

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA
DO RIO DE JANEIRO



Ysrael Marrero Vera

**Predição da concentração de mercúrio em tucunaré
usando modelos de balanço de massa e bioenergético**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada como requisito parcial para
obtenção do título de Mestre pelo Programa de Pós-
Graduação em Ciência dos Materiais e Metalurgia da
PUC-Rio.

Orientador: Roberto José de Carvalho
Co-Orientadores: Zuleica Carmen Castilhos
Maria Josefina Reyna Kurtz

Rio de Janeiro, 03 de setembro de 2004



Ysrael Marrero Vera

Predição da concentração de mercúrio em tucunaré usando modelos de balanço de massa e bioenergético

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais e Metalurgia da PUC -Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof. Roberto José de Carvalho

Orientador

Departamento de Engenharia Metalúrgica – PUC - Rio

Dra. Zuleica Carmen Castilhos

Orientador

CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL - CETEM

Profa. Maria Josefina Reyna Kurtz

Orientador

Universidade Santa Úrsula – USU

Prof. Francisco José Moura

Departamento de Engenharia Metalúrgica – PUC - Rio

Prof. Horst Richard S. Monken Fernandes

Instituto de radio proteção e dosimetria– IRD

Prof. José Eugênio Leal

Coordenador Setorial de Pós-Graduação do Centro Técnico Científico

PUC-Rio

Rio de Janeiro, 03 de setembro de 2004

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

Ysrael Marrero Vera

Graduado em Química pela Universidade de Havana, Cuba, em 2000.

Ficha Catalográfica

Marrero Vera, Ysrael

Predição da concentração de mercúrio em tucunaré usando modelos de balanço de massa e bioenergético / Ysrael Marrero Vera ; orientadores: Roberto José de Carvalho, Zuleica Carmen Castilhos, Maria Josefina Reyna Kurtz . – Rio de Janeiro : PUC-Rio, Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, 2004.

111 f. : il. ; 30 cm

Dissertação (mestrado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia .

Inclui referências bibliográficas

CDD: 669

A meu pais e irmãos, a meus avós.

Agradecimentos

Em todos estes meses de criação deste trabalho várias pessoas contribuíram de forma importante e às vezes até decisiva, e por isso quero dedicar meus sinceros agradecimentos a elas. Em primeiro lugar, agradeço aos meus orientadores Roberto, Zuleica e Josefina, que colaboraram de maneira decisiva na realização do trabalho e que ofereceram apoio, dedicação e confiança. Em segundo lugar, agradeço aos professores e funcionários do Departamento, em especial ao Chico, ao Hélio e à Lusinete.

Agradeço às pessoas que me ajudaram com o fornecimento de dados para a pesquisa, Dr. Efrem Ferreira e Dr. Adalberto Val do INPA; MSc. Erick Reyes, MSc. Osmay Oharris e Dr. Michell Rennie, do Canadá e Dr. Paulo Sérgio Souto da UFRA.

Ao pessoal das bibliotecas visitadas, em especial à Suzy da PUC-Rio e Gerusa da Santa Úrsula, pela ajuda com a aquisição de artigos e trabalhos referentes à literatura especializada.

Agradeço aos amigos e colegas do Departamento, à Ana Cristina, por me conduzir até a professora Josefina, à Belenia, pela ajuda com o formatação da dissertação, à Gigi pela ajuda com o fishbase, à Gabi pela ajuda com a formatação, com fishbase e com o Excel. À Jojô e André pela ajuda com a Geologia e a Geografia. Ao Serginho e Pilares pelas impressões. À Maye, em Cuba, pela estatística e por tudo. À Tati e Ana pela ajuda com o Excel.

A meus amigos que compartilham ou compartilharam comigo o dia a dia, em algum momento destes dois anos: Jojô, Carusinha, Bê, Serginho, Gabi, Thaisita, Felipe, Gorki, Cletucha, Heydita, Ricardo, Cris, Fafá. A minha família que me apóia e porque são isso, minha família.

A Marcí pelos desenhos, a formatação, o computador, à mamãe pelo cafezinho, e por tudo, por tudo, por tudo.

A alguém que com certeza estou esquecendo.

Resumo

Vera, Ysrael Marrero. **Predição da concentração de mercúrio em tucunaré usando modelos de balanço de massa e bioenergético.** Rio de Janeiro, 2004. 111p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

O mercúrio usado no garimpo do ouro na região amazônica é liberado para a atmosfera, solo e rios. Uma vez na atmosfera, o metal é oxidado e imediatamente se deposita. Na água, ocorre a transformação para o metilmercúrio principalmente pela ação de microrganismos. A formação do metilmercúrio aumenta a dispersão e biodisponibilidade do elemento no ambiente aquático. O metilmercúrio pode ser incorporado pelo plancton entrando, assim, na cadeia alimentar. A concentração do metal aumenta a medida que se ascende nos níveis tróficos da cadeia, atingindo os valores mais elevados em peixes carnívoros como o tucunaré. Dessa forma, as emissões de mercúrio provocam a contaminação dos recursos naturais e aumentam os riscos para a saúde dos consumidores habituais de pescado. O objetivo deste trabalho é testar um modelo de bioacumulação de mercúrio em peixes para estimar concentrações em predadores de topo da cadeia alimentar. O modelo pode ser usado como ferramenta para a gestão ambiental de ecossistemas aquáticos potencialmente contaminados com mercúrio. Este objetivo foi atingido através da combinação dos modelos de balanço de massa de Trudel e bioenergético de Wisconsin, aplicados em espécies tropicais do gênero *Cichla* (tucunaré) da bacia do rio Tapajós. O modelo bioenergético de Wisconsin foi usado para determinar as taxas de consumo de alimento a partir de dados de crescimento estimados. Os parâmetros usados nos modelos foram obtidos na literatura. A habilidade da modelagem na predição dos teores de mercúrio em tucunarés foi avaliada através da comparação com dados de campo obtidos nos anos 1992 e 2001, no rio Tapajós e no sistema de lagos Maicá. Os melhores resultados foram alcançados para os espécimes coletados no ano 1992, o que parece estar relacionado com uma melhor estimativa da concentração de mercúrio no alimento neste ano.

Palavras-chave

Mercúrio, bioacumulação, tucunaré, modelo de balanço de massa, modelo bioenergético.

Abstract

Vera, Ysrael Marrero. **Predicting mercury concentration in tucunaré using mass balance and bioenergetics**. Rio de Janeiro, 2004. 111p. MSc. Thesis - Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

The mercury used in the artisanal mining (“garimpo”) of gold in the Amazon region is emitted to the atmosphere, soil and rivers. Once in the atmosphere, the metal is oxidized and immediately deposited. In the water, the transformation to methylmercury takes place mostly due to the action of microorganisms. The formation of methylmercury increases the dispersion and bioavailability of the element in the aquatic environment. The methylmercury can be assimilated by the plankton and enters the food chain. The concentration of the metal increases further up in the trophic levels of the chain and reaches the highest values in carnivorous fishes like tucunaré. Thus, the mercury emissions cause the contamination of natural resources and enhance the risks to the health of regular fish consumers. The objective of this work is to test a model for bioaccumulation of mercury in fishes. The model calculates concentrations in top predators of the food chain and can be used as a tool for the management of aquatic ecosystems potentially contaminated with mercury. This objective was accomplished through the combination of the Trudel mass balance and Wisconsin bioenergetics models, applied to tropical species of the *Cichla* (tucunaré) genre of the Tapajós river basin. The Wisconsin bioenergetics model was utilized to determine the rates of food consumption from estimated fish growth data. The parameters used in the models were found in the literature. The ability of the models to predict mercury contents in tucunarés was evaluated by comparison with the field data, obtained in 1992 and 2001, in the Tapajós River and in the Maicá lakes. The best results were attained for specimens collected in 1992 what seems to be related to a better estimate of mercury concentration in the food in this year.

Keywords

Mercury, bioaccumulation, tucunaré, mass balance model, bioenergetics model

Sumário

1 INTRODUÇÃO	14
2 . REVISÃO DA LITERATURA	17
2.1. Propriedades e Usos do Mercúrio e seus Compostos	17
2.1.1. Mercúrio, Propriedades e Usos	17
2.1.2. Compostos de Mercúrio: Propriedades e Usos	19
2.2. Fontes Emissoras de Mercúrio	21
2.2.1. Principais Fontes Emissoras de Mercúrio no Brasil	25
2.3. Ciclo Biogeoquímico do Mercúrio	26
2.4. Efeitos Tóxicos do Mercúrio e seus Compostos sobre a Saúde Humana	33
2.5. Mineração de Ouro Artesanal no Brasil. Estudos de Impacto Ambiental na Amazônia Brasileira	40
2.6. Estudos da Bioacumulação de Mercúrio	45
2.7. Bioenergética	49
2.8. Modelo Bioenergético de Wisconsin	50
2.9. Aplicações dos Modelos Bioenergéticos	51
2.10. Parâmetros do Modelo Bioenergético de Wisconsin	52
2.11. Críticas do Modelo Bioenergético de Wisconsin	54
2.12. Hábitos Alimentares das Espécies do Gênero <i>Cichla</i>	55
3 ÁREA DE ESTUDO	58
4 MATERIAIS E MÉTODOS	61
4.1. Coletas das Amostras	61
4.2. Análise dos Peixes e Processamento Estatístico dos Dados	62
4.3. Modelo de Balanço de Massa para o Mercúrio	64
4.4. Modelo Bioenergético de Wisconsin	67
5 Resultados	70
5.1. Análise das Coletas	70
5.2. Resultados da Modelagem	76

6 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	81
6.1. Modelo Bioenergético	81
6.1.1. Metabolismo	81
6.1.2. Ejeção e Excreção	84
6.1.3. Parâmetros Externos	84
6.2. Modelo de Balanço de Massa	86
6.2.1. Eficiência de Assimilação	87
6.2.2. Concentração de Mercúrio no Alimento	87
6.2.3. Eliminação de Mercúrio	88
6.2.4. Influência do Sexo nas Estimativas	89
6.3. Considerações Finais sobre a Modelagem	90
7 CONCLUSÕES	92
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	94
9 APÊNDICE	104

Lista de figuras

- Figura 1. Diagrama que representa a alocação da energia que entra no peixe contida no alimento. 49
- Figura 2. Aspectos fisiográficos do rio Tapajós (Roulet et al., 2000). 58
- Figura 3. Fotografia de um exemplar de *Cichla monoculus* coletado em 2001. 61
- Figura 4. Diagrama em que se representa a entrada e as saídas de mercúrio do peixe. 65
- Figura 5. Diagrama das distribuições de freqüência por comprimentos dos exemplares da espécie *Cichla* sp coletados em Santarém 1992. 71
- Figura 6. Distribuições de freqüência por comprimentos dos exemplares da espécie *Cichla* sp coletados em Itaituba-Jacareacanga 1992. 71
- Figura 7. Diagrama de distribuições de freqüência por comprimentos dos exemplares da espécie *Cichla monoculus* coletados em Itaituba-Jacareacanga 2001. 72
- Figura 8. Distribuições de freqüência por comprimentos da espécie *Cichla monoculus* dos exemplares coletados em Santarém 2001. 73
- Figura 9. Valores de concentração de mercúrio e comprimento observados nos quatro grupos de coletas realizados. 74
- Figura 10. Variação da concentração de mercúrio no tucunaré (*Cichla* sp.) em função do tempo do rio Tapajós (Itaituba-Jacareacanga) em 1992. As curvas preta, vermelha e verde representam valores estimados de concentração de mercúrio no peixe para um fluxo de entrada de mercúrio pelo alimento (Cd) correspondente a Cd mín, Cd máx e 2 * Cd máx, respectivamente. Os pontos são os valores de concentração de mercúrio observados. 77
- Figura 11. Variação da concentração de mercúrio no tucunaré *Cichla* sp. em função do tempo do lago Maicá (Santarém) em 1992. As curvas preta, vermelha e verde representam valores estimados de concentração de mercúrio no peixe para um fluxo de entrada de mercúrio pelo alimento (Cd) correspondente a Cd mín, Cd máx e 2 * Cd máx, respectivamente. Os pontos são os valores de concentração de mercúrio observados. 78
- Figura 12. Variação da concentração de mercúrio no tucunaré *Cichla monoculus* em função do tempo do rio Tapajós (Itaituba-Jacareacanga) em 2001. As

curvas preta, vermelha, verde e azul representam valores estimados de concentração de mercúrio no peixe para um fluxo de entrada de mercúrio pelo alimento (Cd) correspondente a Cd mín, Cd máx e $2 * Cd máx$ e $3 * Cd máx$, respectivamente. Os pontos são os valores de concentração de mercúrio observados. 79

Figura 13. Variação da concentração de mercúrio no tucunaré *Cichlamonoculus* em função do tempo do lago Maicá (Santarém) em 2001. As curvas preta, vermelha, verde, azul e magenta representam valores estimados de concentração de mercúrio no peixe para um fluxo de entrada de mercúrio pelo alimento (Cd) correspondente a Cd mín, Cd máx e $2 * Cd máx$, $3 * Cd máx$, respectivamente. Os pontos são os valores de concentração de mercúrio observados. 80

Lista de tabelas

- Tabela 1 - Propriedades físico-químicas de alguns dos compostos de mercúrio. 18
- Tabela 2. Valores médios do comprimento total (CT), peso total (W_i) e concentração de mercúrio no músculo ($[Hg]_T$) \pm intervalo de confiança em *Cichla* sp. para cada local/ano de coleta. 70
- Tabela 3. Parâmetros (a e b) da expressão exponencial empírica ($W=aCP^b$) que relaciona o peso e o comprimento padrão em *Cichla* sp. 73
- Tabela 4. Valores dos parâmetros de regressão das equações lineares que relaciona a concentração de mercúrio com o comprimento do peixes. 75
- Tabela 5. Valores do peso inicial W_i (g), final W_f (g); do intervalo de tempo da modelagem, Δt (dia); e concentração inicial de mercúrio no peixe, C_{inc} ($\mu g g^{-1}$). 76
- Tabela 6. Valores médios do erro relativo percentual (%E) para cada uma das estimativas. 78
- Tabela 7. Parâmetros obtidos a partir do modelo bioenergético de Wisconsin para os quatro grupo de coletas. I_i , I_f (dia^{-1}): Taxa de consumo diário de alimento no início e no final da modelagem, respectivamente; R_i , R_f (dia^{-1}): Taxa metabólica diária no início e no final da modelagem, respectivamente. 104
- Tabela 8. Valores de parâmetros físico – químicos da água em várias zonas do rio Tapajós. 105
- Tabela 9. Valores de comprimento total, TL (mm); massa, W (g) e concentração de mercúrio, $[Hg]_T$ ($\mu g g^{-1}$) dos tucunaré coletados no sistema de lagos Maicá (Santarém) em 1992. 106
- Tabela 10. Valores de comprimento total, TL (mm); massa, W (g) e concentração de mercúrio, $[Hg]_T$ ($\mu g g^{-1}$) dos tucunarés coletados no rio Tapajós (Itaituba -Jacareacanga) em 1992. 107
- Tabela 11. Valores de comprimento padrão, SL (mm); comprimento total, TL (mm); massa, W (g) e concentração de mercúrio, $[Hg]_T$ ($\mu g g^{-1}$) dos tucunarés coletados no sistema de lagos Maicá (Santarém) em 2001. 108
- Tabela 12. Valores de comprimento padrão, SL (mm); comprimento total, TL (mm); massa, W (g) e concentração de mercúrio, $[Hg]_T$ ($\mu g g^{-1}$) dos tucunarés coletados no rio Tapajós (Itaituba -Jacareacanga) em 2001. 109
- Tabela 13. Parâmetros de entrada do modelo de balanço de massa e

bioenergético.

111