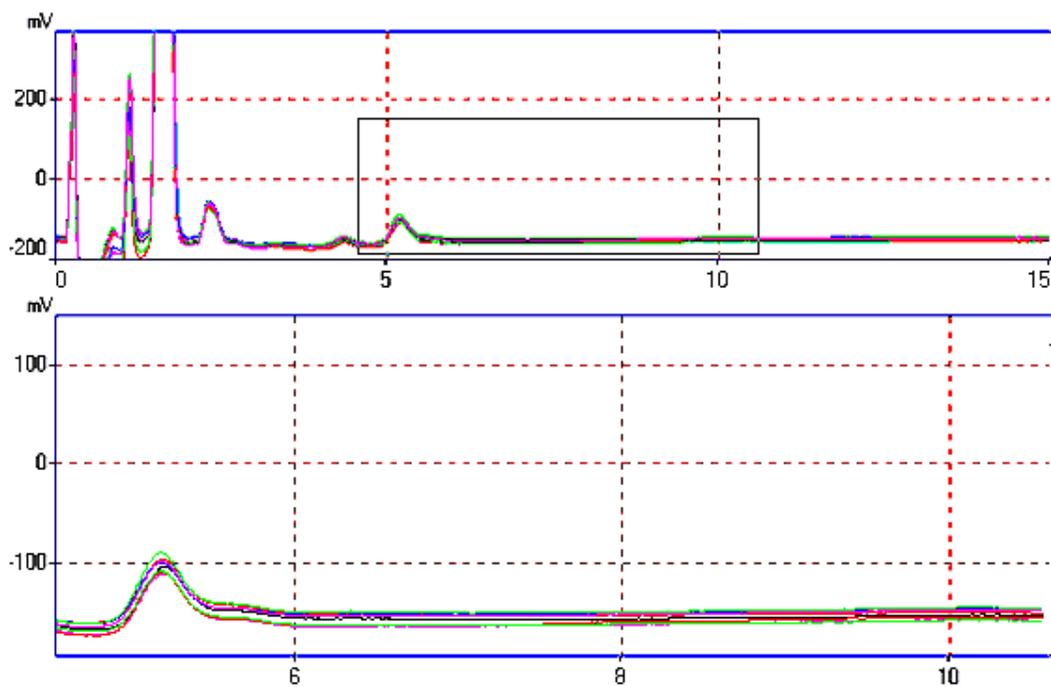


Figura 4.19: Cromatograma obtido para oito injeções do padrão de metilHg de 50 $\mu\text{g L}^{-1}$.

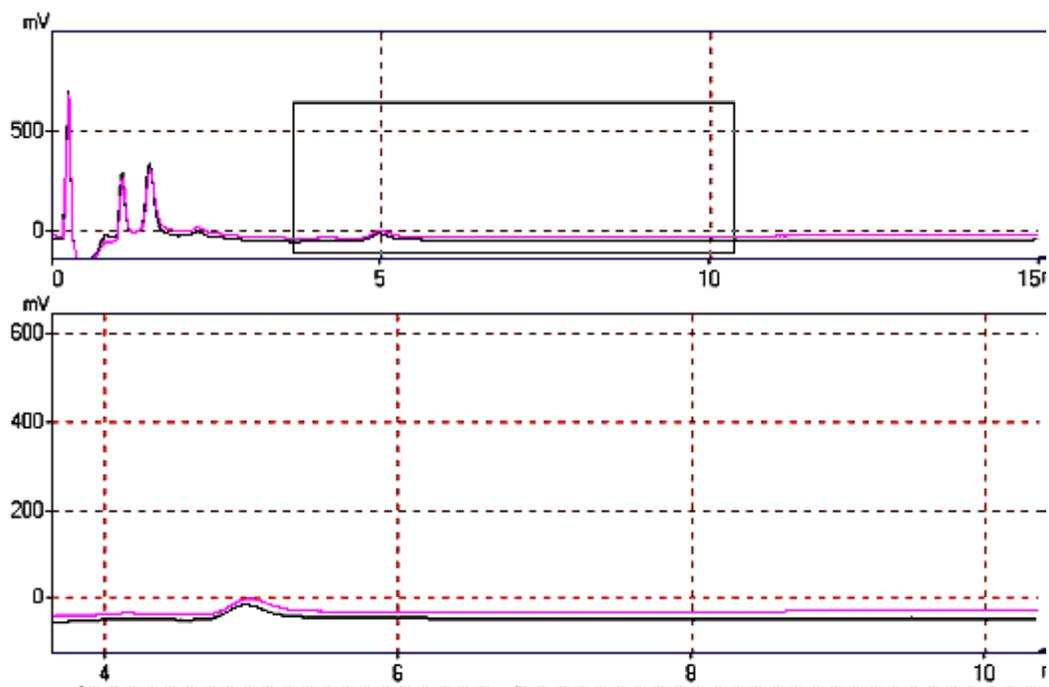


Figura 4.20: Cromatograma obtido para o padrão de metilHg de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ em duplicata.

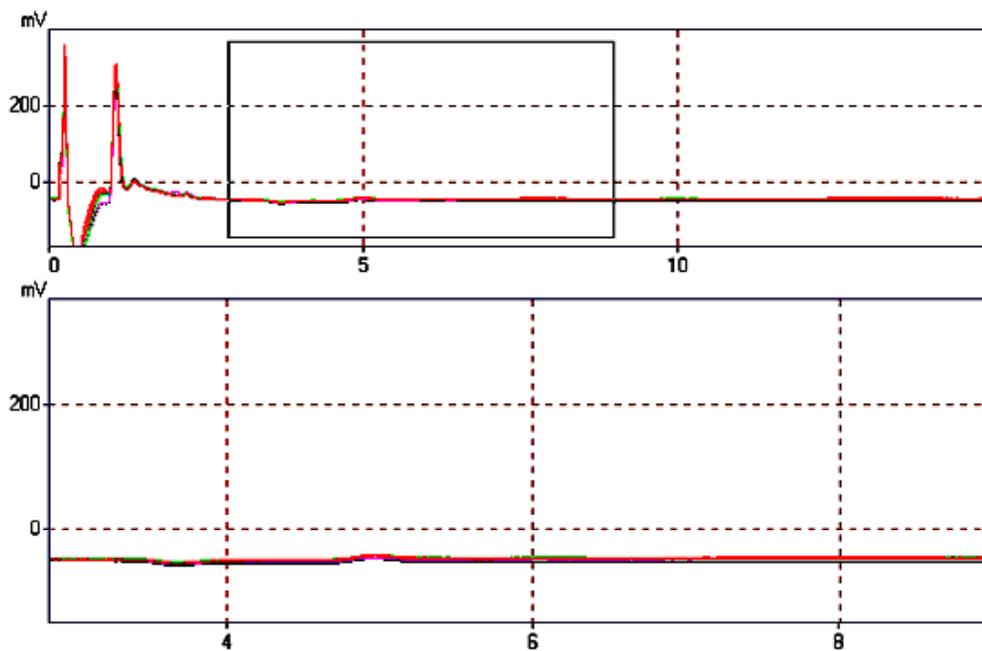


Figura 4.21: Cromatograma obtido para o padrão de metilHg de $5 \mu\text{g L}^{-1}$ em triplicata.

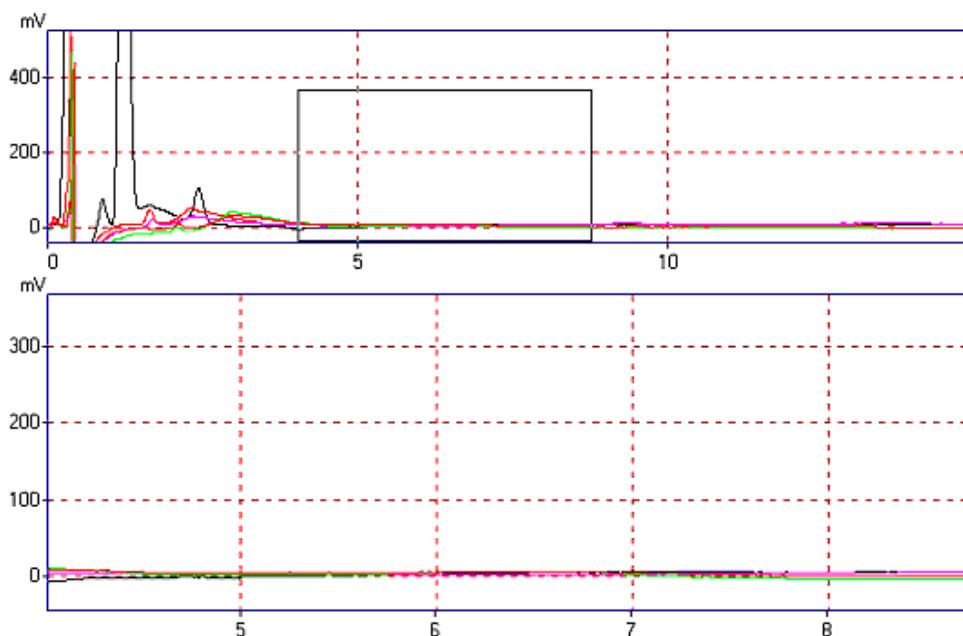


Figura 4.22: Cromatograma obtido para oito injeções do branco da amostra.

A exatidão do método adaptado para a determinação de metilHg em sedimento por GC-ECD foi avaliada através da análise do Material Referência Certificado para metilHg em sedimento (BCR-580, Anexo V), cuja concentração obtida foi de $69,3 \pm 7,5 \mu\text{g kg}^{-1}$, o que representa um desvio padrão relativo de 8,2 % (Tabela 4.10).

Os resultados obtidos nas análises de $\text{Hg}_{\text{orgânico}}$ por CVAFS, expressos em $\mu\text{g kg}^{-1}$, são mostrados na Tabela 4.10. A exatidão foi verificada pelos resultados obtidos com o material referência e por comparação dos resultados obtidos na análise de metilHg por GC-ECD. Cabe ressaltar que na quantificação de $\text{Hg}_{\text{orgânico}}$ em sedimento outras formas orgânicas do mercúrio, além do metilHg, podem ser quantificadas dificultando desta maneira a avaliação da exatidão do método. Isto explica a diferença encontrada para $\text{Hg}_{\text{orgânico}}$ e metilHg no BCR-580 (Tabela 4.10).

TABELA 4.10: Concentrações de metilHg (n=5) e Hg_{orgânico} (n=10) encontradas nos sedimentos provenientes da Bacia do Rio Negro e do BCR-580.

	Hg _{orgânico} ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	MetilHg ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	Desvio padrão (%)
L. Fernandola	0,44 \pm 0,15	0,42 \pm 0,17	- 4,7
L. Nazaré	2,03 \pm 0,25	2,08 \pm 0,29	2,4
L. Iara (draga)	2,72 \pm 0,10	2,70 \pm 0,03	- 0,7
L. Iara (0-4)	2,39 \pm 0,05	2,35 \pm 0,06	- 1,7
L. Iara (4-8)	2,01 \pm 0,12	2,04 \pm 0,10	1,5
L. Iara (8-12)	1,88 \pm 0,01	1,86 \pm 0,01	- 1,1
L. Iara (12-16)	1,59 \pm 0,02	1,54 \pm 0,01	-3,2
L. Iara (16-23)	1,51 \pm 0,05	1,46 \pm 0,02	- 3,4
L. Iara (23-30)	0,98 \pm 0,03	0,95 \pm 0,01	- 3,2
BCR-580*	91,6 \pm 4,6	69,3 \pm 7,5	+ 21,3

* Valor certificado de referência para metilHg no BCR-580: 75,5 \pm 3,7 $\mu\text{g kg}^{-1}$

Ao se comparar os valores de Hg_{orgânico} (CVAFS) e metilHg (GC-ECD), para os sedimentos da Bacia do Rio Negro, conclui-se que não há diferença significativa na concentração encontrada por ambos os métodos. Desta maneira, acredita-se que para as amostras de sedimento da Bacia do Rio Negro coletadas em Janeiro/2004 o conteúdo de Hg_{orgânico} nestas pode ser considerado como sendo exclusivamente metilHg. Com base nestes resultados, pode-se concluir que o método para quantificação de Hg_{orgânico} em sedimento por CVAFS é válido para as amostras de sedimento da Bacia do Rio Negro.

4.3.8. Proficiência do LQA para análise de Hg_{total} em material biológico por CVAAS

Visando avaliar a fidedignidade dos resultados gerados de Hg_{total} quantificados por CVAAS neste trabalho, o LQA vem participando desde Janeiro de 2002 de um programa de proficiência de Hg realizado pela Canadian Food Inspection Agency. A cada 3 meses o LQA recebe 4 amostras de peixe liofilizadas e enlatadas. Estas amostras são abertas com auxílio de um abridor de latas. Durante todo o procedimento de extração e quantificação do Hg_{total} foram

tomados todos os cuidados necessários para que não houvesse contaminação das amostras. Conforme sugerido, a determinação de Hg_{total} foi realizada em triplicata e em dois dias diferentes.

Os resultados da calibração foram enviados pela Agência na forma de relatório. Este apresentava o valor dos z-escores para cada amostra de cada laboratório (participaram desta calibração 44 laboratórios, sendo que este número pode variar a cada trimestre) e estes foram interpretados da seguinte maneira:

- a) $|z| \leq 2$ Satisfatório
- b) $2 < |z| \leq 3$ Questionável
- c) $|z| > 3$ Insatisfatório

Os resultados obtidos para as amostras analisadas no LQA, encontram-se ilustrados na Tabela 4.11. Ou seja, o LQA nunca teve nenhum resultado considerado insatisfatório nestas 56 determinações.

TABELA 4.11: Valores obtidos de Hg_{total} para as amostras de peixe certificadas analisadas no LQA.

Amostras	 z 	Amostras	 z 	Amostras	 z
308	2,696*	328	-1,132	348	-0,190
309	1,901	329	0,820	349	2,023
310	1,108	330	-0,384	350	-0,026
311	1,930	331	-0,343	351	-1,070
365	0,429	332	0,244	352	0,926
313	-1,688	333	-0,301	353	- 1,063
314	0,198	334	-0,768	354	- 0,441
315	1,125	335	-1,010	355	0,675
316	0,590	336	1,267	356	0,492
317	0,830	337	1,895	357	0,177
318	- 0,640	338	1,162	358	- 0,731
319	- 1,030	339	1,462	359	0,199
320	2,307*	340	0,343	360	0,251
321	1,884	341	0,592	361	- 0,819
322	2,373*	342	-0,123	362	- 0,418
323	1,591	343	-0,235	363	- 0,098
324	1,106	344	-0,640		
325	-1,497	345	-2,528*		
326	- 0,330	346	-**		
327	-0 790	347	-**		

*Valor questionável

**A lata contendo o material a ser analisado encontrava-se enferrujada por dentro

4.4. Conclusões

O método adaptado neste trabalho para a determinação de Hg_{orgânico} em amostra de água e sedimento apresenta a vantagem de ser relativamente rápido e de baixo custo, além de que o metilHg é destruído antes da quantificação, minimizando desta maneira os problemas relacionados ao manuseio deste composto que apresenta elevada toxicidade. Uma outra

vantagem deste método é proporcionar um protocolo de coleta no qual o metilHg uma vez extraído da amostra, poderá ser convertido para Hg^{2+} e não alterar o resultado final. Desta maneira, este método apresenta um diferencial frente aos outros métodos de especiação de mercúrio em amostras ambientais destacando-se pela simplicidade, além das outras vantagens acima destacadas. A avaliação do padrão BCR-580 demonstrou que o método para quantificação de $Hg_{orgânico}$ em sedimento apresenta boa repetibilidade, com um desvio padrão relativo de 21% que pode ser associado à presença de outros compostos organomercuriais. Para amostras de sedimento da Bacia Amazônica o valor de metilHg (GC-ECD) e $Hg_{orgânico}$ (CVAFS) foram similares o que indica que estas amostras de sedimento devem conter apenas metilHg como composto organomercurial.

Os resultados obtidos indicaram que os dois protocolos de coleta e preservação das amostras para posterior quantificação do $Hg_{orgânico}$ são válidos. Desta maneira, o metilHg pode ser extraído em campo e preservado em diclorometano, por um período de 31 dias, mantendo a integridade da amostra ou ser extraído em laboratório após preservação da amostra coletada em meio ácido (HCl), refrigeração e preservação da ação da luz por um período de 6 dias.

Com base nos resultados obtidos nas quatro campanhas realizadas na Bacia do Rio Negro, pode-se concluir que:

- Os valores de $Hg_{orgânico}$ foram maiores em águas pretas (até 12,1% do estoque de Hg_{total}) do que em águas brancas (até 5,5% do estoque de Hg_{total}).
- Apesar de ser necessário um número maior de amostragens, pode-se dizer que os canais que ligam os rios e lagos e os chamados igapós na Bacia do Rio Negro podem ser considerados focos de produção de metilHg.
- O estudo temporal do comportamento das espécies de Hg demonstrou que estas sofrem variação sazonal, ou seja, com o início das chuvas ocorre um incremento da concentração de $Hg_{reativo}$ e neste mesmo período provavelmente com o incremento de matéria orgânica lábil, ocorre formação de $Hg_{orgânico}$. Após um período de chuvas intensas, devido ao efeito de diluição, ocorre um decréscimo na concentração de todas as espécies de Hg.
- Um estudo do perfil temporal e vertical das espécies de Hg em águas pretas indicou que o $Hg_{orgânico}$ pode ser fotodegradado na superfície das águas.

- A matéria orgânica presente na maioria dos sedimentos da Bacia do Rio Negro apresenta-se degradadas (razão C_{org}/N), sendo que quanto menor o estado de degradação da matéria orgânica maior foi a concentração do $Hg_{orgânico}$, o que ocorreu nos primeiros centímetros (0-10).

Capítulo 5. ESTUDO DA LABILIDADE E FOTOOXIDAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA



A cidade de Barcelos

5. ESTUDO DA LABILIDADE E FOTOOXIDAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA

5.1. Introdução

É crescente o interesse pelo entendimento do efeito da radiação solar sobre as características da matéria orgânica devido ao papel que esta exerce sobre o ciclo biogeoquímico dos elementos presentes na natureza, principalmente o do mercúrio, no qual esta pode participar no processo de formação do Hg^0 e/ou do metilHg (Granéli *et alii*, 1996). A absorção da radiação solar, principalmente na região ultravioleta, pela matéria orgânica dissolvida (MOD) presente nas águas naturais inicia uma série de processos físicos e químicos, os quais alteram consideravelmente as características físicas, químicas e biológicas destes ecossistemas. Os processos fotoquímicos envolvendo a matéria orgânica geram uma série de espécies transientes como oxigênio singlete, radical hidroxila, radical superóxido; moléculas de baixo peso molecular como peróxido de hidrogênio, monóxido de carbono, acetaldeído, acetato, acetona, citrato, formaldeído, malonato, oxalato, propanal e piruvato, bem como uma grande quantidade de MOD fotoquimicamente alterada (Moran e Zepp, 1997). Além disso, a fotoquímica da matéria orgânica desempenha uma importante função no ciclo do carbono através da remineralização da matéria orgânica em dióxido de carbono e produção de compostos orgânicos de baixo peso molecular, os quais geralmente são mais lábeis aos processos bióticos do que a MOD presente naturalmente no ambiente aquático. Um outro aspecto que deve ser levado em consideração é a perda de absorvância quando a matéria orgânica é exposta à radiação solar, o que permite uma maior penetração da luz nos corpos aquáticos (Anesio *et alii*, 1999; Lindell *et alii*, 1995; Xie *et alii*, 2004).

Os radicais oxidantes encontrados na água podem provocar a oxidação de grande parte dos compostos orgânicos. A matéria orgânica nova pode, em alguns casos, ser chamada de lábil se for reativa frente a outros elementos presentes no ecossistema aquático. Acredita-se que esta matéria orgânica lábil possa ser responsável pela formação do metilHg em ecossistemas aquáticos como o da Bacia do Rio Negro. A entrada da matéria orgânica nova na coluna d'água pode ocorrer no período de cheia, bem como no de seca quando da ocorrência de um processo conhecido na região como "repiquete". Este processo é marcado por uma chuva rápida no qual o nível da água sobe, inundando florestas.

A formação de matéria orgânica refratária ou recalcitrante (resistente a decomposição fotoquímica direta, biológica ou química) após exposição da MOD à radiação UV pode ser um

dos mecanismos pelo qual o COD torna-se menos disponível às bactérias. A radiação solar tem sido um dos principais mecanismos abióticos pelo qual a proteína dissolvida lábil se transforma em compostos refratários (Keil e Kirchman, 1994). A fotooxidação de ácidos graxos insaturados (cadeia longa) gera aldeídos e carbonilas, os quais desempenham uma importante função na formação de substância húmica marinha (Kieber *et alii*, 1997). Outro mecanismo envolvido no decréscimo de COD através da radiação solar é a fotooxidação de compostos lábeis em carbono inorgânico dissolvido (CID), que é considerado o maior fotoproduto da oxidação do COD (Miller e Zepp, 1995; Moran e Zepp, 1997). Uma redução na produção bacteriana (por alguns dos substratos) pode ser explicada devido à diminuição do substrato que foi fotomineralizado durante a exposição à radiação UV. Benner e Biddanda (1998) sugeriram que as bactérias e a radiação solar podem competir pelo mesmo substrato, uma vez que estes podem ser fotoquimicamente oxidados.

A produção bacteriana é fortemente inibida por elevadas concentrações de peróxidos e superóxidos em águas de lagos. Em estudos realizados por Anesio *et alii* (1999) foi demonstrado que há uma forte correlação entre a produção de peróxido de hidrogênio após irradiação UV das substâncias húmicas e inibição das bactérias. No entanto, em alguns destes casos, após decaimento da produção de peróxido de hidrogênio a bactéria pode tornar-se ativa novamente.

A MOD presente nas águas da Bacia do Rio Negro chega a conter 80% de substâncias húmicas (SH), as quais possuem estruturas extremamente complexas. As SH podem ser provenientes da degradação de algas e bactérias e são ricas em compostos alifáticos, com pouco caráter cetônico ou aromático, bem como de material terrestre em decomposição, os quais são ricos em lignina, e elevado conteúdo de compostos aromáticos e cetônicos. A absorção da luz solar pelas SH aumenta com o aumento da aromaticidade, conseqüentemente SH terrestres são fortes absorvedores da radiação solar (Aiken *et alii*, 1996; Chin *et alii*, 1994).

Em trabalhos já realizados na Bacia do Médio Rio Negro desde 1997 pela equipe do Laboratório de Química Ambiental (LQA) da Unicamp foi considerada a hipótese de influência de mecanismos de redução do mercúrio pela matéria orgânica. Desta maneira, o peróxido de hidrogênio poderia ser formado e consumido e, em função da sua labilidade, atuar como agente redutor. Dentro deste quadro, em diferentes épocas do ano ou em função da ocorrência de pulsos de inundação, matéria orgânica relativamente jovem poderia ser arrastada da floresta para a coluna d'água, conferindo um diferencial na competição entre oxidação pelo H_2O_2 e redução pela matéria orgânica lábil, nas águas pretas e ácidas. Assim, no período de cheia o

peróxido de hidrogênio presente naturalmente nas águas não se apresenta disponível para interagir com o ciclo redox de outros elementos químicos, como o do mercúrio, pois é rapidamente consumido em reações envolvendo a matéria orgânica jovem recém aportada nos corpos aquáticos, trazida pelo escoamento superficial dos solos com cobertura vegetal. Por outro lado, nos períodos de chuvas escassas a matéria orgânica presente nestas águas encontra-se relativamente oxidada, e o peróxido de hidrogênio se encontra disponível para interagir com o ciclo redox de outros elementos químicos como o do mercúrio. Estes resultados são úteis para interpretar os fluxos de mercúrio na interface água/atmosfera para a Bacia do Rio Negro, que foi estudado por Fadini (1999) e Silva (2004). Frente a estas constatações, este capítulo tem como principal objetivo propor um indicador de labilidade, bem como avaliar as principais espécies formadas na fotooxidação da matéria orgânica dissolvida exposta à radiação solar. Espera-se com este capítulo gerar subsídios para se entender a dinâmica do metilHg associada à fotoquímica nas águas da Bacia do Rio Negro.

5.2. Parte Experimental

5.2.1. Proposta de um indicador de labilidade da matéria orgânica das águas da Bacia do Rio Negro

Para o estudo da labilidade da matéria orgânica presente nas águas da Bacia do Rio Negro, amostras de águas do Lago Iara (águas pretas) e do Rio Branco (águas brancas) foram coletadas no período de seca e, em seguida, contaminadas com H_2O_2 até concentrações entre 6000 e 8000 $nmol L^{-1}$. Imediatamente após a adição do peróxido de hidrogênio acompanhou-se a cinética de consumo deste composto sob condições naturais, com temperatura controlada (25 ± 1 °C). As medidas de peróxido de hidrogênio foram realizadas com o auxílio de um espectrofotômetro da marca Micronal, modelo B-382 com cubeta de vidro de 10 cm, utilizando o método DPD (sulfato de N,N-dietil-1,4-fenilenodiamina, $(C_2H_5)_2NC_6H_4NH_2 \cdot H_2SO_4$) e peroxidase ($\lambda = 551$ nm) (Bader *et alii*, 1988).

▪ **Avaliação do efeito da presença de particulados e de luz**

A cinética de consumo de H_2O_2 foi avaliada em amostras de água filtrada e não filtrada. As amostras foram primeiramente filtradas em um filtro de 0,45 μm da Whatman GF/C seguido

da filtragem em um filtro de polycarbonato de 0,2 μm da Nuclepore. Os filtros foram pré-lavados com 500 mL de água ultrapura seguido da filtragem de 1,5 L da amostra de água natural. Durante os experimentos as amostras foram mantidas em garrafas de polietilenotereftalato (PET) comercializadas com água mineral. Estes experimentos foram realizados em triplicata dentro do laboratório, sendo que três réplicas foram mantidas no escuro (garrafas envoltas com papel alumínio) e as outras três foram mantidas no claro (luz natural do laboratório).

▪ **Avaliação do efeito de matéria orgânica recém-aportada no corpo aquático**

Como as amostras foram coletadas no mês de Janeiro (período de seca), um segundo experimento foi realizado buscando reproduzir o que ocorre durante um evento de cheia, ou seja, o alagamento das florestas e portanto a incorporação de matéria orgânica lábil no sistema. Para isto, amostras de água do Lago Iara (águas pretas) e do Rio Branco (águas brancas) coletadas no período de seca e "in natura" foram enriquecidas com matéria orgânica proveniente de solos da própria região (Figura 5.1). As amostras foram enriquecidas com matéria orgânica (fortificadas) por adição de 50 g de solo superficial para cada 1,5 L de água do rio, e mantidas por 20 dias em contato com o solo, com agitação manual em tempos aleatórios. Em seguida, estas amostras foram filtradas e determinou-se a concentração de COD. Para este experimento, amostras de água do Lago Iara e do Rio Branco "in natura" e "fortificadas" foram colocadas em garrafas de água mineral (PET) de 1,5 L, seguida da adição de 6000 a 8000 nmol L^{-1} de H_2O_2 e a cinética de consumo deste composto foi acompanhada.

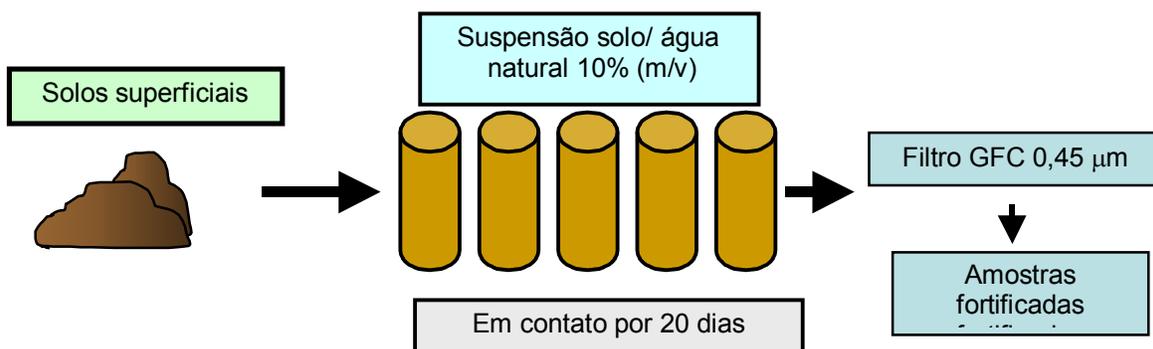


Figura 5.1: Esquema ilustrativo do enriquecimento das amostras de água com matéria orgânica proveniente de solos de florestas alagáveis de região de águas brancas e pretas na Bacia do Rio Negro.

▪ ***Acompanhamento sazonal da cinética de consumo de peróxido de hidrogênio em águas da Bacia do Rio Negro***

Foi realizado o acompanhamento da cinética de consumo de peróxido de hidrogênio durante 10 meses visando confirmar o emprego do mesmo como um indicador da labilidade da matéria orgânica das águas da Bacia do Rio Negro. Por motivo de logística foi escolhido o ponto localizado entre os Igarapés do Tarumã e do Tarumã Mirim, que fica próximo à cidade de Manaus. Amostras de água foram coletadas neste ponto em Junho, Agosto, Setembro, Outubro e Novembro de 2003 e Janeiro, Março, Abril, Maio e Junho de 2004, fechando um ciclo hidrológico anual.

5.2.2. Caracterização das amostras de águas por UV/VIS

O espectro de absorção das amostras de águas brancas e pretas filtrada em filtro de 0,22 μm foi obtido com o emprego de um Espectrofotômetro de Arranjo de Diodos da Hewlett Packard (84525 A).

5.2.3. Estudo da fotooxidação da matéria orgânica dissolvida nas águas da Bacia do Rio Negro

A fotooxidação da matéria orgânica tem sido demonstrada em vários estudos e parece ser comum a todos os sistemas aquáticos. Além disto, é um processo que ocorre com todos os tipos de matéria orgânica, diferindo apenas pela magnitude da mineralização direta de cada fonte. Quando a matéria orgânica é exposta à radiação no comprimento de onda de 254 nm pode ocorrer a fotooxidação de compostos lábeis até CO_2 . Isto é de extrema importância para o entendimento de diversos processos fotoquímicos que ocorrem no sistema aquático, inclusive o ciclo biogeoquímico do mercúrio, muito embora a intensidade destes fótons que chegam até a superfície terrestre seja insignificante.

Neste ponto convém chamar a atenção ao fato de que a exposição de uma amostra ao comprimento de onda de 254 nm ilustra a aplicação de uma energia muito intensa gerando uma situação muito drástica, que não ocorre naturalmente pela incidência da radiação solar. Esta é apresentada com o objetivo de avaliar o efeito da incidência da radiação solar em condições abióticas, uma vez que o comprimento de onda de 254 nm apresenta ação germicida, bem como entender as diferenças que ocorrem em condições drásticas e naturais. Para isto foram

realizados experimentos laboratoriais por exposição de amostras de águas brancas (Rio Branco) e pretas (Lago Iara), enriquecidas ou não com MOD da própria região (conforme discutido no item 4.2.1) à radiação 254 e 365 nm. As amostras foram colocadas em reatores cilíndricos de vidro contendo em seu interior uma lâmpada (germicida-254 nm ou negra-365 nm) como ilustrado na Figura 5.2. Alíquotas com volume conhecido foram retiradas em intervalos de tempo definidos de acordo com cada amostra e a concentração de carbono orgânico total (COT), carbono inorgânico total (CIT), CO₂ e peróxido de hidrogênio foram determinadas até que a fotooxidação da matéria orgânica tivesse atingido o equilíbrio.

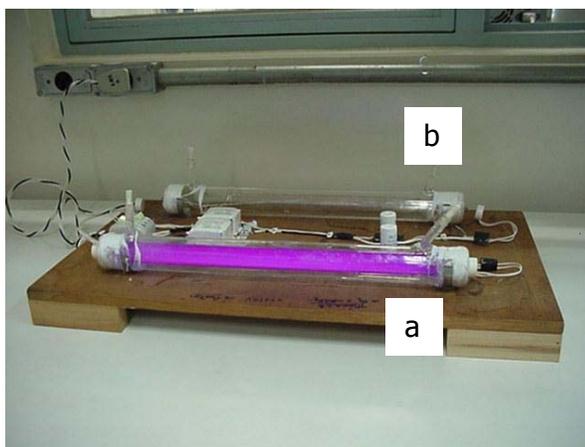


Figura 5.2: Esquema ilustrativo do sistema empregado para estudar a fotooxidação da matéria orgânica proveniente de águas brancas e pretas da Bacia do Médio Rio Negro, sendo (a) lâmpada UV-254 nm e (b) lâmpada luz negra-365 nm. O reator cilíndrico foi construído com $h = 41$ cm, $r = 2,1$ cm e $V = 412$ mL.

5.3. Resultados e discussão

5.3.1. Influência do material particulado na cinética de consumo de peróxido de hidrogênio em água

A influência do material particulado (biota, mineral e detritos orgânicos) sobre a cinética de consumo de peróxido de hidrogênio foi examinada em amostras de água natural e filtrada. Conforme demonstrado na Figura 5.3a, não houve diferença significativa ao empregar água natural e filtrada. Desta maneira, neste trabalho optou-se por trabalhar com as amostras sem filtragem, visto a baixa concentração de particulados encontrados nas águas da Bacia do Rio Negro (menor que 5 mg L^{-1}) (Moreira-Turc *et alii*, 2003).

5.3.2. Concentração de peróxido de hidrogênio em águas naturais

Durante as quatro campanhas realizadas na Bacia do Rio Negro foi monitorada a concentração de peróxido de hidrogênio em águas brancas e pretas da Bacia do Rio Negro, avaliando também a concentração deste em perfis verticais e temporais. Os resultados da concentração de peróxido de hidrogênio para ambos corpos aquáticos variou de 50 a 300 nmol L⁻¹, cujos valores são da mesma ordem de grandeza quando comparados com outros corpos aquáticos no mundo (Ortiz *et alii*, 2000; Yuan e Shiller, 2001).

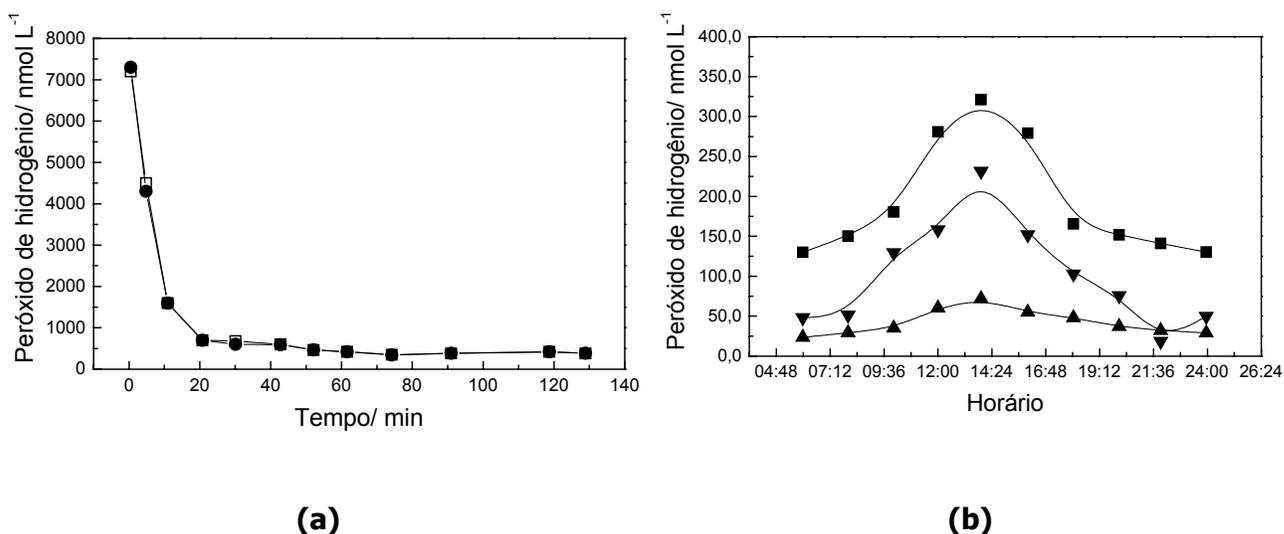


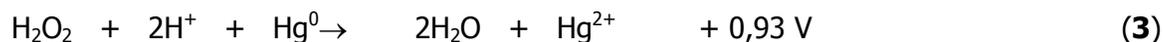
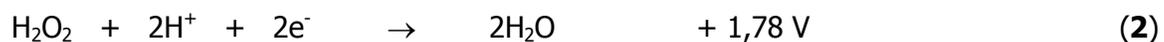
Figura 5.3: **a)** O efeito do material particulado na cinética de consumo de peróxido de hidrogênio em águas do rio Negro, sendo (■) natural e (□) filtrada em 0,2 μm; **b)** Comportamento temporal da concentração de peróxido de hidrogênio em corpos aquáticos de águas pretas (■ Lago Iara, ▼ Confluência entre os Igarapés do Tarumã e do Tarumã Mirim) e águas brancas (▲ Rio Branco).

A variação temporal na concentração de peróxido de hidrogênio em águas brancas e pretas exibiram um modelo padrão (Figura 5.3b), com um aumento da concentração durante as primeiras h do dia, alcançando um máximo por volta das 12-14 h, seguindo um decréscimo no período da tarde. Os altos valores encontrados para águas pretas certamente estão relacionados ao conteúdo de matéria orgânica presente nas mesmas. Kieber e Helz (1995) mostraram que a produção de H₂O₂ é diretamente proporcional à intensidade da radiação solar que alcança determinado sistema aquático, indicando desta maneira um mecanismo primário foto-dependente de geração de peróxido de hidrogênio. O decréscimo na concentração de peróxido de hidrogênio no período da tarde pode ser atribuído à variedade de processos biológicos

envolvendo a decomposição catalítica pelas enzimas presentes no meio, bem como os processos abióticos envolvendo reações redox. Em trabalho realizado por Siciliano *et alii* (2002) foi observado uma forte similaridade entre o comportamento do mercúrio dissolvido gasoso (MDG) e H_2O_2 em águas do lago Jack (Canadá). Lalonde e colaboradores (2001) mostraram que o NO_3^- presente em águas naturais pode gerar radicais hidroxilas e, desta maneira, alterar o comportamento do H_2O_2 nestas águas. Conforme demonstrado no capítulo 4 (Tabela 4.3) as águas da Bacia do Rio Negro apresentam concentrações de nitrato que variam de $< 25,0$ a $185,0 \mu\text{g L}^{-1}$.

Diversas contribuições ilustram a dependência da matéria orgânica e da radiação solar para a formação de H_2O_2 em águas naturais, sendo que várias delas têm explorado o comportamento diurno deste fotoproduto em diversos lagos e rios do mundo (Emmenegger *et alii*, 2001; Obernosterer *et alii*, 2001; Copper, 1996; Cooper *et alii*, 1988; Voelker *et alii*, 1997). Alguns autores demonstraram a foto-produção de H_2O_2 como o fator controlador da produção e consumo de Hg^0 em águas, onde sua ação oxidante ou redutora seria determinada pelo pH das águas, conforme mostram as equações de 1 a 6 (Brosset, 1987; Schoroeder *et alii*, 1991).

a) em meio ácido:



b) em meio básico:



A aplicação da equação de Nernst às equações (3) e (6), fornece como ponto de equilíbrio dos processos de oxidação e redução o pH de 5,5 (Schroeder *et alii*, 1991). Este comportamento reforça a hipótese de Silva (2004) de que o peróxido de hidrogênio nas águas

da Bacia do Rio Negro poderia agir sobre o equilíbrio redox do mercúrio como oxidante em valores mais baixos e como redutor em valores mais elevados de pH. Fadini e Jardim (2001) ao investigarem o comportamento do MDG em águas brancas (pH ao redor de 7) e pretas (pH ao redor de 4) de lagos e rios da Bacia do Rio Negro observaram este comportamento no período diurno, onde ocorria a redução fotoinduzida do mercúrio nas águas brancas e esta foi atribuída ao peróxido de hidrogênio presente e a oxidação fotoinduzida em águas pretas.

5.3.3. Cinética de consumo do peróxido de hidrogênio em águas pretas e brancas da Bacia do Rio Negro

Neste trabalho será denominada de matéria orgânica "lábil" a matéria orgânica jovem recém aportada na Bacia do Rio Negro (geralmente após um pulso de inundação) e que é passível de sofrer oxidação pelos compostos presentes neste corpo aquático quando expostos à radiação solar. Segundo Lindell *et alii* (1995) a matéria orgânica lábil tem origem autóctone, ou seja, ela é derivada dos fitoplânctons e das macrófitas e desta maneira pode ser facilmente degradada pela radiação solar ou por reações químicas. Por outro lado, define-se matéria orgânica refratária ou recalcitrante a que tem origem alóctone (proveniente de tecidos vegetais de plantas vasculares) e não sofre degradação quando é exposta a atividade microbiológica ou as transformações que podem ocorrer nos corpos aquáticos, no entanto, quando expostas à radiação UV na coluna d'água a matéria orgânica refratária pode ser decomposta em compostos de baixa massa molecular (Miller e Zepp, 1995; Zuo e Jones, 1997). É importante mencionar que a definição de Lindell *et alii* (1995) é meramente centrada na origem da matéria orgânica e desta maneira pode não se aplicar à definição feita neste trabalho para as águas da Bacia do Rio Negro.

O consumo de peróxido de hidrogênio em águas brancas e pretas da Bacia do Rio Negro foi avaliado no claro e no escuro, onde constatou-se que nenhuma diferença significativa foi observada conforme ilustrado nas Figuras 5.4 e 5.5. O estudo da labilidade da matéria orgânica foi realizado em águas naturais (coletadas após um período sem pluviosidade) e em águas incrementadas com matéria orgânica proveniente de solos de regiões alagáveis, localizadas próximo ao local de coleta da amostra.

Fadini (1999) e Silva (2004) observaram a predominância de dois mecanismos que explicam o comportamento do mercúrio em águas pretas: (i) um oxidante regido pelo peróxido

de hidrogênio e (ii) um redutor regido pela matéria orgânica. A predominância de um ou outro método está relacionado à labilidade da matéria orgânica presente na coluna d'água. Fadini ainda propôs que a matéria orgânica deve ser mais lábil durante os períodos chuvosos devido ao incremento de matéria orgânica e menos lábil durante os períodos de seca devido a matéria orgânica presente na coluna d'água ter passado por processos de degradação.

Os resultados obtidos nos ensaios usando águas fortificadas e "in natura" são mostrados nas figuras 5.4a e 5.5a, e reforçam o proposto por Fadini (1999) em que sob condições naturais, com a concentração de carbono orgânico variando entre 5,4 e 15,3 mg L⁻¹, as amostras de ambos os sistemas lacustres não apresentaram uma cinética definida de consumo do H₂O₂, cujas concentrações medidas ao longo dos experimentos, denotaram uma situação de equilíbrio entre a produção e o consumo deste composto.

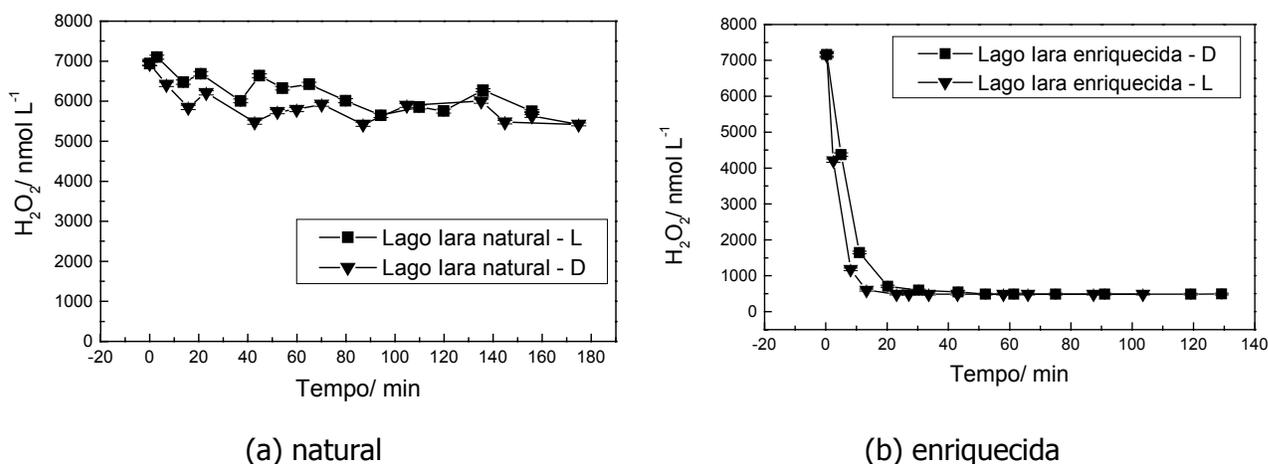


Figura 5.4: Cinética de consumo de peróxido de hidrogênio em função do tempo em águas pretas do Lago Iara, (a) natural (COD = 8,2 mg L⁻¹) e (b) enriquecida com matéria orgânica (COD = 24,0 mg L⁻¹). L indica que as garrafas foram exposta a luz natural do laboratório e D indica que as garrafas foram mantidas no escuro dentro do laboratório.

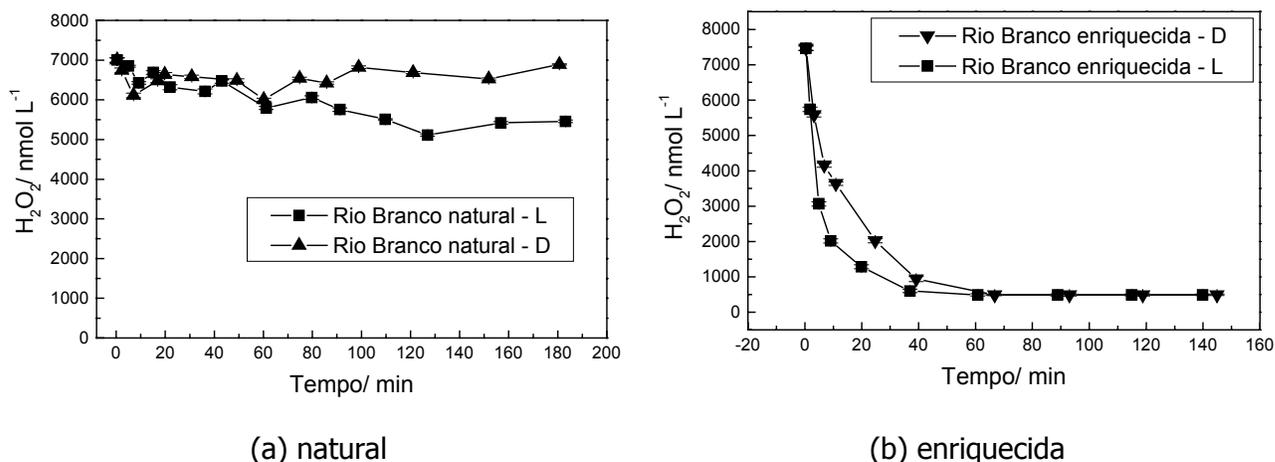
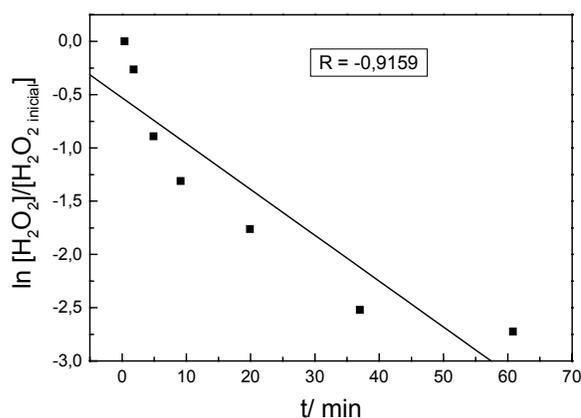
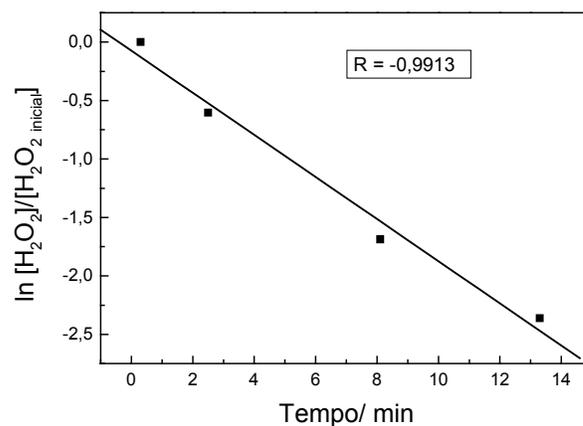


Figura 5.5: Cinética de consumo de peróxido de hidrogênio em função do tempo em águas brancas do Rio Branco, (a) natural ($COD = 5,4 mg L^{-1}$) e (b) enriquecida com matéria orgânica ($COD = 36,2 mg L^{-1}$). L indica que as garrafas foram exposta a luz natural do laboratório e D indica que as garrafas foram mantidas no escuro dentro do laboratório.

Por outro lado, em ambas as amostras, o enriquecimento com matéria orgânica levou ao estabelecimento de mecanismo cinético de pseudo primeira ordem para o consumo do H_2O_2 adicionado, com tempos de meia vida ($t_{1/2} = 0,693/k$), de 3,8 e 4,5 min para as águas pretas e brancas (Figura 5.6), respectivamente. Estes resultados mostram, por um lado, que a cinética de consumo do H_2O_2 pode ser considerada um indicador potencial da labilidade da matéria orgânica e por outro, ilustram que em épocas de cheia, o peróxido de hidrogênio de origem natural, um importante oxidante resultante de processos fotoquímicos, não se apresenta disponível para interagir com o ciclo redox de outros elementos químicos, como o do Hg, pois é rapidamente consumido em reações envolvendo a matéria orgânica jovem recém aportada nos corpos aquáticos, trazida pelo escoamento superficial que lixivia a matéria orgânica originária dos solos com cobertura vegetal.

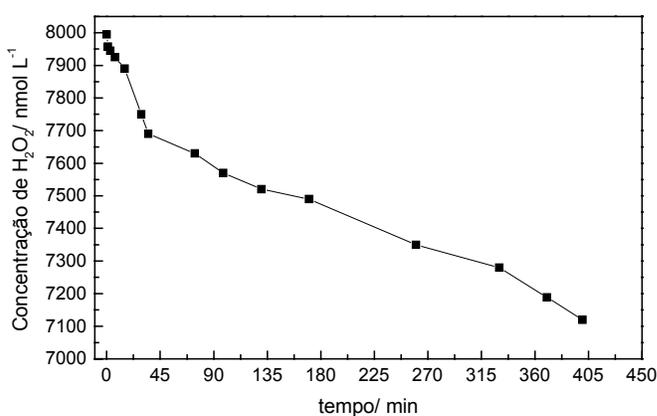


(a) Rio Branco



(b) Lago Iara

Figura 5.6: Determinação gráfica da constante de velocidade de reação de primeira ordem. A reta é a interpolatriz de $\ln [A]$ em função de t e o coeficiente angular é k (Rio Branco, $k = 0,1520$ e Lago Iara, $k = 0,1801$).



(a) Água ultrapura

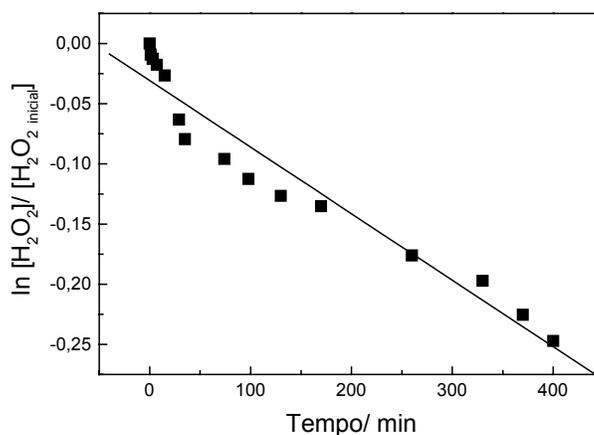
(b) $t_{1/2} = 1332$ min ($k = 5,52 \times 10^{-4}$)

Figura 5.7: Avaliação da cinética de consumo do H₂O₂ adicionado a uma amostra de água MilliQ®, numa concentração inicial de 8000 nmol L⁻¹.

É importante informar que a avaliação da cinética de consumo de peróxido de hidrogênio em água ultrapura apresenta uma cinética de primeira ordem com $t_{1/2}$ de aproximadamente 1332 min, caracterizando a decomposição do H₂O₂, conforme mostra a Figura 5.7. Isto confirma que a matéria orgânica participa da cinética de consumo de peróxido de hidrogênio uma vez

que o tempo de meia vida observado para as amostras de águas do Lago Iara e Rio Branco enriquecidas foram bem menores que o tempo de meia-vida para decomposição do H_2O_2 .

5.3.4. Aplicação da cinética de consumo de peróxido de hidrogênio para avaliar a labilidade da matéria orgânica

O peróxido de hidrogênio é uma substância ubíqua nas águas da Bacia do Rio Negro, desta maneira, a ação da matéria orgânica seria um agente complementar de redução, que ora estaria competindo com o poder oxidante do peróxido de hidrogênio nas águas pretas e ácidas e ora complementar sua ação redutora. Para avaliar o efeito do peróxido de hidrogênio sobre a matéria orgânica presente nas águas naturais da Bacia do Rio Negro foi realizado o acompanhamento sazonal da cinética de consumo de peróxido de hidrogênio nas amostras de água coletadas no ponto localizado próximo a Manaus.

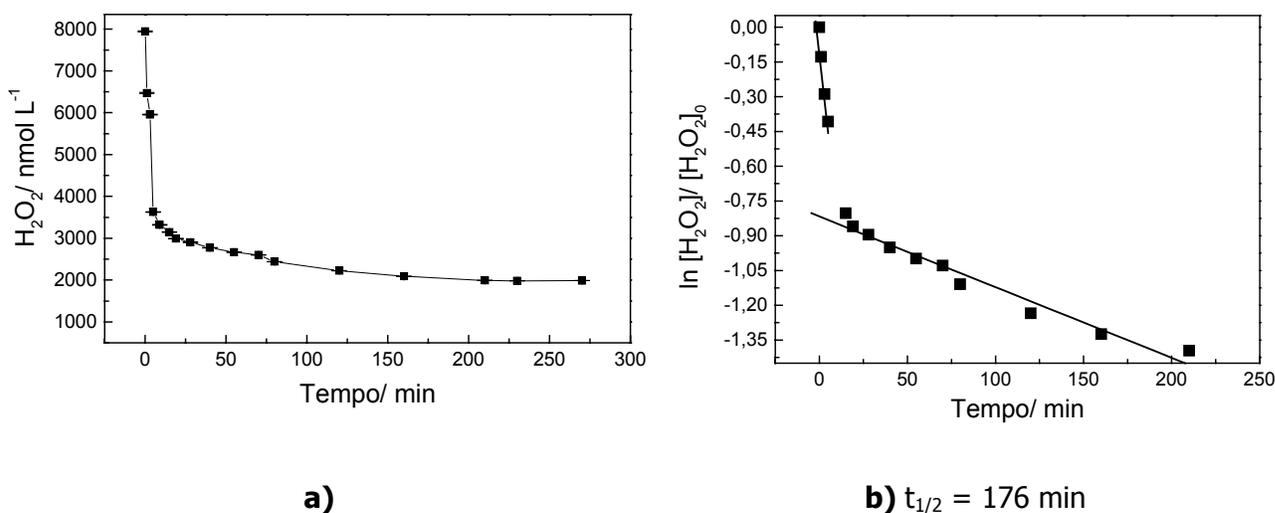


Figura 5.8: **(a)** Avaliação do consumo de H_2O_2 adicionado a uma amostra de água preta coletada em Junho de 2003 (período de cheia), numa concentração inicial de 8000 nmol L^{-1} ; **(b)** Cinética de pseudo primeira ordem para amostra de água descrita na letra a, apresentando dois mecanismos, sendo um mais lento e o outro mais rápido.

As Figuras 5.8 e 5.9 ilustram o comportamento típico observado para a cinética de consumo de peróxido de hidrogênio durante o período de cheia (Figura 5.8a) e de seca (Figura 5.9a). Com base nestes resultados pode-se observar que há uma diferença significativa, sendo que para as amostras coletadas no mês de junho observou-se um modelo de pseudo primeira

ordem, demonstrado por uma reta em um gráfico de $\ln[(C)/(C_0)]$ em função do tempo, com duas cinéticas definidas sendo uma mais rápida e a outra mais lenta (Figura 5.8b). Para a amostra coletada no mês de Janeiro observou-se um equilíbrio entre formação e consumo, não seguindo desta maneira uma cinética definida (Figura 5.9b).

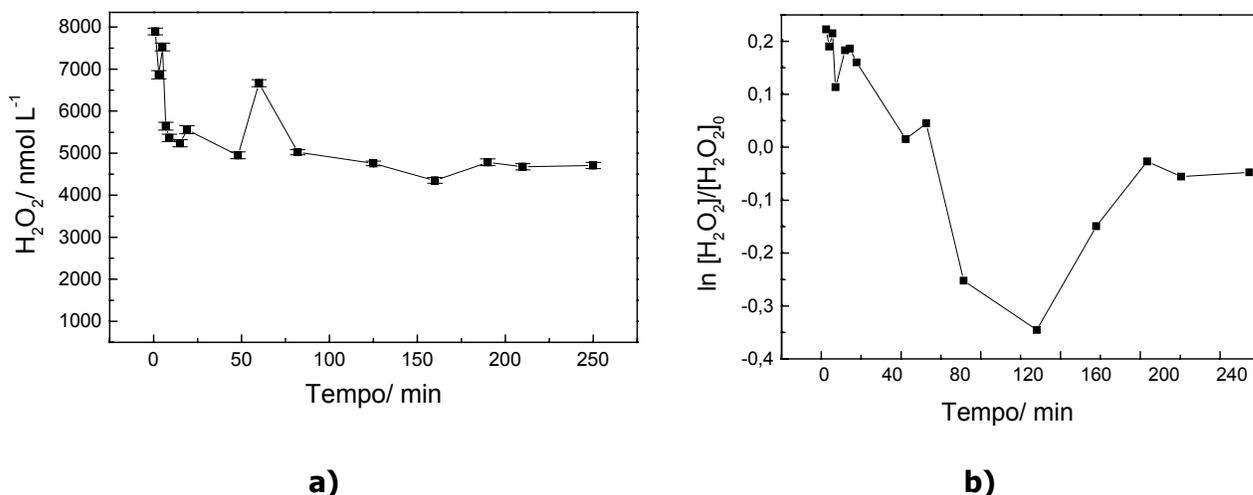


Figura 5.9: (a) Avaliação do consumo do H_2O_2 adicionado a uma amostra de água preta coletada em Janeiro 2004 (período de seca), numa concentração inicial de $8000 nmol L^{-1}$, (b) Aplicações de cálculos para avaliar se a cinética de consumo de peróxido de hidrogênio é de pseudo primeira ordem para a amostra de água descrita na letra a.

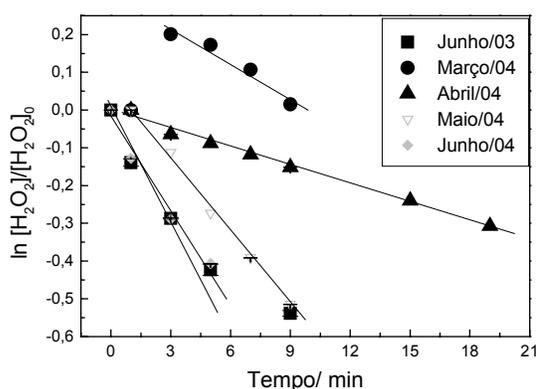
A Figura 5.8b ilustra um decréscimo típico da concentração de peróxido de hidrogênio durante a reação deste composto com a matéria orgânica presente nestas águas. Estes resultados indicam que as águas da Bacia do Rio Negro coletadas durante o período chuvoso apresentam dois mecanismos competitivos, sendo que um possui uma taxa de consumo maior e o outro uma taxa de consumo mais lenta, o que pode ser explicado assumindo a existência de dois tipos de matéria orgânica nestes corpos aquáticos ou a sua labilidade frente a algum agente oxidante específico.

As curvas da cinética de consumo de peróxido de hidrogênio mostraram uma cinética de pseudo primeira ordem consistente com relação à concentração de peróxido de hidrogênio (Figuras 5.10 e 5.11). Foram observados dois mecanismos de consumo de peróxido de hidrogênio, sendo um mais rápido (k_1) e outro mais lento (k_2). Os valores do tempo de meia-vida variaram de 8,4 a 90 min para amostras de águas não filtradas para o mecanismo mais

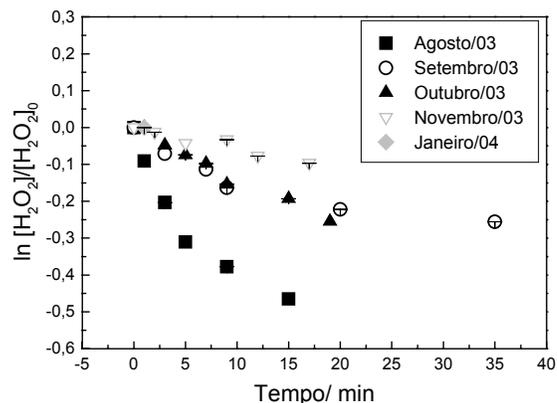
rápido, sendo que para o mecanismo mais lento, o tempo de meia-vida alcançou 2310 min (Tabela 5.1). Para a cinética mais rápida, o tempo de meia-vida foi maior para as amostras coletadas durante o período de seca (de 47,1 a 90,0 min) do que para as amostras coletadas durante o período de cheia (de 8,4 a 22,2 min). Estes resultados mostraram que o tempo de meia-vida para o consumo de peróxido de hidrogênio para as amostras coletadas no período chuvoso foram menores do que para aquelas coletadas durante o período de seca, o que fortalece a hipótese de que a matéria orgânica com maior tempo de residência mostra-se mais recalcitrante frente ao H_2O_2 . Os valores de carbono orgânico dissolvido variaram de 14,6 a 8,3 $mg\ L^{-1}$ durante o período amostrado de Junho/2003 a Junho/2004. Este resultado indica que mesmo com o aumento do volume da água ocorreu variação no valor do COD revelando que quando a chuva inicia, matéria orgânica nova é incorporada na coluna d'água.

Tabela 5.1: Constante da cinética de pseudo primeira ordem (k_1 , k_2) e valor do tempo de meia-vida ($t_{1/2}$) para o consumo de peróxido de hidrogênio em amostras de água coletada na confluência dos Igarapés do Tarumã e do Tarumã Mirim (pH = 4,8).

Meses	k_1	$t_{1/2}/$ min	k_2	$t_{1/2}/$ min	Nível da água/ m
Junho/2003	0,0817	8,4	7,0623	0,1	28
Agosto/2003	0,0147	47,1	0,0059	117,5	27
Setembro/2003	0,0112	61,9	0,0026	266,5	24
Outubro/2003	0,0099	70,0	0,0006	1155	20
Novembro/2003	0,0088	78,8	0,0022	315,0	19
Janeiro/2004	0,0077	90,0	0,0007	990,0	22
Março/2004	0,0312	22,2	0,0003	2310	23
Abril/2004	0,0454	15,2	0,0005	1386	25
Maió/2004	0,0561	12,3	0,0038	182,3	28
Junho/2004	0,0797	8,7	0,0039	177,7	29

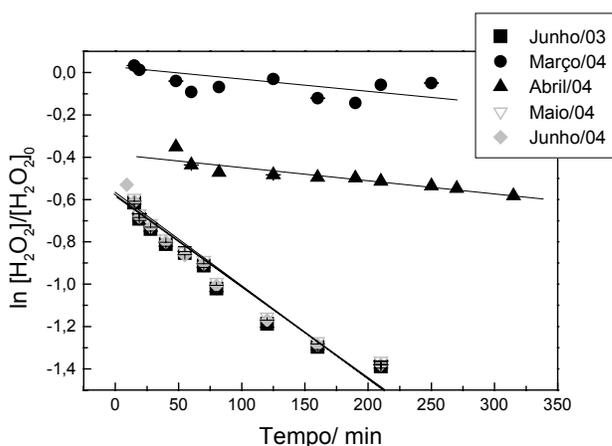


(a) período de cheia

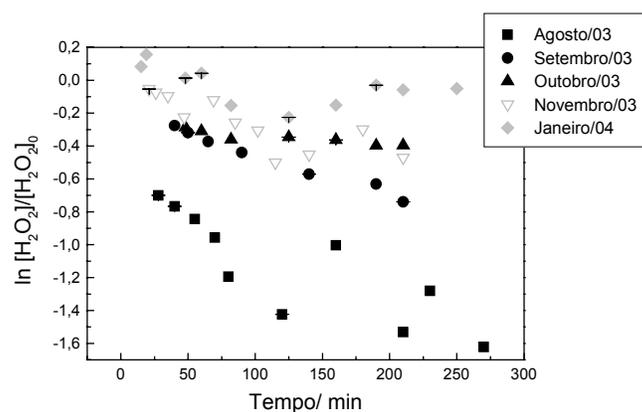


(b) período de seca

Figura 5.10: Consumo de peróxido de hidrogênio para o mecanismo mais rápido em amostras de água coletadas na confluência dos Igarapés do Tarumã e do Tarumã Mirim durante diferentes meses do ano, **(a)** período de cheia e, **(b)** período de seca. A concentração de peróxido inicial foi de $\sim 8000 \text{ mmol L}^{-1}$.



(a) período de cheia



(b) período de seca

Figura 5.11: Consumo de peróxido de hidrogênio para o mecanismo mais lento em amostras de água coletadas na confluência dos Igarapés do Tarumã e do Tarumã Mirim durante diferentes meses do ano, **(a)** período de cheia e, **(b)** período de seca. A concentração de peróxido inicial foi de $\sim 8000 \text{ mmol L}^{-1}$.

Com base nas observações acima, fez-se um gráfico do tempo de meia vida em função da cota do nível da água observada naquele período, com dados cedidos pelo CPRM/SUREG-MANAUS (Figura 5.12). Os resultados obtidos neste gráfico indicam que a cinética de consumo de peróxido de hidrogênio sofre correlação inversa com o aumento do nível da água

($R = -0,84$). Desta maneira, no sistema aquático presente na Bacia do Rio Negro é esperado que durante o período de cheia o peróxido de hidrogênio presente naturalmente nas águas não se apresente disponível para interagir com o ciclo redox de outros elementos químicos, como o do mercúrio, pois é rapidamente consumido em reações envolvendo a matéria orgânica jovem recém aportada nos corpos aquáticos. Estes resultados são úteis para interpretar os fluxos de mercúrio na interface água/atmosfera para a Bacia do Rio Negro, que têm sido estudados por Fadini (1999) e Silva (2004).

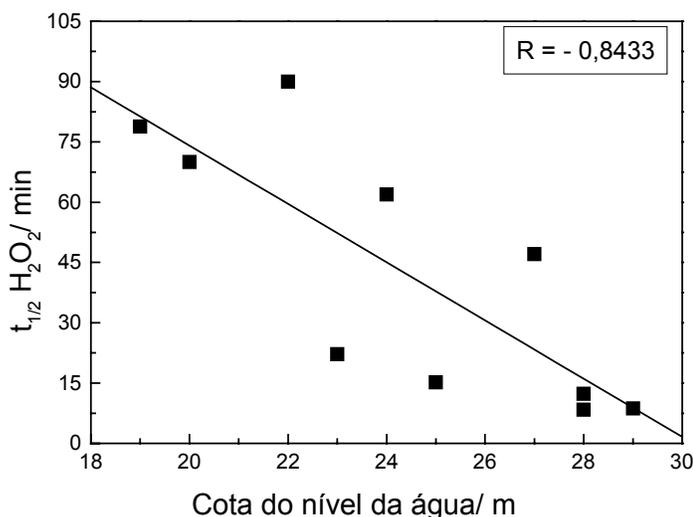


Figura 5.12: Correlação entre o tempo de meia vida do peróxido de hidrogênio em função da cota do nível da água para as águas da Bacia do Rio Negro (ponto coletado entre os Igarapés do Tarumã e do Tarumã Mirim).

5.3.5. Caracterização das amostras de água empregando UV/VIS

As amostras de água da Bacia do Rio Negro apresentaram diferentes coeficientes de absorção na região do UV-VIS. Águas com maior concentração de COD (Tabela 5.2) apresentaram maior absorção da luz, que pode ser atribuída a presença de cromóforos na matéria orgânica presente nestas águas. De acordo com Nelson e Guarda (1995) a matéria orgânica dissolvida é constituída de cromóforos, que absorvem efetivamente a radiação solar e vão perdendo a cor, o que possibilita uma maior penetração dos raios solares, aumentando os efeitos da radiação UV na biota e na matéria orgânica (Lindell *et alii*, 1995; Corin *et alii*, 1998). Pode ocorrer um aumento na concentração de compostos de baixa massa molar, conhecidos também como biolábeis (Kieber *et alii*, 1990; Corin *et alii*, 1996).

Quando a luz penetra num corpo aquático contendo diferentes tipos de substâncias húmicas, será absorvida pelos compostos orgânicos e causará uma redução na intensidade de penetração da luz. A quantidade desta redução, que pode ser medida pela absorbância, dependerá da concentração dos cromóforos. A Figura 5.13a ilustra o espectro de absorção da luz de amostras de águas provenientes de vários rios da Bacia do Rio Negro contendo diferentes concentrações de matéria orgânica. A absorbância decresce gradualmente com o aumento do comprimento de onda, comportamento observado para a maioria dos sistemas aquáticos segundo Zuo e Jones (1997). Considerando apenas a região de interesse ambiental (290-400 nm) observa-se que há dois grupos distintos, um formado pelo Rio Branco (águas brancas) e pelo Lago Iara filtrado em Sep pack e outro formado pelos outros rios contemplados neste trabalho (águas pretas e com características intermediárias entre águas brancas e pretas), sendo que o primeiro grupo é caracterizado pela menor absorção e o segundo grupo pela maior absorção da luz. Isto é importante, pois geralmente quanto maior a absorção da luz, mais intensas são as reações fotoquímicas. Convém chamar a atenção ao fato de que as amostras foram filtradas em $0,45 \mu\text{m}$ e, desta maneira, exclui-se o efeito de espalhamento da radiação.

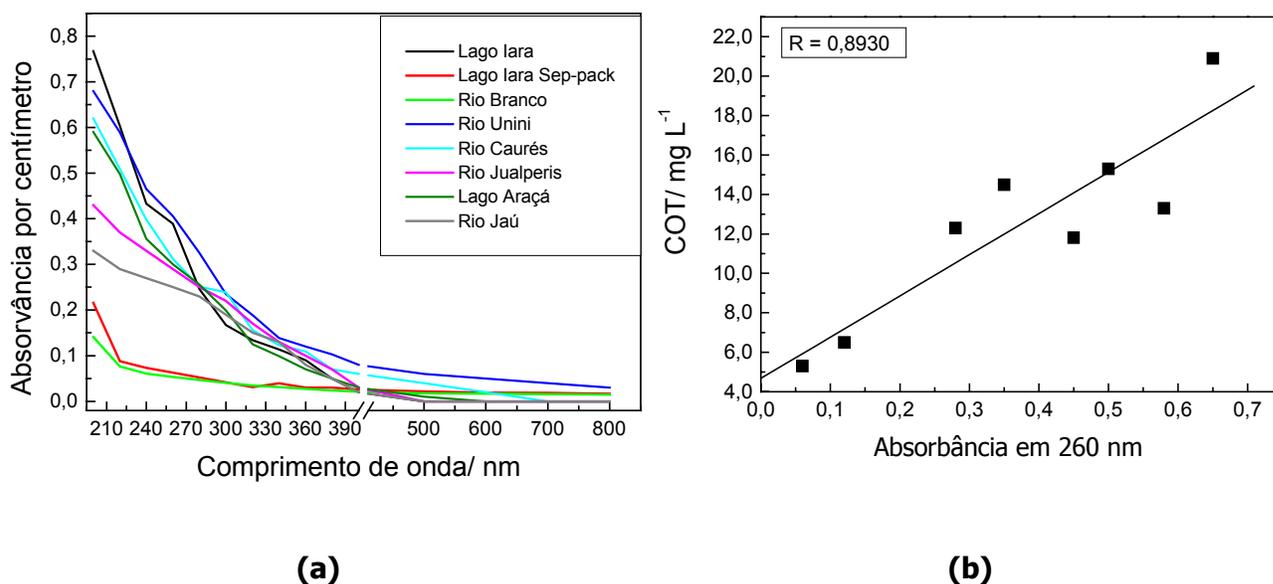


Figura 5.13: (a) Espectro de absorção de várias amostras de águas filtradas na Bacia do Rio Negro, (b) Correlação entre a concentração de COT e a absorbância no comprimento de onda de 260 nm para os vários pontos amostrados na Bacia do Rio Negro na campanha de Janeiro/2004.

Dilling e Kaiser (2002) demonstraram que os espectros de absorção no UV-VIS podem ainda ser empregados para distinguir a fração hidrofóbica e hidrofílica das amostras de águas naturais. Estes autores, trabalhando com soluções contendo estas frações, demonstraram que o comprimento de onda de 260 nm é seletivo da fração de matéria orgânica dissolvida hidrofóbica, que contém os carbonos aromáticos. O comprimento de onda de 260 nm reflete a maior absorbância dos compostos aromáticos presente nas águas naturais (DeHann *et alii*, 1993; Dilling e Kaiser 2002). A Figura 5.13b representa a correlação entre a absorção da luz no comprimento de onda de 260 nm e a concentração de COT para as águas da Bacia do Rio Negro. Com base no que foi discutido acima pode-se concluir que frações hidrofóbicas de diferentes origens se correlacionam com o COT das respectivas águas. Desta maneira, amostras de águas pretas apresentaram maior absorbância indicando também maior quantidade de grupos aromáticos. Estes resultados implicam que espectros no UV/VIS podem ser considerado mais uma ferramenta na investigação deste tipo de cromóforo em águas naturais.

5.3.6. Fotooxidação da matéria orgânica proveniente das águas da Bacia do Rio Negro

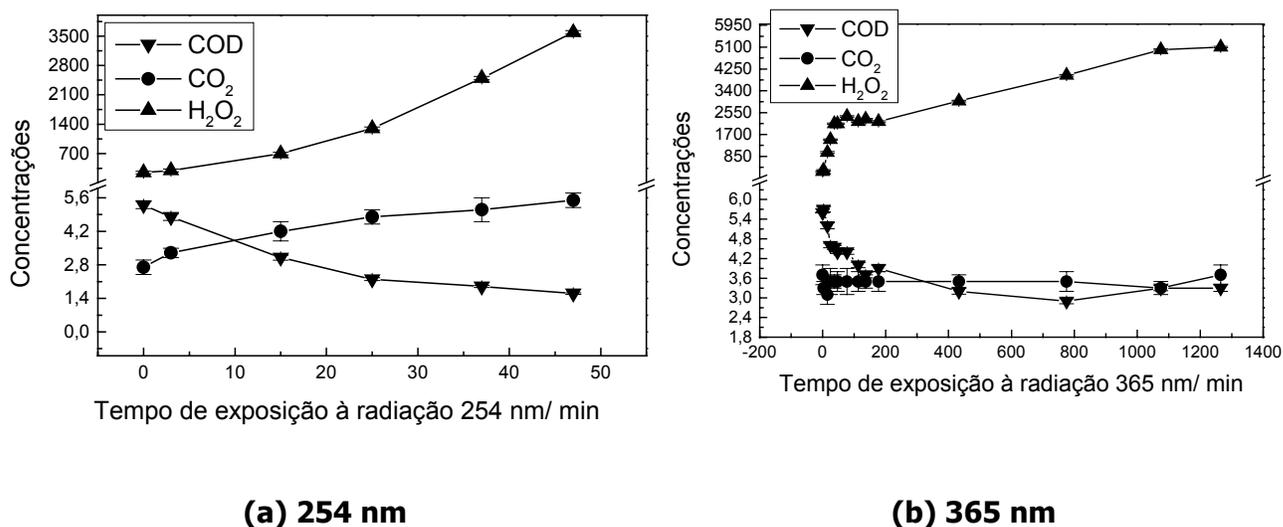


Figura 5.14: Variação dos parâmetros (COD, CO₂, H₂O₂) em função do tempo para água natural do Rio Branco (filtrada em 0,45 μm) e expostas em reator cilíndrico à radiação **(a)** 254 nm e **(b)** 365 nm, sendo COT e CO₂ em mg L⁻¹ e H₂O₂ em nmol L⁻¹.

A fotooxidação da matéria orgânica é um processo que ocorre com todos os tipos de águas naturais, diferindo pela magnitude da mineralização direta de cada fonte. Quando a matéria orgânica é exposta à radiação no comprimento de onda de 254 nm pode ocorrer a fotooxidação de compostos lábeis para CO_2 . Isto é de extrema importância para o entendimento de diversos processos fotoquímicos que ocorrem no sistema aquático, inclusive o ciclo biogeoquímico do mercúrio.

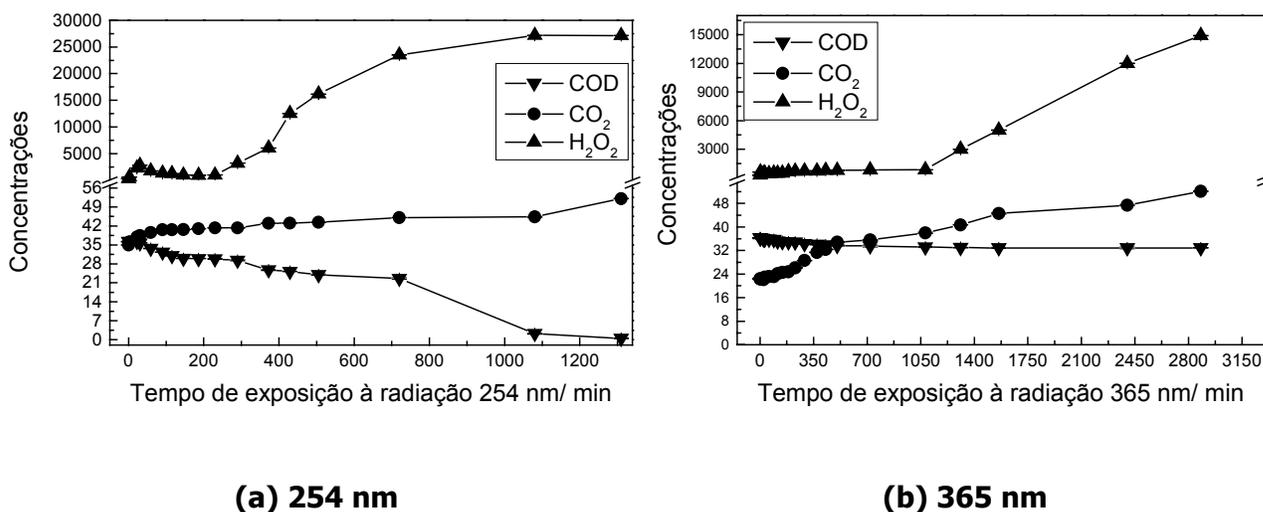
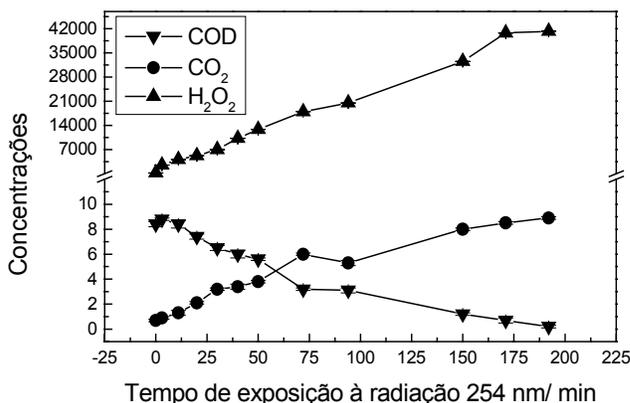


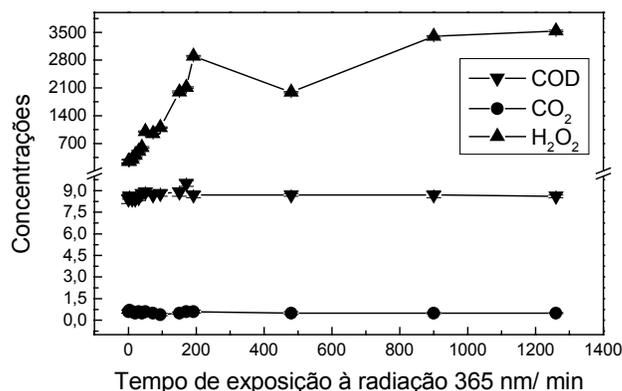
Figura 5.15: Variação dos parâmetros (COD, CO_2 , H_2O_2) em função do tempo para água (filtrada em $0,45 \mu\text{m}$) do Rio Branco enriquecida com matéria orgânica e exposta à radiação **(a)** 254 e **(b)** 365 nm, sendo COD e CO_2 em mg L^{-1} e H_2O_2 em nmol L^{-1} .

Conforme pode ser observado nas Figuras de 5.14a-5.17a, nota-se que o CO_2 foi o maior subproduto da oxidação do COD, indicando a fotomineralização da matéria orgânica. Em trabalho realizado por Anesio (2000) foi demonstrado um decréscimo na produção bacteriana pelo aumento das concentrações de peróxido e superóxido após irradiação UV. Em todos os experimentos realizados neste trabalho observou-se um aumento na concentração de peróxido de hidrogênio, os quais são mais acentuados na exposição à 254 nm do que à 365 nm.

Quando as amostras de água do Rio Branco foram expostas à radiação de comprimento de onda 365 nm (Figuras 5.14b-5.17b), não foi possível observar variação significativa no comportamento dos parâmetros CO_2 e COD, indicando que esta radiação não é energética o suficiente para provocar alterações neste parâmetro. Para as amostras expostas à radiação UV ocorreu mineralização completa da matéria orgânica (Figuras 5.14a-5.17a).

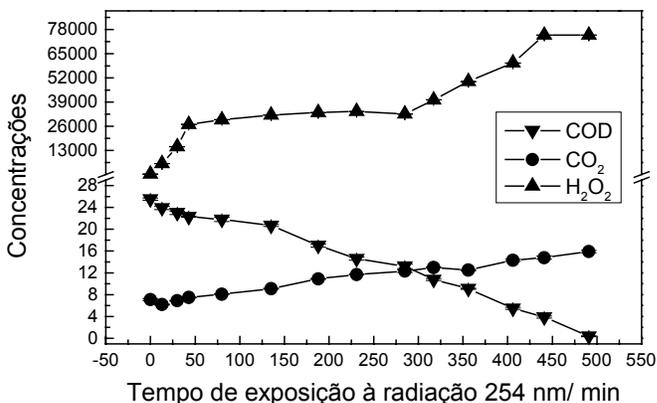


(a) 254 nm

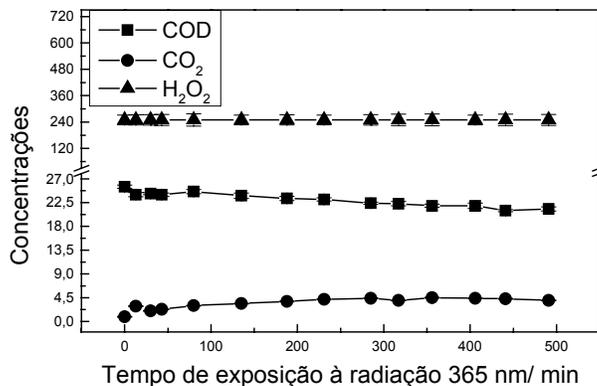


(b) 365 nm

Figura 5.16: Variação dos parâmetros (COD, CO₂, H₂O₂) em função do tempo para água (filtrada em 0,45 μm) do Lago Iara (águas pretas) natural, exposta à radiação (a) 254 nm e (b) 365 nm, sendo COD e CO₂ em mg L⁻¹ e H₂O₂ em nmol L⁻¹.



(a) 254 nm



(b) 365 nm

Figura 5.17: Variação dos parâmetros (COD, CO₂, H₂O₂) em função do tempo para água (filtrada em 0,45 μm) do Lago Iara (águas pretas) enriquecida com matéria orgânica e exposta à radiação (a) 254 nm e (b) 365 nm, sendo COD e CO₂ em mg L⁻¹ e H₂O₂ em nmol L⁻¹.

TABELA 5.2: Parâmetros monitorados durante a exposição das amostras de águas brancas e pretas, provenientes da Bacia do Rio Negro, sendo natural e enriquecida com matéria orgânica às radiações 254 nm e 365 nm.

Amostra	Tempo_{final} de exposição/ min	COD_{início} / mg L⁻¹	COD_{após} exposição/ mg L⁻¹	CO₂ (após exposição)/ mg L⁻¹	H₂O₂ após exposição/ nmol L⁻¹
R. Branco, natural, 254 nm	47	3,0	< 1,0	2,7	3588
Rio Branco, enriquecida, 254 nm	1310	36,2	< 1,0	26,0	27160
Rio Branco, natural, 365 nm	1265	3,0	3,0	< 0,2	5000
Rio Branco, enriquecida, 365 nm	2880	36,3	30,2	3,4	14910
Lago Iara, natural, 254 nm	192	15,3	< 1,0	8,9	41300
Lago Iara, enriquecida, 254 nm	491	25,5	< 1,0	15,9	74980
Lago Iara, natural, 365 nm	1260	15,3	8,5	< 0,2	3538
Lago Iara, enriquecida, 365 nm	491	25,5	23,7	1,9	250

A temperatura foi monitorada durante todo o experimento e variou de 25 a 36 °C. Em trabalho realizado por Anesio (2000) foi demonstrado que a temperatura exerce uma grande influência sobre a fotoprodução de CID, a qual aumenta com a elevação da temperatura. A produção de CID foi de 1 mg L⁻¹ quando a temperatura permaneceu controlada em 5 e 10°C; quando esta foi aumentada para 15°C, ocorreu um aumento de 0,5 mg L⁻¹ e para 25°C um aumento de 1,0 mg L⁻¹. Assim é possível concluir que são vários os fatores que interferem na fotooxidação da matéria orgânica (fotoprodução de CID), dentre eles, destacam-se a temperatura, o tipo de irradiação, a quantidade de energia absorvida pela matéria orgânica, sua

origem e o tempo de exposição. As Figuras de 5.14 a 5.17, também mostram que ocorre fotoprodução de peróxido de hidrogênio.

Observa-se na Tabela 5.2 que ocorreu uma fotooxidação de 90-99% da matéria orgânica presente nas amostras de águas brancas e pretas, no comprimento de onda de 254 nm. No entanto, quando as amostras enriquecidas foram expostas à radiação no comprimento 365 nm, 8% da matéria orgânica foi fotooxidada na amostra do Rio Branco e 7% nas amostras do Lago Iara. Para todas as amostras foi observado a formação de peróxido de hidrogênio, bem como a formação de CO₂ indicando a mineralização parcial da matéria orgânica.

5.4. Conclusões

Neste trabalho foi proposto o emprego da cinética de consumo de peróxido de hidrogênio como indicador da labilidade da matéria orgânica nas águas da Bacia do Rio Negro. Quando amostras de águas contaminadas com H₂O₂ mostram um balanço entre seu consumo e formação é um indicativo que matéria orgânica recalcitrante é predominante. Por outro lado, mecanismos de cinética de pseudo primeira ordem indicam a presença de matéria orgânica lábil no sistema, que pode agir como um agente redutor estimulando a produção de MDG na coluna d'água. Desta maneira, pode-se concluir que em épocas de cheia, o peróxido de hidrogênio de origem natural, um importante oxidante resultante de processos fotoquímicos, não se apresenta disponível para interagir com o ciclo redox de outros elementos químicos, como o do Hg, pois é rapidamente consumido em reações envolvendo a matéria orgânica jovem recém aportada nos corpos aquáticos.

A correlação entre os dados de labilidade da matéria orgânica e de consumo de peróxido de hidrogênio foi observada por meio de medidas sazonais conduzidas durante um ciclo hidrológico anual. Esta correlação é influenciada por meio da entrada de matéria orgânica pelos eventos de inundação sazonal. Este é um cenário chave para ilustrar o ciclo redox do mercúrio, onde um decréscimo na concentração de peróxido de hidrogênio inibe a oxidação do Hg⁰ para Hg²⁺, especialmente em águas pretas, onde a geração de radicais hidroxilas por meio da reação de Fenton, representa um forte mecanismo oxidante. Desta maneira, os fluxos de MDG na interface água/atmosfera são dependentes da natureza (idade) da matéria orgânica nos corpos aquáticos, tornando a cinética de consumo de peróxido de hidrogênio um importante indicador da labilidade da matéria orgânica em águas naturais da Bacia do Rio Negro.

Nos estudos de fotooxidação da matéria orgânica foi observada a formação de peróxido de hidrogênio, bem como a formação de CO₂ indicando a mineralização parcial da matéria orgânica, quando a amostra foi exposta à condições drásticas (254 nm). Para exposição à radiação 365 nm não foi observada variação significativa na concentração de COD para amostra de água natural, sendo que as amostras enriquecidas com matéria orgânica apresentaram 7-8% de fotooxidação confirmando a hipótese de que matéria orgânica lábil está sendo inserida no corpo aquático da Bacia do Rio Negro.

Capítulo 6. FOTODEGRADAÇÃO DO METILHg E FORMAÇÃO DO MDG EM ÁGUAS NATURAIS



Embarcação empregada na coleta de Janeiro/2004

6. FOTODEGRADAÇÃO DO METILHg E FORMAÇÃO DO MDG EM ÁGUAS NATURAIS

6.1. Introdução

A constatação da luz como mediadora de reações envolvendo a geração e o consumo de mercúrio em águas naturais estabelece uma relação entre a dinâmica do par redox $\text{Hg}^0/\text{Hg}^{2+}$ e a fotoquímica em águas naturais, que se inicia quando os fótons de luz são absorvidos por compostos presentes na coluna d'água. Em águas naturais pode ser observada a fotólise direta, a qual ocorre quando uma espécie absorve diretamente a radiação solar (cromóforo) e sofre a alteração química, bem como a fotólise indireta, que ocorre quando a espécie ao absorver a radiação solar não sofre alteração química, mas transfere esta energia para as outras espécies em meio aquoso, denominada portanto de espécie fotossensível (Zafiriou *et alii*, 1984; Jardim *et alii*, 1986; Zepp *et alii*, 1998).

Bonzongo e Donkor (2003) apresentaram uma revisão sobre os efeitos do aumento da intensidade da radiação UV-B sobre o ciclo do mercúrio com ênfase nas interações da radiação solar com a matéria orgânica e o mercúrio, o bioacúmulo de mercúrio e sua toxicidade, a fotoredução e fotooxidação, bem como o efeito direto da radiação solar sobre a metilação e/ou degradação do metilHg.

Muito pouco tem sido investigado sobre o efeito da radiação solar na dinâmica do metilHg no ambiente. O trabalho de Sellers e colaboradores (1996) mostra que o metilHg pode ser fotodegradado na superfície das águas, quando incubado *in situ* (equação 1), sendo este um processo abiótico e de cinética de primeira ordem com relação à concentração de metilHg e à intensidade da radiação solar. A radiação solar pode ser responsável pela transformação do metilHg em Hg^{2+} e Hg^0 . Estudos mais recente têm confirmado a fotodegradação do metilHg na superfície das águas (Siciliano *et alii*, 2002), onde se constatou uma maior concentração de metilHg durante a noite quando comparado ao valor encontrado durante o dia.



Lean e Siciliano (2003) tomaram amostras de águas de Lagos em Quebec (Canadá), adicionaram metilHg e expuseram à radiação solar. Os resultados obtidos foram diferentes dos observados por Sellers *et alii* (1996) uma vez que foi observada a produção do metilHg e não a sua fotodegradação. Isto indica que a luz solar não é o único fator que influencia a dinâmica do metilHg em águas naturais. A ocorrência da degradação abiótica do metilHg e de sua formação por mecanismos governados primeiramente pela radiação solar indicam que mais estudos precisam ser realizados nesta área de maneira a estabelecer um balanço entre os dois processos correntes, o de metilação e o de desmetilação, e então prever o efeito da radiação solar. Além disto, muitos outros compostos presentes nos corpos aquáticos podem influenciar neste fenômeno, sendo que estes irão diferir de acordo com as características físico-químicas de cada sistema hídrico.

Desta maneira, a avaliação do efeito da radiação solar sobre a dinâmica do metilHg presente nas águas brancas e pretas que compõem o sistema aquático presente na Bacia do Rio Negro é de extrema importância. O conhecimento do mecanismo que rege a degradação ou formação do metilHg nestas águas será muito valioso para o entendimento da dinâmica do metilHg e, conseqüentemente, o entendimento do ciclo do mercúrio nesta bacia.

6.2. Parte Experimental

Uma série de experimentos fotoquímicos foram realizados visando avaliar o efeito da radiação solar sobre a degradação do metilHg e formação do Hg^0 em águas naturais da Bacia do Rio Negro. Estes encontram-se descritos abaixo:

6.2.1. ***Efeito da presença do Fe^{2+} , ácido cítrico, microorganismos e matéria orgânica lábil na fotodegradação do metilHg e formação do MDG em águas brancas e pretas***

Em todos os experimentos descritos abaixo (letras de a a e) as amostras de água do Rio Branco (águas brancas) e do Lago Nazaré ou Iara (águas pretas) foram coletadas e acondicionadas em garrafas PET de 600 mL, com o mínimo de volume morto (*head space*, somente o necessário para a adição dos reagentes). As garrafas PET contendo as amostras com a adição de reagentes foram mantidas submersas no topo da coluna d'água (Figura 6.1), de tal modo que pudessem receber a radiação solar e mantivessem a mesma temperatura do rio

(temperatura medida em cada experimento fotoquímico). Uma amostra representativa de cada grupo foi envolta com papel alumínio, evitando-se assim a sua exposição à radiação solar. Em períodos de 0, 2, 4 e 6 h de exposição ao sol, as amostras foram retiradas e a concentração de MDG era determinada o mais rápido possível. Os parâmetros pH, peróxido de hidrogênio, CO₂ e T eram determinados e o Hg_{orgânico} era extraído em diclorometano, preservado, transportado e quantificado no LQA/Campinas. As amostras envoltas com papel alumínio foram retiradas no final do experimento (6 h), sendo analisadas por último. Durante as coletas a intensidade da radiação solar em 365 nm foi monitorada.

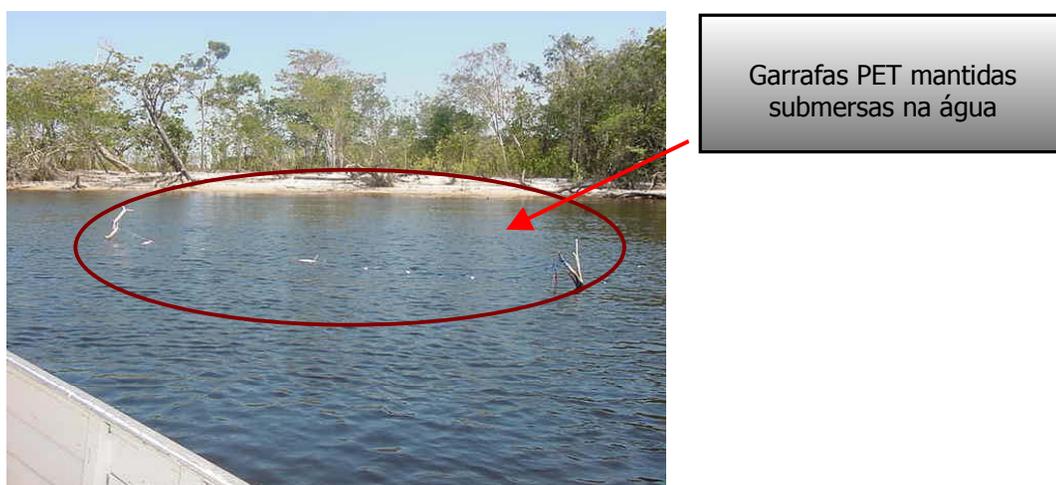


Figura 6.1: Montagem experimental dos experimentos fotoquímicos, onde as garrafas PET contendo as amostras de águas brancas e pretas, que receberam a adição dos reagentes descritos no item 6.2.1, foram mantidas submersas nas águas do Rio Negro, reproduzindo portanto as condições ambientais encontradas nos corpos aquáticos da Bacia do Rio Negro.

a) Efeito da matéria orgânica na fotodegradação do metilHg em águas da Bacia do Rio Negro.

Amostras de águas provenientes do Rio Branco (águas brancas, pH=7, COT=3,5 mg L⁻¹), do Lago Iara (águas pretas, pH=4, COT=15 mg L⁻¹), do Lago Iara, após passar em coluna Sep Pack-C₁₈ (pH=4, COT=9,5 mg L⁻¹) e da água ultrapura (milliQ, COT < 1,0 mg L⁻¹) foram contaminadas com 50 ng L⁻¹ de metilHg, sendo que oito garrafas foram expostas à luz solar, enquanto que as outras oito foram mantidas no escuro (envoltas em papel alumínio, nas mesmas condições). Além disso, dois testemunhos foram mantidos sem contaminação de metilHg (no claro e no escuro, ambos expostos à radiação solar). Todas as amostras foram

expostas à radiação solar e a cada duas h os parâmetros citados no item 6.2.1 foram quantificados.

b) Avaliação do efeito do Fe^{2+} na fotodegradação do metilHg

Dez amostras de água, sendo cinco procedentes do Rio Branco (águas brancas) e as outras do Lago Nazaré (águas pretas, pH=4,4 e COT = 17 mg L⁻¹) receberam a adição de metilHg e de Fe^{2+} , de modo que a concentração destes compostos na água fosse de 50 ng L⁻¹ e 2 mg L⁻¹, respectivamente. Dez outras amostras de mesma procedência (cinco de águas brancas e cinco de águas pretas) receberam somente a adição de 50 ng L⁻¹ de metilHg, tornando possível a avaliação do efeito do Fe^{2+} . O peróxido de hidrogênio pode ser fotogerado na superfície das águas e por isto, foi monitorado durante todo o experimento, sendo que sua concentração variou de 200 - 280 nmol L⁻¹. Em um terceiro experimento, outras dez amostras de águas (brancas e pretas) receberam a adição de metilHg, Fe^{2+} e catalase para obter as concentrações de 50 ng L⁻¹, 2 mg L⁻¹ e 1000 nmol L⁻¹, respectivamente. A catalase é uma enzima que consome o peróxido de hidrogênio e, desta maneira, seu uso impede a formação de peróxido de hidrogênio nas amostras de água durante o experimento. Uma amostra de cada grupo teve a concentração de MDG medida logo após a adição dos reagentes. Estas amostras foram consideradas como "branco" do experimento. Todas as amostras foram expostas à radiação solar e a cada duas h os parâmetros citados no item 6.2.1 foram quantificados.

c) Avaliação do efeito do ácido cítrico

O objetivo deste experimento foi avaliar a fotodegradação do metilHg na presença do ácido cítrico, que é um redutor moderado, simulando desta maneira a presença de matéria orgânica lábil. Para isto, cinco amostras de água procedentes do Lago Nazaré (águas pretas) receberam a adição de metilHg e de ácido cítrico, para que a concentração destes compostos na água do rio fosse de 50 ng L⁻¹ e 1 μmol L⁻¹, respectivamente. Cinco outras amostras receberam somente a adição de 50 ng L⁻¹ de metilHg. Uma amostra de cada grupo teve a concentração de MDG medida logo após a adição dos reagentes, sendo as mesmas consideradas como "branco" do experimento. Todas as amostras foram expostas à radiação solar e a cada duas h os parâmetros citados no item 6.2.1 foram quantificados.

d) Estudo da fotodegradação do metilHg em águas do Lago Interior

A avaliação da fotodegradação do metilHg em águas do lago Interior (presença de matéria orgânica lábil através do emprego do indicador proposto neste trabalho, item 5.3.3) e do Rio Negro (coletado na Campanha de Janeiro/2004, período de seca contendo matéria orgânica recalcitrante) torna possível avaliar o efeito da matéria orgânica lábil e recalcitrante na fotodegradação de metilHg. Para isto, cinco amostras de águas coletadas no ponto denominado Lago Interior e outras cinco coletadas no Rio Negro receberam a adição de 50 ng L⁻¹ de metilHg e foram expostas à radiação solar. Uma amostra de cada grupo foi analisada logo após a adição do metilHg e foi portanto considerada como "branco" dos experimentos. Em seguida as amostras foram submetidas ao procedimento descrito no item 6.2.1.

e) Avaliação do efeito de condições bióticas e "abióticas".

Em todos os experimentos foi feita a filtração em 0,22 µm para remoção de microorganismos endógenos, gerando assim a chamada "condição abiótica". Esta definição operacional requer certos cuidados quando na interpretação dos resultados obtidos, pois não se pode garantir que amostras filtradas estejam realmente isentas de microorganismos. Por outro lado, a filtração também altera o teor de material inorgânico particulado, interferindo na penetração de luz em experimentos fotoinduzidos. No entanto, a técnica de filtração em membrana 0,22 µm parece ser a melhor maneira de se avaliar a participação microbiana nestes processos fotoinduzidos.

As garrafas PET empregadas no experimento foram lavadas várias vezes com água filtrada em 0,22 µm com o objetivo de manter o experimento em "condições abióticas". Para as condições bióticas empregaram-se amostras *in natura*. Desta maneira, vinte amostras de água, sendo dez procedentes do Rio Branco (águas brancas) e as outras do Lago Iara (águas pretas) foram coletadas e submetidas ao experimento fotoquímico. Quatro grupo de cinco amostras de águas pretas e brancas em condições bióticas e "abióticas" receberam adição de 50 ng L⁻¹ de metilHg. Uma amostra de cada grupo teve a concentração de MDG medida logo após a adição dos metilHg. Estas amostras foram consideradas como "brancos" do experimento. Em seguida as amostras foram submetidas ao procedimento descrito no item 6.2.1.

6.2.2. Avaliação do efeito da matéria orgânica lábil na produção de $Hg_{orgânico}$ em fase aquosa a partir de Hg^{2+}

O objetivo deste experimento foi avaliar o efeito da matéria orgânica lábil na produção de $Hg_{orgânico}$ em fase aquosa a partir de Hg^{2+} . Para isto, amostras de água do Lago Iara (águas pretas) e do Rio Branco (águas brancas) "in natura" foram enriquecidas com matéria orgânica proveniente de solos da própria região como discutido no capítulo 5 (item 5.2.1). Para este experimento, amostras de água do Lago Iara e Rio Branco "in natura" e "fortificadas" foram colocadas em garrafas de água mineral (PET) de 1,5 L, seguida da adição de Hg^{2+} para se obter uma concentração final de 500 ng L⁻¹. O experimento foi mantido nestas condições durante 19 dias e os parâmetros pH, matéria orgânica, Hg_{total} , $Hg_{reativo}$ e $Hg_{orgânico}$ foram acompanhados durante todo o experimento.

6.2.3. Quantificação de Fe^{2+}

A concentração de Fe^{2+} foi determinada espectrofotometricamente empregando o método da 1,10-fenantrolina em um espectrofotômetro da marca Jenway e modelo 6405 (Clescerius *et alii*, 2002).

6.2.4. Quantificação de peróxido de hidrogênio

O peróxido de hidrogênio foi quantificado usando o método DPD e peroxidase (Bader *et alii*, 1988).

6.3. Resultados e discussão

6.3.1. Experimentos fotoquímicos realizados em águas brancas e pretas na Bacia do Rio Negro

Os espectros de absorção no UV-VIS do material que compõe as garrafas de água mineral (PET) demonstraram que para a faixa de 290-400 nm, 70-98% da radiação que atingiu a garrafa foi transmitida para a amostra e a outra parte foi absorvida pelo recipiente que a compõe. Para a faixa do visível, praticamente toda a radiação (98%) que incidiu sobre a garrafa foi transmitida para a amostra.

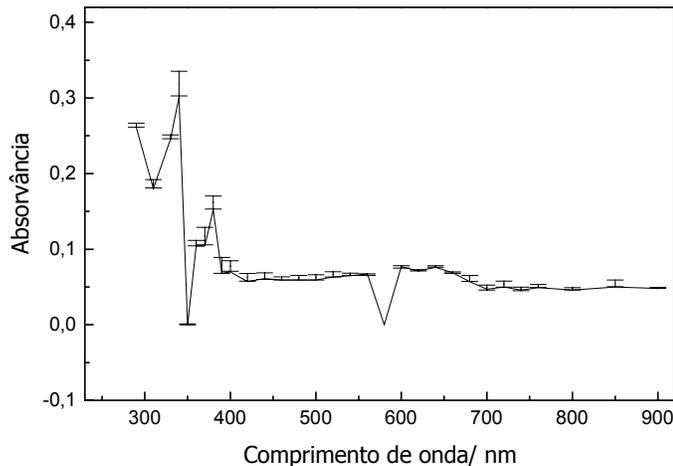


Figura 6.2: Espectro de absorvância no UV/VIS do material empregado na confecção da garrafa PET empregada para a realização dos experimentos fotoquímicos.

Durante a realização de todos os experimentos o pH das amostras permaneceu praticamente constante. A temperatura para cada experimento (6 h de exposição) variou em função da temperatura do lago ou do rio (28-32 °C). A intensidade da radiação solar no comprimento de onda de 365 nm variou de 2,7-3,9 mW cm⁻² para todos os experimentos. Os valores de peróxido de hidrogênio variaram de 200-280 nmol L⁻¹ para as águas brancas e pretas.

Os resultados da Figura 6.3 mostram a influência da radiação solar sobre a dinâmica do metilHg em águas brancas e pretas da Bacia do Rio Negro. Para águas pretas, 76% do metilHg adicionado foi degradado após 6 h de exposição, seguido das águas brancas e ultrapura com 51%. Quando amostras de águas mantidas no escuro foram expostas à radiação solar não foi observada degradação do metilHg. Este resultado confirma o que foi proposto por Sellers *et alii* (1996) e Siciliano *et alii* (2002) de que o metilHg é fotodegradado na superfície das águas, gerando Hg²⁺ como produto principal (equação 1).

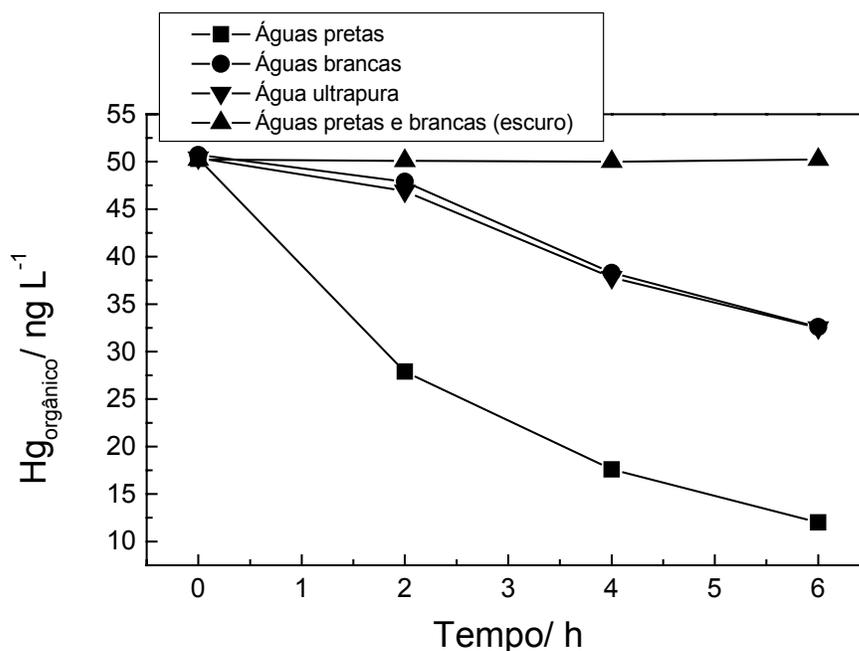


Figura 6.3: Degradação de metilHg quantificado como $Hg_{orgânico}$ (i) no Lago Iara (águas pretas, pH 4,1; COT de 15 mg L^{-1} (natural), (ii) no Rio Branco (águas brancas, pH 6,8 e COT de $3,5\text{ mg L}^{-1}$) e em (iii) água ultrapura, todas contaminadas com 50 ng L^{-1} de metilHg. Estas amostras foram colocadas na superfície do rio e mantidas expostas no claro e no escuro (envoltas em papel alumínio) à radiação solar. A média da intensidade solar foi de $3,2\text{ mW cm}^{-2}$ (365 nm).

Ainda com base nos resultados da Figura 6.3, acredita-se que diferentes mecanismos sejam responsáveis pela fotodegradação do metilHg em águas brancas e pretas. A primeira hipótese para explicar esta diferença é a de que as águas pretas, diferentemente das águas brancas, apresentam maior quantidade de matéria orgânica, as quais são ricas em substâncias húmicas. Para investigar a influência da matéria orgânica presente nas águas pretas na fotodegradação do metilHg, foi realizado um experimento fotoquímico durante a campanha de Janeiro de 2003 com as águas do Lago Iara, onde a matéria orgânica foi parcialmente removida ao passar em uma coluna Sep Pak[®] C₁₈. Deste modo, o conteúdo original de matéria orgânica, COD = 15 mg L^{-1} , foi reduzido para $9,5\text{ mg L}^{-1}$. Os resultados deste experimento demonstraram que a matéria orgânica exerce forte influência sobre a fotodegradação do metilHg em águas pretas, pois a porcentagem de metilHg degradado foi de 75% e 50 %, respectivamente, para as amostras de água do Lago Iara, natural e passadas através de uma coluna Sep pack[®] C₁₈. Para

um melhor entendimento do mecanismo que rege esta fotodegradação é importante considerar a fotoquímica destas águas.

Em estudo realizado por Amon e Benner (1996) foi demonstrado altas taxas de consumo da matéria orgânica ($4,7 \mu\text{M C h}^{-1}$) em águas pretas da Bacia do Rio Negro, valor este que é oito vezes superior à mesma taxa de consumo das amostras de águas não iluminadas. Neste experimento observou-se também um significativo consumo de O_2 dissolvido, apresentando para as amostras iluminadas um consumo na ordem de $3,7 \mu\text{M O}_2 \text{ h}^{-1}$, e para as não iluminadas de $0,3 \mu\text{M O}_2 \text{ h}^{-1}$. Os autores atribuíram a elevada fotoreatividade da matéria orgânica das águas pretas à descarboxilação fotoquímica, RC(O)O^- da mesma, a qual já havia sido observada em trabalho realizado por Miles e Brezonik (1981). É importante destacar que a descarboxilação fotoquímica em águas naturais pode ser associada à presença do ciclo redox do par $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, que pode mineralizar a matéria orgânica e consumir o O_2 dissolvido.

Os radicais hidroxilas podem ser formados na superfície das águas mediante a reação de Fenton (equação 2), sendo um aumento significativo na produção destes radicais foi observado em solução aquosa ácida (Zepp *et alii*, 1992). Southworth e Voelker (2003) demonstraram que em águas naturais ácidas e com concentração de ferro da ordem de mmol L^{-1} a reação Foto-Fenton pode ser o processo mais importante na formação de radicais hidroxilas e no consumo de H_2O_2 fotogerado pela matéria orgânica.



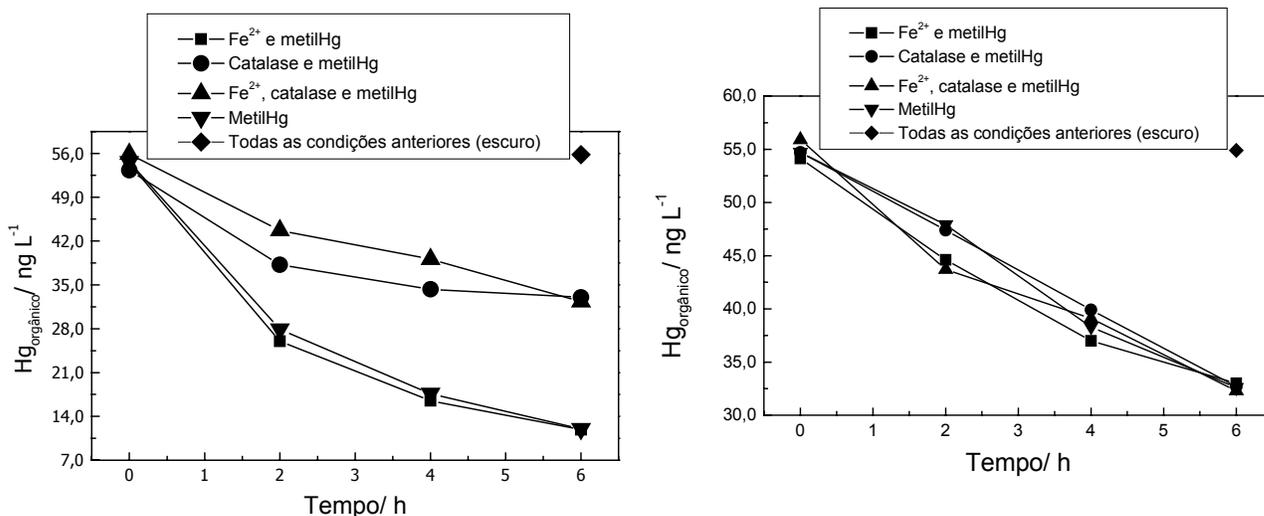
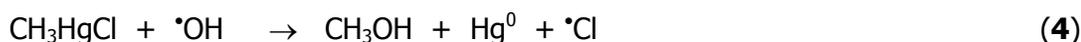
Segundo Barry *et alii* (1994) os processos fotoquímicos em águas naturais são capazes de gerar significativas concentrações de íons Fe^{2+} , podendo proporcionar um comportamento diuturno para esta espécie. Este comportamento foi observado para águas pretas da bacia do Rio Negro (Bisinoti *et alii*, no prelo). Não obstante é importante considerar que o H_2O_2 presente em águas superficiais se contrapõe a esta tendência e contribui para a oxidação do íon Fe^{2+} . Retomando a química redox do metilHg, o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) poderia constituir a espécie oxidante do metilHg, uma vez que as águas pretas, ácidas e ricas em matéria orgânica, são propícias a sua geração, através da reação de Fenton (Gardfeldt *et alii*, 2001).

Vários autores têm investigado a cinética de oxidação do íon Fe^{2+} pelo H_2O_2 (Gonzalez-Davila *et alii*, 2005; Voelker *et alii*, 1997; King e Farlow, 2000; Voelker *et alii*, 1996). Voelker *et alii* (1996) demonstraram que a presença de ácidos fúlvicos pode aumentar a velocidade da reação de Fenton mediante a formação de um complexo Fe^{2+} -Fulvato que reage mais rapidamente com o H_2O_2 do que com o íon Fe^{2+} hidratado. Estes mesmos autores demonstraram que a reação inversa pode ocorrer, e, os radicais hidroxilas formados pela reação de Fenton poderiam reagir com os ácidos fúlvicos originando radicais orgânicos, os quais poderiam reduzir a quantidade de O_2 dissolvido e formar o íon superóxido (O_2^-), e este em seguida, regeneraria o H_2O_2 . Existem outros mecanismos como a fotólise direta dos hidroxos complexos de ferro, $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$, dos óxidos, Fe_2O_3 e dos oxihidróxidos de ferro, FeOOH , que podem gerar radicais hidroxilas em águas naturais (Feng e Nansheng, 2000).

O decréscimo na fotodegradação do metilHg, para as amostras com menor concentração de COT, pode ser atribuído ao fato de que uma menor concentração de matéria orgânica gera menos espécies transientes ao sofrerem fotodegradação catalisada pelo par redox $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. Nas amostras não iluminadas, o que se pode depreender é que na ausência da fotoindução as condições não são propícias à geração das espécies transientes, por consequência, a capacidade de oxidação do metilHg a Hg^{2+} fica comprometida nestas águas, de tal modo que as concentrações de metilHg permanecem constantes (Figura 6.3).

Da discussão feita até agora é de se esperar que a adição de íons Fe^{2+} nas águas brancas e pretas torne as condições mais propícias para a reação de Fenton, gerando radicais hidroxilas que venham degradar uma maior quantidade de metilHg. Nesta linha de argumentação foi conduzido um experimento fotoquímico no qual foi comparada a fotodegradação do metilHg nas águas pretas do Lago Nazaré e nas águas brancas do Rio Branco (Figuras 6.4a e 6.4b). Para isto investigou-se o efeito da fotodegradação em amostras que receberam adição de (i) metilHg, (ii) metilHg e catalase, (iii) metilHg, Fe^{2+} e catalase para avaliar o efeito do Fe^{2+} na ausência de H_2O_2 fotogerado e (iv) metilHg e Fe^{2+} para avaliar o efeito do Fe^{2+} em um experimento onde foi observada a formação de H_2O_2 proporcionando condições para a reação de Fenton. A adição de catalase mostrou-se eficiente, pois os valores de peróxido de hidrogênio permaneceram abaixo do limite de detecção do método (20 nmol L^{-1}) durante todo o período monitorado, no qual as garrafas ficaram expostas à radiação solar na superfície das águas.

Os resultados obtidos (Figura 6.4a) indicam que em corpos aquáticos de águas pretas as amostras iluminadas apresentaram um comportamento onde a presença de íons Fe^{2+} causou uma maior fotodegradação do metilHg, fato este que pode ser atribuído à conversão do H_2O_2 fotogerado ($E = + 1,77 \text{ V}$) no radical $\cdot\text{OH}$ ($+ 2,8 \text{ V}$), um oxidante muito mais forte. Para as amostras de águas pretas que receberam adição de metilHg e catalase ou metilHg, Fe^{2+} e catalase, observou-se uma fotodegradação similar a encontrada para água ultrapura ($\sim 50\%$ de fotodegradação, ver Figuras 6.3 e 6.4a). Estes resultados reforçam a hipótese acima de que o peróxido de hidrogênio fotogerado gera radicais hidroxilas, mediante reação de Fenton, que por sua vez degrada o metilHg. Chen e colaboradores (2003) propuseram um mecanismo para a degradação do metilHg pelos radicais hidroxilas, o qual pode ser melhor entendido através das equações de 3 e 4.



(a) Lago Nazaré (águas pretas)

(b) Rio Branco (águas brancas)

Figura 6.4: Degradação de metilHg quantificado como $\text{Hg}_{\text{orgânico}}$ (a) no Lago Nazaré e (b) no Rio Branco, ambas contaminadas com 50 ng L^{-1} de metilHg e adição de Fe^{2+} e/ou catalase. Estas amostras foram colocadas na superfície do rio e mantidas expostas no claro e no escuro (envoltas em papel alumínio) à radiação solar. A média da intensidade solar foi de $2,8 \text{ mW cm}^{-2}$ (365 nm).

Os resultados da Figura 6.4b indicam que as águas brancas apresentam um mecanismo mais comportado e previsível onde a degradação do metilHg parece ser dependente unicamente da radiação solar e não de outras espécies oxidantes presentes no meio, pois para todos os experimentos realizados a fotodegradação do metilHg foi em torno de 50% após 6 h de exposição, valor semelhante ao observado para a água ultrapura (Figura 6.3). Para os experimentos mantidos no escuro não foi observada variação significativa da concentração de metilHg, após 6 h de exposição à radiação solar.

Partindo da hipótese de que os microorganismos poderiam contribuir para a degradação do metilHg em águas brancas e principalmente em águas pretas realizou-se um experimento com águas naturais e filtradas em membranas de 0,2 μm ("condições abióticas") do Rio Branco e do Lago Nazaré na coleta de Janeiro de 2004. Os resultados apresentados na Tabela 6.1 mostram que a matéria orgânica governa indiretamente a fotodegradação do metilHg em águas pretas. A maior porcentagem de degradação do metilHg ocorreu em condição biótica, mostrando que a degradação do metilHg nas águas pretas é dependente dos microorganismos, da radiação solar e das espécies oxidantes existentes nestas e que pode estar relacionada diretamente às propriedades da matéria orgânica. Para as amostras de águas brancas, pode-se concluir que a degradação do metilHg é preferencialmente via abiótica e dependente da radiação solar. Resultado semelhante aos encontrados para as águas brancas da Bacia do Rio Negro foi observado por Sellers *et alii* (1996).

TABELA 6.1: Porcentagem de degradação de metilHg quantificado como $\text{Hg}_{\text{orgânico}}$, que provavelmente foi transformado em Hg^{2+} .

Tempo/ h	Águas pretas		Águas brancas	
	Biótico	Abiótico	Biótico	Abiótico
0	0,0	0,0	0,0	0,0
2	44	28	12	24
4	64	50	22	40
6	80	50	34	54
6 (escuro)	0,0	0,0	0,0	0,0

A proposta de realizar um experimento com adição de ácido cítrico segue a premissa de que com a adição de matéria orgânica lábil ocorreria uma competição entre a degradação do metilHg e do ácido cítrico pelo peróxido de hidrogênio, diminuindo portanto a degradação deste primeiro composto em águas pretas. A Figura 6.5 mostra que a fotodegradação do metilHg foi mais intensa para o experimento sem ácido cítrico (75%) quando comparado as amostras que receberam a adição do mesmo (51%). Conforme a hipótese acima ocorreu uma competição entre a degradação do metilHg e do ácido cítrico pelo peróxido de hidrogênio fotogerado. Ficou evidenciado que o ácido cítrico deve ser consumido e desta maneira é degradado primeiro, sendo que o peróxido de hidrogênio não fica disponível para interagir com o ciclo do mercúrio. Desta maneira, pode-se concluir que se houver matéria orgânica lábil no sistema aquático, uma menor fotodegradação do metilHg será observada.

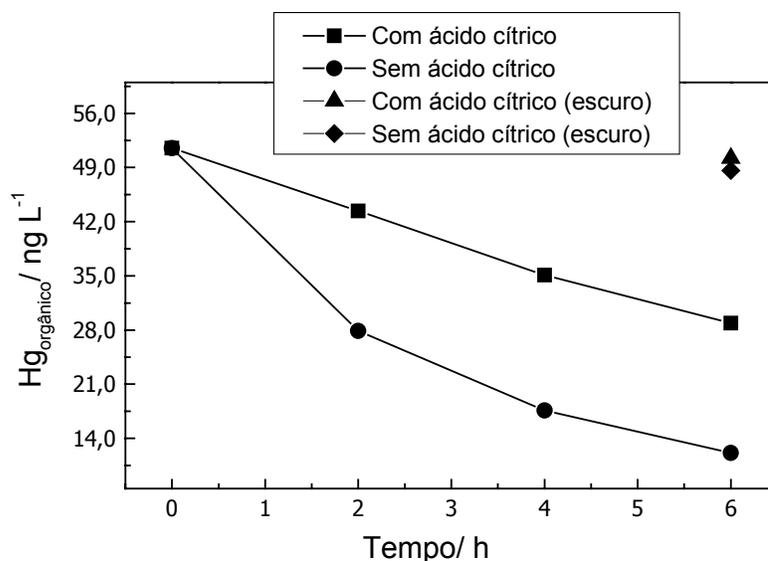


Figura 6.5: Degradação do metilHg quantificado como $Hg_{orgânico}$ em águas do Lago Nazaré. Pontos pretos correspondem às amostras de água nas quais foi adicionado 50 ng L^{-1} metilHg e 2 mg L^{-1} de ácido cítrico, pontos vermelhos correspondem às amostras que receberam a adição de 50 ng L^{-1} metilHg. Todas as amostras anteriores foram expostas à radiação solar e mantidas no claro. Os pontos em verde claro e azul correspondem às amostras anteriores na mesma ordem, sendo que estas permaneceram no escuro, envoltas em papel alumínio, durante todo o experimento (expostas à radiação solar). A média da intensidade solar foi de $3,2 \text{ mW cm}^{-2}$ (365 nm).

Visando confirmar o resultado obtido com adição de ácido cítrico, fez-se o mesmo experimento empregando água do Lago Interior (águas pretas), o qual apresenta grande parte

da matéria orgânica na forma lábil (seguiu uma cinética de consumo de peróxido de hidrogênio de pseudo primeira ordem com tempo de meia vida de 290 min). A labilidade da matéria orgânica desta água era esperada considerando-se a premissa de que essas não foram expostas à altas intensidade de radiação solar, uma vez que encontram-se no interior da floresta, o que minimiza a degradação da matéria orgânica de natureza fotoquímica. Após 6 h de exposição à radiação solar, 50% do metilHg adicionado foi degradado frente a 78% para amostras de água do Lago Nazaré, o qual continha a maior parte da matéria orgânica na forma recalcitrante. Este resultado confirma que quando há presença de matéria orgânica lábil os oxidantes presentes participam da degradação da mesma diminuindo a fotodegradação do metilHg na superfície das águas.

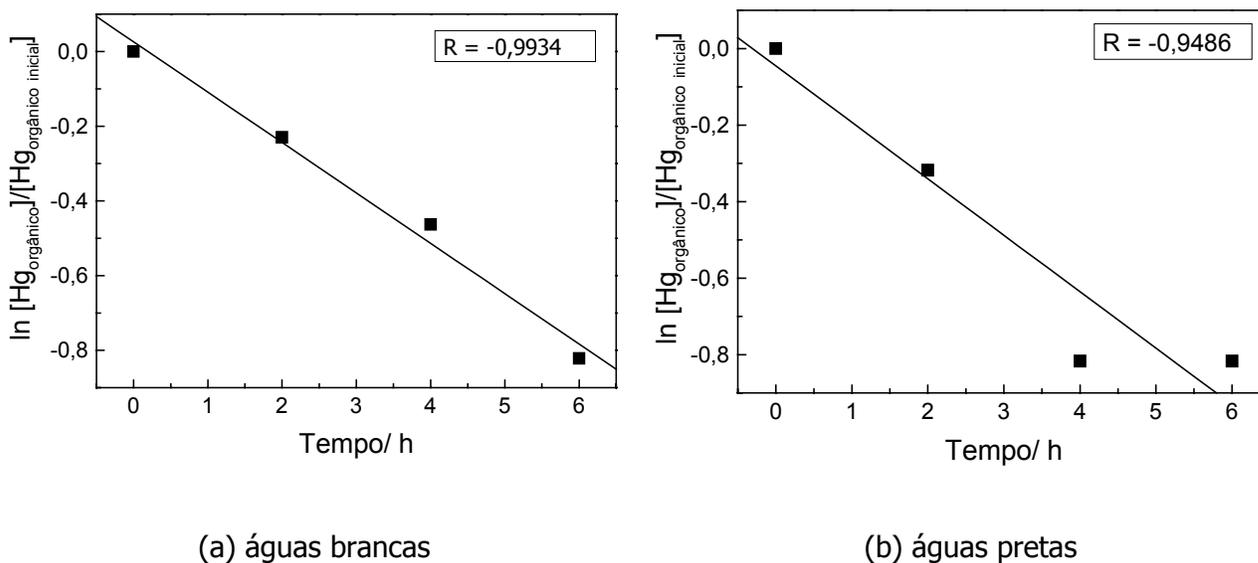


Figura 6.6: Avaliação da cinética de degradação do metilHg em águas brancas e pretas da Bacia do Rio Negro.

A Figura 6.6 mostra que a fotodegradação do metilHg seguiu uma cinética de primeira ordem com tempo de meia vida de 7 e 4 h para as águas brancas e pretas, respectivamente. Em todos os experimentos realizados investigou-se a formação do Hg^0 a partir do Hg^{2+} , o qual é proveniente da fotodegradação do metilHg. Os resultados apresentados na Figura 6.7 ilustram um segundo mecanismo observado para os dois corpos aquáticos baseados na redução do Hg^{2+} para Hg^0 (Equações 5-8), sendo maior para as águas brancas. Este comportamento foi

observado em todos os experimentos realizados para investigar a fotodegradação do metilHg e que encontram-se discutidos anteriormente.

Para as águas brancas, que apresentam pH próximo da neutralidade, tem-se que o mecanismo provavelmente predominante seja a redução fotoinduzida como apontado pelas Equações 5 e 6:



Para as águas pretas, as quais apresentam pH ácido e elevada concentração de COD, foi observado a formação de Hg^0 , sendo que a concentração foi menor do que a observada para as águas brancas, o que pode ser explicado devido o mecanismo predominante seja a oxidação fotoinduzida demonstrada pelas Equações 7 e 8.



É conhecido com base na literatura (Lanzillota *et alii*, 2004a; Amyot *et alii*, 1997; Krabbenhoft *et alii*, 1998; Mason *et alii*, 1995; Lanzillota *et alii*, 2004b) que a produção de MDG na superfície das águas pode ser dependente de processos fotoquímicos (produção abiótica) e/ou reações foto-biológicas (produção biótica). Em águas naturais acredita-se que o mecanismo predominante seja a produção abiótica, uma vez que tem sido constatada a existência de um comportamento diurno e sazonal do MDG na superfície das águas (Lanzillota *et alii*, 2004a e 2004b). Por outro lado, Silva (2004) também encontrou comportamento diurno na concentração de MDG nas águas pretas da bacia do Rio Negro.

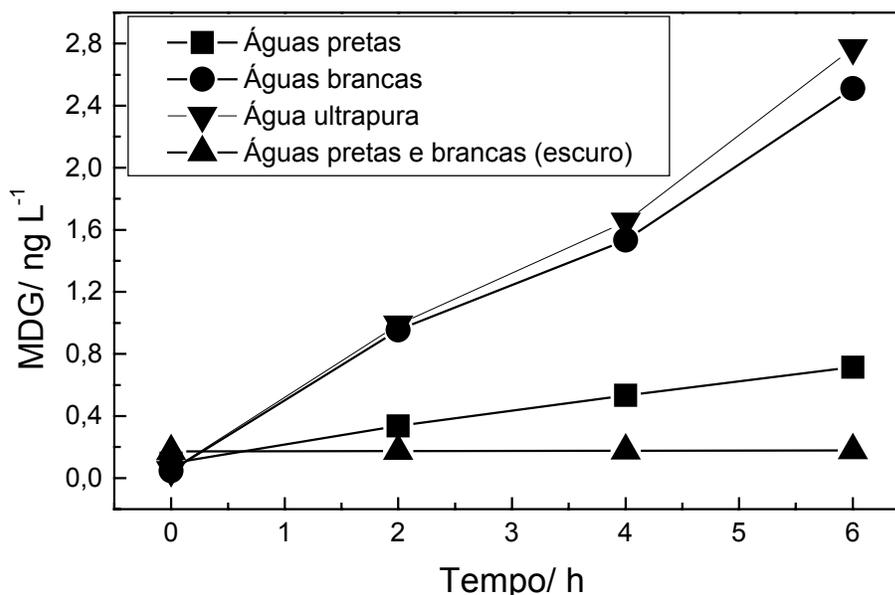


Figura 6.7: Formação de MDG em águas do Rio Branco e do Lago Iara. Todas as amostras foram contaminadas inicialmente com 50 ng L^{-1} de metilHg e, em seguida, colocadas na superfície do rio e mantidas expostas no claro e no escuro (envoltas com papel alumínio) à radiação solar.

6.3.2. O papel da matéria orgânica na produção de $\text{Hg}_{\text{orgânico}}$

O efeito da matéria orgânica presente nas águas da Bacia do Rio Negro no período de seca e cheia foi avaliado através da realização de um experimento em microcosmo, no qual, água *in natura* coletada no período de poucas chuvas com e sem adição de matéria orgânica nova receberam a adição de Hg^{2+} para uma concentração final de 500 ng L^{-1} .

TABELA 6.2: Valores de COT para as amostras de água da Bacia do Rio Negro.

Amostras	COT/ mg L^{-1}
Lago Iara (águas pretas)	15,3
Lago Iara enriquecida (águas pretas)	24,0
Rio Branco (águas brancas)	5,4
Rio Branco enriquecida (águas brancas)	36,2

Os resultados de COT após o enriquecimento das amostras com matéria orgânica encontram-se ilustrados na Tabela 6.2. As águas brancas incorporaram 6,7 vezes mais matéria orgânica do que seu valor inicial e as amostras provenientes de águas pretas aumentaram 2,9 vezes o seu valor inicial, o que está relacionado às características físico-químicas de cada sistema aquático. Considerando apenas o fator matéria orgânica como o responsável pela formação de metilHg em ambientes aquáticos era de se esperar que a produção de $Hg_{orgânico}$ na fase aquosa seguisse a ordem: Rio Branco enriquecida > Lago Iara enriquecida > Lago Iara > Rio Branco.

As Figuras de 6.8 a 6.9 mostram os resultados do monitoramento das espécies de Hg em função do tempo. Nas amostras do Rio Branco (águas brancas) foi observada a formação de $Hg_{orgânico}$ após 6 dias de experimento sendo que a taxa de produção máxima (18 ng L^{-1}) ocorreu por volta de 12 dias, atingindo um patamar, "steady-state" (Figura 6.8a). Quando esta mesma amostra foi enriquecida com matéria orgânica, a produção máxima de $Hg_{orgânico}$ aumentou para 35 ng L^{-1} (Figura 6.8b).

A produção máxima de $Hg_{orgânico}$ para as amostras de água natural do Lago Iara foi de 40 ng/L em 12 dias. Quando a amostra foi enriquecida a produção máxima aumentou para 75 ng/L (Figura 6.9a e 6.9b). Os resultados revelaram que a produção de $Hg_{orgânico}$ seguiu a ordem Lago Iara enriquecida > Lago Iara > Rio Branco enriquecida > Rio Branco, indicando que a matéria orgânica sozinha não é o fator controlador da produção de $Hg_{orgânico}$ nestas águas. Uma possível explicação para a produção de $Hg_{orgânico}$ ter sido maior para as águas pretas é o pH (4,2).

A taxa de produção de $Hg_{orgânico}$ para as águas do Lago Iara natural, Lago Iara natural enriquecida, Rio Branco natural e Rio Branco enriquecido foram de 3,3; 6,3; 1,5 e $2,9 \text{ ng L}^{-1} \text{ dia}^{-1}$, respectivamente. Os resultados estão de acordo com outros trabalhos realizados (Guimarães *et alii*, 2000; Ikingura *et alii*, 2000; Hintelmann *et alii*, 2000; Leermakers *et alii*, 1993).

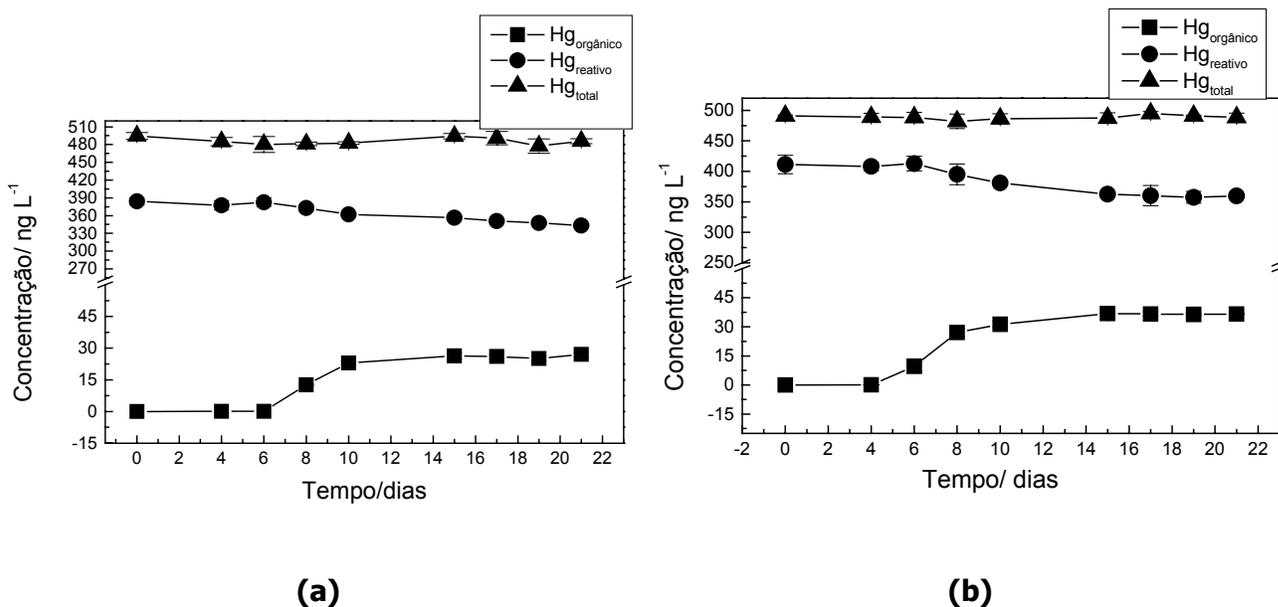


Figura 6.8: Comportamento das espécies de mercúrio na fase aquosa do microcosmo contaminado com Hg²⁺ para as águas do (a) Rio Branco natural e (b) Rio Branco enriquecida.

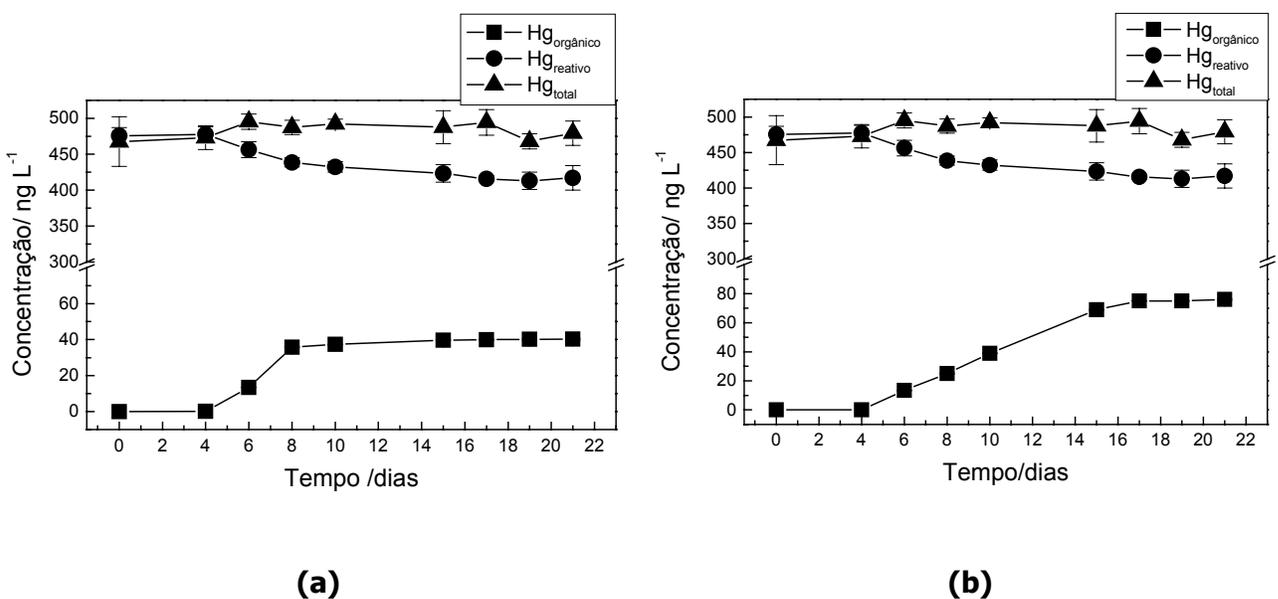


Figura 6.9: Comportamento das espécies de mercúrio na fase aquosa do microcosmo contaminado com Hg²⁺ para as águas do (a) Lago Iara natural e (b) Lago Iara enriquecida.

Neste contexto apresentado para as águas brancas e pretas enriquecidas, é razoável argumentar que durante o período de cheia ocorra um aporte significativo de matéria orgânica

jovem o qual é responsável por uma maior produção de $Hg_{\text{orgânico}}$ nas águas da Bacia do Rio Negro. O mesmo raciocínio pode ser empregado para os eventos conhecidos como "repiquete", onde o nível das águas dos rios aumenta e diminui num pequeno intervalo de tempo.

6.4. Conclusões

Uma racionalização dos resultados obtidos no presente capítulo mostra que o mecanismo que governa a degradação do metilHg nas águas brancas é mais comportado e previsível dependendo basicamente da ação da radiação solar. Já para as águas pretas, o papel da radiação solar parece se igualar em importância com a natureza da matéria orgânica ou de oxidantes como o peróxido de hidrogênio presente nestas. Foi possível demonstrar que uma das rotas que rege a dinâmica do metilHg nestas águas é a fotodegradação do metilHg para Hg^{2+} e, redução para Hg^0 . Assim, conclui-se que a radiação solar influencia na dinâmica de consumo do metilHg nos sistemas aquáticos e, por outro lado, a matéria orgânica que é incorporada neste sistema no período das cheias pode competir na formação do metilHg, e que o equilíbrio entre estes dois processos rege a concentração do metilHg nas águas pretas da Bacia do Rio Negro.

Foi demonstrado que a matéria orgânica lábil é responsável pela maior formação de $Hg_{\text{orgânico}}$ nas águas, sendo desta maneira, o equilíbrio entre a degradação do metilHg pela radiação solar e espécies oxidantes presentes e a formação pela matéria orgânica lábil o que rege a concentração de metilHg nestas águas.

As conclusões obtidas nesta parte do trabalho são de extrema importância para o entendimento do ciclo do mercúrio na Bacia do Rio Negro, bem como para o entendimento do papel da radiação solar na fotodegradação do metilHg em águas naturais. Uma das rotas de degradação do metilHg na superfície das águas é através da radiação solar, sendo este fenômeno de fotodegradação magnificado nas águas pretas no período da seca devido a combinação do peróxido de hidrogênio, Fe^{2+} e predominância das formas recalcitrantes de matéria orgânica com relação às formas lábeis.

Capítulo 7. CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS DA DINÂMICA BIOGEOQUÍMICA DO METILHg NA BACIA DO RIO NEGRO



Pôr-do-sol vista do Rio Negro

7. CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS DA DINÂMICA BIOGEOQUÍMICA DO METILHg NAS ÁGUAS DA BACIA DO RIO NEGRO

7.1 Contribuições analíticas

O método adaptado neste trabalho para a determinação de $Hg_{orgânico}$ em amostras de água e sedimento apresenta a vantagem de ser relativamente rápido e de baixo custo, além de que o metilHg é destruído antes de sua quantificação, diminuindo os problemas relacionados ao seu manuseio. A avaliação do padrão BCR-580 demonstrou que o método para quantificação de $Hg_{orgânico}$ em sedimento apresenta boa repetibilidade, com um erro relativo de 21% que pode ser associado à presença de outros compostos organomercuriais. Para amostras de sedimento da Bacia Amazônica o valor de metilHg (GC-ECD) e $Hg_{orgânico}$ (CVAFS) foram similares o que indica que estas amostras de sedimento devem conter apenas metilHg como composto organomercurial.

Conclui-se que os dois protocolos de coleta e preservação das amostras para posterior quantificação do $Hg_{orgânico}$ são válidos. Desta maneira, o metilHg pode ser extraído em campo e preservado em diclorometano, por um período de até 31 dias, mantendo a integridade da amostra ou ser extraído em laboratório após preservação da amostra coletada em meio ácido, refrigeração e preservação da ação da luz por um período de até 20 dias. A coleta baseada na extração do metilHg em campo, seguida de armazenamento e transporte para o laboratório onde este será quantificado, destacou-se frente aos outros protocolos de coleta, bem como os demais procedimentos existente na literatura para a quantificação de metilHg. Este fato foi atribuído ao método de quantificação de $Hg_{orgânico}$, que se baseia na oxidação deste para Hg^{2+} seguido de sua redução para Hg^0 . Desta maneira, a fidedgnidade do resultado é mantida mesmo que o metilHg seja transformado em Hg^{2+} durante o transporte.

Devido à necessidade de avaliar a labilidade da matéria orgânica presente nas águas da Bacia do Rio Negro foi proposto um indicador com base na cinética de consumo do peróxido de hidrogênio. Quando amostras de águas contaminadas com H_2O_2 mostram um balanço entre o consumo e a formação deste composto há uma indicação de que a matéria orgânica recalcitrante é predominante. Por outro lado, a ocorrência de mecanismos de cinética de pseudo

primeira ordem indicam a presença de matéria orgânica lábil no sistema, que pode agir como um agente redutor estimulando a produção de Hg^0 na coluna d'água.

7.2 Contribuições para o ciclo do mercúrio

As águas brancas e pretas possuem comportamentos distintos quanto à geração de metilHg. As diferentes características destas, como quantidade de matéria orgânica e pH proporcionam diferentes mecanismos de geração e consumo de metilHg. Os corpos aquáticos de águas brancas chegaram a apresentar 5% do mercúrio total na forma de metilHg. Em contrapartida, corpos aquáticos de águas pretas possuem até 12,1 % da concentração de mercúrio total na forma de metilHg. Quanto aos perfis de profundidade dos sedimentos é importante destacar que as maiores concentrações de $Hg_{orgânico}$ estiveram nas camadas superficiais, onde ocorre uma maior razão $C_{orgânico}/N$ indicando maior quantidade de matéria orgânica lábil.

Com base nos experimentos realizados neste trabalho tornou-se possível estabelecer parte do modelo que explica o comportamento do metilHg nas águas da Bacia do Rio Negro. No contexto apresentado para as águas pretas, é razoável argumentar que durante o período de cheia ocorra um aporte significativo de matéria orgânica lábil nos rios e lagos, que ao serem fotodegradadas com o auxílio do peróxido de hidrogênio e Fe^{2+} (reação de Fenton) geram espécies transientes como radicais hidroxilas capazes de oxidar o metilHg mantendo as águas ricas em Hg^{2+} (fluxo invasivo de Hg^0). Uma segunda rota que ajuda a manter a presença desta última espécie em água ocorre devido à possibilidade das espécies transientes de promover a oxidação do Hg^0 para Hg^{2+} (Figura 7.1a). Por sua vez, no período de vazante, à medida que a matéria orgânica vai se tornando recalcitrante na coluna d'água e, portanto, esgotando sua capacidade fotodegradativa, a diminuição da concentração das espécies transientes permitiria a saturação destas águas com Hg^{2+} . Uma terceira rota seria através da degradação do metilHg que seria transformado em Hg^{2+} pela radiação solar bem como pelas espécies transientes que mesmo em menor concentração estariam disponíveis para interagir com o ciclo do mercúrio uma vez que a matéria orgânica seria quase que predominantemente recalcitrante (Figura 7.1b).

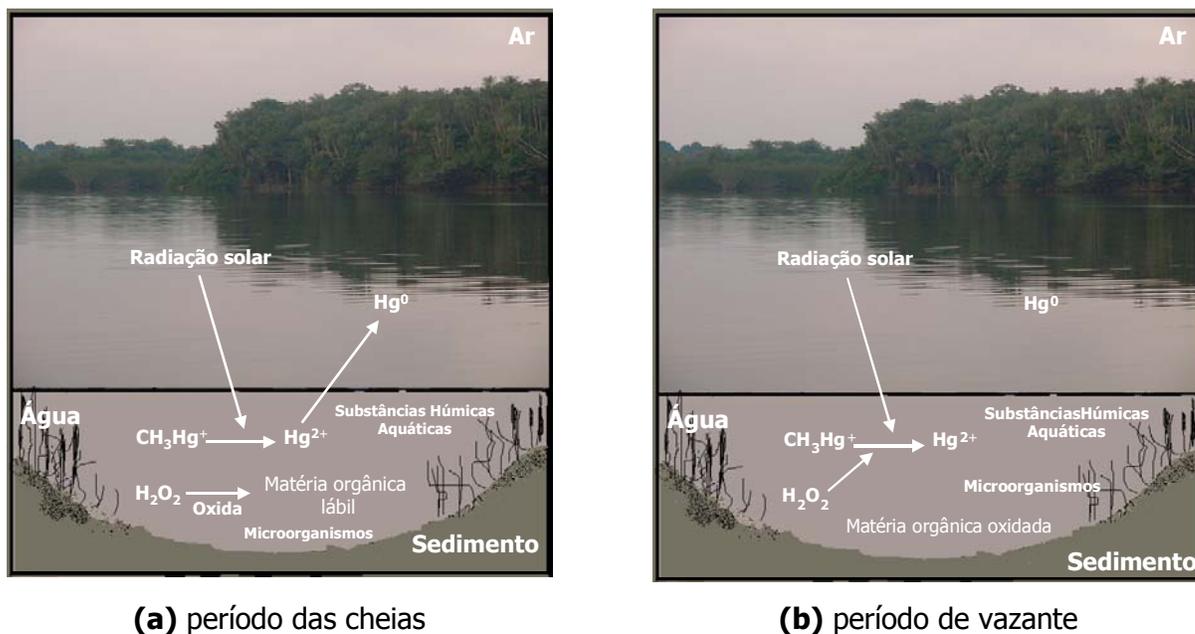


Figura 7.1: Modelo da dinâmica do metilHg em águas pretas da Bacia do Rio Negro.

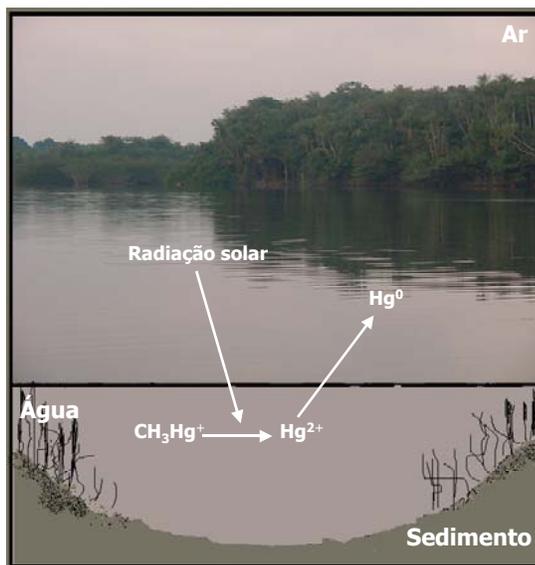


Figura 7.2: Modelo da dinâmica do metilHg em águas brancas da Bacia do Rio Negro.

Os corpos aquáticos de águas brancas (Figura 7.2) exibem um modelo mais previsível no qual observa-se que a degradação do metilHg é dependente basicamente da intensidade da radiação solar, tanto para os períodos de cheia como de vazante. Como discutido por Silva (2004) as águas brancas não favorecem a geração de espécies transientes como radicais hidroxilas através da reação de Fenton devido à baixa concentração de matéria orgânica e pH

próximo a neutralidade. Desta maneira, é esperado que prevaleça o mecanismo de redução fotoinduzida nestas águas (formação de Hg^0 a partir de Hg^{2+}) e, portanto, fluxo evasivo.

Desta maneira, conclui-se que a quantidade de metilHg presente nas águas da Bacia do Rio Negro será dependente do balanço entre sua degradação pela radiação solar e espécies transientes produzidas na água e sua produção pela matéria orgânica lábil ou microorganismos.

Frente a todas estas constatações e com base nos trabalhos de Fadini (1999) e Silva (2004) foi possível estabelecer o modelo do ciclo do mercúrio para a Bacia do Rio Negro, que se encontra ilustrado na figura 7.3.

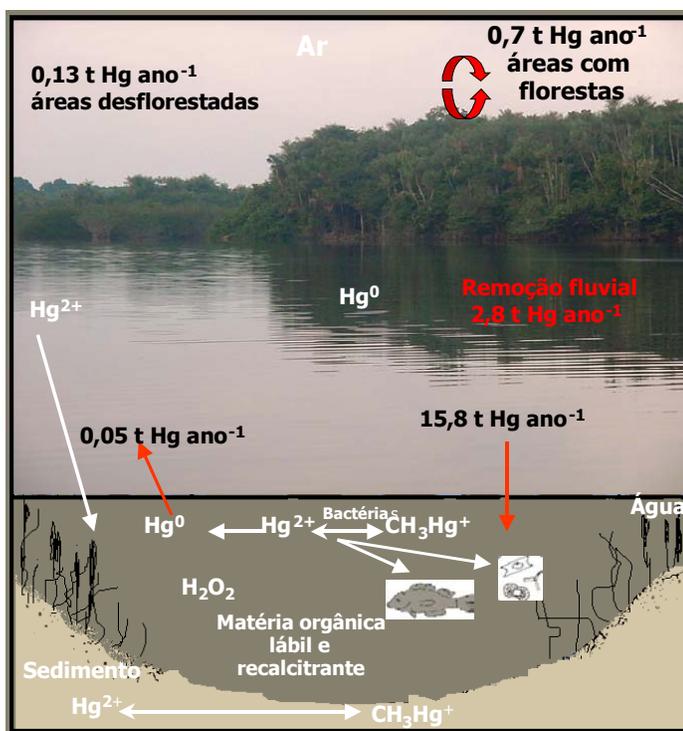


Figura 7.3: Modelo do ciclo do mercúrio para a Bacia do Rio Negro, sendo a retenção de Hg na Bacia de $13,4 \text{ t Hg ano}^{-1}$.

Como linhas de pesquisa que merecem ser aprofundadas no futuro destacam-se a caracterização e estudo da matéria orgânica presente na coluna d'água de lagos e rios durante um ciclo hidrológico, enfatizando a presença de grupos aromáticos e alifáticos e sua relação com a produção e/ou degradação do metilHg. Além disto, é de extrema importância o conhecimento do efeito dos microorganismos na fotodegradação do metilHg em águas naturais. Uma investigação da concentração de $\text{Hg}_{\text{orgânico}}$ em águas de chuva e seus fluxos na interface água/atmosfera seriam imprescindíveis para o entendimento do ciclo do metilHg nesta bacia.

Capítulo 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS



Pôr-do-sol vista do Rio Negro

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aiken, G. D.; McKnight, D.; Harnish, R.; Wershaw, R. Geochemistry of aquatic humic substances in the Lake Fryxell Basin, Antarctica. *Biogeochemistry* **1996**, 34, 157-188.
- Akagi, H.; Malm, O.; Kinjo, Y. Methylmercury pollution in the Amazon, Brazil. *Sci. Total Environ.* **1995**, 175, 85-95.
- Akagi, H.; Nishimura, H.; Speciation of mercury in the environment. In advances in mercury toxicology (T. Suzuki, I. Nobumassa e T. W. Clarkson, Eds), Plenum Press, New York., p. 53-56, **1991**.
- Alberts, J. J.; Schindler, J. E.; Miller, R. W.; Nutter Jr., D. E. Elemental mercury evolution mediated by humic acid. *Science* **1974**, 184, 895-897.
- Almeida, F. V. "Determinação do fluxo de dióxido de carbono na interface águas naturais/atmosfera utilizando um equipamento portátil FIA/Conducométrico". **Dissertação de mestrado**, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), 1988.
- Amon, R. M. W.; Benner, R. Photochemical and microbial consumption of dissolved organic carbon and dissolved oxygen in the Amazon river system. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1996**, 60, 1783-1792.
- Amyot, M.; Gill, G. A.; Morel, F. M. M. Production and loss of dissolved gaseous mercury in coastal seawater. *Environ. Sci. Technol.* **1997**, 31, 3606-3611.
- Andrea, M. O.; Chemical species in seawater and marine particulates. In: Bernhard, M., Brinckmann, F. E. (Eds.), The importance of chemical speciation in environmental Processes. Springer-Verlag, Berlin, **1986**, 301-335.
- Andrews, S. S.; Caron, S.; Zafiriou, O. C. Photochemical oxygen consumption in marine waters: a major sink for colored dissolved organic matter? *Limnol. Oceanography* **2000**, 45, 267-277.
- Anesio, A. M.; "Effects of solar radiation on the abiotic and bacterially mediated carbon flux in aquatic ecosystems". PhD Thesis, Department of Ecology/Limnology, University of Lund (Sweden), 2000.
- Anesio, A. M.; Tranvik, L. J.; Granéli, W. Production of inorganic carbon from aquatic macrophytes by solar radiation. *Ecology* **1999**, 80, 1852-1859.

- Babiarz, C. L.; Andren, A. W. Total concentrations of mercury in Wisconsin (USA) lakes and rivers. *Water, Air, Soil Pollut.* **1995**, 83, 173-183.
- Bader, H.; Siurzenegger, V.; Hoigné, J. Photometric method for the determination of low concentrations of hydrogen peroxide by the peroxidase catalyzed oxidation of N, N-diethyl-1,4-phenylenediamine (DPD). *Water Res.* **1988**, 22, 1109-1115.
- Balogh, S.; Swain, E.; Nollet, Y. Elevated methylmercury concentrations in flooding rivers. *7th International Conference on Mercury as a Global Pollutant* **2004**.
- Barbosa, A. C.; Boischio, A. A.; East, G. A.; Ferrari, I.; Gonçalves, A.; Silva, P. R. M.; Da Cruz, T.M. E. Mercury contamination in the Brazilian Amazon – Environmental, and occupational aspects. *Water, Air, Soil Pollut.* **1995**, 80, 109-121.
- Barbosa, A. C.; De Souza, J.; Dorea, J. G.; Jardim, W. F.; Fadini, P. S. Mercury biomagnification in a tropical black water, Rio Negro, Brazil. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **2003**, 45, 235-246.
- Barbosa, A. C.; Jardim, W., Dorea, J. G.; Fosberg, B.; Souza, J. Hair mercury speciation as a function of gender, age, and body mass index in inhabitants of the Negro River basin, Amazon, Brazil. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **2001**, 40, 439-444.
- Barry, R. C.; Schnoor, J. L.; Sulzberger, B.; Stumm, W. Iron oxidation kinetics in an acidic Alpine lake. *Water Res.* **1994**, 28, 323-333.
- Bartlett, K. B.; Crill, P. M.; Bonassi, J. A.; Rickey, J. E.; Hariss, R. C. Methane flux from the Amazon river floodplain: emissions during rising water. *J. Geoph. Res.* **1990**, 95, 16.773-16.778.
- Bartlett, K. B.; Crill, P. M.; Sebacher, D. I.; Hariss, R. C.; Wilson, J. O.; Melack, J. M. Methane flux from central Amazon floodplain. *J. Geoph. Res.* **1988**, 93, 1571-1582.
- Belger, L.; "Influência de alguns fatores ambientais sobre o nível de mercúrio em *Cichla spp.* e *Hoplias malabaricus* na bacia do rio Negro". **Dissertação de mestrado**, Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia e Universidade Federal do Amazonas (Manaus), 2001.
- Benner, R.; Biddanda, B.; Photochemical transformations of surface and deep marine dissolved organic matter: effects on bacterial growth., *Limnol. Oceanography* **1998**, 43, 1373-1378.

- Benoit, J. M.; Mason, R. P.; Gilmour, C. C.; Aiken, G. R. Constants for mercury binding by dissolved organic matter isolates from the Florida Everglades. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2001**, 65, 4445-4451.
- Bidone, E. D.; Castilhos, Z. C.; De Souza, T. M. C.; Lacerda, L. D. Fish contamination and human exposure to mercury in the Tapajos river basin, Para state, amazon, Brazil: a screening approach. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **1997**, 59, 194-201.
- Bisinoti, M. C. "Produção de Hg orgânico em sedimentos tropicais a partir do Hg⁰: experimentos em microcosmos". **Dissertação de mestrado**, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), 2002.
- Bisinoti, M. C.; Fadini, P. S.; Silva, G. S.; Jardim, W. F. Hydrogen peroxide consumption as an indicator of the dissolved organic matter lability in waters from the Negro River Basin, Amazon, Brazil: implications for mercury photo-reactions, *Sci. Tot. Environ.* **no prelo**.
- Bisinoti, M. C.; Jardim, W. F.; O comportamento do metilmercúrio (metilHg) no ambiente, *Quim. Nova* **2004**, 27, 593-600.
- Bisinoti, M. C.; Jardim, W. F.; Production of organic mercury from Hg⁰: experiments using microcosms. *J. Brazilian Chem. Society*, 14 (2): 244-248, **2003**.
- Bisinoti, M. C.; Júnior, J. L. B.; Malm, O.; Guimarães, J. R.; Jardim, W. F. Um novo método para a quantificação de mercúrio orgânico (Hg_{orgânico}) empregando a Espectrometria de Fluorescência Atômica do Vapor Frio, *Quim. Nova* **submetido**.
- Bisogni, J. J.; Lawrence, A. W. Kinetics of mercury methylation in aerobic and anaerobic aquatic environments. *J. Water Poll. Control Federation* **1979**, 47, 135-152.
- Bloom, N. S.; Effler, S. W. Seasonal variability in the mercury speciation of Onondaga Lake (New York). *Water, Air, Soil Pollut.* **1990**, 53, 251-260.
- Bloom, N. S.; Moretto, L. M.; Scopece, P.; Ugo, P. Seasonal cycling of mercury and monomethylmercury in the Venice Lagoon (Italy). *Mar. Chem.* **2004**, 91, 85-99.
- Boischio, A. A. P.; Henshel, D. Fish consumption, fish lore, and mercury pollution – Risk communication for the Madeira River people. *Environ. Res.* **2000**, 84, 108-126.
- Boischio, A. A. P.; Henshel, D.; Barbosa, A. C. Mercury exposure through fish consumption by the upper Madeira river population, Brazil – 1991. *Ecosystem Health* **1995**, 1, 177-192.

- Bonotto, D. M.; Da Silveira, E. G. Preference ratios for mercury and other chemical elements in the Madeira River, Brazil. *J. South Am. Earth Sci.* **2003**, 15, 911-923.
- Bonzongo, J. C. J.; Donkor, A. K. Increasing UV-B radiation at the earth's surface and potential effects on aqueous mercury cycling and toxicity. *Chemosphere* **2003**, 52, 1263-1273.
- Brabo, E. D.; Santos, E. D.; De Jesus, I. M.; Mascarenhas, A. F. S.; Faial, K. D. Mercury contamination of fish and exposures of an indigenous community in Para State, Brazil. *Environ. Res.* **2000**, 84, 197-203.
- Brosset, C. The mercury cycle. *Water, Air Soil Pollut.* **1987**, 34, 145-166.
- Buxton, G. V.; Greenstock, C. L.; Helman, W. P.; Ross, A. B.; Critical-review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen-atoms and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}/\text{O}^-$) in aqueous-solution. *J. Phys. Chem.* **1988**, 17(2): 513-886.
- Callister, S. M.; Winfrey, M. R. Microbial methylation of mercury in upper Wisconsin river sediments. *Water, Air, Soil Pollut.* **1986**, 29, 453-465.
- Canavan, C. M.; Caldwell, C. A.; Bloom, N. S. Discharge of methylmercury-enriched hypolimnetic water from a stratified reservoir. *Sci. Total Environ.* **2000**, 260, 159-163.
- Canela, M. C.; Jardim, W. F. The fate of Hg (0) in natural waters. *J. Braz. Chem. Soc.* **1997**, 8, 421-426.
- Castilhos, Z. C.; Bidone, E. D.; Hartz, S. M. Bioaccumulation of mercury by Tucunare (*Cichla ocellaris*) from Tapajos river region, Brazilian Amazon: a field dose response approach. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **2001**, 66, 631-637.
- Chen, J.; Pehkonen, S. O.; Lin, C-J. Degradation of monomethylmercury chloride by hydroxyl radicals in simulated natural waters. *Water Res.* **2003**, 37, 2496-2504.
- Chin, Y. P.; Aiken, G.; O'Loughlin, E. Molecular weight, polydispersity, and spectroscopic properties of aquatic substances. *Environ. Sci. Technol.* **1994**, 28, 1853-1858.
- Clescerius, L. S.; Greenberg, A. E.; Eaton, A. D. Standard Methods for the examination of water and wastewater. American Public Health Association, 20th ed, **2002**.
- Cole, J. J. Aquatic microbiology for ecosystem scientist: New and recycled paradigms in ecological microbiology. *Ecosystems* **1999**, 2, 215-225.

- Cooper, W. J., Dougal, R. A., Nickelsen, M.G., Waite, T. D.; Kurucz, C. N.; Lin, K. J.; Bibler, J. P. Benzene destruction in aqueous waste .1. Bench-scale gamma irradiation experiments. *Radiation Physics and Chemistry* **1996**, 48, 81-87.
- Cooper, W.J.; Zika, R. G.; Petasne, R. G.; Plane, J. M. C. Photochemical formation of H₂O₂ in natural-waters exposed to sunlight. *Environ. Sci. Technol.* **1988**, 22, 1156-1160.
- Coquery, M.; Cossa, D.; Sanjuan, J. Speciation and sorption of mercury in two macro-tidal estuaries. *Mar. Chem.* **1997**, 58, 213-227.
- Cordeiro, R. C.; Turcq, B.; Ribeiro, M. G.; Lacerda, L. D.; Capitaneio, J.; Da Silva, A. O.; 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). *Sci. Total Environ.* **2002**, 293, 247-256.
- Corin, N.; Backlund, P.; Kulovaara, M. Degradation products formed during UV-irradiation of humic substances. *Chemosphere* **1996**, 33, 245-255.
- Corin, N.; Backlund, P.; Wiklund, T. Bacterial growth in humic waters exposed to UV-radiation and simulated sunlight. *Chemosphere* **1998**, 36, 1947-1958.
- Costa, M. e Liss, P. S.; Photoreduction of mercury in sea water and its possible implications for Hg⁰ air-sea fluxes. *Mar. Chem.* **1999**, 68, 87-95.
- Costa, M.; Liss, P. Photoreduction and evolution of mercury from seawater. *Sci. Total Environ.* **2000**, 261, 125-135.
- Crill, P. M.; Bartlett, K. B.; Wilson, J. O.; Harris, R. C.; Sebacher, D. I. Troposphere from an Amazonian floodplain. *J. Geoph. Res.* **1988**, 93, 1583-1592.
- Currie, L. A. Detection: overview of historical, societal, and technical issues, in Detection in Analytical Chemistry (ACS Symp. Ser. 361), L. A. Currie (ed.), American Chemical Society, Washington, DC, 1988, 1-62.
- Datta, D. K.; Gupta, L. P.; Subramanian, V. Distribution of C, N and P in the sediments of the Ganges-Brahmaputra-Meghna river system in the Bengal basin. *Organ. Geochem.* **1999**, 30, 75-82.
- DeHaan, H. Solar UV-light penetration and photodegradation of humic substances in peaty lake water. *Limnol. Oceanography* **1993**, 38, 1072-1076.

- Devai, I.; Delaune, R. D.; Patrick, W. H.; Gambrell, R. P. Changes in methylmercury concentration during storage effect of temperature. *Organ. Geochem.* **2001**, 32, 755-758.
- Devol, A. H.; Richey, J. E.; Clark, W. A.; King, S. L.; Methane emission to the troposphere from the Amazonian floodplain. *J. Geoph. Res.* **1988**, 93, 1583-1592.
- Diário Oficial da União (DOU), Poder Executivo, 27 de agosto de 1998, ANVISA-Portaria 685.
- Dilling, J.; Kaiser, K. Estimation of the hydrophobic fraction of dissolved organic matter in water samples using UV photometry. *Water Res.* **2002**, 36, 5037-5044.
- Dolbec, J.; Mergler, D.; Larribe, F.; Roulet, M.; Lebel, J.; Lucotte, M. Sequential analysis of hair mercury levels in relation to fish diet of na Amazonian population, Brazil. *Sci. Total Environ.* **2001**, 271, 87-97.
- Domagalski, J. Mercury and methylmercury in water and sediment of the Sacramento River Basin, California. *Appl. Geochem.* **2001**, 16, 1677-1691.
- Dorea, J. G.; Moreira, M. B.; East, G.; Barbosa, A. C. Selenium and mercury concentrations in some fish species of the Madeira River, Amazon Basin, Brazil. *Biol. Trace Elem. Res.* **1998**, 65, 211-220.
- Emerson, S.; Hedges, J. L. Processes controlling the organic carbon content of open ocean sediments. *Paleoceanography* **1988**, 3, 621-634.
- Emmenegger, L.; Schonenberger, L. S. e Sulzberger, B. Light-induced redox cycling of iron in circumneutral lakes. *Limnol. Oceanography* **2001**, 46, 49-61.
- EPA, National Recommended Water Quality Criteria – Correction. US Environmental Protection Agency, Office of water, 1999, 822-Z-99-001.
- EPRI; Mercury Atmospheric Processes: a synthesis report. Proceedings of the Workshop on Mercury Atmospheric Processes, March 16-18, Tampa Florida. Electric Power research Insitute Report Number, 1994, TR-104214.
- Ertel, J. R.; Hedges, J. I.; Devol, A. H.; Rickey, J. E.; De Nazaré-Goes, R. M. Dissolved humic substances of the Amazon river system. *Limnol. Oceanography* **1986**, 31, 739-754.
- Fadini, P. S. "Comportamento do ciclo biogeoquímico do mercúrio na Bacia do rio Negro (AM)". **Tese de doutorado**, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), 1999.

- Fadini, P. S.; Jardim, W. F. Is the rio Negro river basin (Amazon) impacted by naturally occurring mercury?. *Sci. Total Environ.* **2001**, 275, 71-82.
- Fadini, P. S.; Jardim, W. F. Storage of natural water samples for total and reactive mercury analysis in PET bottles. *Analyst* **2000**, 125, 549-551
- Faria, L. C.; Pasquini, C. Flow-injection determination of inorganic forms of nitrogen by gas diffusion and conductimetry, *Anal. Chim. Acta* **1991**, 245, 183-190.
- Farias, L. Remineralization and accumulation of organic carbon and nitrogen in marine sediments of eutrophic bays: the case of the Bay of Concepcion, Chile. *Estuarine Coastal and Shelf Science* **2003**, 57, 829-841.
- Feng, W.; Nansheng, D. Photochemistry of hydrolytic iron (III) species and photoinduced degradation of organic compounds. A minireview. *Chemosphere* **2000**, 41, 1137-1147.
- Ferreira, L. V. Effects of the duration of flooding on species richness and floristic composition in three hectares in the Jaú National Park in floodplain forests in central Amazonia. *Biodiversity and Conservation* **1997**, 6, 1353-1363.
- Fisher, T. R.; Parsley, P. E. Amazon lakes: water storage and nutrient stripping by algae. *Limnol. Oceanography* **1979**, 24, 547-553.
- Forsberg, B. R.; Rosenqvist, A.; Pimentel, T. P.; Rausch, Y. A.; Richey, J. E. The use of spaceborne radar data to model inundation patterns and trace gas emissions in the Central Amazon floodplain. *Int. J. Rem. Sens.* **2002**, 23, 1303-1328.
- Forsberg, B. R.; Sargentini, R.; Malm, O.; Padovani, C.; Silva-Forsberg, M. C. High levels of mercury in fish and human hair from the Rio Negro Basin (Brazilian Amazon): natural background or anthropogenic contamination. In: Pfeiffer, W. C.; Kato, H. (Org.). *Proceedings of the International Workshop on Environmental Mercury Pollution and its Health Effects in the Amazon River Basin* **1995**, 33-40.
- Ganguli, P. M.; Mason, R. P.; Abu-Saba, K. E.; Anderson, R. S.; Flegal, A. R. Mercury speciation in drainage from the New Idria mercury mine, California. *Environ. Sci. Technol.* **2000**, 34, 4773-4779.
- Gardfeldt, K.; Sommar, J.; Stromberg, D. e Feng, X. Oxidation of atomic mercury by hydroxyl radical and photoinduced decomposition of methylmercury in the aqueous phase. *Atm. Environ.* **2001**, 35, 3039-3047.

- Gibbs, R. J. Mechanisms controlling world water chemistry – evaporation-crystallization process. *Science* **1971**, 172, 871-878.
- Gibbs, R. J. The Geochemistry of the Amazon Basin: Part 1. The factors that control the salinity and the composition and concentration of the suspended solids. *Bull. Geol. Soc. Am.* **1967**, 78, 1203-1232.
- Gibbs, R. J.; The geochemistry of the Amazon river (Basin). **Dissertation**, Universidade da California, San Diego, 1965.
- Gilmour, C. C.; Henry, E. A. Mercury methylation in aquatic systems affected by acid deposition. *Environ. Pollut.* **1991**, 71, 131-169.
- Gilmour, C. C.; Henry, E. A.; Mitchell, R. Sulfate stimulation of mercury methylation in freshwater sediments. *Environ. Sci. Technol.* **1992**, 26, 2281-2287.
- Gonzalez-Davila, M.; Santana-Casinao, J. M.; Millero, F. J. Oxidation of iron (II) nanomolar with H₂O₂ in seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2005**, 69, 83-93.
- Granéli, E.; Lindell, M. J.; Trankiv, L. J. Photooxidative CO₂ production in lakes of different humic content. *Limnol. Oceanography* **1996**, 41, 698-706.
- Gray, J. E.; Theodorakos, P. M.; Bailey, E. A.; Turner, R. R. Distribution, speciation, and transport of mercury in stream-sediment, stream-water, and fish collected near abandoned mercury mines in southwestern Alaska, USA. *Sci. Total Environ.* **2000**, 260, 21-33.
- Guimarães, J. R. "Determinação do dióxido de carbono por FIA: aplicações em testes de toxicidade". **Dissertação de mestrado**, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), 1990.
- Guimarães, J. R. D.; Fostier, A. H.; Forti, M. C.; Melfi, A. F.; Araujo, I.; Costa, L. S.; Mauro, J. N. Mercury in human and environmental samples from two lakes in Amapá, Brazilian Amazon: natural background and antropogenic contamination. *Ambio* **1999**, 213, 296-301.
- Guimarães, J. R. D.; Meili, M.; Malm, O.; Brito, E. M. S. Mercury methylation in sediments and flooding meadows of a tropical lake, Pantanal Wetland, Brazil. *Sci. Total Environ.* **1998**, 213, 165-175.
- Guimarães, J. R. D.; Roulet, M.; Lucotte, M.; Mergler, D. Mercury methylation along a lake-forest transect in the Tapajós river floodplain, Brazilian Amazon: seasonal and vertical variations. *Sci. Total Environ.* **2000**, 261, 91-98.

- Hacon, S.; Rochedo, E. R. R.; Campos, R. R. R.; Lacerda, L. D. Mercury exposure through fish consumption in the urban area of Alta Floresta in the Amazon basin. *J. Geochem. Explor.* **1997**, 58, 209-216.
- Hamasaki, T.; Nagase, H.; Yoshiola, Y.; Sato, T. Formation, distribution, and ecotoxicity of methylmetals of tin, mercury, and arsenic in the environment. *Critical Rev. Environ. Sci. Technol.* **1995**, 25, 45-91.
- Hart, B. T. Trace metal complexing capacity of natural waters: review. *Sci. Technol. Lett.* **1981**, 62, 3-12.
- Hight, S. C.; Capar, S. G. Eletron Capture Gas-Chromatographyc determination of methylmercury in fish and shellfish: Collaborative Study. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* **1983**, 66, 1121-1128.
- Hines, M. E.; Horvat, M.; Faganeli, J.; Bonzongo, J. C. J.; Barkay, T.; Major, E. B.; Scott, K. J.; Bailey, E. A.; Warwick, J. J.; Lyons, W. B. Mercury biogeochemistry in the Idrija River, Slovenia, from above the mine into the Gulf of Trieste, *Environ. Res. (Sect. A)* **2000**, 83, 129-137.
- Hintelmann, H.; Falter, R.; Ilgen, G.; Evans, R. D. Determination of artifactual formation of monomethylmercury (CH_3Hg^+) in environmental samples using stable Hg^{2+} isotopes with ICP-MS detection: calculation of contents applying species specific isotope addition. *J. Anal. Chem.* **1997**, 358, 363-370.
- Hintelmann, H.; keppel-Jones, K.; Evans, R. D. Constants of mercury methylation and demethylation rates in sediments and comparison of tracer and ambient mercury availability. *Environ. Toxicol. Chem.* **2000**, 19, 2204-2211.
- Hoffman, D. J.; Rattner, B. A.; Burton, G. A. Cairns, J.; Handbook of ecotoxicology, 2nd edition, CRC Press LLC: Lewis Publisher: Boca Raton, **2003**.
- Horvat M, Mandic V, Liang L, Bloom, N. S.; Padberg, S.; Lee, Y. H.; Hintelmann, H.; Benoit, J. Certification of methylmercury compounds concentration in marine Sediment Reference Material, IAEA-356, *Appl. Organomet. Chem.* **1994**, 8, 533-540.
- Ikingura, J. R.; Akagi, H.; Guimarães, J. R. D. Evaluation of mercury methylation in fresh and pre-dried sediments using ^{203}Hg radioisotope. *J. Environ. Sci.* **2000**, 12, 66-75.

- Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE); **Amazônia Brasileira**. Edição do Conselho Nacional de Geografia por ocasião do X Congresso Brasileiro de Geografia realizado no Rio de Janeiro em setembro de 1944, Rio de Janeiro, **1944**.
- Jackson, T. A. The mercury in recently formed reservoirs of Northern Manitoba (Canada): effects of impoundment and other factors on the production of methylmercury by microorganisms in sediments. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* **1988**, 45: 97-121.
- Jardim, W. F.; Solda, M. I.; Gimenez, S. M. N. The role of cupric ions in the generation of superoxide in natural waters. *Sci. Total Environ.* **1986**, 58, 47-54.
- Kannan, K.; Smith, J. R., Lee, R. L.; Window, H. L.; Heitmuller, P. T.; Macauley, J. M.; Summers, J. K. Distribution of total mercury and methyl mercury in water, sediment, and fish from South Florida Estuaries. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **1998**, 34, 109-118.
- Kanwisher, J.; Prescott, D.; Analysis of Rio Negro water. R/V "Alpha Helix" Amazon expedition February to October, 1967. U. S. National Science Foundation/ Scripps Institution of Oceanography, University of California, San Diego, **1967**.
- Kehrig, H. A.; Malm, O. Methylmercury in fish as a tool for understanding the Amazon mercury contamination. *Appl. Organomet. Chem.* **1999**, 13, 689-696.
- Keil, R. G.; Kirchman, D. L. Abiotic transformation of labile protein to refractory protein in sea water. *Mar. Chem.* **1994**, 45, 187-196.
- Kieber, D. J.; Zhou, X. Z.; Mooper, K. Formation of carbonyl compounds from UV-induced photodegradation of humic substances in natural waters: fate of riverine carbon in the sea. *Limnol. Oceanography* **1990**, 35, 1503-1515.
- Kieber, R. J.; Helz, G. R. Temporal and seasonal-variations of hydrogen-peroxide levels in estuarine waters. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* **1995**, 40, 495-503.
- Kieber, R. J.; Hydro, L. H.; Seaton, P. J. Photooxidation of triglycerides and fatty acids in seawater: implication toward the formation of marine humic substances. *Limnol. Oceanography* **1997**, 42, 1454-1462.
- Kim, J. P. Methylmercury in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) from lakes Okareka, Okaro, Rotomahana, Rotorua e Tarawera, North Island, New Zeland. *Sci. Total Environ.* 1995, 164, 209-219.

- King, D. W.; Farlow, R. Role of carbonate speciation on the oxidation of Fe (II) by H₂O₂. *Mar. Chem.* **2000**, 70, 201-209.
- Korthals, E. T.; Winfrey, M. R. Seasonal and spatial variations in mercury methylation and demethylation in an oligotrophic lake. *Appl. Environ. Microbiol.* **1987**, 53, 2388-2397.
- Krabbenhoft, D. P.; Hurley, J. P.; Olson, M. L., Cleckner, L. B. Diel variability of mercury phase and species distributions in the Florida Everglades. *Biogeochemistry* **1998**, 40, 311-325.
- Küchler, I. L.; Miekeley, N.; Forsberg, B. R. Molecular-mass distributions of dissolved organic-carbon and associated metals in waters from Rio-Negro and Rio-Solimões. *Sci. Total Environ.* **1994**, 156, 207-216.
- Küchler, I. L.; Miekeley, N.; Forsberg, B. R. A contribution to the chemical characterization of rivers in the Rio Negro Basin, Brazil. *J. Braz. Chem. Soc.* **2000**, 11, 286-292.
- Kudo, A.; Nagase, H.; Ose, Y. Proportion of methylmercury to the total amount of mercury in river waters in Canada and Japan. *Water Res.* **1982**, 16, 1011-1020.
- Lacerda, L. D.; Pfeiffer, W. C.; Marins, R. V.; Rodrigues, S.; Souza, C. M. M.; Bastos, w. R. Mercury dispersal in water, sediments and aquatic biota of a gold mining tailing deposit drainage in Pocone, Brazil. *Water, Air, Soil Pollut.* 1991, 55, 283-294.
- Lacerda, L. D.; Ribeiro, M. G.; Souza, M. The effects of land use change on mercury distribution in soils of Alta Floresta, Southern Amazon. *Environ. Pollution* **2004**, 129, 247-255.
- LaLonde, J. D.; Amyot, M.; Kraepiel, A. M.; Morel, F. M. M. Photooxidation of Hg (0) in artificial and natural waters. *Environ. Sci. Technol.* **2001**, 35, 1367-1372.
- Lanzillotta, E.; Ceccarini, C.; Ferrara, R.; Dini, F.; Pirrone, N. The role of Dissolved Organic Matter in the Photo-Production of Dissolved Gaseous Mercury in Artificial and Natural seawater systems. *7th International Conference on Mercury as a Global Pollutant 2004a*, Livro de Resumos.
- Lanzillotta, E.; Ceccarini, C.; Ferrara, R.; Dini, F.; Frontini, E. P.; Banchetti, R. Importance of the biogenic organic matter in photo-formation of dissolved gaseous mercury in a culture of the marine diatom *Chaetoceros sp.* *Sci. Total Environ.* **2004b**, 318, 211-221.
- Lean, D. R. S.; Siciliano, S. D. Production of methylmercury by solar radiation. *J. Phys. IV France* **2003**, 107, 743-747.

- Lebel, J.; Mergler, D.; Lucotte, M.; Amorim, M.; Dolbec, J.; Miranda, D.; Arantes, G.; Rheault, I.; Pichet, P. Evidence on early nervous system dysfunction in Amazonian populations exposed to low-levels of methylmercury. *Neurotoxicol.* **1995**, 17, 157-167.
- Lechler, P.; Miller, J.; Lacerda, L. D.; Lyons, W. B.; Bonzongo, J. Mercury concentrations in water, soils, sediments and fish in the Madeira River region, Amazon: effects of high natural concentrations?. *Sci. Total Environ.* **2000**, 260, 173-181.
- Leemakers, W.; Elskens, M.; Panurakul, S.; Monteny, F.; Bayens, W. Geochemistry of mercury in a intertidal flat of the Scheldt Estuary, Netheri. *J. Aquat. Ecol.* **1993**, 27, 267-277.
- Liang, L. Y.; Mcnabb, J. A.; Paulk, J. M.; Gu, B. H.; Mccarthy, J. F. Kinetics of Fe (II) oxygenation at low partial-pressure of oxygen in the presence of natural organic-matter. *Environ. Sci. Technol.* **1993**, 27, 1864-1870.
- Lindell, M. J.; Granéli, W.; Tranvik, L. J. Enhanced bacterial growth in response to photochemical transformation of dissolved organic matter. *Limnol. Oceanography* **1995**, 40, 195-199.
- Lochead, W. Observations on the Natural History of Guiana. *Trans. R. Soc. Edinb.* **1798**, 4, 41-63.
- Magarelli, G.; Fostier, A. H. Quantificação de fluxos de mercúrio gasoso na interface solo/atmosfera utilizando câmara de fluxo dinâmica: aplicação na bacia do rio Negro. *Quím. Nova*, **no prelo a**.
- Magarelli, G.; Fostier, A. H. Atmosphere-soil exchange of mercury in the Negro River Basin, Amazon: influences of the vegetal covering. *Atm. Environ.* **no prelo b**.
- Malm, O. Gold mining as a source of mercury exposure in the Brazilian Amazon. *Environ. Res.* **1998**, 77, 73-78.
- Malm, O.; Guimarães, J. R.; Castro, M. B.; Bastos, W. R.; Viana, J. P.; Branches, F. J. P.; Silveira, E. G.; Pfeiffer, W. C. Follow-up of mercury levels in fish, human, hair and urine in the Madeira and Tapajós Basins, Amazon, Brazil. *Water, Air, Soil Pollut.* **1997**, 97, 45-51.
- Malm, O.; Pfeiffer, W. S.; Souza, C. M. M.; Reuther, R. Mercury pollution due to gold mining in the Madeira river basin, Brasil. *Ambio* **1990**, 19, 11-15.

- Malm, O; Castro, M. B.; Bastos, W. R.; Branches, F. P.J.; Guimarães, J. R. D.; Zuffo, C. E.; Pfeiffer, W. C. An assessment of mercury pollution in different gold mining areas, Amazon Brazil. *Sci. Total Environ.* **1995**, 175, 127-140.
- Marshack, J. B. A compilation of water quality goals. California Water Quality Control Board, Central Valley Region, Sacramento, CA, **1995**.
- Matilainen, T.; Verta, M.; Mercury methylation and demethylation formation in anaerobic lake waters 1995, *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* **1995**, 52, 1597-1608.
- Martinelli, L. A.; Ferreira, J. R.; Forsberg, B. R.; Victoria, R. Mercury contamination in the Amazon: a goldrush consequence. *Ambio* **1988**, 17: 252-254.
- Martius, C.; Wassmann, R.; Thein, U.; Bandeira, A.; Rennenberg, H.; Junk, W.; Seiler, W. Methane emission from wood-feeding termites in Amazonia. *Chemosphere* **1993**, 26, 623-632.
- Mason, R. P.; Morel, F. M. M.; Hemond, H. F. The role of microorganisms in elemental mercury formation in natural waters. *Water, Air, Soil Pollut.* **1995**, 80, 775-787.
- Matilainen, T.; Verta, M.; Mercury methylation and demethylation formation in anaerobic lake waters 1995, *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* **1995**, 52, 1597-1608
- Matthiessen, A. Determining the redox capacity of humic substances as a function of pH. *Von Wasser* **1995**, 84, 229-235.
- Mauro, J. B. N. **1997** "Influência dos parâmetros abióticos sobre a metilação de mercúrio em raiz da macrófita aquática flutuante *Eichhornia crassipes* (Mart) Solms." **Dissertação de Mestrado**, IBCCF, UFRJ, Rio de Janeiro.
- McDowell, W. H.; Wood, T. Podzolization: soil processes control dissolved organic carbon concentrations in stream waters. *Soil Sci.* **1984**, 137, 23-32.
- Meili, M. The coupling of mercury and organic mercury in the biogeochemical cycle towards a mechanistic model for the boreal forest zone. *Water, Air, Soil Pollut.* **1991a**, 56, 333-347.
- Meili, M. Fluxes, Pools, and Turnover of mercury in Swedish Forest Lakes. *Water, Air, Soil Pollut.* **1991 b**, 56, 719-727.
- Mello, J. A. N.; Barros, W. G.; Enchentes e vazantes do Rio Negro medidas no porto de Manaus, Amazonas, Brasil. *Acta Amazonica* **2001** , 31, 331-337.

- Meyers, P. A. Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter. *Chem. Geol.* **1994**, 144, 289-302.
- Mierle, G.; Ingram, R.; The role of humic substances in the mobilization of mercury from watersheds. *Water, Air, Soil Pollut.* **1991**, 56, 349-357.
- Miles, C. J.; Brezonik, P. L.; Oxygen consumption in humic-colored waters by a photochemical ferrous-ferric catalytic cycle. *Environ. Sci. Technol.* **1981**, 15, 1089-1095.
- Miller, W. L.; Zepp, R. G. Photochemical production of dissolved inorganic carbon from terrestrial organic matter: Significance to the oceanic organic carbon cycle. *Geophys. Res. Lett.* **1995**, 22: 417-420.
- Miretzky, P.; Bisinoti, M. C.; Jardim, W. F. Sorption of mercury (II) in Amazon soils from column studies. *Chemosphere* **in press**, 2005.
- Moran, M. A.; Zepp, R. G. Role of photoreactions in the formation of biologically labile compounds from dissolved organic matter. *Limnol. Oceanography* **1997**, 42, 1307-1316.
- Moreira-Turcq, P. F.; Seyler, P.; Guyot, J. L.; Malm, O. In. International Symposium on Hydrological and Geochemical Processes in Large Scale River Basins, Manaus, 15-19 November 2003. IRD-HiBam Publication: Brasilia, Brazil (CDRom).
- Munthe, J.; McElroy, W. J. Some aqueous reactions of potential importance in the atmospheric chemistry of mercury. *Atm. Environ.* **1992**, 26, 553-557
- Nagase, H.; Mercury methylation by compounds in humic material. *Sci. Total Environ.* **1984**, 32, 147-156.
- Nascimento, E. S.; Chasin, A. A. M. Ecotoxicologia do mercúrio e seus compostos. Salvador:CRA. **2001**.
- Nelson, J. R.; Guarda, S. Particulate and dissolved spectral absorption on the continental shelf of the southeastern United States. *J. Geophys. Res.* **1995**, 100, 87815-87820.
- Nguyen, H. L.; Leermakers, M.; Kurunczi, S.; Bozo, L.; Baeyens, W. Mercury distribution and speciation in Lake Balaton, Hungary. *Sci. Total Environ.* **2005**, 340, 231-246.
- Obernosterer, I.; Ruardij, P.; Herndl, G. J. Spatial and diurnal dynamics of dissolved organic matter (DOM) fluorescence and H₂O₂ and the photochemical oxygen demand of surface

- water DOM across the subtropical Atlantic Ocean. *Limnol. Oceanography* **2001**, 46, 632-643.
- Oltman, R. E. Reconnaissance investigations of the discharge and water quality of the Amazon river. U.S.G.S. Circular 552, Washington, **1964**.
- Oremland, R. S.; Culbertson, C. W.; Winfrey, M. R. Methylmercury decomposition in sediments and bacterial cultures: involvement of methanogens and sulfate reducers in oxidative demethylation. *Appl. Environ. Microb.* **1991**, 57, 130-137.
- Ortiz, V.; Rubio, M. A.; Lissi, E. A. Hydrogen peroxide deposition and decomposition in rain and dew waters. *Atm. Environ.* **2000**, 34, 1139-1146.
- Paramasivam, S.; Breitenbeck, G. A. Distribution of nitrogen in soils of the southern Mississippi river alluvial plain. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* **1994**, 25, 247-267.
- Parkman, H.; Ostlund, P.; Samulsson, M.; Iverfeldt, A. *Methylmercury in a permanently stratified fjord*. In: *Watras, C.; Huckabee, J.; editors. Mercury pollution, integration and synthesis*. Palo Alto, Lewis Publishers, 1995
- Pasquini, C.; Jardim, W. F.; Faria, L. C. Adaptation of a Cold Vapor Mercury Analyser to Flow Injection Analysis. *J. Automat. Chem.* **1988**, 10, 188-191.
- Pereira, A.; As faces da Amazônia. *Revista FAPESP* **2004**, 101, 54-57.
- Perona, E.; Bonilla, I.; Mateo, P. spatial and temporal changes in water quality in a Spanish river. *Sci. Total Environ.* **1999**, 241, 75-90.
- Piazena, H.; Häder, D. -P. Penetration of solar UV and PAR into different waters of the Baltic Sea and remote sensing of phytoplankton. *Photochem. Photobiol.* **1997**, 68, 256-261.
- Piazena, H.; Häder, D. -P. Penetration of solar UV irradiation in coastal lagoons of the southern Baltic Sea and its effect on phytoplankton communities. *Photochem. Photobiol.* **1994**, 60, 463-469.
- Piazena, H.; Perez-Rodriguez, E.; Häder, D. P.; Lopez-Figueroa, F. Penetration of solar radiation into the water column of the central subtropical Atlantic Ocean-optical properties and possible biological consequences. *Deep-Sea Research Part II – Tropical Studies in Oceanography* **2002**, 49, 3513-3528.

- Plourde, Y.; Lucotte, M.; Pichet, P. Contribution of suspended particulate matter and zooplankton to MeHg contamination of the food chain in Mid-Northern Québec (Canada) reservoirs. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* **1997**, 54, 821-831.
- Padovani, C. R.; Forsberg, B. R.; Pimentel, T. P. Contaminação mercurial em peixes do Rio Madeira: resultados e recomendações. *Acta Amazônica* 1995, 25, 127-136.
- Parker, J. L.; Bloom, N. S. Preservation and storage techniques for low-level aqueous mercury speciation. *Sci. Total Environ.* **2005**, 337, 253-263.
- Prance, G. T. Notes on vegetation of Amazonia III. The terminology of Amazonian forest types subject to inundation. *Brittonia* **1987**, 31, 26-38.
- Regnell, O; Ewald, G. e Lord, E. Factors controlling temporal variation in methyl mercury levels in sediment and water in a seasonally stratified lake. *Limnol. Oceanography* **1997**, 42, 1784-1795.
- Robards, K.; Mckelvie, I. D.; Benson, R. L.; Worsfold, P. J.; Blundell, N. J.; Casey, H. Determination of carbon, phosphorus, nitrogen and silicon species in waters. *Anal. Chim. Acta* **1994**, 287, 147-190.
- Rocha, J. C.; Rosa, A. H. *Substâncias húmicas aquáticas – interação com espécies metálicas*. São Paulo: Editora UNESP, **2003**.
- Rocha, J. C.; Sargentini Júnior, E. Zara, L. F.; Rosa, A. H.; Santos, A.; Burba, P. Reduction of mercury (II) by tropical river humic substances (Rio Negro) – a possible process of the mercury cycle in Brazil. *Talanta* **2000**, 53, 551-559.
- Roulet, M.; Lebel, J.; Mergler, D.; Lucotte, M.; Larribe, F. Fish diet and mercury exposure in a riparian Amazonian population. *Water, Air, Soil Pollut.* **1997**, 97, 31-44.
- Roulet, M.; Lucotte, M. Geochemistry of mercury in pristine and flooded ferralitic soils of a tropical rain forest in French Guiana, South America. *Water, Air, Soil Pollut.* **1995**, 80, 1079-1088.
- Roulet, M.; Lucotte, M.; Guimarães, J. R. D.; Rheault, I. Methylmercury in water, seston, and epiphyton of an Amazonian river and its floodplain, Tapajós River, Brazil. *Sci. Total Environ.* **2000**, 261, 43-59.
- Roulet, M.; Lucotte, M.; Rheault, I.; Tran, S.; De Freitas, G. Y. G.; Farella, N.; Souza do Valler, R.; Sousa, P. C. J.; De Jesus da Silva, E.; Mergler, D.; Amorim, M. Distribution and partition

- of total mercury in waters of the Tapajós river basin, Brazilian Amazon. *Sci. Total Environ.* **1998**, 213, 203-211.
- Rudd, J. W. M.; Taylor, C. D. Methane cycling in aquatic environments. *Adv. Aquat. Microb.* **1980**, 2, 77-150.
- Rytuba, J. J.; Mercury mine drainage and processes that control its environmental impact. *Sci. Total Environ.* **2000**, 260, 57-71.
- Santana-Casiano, J. M.; González-Dávila, M.; Rodriguez, M. J. e Milelero, F. J.; The effect of organic compounds in the oxidation kinetics of Fe (II). *Mar. Chem.* **2000**, 70: 211-222.
- Santos, T. C. R.; Rocha, J. C.; Barceló, D. Multiresidue analysis of rice pesticides by on-line solid phase extraction followed by LC-DAD. Influence of humic acids isolated from a brazilian estuary. *J. Environ. Anal. Chem.* **1998**, 67, 1-10.
- Schroeder, W. H.; Yawood, G.; Niki, H. Transformation processes involving Hg in atmosphere results from the literature survey. *Water, Air, Soil Pollut.* **1991**, 56, 653-656.
- Scully, N. M.; McQueen, D. J.; Lean, D. R. S. Hydrogen peroxide formation: the interaction of ultraviolet radiation and dissolved organic carbon in lake waters along a 43-75°N gradient. *Limnol. Oceanography* **1996**, 41, 540-548.
- Sellers, P.; Kelly, C. A.; Rudd, J. W. M.; Machutchin, A. R. Photodegradation of methylmercury in lakes. *Nature* **1996**, 380, 694-697.
- Siciliano, S. D.; O'Driscoll, N. J.; Lean, D. R. S. Microbial reduction and oxidation of mercury in freshwater lakes. *Environ. Sci. Technol.* **2002**, 36, 3064-3068.
- Silva, C. J. "Influência da variação do nível da água sobre a estrutura e o funcionamento de uma área alagável do Pantanal Matogrossense (Pantanal de Barão de Melgaço, Município de Santo Antônio de Leverger e Barão de Melgaço –MT)", **Tese de doutorado**, Instituto de Química, Universidade Federal de São Carlos (São Carlos), **1990**.
- Silva, G. S. "A dinâmica biogeoquímica do mercúrio na Bacia do Rio Negro (AM) e seus fluxos na interface água/atmosfera". **Tese de doutorado**, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas (Campinas), **2004**.
- Silva-Forsberg, M. C.; Forsberg, B. R.; Zeidemann, V. K. Mercury contamination in humans linked to river chemistry in the Amazon Basin. *Ambio* **1999**, 28, 519-521.

- Sioli, H. Amazônia. Fundamentos da ecologia da maior região de florestas tropicais. Editora Vozes, Petrópolis, RJ, **1985**.
- Sioli, H.; Scwabe, G. H.; Klinge, H. Limnological outlooks on Landscape-Ecology in Latin America. *Trop. Ecol.* **1969**, 10, 72-82.
- Smith, R. C.; Baker, K. S. Optical classification of natural waters. *Limnol. Oceanography* **1978**, 23, 260-267.
- Smith, R. C.; Baker, K. S. Optical properties of the clearest natural waters (200-800 nm). *Appl. Optics* **1981**, 20, 177-184.
- Southworth, B. A.; Voelker, B. M. Hydroxyl radical production via the Photo-Fenton reaction in the presence of fulvic acid. *Environ. Sci. Technol.* **2003**, 37, 1130-1136.
- Stein, E. D.; Cohen, Y.; Winer, A. M. Environmental distribution and transformation of mercury compounds. *CRC Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* **1996**, 26, 1-43.
- Sunda, W. G.; Huntsman, S. A. Effects of sunlight and anthropogenic alterations in atmospheric solar attenuation on manganese redox cycles in surface seawater. In: Effects of Solar Radiation on Biogeochemical Dynamics in Aquatic Environments, **1990**.
- Szakács, O.; Lasztity, A.; Horváth, Z. S. Breakdown of organic mercury compounds by hydrochloric acid-permanganate or bromide monochloride solution for the determination of mercury by cold vapour atomic absorption spectrometry. *Anal. Chim. Acta* **1980**, 121, 219-224.
- Theis, T. L.; Singer, P. C. Complexation of iron (II) by organic matter and its effect on iron (II) oxygenation. *Environ. Sci. Technol.* **1974**, 8, 569-573.
- Therriault, T. W.; Schneider, D. Predicting change in fish mercury concentrations following reservoir impoundment. *Environ. Pollution* **1998**, 101, 33-42.
- Tranvik, L.; Kokalj, S. Decreased biodegradability of dissolved organic carbon of phytoplankton origin due to interactive effects of UV radiation and humic matter. *Aquat. Microb. Ecol.* **1998**, 14, 301-307.
- Tremblay, A.; Luccote, M.; Schetagne, R. Total mercury and methylmercury accumulation in zooplankton of hydroelectric reservoirs in Northern Québec (Canada). *Sci. Total Environ.* **1998**, 213, 307-315.

- Vásquez, M. J.; Albuín, M.; Carro, A. M.; Lorenzo, R. A.; Cela, R. Experimental design approach for the extraction of methylmercury from certified reference materials using microwave energy. *Chemosphere* **1999**, 39, 1211-1224.
- Vianna, E. C. "A migração em um novo contexto sócio-cultural: o provisório permanente". **Dissertação de mestrado**, Fundação Oswaldo Cruz, Escola Nacional de Saúde Pública, 1998.
- Voelker, B. M.; Morel, F. M. M.; Sulzberger, B. Iron redox cycling in surface waters: effects of humic substances and light. *Environ. Sci. Technol.* **1996**, 31, 1004-1011.
- Voelker, B. M.; Morel, F. M. M.; Sulzberger, B.; Iron redox cycling in surface waters: effects of humic substances and light. *Environ. Sci. Technol.* **1997**, 31, 1004-1011.
- Waite, T. D.; Szymczak, R. Photoredox transformation of iron and manganese in marine systems: review of recent field investigations. In: Helz, G. R.; Zepp, R. G.; Crosby, D. G. Aquatic and Surface Photochemistry, Lewis Publishers, Ann Arbor, Mil, 39-52, **1994**.
- Wallace, A. R.; A narrative of travels on the Amazon and Rio Negro... Reeve and Co., London, **1853**.
- Wallschägnner, D.; Desai, M. V. M.; Wilken, R. D. The role of humic substances in the aqueous mobilization of mercury from contaminated floodplain. *Water, Air, Soil Pollut.* **1995**, 90, 507-520.
- Wang, G-S.; Hsieh, S-T.; Hong, C-S. Destruction of humic acid in water by UV light - Catalyzed oxidation with hydrogen peroxide. *Water Res.* **2000**, 34, 3882-3887.
- Wang, W.; Driscoll, C. T. Patterns of total mercury concentrations in Onondaga Lake, New York. *Environ. Sci. Technol.* **1995**, 29, 2261-2266.
- Wasserman, J. C.; Amouroux, D.; Wasserman, M. A. V.; Donard, O. F. X. Mercury speciation in sediments of a tropical coastal environment. *Environ. Technol.* **2002**, 23, 899-910.
- Watras, C. J.; Morrison, K. A.; Host, J. S.; Bloom, N. S. Concentration of mercury species in relationship to other site-specific factors in the surface waters of Northern Wisconsin Lakes. *Limnol. Oceanogr.* **1995**, 40, 556-565.
- Westö, G.; Determination of methylmercury compounds in foodstuffs II. Determination of methylmercury in fish, egg, meat and liver. *Acta. Chem. Scand.* **1967**, 20, 1790-1800.

- Wetzel, R. G.; Hatcher, P. G.; Bianchi, T. S. Natural photolysis by ultraviolet irradiance of recalcitrant dissolved organic matter to simple substrates for rapid bacterial metabolism. *Limnol. Oceanography* **1995**, 40, 1369-1380.
- WHO - World Health Organization. **(1990)** Methylmercury. *Geneva: Environment Health Criteria*, 118, 1-144.
- Winfrey, M. R.; Rudd, J. W. M.; Environmental Factors affecting the formation of methylmercury in low pH lakes. *Environ. Toxicol. Chem.* **1990**, 9, 853-869.
- Wright, D. R.; Hamilton, R. D. Release of methyl mercury from sediments: effects of mercury concentration, low temperature and nutrient addition. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* **1982**, 39, 1459-1467.
- Xie, H.; Zafirou, O. C.; Wei-Jun, C.; Zepp, R. G.; Wang, Y.; Photooxidation and its effects on the carboxyl content of dissolved organic matter in two coastal rivers in the Southeastern United States. *Environ. Sci. Technol.* **2004**, 38, 4113-4119.
- Yuan, J.; Shiller, M. A. The distribution of hydrogen peroxide in the southern and central Atlantic ocean. *Deep-Sea Research II* **2001**, 48, 2947-2970.
- Zafirou, O.C.; Jousset-Dubien, J.; Zepp, R.G. e Zika, R.G. Photochemical of natural waters. *Environ. Sci. Technol.* **1984**, 18, 358A-371A.
- Zara, L. F. "Redução de mercúrio inônico por substâncias húmicas aquáticas". **Tese de Doutorado**, Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista (Araraquara), 2002.
- Zepp, R. G.; Callaghan, T. V.; Erickson, D. J. Effects of enhanced solar ultraviolet radiation on biogeochemical cycles. *J. Photochem. Photobiol. B: Biology* **1998**, 46, 69-82.
- Zepp, R. G.; Faust, B. C.; Hoigné, J. Hydroxyl radical formation in aqueous reactions (pH3-8) of iron (II) with hydrogen peroxide the photo-fenton reaction. *Environ. Sci. Technol.* **1992**, 26, 313-319.
- Zuo, Y.; Jones, R. D. Photochemistry of natural dissolved organic matter in lake and wetland waters-production of carbon monoxide. *Water Res.* **1997**, 31, 850-858.

Capítulo 9. APÊNDICES



Foto do anoitecer no Rio Negro

9. APÊNDICES

Apêndice I

Dados referentes à campanha realizada no período de seca (24/01/02 a 04/02/02) em lagos e rios da Bacia do Rio Negro – Amazonas.

TABELA 9.I.1: Perfil vertical realizado no Lago Iara: 27/01/2002 às 14:00 h, medida de secchi = 1m e T = 29,6 °C.

Parâmetros	Superfície	1 m	3 m
pH	4,7	4,7	4,9
Condutividade ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	11,8	12,3	12,3
OD ($\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$)	4,3	5,0	5,0
TOC (mg L^{-1})	15,4 \pm 0,3	8,3 \pm 0,5	8,3 \pm 0,3
CO ₂ (mg L^{-1})	3,7 \pm 0,2	2,6 \pm 0,1	3,2 \pm 0,2
Hg _{total} (ng L^{-1})	11,3 \pm 0,6	9,7 \pm 0,3	10,1 \pm 0,4
Hg _{reativo} (ng L^{-1})	0,53 \pm 0,06	0,43 \pm 0,07	0,40 \pm 0,05
Hg _{orgânico} (ng L^{-1})	0,91 \pm 0,06	1,31 \pm 0,02	1,33 \pm 0,04
Hg _{orgânico} (%)	8,1	13,5	13,2

TABELA 9.I.2: Perfil vertical realizado no Lago Iara: 27/01/2002 às 23:00 h, T = 29,3 °C.

Profundidade	pH	Cond ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	OD ($\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$)	Hg _{total} (ng L^{-1})	Hg _{reativo} (ng L^{-1})	Hg _{orgânico} (ng L^{-1})	Hg _{orgânico} (%)
Superfície	4,7	11,8	4,7	13,9 \pm 0,5	0,43 \pm 0,04	1,21 \pm 0,07	8,7
1m	4,7	12,0	4,8	12,7 \pm 0,4	0,51 \pm 0,09	1,26 \pm 0,04	9,9
3m	4,7	11,3	4,8	13,1 \pm 0,2	< 0,3	1,23 \pm 0,06	9,4

TABELA 9.I.3: Perfil vertical realizado no Lago Iara: 28/01/2002 às 12:00 h, medida de secchi = 1 m e T = 31,6 °C.

Profundidade	pH	Cond ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	OD ($\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$)	Hg _{total} (ng L^{-1})	Hg _{reativo} (ng L^{-1})	Hg _{orgânico} (ng L^{-1})	Hg _{orgânico} (%)
Superfície	4,8	10,6	4,8	10,3 ± 0,5	0,42 ± 0,04	0,81 ± 0,05	7,9
1m	4,9	11,3	5,2	9,3 ± 0,4	0,5 ± 0,1	1,18 ± 0,03	12,7
3m	4,8	11,0	5,3	11,6 ± 0,3	0,3 ± 0,03	1,19 ± 0,04	10,3

TABELA 9.I.4: Perfil temporal dos parâmetros ambientais do Lago Araça: 31/01/2002-02/02/2002.

Horário (h)	T (°C)	Data	pH	Cond ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	OD ($\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$)	Hg _{total} (ng L^{-1})	Hg _{reativo} (ng L^{-1})	Hg _{orgânico} (ng L^{-1})	Hg _{orgânico} (%)
17:00	30,1	31/01	6,5	7,3	4,4	4,9±0,3	0,53±0,03	0,33±0,02	6,7
21:30	29,9	31/01	6,4	7,7	4,6	5,0±0,4	0,49±0,01	0,42±0,03	8,4
7:00	28,5	01/02	5,9	8,6	4,8	4,9±0,3	0,51±0,04	0,51±0,04	10,1
12:00	31,4	01/02	6,5	7,8	3,6	4,9±0,4	0,58±0,05	0,30±0,02	6,1
16:00	30,1	01/02	6,7	7,6	4,2	4,8±0,3	0,50±0,05	0,31±0,04	6,5
18:30	29,6	01/02	6,7	9,6	4,5	4,9±0,4	0,43±0,06	0,33±0,03	6,7
22:00	28,8	01/02	6,1	7,9	4,3	4,8±0,2	0,40±0,03	0,43±0,02	9,0
2:00	28,2	02/02	6,0	8,5	4,2	5,0±0,3	0,50±0,04	0,53±0,01	10,6

TABELA 9.I.5: Parâmetros ambientais de um igarapé em diferente locais de amostragem (30/01/2002).

Local	pH	T (°C)	Cond ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	OD ($\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$)	Hg _{total} (ng L^{-1})	Hg _{reativo} (ng L^{-1})	Hg _{orgânico} (ng L^{-1})	Hg _{orgânico} (%)
S: 01°20'80 W: 62°07'33	4,9	30,4	11,0	3,9	7,8±0,5	0,57±0,02	1,30±0,06	17,0
S: 01°22'38 W: 62°09'50	5,4	28,8	8,2	3,5	6,6±0,3	0,43±0,03	0,90±0,05	14,0
S: 01°23'52 W: 62°10'14	5,4	27,4	8,8	3,5	7,3±0,4	0,33±0,03	0,20±0,02	3,7
S: 01°24'42 W: 62°10'92	5,5	26,6	6,9	3,6	3,2±0,1	< 0,30	0,10±0,03	3,1

TABELA 9.I.6: Perfil temporal dos parâmetros ambientais do Lago Iara: 26/01/2002-28/01/2002.

Horário (h)	T (°C)	Data	pH	Cond ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	OD ($\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$)	Hg _{total} (ng L^{-1})	Hg _{reativo} (ng L^{-1})	Hg _{orgânico} (ng L^{-1})	Hg _{orgânico} (%)
16:00	31,1	26/01	4,5	11,3	5,4	12,9±0,2	1,53±0,03	1,03±0,02	8,0
22:30	30,3	26/01	4,4	12,7	5,6	13,0±0,3	1,79±0,01	1,12±0,03	8,6
6:00	28,5	27/01	4,9	12,6	5,8	12,9±0,4	2,11±0,04	1,31±0,04	10,2
11:40	32,4	27/01	4,5	11,8	4,6	13,2±0,4	2,18±0,05	0,98±0,02	7,4
15:00	30,6	27/01	4,7	11,6	5,2	12,8±0,3	1,50±0,05	1,01±0,04	7,9
19:30	29,8	27/01	4,7	11,6	5,5	12,7±0,2	1,83±0,06	1,09±0,03	8,6
23:40	28,5	27/01	4,3	11,9	5,3	13,4±0,3	1,40±0,03	1,23±0,02	9,2
5:00	28,1	28/01	4,2	12,5	5,2	13,0±0,2	2,10±0,04	1,23±0,01	9,5

TABELA 9.I.7: Perfil temporal dos parâmetros ambientais do Rio Branco (águas brancas): 31/01/2002-02/02/2002.

Horário (h)	T (°C)	Data	pH	Cond (μS cm⁻¹)	OD (mg O₂ L⁻¹)	Hg_{total} (ng L⁻¹)	Hg_{reativo} (ng L⁻¹)	Hg_{orgânico} (ng L⁻¹)	Hg_{orgânico} (%)
15:30	30,2	31/01	6,8	28,3	4,4	4,9±0,3	0,53±0,03	0,33±0,02	6,7
20:30	29,6	31/01	6,7	28,7	4,6	5,0±0,4	0,49±0,01	0,42±0,03	8,4
5:30	28,2	01/02	6,9	29,6	4,8	4,9±0,3	0,51±0,04	0,51±0,04	10,1
10:20	30,4	01/02	7,0	28,8	3,6	4,9±0,4	0,58±0,05	0,30±0,02	6,1
12:40	31,1	01/02	7,1	29,6	4,2	4,8±0,3	0,50±0,05	0,31±0,04	6,5
17:30	28,9	01/02	6,8	29,6	4,5	4,9±0,4	0,43±0,06	0,33±0,03	6,7
20:50	28,7	01/02	7,3	28,9	4,3	4,8±0,2	0,40±0,03	0,43±0,02	9,0
1:00	28,1	02/02	7,2	28,5	4,2	5,0±0,3	0,50±0,04	0,53±0,01	10,6

APÊNDICE II

Dados referentes à campanha realizada no período de seca (17/01/03 a 27/01/03) em lagos e rios da Bacia do Rio Negro – Amazonas.

TABELA 9.II.1: Valores das concentrações das espécies de Hg em águas provenientes da Bacia do Rio Negro. As concentrações estão expressas em ng L^{-1} .

Locais	Hg _{reativo}	Hg _{total}	Hg _{orgânico}	%Hg _{orgânico}
Rio Branco	< 0,3	0,8 ± 0,1	0,03 ± 0,01	3,8
Rio Unini	< 0,3	2,3 ± 0,3	0,15 ± 0,01	6,5
Rio Jaú	< 0,3	4,7 ± 0,3	0,12 ± 0,01	2,6
Rio Juaperi	< 0,3	2,3 ± 0,2	0,23 ± 0,01	10,0
Rio Caurés	< 0,3	3,1 ± 0,3	0,17 ± 0,01	5,5
Lago Iara	< 0,3	2,7 ± 0,2	0,40 ± 0,01	14,8
Lago Araçá	< 0,3	2,7 ± 0,1	0,21 ± 0,01	7,8

TABELA 9.II.2: Especificação de nitrogênio nas águas coletadas em expedição para a Bacia do Rio Negro (AM), em Janeiro de 2003. Os resultados estão expressos em $\mu\text{g L}^{-1}$.

Locais	NH ₃	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	N _t
Rio Branco	< 5,0	< 25,0	< 25,0	< 25,0
Rio Unini	6,1 ± 0,2	< 25,0	< 25,0	6,1 ± 0,2
Rio Jaú	9,4 ± 0,4	156,1 ± 0,4	< 25,0	165,5 ± 0,6
Rio Juaperi	6,8 ± 0,3	< 25,0	< 25,0	6,8 ± 0,3
Rio Caurés	< 5,0	< 25,0	< 25,0	< 25,0
Lago Iara	6,6 ± 0,2	35,0 ± 0,3	< 25,0	41,6 ± 0,4
Lago Araçá	< 5,0	142,0 ± 0,5	< 25,0	142,0 ± 0,5

TABELA 9.II.3: Caracterização das águas da Bacia do Rio Negro (Janeiro 2003) por CO₂, COT e sulfato.

Locais	COT (mg L ⁻¹)	CO ₂ (mg L ⁻¹)	SO ₄ ²⁻ (mg L ⁻¹)
Rio Branco	3,5 ± 0,3	3,0 ± 0,1	27,7 ± 0,3
Rio Unini	12,1 ± 0,2	5,4 ± 0,2	4,9 ± 0,2
Rio Jaú	7,6 ± 0,1	2,5 ± 0,2	8,8 ± 0,4
Rio Juaperi	8,0 ± 0,2	4,3 ± 0,1	13,6 ± 0,4
Rio Caurés	12,2 ± 0,3	5,0 ± 0,2	11,2 ± 0,3
Lago Iara	15,0 ± 0,3	7,6 ± 0,2	11,5 ± 0,3
Lago Araçá	11,2 ± 0,3	3,6 ± 0,1	10,0 ± 0,2

TABELA 9.II.4: Caracterização físico-química das águas da Bacia do Rio Negro (AM), coletadas em campanha realizada em Janeiro de 2003.

Locais	pH	Condutividade (μS cm ⁻¹)	OD (mg L ⁻¹)	E _H (mV)
Rio Branco	6,8	40,7	3,8	290,0
Rio Unini	5,9	24,9	2,0	121,0
Rio Jaú	3,9	17,3	3,1	303,1
Rio Juaperi	4,8	21,6	3,1	330,0
Rio Caurés	5,5	36,7	4,3	316,9
Lago Iara	4,1	13,1	3,8	341,2
Lago Araçá	5,8	23,3	3,9	350,0

APÊNDICE III

Dados referentes à campanha realizada no período de chuva (05/06/03 a 14/06/03) em lagos e rios da Bacia do Rio Negro – Amazonas.

TABELA 9.III.1: Valores das espécies de mercúrio em águas da Bacia do Rio Negro.

	Hg_{reativo} (ng L⁻¹)	Hg_{total} (ng L⁻¹)	Hg_{orgânico} (ng L⁻¹)	Hg_{orgânico} (%)
Igarapé do Mudo	< 0,3	< 0,3	< 0,006	-
Igarapé Duque	< 0,3	2,1 ± 0,02	< 0,006	< 0,3
Igarapé Campina	0,7 ± 0,03	4,2 ± 0,01	< 0,006	< 0,1
Igarapé do Julião	0,4 ± 0,01	1,7 ± 0,01	< 0,006	< 0,4
Igarapé Jutai	0,5 ± 0,01	2,9 ± 0,03	< 0,006	< 0,2
Tarumã/Tarumã Mirim	< 0,3	4,7 ± 0,05	0,04 ± 0,01	0,8

TABELA 9.III.2: Valores obtidos dos ânions quantificados em águas da Bacia do Rio Negro.

	CO₂ (mg L⁻¹)	NO₂⁻ (µg L⁻¹)	NO₃⁻ (µg L⁻¹)	NH₃ (µg L⁻¹)	SO₄²⁻ (mg L⁻¹)
Igarapé do Mudo	2,7	< 25	< 25	4,3	6,5
Igarapé Duque	2,9	< 25	106,7	4,5	4,1
Igarapé Campina	2,4	< 25	70,5	20,1	4,9
Igarapé do Julião	0,3	< 25	< 25	4,8	5,7
Igarapé Jutai	3,9	< 25	< 25	4,5	6,8
Tarumã/Tarumã Mirim	4,5	< 25	< 25	4,6	6,1

TABELA 9.III.3: Caracterização físico-química das águas da Bacia do Rio Negro- AM

	Cond. (μS)	pH	OD (mg L^{-1})	COT (mg L^{-1})	E_H (mV)	T (°C)
Igarapé do Mudo	12	4,7	3,9	10,3 \pm 0,2	+ 310	28,0
Igarapé Duque	11	4,9	5,9	5,6 \pm 0,1	+ 350	25,3
Igarapé Campina	46	3,9	5,0	23,7 \pm 0,3	+ 330	26,2
Igarapé do Julião	10	4,9	3,9	10,9 \pm 0,3	+ 320	27,0
Igarapé Jutai	11	4,9	4,1	14,3 \pm 0,3	+ 330	26,9
Tarumã/Tarumã Mirim	12	4,8	3,9	14,4	+ 308	26,5

APÊNDICE IV

Dados referentes à campanha realizada no período de seca (17/01/04 a 08/02/04) em lagos e rios da Bacia do Rio Negro – Amazonas.

TABELA 9.IV.1: Especificação de Hg nas amostras de água coletadas na Bacia do Rio Negro em Janeiro de 2004.

Pontos	Hg_{total} (ng L⁻¹)	Hg_{reativo} (ng L⁻¹)	Hg_{orgânico} (ng L⁻¹)	Hg_{orgânico} (%)
Lago Nazaré	10,4 ± 0,3	1,17 ± 0,06	0,92 ± 0,04	8,8
Canal Lago Nazaré	10,0 ± 0,4	0,45 ± 0,03	1,21 ± 0,02	12,1
Lago Interior	29,1 ± 0,3	0,76 ± 0,12	1,63 ± 0,03	5,6
Lago Iara	14,6 ± 0,1	1,50 ± 0,05	0,84 ± 0,13	5,7
Rio Aracá	5,9 ± 0,3	1,99 ± 0,14	0,13 ± 0,01	2,2
Lago Fernandola	8,8 ± 0,4	1,15 ± 0,06	0,41 ± 0,07	4,7
Confluência Rio Negro x Rio Araçá	9,0 ± 0,2	5,20 ± 0,05	0,34 ± 0,02	3,8
Lago Ramada	16,1 ± 0,5	3,94 ± 0,31	0,42 ± 0,01	2,6
Rio Demini	8,1 ± 0,6	1,09 ± 0,07	0,49 ± 0,01	6,0
Rio Branco	4,6 ± 0,2	< 0,3	0,05 ± 0,01	1,0
Lago Nazaré	11,3 ± 0,2	4,33 ± 0,08	0,85 ± 0,02	7,5
Rio Caurés	11,1 ± 0,2	1,06 ± 0,04	0,60 ± 0,02	5,4

TABELA 9.IV.2: Caracterização físico-química das águas da Bacia do Rio Negro (AM), coletadas em campanha realizada em Janeiro de 2004.

Pontos	TOC (mg L⁻¹)	pH	Condutividade (μS cm⁻¹)	OD (mg L⁻¹)	T (°C)
Lago Nazaré	20,9 ± 0,3	4,4	17,0	4,7	34,0
Canal Lago Nazaré	25,1 ± 0,2	4,4	65,0	5,5	31,2
Lago Interior	31,2 ± 0,3	4,7	14,0	0,2	29,2
Lago Iara	15,3 ± 0,5	4,6	10,0	4,2	30,9
Rio Aracá	8,9 ± 0,4	6,2	12,0	4,7	31,3
Lago Fernandola	6,5 ± 0,3	4,2	12,0	4,2	29,5
Confluência Rio Negro x Rio Aracá	10,2 ± 0,2	4,8	13,0	4,0	31,3
Lago Ramada	13,3 ± 0,3	4,7	12,0	4,2	32,1
Rio Demini	6,7 ± 0,3	6,8	17,0	6,5	32,3
Rio Branco	5,3 ± 0,2	7,2	28,0	5,3	30,0
Lago Nazaré	18,6 ± 0,4	4,7	16,0	4,2	27,9
Rio Caurés	11,8 ± 0,1	5,0	12,0	5,9	29,3
Igarapé do Tarumã e do Tarumã Mirim	14,6 ± 0,2	4,4	8,0	3,8	31,5

APÊNDICE V

Dados referente ao material referência certificado para Hg_{total} e metilHg em sedimentos (BCR-580).

Os sedimentos foram coletados em dois locais diferentes, um próximo ao descarte de uma indústria petroquímica e o outro uma pouco mais distante, ambos na Lagoa Ravenna em 1994. Os sedimentos superficiais (250 kg no total) foram coletados empregando uma garra de 30/40 cm. Em seguida, os mesmos foram secos a temperatura de 25 °C em uma câmara de secagem e peneirados em peneira de 2 mm. Logo após os sedimentos foram estocados em sacolas de polietileno e transportados para o Centro de Pesquisa de Ispra na Itália. Neste local os sedimentos foram processados e peneirados em peneira de 90 μm . A fração < 90 μm foi coletada em um recipiente de PVC e homogeneizada por 14h a 48 rpm. Em seguida, um total de 1100 potes de 40g foram preenchidos com sedimento contendo Hg e metilHg. Parte destes foram submetidos a testes de estabilidade e homogeneização, seguidos de calibração interlaboratorial para mercúrio total e metilmercúrio.

TABELA 9.V.1: Mercúrio e metilmercúrio no sedimento estuarino (BCR-580).

Tamanho unitário	40,0 g
Hg ($mg\ kg^{-1}$)	132 ± 3 (base seca)
MetilHg ($\mu g\ kg^{-1}$)	$75,5 \pm 3,7$ (base seca)
Indústria certificadora	Instituto para Material de Referência e Medidas (IRMM)