

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

DISTRIBUIÇÃO DO MERCÚRIO LÁBIL NO SEDIMENTO  
DO RESERVATÓRIO DE BALBINA - AM/BRASIL

CÁSSIO AUGUSTO DA SILVA OLIVEIRA

MANAUS-AM

2016

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

CÁSSIO AUGUSTO DA SILVA OLIVEIRA

DISTRIBUIÇÃO DO MERCÚRIO LÁBIL NO SEDIMENTO  
DO RESERVATÓRIO DE BALBINA - AM/BRASIL

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

Orientador: Prof. Dr. Ézio Sargentini Junior

MANAUS-AM

2016

## Ficha Catalográfica

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

Silva Oliveira, Cássio Augusto da  
S586d DISTRIBUIÇÃO DO MERCÚRIO LÁBIL NO SEDIMENTO DO  
RESERVATÓRIO DE BALBINA - AM/BRASIL / Cássio Augusto da  
Silva Oliveira. 2016  
79 f.: il.; 31 cm.

Orientador: Ézio Sargentini Junior  
Dissertação (Mestrado em Química - Analítica) - Universidade  
Federal do Amazonas.

1. Mercúrio. 2. Sedimento. 3. Balbina. 4. Quimiometria. I.  
Sargentini Junior, Ézio II. Universidade Federal do Amazonas III.  
Título

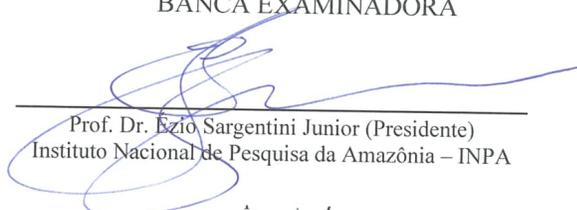
CÁSSIO AUGUSTO DA SILVA OLIVEIRA

DISTRIBUIÇÃO DO MERCÚRIO LÁBIL NO SEDIMENTO  
DO RESERVATÓRIO DE BALBINA - AM/BRASIL

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

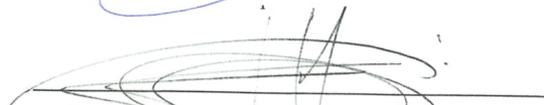
Aprovado em 18 de agosto 2016.

BANCA EXAMINADORA



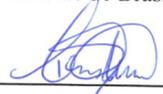
---

Prof. Dr. Ezio Sargentini Junior (Presidente)  
Instituto Nacional de Pesquisa da Amazônia – INPA



---

Prof. Dr. Luiz Fabrício Zara (Membro externo UnB)  
Universidade de Brasília - UnB



---

Prof.ª Dr.ª Tereza Cristina de Souza Oliveira, (Membro UFAM)  
Universidade Federal do Amazonas - UFAM

Aos meus pais, Raimundo Rodrigues de Oliveira e Francisca das Chagas da Silva Oliveira pelo amor, carinho, incentivo e apoio que sempre tive em abundância.

Ao meu irmão Goldema  
Francisco da Silva Oliveira pelo  
incentivo, força e apoio se não  
fosse por você eu não chegaria até  
aqui.

À minha amada esposa Wsneily  
Neves Pessoa Luino Oliveira por  
estar sempre ao meu lado.

*Amor Vincit Omnia.*

## AGRADECIMENTOS

O conhecimento pode ser adquirido por uma única pessoa, mas não pode ser construído por uma única pessoa, sempre haverá aquele que contribuirá direta ou indiretamente para a construção do conhecimento e conseqüentemente para a evolução da humanidade. Pesando assim quero agradecer a todos que contribuíram para que este trabalho fosse feito:

Primeiramente gostaria de agradecer ao Pai pela importante contribuição de ter criado o universo.

Gostaria de agradecer especialmente a toda a minha família, mas principalmente aos meus irmãos e irmãs, Sheila Marina da Silva Rodrigues, Goldema Francisco da Silva Oliveira, Mario Junior da Silva Oliveira, Diego da Silva Oliveira, Raufre Ranier da Silva Oliveira e Rainaer Kelly da Silva Oliveira por tudo, se eu pudesse escolher em que família nascer escolheria nascer na nossa. Amo todos vocês.

Ao Dr. Ézio Sargentini Junior pelos ensinamentos, mas principalmente pela amizade e confiança. Sou um grande fã da sua sabedoria, sanidade mental e espiritual.

Ao Dr. Luiz Fabricio Zara, Coordenador do projeto de Biomarcadores de Toxicidade de Mercúrio Aplicados ao Setor Hidrelétrico na Região Amazônica, pelo apoio financeiro e pelas contribuições em discussões científicas.

Ao Msc. Jussival Novaes pelas contribuições durante as coletas de sedimento em Balbina e durante o preparo das amostras no laboratório, mas principalmente pela amizade e parceria.

Ao Msc. Marcos Alexandre Bolson principalmente pelos conhecimentos analíticos que pude absorver nas infinitas perguntas que lhe fiz e você pacientemente respondeu.

À minha grande amiga Jaqueline Mendes de Oliveira pelo apoio que sempre me deu mesmo estando longe.

Ao Msc. Edizon Veiga Lopes se não fosse por você nem mestrado eu teria feito, mas gostaria de agradecer principalmente pelo café que você sovinou de mim nestes dois anos e me obrigou a agradecer como forma de pagamento. Bom, trato é trato e agora está feito.

Ao Msc. Renan Feitosa pelas viagens filosóficas pelo mundo mal-interpretado da ciência e da vida cotidiana se sabe que as coisas não irão melhorar, mas a quinta essência da ilusão humana não nos permite desistir.

Ao Msc. Abraão Alexandre pelas conversas, pelo exercício do pensamento crítico e pela busca do verdadeiro significado de ser químico.

Ao Dr. Ademir dos Santos pelas contribuições e ensinamentos que o senhor saiba que aprendi muito nas poucas conversas que tivemos durante o Workshop de Biomarcadores de Toxicidade do Mercúrio Aplicados ao Setor Hidrelétrico na Região Amazônica.

À Dr<sup>a</sup>. Daniela Kasper por ter me ensinado a operar o analisador de mercúrio da TEKTRAN e pelas suas contribuições com comentários e dicas para o bom desenvolvimento deste trabalho.

À Msc. Larissa Torrezani pela contribuição na análise granulométrica, de mercúrio total e troca de ideias, foi muito bom.

À Serviço Geológico do Brasil (CPRM) especificamente ao laboratório de sedimentologia pelas análises realizadas.

À Venturo Análises pela análise dos Sulfetos Volatilizáveis por acidificação e determinação de Metais Extraídos Simultaneamente.

À Coordenação de Aperfeiçoamento Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa concedida.

Gostaria de agradecer especialmente a Fundação Sargentini pelo apoio técnico e financeiro para este trabalho foi a coluna mestra, ou seja, fundamental para que nossos objetivos se cumprissem.

Sem mais, gostaria de dizer que sou grato a todos que contribuíram direta ou indiretamente para que este trabalho fosse feito! Meu sincero obrigado e saibam que estou pronto para retribuir os favores quando e onde cada um precisar.

## AUXÍLIOS FINANCEIROS:

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

P&D: 6631-0001/2012

Contrato Jirau 004/13



Assessoria de Sustentabilidade e Responsabilidade Socioambiental



CAPES – Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior



UFAM – Universidade Federal do Amazonas

PPGQ – Programa de Pós-Graduação em Química



INPA – Instituto Nacional de Pesquisa da Amazônia

LQAA - Laboratório de Química Analítica Ambiental



Quem decidir se colocar como juiz da Verdade e do Conhecimento será naufragado pela gargalhada dos deuses.

- Albert Einstein

Rotineiramente desqualificamos testemunhos e exigimos comprovação. Isto é, estamos tão convencidos da justeza de nosso julgamento que invalidamos provas que não se ajustem a ele. Nada que mereça ser chamado de verdade pode ser alcançado por esses meios.

- Marilynne Robinson, The Death of Adam

Ah, minha alma, prepare-se para encontrar Aquele que sabe fazer perguntas.

- T. S. Eliot

## RESUMO

A associação do mercúrio com a composição granulométrica e os diferentes aspectos geoquímicos do sedimento, pode oferecer informações importantes sobre a mobilidade deste elemento nos compartimentos ambientais. Os reservatórios são ambientes complexos de serem estudados, pois podem ser divididos em três compartimentos ambientais sendo eles, compartimento Fluvial, de Transição e Lacustre, no entanto, o interesse em estudar a associação do mercúrio com os aspectos geoquímicos em reservatórios construídos a partir do represamento de rios amazônicos se deve principalmente ao impacto que estas construções causam no ciclo biogeoquímico do mercúrio. O sedimento é um dos compartimentos ambientais afetado pela inundação de parte da floresta que constitui a margem dos rios, e esta inundação causa mudanças na composição geoquímica deste compartimento ambiental, devido ao acréscimo de matéria orgânica e de metais com potencial tóxico como é o caso do mercúrio. Neste sentido este estudo teve como objetivo principal avaliar os aspectos geoquímicos que favorecem a distribuição de mercúrio lábil no sedimento do reservatório de Balbina. Para tanto a coleta de sedimento foi realizada em 10 pontos de amostragem localizados a montante da barragem durante o mês de maio de 2015, período sazonal chuvoso. Nestas amostras foram determinadas a concentração de mercúrio total (HgT) usando o analisador de mercúrio *Direct Mercury Analyzer* (DMA-80). A extração do mercúrio lábil (HgL), ferro lábil (FeL), alumínio lábil (AIL) e manganês lábil (MnL) foram feitas usando o método U. S EPA 3051a. A concentração do HgL foi determinada usando o espectrômetro de fluorescência atômica do vapor frio, Tekran, modelo 2600, as concentrações do FeL, MnL e AIL foram determinadas usando ICP-OS, Thermo®, modelo iCAP 7600 Series. O teor de matéria orgânica (TMO) foi feito seguindo a metodologia 2540-G do Standard Methods Online e para a análise granulométrica, utilizou-se o granulômetro por difração a laser Mastersizer 2000, da Malvern. Os resultados obtidos foram analisados usando o coeficiente de correção de Spearman, regressão linear simples (RLS) e as ferramentas quimiométricas Análise Hierárquica de Cluster (AHC) e Análise das Componentes Principais (ACP). O TMO variou na faixa de 2,08 - 48,29%, a composição granulométrica apresentou porcentagem nas seguintes faixas, areia 46,86 - 94,18%, silte 4,97 - 48,03% e argila 0,85 - 5,92%. A concentração de HgT variou entre 0,0123 - 0,3072 mg de HgT kg<sup>-1</sup>. A variação da concentração dos metais extraídos foram, 4132,39 - 211896,20 mg de FeL kg<sup>-1</sup>, 1613,64 - 46437,64 mg de AIL kg<sup>-1</sup>, 0,0176 - 0,6133 mg de MnL kg<sup>-1</sup> e 0,000 - 0,2560 mg de HgL kg<sup>-1</sup>. A porcentagem de HgL no sedimento variou de 0 a 83% em relação a concentração de HgT e esta variação foi influenciada pela característica geoquímica de cada ponto de coleta. O coeficiente de correlação de Spearman mostrou que o HgL possui correlação forte positiva para o TMO, silte, argila, FeL, MnL e AIL e forte negativa para a areia. Estas correlações foram ratificadas pelo estudo quimiométrico destas variáveis, de forma que a AHC e ACP mostraram a existência de três grupos de sedimento distinto no reservatório de Balbina. A concentração de HgL é alta no compartimento fluvial (entrada do rio Uatumã e seus tributários), no compartimento de transição (centro do reservatório) ocorre uma diminuição na concentração e no compartimento lacustre (próximo a barragem) ocorre um aumento na concentração. A RLS mostrou que concentração de HgT e HgL estão fortemente correlacionadas e foi constatado que o HgT segue o mesmo padrão de comportamento apresentado pelo HgL. A labilidade do mercúrio no sedimento pode estar sendo influenciada pela elevada concentração de FeL, AIL, MnL, matéria orgânica e pH.

**Palavras chave:** Mercúrio, Sedimento, Balbina, Quimiometria.

## ABSTRACT

The association of mercury with the granulometric composition and different geochemical aspects of sediment, can provide important information about the mobility of this element in the environmental compartments. The reservoirs are complex environments being studied, as can be divided into three environmental compartments with them, Fluvial compartment, Transition compartment and Lakeside compartment, however, the interest in studying the association of mercury with the geochemical aspects in reservoirs constructed from impoundment Amazonian rivers is mainly due to the impact these buildings have on the biogeochemical cycle of mercury. Sediment is one of the environmental compartments affected by the flooding of the forest is the river banks, and this flood causes changes in the geochemical composition of this environmental compartment due to the addition of organic matter and metals with toxic potential such as the Mercury. In this sense this study aimed to evaluate the geochemical aspects that favor the distribution of labile mercury in sediment Balbina Reservoir. For both the sediment samples were collected in 10 sampling sites located upstream of the dam during the month of May 2015, seasonal rainy period. In these samples were determined by mercury concentration (HgT) mercury analyzer using Direct Mercury Analyzer (DMA-80). The extraction of labile mercury (HgL), labile iron (FeL), labile aluminum (AIL) and labile manganese (MnL) were made using the U. S 3051st EPA method. The concentration of HCl was determined using atomic fluorescence spectrometer cold vapor, Tekran, model 2600, the FeL concentrations, MnL, and AIL were determined using ICP-OS, Thermo®, iCAP 7600 Series model. The content of organic matter (TMO) was done following the 2540-G of the Standard Methods Online methodology and for particle size analysis, we used the particle size analyzer by laser diffraction Mastersizer 2000 from Malvern. The results were analyzed using the Spearman correction coefficient, simple linear regression (RLS) and chemometric tools Hierarchical Cluster Analysis (HCA) and Analysis of Main Components (ACP). TMO varied in the range from 2.08 to 48.29%, the granulometric composition presented in the following percentage ranges, sand 46.86 to 94.18%, silt from 4.97 to 48.03% and clay from 0.85 to 5.92%. The concentration of HgT ranged from 0.0123 to 0.3072 mg HgT kg<sup>-1</sup>. Varying the concentration of the extracted metals were 4132.39 to 211,896.20 mg FeL kg<sup>-1</sup>, 1613.64 to 46437.64 mg AIL kg<sup>-1</sup>, from 0.0176 to 0.6133 mg MnL kg<sup>-1</sup> and from 0.000 to 0.2560 mg HgL kg<sup>-1</sup>. The percentage of HgL in the sediment ranged from 0 to 83% over the concentration of HgT and this variation was influenced by the geochemical characteristics of each collection point. The Spearman correlation coefficient showed that the HgL has positive strong correlation to the TMO, silt, clay, FeL, MnL and AIL and strong negative to the sand. These correlations were ratified by chemometric study of these variables, so that the AHC and ACP showed the existence of three different sediment groups in the Balbina Reservoir. The concentration of HgL is high in the river compartment (in the river Uatumã and its tributaries), the transition compartment (center of the vessel) there is a decrease in concentration and lacustrine compartment (near the dam) there is an increase in concentration. The RLS showed that concentration of HgT and HgL are strongly correlated and it was found that the HgT follows the same pattern of behavior exhibited by HgL. The lability of mercury in the sediment can be influenced by the high concentration of FeL, AIL, MnL, organic matter and pH.

**Keywords:** Mercury, Sediment, Balbina, Chemometrics.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Localização dos pontos de coleta de sedimento no reservatório de Balbina. Onde: Compartimento Lacustre (M01 e M02), compartimento de Transição (M04, M05, M06 e M08,) e compartimento Fluvial (M07, M09, M10 e M11). .....	36
Figura 2 - Draga Birge-Eckman usada neste estudo para coletar o sedimento do reservatório de Balbina. ....	37
Figura 3 - Procedimento adotado durante a coleta de sedimento no reservatório de Balbina. ....	38
Figura 4 - Granulômetro por difração a laser Mastersizer 2000, da Malvern usado na análise granulométrica do sedimento. ....	39
Figura 5 – Procedimento de extração dos metais lábeis do sedimento do reservatório de Balbina adotado pelo LQAA/ INPA .....	40
Figura 6 - Etapa de filtração do material extraído do sedimento do reservatório de Balbina. ....	41
Figura 7 - ICP-OES Thermo®, modelo iCAP 7000 Series usado nas determinações de FeL, AlL e MnL no sedimentos do reservatório de Balbina. ....	42
Figura 8 - Tekran modelo 2600 usado na determinação de mercúrio lábil no sedimento do reservatório de Balbina. ....	43
Figura 9 - Composição granulométrica do sedimento do reservatório de Balbina, em maio de 2015. ....	48
Figura 10 - Teor de matéria orgânica presente no sedimento do reservatório de Balbina em maio de 2015. ....	49
Figura 11 - Variação da concentração entre os pontos de coleta do Manganês lábil no sedimento do reservatório de Balbina em maio de 2015. ....	51
Figura 12 - Variação da concentração entre os pontos de coleta do Alumínio lábil no sedimento do reservatório de Balbina em maio de 2015. ....	51
Figura 13 - Variação da concentração entre os pontos de coleta do Ferro lábil no sedimento do reservatório de Balbina em maio de 2015. ....	51
Figura 14- Concentração de mercúrio lábil extraído do sedimento do Reservatório de Balbina coletado em maio de 2015. ....	53
Figura 15 - Dendograma da análise de cluster mostrando os grupos formados pelos pontos de coleta do sedimento do reservatório de Balbina. ....	56
Figura 16 - Gráfico de scores da análise das componentes principais. ....	59
Figura 17 - Gráfico de loading da análise das componentes principais. ....	59
Figura 18 - Concentração de HgT no sedimento do reservatório de Balbina em maio de 2015. ....	61
Figura 19 - Regressão Linear da concentração de HgT versos a concentração de HgL determinados no sedimento do reservatório de Balbina em maio de 2015. ....	66

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Impactos causados pela construção e operação de reservatórios.....	26
Tabela 2 - Principais características do reservatório de Balbina.....	33
Tabela 3 – Descrição dos pontos de coleta de sedimento no reservatório de Balbina e suas respectivas coordenadas geográficas.....	34
Tabela 4 - Parâmetros de funcionamento do forno micro-ondas configurados de acordo com o que é recomendado pela U. S EPA 3051a.....	41
Tabela 5 - Condições operacionais do Espectrofotômetro de Emissão Óptica por plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), Thermo®, modelo iCAP 7600 Series.....	43
Tabela 6 - Valores que o $\rho$ pode assumir para o coeficiente de correlação de Spearman e suas respectivas interpretações.....	46
Tabela 7 - Coeficiente de correlação de Spearman com $p < 0,05$ evidenciando as relações entre as variáveis geoquímicas determinadas no sedimento do reservatório de Balbina.....	46
Tabela 8 - Matriz de extração das componentes principais contendo os autovalores, porcentagem da variância explicada e o número de componentes que serão usadas.....	57
Tabela 9 - Matriz de correlação entre as componentes principais e os parâmetros geoquímicos em estudo.....	58
Tabela 10 - Concentração de mercúrio total em sedimentos (base seca) de diferentes localidades.....	62
Tabela 11 - Valores orientadores utilizados pelo Canadá para metais em sedimentos de água doce.....	63
Tabela 12 - Avaliação da qualidade do sedimento (base seca) do reservatório de Balbina comparando a concentração de HgT obtidas neste estudo com os VGQS Canadenses TEL e PEL.....	64
Tabela 13 - Concentração de mercúrio total (HgT), mercúrio lábil (HgL) e porcentagem de mercúrio lábil (%HgL) em relação a concentração de HgT no sedimento do reservatório de Balbina em maio de 2015.....	65
Tabela 14 - Resultados das medidas dos parâmetros físico-químicos da água do fundo do reservatório de Balbina (Brasil/AM) realizadas durante a coleta de sedimento em maio de 2015.....	76
Tabela 15 - Resultados das determinações dos metais Fe, Al e Mn lábil realizadas no sedimento coletado no reservatório de Balbina (Brasil/AM) em maio de 2015, usando ICP-OS e o método U. S EPA 3051a na fração <2mm.....	77
Tabela 16 - Resultados das determinações da concentração média de mercúrio lábil realizada no sedimento coletado no reservatório de Balbina (Brasil/AM) em maio de 2015, utilizando um analisador de espectrometria por absorção de fluorescência e o método U. S EPA 3051a na fração <2mm.....	78
Tabela 17 - Resultados das determinações da concentração de mercúrio total realizada no sedimento coletado no reservatório de Balbina (Brasil/AM) em maio de 2015, o analisador de mercúrio <i>Direct Mercury Analyzer</i> (DMA-80), da Milestone.....	79

## SUMÁRIO

1.	Introdução .....	18
1.1.	Mercúrio.....	18
1.1.1.	Espécies químicas do mercúrio .....	18
1.1.2.	Mercúrio no meio ambiente .....	19
1.1.3.	Efeito do mercúrio à saúde .....	21
1.1.4.	Mercúrio em sedimento .....	22
1.1.5.	Mercúrio no amazonas e a mineração de ouro.....	23
1.2.	Reservatório .....	25
1.2.1.	Impacto causado pela construção de reservatórios.....	25
1.2.2.	Conceitos limnológicos básicos dos reservatórios .....	27
1.3.	Mercúrio em reservatórios .....	28
1.3.1.	Mercúrio no reservatório de Balbina .....	30
2.	Objetivo Geral.....	32
3.	Objetivos Específicos .....	32
4.	Materiais e métodos.....	33
4.1.	Descrição da área de estudo .....	33
4.2.	Amostragem e análises em laboratório.....	34
4.2.1.	Coleta de sedimento.....	37
4.2.2.	Determinação de umidade e teor de matéria orgânica.....	38
4.2.3.	Análise Granulométrica .....	39
4.2.4.	Descontaminação da vidraria e dos reagentes usados na extração e determinação dos metais.. .....	40
4.2.5.	Extração das amostras de sedimento para a determinação de Fe, Al, Mn lábil e Hg lábil com HNO <sub>3</sub> (Método U. S EPA 3051a) .....	40
4.2.6.	Determinação de Fe, Al e Mn .....	42
4.2.7.	Determinação de mercúrio lábil .....	43
4.2.8.	Determinação de mercúrio total .....	44
4.3.	Análises estatísticas .....	44
5.	Resultados e discussão.....	45
5.1.	Análise do coeficiente de correlação entre as variáveis em estudo.....	45
5.2.	Granulometria e teor de matéria orgânica.....	47
5.3.	Metais .....	50
5.3.1.	Ferro lábil (FeL), Alumínio lábil (AIL) e Manganês lábil(MnL) .....	50

5.4. Mercúrio Lábil (HgL).....	53
5.5. Influência da característica geoquímica do sedimento na distribuição do mercúrio Lábil (HgL).....	55
5.5.1. Análise de Cluster.....	55
5.5.2. Análise das componentes principais.....	56
5.6. Mercúrio Total (HgT).....	61
5.7. Mercúrio Total x Mercúrio Lábil .....	65
6. Conclusão.....	67
7. Sugestões para estudos futuros.....	68
8. Referênciasbibliográficas.....	69
<b>APENDICE A</b> .....	<b>75</b>

# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1. Mercúrio

O mercúrio é um metal de transição de aspecto argênteo, inodoro e cujo símbolo Hg deriva do latim Hydrargyrum. O mercúrio possui número atômico 80 e encontra-se no grupo II B da tabela periódica de classificação dos elementos, acompanhado de Cádmio e Zinco, tendo os seguintes isótopos naturais, com as respectivas abundâncias: 202 (29,8%), 200 (23,13%), 199 (16,84%), 201 (13,22%), 198 (10,02%), 206 (6,85%), 196 (0,14%). Seu átomo apresenta cinco níveis eletrônicos completos (2, 8, 18, 32, 18, 2) e um incompleto com 2 elétrons, exibindo valência de +2. Sua configuração eletrônica é:  $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^2$ . Além de seu estado elementar ( $\text{Hg}^0$ ), ele pode existir em duas formas oxidadas: +1 (íon mercurioso,  $\text{Hg}^{+1}$ ) e +2 (íon mercúrico,  $\text{Hg}^{+2}$ ) (AZEVEDO, 2003; UNEP, 2002).

### 1.1.1. Espécies químicas do mercúrio

As diferentes formas do mercúrio são comumente designadas por “espécies”, a diferenciação destas espécies é conhecida como especiação. O mercúrio pode ser encontrado na natureza em três estados de oxidação: 0, +1 e +2, com diferentes propriedades, aspecto e toxicidade. Quando no estado de oxidação 0,  $\text{Hg}^0$ , ele é chamado de mercúrio elementar ou mercúrio metálico. No estado de oxidação, +2,  $\text{Hg}^{+2}$ , esta é a forma mais comum do mercúrio e é chamada de mercúrio inorgânico. O mercúrio também pode ser encontrado na natureza na forma de compostos orgânicos. A forma orgânica do mercúrio mais conhecida é o metilmercúrio ( $\text{HgCH}_3^+$ ) (AZEVEDO, 2003; UNEP, 2002).

O mercúrio elementar é um líquido denso, prateado, nas condições normais de temperatura e pressão. É o único metal conhecido que se apresenta no estado líquido em temperatura a de 25°C. O  $\text{Hg}^0$  na fase sólido é mole e dúctil. É também o único elemento, além dos gases nobres, que o vapor é monoatômico à temperatura ambiente. O  $\text{Hg}^0$  é muito utilizado em termômetros, como fluido manométrico no instrumento de medir pressão, nos garimpos para amalgamar o ouro e em alguns processos industriais, especialmente os eletroquímicos.

Os compostos inorgânicos do mercúrio são formados naturalmente no ambiente, quando o mercúrio é combinado com outros elementos, como o cloro, enxofre ou oxigênio são produzidos compostos de mercúrio inorgânico, também designado como sais de mercúrio (sais mercuriosos e mercúricos) (GOMES, 2014). Os principais sais de mercúrio são: cloreto

de mercúrio (II); cloreto mercurioso ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ), chamado calomelano, no passado este composto foi empregado como purgativo, vermífugo, usado no curtimento do couro, devido ao fato de ser nocivo para os fungos, e também foi usado na proteção de madeira, como fungicida no tratamento de sementes e brilhos vegetais; o fulminato de mercúrio [ $\text{Hg}(\text{CNO})_2$ ], utilizado como detonador em explosivos. O tiocianato de mercúrio [ $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ ], utilizado na produção de fogos de artifício, também foi usado pelos militares na fabricação de espoletas e como detonante de explosivos e, na indústria fotográfica seu uso foi como intensificador de imagens. O sulfeto de mercúrio ( $\text{HgS}$ ), pigmento vermelho muito utilizado até meados do século XX (CETESB, 2012).

Os compostos orgânicos do mercúrio são formados quando, um átomo de mercúrio se liga covalentemente a pelo menos um átomo de carbono (NASCIMENTO; CHANSIN, 2001). São os mais importantes sob o ponto de vista toxicológico, sobretudo os que contêm radicais de cadeia curta metil, etil e propil. Podemos citar: cloreto de metilmercúrio, iodeto de metilmercúrio, nitrato de metilmercúrio, cloreto de etilmercúrio e hidróxido de fenilmercúrio (ACPO, 2002; CETESB, 2012).

#### *1.1.2. Mercúrio no meio ambiente*

O mercúrio é um metal que resiste aos processos de degradação da natureza como consequência ele pode permanecer por vários anos no meio ambiente e passar por diversos compartimentos da natureza sofrendo transformações químicas e biológicas sem perder seu efeito tóxico.

Fenômenos naturais como erupções vulcânicas ou mudanças nas condições de temperatura e pressão atmosférica e a ação do homem como o crescimento industrial, podem modificar o ciclo natural do mercúrio elevando as concentrações deste elemento no ar, solo, rios e sedimento, este aumento de mercúrio nos compartimentos ambientais pode afetar a cadeia alimentar, oferecendo risco inclusive para a saúde humana. (AZEVEDO, 2003).

O crescimento acelerado da produção industrial aumentou a demanda por mercúrio devido ao seu uso em escala industrial, como consequência este deixou de representar um risco apenas para o trabalhador das minas de onde é obtido e das indústrias onde é empregado e passou a se constituir em um risco no lar, na escola, na cidade, no alimento, para os seres vivos em geral. Ao entrar em contato com o ambiente aquático o mercúrio pode sofrer reações mediadas por micro-organismos, resultando em compostos orgânicos de mercúrio, estes compostos possuem elevada toxicidade (AZEVEDO, 2003).

Dois fatores importantes do impacto do mercúrio no meio ambiente são a biomagnificação que pode ser definida como a capacidade que o mercúrio tem de se acumular nos organismos ao longo da cadeia alimentar e o outro é a sua capacidade de se acumular nos tecidos de um organismo, fenômeno este conhecido como bioacumulação. Apesar de todas as formas do mercúrio poder bioacumular e biomagnificar, o metilmercúrio é lipossolúvel esta condição torna mais fácil seu transporte através de membranas celulares e assim, ele bioacumula e biomagnifica em extensão muito maior quando comparado com as outras espécies químicas deste metal (UNEP, 2013).

Quando um organismo contaminado por mercúrio ocupa um nível trófico inferior na cadeia alimentar, seu predador absorverá o mercúrio acumulado em seu organismo e revelará concentração de mercúrio igualmente aumentada, biomagnificação. Os compostos orgânicos do mercúrio podem acumular no tecido dos invertebrados, peixes e mamíferos, este acúmulo pode aumentar ao longo do tempo e pode atingir valores maiores que os encontrados originalmente, bioacumulação. A bioacumulação ocorre com frequência em peixes, mas também pode ocorrer em plantas aquáticas (CÂMARA; SILVA; CANCIO, 1998).

Os compostos do mercúrio têm a capacidade de reagir com ligantes intracelulares o que explica a acumulação e os níveis desses compostos em organismos que habitam ambientes onde a concentração do mercúrio está acima do estoque natural (WHO, 2016).

O metilmercúrio no corpo humano é relativamente estável e possui um tempo de meia-vida biológico, de 44 a 80 dias, sua excreção ocorre via fezes, leite materno e urina. Alguns estudos realizados em ratos demonstraram que ele é desmetilado lentamente resultando em compostos inorgânicos do mercúrio que por sua vez são menos nocivos para o organismo.

Após ser absorvido o metilmercúrio pode levar até seis dias para se espalhar por todo o corpo. De acordo com a literatura, organismos aquáticos possuem elevada capacidade de absorver os compostos de mercúrio, estejam estes na forma orgânica ou inorgânica (NASCIMENTO; CHANSIN, 2001; WHO, 2016).

O mercúrio se apresenta em formas diversificadas em relação ao seu estado físico e suas combinações químicas, no entanto, o metilmercúrio é a forma mais tóxica do mercúrio para o homem e para os seres vivos em geral. O metilmercúrio é ativo quimicamente, isto é, dependendo do tempo de exposição e da concentração acumulada no tecido animal ele pode desnaturar proteínas, inativar enzimas e alterar a atividade celular, podendo ainda modificar as membranas celulares afetando o seu funcionamento e desta forma causando a morte celular e conseqüentemente a destruição de qualquer tecido com o qual entre em contato (AZEVEDO, 2003; KOROPATNICK; ZALUPS, 1997).

Os compostos do mercúrio sejam eles orgânicos ou inorgânicos possuem seu grau de periculosidade e possuem propriedades que potencializam os efeitos nocivos da exposição a todas as distintas formas do mercúrio como a bioacumulação, biomagnificação e o seu efeito tóxico. Sendo assim, existe a necessidade em estudar o mercúrio devido aos riscos que ele oferece aos seres vivos em geral e principalmente devido aos riscos que ele oferece à saúde do homem, pois ele pode ser facilmente absorvido pela ingestão de alimentos e no caso a da Amazônia, a principal via de exposição o mercúrio é pela ingestão de peixes (BISINOTI; JARDIM, 2004; WHO, 2016).

### *1.1.3. Efeito do mercúrio à saúde*

A contaminação por metilmercúrio pode causar distúrbios visuais como escotomas (visão turva) e redução do campo visual, ataxia (baixa coordenação para andar), parestesia (insensibilidade na pele), neurestenia (dor nos nervos), perda da audição, disartria (dificuldade na articulação das palavras), deterioração mental, tremor muscular, distúrbio da motilidade e, nos casos de exposição grave, paralisia e morte (BISINOTI; JARDIM, 2004).

Sabe-se que o metilmercúrio prejudica o desenvolvimento de embriões, os quais são mais sensíveis que os adultos por um fator que varia de cinco a dez vezes. A síndrome de Hunter-Russel é uma doença que foi descoberta pelos pesquisadores Hunter, Bomford e Russell na Inglaterra, em 1940, esta doença é provocada pela contaminação por metilmercúrio e os sintomas são disfunção do sistema nervoso, ataxia e diminuição do campo visual, outros sintomas podem ser apresentados e isso irá depender do grau de contaminação (HACHIYA, 2006; TSUDA et al., 2009).

Analistas que trabalham com o mercúrio e com o metilmercúrio devem tomar cuidados especiais devido à elevada toxicidade deste elemento, pois ele pode levar a morte em poucos minutos. Em laboratórios, recomenda-se o uso de luvas nitrílicas, pois estas não são permeáveis a forma metilada do mercúrio.

Um episódio trágico que chamou a atenção da comunidade científica para a importância dos cuidados que devem ser tomados durante o manuseio das espécies químicas do mercúrio, principalmente para os compostos orgânicos, foi a morte em 1997, da pesquisadora americana, Karen Wetterhahn da Universidade de Dartmouth, que morreu alguns meses depois de uma gota de dimetilmercúrio puro atravessar sua luva de látex (BAIRD; CANN, 2012).

No entanto, o maior caso de contaminação por compostos orgânicos de mercúrio ocorreu no Japão, na baía de Minamata, em 1953. A responsável por esse triste episódio é a

indústria *Chisso Fertilizer Co. Ltd.*, que produz fertilizantes, resinas, plásticos e compostos químicos, esta indústria produzia o metilmercúrio como um subproduto do processo de produção de acetaldeído. Estes resíduos eram despejados na baía de Minamata, contaminando a biota aquática e marinha local, chegando até a população pela ingestão de peixes e frutos do mar, que eram a dieta básica da população (AKAGI et al., 2001).

Os danos causados a população de Minamata pela ingestão de alimento contaminado por metilmercúrio, entre outros eram distúrbios nervosos caracterizados por paralisações dos membros, entorpecimento de dedos, lábios e língua. A doença desconhecida foi então denominada Doença de Minamata. A Doença de Minamata foi oficialmente descoberta em 1956, quando uma criança de cinco anos foi hospitalizada por apresentar distúrbios neurológicos. Em Minamata mais de 50 pessoas morreram de correntes da doença e outras 500 apresentaram desordens neurológicas permanentes.

Outros casos que chamaram a atenção para os problemas que podem surgir devido ao uso intensivo de mercúrio, foram os inúmeros casos de contaminação de agricultores do Iraque, Paquistão, Gana e Guatemala, que usavam grãos tratados com fungicidas à base de mercúrio orgânico na fabricação de pães. Só no Iraque, aproximadamente 6.900 pessoas foram hospitalizadas e 459 morreram (CLARKSON, 1993).

Estes são exemplos reais dos danos que a contaminação por mercúrio pode causar a saúde humana, fica evidente a necessidade de conhecer o comportamento deste elemento no meio ambiente e no organismo dos seres vivos, para que futuramente seja possível apontar soluções e evitar que mais catástrofes como as citadas acima não se repitam.

#### *1.1.4. Mercúrio em sedimento*

Segundo BAIRD; CANN (2012) o sedimento é como uma camada de partículas minerais e orgânicas, geralmente esta camada é finamente granulada e encontra-se em contato com a parte inferior dos corpos hídricos como lagos, oceanos e rios. O sedimento compõe ecossistemas aquáticos funcionando como fonte de nutrientes para as espécies que habitam em seu interior ou que estão na interface sedimento-água. Os sedimentos exercem um importante papel no transporte físico, geoacumulação e acumulação biológica de metais (SILVÉRIO, 2003).

No meio ambiente os metais são encontrados em níveis traço ou subtraço, mas podem ser encontrados em níveis elevados em sedimentos impactados por atividades antrópicas. Os metais são encontrados nos sedimentos como íons solúveis, trocáveis, precipitados de

hidróxidos, precipitados oxi-hidróxidos magmáticos, com ferro coloidal, complexos orgânicos insolúveis e sulfetos insolúveis (U.S. EPA, 1996).

O sedimento possui grande importância ambiental devido a sua capacidade de acumular metais e compostos orgânicos, como os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) e pesticidas, podendo agir como sumidouro destas espécies químicas evitando que estas contaminem a biota local ou como contaminante, que é justamente tornar estas espécies biodisponível. Os metais podem ser fixados no sedimento por três vias principais, adsorção, complexação e precipitação (BAIRD; CANN, 2012).

A distribuição das espécies químicas do mercúrio no sedimento está associada aos fatores morfológicos e químicos que exercem influência sobre a taxa de adsorção e sedimentação do mercúrio. Quando o sedimento está inserido em um ambiente aeróbico, há maior probabilidade de encontramos o  $Hg^{+2}$ , que pode ser convertido em metilmercúrio aumentando seu grau de periculosidade. Em ambientes aeróbicos, parte do sulfeto de mercúrio ( $HgS$ ) presente nos sedimentos pode ser oxidado a sulfato de mercúrio ( $HgSO_4$ ), que é uma forma química mais solúvel que os sulfetos (AZEVEDO, 2003; FAGNANI, 2009; QUINÁGLIA, 2006).

Devido à elevada toxicidade do metilmercúrio para os seres humanos e animais, seu acúmulo na biota e sua biomagnificação na cadeia alimentar aquática. O interesse no entendimento do ciclo hidrobiogeoquímico do mercúrio na Amazônia se tornou fundamental para prever o impacto potencial sobre os seres humanos, bem como avaliar a qualidade de vida (BISINOTI; JARDIM, 2004; GOMES, 2014).

No meio ambiente o metilmercúrio pode ser formado por processos biológicos mediados por micro-organismos e fungos. Mas também pode ocorrer por processos químicos ou abióticos, como pela reação com a metilcobalamina, com outros metais metilados ( $(CH_3)_4Pb$ ) e com grupos doadores de metila, como os ácidos fúlvicos e húmicos (AZEVEDO, 2003; BISINOTI; JARDIM, 2004; QUINÁGLIA, 2006).

#### *1.1.5. Mercúrio no amazonas e a mineração de ouro*

Devido a sua propriedade de formar liga metálica com ouro, nos garimpos, o mercúrio metálico é utilizado para concentrar o ouro presente em solos e sedimentos (PFEIFFER; DE LACERDA, 1988). As perdas de mercúrio para o ambiente ocorrem após sua utilização no processo de extração do ouro, o mercúrio residual é descartado nos corpos hídricos ou no solo, ocorrem perdas também na fase gasosa no processo de queima da liga metálica formada por mercúrio e ouro, a maior perda de mercúrio ocorre nesta etapa (BASTOS, 1997).

No Brasil, entre os anos 70 e 90, a prática do garimpo se encontrava em seu apogeu sendo nesta época a principal fonte de lançamento de mercúrio para ambientes aquáticos (CÂMARA; COUTO, 1993; LACERDA; MALM, 2008). Entretanto, a contaminação por mercúrio na Amazônia 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 (ZEIDEMANN, 1998).

Os estudos realizados na Amazônia brasileira revelavam altos níveis de mercúrio em sedimento, peixes e em cabelo humano, estes valores eram atribuídos ao uso indiscriminado do mercúrio no processo de amalgamação do ouro resultando na contaminação do ecossistema local (AKAGI et al., 1995; MALM et al., 1995).

Decorrente das atividades do garimpo de ouro, grandes quantidades de mercúrio foram lançadas nos principais rios e na atmosfera do ecossistema amazônico. Os rios Tapajós e Madeira foram os mais explorados neste período. PFEIFFER; DE LACERDA (1988) estimaram que somente na bacia do rio Madeira fosse lançada uma quantidade de mercúrio entre 10 e 50 toneladas por ano entre as décadas de 70 e 90. Na bacia do rio Tapajós, as estimativas ficaram na faixa de 80 a 250 toneladas de Hg por ano entre os anos 80 e 90 (MALM, 1991). Estima-se que a quantidade de mercúrio liberada no meio ambiente da região amazônica de 1970 até final dos anos 90 tenha sido de 2.000 mil toneladas (MALM, 1998).

Acreditava-se que a contaminação de mercúrio em ambientes aquáticos estava ligada as atividades de mineração, no entanto, alguns estudos apontavam para altos níveis de mercúrio em áreas remotas e sem histórico de extração de ouro. SILVA-FORSBERG; FORSBERG; ZEIDEMANN (1999), encontrou altos níveis de mercúrio em peixes e cabelo de populações ribeirinhas na bacia do alto rio Negro em uma área onde não havia relatos de mineração. Os elevados níveis de mercúrio encontrado na bacia do rio Negro foram atribuídos a fontes naturais (RASMUSSEN, 1994).

Estudos realizados em solos da bacia do rio Madeira em uma área afastada das atividades garimpeiras apontaram para níveis de mercúrio próximos e em alguns pontos mais elevados do que na região de extração de ouro onde ocorria a contaminação de mercúrio (FOSTIER, 2000; ROULET et al., 1998a, 1998b). Na bacia do rio Negro foram encontrados elevados níveis de mercúrio no solo e este foi considerado a principal fonte de contaminação dos corpos hídricos nessa região, já que não há relatos de mineração de ouro nesta bacia (FADINI; JARDIM, 2001). Estas descobertas estão de acordo como reportado por Roulet et al., 1998a, levando a crer que o mercúrio encontrado na região amazônica é de fonte natural e

não devido às atividades de extração de ouro como se pensava (LECHLER, 2000; ROULET; LUCOTTE, 1995).

Atualmente, sabe-se que a elevada concentração de mercúrio é resultante também da deposição atmosférica de mercúrio de origem antrópica transportado por longa distancia (DE LACERDA, 1995; HACON et al., 1995, 1997). A extração também é uma fonte de contaminação de mercúrio na Amazônia, porém, está ocorre em uma escala menor do que as duas citadas anteriormente (NRIAGU et al., 1992; PFEIFFER; DE LACERDA, 1988).

## **1.2. Reservatório**

Os reservatórios são sistemas aquáticos modificados, construídos pelo represamento artificial de um rio desta forma ocorre a formação artificial de um lago, de forma que este não associados a uma bacia de drenagem natural e possui vazões defluentes sujeitas a um controle (CASTRO CRUZ H.; FABRIZY, 1995). Devido a sua formação artificial a partir de um vale natural os reservatórios são sistemas aquáticos extremamente complexos e dinâmicos, que apresentam diversas funções e estas funções ira depender da demanda dos usuários, uma das principais funções de um reservatório é a manutenção da vazão de um curso de água. (PRADO, 2002).

No amazonas os reservatórios viabilizam o aproveitamento do potencial hidroelétrico dos rios e devido a sua capacidade de regular a vazão da água de um corpo hídrico, ele possibilita o uso mais racional da água, de modo que o abastecimento de água pode ser feito de forma contínua para o uso doméstico, industrial e para irrigação de plantações e outros (LINK; ROSA, 2000).

### *1.2.1. Impacto causado pela construção de reservatórios*

A Amazônia brasileira possui um grande potencial para a geração hidrelétrica, devido ao grande volume de água que passa pela região e as quedas topograficas significativas nos afluentes do rio Amazonas. Cerca de 45% do potencial hidrelétrico brasileiro pertence à Amazônia (FEARNSIDE, 2015). Estão previstas para serem construídos na Amazônia 79 reservatórios. O represamento dos afluentes para construção destes reservatório inundaria uma área de 10 milhões de hectares o equivalente a 2% da Amazônia legal e aproximadamente 3% da Amazônia brasileira (FEARNSIDE, 2015). Atualmente apenas para a bacia do rio Tapajós estão previstas ou em construção mais de 40 hidrelétricas. A maior delas a barragem de São Luiz do Tapajós, deve submergir 400 km<sup>2</sup> de floresta tropical e causar mais 2.200 km<sup>2</sup> de desmatamento (CNEC, 2014).

Os impactos ambientais ocasionados pela construção de reservatório para aproveitamento hidrelétrico ocorrem durante a construção e após o início da operação, produzindo alterações hidrológicas, atmosféricas, biológicas e sociais, na montante e a jusante do reservatório (TUNDISI; MATSUMURA-TUNDISI; CALIJURI, 1993). A Tabela 1 apresenta alguns dos impactos que são causados antes e após a construção de reservatório para aproveitamento hidrelétrico.

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

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

**Fonte:** (GOMES, 2014)

A construção de reservatórios para aproveitamento hidrelétrico na Amazônia brasileira causa impactos ambientais significativos assim como em outros lugares do mundo (WCD, 2000). Os habitats são alterados drasticamente e o impacto sobre povos indígenas é grande, sendo que os locais que possuem melhores condições para construção dos reservatórios na Amazônia concentram a maior parte desses povos. Ao longo dos afluentes médios e superiores que desembocam no rio Amazonas: o Xingu, Tocantins, Araguaia, Tapajós e outros (FEARNSIDE, 2015).

Outro impacto ambiental que deve ser motivo de preocupação e deve ser considerado antes da construção de reservatórios na Amazônia é o aumento da concentração de metilmercúrio que ocorre nos primeiros anos após a inundação do reservatório. Este aumento na concentração de metilmercúrio em peixes em reservatórios de hidrelétricas nos primeiros anos após a construção deste é um fenômeno pouco estudado em áreas de clima tropical, como é o caso da região amazônica, de forma que a maioria dos estudos com esta temática foi realizado em regiões de clima temperado. Em áreas temperadas no prazo de dois a três anos os níveis de mercúrio começam a aumentar em peixes predatório e não-predatórios. Após o represamento, este aumento permanece por até nove anos em peixes predatórios e até cinco anos em peixes não-predatórios (BODALY; HECKY; FUDGE, 1984; VERDON et al., 1991).

Segundo VERDON et al. (1991) são necessários de 20 a 30 anos para que os níveis de mercúrio em peixes de represa retornem para os níveis antes do represamento, porém este autor enfatiza que este prazo pode variar devido às diferenças relativas de fatores que podem influenciar em determinadas áreas e em outras não, estes fatores iram depender da área e do ecossistema em estudo tornando difícil extrapolar estas observações para outras regiões .

### *1.2.2. Conceitos limnológicos básicos dos reservatórios*

Os reservatórios podem ser divididos em três compartimentos longitudinais que variam em extensão. Estes compartimentos fazem do reservatório um ambiente híbrido entre rios e lagos, por este motivo eles são considerados ambientes complexos, heterogêneos e difíceis de serem estudados.

O primeiro compartimento é chamado de compartimento fluvial, pois matem as características fluviais. Neste compartimento o corpo hídrico é estreito, raso, possui alta turbidez, é predominante o transporte de sedimento e possui baixa produção primária. O segundo compartimento é chamado de compartimento de transição nele é predominante o processo de deposição e de produção primária. O terceiro compartimento possui características próximas a um lago natural e por isso é chamada de compartimento lacustre se caracteriza por ser relativamente largo, profundo, possui baixa quantidade de material em suspensão e é próxima a barragem (CASTILHOS; RODRIGUES, 2008).

A estratificação térmica é um fenômeno que consiste na formação de camadas horizontais de água com diferentes densidades que se ordenam de forma que as menos densas flutuem sobre as mais densas, com um grau mínimo de mistura entre elas. O epilímnio é a camada de água superior, mais aquecida e menos densa. A camada de água inferior mais densa e com baixa temperatura, é denominada de hipolímnio.

Nos reservatórios podem ocorrer três tipos de estratificação térmica permitindo que estes sejam classificados de acordo com a estratificação que nele predomina, a saber: reservatório com estratificação permanente, reservatório com estratificação não permanente e reservatório com uma estratificação temporária térmica e química.

A maior parte dos estudos envolvendo estratificação térmica realizadas em reservatórios brasileiros foi feitas na zona lacustre. Os reservatórios podem apresentar estratificação térmica devido ao seu funcionamento e não devido ao aquecimento da coluna d'água como é o caso de lagos naturais, pois a água usada para geração de energia elétrica geralmente é retirada do fundo do reservatório ou do meio da coluna d'água. Nos reservatórios em que a água é retirada da coluna d'água dependendo da profundidade do reservatório pode ocorrer a formação de uma termoclina, isso é, o que caracteriza a estratificação térmica. A formação de uma clara estratificação térmica é observada somente em reservatórios com alta profundidade (CASTILHOS; RODRIGUES, 2008).

Os reservatórios possuem fluxo horizontal induzido produzido principalmente pelo seu funcionamento e também pelo seu caráter polimíctico, resultante da ação dos ventos acarretando em uma contínua turbulência. Essas características acabam tornando os reservatórios ambientes mais complexos de serem estudados se comparados a outros sistemas lênticos. O tempo de retenção de um reservatório exerce um importante papel sobre a dinâmica dos reservatórios, uma vez que um pulso é produzido toda vez que as comportas do reservatório são abertas ou fechadas. Esse pulso desfaz o equilíbrio que já havia se estabelecido e inevitavelmente altera a composição da coluna de água.

Em virtude da composição vertical alterada devido à entrada e o transporte de materiais alóctones de drenagem bem como de material inorgânico em suspensão ocorrem mudanças drásticas na superfície dos reservatórios tais como a redução percentual da mistura vertical e a redução da zona eufótica (BARBOSA; BICUDO; HUSZAR, 1995).

Em relação à distribuição e abundância das espécies de peixes ao longo dos reservatórios estas serão determinadas pelos gradientes físicos, químicos e biológicos que predominam nestes ambientes.

### **1.3. Mercúrio em reservatórios**

Reservatórios da Amazônia, de outras regiões do Brasil e do mundo, tem sido objeto de estudo em virtude da sua hidrodinâmica e sua situação geoquímica que são favoráveis a metilação do mercúrio, o objetivo destes estudos é compreender a dinâmica dos processos envolvidos.

A metilação do mercúrio aumenta sua biodisponibilidade e favorece sua acumulação ao longo da cadeia alimentar, é necessário um condicionamento químico e biológico para que este processo ocorra. Em ambientes aquáticos anóxicos e subanóxicos, levemente ácidos, com elevada concentração de matéria orgânica e intensa atividade bacteriana a metilação do mercúrio ocorre facilmente e com maior intensidade. Estas condições são encontradas nos reservatórios artificiais, mas também podem ser observadas em lagos marginais, de inundação e em áreas de ramanso (LACERDA; MALM, 2008).

A construção de reservatórios na Amazônia pode resultar na inundação de grandes áreas de floresta tropical. A decomposição dessa enorme carga de matéria orgânica é feita por micro-organismos que usam o oxigênio dissolvido da coluna d'água no processo de decomposição, podendo resultar em ambientes anóxicos ou subanóxicos (BARBOSA; BICUDO; HUSZAR, 1995). O déficit de oxigênio dissolvido favorece a metilação do mercúrio por um grupo de bactérias conhecidas como bactérias sulfato redutoras e, conseqüentemente, a absorção deste pela biota (LACERDA; MALM, 2008).

Os reservatórios de construção recente podem gerar as condições necessárias para a metilação do mercúrio e a liberação do mercúrio presente nos solos e vegetação inundada podem se converter em uma fonte adicional de mercúrio para o sistema aquático recém criado. As boas condições oferecidas pelos reservatórios de construção recente associada com esta fonte adicional de mercúrio muitas vezes pode acarretar em um aumento na concentração de metilmercúrio nos peixes que habitam este novo ambiente (LACERDA; MALM, 2008; MORRISON; THÉRIEN, 1995; PALERMO et al., 2004).

Estudos realizados em reservatórios brasileiros têm demonstrado que o mercúrio adsorvido em material particulado e depositado no sedimento se apresenta principalmente na sua forma inorgânica no compartimento fluvial do reservatório. Ao longo do tempo a concentração de metilmercúrio aumenta e este aumento é mais acentuado próximo a barragem, sugerindo que a metilação do mercúrio ocorre dentro do reservatório. As condições mais críticas estão concentradas na região mais profunda do reservatório, geralmente as maiores profundidades se encontram no compartimento lacustre, entretanto, este aumento na concentração de metilmercúrio nos primeiros anos após a construção do reservatório se reflete também na biota aquática (LACERDA; MALM, 2008; PALERMO, 2004).

Segundo WHO (2016) o represamento de rios para construção de hidrelétrica em muitos casos aumentou a concentração de metilmercúrio em peixes, mesmo na ausência de qualquer fonte de origem antropogênica. Em reservatórios recentes, se as condições do meio forem favoráveis pode ocorrer uma aceleração na taxa de metilação do mercúrio, causando

aumento da concentração deste nos peixes, entretanto, com avanço da idade do reservatório os níveis de mercúrio começam a cair. A meia-vida deste em reservatórios finlandeses foi calculado para 15 anos com pequenos decréscimos a partir de 20 anos ou mais de existência do reservatório (BODALY; HECKY, 1979; VERTA; REKOLAINEN; KINNUNEN, 1986), podendo retornar aos níveis naturais (ANDERSON et al., 1995; VERDON et al., 1991).

### *1.3.1. Mercúrio no reservatório de Balbina*

O reservatório de Balbina está situado a cerca de 200km a nordeste da cidade de Manaus e foi construído no período de 1982 a 1987. O lago é formado pelo represamento do rio Uatumã e contém mais de 4.000 ilhas.

KEHRIG et al. (2009) fez um estudo em que comparou a concentração de Metilmercúrio (MeHg) e mercúrio total (Hg) em amostras de água e peixe coletadas nos reservatórios de Balbina e Tucuruí, o objetivo foi verificar se as características ecológicas e limnológicas influenciam no aumento da concentração de metilmercúrio nos níveis tróficos da cadeia alimentar e na concentração de mercúrio total na coluna d'água. Neste estudo a autora concluiu que os níveis de MeHg e Hg são influenciados não apenas pelas características limnológicas, mas também pelos diferentes padrões observados nos hábitos alimentares das espécies estudadas. Em relação ao Hg a autora concluiu que a concentração deste é influenciada pelas características limnológicas do ambiente aquático ao qual está inserido, esta influencia se estende a bioacumulação do mercúrio e na concentração de metilmercúrio em músculos de peixes.

KEHRIG et al. (1998) desenvolveu um estudo com o objetivo de avaliar o MeHg em peixe e amostra de cabelo humano no reservatório de Balbina. A região apresenta uma forte atividade pesqueira e não apresenta histórico de atividades de mineração de ouro em sua bacia hidrográfica, entretanto, foram observados níveis de metilmercúrio elevado em peixes deste reservatório. A concentração de MeHg presente em peixes do reservatório de Balbina variaram entre 0,03 a 0,9 $\mu\text{g g}^{-1}$ , peso úmido, com média de 0,24 $\mu\text{g g}^{-1}\pm 0,18$  (N=32), sendo que uma amostra de peixe apresentou valor maior do que o limite estabelecido pela legislação brasileira (0,5 $\mu\text{g g}^{-1}$  peso úmido). Os dados para mercúrio em cabelo registrados neste estudo mostrou um aumento da exposição ao mercúrio relacionada com a dieta de peixe. A população do vilarejo de Balbina consome peixe pelo menos uma vez por semana. A concentração de mercúrio em amostras de cabelo se correlacionou positivamente com o número de refeições de peixe semanais. A ingestão de metilmercúrio média diária da população do vilarejo de Balbina é de 35,2 $\mu\text{g}$  e está próximo ao limite estabelecido pela FAO / OMS que é

de 30 $\mu$ g de metilmercúrio/dia. Com base nos dados obtidos, a autora concluiu que a principal fonte de contaminação de MeHg para a população do vilarejo de Balbina é o consumo de peixe e sabendo disso ela recomendou que as mulheres grávidas e, mulheres em idade fértil consumissem menos peixe, para limitar sua exposição a esta potencial fontes de metilmercúrio.

KASPER et al.(2014) fez um estudo para identificar a distancia que pode ser alcançada pelo mercúrio proveniente do reservatório no rio a jusante da barragem. Para este estudo foi investigado a variação sazonal e a influência da estratificação térmica sobre os níveis de metilmercúrio no reservatório de Balbina e no rio a jusante da barragem. Também foi investigada a influência do reservatório sobre os níveis de metilmercúrio na superfície aquática, nos placktons e em peixes encontrados a jusante da barragem. A autora identificou que o reservatório de Balbina é fortemente estratificado termicamente no período de pouca chuva, estação seca, exercendo forte influencia nos níveis de metilmercúrio dentro do reservatório, e nesta estação, altos níveis de metilmercúrio foram exportados para o rio a jusante da barragem. Os níveis de metilmercúrio diminuíram gradualmente a 200km de distancia da barragem e percebeu ainda que na estação chuvosa quando não há estratificação dentro do reservatório ocorre uma distribuições uniforme de metilmercúrio. Segundo a autora, durante as coletas na estação chuvosa foram observado baixos níveis de metilmercúrio ao longo do rio a jusante da barragem. Os níveis de metilmercúrio em plâncton e peixe coletado a jusante da barragem foram superiores aos níveis de metilmercúrio encontrado no plackton e no peixe do reservatório à montante.

O reservatório de Balbina é um reservatório de água preta, rico em matéria orgânica e não possui histórico de mineração de ouro na bacia do seu principal tributário o rio Uatumã, ou de qualquer outra fonte antropogênica de mercúrio e mesmo assim, estudos feitos nas matrizes plâncton e peixe, apresentaram elevada concetração de metilmercúrio (KASPER et al., 2014; KEHRIG et al., 2009, 1998).

O sedimento é um importante compartimento ambiental e deve ser levado em consideração quando se deseja estudar o estoque de mercúrio em determinada localidade. Na literatura não há estudos relatando a concentração de mercúrio no sedimento do reservatório de Balbina. Com base nestas informações a proposta deste estudo é investigar a distribuição do Mercúrio Lábil (Hg<sub>L</sub>) no sedimento do reservatório de Balbina.

## **2. OBJETIVO GERAL**

Avaliar os aspectos geoquímicos que favorecem a distribuição de mercúrio lábil no sedimento do reservatório Balbina.

## **3. OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Determinar a concentração de mercúrio lábil no sedimento ao longo do reservatório de Balbina;
- Avaliar a composição granulométrica do sedimento;
- Avaliar o teor de matéria orgânica no sedimento;
- Buscar correlação entre a concentração de Fe, Mn e Al lábil com a concentração de mercúrio lábil;
- Realizar uma avaliação das variáveis geoquímicas fazendo uso de ferramentas quimiométricas.
- Determinar a porcentagem de mercúrio lábil em relação à concentração do mercúrio total no sedimento.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. Descrição da área de estudo

O reservatório de Balbina foi construído em 1987 pelo represamento do rio Uatumã localizado na bacia amazônica central. O clima na região é tropical úmido, com precipitação anual de 2.000mm, concentrado entre dezembro e maio. A área de inundação média do lago do reservatório é 2.400km<sup>2</sup> e o tempo de residência hidráulico é de aproximadamente 14 meses. O nível de água do reservatório é controlado para melhorar a eficiência na geração de energia, e variou entre 15,5 a 23,6m durante o período de estudo. As principais características do reservatório de Balbina estão descritas de forma resumida na Tabela 2.

**Tabela 2 - Principais características do reservatório de Balbina.**

Característica	Reservatório de Balbina
Localização no Brasil (estado)	Amazonas
Latitude	01°00'02°00'S
Longitude	59°00'60°00'W
Rio principal	Uatumã
Operação	Fev 1989
Vegetação	Floresta tropical
Área de drenagem	18450 km <sup>2</sup>
Tempo de retenção	14 meses
Área inundada	2400 km <sup>2</sup>
Volume total	17.5 km <sup>3</sup>
Vazão	577 m <sup>3</sup> s <sup>-1</sup>
Profundidade máxima	30 m
Cor da água	Água preta
Estado trófico	Oligotrófico
Condutividade	20µS cm <sup>-1</sup>
pH	5.5-6.0
Uso	Produção hidroelétrica Recurso pesqueiro

Fonte: KEHRIG et al.(2009)

Toda a água do reservatório é usada para geração de energia e passa através das turbinas. Os vertedouros são abertos apenas quando ocorre um período de chuva incomum e o volume de água do reservatório ultrapassa sua capacidade máxima (KASPER, 2014).

O reservatório está rodeado principalmente por áreas de floresta tropical de folha larga natural, com algumas pequenas comunidades e da vila de Balbina. A margem esquerda do reservatório é ocupado pelo Reserva Biológica (REBIO) Uatumã reserva natural que abrange 9387km<sup>2</sup> de bacia de drenagem. No rio Pitinga, afluente do rio Uatumã, está em operação a empresa Taboca, responsável pela exploração da maior mina de cassiterita do mundo

(BALDISSERI, 2005), no entanto, não há histórico de mineração de ouro na bacia do Uatumã (KEHRIG et al., 1998).

#### 4.2. Amostragem e análises em laboratório

No mês de agosto de 2014 foi feita uma visita técnica para reconhecimento da área de estudo. A coleta de sedimento para este estudo foi feita no mês de maio de 2015, que corresponde ao período chuvoso no reservatório. A escolha dos pontos de coleta foi feita levando em consideração a logística, facilidade de acesso aos locais de coletas e o objetivo deste estudo.

Levando em consideração a divisão dos reservatórios em três compartimentos longitudinais sendo eles o compartimento Lacustre, compartimento de Transição e compartimento Fluvial, neste estudo os pontos de amostras que representam estes compartimentos estão descritos na Tabela 3 onde também consta a coordenada geográfica de todos os pontos.

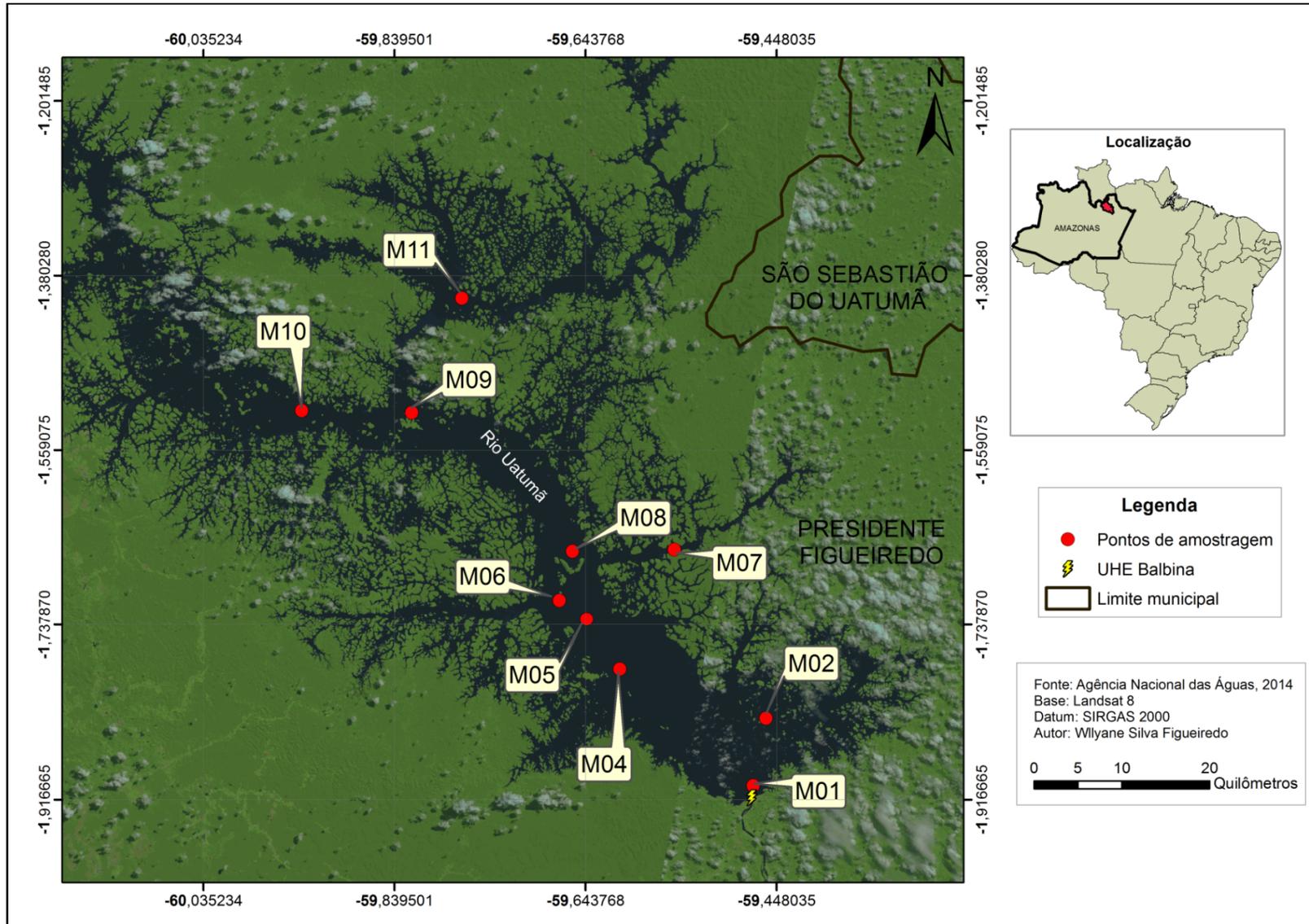
**Tabela 3 – Descrição dos pontos de coleta de sedimento no reservatório de Balbina e suas respectivas coordenadas geográficas.**

Descrição dos pontos	Ponto de coleta	Latitude	Longitude
Lacustre (Barragem)	M01	01°54'09,9"	59°28'19,1"
Lacustre (Barragem)	M02	01°50'01,4"	59°27'31,7"
Transição	M04	01°47'00,6"	59°36'31,6"
Transição	M05	01°43'56,4"	59°38'33,6"
Transição	M06	01°42'45,9"	59°40'14,2"
Transição	M08	01°39'44,9"	59°39'26,3"
Fluvial (Entrada)	M07	01°39'39,4"	59°33'09,9"
Fluvial (Entrada)	M09	01°31'15,3"	59°49'18,7"
Fluvial (Entrada)	M10	01°31'08,1"	59°56'04,3"
Fluvial (Entrada)	M11	01°24'11,8"	59°46'13,4"

Os pontos M01, M02, M04, M08 e M11 fazem parte da rede de estação de coleta para monitoramento da variação espacial dos parâmetros limnológicos da água, este monitoramento é feito desde a criação do reservatório. Além destes pontos foram inseridos os pontos M05, M06, M07, M09 e M10.

Os pontos M01 e M02 são os pontos próximos à barragem e foram selecionados para verificar o acúmulo de mercúrio no compartimento Lacustre do reservatório. O sedimento coletado nos M04, M05, M06 e M08 estão localizados mais ao meio do reservatório, no compartimento de Transição e a escolha destes pontos levou em consideração a transição que ocorre entre a entrada do sedimento proveniente do rio Uatumã para a barragem do reservatório. Os pontos M09, M10 e M11 encontram-se no início do reservatório e foi selecionado no intuito de estimar o aporte de mercúrio proveniente do rio Uatumã e de seu afluente, o rio Pitinga. O ponto M07 foi usado para medir se o igarapé Tucumaí possui característica de fonte de mercúrio para o reservatório. A distribuição dos pontos de coleta dentro do reservatório de Balbina pode ser visualizada na Figura 1.

Figura 1 - Localização dos pontos de coleta de sedimento no reservatório de Balbina. Onde: Compartimento Lacustre (M01 e M02), compartimento de Transição (M04, M05, M06 e M08,) e compartimento Fluvial (M07, M09, M10 e M11).



#### 4.2.1. Coleta de sedimento

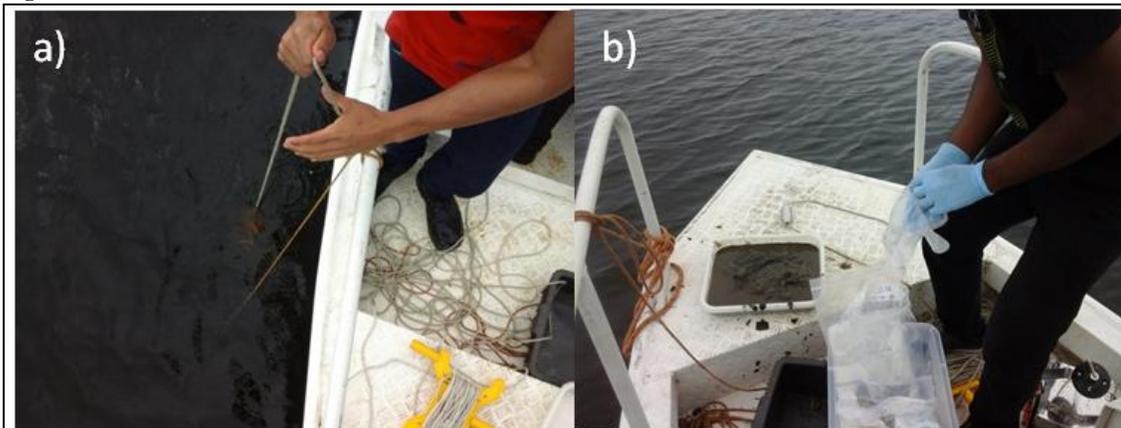
O sedimento de fundo foi coletado usando draga Birge-Eckman (Figura 2). Este equipamento permite coletar a camada mais reativa do sedimento. As profundidades dos locais de coleta variaram entre 15,5 a 23,6 metros.

**Figura 2 - Draga Birge-Eckman usada neste estudo para coletar o sedimento do reservatório de Balbina.**



A coleta consistiu no lançamento da draga Birge-Eckman até o fundo do reservatório (Figura 3.a) e em seguida a amostra foi recolhida e o material coletado foi depositado em uma bandeja de Polietileno (Figura 3.b) forrada com saco plástico. O sedimento coletado foi homogeneizado, transferido para sacos de feixe hermético e mantido resfriado até a preparação da amostra no Laboratório de Química Analítica Ambiental (LQAA) no Instituto Nacional de Pesquisa do Amazonas (INPA).

**Figura 3 - Procedimento adotado durante a coleta de sedimento no reservatório de Balbina.**



**Legenda:** a) Momento em que a draga Birge-Eckman é recolhida com o sedimento de fundo; b) Ocasão em que o sedimento coletado será transferido da bandeja de polietileno para os sacos com feixe hermético.

Posteriormente no LQAA as amostras foram homogeneizadas ainda no saco com feixe hermético usado na coleta, em seguida, foi retirada uma alíquota da mesma. A alíquota foi passada em uma peneira de 2mm para remover materiais grosseiros que não fazem parte do sedimento. O sedimento foi seco em estufa a temperatura de 40°C, para evitar perdas de mercúrio (MOZETO, 2006).

#### 4.2.2. *Determinação de umidade e teor de matéria orgânica*

Uma alíquota da amostra de sedimento úmido foi inicialmente centrifugada para remover o excesso de água, a partir desse pré-tratamento foram determinados a umidade da amostra e o teor de matéria orgânica (APHA, 2009).

Inicialmente os cadinhos usados neste procedimento foram calcinados em mufla por uma hora a temperatura de 550°C, em seguida, foram transferidos para um dessecador e permaneceram até atingir o equilíbrio térmico. Após este procedimento os cadinhos foram pesados e seus pesos anotados em uma planilha (APHA, 2009).

Utilizando uma balança analítica de precisão da Shimadzu, modelo AY220, foram transferidos para os cadinhos e pesados cerca de 50,0000g de sedimento úmido, esta alíquota foi seca em estufa, a uma temperatura não superior a 105°C até peso constante, assim foi determinado a porcentagem de água presente na amostra. O teor de matéria orgânica foi determinado usando a mesma massa inicialmente adicionada da amostra, fez se a desagregação e homogeneização do sedimento seco, em seguida, este material foi calcinado em 550°C por quatro horas (APHA, 2009).

#### 4.2.3. Análise Granulométrica

A análise granulométrica do sedimento para determinação da areia, silte e argila, foi feita no laboratório de sedimentologia do Serviço geológico do Brasil (CPRM). Utilizou-se para a análise granulométrica do sedimento o granulômetro por difração a laser Mastersizer 2000, da Malvern (Figura 4).

A Análise granulométrica foi feita na amostra seca e com matéria orgânica previamente removida por ignição como está descrito na seção 4.2.2., após este pré-tratamento a amostra foi passada em peneira de abertura igual a 1mm. Essa amostra foi introduzida em um béquer com 800ml de água e 20mL de NaOH 0,1mol L<sup>-1</sup>, que atua como dispersante. A quantidade de amostra utilizada foi o suficiente para conferir obscuração de 10%, variando de acordo com a amostra geralmente sendo necessária apenas uma ponta de espátula.

Todas as análises foram feitas em triplicata. As condições operacionais foram: obscuração entre 5 e 20%; velocidade da bomba 2100rpm e tempo de medição 10 segundos.

**Figura 4 - Granulômetro por difração a laser Mastersizer 2000, da Malvern usado na análise granulométrica do sedimento.**



#### 4.2.4. Descontaminação da vidraria e dos reagentes usados na extração e determinação dos metais

As vidrarias usadas no laboratório foram lavadas exaustivamente em água corrente e com detergente neutro, em seguida foram enxaguadas com água destilada e posta em solução de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) a 10% para efetuar sua esterilização por um período de 48 horas, após este período as vidrarias foram retiradas da solução ácida, enxaguadas novamente com água deionizada e posta para secar a temperatura ambiente.

As soluções utilizadas nos procedimentos de análises foram todas preparadas com água UltraPura produzida no deionizador de água da PURELAB ultra, com condutividade de  $18 \text{ m } \Omega / \text{ cm}^2$ .

Ácido usado na extração dos metais foi o ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) concentrado da Merck, de alta pureza e livre de mercúrio.

#### 4.2.5. Extração das amostras de sedimento para a determinação de Fe, Al, Mn lábil e Hg lábil com $\text{HNO}_3$ (Método U. S EPA 3051a)

Nesse método não ocorrerá destruição total da amostra. O ácido irá extrair os metais ligados aos sulfetos, hidróxidos, alguns óxidos e precipitados.

Foram cuidadosamente pesadas cerca 0,5000g de cada amostra de sedimento (Figura 5.a) e transferidas para tubos de Teflon específicos do forno de micro-ondas. Em seguida, foram adicionados 10ml de ácido nítrico concentrados, P.A (Figura 5.b) previamente destilado. Os tubos de teflon foram organizados no carrossel (Figura 5.c) e levados ao forno micro-ondas da CEM Corporation, MARSXpress.

**Figura 5 – Procedimento de extração dos metais lábeis do sedimento do reservatório de Balbina adotado pelo LQAA/ INPA**



**Legenda:** a) Pesagem da massa de sedimento usada para extração; b) Adição do  $\text{HNO}_3$  concentrado; c) Carrossel onde os tubos de teflon do forno micro-ondas são organizados e levados ao equipamento para o início da extração.

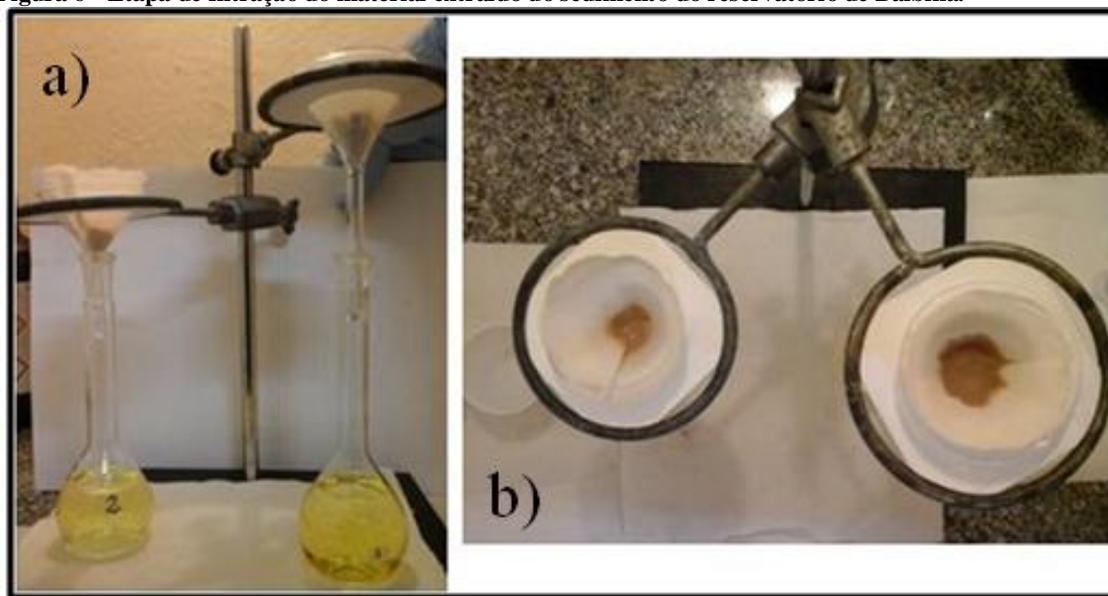
O forno micro-ondas foi configurado conforme recomendado pela U. S EPA 3051a (Tabela 4):

**Tabela 4 - Parâmetros de funcionamento do forno micro-ondas configurados de acordo com o que é recomendado pela U. S EPA 3051a.**

Parâmetro	Ajuste
Potência	650W–1000W
Temperatura aproximada	175°C
Tempo sobre pressão (hold)	4 min. e 30 seg.
Pressão aproximada	130 psi (9atm);
Tempo de rampa (Ramp)	5 min. e 30 seg.

Após o termino da extração o carrossel foi retirado do forno micro-ondas foi aguardado o tempo de 20 minutos necessários para o equilíbrio térmico dos frascos à temperatura ambiente. Em seguida, os tubos foram abertos em capela com sistema para exaustão de gás ligado. Após abertura dos tubos os extratos foram filtrados com papel de filtro da marca Whatman, n° 4 de filtração rápida (Tabela 5.b), para balões volumétricos de 50ml (Tabela 5.a) com seguidas lavagem dos resíduos retidos no papel com água deionizada. O próximo passo foi avolumar o extrato no balão volumétrico de 50ml com água deionizada (U.S.EPA, 2007).

**Figura 6 - Etapa de filtração do material extraído do sedimento do reservatório de Balbina.**



**Legenda:** a) Balões volumétricos contendo o material extraído do sedimento; b) Resíduos da extração retidos no papel de filtro.

Todas as amostras foram extraídas e analisadas em duplicata, sendo que o coeficiente de variação aceito entre as réplicas foi de 20%.

#### 4.2.6. *Determinação de Fe, Al e Mn*

As quantificações destes metais foram feitas, em Espectrofotômetro de Emissão Óptica por plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), Thermo®, modelo iCAP 7600 Series (Figura 7) (APHA, 2009).

**Figura 7 - ICP-OES Thermo®, modelo iCAP 7000 Series usado nas determinações de FeL, AIL e MnL no sedimentos do reservatório de Balbina.**



A escolha das linhas de emissão foi feita com base em experiências anteriores na determinação destes metais, foram selecionados os comprimentos de onda que evitassem interferentes e tivessem a sensibilidade necessária para cada elemento determinado. A Tabela 5 descreve as condições operacionais que foram selecionadas para determinar a concentração dos metais no sedimento.

**Tabela 5 - Condições operacionais do Espectrofotômetro de Emissão Óptica por plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), Thermo®, modelo iCAP 7600 Series.**

Parâmetros	Condições selecionadas
Tipo de Nebulizador (mL/min.)	Concêntrico
Potencia (W)	1.150
Vazão de bombeamento da amostra	1
Vazão do gás do nebulizador (L/min.)	0,5
Coolant (L/min)	12
Auxiliar (L/min)	0,5
$\lambda$ Al (vista radial)	396.152
$\lambda$ Fe (vista radial)	259.837
$\lambda$ Mn (vista axial)	259.373

#### 4.2.7. Determinação de mercúrio lábil

Para determinação de mercúrio lábil, foi usado um Espectrômetro de Fluorescência Atômica do vapor frio (Figura 8), Tekran, modelo 2600, sua operação foi feita empregando um software específico, o Tekran-Mercury Data System. Este equipamento usa como agente redutor Cloreto Estanoso ( $\text{SnCl}_2$ ).

**Figura 8 - Tekran modelo 2600 usado na determinação de mercúrio lábil no sedimento do reservatório de Balbina.**



Para verificação da exatidão analítica, foram feitos três brancos analíticos que acompanharam as amostras deste o procedimento de extração no forno micro-ondas até a determinação do mercúrio lábil, no intuito de monitorar possíveis contaminações no processo de análise. Todas as amostras foram determinadas em duplicatas, sendo que o coeficiente de variação analítico aceito entre as réplicas foram de 10%. A validação da metodologia foi feita fazendo uso de certificado de referência internacional PACS-2: *Marine 30 sediment reference materials for trace metal and other constituents* (National Research Council Canada - NRCC), com uma recuperação de  $95\pm 2,83$  (n=10). O limite de detecção da técnica foi de  $0,00015\text{mg kg}^{-1}$  (QUINÁGLIA, 2012).

#### 4.2.8. Determinação de mercúrio total

Para a determinação de mercúrio total foi usado o analisador de mercúrio *Direct Mercury Analyzer* (DMA-80), da Milestone, esta determinação foi feita em amostras de sedimento seco na fração de 2,00mm, a determinação foi feita em triplicata em todas as amostras. As condições operacionais usadas no aparelho foram: temperatura mínima inicial: 200°C; tempo de aquecimento até 200°C: 30 segundos; tempo de secagem: 3 minutos; tempo de aquecimento até 650 °C: 1 minuto; tempo de decomposição: 2 minutos; temperatura do amalgamador: 850°C; tempo do amalgamador: 12 segundos; tempo de purga: 60 segundos; tempo de gravação: 30 segundos.

### 4.3. Análises estatísticas

O tratamento estatístico foi aplicado através de quatro tipos de testes: Correlação de Spearman (correlação não paramétrica), Regressão Linear Simples (RLS), Análise de Cluster e análise de componentes principais, obtidos por intermédio do programa Statistics for Windows versão 6.1 (StatSoft, Inc).

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Vários fatores contribuem para a distribuição espacial do mercúrio em sedimentos entre eles estão o pH, teor de matéria orgânica, o material mineral, concentração de sulfeto, compostos formados por óxidos e hidróxidos de Ferro, Alumínio e Manganês (BARNETT et al., 1995; BELDOWSKI; PEMPKOWIAK, 2007; BLOOM et al., 2003). Para analisar a distribuição de mercúrio lábil e determinar sua porcentagem no sedimento do reservatório de Balbina foram feitas análises granulométricas do sedimento (areia, silte e argila), Teor de matéria orgânica (TMO), concentração de Mercúrio Total (HgT), concentração dos metais extraídos do sedimento, de Ferro Lábil (FeL), Alumínio Lábil (AIL), Manganês Lábil (MnL), Mercúrio Lábil (HgL).

Os resultados foram obtidos a partir da análise de dez amostras de sedimento coletado no reservatório de Balbina no mês de maio de 2015. As coordenadas dos pontos de amostragem estão descritos na Tabela 3 do item 4.2. No período de coleta o reservatório apresentou valores médios de  $5,81 \pm 0,22$  de pH, baixa concentração de oxigênio dissolvido de  $3,95 \text{ mg L}^{-1} \pm 1,26$ , Temperatura de  $28,90^\circ\text{C} \pm 0,50$  e condutividade elétrica com valores de  $13,14 \mu\text{S cm}^{-1} \pm 5,43$ . Os valores individuais das variáveis físico-químicas da água, variáveis geoquímicas do sedimento e das concentrações de HgL para cada ponto de coleta encontram-se na Tabela 14, Tabela 15 e Tabela 16 respectivamente do Apêndice A deste trabalho.

Neste tópico iremos apresentar os resultados obtidos para as variáveis geoquímicas estudadas e discutir os resultados buscando interpretar o significado de cada variável e como cada uma delas interfere na distribuição do mercúrio extraído da fração mais lábil do sedimento do reservatório de Balbina.

### 5.1. Análise do coeficiente de correlação entre as variáveis em estudo

A avaliação do coeficiente de correlação é um bom indicativo da associação que ocorre entre as variáveis no compartimento ambiental em estudo e a partir desta avaliação é possível quantificar o nível de relação que ocorre entre elas e como essa relação influenciou na distribuição do HgL no sedimento.

Neste estudo, optou-se por usar o coeficiente de correlação de posto de Spearman, que é representado pela letra grega  $\rho$  (rho) e é uma medida de correlação entre variáveis não-paramétricas. Deste modo, este coeficiente não é sensível a assimetrias na distribuição dos dados, nem à presença de *outliers*, não exigindo, portanto que os dados provenham de duas populações normais (LIRA; NETO, 2006; PONTES, 2010).

O coeficiente de correção de Spearman varia entre -1 e 1. Quanto mais próximo os valores obtidos para este coeficiente estiverem destes extremos, maior será a associação entre as variáveis. O sinal negativo da correlação significa que as variáveis variam em sentido contrário, isto é, as categorias mais elevadas de uma variável estão associadas a categorias mais baixas da outra variável (LIRA; NETO, 2006; PONTES, 2010). A Tabela 6 apresenta os valores que  $\rho$  pode assumir e suas respectivas interpretações.

**Tabela 6 - Valores que o  $\rho$  pode assumir para o coeficiente de correlação de Spearman e suas respectivas interpretações**

Valor de $\rho$	Interpretação
1.0	Positivo ou negativo indica uma correlação perfeita
0.9 a 0.99	Positivo ou negativo indica uma correlação muito forte
0.7 a 0.9	Positivo ou negativo indica uma correlação forte
0.5 a 0.7	Positivo ou negativo indica uma correlação moderada
0.3 a 0.5	Positivo ou negativo indica uma correlação fraca
0 a 0.3	Positivo ou negativo indica uma correlação desprezível

A Tabela 7 apresenta a matriz de correção de Spearman ( $\rho < 0,05$ ) e nela é possível observar o grau de associação que ocorre entre as variáveis geoquímicas exploradas neste estudo. As correlações positivas e negativas fortes (Tabela 6) estão destacadas de vermelho.

**Tabela 7 - Coeficiente de correlação de Spearman com  $\rho < 0,05$  evidenciando as relações entre as variáveis geoquímicas determinadas no sedimento do reservatório de Balbina.**

	<i>MnL</i> **	<i>AIL</i>	<i>FeL</i>	<i>HgL</i>	<i>Areia</i>	<i>Silte</i>	<i>Argila</i>	<i>TMO</i> *
<i>MnL</i>	1,00							
<i>AIL</i>	0,89	1,00						
<i>FeL</i>	0,98	0,81	1,00					
<i>HgL</i>	0,76	0,89	0,65	1,00				
<i>Areia</i>	-0,64	-0,67	-0,54	-0,78	1,00			
<i>Silte</i>	0,61	0,66	0,52	0,79	-0,99	1,00		
<i>Argila</i>	0,85	0,87	0,78	0,81	-0,88	0,83	1,00	
<i>TMO</i>	0,38	0,66	0,27	0,85	-0,72	0,75	0,62	1,00

**Legenda:**\*TMO= Teor de Matéria orgânica; \*\*L = Lável

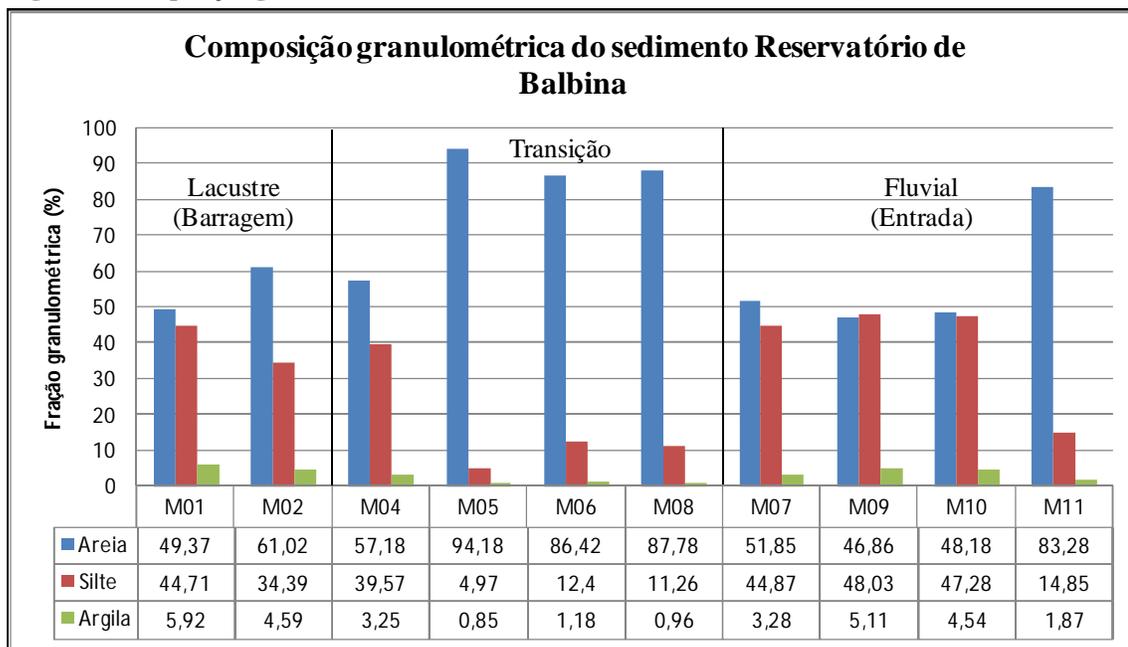
O Hg<sub>L</sub> apresentou correlação forte positiva significativa com TMO, silte, argila, MnL e ALL, e correlação forte negativa com areia. Estas correlações são frequentemente reportadas na literatura (ALMEIDA; SOUZA, 2007, 2008; ARAUJO et al., 2014; GAO et al., 2015). A forma com que o mercúrio encontra-se no sedimento está relacionada com a quantidade de carbono orgânico, argila, ferro, fósforo e enxofre presente no sedimento. Na água, substâncias orgânicas (húmicas e fúlvicas) podem quelar o mercúrio solúvel e insolúvel. Esse efeito é aumentado em ambientes com baixo valor de pH, pois em ambientes onde o pH é alto as espécies de mercúrio são adsorvidas preferencialmente pelo material mineral (areia fina, silte e argila) no reservatório de Balbina o pH é levemente ácido indicando a possibilidade de o mercúrio está ligado preferencialmente a matéria orgânica e está suspeita se fortalece com os resultados apresentados pela correlação de Spearman onde a correlação do mercúrio é mais forte com o TMO do que com as partículas minerais.

## **5.2. Granulometria e teor de matéria orgânica**

A retenção de mercúrio em sedimento está relacionada com o conteúdo de matéria orgânica, areia, silte e argila, por dois processos de incorporação de metais em sedimento, a complexação por matéria orgânica e a adsorção em partículas minerais. Levando em consideração a fixação por adsorção, o mercúrio é fixado no sedimento pela adsorção sobre as superfícies das partículas minerais areia, silte e argila. Muitos estudos abordando a correlação entre metais e o tamanho da partícula dos sedimentos, sugerem que partículas mais finas contem concentração mais elevada de metais (MUDROCH; MACKNIGHT, 1997). No processo de complexação por matéria orgânica, os metais são fixados no sedimento devido à alta afinidade destes com os materiais húmicos das partículas orgânicas (BAIRD; CANN, 2012).

A Figura 9 representa os resultados obtidos para a análise granulométrica do sedimento do reservatório de Balbina e nela pode ser avaliada sua composição granulométrica.

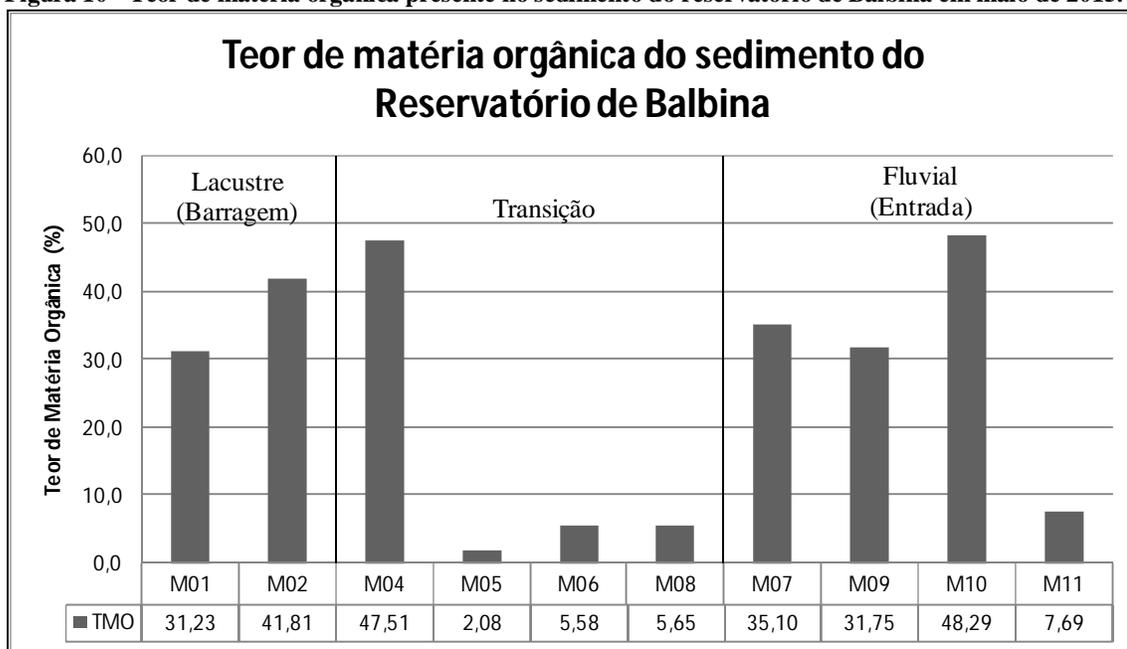
**Figura 9 - Composição granulométrica do sedimento do reservatório de Balbina, em maio de 2015.**



A granulometria indicou que o sedimento do reservatório de Balbina é siltico-arenoso, pois as frações silte e areia se apresentaram em maior porcentagem no sedimento em todos os pontos de coleta. A argila foi a fração que se apresentou em menor porcentagem no sedimento coletado.

A Matéria Orgânica tem a tendência de adsorver na fração fina dos sedimentos e facilitar a fixação de Mercúrio. Para cada ponto de coleta os resultados obtidos para o teor de matéria orgânica são apresentados na Figura 10.

**Figura 10 - Teor de matéria orgânica presente no sedimento do reservatório de Balbina em maio de 2015.**



Os pontos M05, M06, M08 e M11 apresentaram baixo teor de matéria orgânica na faixa de 2,08 – 7,69% em relação aos pontos M01, M02, M04, M07, M09 e M10 que apresentaram valores entre 31,23 - 48,29%. A matéria orgânica presente em maior quantidade nesses pontos M01, M02, M04, M07, M09 e M10 se deve a presença de maior quantidade da fração fina no sedimento destes pontos.

Esta tendência foi confirmada pela análise do coeficiente de correlação de Spearman que apresentou correlação forte positiva para Silte-TMO (0,75;  $\rho < 0,05$ ) e moderada para a Argila-TMO (0,62;  $\rho < 0,05$ ). Esta relação é bem documentada pela literatura onde o conteúdo da fração fina possui maior potencial para acumular matéria orgânica (ALMEIDA; SOUZA, 2008; KAISER; GUGGENBERGER, 2000; MADSEN et al., 2000) influenciando fortemente na quantidade de matéria orgânica presente no sedimento.

A baixa porcentagem de matéria orgânica nos pontos M05 (2,08%), M06 (5,58%), M08 (5,65%) e M11 (7,69%) estão relacionados com o elevado conteúdo de areia presente no sedimento coletado nesses pontos (Figura 9). O coeficiente de correlação de Spearman apresentou correlação forte negativa para Areia-TMO (- 0,72;  $\rho < 0,05$ ) indicando que esta fração possui menor potencial para adsorção de matéria orgânica (ALMEIDA; SOUZA, 2008).

A composição granulométrica do sedimento nos pontos M05, M06, M08 e M11 são diferentes dos demais pontos de coleta. O sedimento na região onde esses pontos foram

coletados apresentou maior porcentagem de areia e baixa porcentagem da fração fina (Figura 9).

Esses pontos estão localizados onde era o leito do rio Uatumã antes do represamento, é possível que nesta região se forme um fluxo de água horizontal mais forte do que à margem do rio, grande parte da fração fina do sedimento é arrastada por este fluxo de forma que apenas as partículas mais pesadas permaneçam nesta região. Os outros pontos de coleta estão localizados na área da floresta inundada e sofrem menor influência do fluxo de água horizontal provocado pelo antigo leito do rio Uatumã.

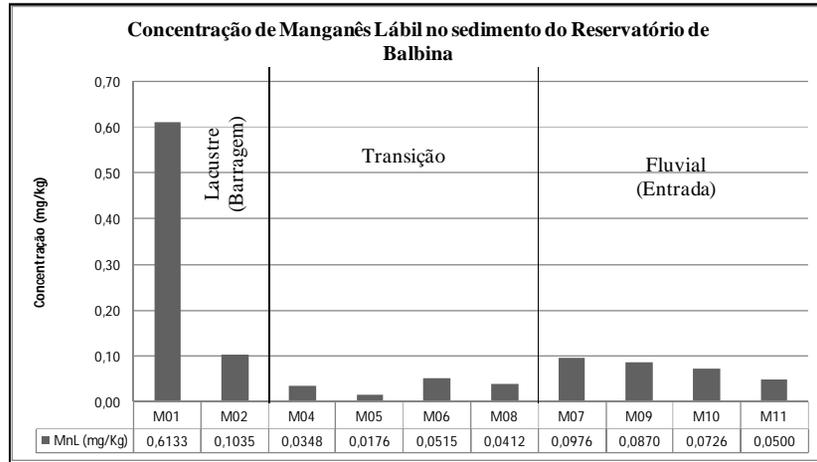
### **5.3. Metais**

#### *5.3.1. Ferro lábil (FeL), Alumínio lábil (AlL) e Manganês lábil(MnL)*

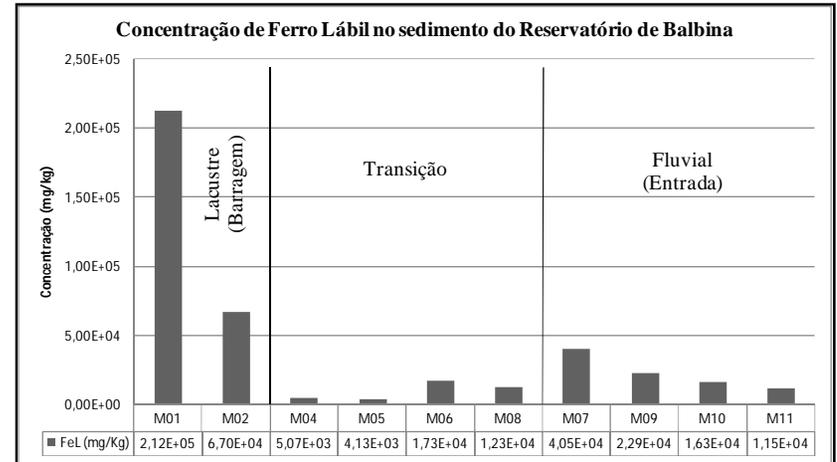
O Fe, Al e Mn exercem um importante papel na determinação da taxa de adsorção e sedimentação do mercúrio em sistemas aquáticos (BISINOTI, 2002). A entrada de mercúrio ocorre por meio da erosão e lixiviação das partículas presentes em solos ricos em óxidos e hidróxidos de Fe, Al e Mn, estes compostos participam do ciclo geoquímico do mercúrio pela adsorção e posteriormente ocorre a precipitação (CRISTINA; RECKTENVALD, 2014; SIQUEIRA; APRILE, 2012). O ambiente aquático em reservatórios recém criados favorece a biodisponibilidade do mercúrio para a coluna de água, pois a redução da concentração de oxigênio próximo a interface sedimento-água favorece a adsorção do mercúrio aos óxidos-hidróxidos de ferro, manganês e alumínio. O consumo da matéria orgânica (abundante em reservatórios recém criados) por micro-organismos provoca a redução química dos óxidos de Fe, Mn e Al, provocando a liberação do mercúrio e outros metais para as águas intersticiais e posteriormente para a biota aquática (LACERDA; MALM, 2008).

A metodologia usada nas determinações de FeL, MnL e AlL neste estudo extrai os metais correspondentes a fração mais lábil do sedimento que estão retidos nos sítios de troca catiônica, associados a carbonatos, fracamente adsorvidos a matéria orgânica, óxidos e hidróxidos de Fe, Al e Mn (QUINÁGLIA, 2012; U.S.EPA, 2007). A concentração dos elementos FeL, MnL e AlL extraídos e o comportamento da distribuição entre os pontos de coleta no sedimento do reservatório de Balbina podem ser visualizadas na Figura 11, Figura 12 e Figura 13.

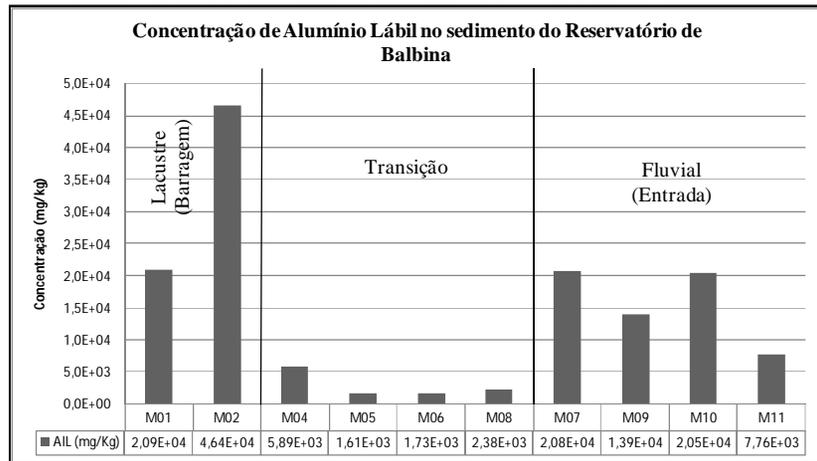
**Figura 11 - Variação da concentração entre os pontos de coleta do Manganês lábil no sedimento do reservatório de Balbina em maio de 2015.**



**Figura 13 - Variação da concentração entre os pontos de coleta do Ferro lábil no sedimento do reservatório de Balbina em maio de 2015.**



**Figura 12 - Variação da concentração entre os pontos de coleta do Alumínio lábil no sedimento do reservatório de Balbina em maio de 2015.**



Os valores mais elevados para a concentração em todos os pontos de amostragem foram encontrados para o FeL (4132,39 -211896,20mg kg<sup>-1</sup>), seguido pelo AIL (1613,64 - 46437,64mg kg<sup>-1</sup>) e as menores concentrações foram obtidas para o MnL (0,0176 - 0,6133mg kg<sup>-1</sup>).

A elevada concentração de FeL e AIL pode estar relacionada com o processo laterítico que ocorre na Amazônia. Este processo é uma forma de intemperismo químico que ocorre no solo e é mais frequente em regiões de clima úmido em áreas tropicais, após a formação do laterito crosta ferruginosa formada sobre o solo que possui elevada concentração de óxidos de ferro e alumínio estes podem ser lixiviados para o reservatório, produzindo sedimento rico em óxidos hidratados que podem estar associado ao material argiloso ou em suspensão dependendo da disponibilidade de oxigênio (SIQUEIRA; APRILE, 2012).

A elevada concentração de FeL pode estar relacionada com o fato do sedimento do reservatório de Balbina ser em meio anóxico, neste ambiente o ferro encontra-se na sua forma mais solúvel, Fe<sup>2+</sup>, e pode facilmente ser removido do sedimento (LIMA, 2008). O manganês em ambientes anóxicos possui o mesmo comportamento que o ferro, no entanto, sua mobilidade é mais afetada pela variação do potencial redox do que o ferro (HYLANDER, 2000).

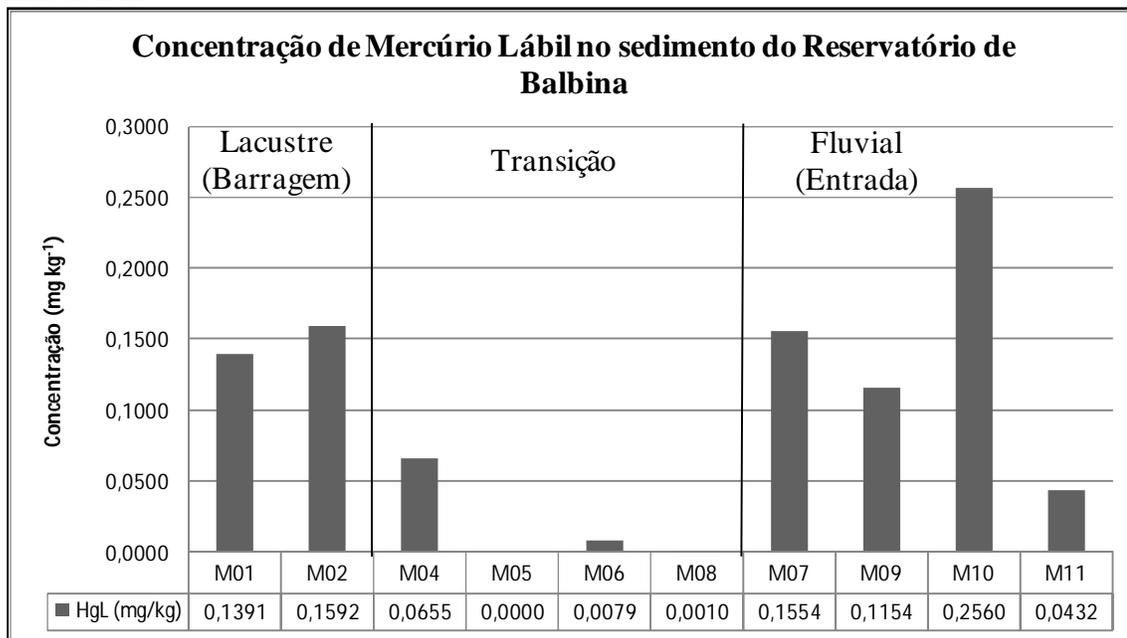
O AIL e o MnL apresentaram correlação forte positiva com o HgL, AIL-HgL (0,89,  $\rho < 0,05$ ) e MnL-HgL (0,76,  $\rho < 0,05$ ) e o FeL apresentou correlação moderada positiva com o HgL (0,65,  $\rho < 0,05$ ) estas correlações indicando que uma parcela de mercúrio pode estar associada a estes compostos.

Geralmente esta associação ocorre em pH básico, pois em pH ácido os metais se ligam preferencialmente às partículas inorgânicas (argila, silte e areia), no reservatório de Balbina a faixa de pH foi de 5,41 - 6,12, ou seja, levemente ácido. Desta forma pode-se dizer que elevada concentração de FeL, AIL e MnL somada ao meio de baixa acidez e a baixa porcentagem de argila e a moderada de silte (Figura 9) contribuíram para que uma parcela do mercúrio se ligasse a fração lábil do sedimento como sugere o coeficiente de correlação de Spearman (Tabela 7).

#### 5.4. Mercúrio Lábil (HgL)

Com este estudo foi possível avaliar como o mercúrio lábil extraído do sedimento está distribuído nos pontos de coleta do reservatório de Balbina. A Figura 14 apresenta as concentrações de mercúrio lábil expresso em miligramas de mercúrio lábil por quilogramas de sedimento seco ( $\text{mg kg}^{-1}$ ).

**Figura 14- Concentração de mercúrio lábil extraído do sedimento do Reservatório de Balbina coletado em maio de 2015.**



As baixas concentrações de mercúrio lábil nos pontos M05, M06 e M08 em relação aos outros pontos de coleta estão de acordo com o que é reportado na literatura que é rica em estudos reportando a forte associação entre os metais e a fração fina de solos e sedimentos (ARAÚJO et al., 2014; FENG et al., 2009; ROULET et al., 1998a; SIQUEIRA; APRILE, 2012; ZEIDEMANN, 1998), acredita-se que esta interação ocorra devido à maior área de superfície de contato das partículas que compõem esta fração em solo e sedimento (ALMEIDA; SOUZA, 2008; ARAÚJO et al., 2014).

De acordo com os resultados obtidos para a granulometria (Figura 9) estes pontos são constituídos em sua maioria por areia M05 (92,22%), M06 (81,60%) e M08 (82,82%). Acredita-se que esse fator associada ao baixo teor matéria orgânica tenha contribuído para que estes pontos tenham apresentado as menores concentrações de HgL no sedimento do reservatório. Esta observação foi ratificada pela análise do coeficiente de Spearman (Tabela 7) que apresentou correlação forte negativa para Areia-HgL (-0,78;  $\rho < 0,05$ ). ALMEIDA; SOUZA (2008), fez um estudo da interação do mercúrio com a área superficial das frações

minerais do sedimento e sua distribuição granulométrica, e concluíram que a fração areia do sedimento é menos eficiente na retenção de metais incluindo o mercúrio.

O HgL e a matéria orgânica estão fortemente correlacionados (0,85;  $p < 0,05$ ) indicando que o baixo teor de matéria orgânica também pode ter contribuído para as baixas concentrações de HgL nos pontos M05 (2,08%), M06 (5,58%) e M08 (5,65%). Em ambientes com baixos valores de pH, a matéria orgânica pode formar complexos estáveis com as espécies de mercúrio, de forma que este permaneça no sedimento e não seja disponibilizada para a coluna de água (BARKAY; GILLMAN; TURNER, 1997; ROCHA et al., 2000). A baixa quantidade de matéria orgânica nestes pontos somada à alta porcentagem de areia diminui a capacidade do sedimento de reter de metais nesta região do reservatório.

O ponto de coleta M11 apresentou característica geoquímica semelhante aos pontos M05, M06 e M08, ou seja, elevada porcentagem de areia (83,28%) e baixo TMO (7,69%), no entanto o ponto M11 apresenta-se no compartimento Fluvial do reservatório Fluvial do reservatório este compartimento possui características de rio e geralmente nestes ambientes a concentração de mercúrio é maior, pois há mais meios de entradas de mercúrio estas entradas pode ocorrer por meio da lixiviação do solo, erosão deposição atmosférica e entre outras. Acredita-se que por este motivo o ponto M11 tenha apresentado uma concentração de mercúrio superior aos pontos de coleta M05, M06 e M08.

Inversamente, os pontos M01, M02, M04, M07, M09 e M10 foram os pontos que apresentaram maior porcentagem de silte e argila M01(50,63%), M02 (38,98%), M04 (42,82%), M07 (48,15%), M09 (53,14%), M10 (51,82%) e teor de matéria orgânica M01 (31,23%), M02 (41,81%), M04 (47,51%), M07 (35,10%), M09 (31,75%), M10 (48,29%). As amostras coletadas nesses pontos foram as que apresentaram maior concentração de HgL extraído. O mercúrio apresentou coeficiente de correlação forte e positivo para HgL-Silte (0,79;  $p < 0,05$ ), HgL-Argila (0,81;  $p < 0,05$ ) e HgL-TMO (0,85;  $p < 0,05$ ).

Pode-se dizer então que o sedimento de fundo do reservatório de Balbina segue o mesmo padrão observado em estudos realizados em regiões com características geoquímicas semelhantes a este reservatório onde o acúmulo de mercúrio ocorre preferencialmente na fração fina do sedimento que também é responsável pelo acúmulo de matéria orgânica elevando o potencial de retenção de mercúrio nestes pontos.

No reservatório de Balbina foram identificados quatro tributários principais do rio Uatumã, seus afluentes, o rio Pitinga, o igarapé Tucumaí e pequenos corpos hídricos que desembocam próximo a barragem do reservatório. Estes tributários podem estar contribuindo com entradas de mercúrio e seu acúmulo no sedimento do reservatório de Balbina. Os pontos

de coleta que representam o aporte de mercúrio pelo rio Uatumã, rio Pitinga, igarapé Tucumã e dos pequenos corpos hídricos são os pontos M10, M11, M07 respectivamente. Estes pontos estão situados na foz de cada tributário e apresentaram concentrações de Hg<sub>L</sub> maiores do que os pontos que estão localizados no meio do reservatório.

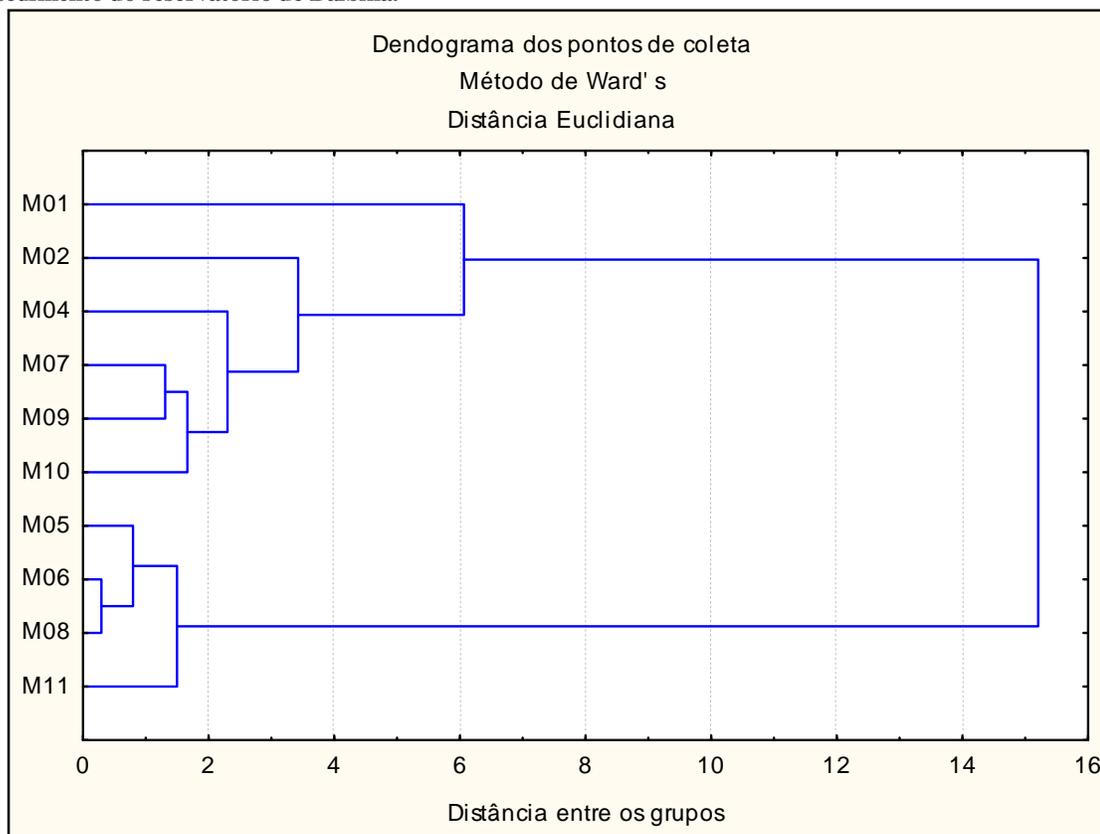
O sedimento se caracteriza pela sua natureza complexa e capacidade de armazenar substâncias potencialmente tóxicas, e por meio da avaliação do sedimento é possível identificar fontes de contaminação e o impacto causado no ambiente mesmo após o encerramento das potenciais fontes de contaminação (AZEVEDO; NASCIMENTO; CHASIN, 2001; LACERDA; MALM, 2008).

## **5.5. Influência da característica geoquímica do sedimento na distribuição do mercúrio Lábil (Hg<sub>L</sub>)**

### *5.5.1. Análise de Cluster*

A análise de Cluster foi aplicada para agrupar as amostras semelhantes com base nas variáveis silte, argila, areia, TMO, Fe<sub>L</sub>, Al<sub>L</sub>, Mn<sub>L</sub> e Hg<sub>L</sub>. O método selecionado para realizar o agrupamento foi o método de Ward's devido ao seu forte apelo estatístico e por gerar grupos que possuem uma alta homogeneidade interna. Como medida de similaridade foi selecionada a distância euclidiana (Figura 15).

**Figura 15 - Dendograma da análise de cluster mostrando os grupos formados pelos pontos de coleta do sedimento do reservatório de Balbina.**



Na Figura 15 é possível verificar que foram formados três grupos distintos no reservatório de Balbina definindo como Grupo A, B e C, que são grupos formados de acordo com a característica dos pontos de amostragem.

O Grupo A é formado apenas pelo ponto M01 e este ponto é o mais próximo da barragem distinguindo-se dos outros por ser o ponto que apresentou maior concentração de FeL e MnL. O Grupo B é constituído pelos pontos M02, M04, M07, M09 e M10 que possuem maior quantidade de matéria orgânica, silte e argila, portanto, possuem um maior potencial para reter metais. O Grupo C é formado pelos pontos M05, M06, M8 e M11 que tem como característica principal a elevada porcentagem de areia, baixo teor de matéria orgânica e baixa porcentagem da fração fina, ou seja, possuem baixo potencial para reter metais.

#### 5.5.2. Análise das componentes principais

O método multivariado análise de Cluster fornece resultados qualitativos agrupando os pontos de amostragem que apresentaram elevada similaridade nos fatores geoquímicos selecionados, mas para avaliar se a relação entre as variáveis é significativa e se estas

realmente influenciaram na distribuição do mercúrio lábil no sedimento do reservatório de Balbina foi utilizado o método de análise das componentes principais (ACP).

Para construção das componentes principais, os dados foram auto-escalonados e centrados na média. Este pré-tratamento é necessário quando se está trabalhando com variáveis cujas unidades de medidas são diferentes e desta forma as variáveis possuem a mesma importância no conjunto de dados.

A Tabela 8 representa a matriz de correlação dos autovalores que foram usados para definir quantas e quais componentes melhor explica os resultados obtidos. Neste estudo usaremos apenas as componentes que apresentam autovalor maior que 1, conforme preconizado por (KAISER, 1960).

**Tabela 8 - Matriz de extração das componentes principais contendo os autovalores, porcentagem da variância explicada e o número de componentes que serão usadas.**

Número de componentes	Extração das componentes principais			
	Autovalores	Variância explicada (%)	Autovalores Acumulados	Variância explicada (%)
<b>1</b>	<b>5,528972</b>	<b>69,11216</b>	<b>5,528972</b>	<b>69,1122</b>
<b>2</b>	<b>1,591856</b>	<b>19,89820</b>	<b>7,120829</b>	<b>89,0104</b>
3	0,576669	7,20836	7,697498	96,2187
4	0,160584	2,00730	7,858082	98,2260
5	0,101387	1,26734	7,959469	99,4934
6	0,040151	0,50189	7,999620	99,9952
7	0,000380	0,00476	8,000000	100,0000

Apenas a componente principal (CP1) e a componente principal 2 (CP2) atendem a este critério e juntas elas representam 89,01% da variância explicada. A CP1 possui autovalor igual a 5,53 e corresponde a 69,11% da variância explicada, portanto, a CP1 é a componente mais importante para este estudo. A Tabela 9 contém os fatores de correlação entre as componentes e as variáveis.

**Tabela 9 - Matriz de correlação entre as componentes principais e os parâmetros geoquímicos em estudo.**

<b>Variáveis</b>	<b>CP 1</b>	<b>CP 2</b>
Areia (%)	0,948874	0,181874
Silte (%)	-0,937867	-0,208006
Argila (%)	-0,969625	0,076504
TMO (%)	-0,867780	-0,400662
Mn (mg/kg)	-0,580979	0,804312
Al (mg/kg)	-0,748918	-0,080624
Fe (mg/kg)	-0,609741	0,786772
HgL mg/kg)	-0,886341	-0,276948

Analisando estes fatores é possível concluir que as variáveis TMO, silte, argila, HgL e AlL possuem correlação forte e negativa com a CP1 e a variável areia possui correlação forte positiva, desta forma estas variáveis serão representadas pela CP1 e as variáveis FeL e MnL apresentaram correlação forte positiva com a CP2, portanto serão representadas pela CP2.

A Figura 16 e Figura 17 representam o gráfico dos scores (objetos) e o gráfico dos loading (pesos) respectivamente, resumidamente, o gráfico dos loading nos fornece informações como a importância de cada variável para o estudo e a relação destas entre si. O gráfico dos scores nos fornece a localização dos objetos (pontos de amostragem) no plano principal em relação às variáveis.

Figura 16 - Gráfico de scores da análise das componentes principais.

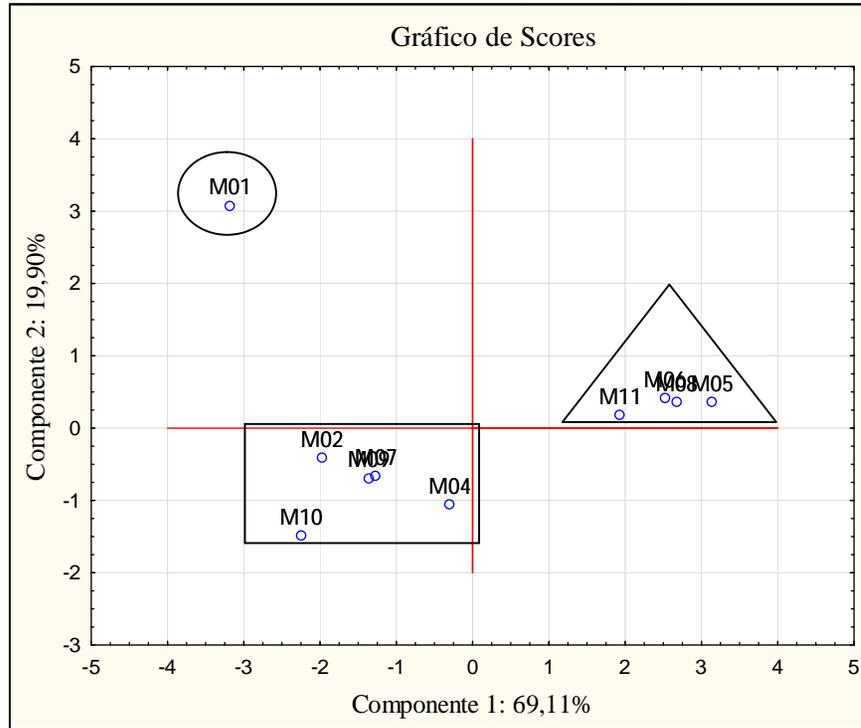
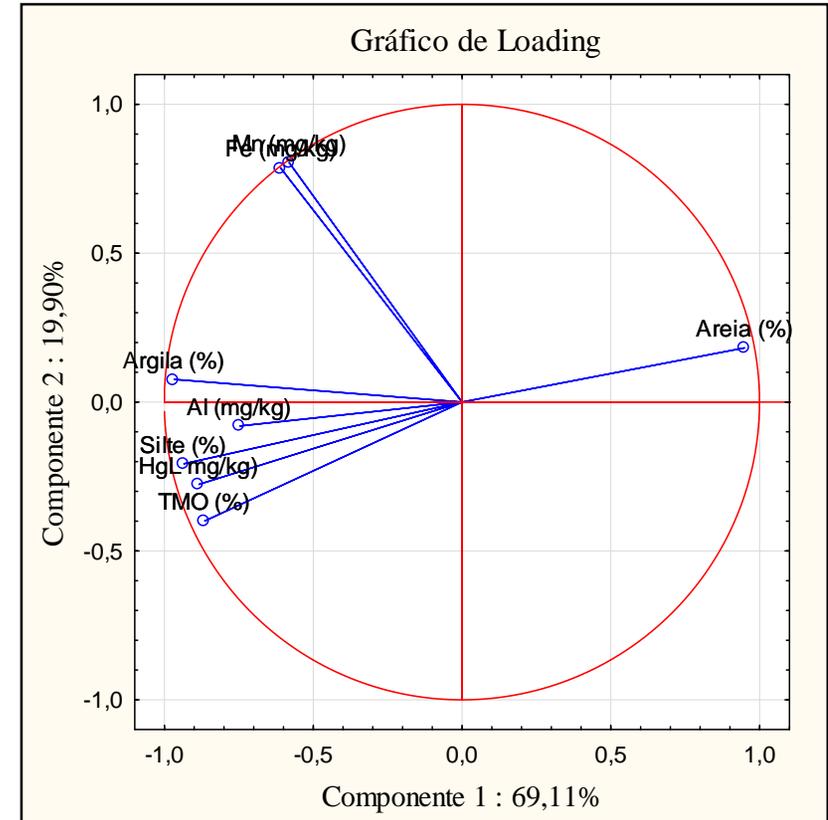


Figura 17 - Gráfico de loading da análise das componentes principais.



Analisando a Figura 16 é possível enxergar os três grupos formados pela análise de Cluster sendo eles: Grupos A representado pela elipse, Grupo B representado pelo retângulo e Grupo C representado pelo triângulo.

O Grupo A é explicado pela CP2 e é constituído apenas pelo ponto de amostragem M01 neste ponto foram encontradas as maiores concentrações de FeL e, devido ao fato de o MnL se comportar da mesma forma que o FeL em ambientes anóxicos isso explica a correlação destas variáveis com a CP2 e conseqüentemente a distinção do M01 dos demais pontos de amostragem.

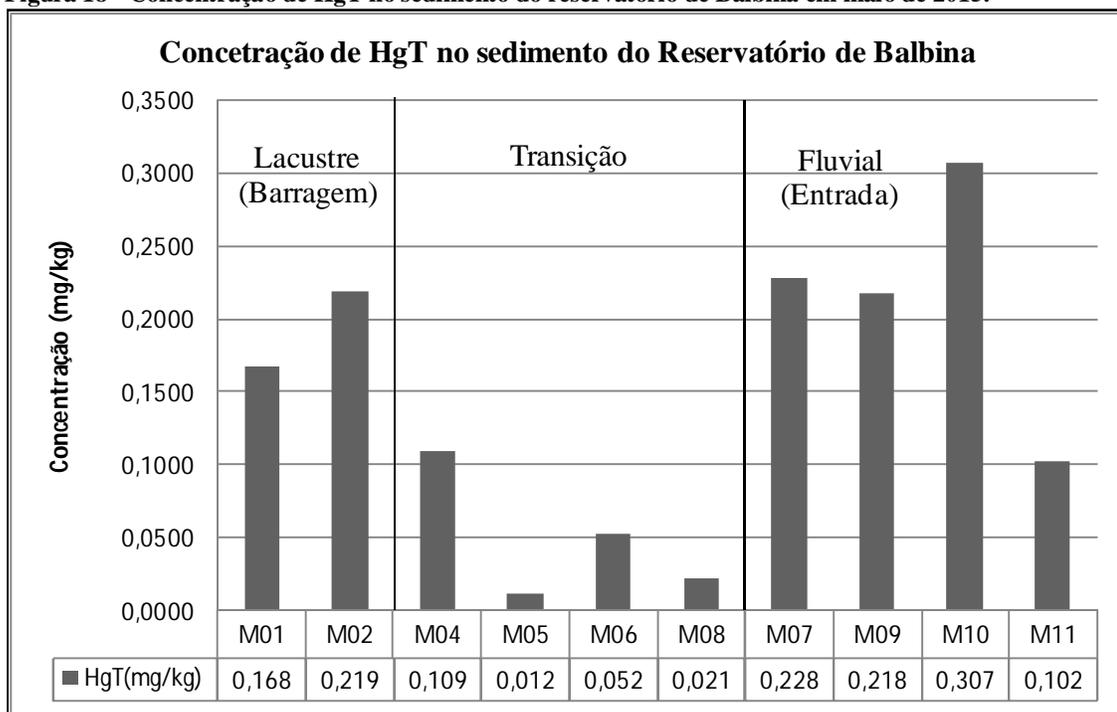
Os Grupos B e C são explicados pela CP1. O Grupo B está localizado na parte negativa da CP1 pode-se concluir que estes foram os pontos que apresentaram maior quantidade de TMO, silte, argila, HgL e AIL devida à correlação forte destas variáveis com esta região do plano principal. O Grupo C possui características totalmente opostas ao Grupo B e este grupo está localizado na região positiva da CP1 no mesmo quadrante em que está localizado a variável areia, demonstrando que o sedimento dessa região contribuiu em sua maioria com a porção granulométrica do sedimento areia. Estes resultados corroboram os resultados obtidos pela análise de Cluster e o que havia sido observado por meio do coeficiente de correlação de Spearman.

Explorando o gráfico de Loading, pode-se dizer que a distribuição do HgL no reservatório de Balbina está sendo determinada principalmente pela granulometria do sedimento e pelo teor de matéria orgânica. A elevada concentração dos metais FeL, AIL e MnL que neste estudo estão representando os compostos de óxidos e hidróxidos, formado por estes, não influenciaram na distribuição espacial do mercúrio, no entanto, estão indicando que no reservatório de Balbina a fração lábil do sedimento é extensa.

### 5.6. Mercúrio Total (HgT)

Os resultados obtidos para as concentrações de mercúrio total no sedimento do reservatório de Balbina se encontram na Figura 18.

**Figura 18 - Concentração de HgT no sedimento do reservatório de Balbina em maio de 2015.**



A distribuição do HgT no sedimento do reservatório de Balbina manteve o padrão observado para o HgL onde a concentração é elevada no compartimento Fluvial diminui no compartimento de transição e novamente aumenta no compartimento Lacustre.

Os valores obtidos para a concentração de HgT no sedimento do reservatório de Balbina foi comparada com o mercúrio total presente no sedimentos de outros reservatórios e lagos natural da região amazônica e de outros países como pode ser observado na Tabela 10.

É esperado que os níveis de mercúrio sejam maiores em lago artificial devido à inundação que ocorre da vegetação e do solo na formação do novo lago compondo fontes adicionais que não estão presentes em lagos naturais. Após a inundação do solo e vegetação o mercúrio inorgânico acumulado no solo por deposição atmosférica (FADINI; JARDIM, 2001) pode ser convertido em compostos de mercúrio orgânico pela atividade microbiológica que passará a ser intensa nos primeiros anos após a inundação, por ser mais solúvel esta nova forma será disponibilizada facilmente para a coluna de água tornando-se mais acessível para biota aquática local.

**Tabela 10 - Concentração de mercúrio total em sedimentos (base seca) de diferentes localidades.**

<b>Reservatório</b>	<b>Método de digestão do sedimento</b>	<b>Mínimo (mg kg<sup>-1</sup>)</b>	<b>Máximo (mg kg<sup>-1</sup>)</b>	<b>Referência</b>
Balbina, Amazonas	DMA-80	0,0123	0,3072	Este estudo
Tucuruí, Amazonas	HNO <sub>3</sub> :H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (4:1)*	0,01	0,018	(AULA; BRAUNSCHWEILER; MALIN, 1995)
Wujiangdu, China	HCl: HNO <sub>3</sub> (1:3)*	0,2542	0,2567	(FENG et al., 2009)
<b>Lago natural</b> (Québec, Canada)	HCl: HNO <sub>3</sub> (1:3)*	0,053	0,077	(TREMBLAY; CLOUTIER; LUCOTTE, 1998)
Lago Puruzinho, Amazonas	HCl: HNO <sub>3</sub> (1:3)*	0,0322	0,1464	(ALMEIDA et al., 2014)
Lago Paru, Amazonas (enchente)	HCl: HNO <sub>3</sub> (1:3)*	0,05634	0,13007	(CRISTINA; RECKTENVALD, 2014)

**Legenda:**HCl: \*= Digestão ácida

Como pode ser observado na Tabela 10, o reservatório de Balbina apresentou nível de mercúrio total superior às outras localidades mesmo utilizando um método de abertura de amostra menos agressivo a matriz sedimentosa.

O lago Puruzinho é um lago de água preta (SIOLI; KLINGE, 1964) e esses ambientes são favoráveis ao acúmulo de mercúrio devido à elevada carga de matéria orgânica (ALMEIDA et al., 2014) e mesmo assim o lago Puruzinho apresentou concentração de mercúrio total equivalentes metade da concentração de HgT medida no reservatório de Balbina, ou seja, a concentração de HgT no reservatório de Balbina é superior àquela encontrada no lago Puruzinho, no entanto, este comportamento já era esperado.

O reservatório Wujiangdu localizados na China apresentou concentração de mercúrio total em sedimento próximo ao encontrado no reservatório de Balbina, diferente do reservatório de Tucuruí que tem como principal tributário o rio Tocantins, um rio de água clara.

MENG et al. (2016) atribuiu os níveis de mercúrio encontrados em Wujiangdu ao elevado conteúdo de matéria orgânica e AULA; BRAUNSCHWEILER; MALIN, 1995; BARROW (1987) atribuíram a baixa concentração de mercúrio total no reservatório de Tucuruí à baixa concentração de matéria orgânica característica dos rios de água clara.

A concentração de HgT será considerada alta se comparada às outras localidades, porém estes valores estão de acordo com o esperado para a região amazônica que possui histórico de níveis elevados de mercúrio total em solo e sedimento naturalmente (FADINI; JARDIM, 2001; ROULET; GUIMARÃES; LUCOTTE, 2001; ROULET et al., 1998a, 1998b)

e se comparados com a concentração de mercúrio reportada por BISINOTI; SARGENTINI JÚNIOR; JARDIM (2007) para sedimento da bacia do rio Negro pode até ser considerada baixa.

Na busca de evidencia da presença de mercúrio total em concentrações capazes de causar efeito nocivo para biota se fez uso dos valores-guia de qualidade do sedimento (VGQS) ‘TEL’ e ‘PEL’.

As concentrações de HgT obtidas nesse estudo foram comparadas com o nível limiar de efeito TEL (ou do inglês, Threshold Effect Level) e com o nível provável de efeito PEL (ou do inglês, Probable Effect Level), que foram derivados a partir de um amplo banco de dados, onde o peso estatístico é bastante significativo para a definição dos valores numéricos em questão, válidos para contaminantes individuais.

A elaboração dos VGQS foi feita sob patrocínio do Conselho Canadense de Ministérios do Meio Ambiente (CCME) e como resultado originou o Protocolo de Derivação dos Princípios Canadenses para a Qualidade dos Sedimentos e para a Proteção da Vida Aquática (BURTON, JR., 2002; LONG; MORGAN, 1991; WENNING; G, 2002).

Segundo o modelo da curva de resposta biológica tóxica apresentada por vários organismos da fauna dos sedimentos, o VGQS do tipo limiar de efeito (TEL) prevê toxicidade para <5% da fauna e o tipo de efeitos prováveis (PEL), faz esta previsão para  $\geq 50\%$  da fauna do sedimento. Na Tabela 11 são apresentados de forma resumida os valores orientadores Canadenses para a qualidade do sedimento desenvolvidos pelo CCME.

**Tabela 11 - Valores orientadores utilizados pelo Canadá para metais em sedimentos de água doce.**

VGQS	Base seca (mg kg <sup>-1</sup> )	Diagnostico
TEL	<0,174	Ótimo
TEL	$\geq 0,174-0,328$	Bom
PEL	>0,486	Ruim

**Fonte:** *Summary of existing Canadian environmental quality guidelines*(CCME, 1999).

No entanto, esses VGQS não consideram a variação da biodisponibilidade dos contaminantes nos sedimentos, razão pela qual, não é capaz de prever inequivocamente a toxicidade dos sedimentos, neste sentido a aplicação desses valores neste estudo teve caráter meramente orientativo.

O resultado do diagnóstico da qualidade do sedimento do reservatório de Balbina variou entre Bom e Ótimo conforme demonstrado na Tabela 12.

**Tabela 12 - Avaliação da qualidade do sedimento (base seca) do reservatório de Balbina comparando a concentração de HgT obtidas neste estudo com os VGQS Canadenses TEL e PEL.**

<b>Ponto de coleta</b>	<b>HgT (mg kg<sup>-1</sup>)</b>	<b>Diagnóstico</b>
M01	0,1684	Ótimo
M02	0,2192	Bom
M04	0,1098	Ótimo
M05	0,0123	Ótimo
M06	0,0527	Ótimo
M07	0,2288	Bom
M08	0,0218	Ótimo
M09	0,2181	Ótimo
M10	0,3072	Bom
M11	0,1027	Ótimo

Visto que os valores dos pontos de amostragem M01, M04, M05, M06, M08, M09 e M11 foram menores do que valor estabelecido para TEL estes forma classificados como ótimo e os pontos M02, M07 e M10 são maiores do que o valor de TEL e menor do que o valor de PEL estes forma classificados como bom.

### 5.7. Mercúrio Total x Mercúrio Lábil

A labilidade do mercúrio no reservatório de Balbina foi discutida nas sessões 1.10 e 1.11 deste trabalho e ficou demonstrado que a distribuição do HgL está associada principalmente a matéria orgânica e a granulometria. A Tabela 13 mostra os resultados referentes à porcentagem de mercúrio na fração lábil do sedimento.

**Tabela 13 - Concentração de mercúrio total (HgT), mercúrio lábil (HgL) e porcentagem de mercúrio lábil (%HgL) em relação a concentração de HgT no sedimento do reservatório de Balbina em maio de 2015.**

Descrição	Amostra	HgT(mg kg <sup>-1</sup> )	HgL (mg kg <sup>-1</sup> )	HgL (%)
Lacustre	M01	0,1684	0,1391	83
Lacustre	M02	0,2192	0,1592	73
Transição	M04	0,1098	0,0655	60
Transição	M05	0,0123	0,0000	0
Transição	M06	0,0527	0,0079	15
Transição	M08	0,0218	0,0010	5
Fluvial	M07	0,2288	0,1554	68
Fluvial	M09	0,2181	0,1154	53
Fluvial	M10	0,3072	0,2560	83
Fluvial	M11	0,1027	0,0432	42

Como pode ser observado na Tabela 13 nos pontos de coleta localizados no compartimento Lacustre do reservatório de Balbina foram encontradas as maiores porcentagem da fração lábil do mercúrio (HgL), M01 (83%) e M02 (73%). No compartimento de Transição somente os pontos M04 (60%) e M06 (15%) apresentaram porcentagem de HgL maior que 10% e no compartimento Fluvial com exceção do M10 (83%) a porcentagem de HgL ficou em torno de 50%. Estes valores indicam que a labilidade do mercúrio total no sedimento do reservatório de Balbina variou de 0 a 83% e esta variação se deu em conformidade com a característica geoquímica de cada ponto de coleta.

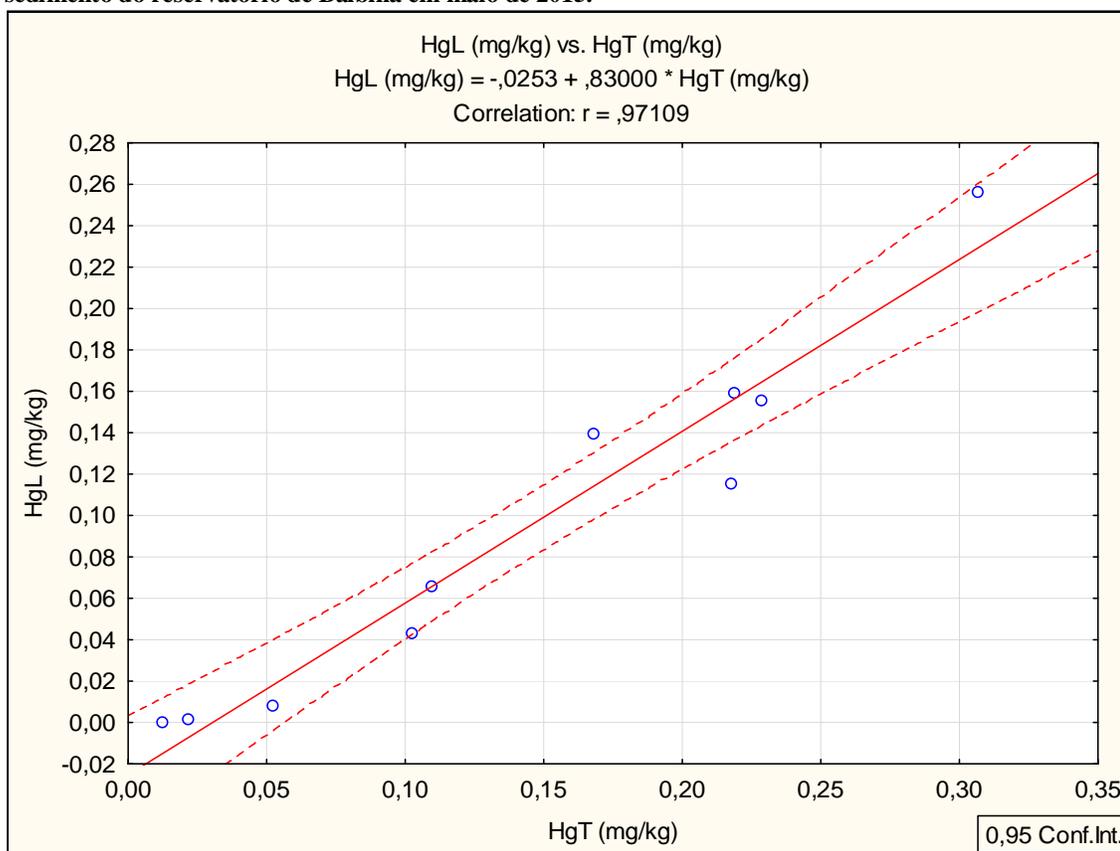
Em relação à labilidade do mercúrio total sabe-se que em meio ácido a disponibilidade do mercúrio é controlada pela matéria orgânica, no entanto, esta vai apresentar efeito inibitório sobre a disponibilidade do mercúrio somente quando o pH do meio possuir valores abaixo de cinco (BARKAY; GILLMAN; TURNER, 1997; ROCHA et al., 2000), no reservatório de Balbina a fixa de pH é de 5,41-6,12, ou seja, nesta faixa teoricamente o efeito inibitório da matéria orgânica em relação ao mercúrio não é tão acentuado quanto seria em uma faixa de pH abaixo de cinco.

Além disso, as concentrações elevadas dos metais FeL, AIL e MnL indicam que a fração lábil do sedimento no reservatório Balbina é extensa e as correlações do HgL com estes

metais aumenta a disponibilidade do mercúrio no sedimento de forma que este será mais facilmente removido do sedimento ficando portanto mais suscetível a processos químicos, físicos ou biológicos.

Para verificar qual a influência da concentração do HgT sobre a concentração do HgL foi feita uma regressão linear simples (RLS). A Figura 19 representa a RLS feita a partir da concentração do HgT pela concentração do HgL. Para fazer esta regressão a concentração de HgL foi selecionado como variável dependente e a concentração de HgT como variável independente.

**Figura 19 - Regressão Linear da concentração de HgT versus a concentração de HgL determinados no sedimento do reservatório de Balbina em maio de 2015.**



A partir da análise da Figura 19 fica evidente a forte associação entre o HgT e o HgL. A correlação positiva de 0,97 indica que quanto maior a concentração de HgT no sedimento maior será a concentração de HgL e o comportamento do HgT no sedimento do reservatório de Balbina segue o mesmo padrão apresentado pelo HgL.

## 6. CONCLUSÃO

As partículas minerais (areia, silte e argila) e o teor de matéria orgânica influenciaram fortemente na distribuição do mercúrio lábil (HgL) no sedimento do reservatório de Balbina, pois a distribuição do HgL seguiu o padrão clássico amplamente divulgado na literatura, que diz que os metais e a matéria orgânica irão preferencialmente adsorver na fração fina do sedimento e que a fração granulométrica areia possui baixo potencial para adsorver metais devido a sua menor área de superfície.

Nos pontos em que o sedimento se apresentou rico em matéria orgânica, silte e argila, as concentrações de HgL foram altas e naqueles em que a fração granulométrica predominante foi a areia a concentração foi baixa. Estas associações foram confirmadas pelo coeficiente de correlação de Spearman. A análise hierárquica de Cluster evidenciou a existência de três tipos de sedimento no reservatório de Balbina reunindo os pontos de coleta em três grupos distintos e a análise das componentes principais ratificou as associações previstas pelo coeficiente de correlação Spearman bem como sua influência na distribuição do HgL no sedimento.

De acordo com as características geoquímica do sedimento no reservatório de Balbina apuradas, o HgL apresentou concentrações elevadas no compartimento Fluvial (entrada do rio Uatumã e seus tributários, o rio Pitinga e igarapé Tucumaí). No compartimento de transição (região central do reservatório) onde ocorre a formação do fluxo horizontal a concentração diminui bastante e no compartimento Lacustre (próximo a barragem) a concentração aumenta novamente.

Em relação à concentração de mercúrio total no sedimento do reservatório, os valores guias TEL e PEL canadenses, desenvolvidos pelo CCME foi usado e a qualidade do sedimento foi classificada como boa e ótima, contudo é preciso levar em consideração que estes sozinhos não são capazes de prever a toxicidade do sedimento sem cometer equívocos.

No sedimento do reservatório de Balbina o HgT e o HgL estão fortemente associados, e esta associação foi verificada por meio de uma regressão linear simples e foi possível constatar que o HgT segue o mesmo padrão de comportamento que o HgL. A labilidade do mercúrio no sedimento pode estar sendo influenciada pela elevada concentração de FeL, AL, MnL e pela matéria orgânica cujo efeito inibitório pode estar sendo influenciado pelo pH do reservatório.

## 7. SUGESTÕES PARA ESTUDOS FUTUROS

O objetivo deste estudo foi mapear a distribuição do mercúrio lábil no sedimento do reservatório de Balbina, no entanto, este trabalho apontou para a necessidade de mais estudos futuros, tais como:

- ✓ Fazer a quantificação e especiação dos compostos orgânicos de mercúrio no sedimento do reservatório de Balbina.
- ✓ Buscar aprimorar a compreensão da dinâmica do mercúrio no sedimento do reservatório de Balbina avaliando a taxa de metilação e desmetilação no sedimento.
- ✓ Quantificar os níveis basais de mercúrio no sedimento do reservatório de Balbina em fração  $<63 \mu\text{m}$  para evitar problemas com a homogeneidade da amostra.
- ✓ Determinação da toxicidade do sedimento do reservatório de Balbina, devido às características físico-químicas da água e geoquímicas do sedimento que são propícias para que ocorra organificação do mercúrio.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ACPO. **A Influência da Indústria de Cloro-Soda na Baixada Santista Visão do Trabalhador**. Workshop Avaliação Global do Mercúrio. **Anais...**São Paulo: Associação de Consciência à Prevenção Ocupacional Signatária do BAN MERCURY WORKING GROUP, 2002
- AKAGI, H. et al. Methylmercury pollution in the Amazon, Brazil. **Science of The Total Environment**, v. 175, n. 2, p. 85–95, dez. 1995.
- AKAGI, H. et al. **Preventive Measures against Environmental Mercury Pollution and Its Health Effects**. Tokyo: JAPAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, 2001.
- ALMEIDA, R. DE et al. Flood pulse and spatial dynamics of mercury in sediments in Puruzinho lake, Brazilian Amazon. **Acta Amazonica**, v. 44, n. 1, p. 99–105, 2014.
- ALMEIDA, M. G.; SOUZA, C. M. M. Associações geoquímicas de mercúrio com oxihidróxidos de alumínio, ferro e manganês em sedimentos superficiais da bacia inferior do rio Paraíba do Sul, RJ, Brasil. **XI Congresso Brasileiro de Geoquímica**, 2007.
- ALMEIDA, M.; SOUZA, C. Distribuição espacial de mercúrio total e elementar e suas interações com carbono orgânico, área superficial e distribuição granulométrica em sedimentos superficiais da bacia inferior. **Geochimica Brasiliensis**, v. 22, n. 3, p. 140–158, 2008.
- ANDERSON, M. R. et al. Mercury in fish in the Smallwood Reservoir, Labrador, twenty one years after impoundment. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 80, n. 1-4, p. 927–930, fev. 1995.
- APHA. **Standard Methods for the Examination of water and wastewater**. Disponível em: <<http://www.standardmethods.org/store/>>. Acesso em: 5 jul. 2016.
- ARAUJO, B. F. et al. Distribution and Fractionation of Hg in Sediments from the Paraíba do Sul River - RJ, BRAZIL. **Química Nova**, v. 38, n. 1, p. 30–36, 2014.
- AULA, I.; BRAUNSCHWEILER, H.; MALIN, I. The Watershed Flux of Mercury Examined With Indicators in the Tucuruí Reservoir in Pará, Brazil. **Science of The Total Environment**, v. 175, n. 2, p. 97–107, dez. 1995.
- AZEVEDO, F. A. **Toxicologia do Mercúrio**. São Carlos: RIMA, 2003.
- AZEVEDO, F. A.; NASCIMENTO, E. DE S.; CHASIN, A. A. D. M. Aspectos atualizados dos riscos toxicológicos do mercúrio. **Tecbahia Revista Baiana De Tecnologia**, v. 16, n. 3, p. 87–104, 2001.
- BAIRD, C.; CANN, M. **Environmental Chemistry**. 5<sup>a</sup>. ed. U. S. A.: Cloth Text, 2012.
- BALDISSERI, D. H. **As Transformações Espaciais e os Impactos Ambientais na Bacia do Rio Uatumã - AM, Brasil**. X Encontro de Geógrafos da América Latina. **Anais...**São Paulo: Universidade de São Paulo, 2005
- BARBOSA, F. A. R.; BICUDO, C. E. M.; HUSZAR, V. . Phytoplankton studies in Brazil: community structure variation and diversity. In: J.G. TUNDISI; C.E.M. BICUDO; T. MATSUMURA-TUNDISI, EDS. (Eds.). . **Limnology in Brazil**. Rio de Janeiro: Academia Brasileira de Ciências e Sociedade Brasileira de Limnologia, 1995. p. 19–36.
- BARKAY, T.; GILLMAN, M.; TURNER, R. R. Effects of dissolved organic carbon and salinity on bioavailability of mercury. **Applied and environmental microbiology**, v. 63, n. 11, p. 4267–71, nov. 1997.

- BARNETT, M. O. et al. Characterization of mercury species in contaminated floodplain soils. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 80, n. 1-4, p. 1105–1108, fev. 1995.
- BARROW, C. J. The environmental impacts of the tucuri dam on the middle and lower tocantins river basin, Brazil. **Regulated Rivers: Research & Management**, v. 1, n. 1, p. 49–60, jan. 1987.
- BASTOS, W. R. **Métodos de Digestão Utilizando Microondas para Determinação Automatizada de Hg em Amostras Ambientais e Humanas: Implatação de Laboratório e Avaliação da Qualidade Analítica**. Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1997.
- BEŁDOWSKI, J.; PEMPKOWIAK, J. Mercury transformations in marine coastal sediments as derived from mercury concentration and speciation changes along source/sink transport pathway (Southern Baltic). **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 72, n. 1-2, p. 370–378, mar. 2007.
- BISINOTI, M. C. **Produção de Hg orgânico em sedimentos tropicais a partir do Hg<sup>0</sup>: experimentos em microcosmos**. Campinas, SP: Universidade Estadual de Campinas, 2002.
- BISINOTI, M. C.; JARDIM, W. F. O comportamento do metilmercúrio (metilHg) no ambiente. **Química Nova**, v. 27, n. 4, p. 593–600, ago. 2004.
- BISINOTI, M. C.; SARGENTINI JÚNIOR, É.; JARDIM, W. F. Seasonal behavior of mercury species in waters and sediments from the Negro River Basin, Amazon, Brazil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 18, n. 3, p. 544–553, 2007.
- BLOOM, N. S. et al. Selective extractions to assess the biogeochemically relevant fractionation of inorganic mercury in sediments and soils. **Analytica Chimica Acta**, v. 479, n. 2, p. 233–248, mar. 2003.
- BODALY, R. A.; HECKY, R. E.; FUDGE, R. J. P. Increases in Fish Mercury Levels in Lakes Flooded by the Churchill River Diversion, Northern Manitoba. **Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences**, v. 41, n. 4, p. 682–691, abr. 1984.
- BODALY, R. A.; HECKY, R. E. Post-impoundment increases in fish mercury levels in the southern Indian Lake reservoir, Manitoba, Canada. **Can Fish Mar Serv Manuscr Rep**, v. 0, n. 1531, p. 1–15, 1979.
- BURTON, JR., G. A. Sediment quality criteria in use around the world. **Limnology**, v. 3, n. 2, p. 65–76, 1 ago. 2002.
- CÂMARA, V. DE M.; COUTO, R. C. DE S. Processos de trabalho em garimpos de ouro. In: CÂMARA, V. DE M. (Ed.). **Mercúrio em áreas de garimpo de ouro**. Metepec, México: Centro Pan-americano de Ecologia Humana e Saúde, 1993. p. 15–24.
- CÂMARA, V. M.; SILVA, A. P.; CANCIO, J. A. Notas para a constituição de um programa de vigilância ambiental dos riscos e efeitos da exposição do mercúrio metálico em áreas de produção de ouro. **Informe Epidemiológico do Sus**, v. 7, n. 2, p. 35–44, jun. 1998.
- CASTILHOS, Z. C.; RODRIGUES, A. P. C. **Avaliação da potencial acumulação de mercúrio em peixes dos reservatórios (previstos) de Jirau e de Santo Antônio, Rio Madeira, RO**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2008.
- CASTRO CRUZ H.; FABRIZY, N. P. Impactos Ambientais de Reservatórios e Perspectivas de Uso Múltiplo. **Revista Brasileira de Energia**, v. 4, p. 1–7, 1995.
- CCME. **Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life - Chlordane**. Disponível em: <<http://ceqg-rcqe.ccme.ca/download/en/241>>. Acesso em: 10 jul.

2016.

CETESB. **Merúrio e seus compostos**. Disponível em: <<http://cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/sites/47/2013/11/mercurio.pdf>>. Acesso em: 10 jul. 2016.

CLARKSON, T. W. Mercury: Major Issues in Environmental Health. v. 100, p. 31–38, 1993.

CNEC, W. E. S. **Relatório de Impacto Ambiental AHE São Luiz do Tapajós**. São Paulo: 2014.

CRISTINA, M.; RECKTENVALD, N. **Merúrio total e Metilmerúrio em sedimentos de fundo do lago Paru sob influência do pulso de inundação do rio Solimões, no município de Manacapuru - Amazonas**. Manaus /AM: Universidade Federal do Amazonas, 2014.

DE LACERDA, L. D. Amazon mercury emissions. *Nature*, v. 374, n. 6517, p. 20–21, 2 mar. 1995.

FADINI, P. .; JARDIM, W. . Is the Negro River Basin (Amazon) impacted by naturally occurring mercury? *Science of The Total Environment*, v. 275, n. 1-3, p. 71–82, jul. 2001.

FAGNANI, E. **Merúrio e sulfetos volatilizáveis por ácidos na bacia do rio Jundiá – SP**. Campinas, SP: Universidade Estadual de Campinas, 2009.

FEARNSIDE, P. M. **Hidrelétricas na Amazônia: impactos ambientais e sociais na tomada de decisões sobre grandes obras**. Manaus: INPA, 2015. v. 1

FENG, X. et al. Geochemical processes of mercury in Wujiangdu and Dongfeng reservoirs, Guizhou, China. *Environmental Pollution*, v. 157, n. 11, p. 2970–2984, nov. 2009.

FOSTIER, A. Mercury fluxes in a natural forested Amazonian catchment (Serra do Navio, Amapá State, Brazil). *The Science of The Total Environment*, v. 260, n. 1-3, p. 201–211, 9 out. 2000.

GAO, B. et al. Occurrence, distribution, and risk assessment of the metals in sediments and fish from the largest reservoir in China. *RSC Adv.*, v. 5, n. 74, p. 60322–60329, 2015.

GOMES, V. M. **Estudo da distribuição e do potencial de metilação do merúrio em solos e sedimentos de áreas a serem inundadas para aproveitamento hidrelétrico**. Araraquara, SP: Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Instituto de Química de Araraquara, 2014.

HACHIYA, N. The history and the present of Minamata disease - Entering the second half a century. *Japan Medical Association Journal*, v. 49, n. 3, p. 112–118, 2006.

HACON, S. et al. Atmospheric mercury and trace elements in the region of Alta Floresta in the Amazon Basin. *Water, Air, and Soil Pollution*, v. 80, n. 1-4, p. 273–283, fev. 1995.

HACON, S. et al. Mercury exposure through fish consumption in the urban area of Alta Floresta in the Amazon Basin. *Journal of Geochemical Exploration*, v. 58, n. 2-3, p. 209–216, abr. 1997.

HYLANDER, L. Relationship of mercury with aluminum, iron and manganese oxyhydroxides in sediments from the Alto Pantanal, Brazil. *The Science of The Total Environment*, v. 260, n. 1-3, p. 97–107, 9 out. 2000.

KAISER, H. F. The Application of Electronic Computers to Factor Analysis. *Educational and Psychological Measurement*, v. 20, n. 1, p. 141–151, 1 abr. 1960.

KAISER, K.; GUGGENBERGER, G. The role of DOM sorption to mineral surfaces in the preservation of organic matter in soils. *Organic Geochemistry*, v. 31, n. 7-8, p. 711–725, jul.

2000.

KASPER, D. **DINÂMICA SAZONAL DO METILMERCÚRIO EM ECOSISTEMAS FLUVIAIS AMAZÔNICOS**. Manaus: Instituto Nacional de Pesquisa da Amazônia, 2014.

KASPER, D. et al. Reservoir Stratification Affects Methylmercury Levels in River Water, Plankton, and Fish Downstream from Balbina Hydroelectric Dam, Amazonas, Brazil. **Environmental Science & Technology**, v. 48, n. 2, p. 1032–1040, 21 jan. 2014.

KEHRIG, H. A. et al. Methyl and total mercury found in two man-made Amazonian reservoirs. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 20, n. 6, p. 1142–1152, 2009.

KEHRIG, H. DO A. et al. Methylmercury in Fish and Hair Samples from the Balbina Reservoir, Brazilian Amazon. **Environmental Research**, v. 77, n. 2, p. 84–90, 1998.

KOROPATNICK, J.; ZALUPS, R. K. Effect of non-toxic mercury, zinc or cadmium pretreatment on the capacity of human monocytes to undergo lipopolysaccharide-induced activation. **British journal of pharmacology**, v. 120, p. 797–806, 1997.

LACERDA, L. D. DE; MALM, O. Contaminação por mercúrio em ecossistemas aquáticos: uma análise das áreas críticas. **Estudos Avançados**, v. 22, n. 63, p. 173–190, 2008.

LECHLER, P. Elevated mercury concentrations in soils, sediments, water, and fish of the Madeira River basin, Brazilian Amazon: a function of natural enrichments? **The Science of The Total Environment**, v. 260, n. 1-3, p. 87–96, 9 out. 2000.

LIMA, E. D. A. M. **Avaliação da qualidade dos sedimentos e prognóstico geoquímico ambiental da zona estuarina do rio Botafogo, Pernambuco**. Recife: UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO, 2008.

LINK, V. R.; ROSA, S. L. DA. **Plano diretor de uso de reservatórios de aproveitamentos hidráulicos e seus entornos**. Disponível em: <<http://www.octa.com.br>>. Acesso em: 10 maio. 2004.

LIRA, S. A.; NETO, A. C. Coeficiente de correlação para variáveis ordinais e dicotômicas derivados do coeficiente linear de Pearson. **Ciencia y Engenharia/ Science and Engineering Journal**, v. 15, p. 45–53, 2006.

LONG, E. R.; MORGAN, L. G. **The potential for biological effects of sediment-sorbed contaminants tested in the national status and trends program**. Seattle, WA: National Oceanic and Atmospheric Administration, 1991.

MADSEN, L. et al. Pesticide Sorption by Low Organic Carbon Sediments: A Screening for Seven Herbicides. **Journal of Environment Quality**, v. 29, n. 5, p. 1488, 2000.

MALM, O. **Contaminação Ambiental e Humana na região Garimpeira de Ouro do Rio Madeira, Amazônia**. Rio de Janeiro: Instituto de Biofísica Carlos Chagas Filho, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1991.

MALM, O. et al. An assessment of Hg pollution in different goldmining areas, Amazon Brazil. **Science of The Total Environment**, v. 175, n. 2, p. 127–140, dez. 1995.

MALM, O. Gold Mining as a Source of Mercury Exposure in the Brazilian Amazon. **Environmental Research**, v. 77, n. 2, p. 73–78, maio 1998.

MENG, B. et al. The impacts of organic matter on the distribution and methylation of mercury in a hydroelectric reservoir in Wujiang River, Southwest China. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 35, n. 1, p. 191–199, jan. 2016.

MORRISON, K. A.; THÉRIEN, N. Changes in mercury levels in lake whitefish (*Coregonus*

- clupeiformis) and northern pike (*Esox lucius*) in the LG-2 reservoir since flooding. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 80, n. 1-4, p. 819–828, fev. 1995.
- MOZETO, A. A. Coleta, Porcessamento e Determinações de Físicas e Geocronológicas em Sedimentos. In: MOZETO, A. A.; UMBUZEIRO, G. DE A.; JARDIM, W. DE F. (Eds.). . **Métodos de coleta, análises Físico-Químicas e Ensaio Biológicos de sedimento de água doce**. São Carlos: cubo, 2006. p. 224.
- MUDROCH, A.; MACKNIGHT, S. D. **Handbook of Techniques for aquatic Sediments Sampling**. 2<sup>a</sup>. ed. [s.l.] CRC Press, 1997.
- NASCIMENTO, E. DE S.; CHANSIN, A. A. M. **Ecotoxicologia do mercúrio e seus compostos**. Salvador: Centro de Recursos Ambientais (BA), 2001. v. 1
- NRIAGU, J. O. et al. Mercury pollution in Brazil. **Nature**, v. 356, n. 6368, p. 389–389, 2 abr. 1992.
- PALERMO, E. F. A. ET AL. Inorganic and methyl mercury in food chain from a Brazilian reservoir. **RMZ. Materials and Geoenvironment**, v. 51, p. 1103–1106, 2004.
- PALERMO, E. F. A. et al. Mercury Level increase in Fish Tissues Downstream the Tucuruí Reservoir, Brazil. **RMZ-Materials and Geoenvironment**, p. 1292–1294, 2004.
- PFEIFFER, W. C.; DE LACERDA, L. D. Mercury inputs into the Amazon Region, Brazil. **Environmental Technology Letters**, v. 9, n. 4, p. 325–330, abr. 1988.
- PONTES, A. C. F. **Ensino da Correlação de postos no ensino médio**. 19<sup>o</sup> SINAPE. **Anais...**Hotel Fazenda Fonte Colina Verde, São Pedro-SP: 2010Disponível em: <<http://www.ime.unicamp.br/sinape/sites/default/files/EnsinoCorrelacaoDePostos.pdf>>
- PRADO, R. B. Manejo integrado de reservatórios destinados a uso múltiplo como perspectiva de recuperação da qualidade da água. In: **Recursos hidroenergéticos: usos, impactos e planejamento integrado**. São Carlos: RIMA, 2002.
- QUINÁGLIA, G. A. Caracterização dos níveis basais de concentração de metais nos sedimentos do Sistema Estuarino da Baixada Santista. p. 239, 2006.
- QUINÁGLIA, G. A. **Caracterização dos Níveis Basais de Concentração de Metais**. 1<sup>a</sup>. ed. São Paulo: Biblioteca24horas, 2012.
- RASMUSSEN, P. E. Current methods of estimating atmospheric mercury fluxes in remote areas. **Environmental science & technology**, v. 28, n. 13, p. 2233–41, 1994.
- ROCHA, J. et al. Reduction of mercury(II) by tropical river humic substances (Rio Negro) - A possible process of the mercury cycle in Brazil. **Talanta**, v. 53, n. 3, p. 551–559, 4 dez. 2000.
- ROULET, M. et al. The geochemistry of mercury in central Amazonian soils developed on the Alter-do-Chao formation of the lower Tapajos River Valley, Para state, Brazil. **Science of the Total Environment**, v. 223, n. 1, p. 1–24, 1998a.
- ROULET, M. et al. Distribution and partition of total mercury in waters of the Tapajós River Basin, Brazilian Amazon1The present investigation is part of an ongoing study, the CARUSO project (CRDI-UFPa-UQAM), initiated to determine the sources, fate and health effects of t. **Science of The Total Environment**, v. 213, n. 1-3, p. 203–211, jun. 1998b.
- ROULET, M.; GUIMARÃES, J.-R. D.; LUCOTTE, M. No Title. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 128, n. 1/2, p. 41–60, 2001.
- 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 Pollution**, v. 80, n. 1-4, p. 1079–1088, fev. 1995.

SILVA-FORSBERG, M. C.; FORSBERG, B. R.; ZEIDEMANN, V. K. Mercury Contamination in Humans Linked to River Chemistry in the Amazon Basin. **Ambio**, v. 28, n. 6, p. 519–521, 1999.

SILVÉRIO, P. F. **Bases técnico-científicas para a derivação de valores-guias de qualidade de sedimentos para metais: experimentos de campo e laboratório**. São Carlos, SP: Escola de Engenharia de São Carlos-USP, 2003.

SIOLI, H.; KLINGE, H. Solos, tipos de vegetação e água na Amazônia. In: **Boletim Geográfico**. Rio de Janeiro: Conselho Nacional de Geografia, 1964. p. 147–153.

SIQUEIRA, G. W.; APRILE, F. M. Distribuição de mercúrio total em sedimentos da plataforma continental Amazônica: Brasil. **Acta Amazonica**, v. 42, n. 2, p. 259–268, 2012.

TREMBLAY, A.; CLOUTIER, L.; LUCOTTE, M. Total mercury and methylmercury fluxes via emerging insects in recently flooded hydroelectric reservoirs and a natural lake. **Science of The Total Environment**, v. 219, n. 2-3, p. 209–221, ago. 1998.

TSUDA, T. et al. Minamata disease: Catastrophic poisoning due to a failed public health response. **Journal of Public Health Policy**, v. 30, n. 1, p. 54–67, 13 abr. 2009.

TUNDISI, J. G.; MATSUMURA-TUNDISI, T.; CALIJURI, M. C. Limnology and management of reservoirs in Brazil. In: **Comparative Reservoir Limnology and Water Quality Management**. Dordrecht: Springer Netherlands, 1993. v. 23p. 25–55.

U.S. EPA. INDUCTIVELY COUPLED PLASMA-ATOMIC EMISSION SPECTROMETRY. n. December 1996, p. 1–25, 1996.

U.S.EPA. Method 3051a - Microwave Assisted Acid Digestion of Sediments, Sludges, Soils, and Oils. n. February, p. 30, 2007.

UNEP. **Chemicals Global Mercury** (UNEP Chemicals, Ed.). Geneva: [s.n.]. Disponível em: <<http://www.unep.org/gc/gc22/Document/UNEP-GC22-INF3.pdf>>.

UNEP. Global Mercury Assessment 2013: Sources, Emissions, Releases, and Environmental Transport. **Unep**, p. 42, 2013.

VERDON, R. et al. Mercury evolution (1978–1988) in fishes of the La Grande hydroelectric complex, Quebec, Canada. **Water Air & Soil Pollution**, v. 56, n. 1, p. 405–417, abr. 1991.

VERTA, M.; REKOLAINEN, S.; KINNUNEN, K. Causes of increased fish mercury levels in Finnish Reservoirs. **Publications of the Water Research Institute**, v. 65, p. 44–71, 1986.

WCD. **DAMS AND DEVELOPMENT**The report of the world commission on dams. London and Sterling, VA: EARTHSCAN, 2000.

WENNING, R. J.; G, I. C. **Use of Sediment Quality Guidelines and Related Tools for the Assessment of Contaminated Sediments**. Fairmont, Montana, USA: Society of Environmental Toxicology and Chemistry (SETAC), 2002.

WHO. **Mercury and health**. Disponível em: <<http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs361/en/>>. Acesso em: 24 jun. 2016.

ZEIDEMANN, V. K. **A geoquímica do mercúrio em solos da bacia do Rio Negro e sua influência no ciclo regional do mercúrio**. Manaus /AM: Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia, 1998.

# **APENDICE A**

Tabelas de Resultados

**Tabela 14 - Resultados das medidas dos parâmetros físico-químicos da água do fundo do reservatório de Balbina (Brasil/AM) realizadas durante a coleta de sedimento em maio de 2015.**

Ponto de coleta	Parâmetros	Média	Erro padrão	Desvio padrão	Mínimo	Máximo	Contagem
M01	Temperatura (°C)	28,97	0,09	0,15	28,8	29,1	3
	Condutividade (µS/cm)	13,71	0	0,01	13,7	13,71	3
	pH	5,91	0	0,01	5,91	5,92	3
	O.D (mg/L)	2,61	0,01	0,03	2,59	2,64	3
M02	Temperatura (°C)	28,13	0,03	0,06	28,1	28,2	3
	Condutividade (µS/cm)	9,93	0	0,01	9,93	9,94	3
	pH	5,79	0,01	0,02	5,78	5,81	3
	O.D (mg/L)	3,38	0,01	0,02	3,36	3,4	3
M04	Temperatura (°C)	29,07	0,07	0,12	29	29,2	3
	Condutividade (µS/cm)	23,2	0	0,01	23,2	23,21	3
	pH	6,12	0,01	0,01	6,11	6,13	3
	O.D (mg/L)	6,57	0,01	0,02	6,55	6,58	3
M05	Temperatura (°C)	29,03	0,09	0,15	28,9	29,2	3
	Condutividade (µS/cm)	12,41	0,01	0,01	12,4	12,42	3
	pH	5,74	0	0,01	5,74	5,75	3
	O.D (mg/L)	4,44	0,01	0,03	4,42	4,47	3
M06	Temperatura (°C)	28,6	0,06	0,1	28,5	28,7	3
	Condutividade (µS/cm)	22,48	0,01	0,01	22,47	22,49	3
	pH	6,1	0,01	0,01	6,09	6,11	3
	O.D (mg/L)	2,8	0,02	0,03	2,77	2,82	3
M07	Temperatura (°C)	28	0	0	28	28	3
	Condutividade (µS/cm)	11,44	0,01	0,02	11,43	11,46	3
	pH	5,73	0	0,01	5,73	5,74	3
	O.D (mg/L)	3,84	0,02	0,03	3,81	3,87	3
M08	Temperatura (°C)	29,33	0,09	0,15	29,2	29,5	3
	Condutividade (µS/cm)	11,12	2,61	4,52	5,9	13,73	3
	pH	5,92	0	0,01	5,91	5,92	3
	O.D (mg/L)	2,87	0,01	0,01	2,86	2,88	3
M09	Temperatura (°C)	29,5	0,06	0,1	29,4	29,6	3
	Condutividade (µS/cm)	7,74	0,01	0,01	7,73	7,75	3
	pH	5,57	0	0,01	5,57	5,58	3
	O.D (mg/L)	5,55	0,01	0,02	5,53	5,56	3
M10	Temperatura (°C)	29,23	0,03	0,06	29,2	29,3	3
	Condutividade (µS/cm)	8,03	0,01	0,01	8,02	8,04	3
	pH	5,41	0	0,01	5,4	5,41	3
	O.D (mg/L)	3,79	0,01	0,03	3,76	3,81	3
M11	Temperatura (°C)	29,13	0,07	0,12	29	29,2	3
	Condutividade (µS/cm)	11,34	0,01	0,01	11,33	11,35	3
	pH	5,8	0,01	0,01	5,79	5,81	3
	O.D (mg/L)	3,68	0,01	0,02	3,67	3,7	3

**Tabela 15 - Resultados das determinações dos metais Fe, Al e Mn lábil realiza no sedimento coletado no reservatório de Balbina (Brasil/AM) em maio de 2015, usando ICP-OS e o método U. S EPA 3051a na fração <2mm.**

		Média	Erro padrão	Mediana	Desvio padrão	Mínimo	Máximo	Soma	Contagem
<b>M01</b>	<i>Mn</i>	0,6133	0,0039	0,6169	0,0068	0,6055	0,6177	1,8400	3
	<i>Al</i>	0,0209	0,0019	0,0207	0,0034	0,0176	0,0244	0,0627	3
	<i>Fe</i>	0,2119	0,0032	0,2096	0,0055	0,2079	0,2182	0,6357	3
<b>M02</b>	<i>Mn</i>	0,1035	0,0021	0,1050	0,0037	0,0993	0,1062	0,3106	3
	<i>Al</i>	0,0464	0,0041	0,0454	0,0071	0,0399	0,0540	0,1393	3
	<i>Fe</i>	0,0670	0,0009	0,0664	0,0016	0,0657	0,0688	0,2009	3
<b>M04</b>	<i>Mn</i>	0,0348	0,0005	0,0346	0,0010	0,0340	0,0359	0,1045	3
	<i>Al</i>	0,0059	0,0004	0,0058	0,0007	0,0052	0,0066	0,0177	3
	<i>Fe</i>	0,0051	0,0001	0,0050	0,0002	0,0050	0,0053	0,0152	3
<b>M05</b>	<i>Mn</i>	0,0176	0,0007	0,0176	0,0011	0,0164	0,0187	0,0528	3
	<i>Al</i>	0,0016	0,0001	0,0016	0,0001	0,0015	0,0017	0,0048	3
	<i>Fe</i>	0,0041	0,0002	0,0040	0,0003	0,0039	0,0045	0,0124	3
<b>M06</b>	<i>Mn</i>	0,0515	0,0010	0,0507	0,0018	0,0503	0,0536	0,1546	3
	<i>Al</i>	0,0017	0,0000	0,0018	0,0001	0,0017	0,0018	0,0052	3
	<i>Fe</i>	0,0173	0,0004	0,0171	0,0007	0,0168	0,0181	0,0519	3
<b>M07</b>	<i>Mn</i>	0,0976	0,0014	0,0968	0,0025	0,0956	0,1003	0,2927	3
	<i>Al</i>	0,0208	0,0012	0,0201	0,0021	0,0192	0,0232	0,0625	3
	<i>Fe</i>	0,0405	0,0008	0,0403	0,0015	0,0392	0,0421	0,1215	3
<b>M08</b>	<i>Mn</i>	0,0403	0,0009	0,0403	0,0013	0,0394	0,0412	0,0805	2
	<i>Al</i>	0,0023	0,0001	0,0023	0,0001	0,0022	0,0024	0,0045	2
	<i>Fe</i>	0,0119	0,0003	0,0119	0,0005	0,0116	0,0123	0,0239	2
<b>M09</b>	<i>Mn</i>	0,0870	0,0013	0,0861	0,0023	0,0853	0,0896	0,2611	3
	<i>Al</i>	0,0139	0,0010	0,0134	0,0017	0,0125	0,0159	0,0418	3
	<i>Fe</i>	0,0229	0,0005	0,0225	0,0009	0,0222	0,0239	0,0686	3
<b>M10</b>	<i>Mn</i>	0,0726	0,0004	0,0725	0,0007	0,0719	0,0733	0,2178	3
	<i>Al</i>	0,0205	0,0017	0,0199	0,0029	0,0180	0,0236	0,0616	3
	<i>Fe</i>	0,0163	0,0001	0,0163	0,0001	0,0162	0,0164	0,0489	3
<b>M11</b>	<i>Mn</i>	0,0500	0,0016	0,0507	0,0028	0,0470	0,0523	0,1501	3
	<i>Al</i>	0,0078	0,0005	0,0077	0,0008	0,0070	0,0086	0,0233	3
	<i>Fe</i>	0,0115	0,0006	0,0115	0,0010	0,0105	0,0126	0,0345	3

**Tabela 16 - Resultados das determinações da concentração média de mercúrio lábil realizada no sedimento coletado no reservatório de Balbina (Brasil/AM) em maio de 2015, utilizando um analisador de espectrometria por absorção de fluorescência e o método U. S EPA 3051a na fração <2mm.**

	<b>Média</b>	<b>Erro padrão</b>	<b>Mediana</b>	<b>Desvio padrão</b>	<b>Mínimo</b>	<b>Máximo</b>	<b>Soma</b>	<b>Contagem</b>
<b>Branco</b>	0,0629	0,0103	0,0640	0,0207	0,0428	0,0809	0,2517	4
<b>PACS-2</b>	3,1249	0,0641	3,1171	0,1283	3,0075	3,2581	12,4998	4
<b>M01</b>	0,1842	0,0025	0,1851	0,0050	0,1783	0,1884	0,7368	4
<b>M02</b>	0,2043	0,0016	0,2030	0,0031	0,2023	0,2089	0,8171	4
<b>M04</b>	0,1106	0,0014	0,1102	0,0027	0,1082	0,1137	0,4423	4
<b>M05</b>	0,0253	0,0003	0,0254	0,0007	0,0243	0,0259	0,1011	4
<b>M06</b>	0,0530	0,0036	0,0531	0,0071	0,0458	0,0601	0,2120	4
<b>M07</b>	0,2005	0,0011	0,2005	0,0022	0,1984	0,2027	0,8021	4
<b>M08</b>	0,0461	0,0046	0,0452	0,0093	0,0381	0,0559	0,1845	4
<b>M09</b>	0,1605	0,0015	0,1606	0,0029	0,1569	0,1639	0,6419	4
<b>M10</b>	0,3011	0,0138	0,2910	0,0277	0,2810	0,3412	1,2042	4
<b>M11</b>	0,0882	0,0006	0,0882	0,0013	0,0869	0,0897	0,3529	4

**Tabela 17 - Resultados das determinações da concentração de mercúrio total realizada no sedimento coletado no reservatório de Balbina (Brasil/AM) em maio de 2015, o analisador de mercúrio *Direct Mercury Analyzer (DMA-80)*, da Milestone.**

Amostra	Data da análise	HgT (µg/kg)	Média HgT (mg/kg)	RSD	HgL (mg/kg)	%HgTL
M01	1/9/2016	168,69	0,1684	5%	0,1391	83%
	1/9/2016	159,38				
	1/9/2016	177,01				
M02	1/9/2016	208,87	0,2192	6%	0,1592	73%
	1/9/2016	215,55				
	1/9/2016	233,18				
M04	8/9/2016	116,49	0,1098	5%	0,0655	60%
	1/9/2016	106,17				
	1/9/2016	106,62				
M05	1/9/2016	12,46	0,0123	5%	0,0000	0%
	1/9/2016	11,72				
	1/9/2016	12,85				
M06	2/9/2016	51,81	0,0527	3%	0,0079	15%
	8/9/2016	51,89				
	2/9/2016	54,34				
M07	2/9/2016	227,04	0,2288	4%	0,1554	68%
	2/9/2016	220,92				
	2/9/2016	238,35				
M08	8/9/2016	19,03	0,0218	11%	0,0010	5%
	2/9/2016	23,15				
	2/9/2016	23,29				
M09	2/9/2016	206,42	0,2181	5%	0,1154	53%
	2/9/2016	225,76				
	2/9/2016	222,22				
M10	8/9/2016	292,49	0,3072	6%	0,2560	83%
	8/9/2016	299,62				
	8/9/2016	329,37				
M11	9/9/2016	108,35	0,1027	7%	0,0432	42%
	9/9/2016	105,45				
	9/9/2016	94,24				