

**Especiação, quantificação, distribuição e  
transporte de mercúrio em solos contaminados  
do município de Descoberto, Minas Gerais**

**Walter Alves Durão Júnior**

**UFMG-ICEX/DQ. 837<sup>a</sup>**

**D. 356<sup>a</sup>**

**WALTER ALVES DURÃO JÚNIOR**

**ESPECIAÇÃO, QUANTIFICAÇÃO, DISTRIBUIÇÃO E  
TRANSPORTE DE MERCÚRIO EM SOLOS  
CONTAMINADOS DO MUNICÍPIO DE DESCOBERTO,  
MINAS GERAIS**

Tese apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor Ciências – Química.

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS**

**Belo Horizonte**

**2010**

D951e Durão Júnior, Walter Alves,  
2010 Especiação, quantificação, distribuição e  
T transporte de mercúrio em solos contaminados do  
município de descoberto, Minas Gerais / Walter Alves  
Durão Júnior. 2010.

xvi, 113 f. : il.

Orientadora: Cláudia Carvalhinho Windmöller.

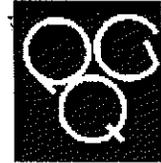
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas  
Gerais. Departamento de Química.  
Inclui bibliografia.

1. Química analítica - Teses 2. Mercúrio - Teses  
3. Especiação - Teses 4. Espectroscopia de absorção  
atômica - Teses I. Windmöller, Cláudia Carvalhinho,  
Orientadora II. Título.

CDU 043



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA - ICEX  
31270-901 - BELO HORIZONTE - MG  
TEL.: 031 - 3499-5732  
FAX: 031 - 3499-5700  
E-MAIL: pgquimic@zeus.qui.ufmg.br



**"Especiação, Quantificação, Distribuição e Transporte de Mercúrio em Solos  
Contaminados do Município de Descoberto, Minas Gerais"**

**Walter Alves Durão Júnior**

Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Profa. Cláudia Carvalhinho Windmüller - Orientadora  
UFMG

Prof. Pedro Sérgio Fadini  
UFSCar

Prof. Jorge Carvalho de Lena  
UFOP

Profa. Clésia Cristina Nascentes  
UFMG

Prof. Wagner da Nova Mussel  
UFMG

Belo Horizonte, 23 de novembro de 2010.

"A diferença entre o possível e o impossível  
está na vontade humana."

**Louis Pasteur**

Dedico esta conquista com muito amor e carinho:  
Aos meus pais Walter e Marlene pelo amor incondicional;  
A minha amada esposa Kênia pela paciência, amor,  
companheirismo e por propiciar nossa caminhada agradável  
mesmo sabendo que o percurso era árduo e sacrificante;  
A minha querida filha Mariana, razão das minhas conquistas;  
A todos os meus familiares (Edson, Marcelo, Magda, Maria do  
Carmo, Kleberson, Isabel, Laurinha, Beatriz, Ana Clara e Rafael)  
que são parte da minha vida.

## AGRADECIMENTOS

---

A Deus, pela sua grandiosidade diante da minha minúscula existência.

A todos os meus familiares pelo suporte e compreensão.

A minha orientadora Prof. Dra. Cláudia Carvalhinho Windmöller, por abrir as portas do seu laboratório concedendo-me inúmeras oportunidades de aprendizado. Agradeço por estes nove anos de convivência na iniciação científica, mestrado e doutorado. Sua paciência e profissionalismo sempre fizeram parte de sua conduta e só ajudaram-me a engrandecer o meu trabalho.

Ao prof. Dr. Dario Windmöller pela colaboração e disponibilidade em todos os momentos em que foi solicitado.

Aos professores do Departamento de Química da UFMG pela disponibilidade e atenção.

Aos amigos do GEAPA, em especial ao Renato, Luciano, Patrícia, Frank, Aline de Oliveira, Roberta, Flávia, Heulla, Waldomiro, Simone, Reginaldo e tantos outros que passaram pelo nosso grupo pela convivência alegre durante anos.

Aos pesquisadores do CDTN, Otávio, Carlos Alberto, Helena e Peter que, de forma direta ou indireta, contribuíram para a execução deste trabalho.

Ao CNPq pela bolsa de Doutorado, meus mais sinceros agradecimentos.

Ao IFMG pela contribuição na fase final deste meu doutoramento.

A todos que contribuíram de uma forma ou de outra pela conclusão deste trabalho meu...

**MUITO OBRIGADO!**

## SUMÁRIO

---

1	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	1
1.1	<b>Justificativa e relevância</b> .....	1
1.2	<b>Objetivo</b> .....	7
1.2.1	Objetivos específicos.....	7
2	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	8
2.1	<b>Alguns dados toxicológicos sobre o mercúrio</b> .....	8
2.2	<b>Principais aplicações do mercúrio</b> .....	10
2.3	<b>Legislação Ambiental sobre o mercúrio</b> .....	12
2.4	<b>Comportamento do mercúrio no solo</b> .....	17
2.5	<b>Técnicas analíticas para a determinação do mercúrio</b> .....	18
2.5.1	Determinação do mercúrio por Espectrometria de Absorção Atômica..	20
2.5.1.1	Análise quantitativa por geração de hidretos / absorção atômica.....	20
2.5.1.2	Análise direta de mercúrio (DMA).....	21
2.5.1.3	Determinação de espécies de mercúrio.....	22
2.5.1.4	Determinação de Hg <sup>0</sup> via tratamento térmico.....	26
3	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	28
3.1	<b>Coleta de Amostras</b> .....	28
3.2	<b>Equipamentos e acessórios</b> .....	29
3.3	<b>Reagentes e vidrarias</b> .....	30
3.4	<b>Determinação de matéria orgânica (MO)</b> .....	31
3.5	<b>Determinação de pH em H<sub>2</sub>O e em KCl</b> .....	32
3.6	<b>Determinação de Fe, Al e Mn</b> .....	32
3.7	<b>Determinação de mercúrio</b> .....	32
3.7.1	Analisador direto de mercúrio (DMA-80).....	32
3.7.1.1	Teste de Lixiviação.....	34
3.7.2	Análise quantitativa por espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos (HGAAS).....	35
3.7.2.1	Determinação de mercúrio total (Hg <sub>T</sub> ).....	35
3.7.2.2	Fracionamento químico do Hg.....	36
3.7.2.3	Estudos de volatilização do mercúrio.....	38

3.7.2.4	Avaliação de tratamento térmico como procedimento para determinação da concentração de $Hg^0$ em amostra de solo.....	38
3.8	<b>Determinação de espécies de Hg por termodesorção/absorção atômica (TDAAS).....</b>	<b>40</b>
3.9	<b>Estudos de oxirredução do mercúrio em solos da área contaminada.....</b>	<b>41</b>
3.10	<b>Limites de detecção e quantificação.....</b>	<b>43</b>
3.11	<b>Tratamento estatístico.....</b>	<b>43</b>
4	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>44</b>
4.1	<b>Determinação de mercúrio total por DMA.....</b>	<b>44</b>
4.2	<b>Efeito da granulometria, MO, mineralogia, pH e distribuição geográfica sobre a concentração e especiação do Hg no solo.....</b>	<b>48</b>
4.3	<b>Especiação de mercúrio por TDAAS.....</b>	<b>56</b>
4.4	<b>Caracterização e fracionamento químico do Hg nas amostras de solo.....</b>	<b>60</b>
4.4.1	Avaliação da exatidão e dos limites de detecção e quantificação nas determinações por HGAAS.....	60
4.4.2	Fracionamento químico do Hg.....	61
4.4.3	Avaliação da exatidão e dos limites de detecção e quantificação nas determinações de Fe, Mn e Al por Espectrometria de Absorção Atômica no modo Chama.....	68
4.4.4	Correlações.....	69
4.5	<b>Estudos de volatilização do Hg do solo contaminado.....</b>	<b>73</b>
4.6	<b>Avaliação do tratamento térmico como técnica para determinação de <math>Hg^0</math>.....</b>	<b>77</b>
4.7	<b>Estudo de interconversão entre espécies de mercúrio.....</b>	<b>84</b>
4.7.1	Dopagem das amostras de solo com $Hg^0$ .....	84
4.7.2	Dopagem das amostras de solo com $Hg^{2+}$ .....	92
4.8	<b>Possíveis rotas que fazem parte do ciclo do mercúrio neste trabalho.....</b>	<b>99</b>
5	<b>CONCLUSÕES GERAIS.....</b>	<b>101</b>
6	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>103</b>

## APÊNDICE –

Produção científica durante o período de execução da tese.....	115
Trabalhos apresentados em eventos.....	116
Artigos escritos.....	117

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

---

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
CBA	Companhia Brasileira de Alumínio
CDTN	Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
CETEC	Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais
CG-MS	Espectrometria de Massas com Cromatografia Gasosa (do inglês, Gas <i>Chromatography</i> -Mass Spectrometry)
CIN	Comitê Intergovernamental Negociador
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COPASA MG	Companhia de Saneamento de Minas Gerais
CV AAS	Espectrometria de Absorção Atômica com Vapor Frio (do inglês, Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry)
CV AFS	Espectrometria de Fluorescência Atômica com Vapor Frio (do inglês, Cold Vapour Atomic Fluorescence Spectroscopy)
DMA	Analisador Direto de Mercúrio (do inglês, Direct Mercury Analysis)
DNPM	Departamento Nacional de Produção Mineral
EDL	Lâmpada de descarga sem eletrodo (do inglês, electrodeless discharge lamp)
Embrapa	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
EPA	Agência de Proteção Ambiental Americana (do inglês, Environmental Protection Agency)
EPT	Extraction Procedure Test
FAAS	Espectrometria de Absorção Atômica com chama (do inglês, Flame Atomic Absorption Spectrometry)
FEAM	Fundação Estadual do Meio Ambiente
GF AAS	Espectrometria de Absorção Atômica com forno de grafite (do inglês, Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry)

GPS	Sistema de Posicionamento Global (do inglês, Global Positioning System)
Hg <sub>T</sub>	Mercúrio Total
HG AAS	Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Hidretos (do inglês, Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry)
HPLC	<i>Cromatografia Líquida de Alta Eficiência</i> (do inglês, High performance liquid chromatography)
IBAMA	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis
ICP-MS	Espectrometria de Massas com plasma induzido (do inglês, Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry)
IGAM	Instituto Mineiro de Gestão das Águas
INAA	Análise por Ativação de Nêutron Instrumental (do inglês, Instrumental Neutron Activation Analysis)
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada (do inglês, International Union of Pure and Applied Chemistry)
LD	Limite de Detecção
LQ	Limite de Quantificação
MG	Minas Gerais
MMA	Ministério do Meio Ambiente
MINEROPAR	Minerais do Paraná
MO	Matéria Orgânica
NIST	Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia (do inglês, National Institute of Standards and Technology)
ONU	Organização das Nações Unidas
pH	potencial hidrogeniônico
PNUMA	Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente
RNAA	Análise por Ativação com Nêutrons Radioquímica (do inglês, Radiochemical <i>neutron</i> activation analysis)
rpm	rotações por minuto
SP	São Paulo
SRM	Materiais Padrão de Referência (do inglês, Standard <i>Reference</i> Materials)

Tab	Temperatura ambiente
Tbx	Baixa temperatura
TCLP	Toxicity Characteristic Leaching Procedure
TDAAS	Termodesorção acoplado a Espectrometria de Absorção Atômica (do inglês, Thermodesorption Atomic Absorption Spectrometry)
TFSA	Terra Fina Seca ao Ar
UFMG	Universidade Federal de Minas Gerais
UNEP	Programa das Nações Unidas para o Ambiente (do inglês, United Nations Environment Programme)
USA	<i>Estados Unidos da América (do inglês, United States of America)</i>
U.S. EPA	<i>Agência de Proteção Ambiental Norte Americana (do inglês, United States Environmental Protection Agency)</i>
UTM	Sistema Universal Transverso de Mercator
VI	Valor de Intervenção
VRQ	Valor de Referência de Qualidade
VP	Valor Prevenção
WHO	Organização Mundial de Saúde (do inglês, World Health Organization)



## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> –	Localização do município de Descoberto em Minas Gerais.....	1
<b>Figura 2</b> –	Detalhe do Hg encontrado na área contaminada de Descoberto, Minas Gerais.....	2
<b>Figura 3</b> –	Mapa da área interditada.....	4
<b>Figura 4</b> –	(a) Vista da área contaminada; (b) barreira de contenção; (c) caixas de sedimentação; (d) Tanques de sedimentação.....	5
<b>Figura 5</b> –	Desenho esquemático do sistema TDAAS.....	24
<b>Figura 6</b> –	Termogramas experimentais de padrões de mercúrio.....	25
<b>Figura 7</b> –	Espectrômetro de Absorção Atômica com geração de hidretos.....	36
<b>Figura 8</b> –	Fluxograma das análises realizadas com as amostras de solos C6 e F3 e amostras certificadas SRM 2711 e SRM 2709 no estudo do tratamento térmico como procedimento para se determinar a concentração de Hg <sup>0</sup> .....	40
<b>Figura 9</b> –	Fluxograma da dopagem e análises realizadas nas amostras de solo D4 e D6.....	42
<b>Figura 10</b> –	Concentração de HgT nas diferentes frações granulométricas das amostras: A4 com 20 cm de profundidade (■), A4 com 50 cm de profundidade (○), B4 (▲), B6 (⊗), C4 (×), C5 (◁), C6 (★), D5 (▶), D6 (◊), F2 (◆) e F3 (♣). (a) ordenada de 0 a 30 mg kg <sup>-1</sup> ; (b) ordenada de 0 a 5 mg kg <sup>-1</sup> .....	49
<b>Figura 11</b> –	Termogramas das amostras D6-3, T1C1, Cx1 e SL95.....	57
<b>Figura 12</b> –	Termogramas da amostra de solo SL95 (a, b, c).....	58
<b>Figura 13</b> –	Termogramas das amostras B6 e C5 em diferentes frações granulométricas.....	59
<b>Figura 14</b> –	Percentual de Hg extraído em cada etapa de digestão parcial das amostras C4, C5, E3, Cx3, Cx4, T2C1 e nas amostras certificadas SRM 2711 e SRM 1944.....	63
<b>Figura 15</b> –	Termogramas das amostras de solo (C4, C5, E3, Cx3, Cx4 e T2C1) do município de Descoberto/MG.....	67
<b>Figura 16</b> –	Termogramas das amostras de solos C4, C5 e T2C1.....	75

<b>Figura 17</b> –	Termogramas da amostra de solo certificada (SRM 2711 e SRM 2709) submetida previamente a diferentes condições.....	81
<b>Figura 18</b> –	Termogramas de duas amostras de solo (C6 e F3) do município de Descoberto/MG que foram submetidas previamente a diferentes condições de aquecimento.....	82
<b>Figura 19</b> –	Termogramas da amostra D4 dopada com $Hg^0$ . (Tbx) baixa temperatura; (Tab) Temperatura ambiente.....	85
<b>Figura 20</b> –	Termogramas da amostra D6 dopada com $Hg^0$ . (Tbx) baixa temperatura; (Tab) Temperatura ambiente.....	86
<b>Figura 21</b> –	Cinética de oxidação do $Hg^0$ adicionado as amostras de solo D4 e D6.....	91
<b>Figura 22</b> –	Termogramas da amostra D4 dopada com $Hg^{2+}$ . (Tbx) baixa temperatura; (Tab) Temperatura ambiente.....	93
<b>Figura 23</b> –	Termogramas da amostra D6 dopada com $Hg^{2+}$ . (Tbx) baixa temperatura; (Tab) Temperatura ambiente.....	94
<b>Figura 24</b> –	Cinética de redução do $Hg^{2+}$ adicionado as amostras de solo D4 e D6.....	97
<b>Figura 25</b> –	Possíveis rotas que o mercúrio pode seguir mediante análises feitas nas amostras de solo da área contaminada de Descoberto/MG.....	99



## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> –	Valores de referência e limites legais para concentração de mercúrio.....	14
<b>Tabela 2</b> –	Técnicas analíticas mais freqüentemente utilizadas para determinação de mercúrio total e/ou espécies de mercúrio e seus respectivos limites de detecção (LD) relatados.....	19
<b>Tabela 3</b> –	Localização geográfica dos pontos de amostragem na área contaminada do município de Descoberto.....	29
<b>Tabela 4</b> –	Condições de operação do HGAAS FIAS 100 para determinação de Hg.....	35
<b>Tabela 5</b> –	Condições de operação do AAS (modelo GBC 932 AA) para especiação de Hg.....	41
<b>Tabela 6</b> –	Concentrações de amostras certificadas “verdadeiras” e obtidas pelo DMA-80.....	44
<b>Tabela 7</b> –	Análise granulométrica, percentual de MO e Hg <sub>T</sub> das amostras de solo coletadas na área contaminada em Descoberto/MG.....	45
<b>Tabela 8</b> –	Concentração de Hg total nas amostras coletadas em caixas e tanques de sedimentação.....	47
<b>Tabela 9</b> –	Principais minerais identificados por difração de Raios-X nas amostras de solos A4, B4, B6, C6, F2, F3 e SL111 (fonte: modificado de CDTN/FEAM 2005).....	51
<b>Tabela 10</b> –	Mineralogia mais freqüente do solo em geral da área contaminada do município de Descoberto/MG (fonte: modificado de CDTN/FEAM 2006).....	52
<b>Tabela 11</b> –	Valores de pH medidos nas amostras de solo A4, B4, B6, C4, C5, C6, D5, D6, F2, F3, SL111, Cx1, Cx2, Cx3, Cx4, T1C1, T1C2, T2C1 e T2C2 coletadas na área contaminada do município de Descoberto/MG.....	54
<b>Tabela 12</b> –	Concentrações de amostras certificadas e obtidas pelo sistema de HGAAS.....	60
<b>Tabela 13</b> –	Valores de LD e LQ para cada fração/meio extrator na quantificação de Hg.....	61

<b>Tabela 14</b> – Resultados de fracionamento químico do Hg em amostras de solos (C4, C5, E3, Cx3, Cx4 e T2C1) de Descoberto/MG e nas amostras certificadas SRM 2711 e SRM 1944.....	62
<b>Tabela 15</b> – Comparação entre a concentração do Hg obtida pelo teste de lixiviação (TCLP) e obtida na soma das frações F1 (Hg solúvel em água) e F2 (Hg solúvel em meio ácido estomacal) do fracionamento químico.....	65
<b>Tabela 16</b> – Concentrações de Fe, Mn e Al nas amostras certificadas e obtidas pelo sistema de FAAS.....	69
<b>Tabela 17</b> – Concentrações de Fe, Al, Mn, Hg <sub>T</sub> e MO de amostras de solos do município de Descoberto/MG (C4, C5, E3, Cx3, Cx4 e T2C1) e amostras certificadas (SRM 2711 e SRM 1944).....	69
<b>Tabela 18</b> – Matriz de correlação do percentual das diferentes frações de Hg, do percentual em massa de MO, do pH e das concentrações totais de Fe, Al, Mn e Hg das amostras de solos de Descoberto/MG. (valores em negrito são estatisticamente significante - p <0,05).....	72
<b>Tabela 19</b> – Concentração de Hg total nas amostras de solo (T2C1, C5 e C4) antes e após o tratamento térmico e o percentual de Hg que foi volatilizado com o aquecimento.....	73
<b>Tabela 20</b> – Concentrações de Hg <sub>T</sub> e percentual de Hg volatilizado das amostras certificadas (SRM 2709 e SRM 2711) e amostras de solos do município de Descoberto/MG (C6 e F3) antes e após tratamentos térmicos estudados.....	77
<b>Tabela 21</b> – Percentual de Hg <sup>0</sup> oxidado e volatilizado na amostra D4 durante seu monitoramento na condição de baixa temperatura (T <sub>bx</sub> ) e temperatura ambiente (T <sub>ab</sub> ).....	87
<b>Tabela 22</b> – Porcentagem de Hg <sup>0</sup> oxidado e volatilizado na amostra D6 durante seu monitoramento na condição de baixa temperatura (T <sub>bx</sub> ) e temperatura ambiente (T <sub>ab</sub> ).....	88
<b>Tabela 23</b> – Percentual de Hg <sup>2+</sup> reduzido e percentual de Hg total volatilizado na amostra D4 durante seu monitoramento na condição de baixa temperatura (T <sub>bx</sub> ) e temperatura ambiente (T <sub>ab</sub> ).....	95

<b>Tabela 24</b> – Porcentagem de $\text{Hg}^{2+}$ reduzido e percentual de Hg total volatilizado na amostra D6 durante seu monitoramento na condição de baixa temperatura (BxT) e temperatura ambiente (Tab).....	95
--	----



## RESUMO

---

No ano de 2002 foi observado o afloramento de mercúrio metálico em solo de uma área no município de Descoberto. Representantes municipais e estaduais de saúde, além de centros de pesquisa, realizaram diversas ações para avaliar a situação e garantir a proteção da população. Os resultados obtidos na avaliação da contaminação da parte superficial do solo indicavam concentrações de mercúrio acima do qual existe risco potencial à saúde humana ( $12 \text{ mg kg}^{-1}$ ).

Nas amostras de solos estudadas foram feitas análises quantitativas através das técnicas de HGAAS e DMA. Fez-se também análise de especiação de Hg utilizando um sistema TDAAS e estudos de fracionamento químico com uso do sistema HGAAS. Os meios de extrações utilizados foram: água deionizada,  $\text{CH}_3\text{COOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1} + \text{HCl } 0,001 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{KOH } 1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{HNO}_3 12 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{HCl } 6 \text{ mol L}^{-1}$  e água régia.

A avaliação de Hg total nas diferentes granulometrias indicou a importância de se avaliar a fração mais grossa, uma vez que o mercúrio fica retido em quantidades expressivas nessa fração. Estudos de especiação mostraram que, embora a fonte de contaminação do local tenha sido o  $\text{Hg}^0$ , a oxidação do mesmo ocorre, podendo ser encontradas amostras com alta concentração ( $90 \text{ mg kg}^{-1}$ ), praticamente todo como  $\text{Hg}^{2+}$ . A interpretação estatística dos resultados de fracionamento químico em conjunto com resultados de caracterização física e química das amostras evidenciou que o mercúrio presente no solo do local, decorrente de atividades de garimpo do ouro no período de 1824 até meados do século XX, existe na forma pouco móvel no ambiente, o que atesta que esse metal oxidou-se e está ligado principalmente a óxi-hidróxidos de ferro, manganês e alumínio. Parte do Hg também está ligada à fração húmica, podendo chegar a 30%.

Estudos sobre o emprego do tratamento térmico como procedimento para determinar  $\text{Hg}^0$  mostraram que, a  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  por 48 horas, o aquecimento promove a redução do metal e, posteriormente, sua volatilização. Este estudo sugere que tal metodologia, empregada por muitos autores com o objetivo de quantificar o mercúrio elementar, pode estar superestimando a quantidade do metal nessa forma.

No estudo de interconversão  $\text{Hg}^0/\text{Hg}^{2+}$  observou-se que, nas amostras dopadas com  $\text{Hg}^0$  ocorreu oxidação e nas amostras dopadas com  $\text{Hg}^{2+}$  ocorreu

redução. No entanto, a cinética de oxidação do metal foi mais rápida do que a de redução, o que pode justificar a grande quantidade do metal na forma oxidada encontrada nas amostras.

## ABSTRACT

---

In 2002, the blooming of metallic mercury in an area of the soil of Descoberto was observed. Municipal and state health representatives, besides research centers, performed several actions to evaluate the situation and guarantee the population's safety. The obtained results for soil superficial layer indicated Hg concentrations above the level in which there is potential risk of damage to human health ( $12 \text{ mg kg}^{-1}$ ).

In the studied soil samples quantitative analysis were performed through the HGAAS and DMA techniques, as well as the speciation analysis of Hg using a TDAAS system and studies of chemical fractionation obtained through the HGAAS system. The means of extraction used were: deionized water,  $\text{CH}_3\text{COOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{HCl } 0,001 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{KOH } 1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{HNO}_3 \text{ } 12 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{HCl } 6 \text{ mol L}^{-1}$  e aqua regia.

The assessment of total Hg in different granulometries indicated the importance of evaluating the thickest fraction, since the Hg is retained in relevant concentrations in it. The speciation studies showed that, despite the fact that the contamination had been due to the  $\text{Hg}^0$ , the oxidation occurs and samples with high  $\text{Hg}^{2+}$  concentrations ( $90 \text{ mg kg}^{-1}$ ) can be found, practically all of it as the  $\text{Hg}^{2+}$ . The statistical interpretation of the results of chemical fractionation, along with the results of physical and chemical characterization of the samples, showed that the mercury present in the soil of the site, due to gold mining activities in the period 1824 to mid-twentieth century, exists in the environment in its little mobile form. This attests that this metal is oxidized and linked mainly to oxy-hydroxides of iron, manganese and aluminum. Part of the Hg is also linked to the humic fraction, reaching 30%.

Studies on the use of the heat treatment as a procedure to determine the  $\text{Hg}^0$  showed that at  $180 \text{ }^\circ\text{C}$ , for 48 hours, the heating of the metal promotes its reduction and subsequent volatilization. This study suggests that the methodology applied by many authors to quantify the elemental mercury may be overestimating the amount of metal in this form.

In the interconversion studies between the  $\text{Hg}^0/\text{Hg}^{2+}$ , it was observed that in the samples spiked with the  $\text{Hg}^0$ , there was oxidation, and in the samples spiked with  $\text{Hg}^{2+}$ , there was reduction. However, the Hg oxidation kinetics was faster than the Hg

reduction kinetics. This may justify the great amount of metal in the oxidated form found in the samples.

## Capítulo 1 – Introdução

---

### 1.1 Justificativa e relevância

Em 2002 foi encontrado mercúrio metálico no Município de Descoberto, Minas Gerais. Descoberto situa-se a 370 km de Belo Horizonte e 52 km de Juiz de Fora. A figura 1 mostra o mapa situando o município de Descoberto no Estado de Minas Gerais. A origem do metal está relacionada com atividade de exploração do ouro que existiu no local no século XIX.



**Figura 1** – Localização do município de Descoberto em Minas Gerais

Moradores daquela área perceberam a presença desse elemento quando foi realizado um corte em um terreno, para abertura de uma estrada, que provocou o afloramento do mercúrio em sua forma líquida. Segundo relatos de moradores, “bolas prateadas” brotaram da terra em antiga área de mineração (figura 2). O local onde ocorreu o afloramento fica bem próximo do córrego Rico, que deságua no ribeirão da Grama, que é pertencente a bacia do rio Paraíba do Sul. A distância do afloramento ao córrego foi de aproximadamente 20 metros, de um terreno bastante íngreme.



**Figura 2** – Detalhe do Hg encontrado na área contaminada de Descoberto, Minas Gerais (fonte: Tinôco, 2008)

Atividade de exploração do ouro foi realizada naquela área no período de 1824 até meados do século XX (CDTN/FEAM, 2005 e 2006). Por volta de 1780, a Coroa Portuguesa autorizou a exploração da Zona da Mata mineira, local considerado naquela época “Zona Proibida”. Garimpeiros já se instalavam naquele local com interesse pelo ouro. Com a descoberta do ouro fundou-se o povoado conhecido como Santíssima Trindade de Descoberto. A emancipação deste povoado ocorreu somente em 1953. A exploração da Zona da Mata Mineira coincidiu com o declínio da mineração na região do Quadrilátero Ferrífero de Minas Gerais. Um documento sobre a história de Descoberto tem registrado que uma empresa Inglesa de exploração de ouro, denominada H. Miliet foi a maior responsável pelo depósito de mercúrio na Zona Rural de Descoberto (Lima, 2000).

O mercúrio é utilizado nas atividades de garimpo para formar amálgama com o ouro. Sua aplicação no processo de exploração aurífera é na fase final de garimpagem quando o ouro se torna escasso. Portanto, a amalgamação não tem uma aplicação contínua na apuração do ouro. Quando o ouro começa a se tornar escasso no local, principalmente nos aluviões e nas rochas decompostas, o mercúrio é utilizado para ajudar a resgatar o ouro. Este momento coincidiu com a

decadência da exploração do ouro em Minas Gerais, entre 1730 e 1750 (CDTN/FEAM, 2005).

Com a confirmação da presença de mercúrio metálico, o proprietário daquele terreno recolheu amostras de solo contaminado e levou até a Prefeitura de Descoberto. A Companhia de Saneamento de Minas Gerais (COPASA MG), auxiliando a prefeitura de Descoberto/MG suspendeu a captação de água do ribeirão da Grama. A Prefeitura de Descoberto por sua vez interrompeu temporariamente a distribuição das águas desse manancial para a população do município.

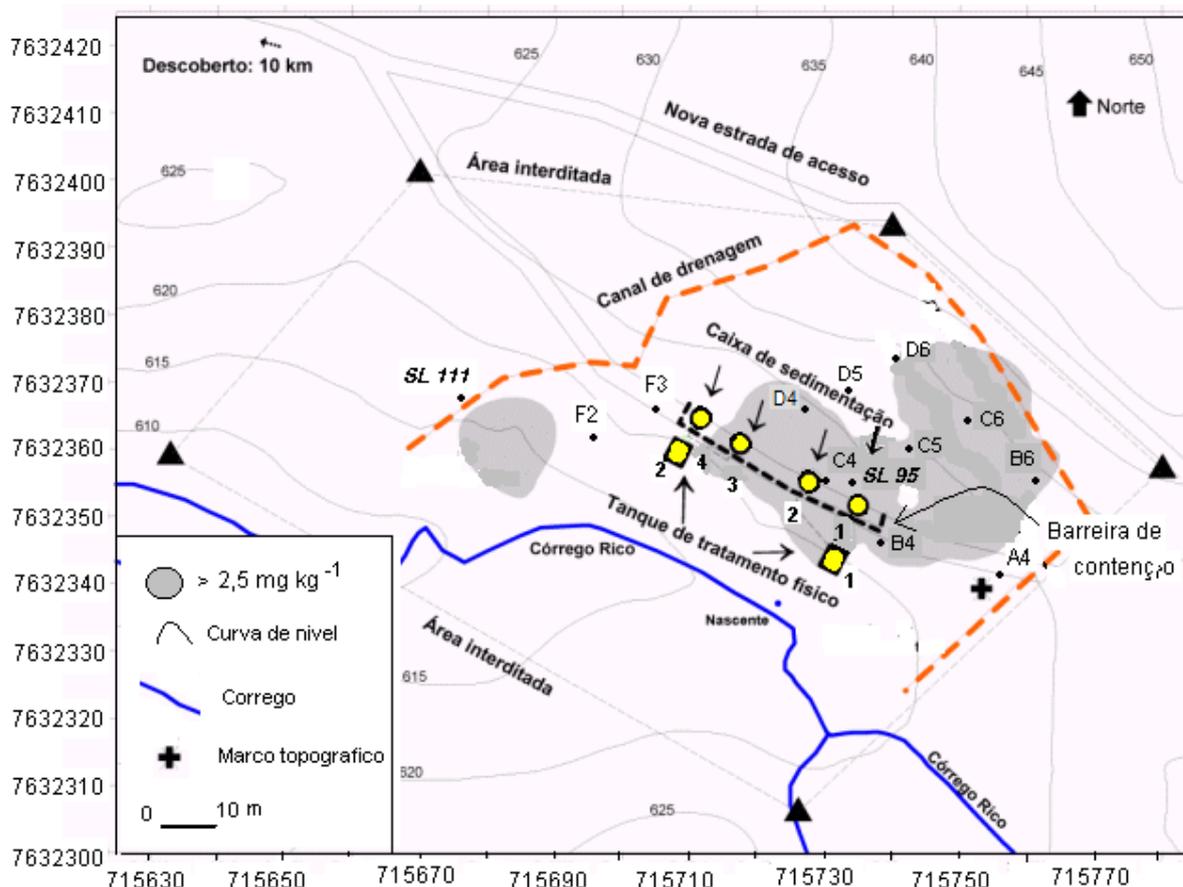
Representantes municipais (Secretaria Municipal de Saúde de Descoberto) e estaduais (Diretoria de Ações Descentralizadas de Saúde de Juiz de Fora-DADS-JF) de saúde, além da COPASA-MG, Instituto Mineiro de Gestão das Águas (IGAM), Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN) e Fundação Estadual do Meio Ambiente (FEAM), além da interrupção temporária do fornecimento de água realizaram diversas ações para avaliar a situação e garantir a proteção da população e do meio ambiente. Fez-se a partir de fevereiro de 2003, vistorias no local contaminado e coletaram-se amostras de solo, águas superficiais e subterrâneas, vegetais e sedimento de rios.

Amostras coletadas no ponto de captação de água para abastecimento de Descoberto apresentaram concentração média de  $0,0024 \text{ mg L}^{-1}$  (CDTN/FEAM, 2005). Segundo a Resolução CONAMA nº357, de 17 de março de 2005, com relação às águas superficiais brasileiras, o limite máximo permitido de concentração de Hg em águas superficiais (doce) é de  $0,002 \text{ mg L}^{-1}$ . Portanto a concentração média de Hg nas águas para abastecimento de Descoberto estava relativamente alta, considerando o valor máximo permitido. Desde então, a interrupção na captação de água nesse manancial foi mantida. No início de 2003, a COPASA solicitou a presença da FEAM para se fazer o monitoramento da área contaminada. A FEAM adotou como primeira medida a proibição da população do contato com as águas do córrego Rico e ribeirão da Grama. Proibiu também o consumo de peixes situados nos cursos de água com suspeita de contaminação por mercúrio.

Em março de 2003 a FEAM e a Companhia Brasileira de Alumínio (CBA) coletaram amostras de solos da área contaminada, em locais devidamente planejados. Foram avaliadas 190 amostras em diversas profundidades. As concentrações de mercúrio na porção superficial do solo (de 0 a 20 cm) da área contaminada variaram de  $0,2 \text{ mg kg}^{-1}$  a  $8826 \text{ mg kg}^{-1}$ . Exames de urina, cabelo,

sangue e neurológico foram também realizados, porém indicaram níveis normais de mercúrio na população.

Desde então, a CBA por solicitação da FEAM fez o levantamento planialtimétrico da área e construiu uma mureta de contenção para retenção do solo contaminado por mercúrio. Mais tarde, esta mureta foi reajustada construindo uma mais extensa, com aproximadamente 30 metros de comprimento, cobrindo toda a extensão onde foi detectado o afloramento do mercúrio. A figura 3 mostra o mapa da área que foi interditada devido a contaminação por mercúrio. A parte do terreno mais escuro na figura indica uma contaminação superior a  $2,5 \text{ mg kg}^{-1}$ . A área contaminada por mercúrio em Descoberto é um terreno bastante íngreme, e está bem próximo de um córrego, conhecido pela população local como córrego Rico. Este córrego é afluente do ribeirão da Grama que pertence à bacia do rio Paraíba do Sul.



**Figura 3** – Mapa da área interditada (modificado em CDTN/FEAM, 2006)

No início de 2004 a FEAM e o CDTN iniciaram um monitoramento sistemático da concentração de mercúrio nas águas do córrego Rico e Ribeirão da Grama. Instalaram-se quatro caixas de sedimentação junto à barreira de contenção. Estas caixas têm a finalidade de recolher por sedimentação o material sólido carregado pelas águas que drenam a área contaminada. Conectando-se a estas caixas instalaram-se dois tanques para o tratamento físico das águas que passam pelas caixas de sedimentação. As águas que escoam dos tanques são destinadas até o córrego Rico. As fotos apresentadas na figura 4 fornecem uma vista da área contaminada assim como da construção de barreiras de contenção, tanques e caixas de sedimentação como medidas de monitoramento do local contaminado.



**Figura 4** – (a) Vista da área contaminada; (b) barreira de contenção; (c) caixas de sedimentação; (d) Tanques de sedimentação

Os resultados obtidos na avaliação da contaminação da parte superficial do solo indicaram que uma área de 1300 m<sup>2</sup> apresenta concentrações de mercúrio acima do valor orientador recomendado para intervenção de 12 mg kg<sup>-1</sup>, pela CETESB (CDTN/FEAM, 2006). As características da fonte e dos compartimentos ambientais impactados foram então avaliadas visando delimitar e quantificar a contaminação, subsidiar a avaliação de risco e definir possíveis intervenções a serem implantadas na área.

Um caso semelhante a contaminação existente em Descoberto foi observado em Jarrahdale, zona rural da Austrália. A extensão da contaminação foi verificada com base em análises do solo, mostrando que, apesar de uma pequena área ter sido contaminada (aproximadamente 30 m<sup>2</sup>) a concentração de Hg total foi muito alta, cerca de 3000 mg kg<sup>-1</sup> (Schulz et al., 1999).

Os sedimentos do fundo do córrego Rico, que passa na área contaminada, apresentaram concentrações de mercúrio de até 0,46 mg kg<sup>-1</sup>. Este valor foi significativamente superior às concentrações medidas no ribeirão da Grama (máximo de 0,0607 mg kg<sup>-1</sup>). Essa situação indica que o mercúrio presente no solo contaminado é carregado pelas águas pluviais para o leito do curso de água. É importante ressaltar que, dependendo da forma em que o mercúrio está presente nos sedimentos, pode haver a sua disponibilização causando efeitos danosos à biota aquática, comprometendo assim a qualidade dos recursos hídricos. Amostras de peixes coletadas indicaram a presença de mercúrio em quantidades abaixo do limite máximo estabelecido pela Portaria ANVISA 685/1998 (0,5 mg kg<sup>-1</sup> para peixes não predadores e 1,0 mg kg<sup>-1</sup> para peixes predadores) e também abaixo do valor estabelecido pela WHO (1990) para consumo freqüente (0,30 mg kg<sup>-1</sup>) (Tinôco, 2008).

Informações sobre especiação de mercúrio em material dessa área são de extrema importância pelos seguintes motivos: a oxidação do Hg metálico pode formar espécies solúveis (Hg<sup>+2</sup>) e, portanto torná-lo mais móvel no meio ambiente. A escolha de qualquer intervenção de descontaminação do solo presente no local depende em muito do estado de oxidação do metal.

## 1.2 Objetivo

O objetivo deste trabalho consistiu em realizar estudos de especiação, quantificação, distribuição e transporte de mercúrio em solos de uma área contaminada do município de Descoberto, Minas Gerais.

### 1.2.1 Objetivos específicos

- Fazer um estudo da distribuição do metal nas diferentes frações granulométricas;
- Determinar espécies de Hg por termodesorção/Absorção Atômica (TDAAS) nas diferentes frações granulométricas;
- Avaliar a possibilidade de volatilização do mercúrio dos solos da área contaminada através de testes utilizando controle de temperatura;
- Fazer estudos de fracionamento químico do mercúrio em solos para avaliar a sua mobilidade e possíveis transformações na área contaminada;
- Realizar testes de lixiviação do Hg em solos do local;
- Fazer uma avaliação do tratamento térmico como técnica para determinação de mercúrio elementar;
- Fazer estudos cinéticos de oxidação e redução do Hg em solos do local;
- Caracterizar o solo quanto ao teor de matéria orgânica, constituição mineralógicas, concentrações de ferro, alumínio, manganês e medidas de pH.

## Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica

---

### 2.1 Alguns dados toxicológicos sobre o mercúrio

O mercúrio elementar é um líquido prateado e denso à temperatura ambiente. Ele é inodoro e no ar, à temperatura ambiente, pouco se altera quimicamente. Encontra-se no grupo IIB da tabela periódica de classificação dos elementos. Seu número atômico é 80, tem o símbolo Hg, que é derivado da palavra hidrargírio que do grego, hydro, elemento com semelhança à água, mais árgyros que é igual à prata. Possui massa atômica 200 e se encontra como o décimo sexto elemento em abundância na terra. Reservas em todo o planeta são avaliadas em cerca de 30 bilhões de toneladas (Azevedo, 2003).

O mercúrio é um elemento químico encontrado em condições naturais em baixas concentrações no ar, na água e no solo. É comum que o Hg esteja associado a outros elementos químicos, principalmente o enxofre, formando minério cinábrio (HgS), que é a jazida de mercúrio mais importante. As maiores reservas de cinábrio são encontradas nas Minas de Almadén, na Espanha (Azevedo, 2003).

A mobilidade e reatividade do Hg no meio ambiente dependem da forma em que ele se encontra. Ele pode estar presente no ambiente em três estados de oxidação. Como mercúrio elementar ( $\text{Hg}^0$ ), íon mercurioso ( $\text{Hg}^{1+}$  ou  $\text{Hg}_2^{2+}$ ) e íon mercúrico ( $\text{Hg}^{2+}$ ). Os compostos de mercúrio estão distribuídos no ambiente como espécies voláteis, por exemplo,  $\text{Hg}^0$  e dimetilmercúrio, espécies reativas ou solúveis em água como  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{HgX}_2$ ,  $\text{HgX}_3^-$ ,  $\text{HgX}_4^{2-}$  (onde  $X = \text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  ou  $\text{Br}^-$ ) e espécies pouco reativas como por exemplo o HgS e  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  (Guedes, 2009). O mercúrio é considerado um elemento altamente tóxico devido o fato de ser acumulativo e persistente no ambiente. Compostos de mercúrio inorgânico e orgânico são gerados em diferentes atividades industriais, principalmente farmacêutica, papel, eletroquímica e indústrias praguicidas (Mishra et al., 2005). Em sistemas aquosos contaminados pelo mercúrio, parte deste pode se volatilizar para a atmosfera. Depois, através das chuvas, o mercúrio pode retornar para os sistemas aquosos e terrestres. O mercúrio é facilmente transportado pelo ar sob a forma de  $\text{Hg}^0$  e, em menor quantidade, como dimetilmercúrio. No próprio ar ou após deposição, o  $\text{Hg}^0$  pode ser convertido a  $\text{Hg}^{2+}$  na forma orgânica e ser bioacumulado em diversos

meios bióticos e abióticos como peixes, briófitas, pássaros, solo, sedimento e água (Palmieri, 2006).

O mercúrio metálico ( $\text{Hg}^0$ ) é pouco absorvido pelo trato digestivo. Sua absorção pela pele também é muito pequena em relação à inalação. O  $\text{Hg}^0$  tem que ser oxidado para sua forma iônica para apresentar efeitos tóxicos e os compostos organomercuriais ligados a radicais alquilas de cadeia curta são considerados os mais perigosos aos seres humanos. A principal via de exposição de Hg para seres humanos é através do consumo de produtos da pesca marinha. Compostos organomercuriais como o metilmercúrio ( $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ ) são pouco solúveis em água e são lipossolúveis, sendo por isto facilmente transportados através das membranas celulares. Os compostos formados com o  $\text{Hg}^{2+}$  são mais estáveis que aqueles formados com o  $\text{Hg}_2^{2+}$  (Nascimento e Chasin, 2001; WHO, 1990).

Uma vez que o mercúrio foi absorvido pelo organismo humano, passando ao sangue, ele é oxidado e forma compostos solúveis, os quais se combinam com as proteínas (Areaseg, 2008). Quando o mercúrio se combina com elementos como enxofre, cloro ou oxigênio obtêm-se os compostos de mercúrio inorgânico, também designados como sais de mercúrio (sais mercuriosos e mercúricos). Os efeitos tóxicos do Hg dependem da forma química que este metal se encontra. Compostos de metilmercúrio são consideravelmente mais tóxicos do que o Hg elementar e seus sais inorgânicos. Estudos têm mostrado que o mercúrio elementar e o iônico podem ser convertidos em compostos organomercuriais altamente tóxicos por processos biológicos, tais como o metilmercúrio (Mishra et al., 2005). O metilmercúrio é reconhecido como o maior problema de poluição ambiental e apresenta maior risco a saúde humana devido à sua capacidade de bioacumulação e biomagnificação na cadeia alimentar. Os principais sintomas decorrentes de exposição a elevadas concentrações de mercúrio são febre, calafrios, diarreia, câibras abdominais, sangramento nas gengivas e diminuição da visão (Azevedo, 2003). Casos mais graves de contaminação por metilmercúrio são as lesões no sistema nervoso central que podem levar a danos irreversíveis (Leermakers et al., 2005). O interesse no estudo do metilmercúrio está ligado principalmente a sua capacidade de ser bioacumulado através principalmente da absorção do metal no organismo via ingestão de alimentos, principalmente de peixes. O metilmercúrio, através da dieta, é rapidamente absorvido e muito lentamente é eliminado, quando comparado com outros compostos de mercúrio (Bisinoti e Jardim, 2004). Em geral, os

organomercuriais de cadeia curta possuem grande afinidade com os grupos sulfidrila ( $\text{SH}^-$ ) e hidroxilas ( $\text{OH}^-$ ), abundante no protoplasma, ligando-se às proteínas e bloqueando as atividades enzimáticas.

Vários casos de contaminação ambiental por mercúrio são conhecidos. Dentre eles os mais importantes foram o de Minamata, no Japão em 1948 (Bisinoti e Jardim, 2004) e no Iraque em 1955 (Poleza, 2004). No Iraque, em razão do uso de fungicidas contendo mercúrio em sementes para o plantio de vários alimentos, registraram-se vários casos de intoxicação. Na cidade de Minamata (Japão), ocorreu o caso de contaminação mais grave. Mais de 1500 pessoas morreram e milhares sofreram danos devido a doenças congênitas. Na década de 30, uma empresa que fabricava Acetaldeído, utilizava óxido de mercúrio como catalisador. O Acetaldeído era um produto utilizado na produção de plástico. Todo o resíduo gerado por esta empresa era destinado a Baía de Minamata. Moradores da região, consumidores assíduos de peixes, sofreram as piores conseqüências. Estimou-se que a indústria descartou cerca de 400 toneladas de mercúrio na baía da cidade. Mediante ordem judicial, a empresa foi obrigada a indenizar muitas vítimas da doença que ficou conhecida como “Doença de Minamata”. A Baía de Minamata foi reaberta para pesca somente após cerca de 50 anos (1997) da divulgação oficial da contaminação por mercúrio (Micaroni et al., 2000).

## 2.2 Principais aplicações do mercúrio

Embora o mercúrio seja extremamente tóxico ele apresenta várias aplicações. Pode ser empregado na agricultura, como fungicida; na medicina como anti-séptico e na indústria química, como catalisador no preparo de cloreto de vinila. É utilizado também em instrumentos de medidas como, por exemplo, os termômetros e barômetros. É também bastante aplicado em lâmpadas fluorescentes, na indústria de explosivos e na odontologia. O mercúrio é aplicado na odontologia na produção de amálgamas dentárias. Atualmente o mercúrio em amálgama dentária vem sendo substituído pelo bismuto que apresenta propriedades semelhantes, porém é menos tóxico (Azevedo, 2003).

Em lâmpadas fluorescentes, a quantidade de mercúrio utilizada pode variar de acordo com o tipo de lâmpada, ano de fabricação e/ou fabricante. Esta quantidade

vem diminuindo significativamente com o decorrer dos anos (Raposo et al., 2003). A indústria elétrica também emprega o mercúrio na produção de interruptores de corrente, termostatos automáticos, medidores, retificadores, baterias secas e baterias domésticas e válvulas de rádio (Azevedo, 2003).

Compostos de mercúrio inorgânico e orgânico também têm ou já tiveram diversas aplicações. Como composto inorgânico, o calomelano ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ), que é o cloreto mercurioso já foi utilizado na medicina como antissifílico, diurético e purgativo. O cloreto mercúrico ( $\text{HgCl}_2$ ) já foi empregado como anti-séptico externo. Atualmente o  $\text{HgCl}_2$  é vastamente empregado como catalisador na indústria química. A maioria dos chapéus modernos é feito de feltro de pele de coelho ou de castor, tratados quimicamente para melhorar suas qualidades naturais com o nitrato mercurioso monohidratado ( $\text{HgNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ). Na produção de tintas e corantes, emprega-se também compostos de mercúrio como o  $\text{HgS}$  e  $\text{HgO}$ . Este último é usado na preparação de tintas protetoras de cascos de navios. Como composto orgânico, os organomercuriais já foram utilizados como diuréticos até meados de 1950. A partir desta data os organomercuriais passaram a ser substituídos por compostos não mercuriais de menor toxicidade. Acetato de fenilmercúrio, borato de fenilmercúrio, cloreto de fenilmercúrio dentre outros são destacados como organomercuriais utilizados como anti-sépticos e bacteriostáticos. Fenilmercúrio é utilizado na indústria de papel e de polpa, sendo esta outra fonte importante de poluição por mercúrio (Azevedo, 2003).

O Hg forma liga metálica facilmente com muitos metais como o ouro ou a prata produzindo amálgamas. Além do ouro e da prata, metais como o índio, o cádmio, o zinco e alguns metais alcalinos são facilmente amalgamados. Outros metais como o ferro, níquel ou cobalto não formam amálgamas devido à baixa solubilidade destes metais no Hg (Valle, 2005). No Brasil, o mercúrio já foi muito utilizado para melhorar a extração de minérios de ouro. A produção de ouro no Brasil teve um crescimento de 9,6 toneladas em 1972 para um valor estimado de 218,6 toneladas de ouro em 1988 (Câmara et al., 1996). Segundo dados do Anuário Mineral Brasileiro de 2007, no Estado de Minas Gerais estão reportados reservas medidas de aproximadamente 580 toneladas de ouro, sendo que as reservas totais brasileiras reportam cerca de 1568 toneladas de ouro (DNPM, 2010).

É evidente que o mercúrio tem sido, durante muitos anos, aplicado em diversos setores da atividade humana. Mas também é certo que este metal é tóxico e pode

provocar sérios danos ambientais. A União europeia já manifestou interesse em diminuir o uso de metais tóxicos, uma vez que estes causam principalmente danos neurológicos. Um tratado global foi proposto pela União Europeia para combater a poluição com mercúrio, mas foi rejeitado em uma conferência do Programa da ONU para o meio ambiente em Nairóbi, capital do Quênia (Black, 2005). Em vez do acordo, no encontro do conselho do Programa da ONU para o Meio Ambiente (UNEP, na sigla em inglês) foi aprovado um sistema de “parcerias voluntárias”. O sistema de parcerias voluntárias inclui países ricos como financiadores e países pobres com problemas ligados a mercúrio. Organismos como a UNEP, o Banco Mundial e indústrias estão incluídas no sistema.

### **2.3 Legislação Ambiental sobre o mercúrio**

A cada ano, estima-se que 6000 toneladas de mercúrio são lançadas no meio ambiente. Devido ao grande perigo que o mercúrio oferece ao ambiente, mais de 140 países concordaram em elaborar um tratado para reduzir os níveis de contaminação por mercúrio. Um Comitê Intergovernamental Negociador (CIN), coordenado pelo Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (PNUMA), realizou no mês de junho de 2010 sua primeira reunião em Estocolmo, na Suécia. Estiveram em pauta nesta reunião, diversos temas como a criação de mecanismos de redução de demanda por mercúrio que inclui a sua substituição por outros materiais, o gerenciamento de resíduos e as formas de remediação de sítios contaminados (Ambientebrasil, 2010).

Muitos países já adotaram formas de controlar o descarte do mercúrio no ambiente através de legislações e regulamentos. Estas medidas tornam possível reduzir as emissões de mercúrio no ar, solos e água. Nos Estados Unidos, por exemplo, o Hg é controlado por legislações estaduais ou municipais, todas ligadas a Agência de Proteção Ambiental Norte Americana (U.S. EPA). Dentre a grande variedade de medidas, adotadas nos Estados e Municípios, a proibição da venda de determinados produtos que contêm mercúrio, a rotulagem de produtos com a garantia de que estes estão isentos do mercúrio e programas de educação ambiental foram medidas preventivas bastante pertinentes. Embora estas medidas adotadas em cada estado ou cidade não se caracterizem como leis, seus

regulamentos neste país têm força da lei, uma vez que são adotados sob autoridade concedida pelos estatutos, e costumam incluir sanções em caso de violação (U.S. EPA, 2008).

No Brasil, o uso do mercúrio vem sendo controlado em diversos âmbitos. O Governo Federal, através do Ministério do Meio Ambiente (MMA) e do Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA), está desenvolvendo projeto para caracterizar os resíduos industriais através de um inventário nacional, para traçar e desenvolver uma política de atuação, visando reduzir a produção e destinação inadequada de resíduos perigosos. O Brasil não produz mercúrio. Sua importação é controlada pelo IBAMA, que estabelece a obrigatoriedade do cadastramento das pessoas físicas e jurídicas que importem ou comercializem o mercúrio metálico. A utilização do mercúrio em atividade de extração do ouro no Brasil é proibida exceto quando esta atividade tem o aval do órgão ambiental competente. Logo, o metal utilizado nas regiões de garimpo é ilegal. Os garimpos de ouro muitas vezes utilizam mercúrio contrabandeado, o que torna a operação ilegal (Earth Works Group, 2008).

A tabela 1 mostra os valores de referência e os limites legais para concentração de mercúrio em diversos tipos de amostras.

**Tabela 1 – Valores de referência e limites legais para concentração de mercúrio**

Amostras	Limite máximo permitido
Água potável: (ANVISA, 2004).	0,001 mg L <sup>-1</sup>
Água subterrânea: (CONAMA, 2008)	
Consumo humano	0,001 mg L <sup>-1</sup>
Dessedentação de animais	0,01 mg L <sup>-1</sup>
Irrigação	0,002 mg L <sup>-1</sup>
Recreação	0,001 mg L <sup>-1</sup>
Águas superficiais (água doce) (CONAMA, 2005)	
Classe especial e classe 1:	0,0002 mg L <sup>-1</sup>
Classe 2:	0,0002 mg L <sup>-1</sup>
Classe 3:	0,002 mg L <sup>-1</sup>
Classe 4:	0,002 mg L <sup>-1</sup>
Material dragado (sedimento de fundo de rio): (CONAMA, 2004)	
Nível 1:	0,170 mg kg <sup>-1</sup>
Nível 2:	0,486 mg kg <sup>-1</sup>
Solo (CETESB, 2005)*	
Valor de referência de qualidade:	0,05 mg kg <sup>-1</sup>
Valor de prevenção:	0,5 mg kg <sup>-1</sup>
Valor de intervenção:	
• Área agrícola APM <sub>ax</sub> :	12 mg kg <sup>-1</sup>
• Área residencial:	36 mg kg <sup>-1</sup>
• Área industrial:	70 mg kg <sup>-1</sup>
Peixe (ANVISA, 1998).	
Peixes e produtos de pesca:	0,5 mg kg <sup>-1</sup>
Peixes predadores:	1,0 mg kg <sup>-1</sup>

\* As medidas foram avaliadas em mg kg<sup>-1</sup> de peso seco das amostras.

O nível máximo de mercúrio para águas com qualidade adequada ao consumo humano (água potável) é recomendado segundo a portaria nº 518 do Ministério da Saúde que está vigorando desde março de 2004 (ANVISA, 2004). A Resolução CONAMA nº 396 de 2008 dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas. Os valores máximos permitidos de concentração de Hg são classificados segundo 4 níveis: consumo humano, dessedentação de animais, irrigação e recreação. Com relação às águas superficiais brasileiras, a Resolução CONAMA nº357, de 17 de março de 2005, estabelece sobre as classificações das águas, as condições de lançamentos de efluentes e diretrizes ambientais para seu enquadramento. As águas doces, salobras e salinas do território brasileiro são classificadas, segundo a qualidade para sua utilização em treze classes de qualidade. Foram classificadas as águas doces em classe especial, classe 1, classe 2, classe 3 e classe 4.

**Classe especial:** são as águas reservadas ao consumo humano destinadas à preservação dos ambientes aquáticos em áreas de proteção e conservação;

**Classe 1:** são as águas que podem ser destinadas ao consumo humano, após ser submetida a um tratamento simplificado. Estas águas podem ser utilizadas também como meios de recreação tais como natação, esqui aquático e mergulho. São destinadas também à irrigação de hortaliças que são consumidas cruas e de frutas que se desenvolvam rentes ao solo e que sejam ingeridas cruas sem remoção de película.

**Classe 2:** são as águas que podem ser utilizadas para consumo humano desde que tratadas adequadamente. São também destinadas as atividades de recreação tais como natação, esqui aquático e mergulho, à irrigação de hortaliças, plantas frutíferas e de parques, jardins, campos de esporte e lazer, com os quais o público possa vir a ter contato direto e à aquicultura e à atividade de pesca.

**Classe 3:** são as águas que podem ser utilizadas para o consumo humano, após tratamento convencional ou avançado, à irrigação de culturas arbóreas, cerealíferas e forrageiras, à pesca amadora, à recreação e à dessedentação de animais.

**Classe 4:** são as águas que podem ser destinadas à navegação e à harmonia paisagística.

A Resolução nº 344, de 25 de março de 2004 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA, 2004), estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos

mínimos para a avaliação do material a ser dragado em águas jurisdicionais brasileiras. O material dragado é o material retirado ou deslocado do leito dos corpos d'água decorrente da atividade de dragagem, ou seja, é o sedimento do fundo de um rio. Para efeito de classificação do material a ser dragado, são definidos critérios de qualidade, a partir de dois níveis: o nível 1 refere-se ao limiar abaixo do qual é prevista menor probabilidade de efeitos adversos à biota e o nível 2 refere-se ao limiar acima do qual é previsto efeito adverso à biota.

A Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB, 2005) após a decisão de diretoria nº195-2005-e, de 23 de novembro de 2005 estabeleceu valores orientadores para solos. Os valores orientadores são divididos em: Valor de Referência de Qualidade, Valor de Prevenção ou Alerta e Valor de Intervenção.

**Valor de Referência de Qualidade (VRQ):** é a concentração de determinada substância no solo, que o define como limpo, sendo então utilizado como parâmetro em ações de prevenção da poluição e no controle de áreas contaminadas.

**Valor Prevenção (VP):** é a concentração de mercúrio, através do qual podem ocorrer alterações prejudiciais à qualidade do solo. Este valor deve ser utilizado para disciplinar a introdução de substâncias no solo e, quando ultrapassado, a continuidade da atividade será submetida à nova avaliação, devendo os responsáveis legais pela introdução das cargas poluentes procederem ao monitoramento dos impactos decorrentes.

**Valor de Intervenção (VI):** é a concentração de mercúrio no solo acima da qual existem riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana, considerando um cenário de exposição genérico. Este valor foi calculado utilizando-se procedimento de avaliação de risco à saúde humana para cenários de exposição Agrícola-Área de Proteção Máxima (APMax), Residencial e Industrial.

A Secretaria de Vigilância Sanitária do Ministério da Saúde, considerando que há a necessidade de controle sanitário na área de alimentos visando a proteção da saúde da população lançou a Portaria nº 685, de 27 de agosto de 1998, que trata da regulamentação sobre contaminantes em alimentos. Ela dispôs sobre os “Limites máximos de tolerância para contaminantes inorgânicos”, estipulando limites legais para concentração de Hg em peixes de pesca, predadores e não predadores (ANVISA, 1998).

## 2.4 Comportamento do mercúrio no solo

O mercúrio é um metal que possui pouca afinidade com o oxigênio ligando-se preferencialmente a enxofre. Os tipos de espécies de mercúrio assim como os complexos deste metal que podem ser formados, associado aos diferentes parâmetros físico-químicos, como pH e MO por exemplo, controlam a mobilidade do Hg nos solos (Melamed e Villas Bôas, 2002). O solo geralmente tem condições favoráveis à formação de compostos inorgânicos de mercúrio. O hidróxido mercurioso ( $\text{HgOH}$ ) e o cloreto mercurioso ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ) são exemplos de compostos inorgânicos e os cátions mercúricos formam na maioria das vezes complexos orgânicos. Os solos possuem uma grande capacidade de reter e armazenar mercúrio, pela facilidade deste metal em interagir com o carbono presente nesta matriz. Através de ligação covalente  $\text{Hg-C}$ , o mercúrio forma compostos organomercuriais. Esta ligação é quimicamente estável, não sendo rompida em água e nem em ácidos ou bases fracas (Alexandre, 2006). As condições de interação do mercúrio no solo variam entre os tipos de solos e a sua profundidade (Valle, 2005). Grande parte do mercúrio presente no solo está ligada à matéria orgânica. O teor de matéria orgânica é importante no controle da mobilidade do mercúrio no solo. O mercúrio tende a se acumular na superfície de solos ricos em matéria orgânica. Condições do solo, como o potencial redox, CTC (capacidade de troca de cátions) e pH estão diretamente relacionados com as transformações químicas que o Hg sofre neste meio (Alexandre, 2006). Em soluções ácidas o  $\text{Hg}^{2+}$  é estável a um potencial redox de 0,4 V, e normalmente ocorre como o complexo  $\text{HgCl}_2$ . Em meio básico o composto  $\text{Hg}(\text{OH})_2$  é a forma mais estável do  $\text{Hg}^{2+}$  (Adeniji, 2004). Os constituintes do solo como os minerais argilas, oxi-hidróxidos de ferro e alumínio e matéria orgânica (substâncias húmicas), se comportam como adsorventes do Hg. O fato é que estes compostos têm carga superficial negativa capaz de reter e/ou trocar cátions (Tinôco, 2008). Portanto, o mercúrio tende a ficar retido em solos que têm um teor significativo de matéria orgânica, em solos que apresentam valores de pH mais ácidos, redutores e que tenha também um considerável percentual de argila na fração mineralógica.

O mercúrio pode ocorrer no solo na forma de  $Hg^0$  e  $Hg^{2+}$ , no entanto, devido à capacidade do  $Hg^{2+}$  em formar complexo, este raramente ocorre livre na forma iônica. Parâmetros físico-químicos nos solos como valores de pH, capacidade de troca catiônica (CTC), granulometria, teor de matéria orgânica, tipos de argilominerais podem exercer grande influência na variação do estado de oxidação do Hg e conseqüentemente na mobilidade e disponibilidade do metal nos solos (Rezende, 2009). Os argilominerais são os minerais característicos das argilas; quimicamente são silicatos de alumínio ou magnésio hidratados, contendo em certos tipos outros elementos como ferro, potássio, lítio e outros (Adeniji, 2004).

Somente uma pequena fração do  $Hg^{2+}$  ocorre em solução no solo. A maior parte está confinada nos minerais do solo ou adsorvida em superfícies sólidas, inorgânicas e orgânicas. O fenômeno de adsorção em solos tem uma influência direta na mobilidade e biodisponibilidade do mercúrio. Outra propriedade importante do Hg é a sua habilidade em formar complexos com o íon sulfeto, fazendo com que a forma iônica seja estável na presença de  $H_2S$  e  $HS^-$ , em condições redutoras (Alexandre, 2006).

## **2.5 Técnicas analíticas para a determinação do mercúrio**

O interesse na determinação de Hg em amostras ambientais justifica-se pelo grau de toxicidade que este metal apresenta. Muitas técnicas instrumentais analíticas foram utilizadas e/ou desenvolvidas nos últimos anos para estimar o impacto do mercúrio no meio ambiente. Considerando que exista alta toxicidade do mercúrio mesmo em baixas concentrações em diversos tipos de amostras, técnicas analíticas bastante sensíveis para determinação deste metal têm sido desenvolvidas.

Nos últimos anos muitos artigos sobre determinação de compostos inorgânicos e organomercuriais em amostras ambientais foram publicados. Técnicas utilizadas para análises de matrizes aquosas são as mais comuns. A tabela 2 apresenta as técnicas mais freqüentemente utilizadas para quantificação do mercúrio e seus respectivos limites de detecção. Um fato a observar é que os limites de detecção são bastante dependentes do procedimento analítico, inclusive da

coleta e da preparação da amostra, antes da etapa final de quantificação (Micaroni et al., 2000).

**Tabela 2** – Técnicas analíticas mais freqüentemente utilizadas para determinação de mercúrio total e/ou espécies de mercúrio e seus respectivos limites de detecção (LD) relatados (modificado de Micaroni et al., 2000)

<b>Técnicas Analíticas</b>	<b>Limite de Detecção Relatado</b>
Método Colorimétrico	0,01-0,1 $\mu\text{g g}^{-1}$
Espectrometria de Absorção Atômica	
- Modo forno de Grafite (GF AAS)	1 $\text{ng g}^{-1}$
- Modo Vapor Frio (CV AAS)	0,01-1 $\text{ng g}^{-1}$
- Analisador direto de mercúrio (DMA)	0,8 $\text{ng g}^{-1}$ *
Espectrometria de Fluorescência atômica	
- Vapor Frio (CV AFS)	0,001-0,01 $\text{ng g}^{-1}$
Análise por Ativação com Nêutrons	
- Instrumental (INAA)	1-10 $\text{ng g}^{-1}$
- Radioquímica (RNAA)	0,01-1 $\text{ng g}^{-1}$
Cromatografia gasosa	
- Detector por Captura Eletrônica	0,01-0,05 $\text{ng g}^{-1}$
- Detector por Emissão Atômica	~ 0,05 $\text{ng g}^{-1}$
- Espectrometria de Massa	0,1 $\text{ng g}^{-1}$
- CV-AAS / CV – AFS	0,01-0,05 $\text{ng g}^{-1}$
Cromatografia líquida de alta eficiência	
- Detector de Ultra-Violeta	1 $\text{ng mL}^{-1}$
- CVAAS	0,5 $\text{ng mL}^{-1}$
- CVAFS	0,08 $\text{ng mL}^{-1}$
- Eletroquímica	0,1-1 $\text{ng mL}^{-1}$
Plasma Acoplado Indutivamente	
- Espectrometria de Massa (ICP/MS)	0,1 $\text{ng mL}^{-1}$
- Espectrometria de Emissão Atômica (ICP/AES)	2 $\text{ng mL}^{-1}$
Espectrometria Foto-Acústica	0,05 $\text{ng g}^{-1}$
Fluorescência de Raios-X	0,005 - 1 $\mu\text{g g}^{-1}$
Métodos Eletroquímicos	0,1-1 $\mu\text{g g}^{-1}$
Analisador de Filme de Ouro	0,05 $\mu\text{g g}^{-1}$

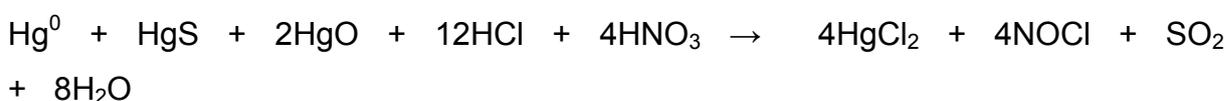
\*Dados não publicados

## 2.5.1 Determinação do mercúrio por Espectrometria de Absorção Atômica

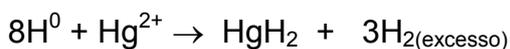
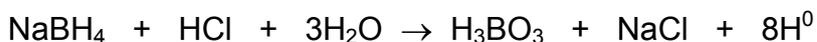
### 2.5.1.1 Análise quantitativa por geração de hidretos / absorção atômica

Esta técnica é a mais tradicionalmente usada para determinação de mercúrio. O mercúrio é o único elemento metálico que existe na forma atômica a temperatura ambiente. A análise de mercúrio por absorção atômica com geração de vapor frio dispensa o uso da chama para atomização do metal. O mercúrio é reduzido a  $\text{Hg}^0$  pela adição de cloreto estânico ( $\text{SnCl}_2$ ) ou borohidreto de sódio ( $\text{NaBH}_4$ ). O vapor gerado é arrastado por um gás inerte (argônio ou nitrogênio) até o sistema de atomização/detecção. A técnica HGAAS foi descrita inicialmente por Polluektoy e Vitkun em 1963 e mais tarde foi popularizada por Hatch e Ott, sendo atualmente a técnica mais comum de análise e recomendado oficialmente para análise de águas e efluentes (Micaroni, 2000). O sistema de injeção em fluxo da amostra é bastante utilizado e uma solução de  $\text{NaBH}_4$  em meio alcalino (de modo a estabilizá-la), recém-preparada, é mais eficiente. Este redutor é bastante utilizado para a geração de hidretos em sistema em bateladas e também muito aplicado em sistemas por injeção em fluxo, independente do método posterior de detecção (Takase et al., 2002). Segundo Takase e colaboradores (2002) pode-se utilizar o  $\text{NaBH}_4$  em concentrações variando entre 0,5 e 10%  $\text{m v}^{-1}$  para sistemas em bateladas e entre 0,3 a 1%  $\text{m v}^{-1}$ , para sistemas em fluxo. O borohidreto de sódio pode ser estabilizadas com  $\text{NaOH}$  ou  $\text{KOH}$  com concentrações entre 0,1 a 2 %  $\text{m v}^{-1}$ .

Há várias metodologias utilizadas na solubilização das amostras antes da determinação por CVAAS ou HGAAS. Uma delas é o emprego de uma mistura oxidante, água régia ( $\text{HNO}_3:\text{HCl}$ , 1:3), a temperatura ambiente que possibilita a solubilização do mercúrio total ( $\text{Hg}_T$ ) do solo ou sedimento. A equação abaixo exemplifica o processo de solubilização de  $\text{Hg}_T$  por água régia (Melamed e Villas Bôas, 2002):



A redução do estado de oxidação do mercúrio para a quantificação por HGAAS pode ser representada pelas seguintes equações (Takase et al., 2002):



A reação entre  $\text{NaBH}_4$  e  $\text{HCl}$  é rápida e pode ocorrer formação de espumas que interferem no sinal analítico. Neste caso, recomenda-se principalmente a utilização de anti-espumantes como os alcoóis de cadeia carbônica longa, por exemplo, (Takase et al., 2002). Trabalhos sobre determinação de Hg (total ou fracionamento químico) em solos por meio da técnica HGAAS vêm sendo aplicado por diversos autores (Bollen et al., 2008; Sladek e Gustin, 2003; Shuvaeva et al., 2008; Windmüller et al., 2007; Varejão et al., 2009).

#### 2.5.1.2 Análise direta de mercúrio (DMA)

O DMA-80 (Direct Mercury Analyser) é um equipamento de termodecomposição e detecção por espectrometria de absorção atômica específico para determinação de mercúrio. No DMA, as amostras são pesadas em “barquinhos” de níquel ou quartzo e inseridas diretamente no equipamento. O princípio de funcionamento desta técnica consiste no aquecimento da amostra até uma temperatura adequada ( $>700\text{ }^\circ\text{C}$ ) para posterior concentração do vapor de mercúrio, em fios de ouro, formando um amálgama. A amálgama de Hg e Au pode formar compostos como  $\text{AuHg}_2$ ,  $\text{Au}_2\text{Hg}$  e/ou  $\text{AuHg}$  (Melamed e Villas Bôas, 2002). Utilizando-se uma outra etapa de aquecimento, agora do amálgama, o mercúrio é reduzido ao seu vapor monoatômico e detectado por absorção atômica. Esta técnica analítica tem como grande vantagem perante outras técnicas de Absorção Atômica o fato de dispensar a etapa de pré-tratamento da amostra, ou seja, a amostra sólida não requer a conversão do Hg para o meio aquoso para determinar  $\text{Hg}_T$  (Ipolyi et al., 2004). Além do mais, os produtos químicos gerados na preparação da amostra, na

maioria das vezes são tóxicos e geram rejeitos que precisam ser tratados (Ricota et al., 1999). Publicações mais recentes mostram a simplicidade na utilização da técnica para análises de plantas e alimentos (Green et al., 2006). Blake e colaboradores (2005) utilizaram o analisador direto de mercúrio (DMA-80) para análise de cabelo. Análise da amostra direta em triplicata requereu apenas 15 minutos. Maggi e colaboradores (2009) desenvolveram um método analítico simples e rápido para determinação de metilmercúrio em sedimentos utilizando como técnica para quantificação de mercúrio o DMA. Segundo os autores, com a abertura parcial adequada das amostras, pode-se utilizar mesmo instrumento para quantificar mercúrio total e metilmercúrio. O limite de detecção obtido para  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  foi de  $1,5 \text{ ng g}^{-1}$  quando 1,5 g de amostra seca foi analisada.

#### 2.5.1.3. Determinação de espécies de mercúrio

Métodos analíticos cada vez mais avançados têm sido desenvolvidos para especiação de mercúrio. Extrações químicas seqüenciais, análise por absorção de raios-X, cromatografia líquida ou gasosa acoplada a várias formas de detecção como, por exemplo, a espectrometria de massas e termodesorção acoplada a Absorção Atômica (TDAAS) são exemplos dos métodos atualmente usados para especiação de mercúrio.

Os métodos de fracionamento químico são importantes para caracterizar as diferentes frações do mercúrio no solo permitindo maior conhecimento sobre a mobilidade do metal no ambiente. O fracionamento químico da amostra consiste de adições sucessivas de soluções de força de extração crescentes (Meurer, 2006). Essa metodologia auxilia na avaliação de qual fase mineralógica o Hg está ligado, ou se está ligado a compostos orgânicos como os ácidos húmicos, por exemplo. Com esta metodologia não é possível obter informações de exatamente qual espécie química está presente, mas fornece dados precisos quanto à biogeoquímica do metal em sedimentos e solos (Bloom et al., 2003). A escolha adequada do reagente químico extrator depende dos compostos de mercúrio que se quer determinar e uma adequação de tempo de contato e razão amostra/extrator se mostra muito importante (Issaro et al., 2009; Gurjão et al., 2010). Porém atualmente não existe consenso quanto à escolha do reagente ou protocolos que garantam a

especificidade de extração para Hg. Segundo Kocman e colaboradores (2004), as etapas de extração necessitam de uma maior atenção uma vez que em algumas extrações pode ocorrer uma variação muito grande em suas medições implicando em desvios padrões em termos percentuais elevados. O mesmo autor sugere então que os protocolos para o fracionamento do mercúrio necessitam de uma maior harmonização, a fim de melhorar a comparabilidade dos resultados e a sua utilização na avaliação da mobilidade do metal no ambiente.

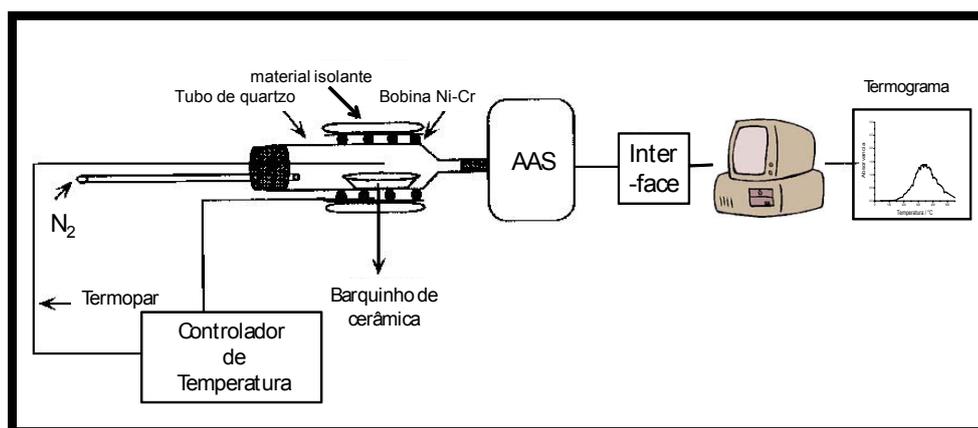
A análise espectroscópica por absorção de raios-X é um método que usa uma fonte síncrotron de alta energia de raios-X para identificar as espécies baseando-se em padrões de espalhamento. Porém a identificação de  $\text{Hg}^0$  com essa técnica é considerada difícil (Sladek et al., 2002) e esses métodos têm um limite de detecção muito alto o que torna a sua aplicação restrita (Kim et al., 2003).

O emprego de técnicas hifenadas utilizando cromatografias gasosa ou líquida são de excelente eficiência para a determinação de organomercuriais, em especial o metilmercúrio. Estas técnicas consistem em acoplamentos de equipamentos diferentes somando atribuições que são essenciais para uma boa quantificação como sensibilidade, rapidez e seletividade. São exemplos de acoplamentos de técnicas: HPLC-AAS, CG-MS e CG-ICP-MS (Bisinoti e Jardim, 2004). O grande problema do emprego de metodologias utilizando técnicas cromatográficas seguidas de acoplamentos de outras técnicas é que normalmente envolvem etapas de derivatização pré-coluna e equipamentos sofisticados, fazendo com que as análises tornam-se demoradas e de custo elevado (Houserová et al. 2007).

Segundo Sladek e colaboradores (2002), a TDAAS é uma das técnicas mais apropriadas para a identificação de  $\text{Hg}^0$  assim como para diferenciar as espécies de  $\text{Hg}^0/\text{Hg}^{2+}$  em matrizes sólidas. Termodesorção acoplado ao espectrômetro de absorção atômica identifica espécies de Hg pelo aquecimento controlado de temperatura e comparação com padrões de termodesorção. Trabalhos de especiação por termodesorção acoplado ao espectrômetro de absorção atômica já foram realizados para investigar compostos de Hg em solos e sedimentos contaminados (Biester and Zimmer, 1998, Biester et al., 2000, Biester et al., 2002, Higuera et al., 2003).

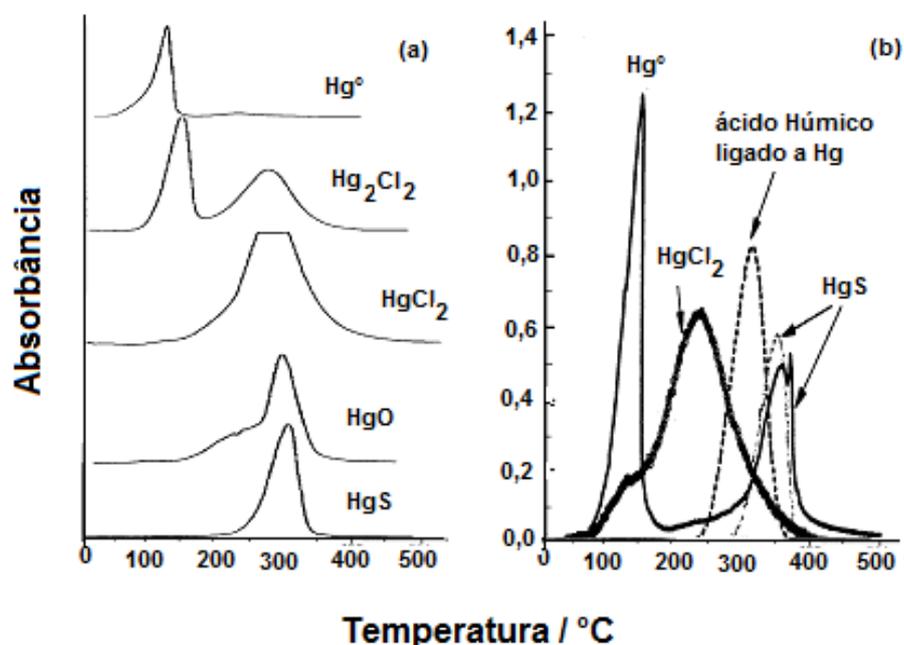
No sistema TDAAS as amostras são submetidas a aquecimento controlado de temperatura, com uma razão de aquecimento de  $33^\circ\text{C min}^{-1}$ , da temperatura ambiente até cerca de  $550^\circ\text{C}$ , em um forno constituído de um tubo de quartzo

envolto por uma bobina de Ni-Cr. Durante o aquecimento, um fluxo de nitrogênio, de  $200 \text{ mL min}^{-1}$ , passa constantemente pela amostra, funcionando como gás de arraste que leva os vapores gerados pelo aquecimento para a cela de detecção de um Espectrômetro de Absorção Atômica. Um termopar é colocado acima da amostra para monitorar seu aquecimento. Dessa forma o mercúrio que sai da amostra pelo aquecimento vai para o espectrômetro de absorção atômica onde é detectado. O mercúrio é detectado a  $253,7 \text{ nm}$ . No caso das espécies de  $\text{Hg}^{2+}$ , elas sofrem redução para  $\text{Hg}^0$  através do calor, e é volatilizado alcançando o detector. Obtêm-se registros de unidade de Absorbância em função da temperatura acima da amostra, denominados termogramas. A figura 5 ilustra o esquema do equipamento montado para termodesorção de mercúrio de matrizes sólidas e detecção por Absorção Atômica (Windmöller, 1996).



**Figura 5** – Desenho esquemático do sistema TDAAS (modificado de Windmöller, 1996)

O que se observa com esse sistema é que diferentes espécies de mercúrio termodessorvem em diferentes faixas de temperatura, como é mostrado na Figura 6.



**Figura 6** – Termogramas experimentais de padrões de mercúrio (modificado de (a) Windmüller, 1996; (b) Biester e Scholz, 1997)

Os termogramas nos mostram que amostras dopadas com mercúrio elementar ( $\text{Hg}^0$ ) iniciam liberação de Hg à temperatura ambiente e termina a volatilização do Hg com a temperatura perto de 150 °C. Para o cloreto mercuroso ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ) o sinal de dessorção do Hg inicia a aproximadamente 50 °C, com dessorção completa perto de 200 °C. Ainda com relação a curva de dessorção do  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  percebe-se um segundo pico acima de 200 °C, indicando a presença de Hg no estado de oxidação +2. A curva de dessorção desta espécie é coincidente com a curva característica da dessorção do cloreto mercúrico. Cloreto mercúrico ( $\text{HgCl}_2$ ) apresenta um pico largo entre 150 e 380 °C com máximo em aproximadamente 300 °C. Para o óxido mercúrico ( $\text{HgO}$ ), a dessorção térmica do mercúrio ocorre no intervalo de temperatura de 180 a 380 °C, com máximo em aproximadamente 300 °C, iniciando-se com um “ombro” que vai até próximo de 280 °C. Então, nas diferentes espécies de mercúrio, o sinal de dessorção do metal ocorre em faixas de temperaturas diferentes. Com isto o sistema TDAAS, permite a obtenção de informações sobre a especiação de Hg em matrizes sólidas, sobretudo, o estado de

oxidação do Hg presente na matriz. Vantagens interessantes que esta técnica apresenta é a não necessidade de preparo da amostra e a rapidez na obtenção dos resultados.

Valle e colaboradores (2006) fizeram um estudo de especiação e o comportamento redox de Hg em solos da Amazônia utilizando a técnica de TDAAS. Este trabalho objetivou estudar a interconversão entre duas espécies de mercúrio ( $\text{Hg}^0/\text{Hg}^{2+}$ ) sob o efeito do tempo de estocagem. Concluiu-se que as amostras dopadas com  $\text{Hg}^0$  uma faixa entre 28 e 68% do metal sofreu oxidação. Utilizando mesmo tempo de estocagem, amostras dopadas com  $\text{Hg}^{2+}$ , uma faixa entre 19 e 69% do metal é reduzida.

Bollen e colaboradores (2008) fizeram um estudo de especiação e mobilidade do  $\text{HgCl}_2$  em solos. Através da técnica de TDAAS observou-se que a dessorção do Hg ocorre numa faixa entre 150 e 250 °C, com predomínio de  $\text{Hg}^{2+}$ . Devido à quantidade relativamente baixa de carbono orgânico nas amostras analisadas (0,07%), observou-se que o  $\text{HgCl}_2$  neste solo é geralmente associada com solo mineral, por exemplo, óxi-hidróxidos de ferro e alumínio. Isto resulta em uma elevada capacidade de mobilidade do Hg no solo por meio de águas subterrâneas.

#### 2.5.1.4. Determinação de $\text{Hg}^0$ via tratamento térmico

A técnica de termodessorção, acoplada à espectrometria de absorção atômica, vem sendo utilizada por muitos pesquisadores (Biester e Sholz, 1997, Durão Júnior et al., 2008 e 2009, Shuvaeva et al., 2008) como uma forma qualitativa para detectar a presença de mercúrio elementar em amostras sólidas e tem sido considerada uma das melhores técnicas para isso (Sladek e Gustin, 2003). Esses autores utilizam uma razão de aquecimento constante da amostra e geralmente não quantificam a espécie devido a dificuldades de se conseguir uma curva analítica de calibração. Já outros autores têm utilizado, em extração seqüencial de Hg, um aquecimento a uma temperatura constante para eliminar e determinar quantitativamente o  $\text{Hg}^0$ . Lechler e colaboradores (1997) submeteram amostras de solos a um tratamento térmico à 180 °C por 48 horas e observou que cerca de 90 % do Hg total tinha sido volatilizado. Considerou então que todo este mercúrio volatilizado era  $\text{Hg}^0$ . Varejão e colaboradores (2009) submeteram amostras de solos

de uma área de garimpo, contaminadas por mercúrio, também ao tratamento térmico de 180 °C por 48 horas e afirmaram que cerca de 50 % do mercúrio total era  $\text{Hg}^0$ . Pestana e colaboradores (2000) também utilizaram a condição de aquecimento de 180 °C por 48 horas para determinar  $\text{Hg}^0$  em solos contaminados e observaram que normalmente quando se tem concentração de mercúrio total ( $\text{Hg}_T$ ) acima de 0,070  $\text{mg kg}^{-1}$  o percentual de  $\text{Hg}^0$  tende a ser superior a 50 %. Bouffard e Amyot (2009) consideraram que o aquecimento a 150 °C por 2 horas é suficiente para induzir a eliminação total do  $\text{Hg}^0$ . Apesar de considerarem que a temperatura que utilizaram estaria abaixo da temperatura de termodessorção de outras espécies de Hg em sedimentos, ressaltaram que pequenas quantidades de outras espécies poderiam ser dessorvidas nesta condição de aquecimento. Sladek e Gustin (2003) consideraram como condição ideal para remoção do  $\text{Hg}^0$  por tratamento térmico, o aquecimento de 80 °C por 8 horas, embora eles mesmos, trabalhando com padrões de Hg, mostraram que nessa condição ocorre volatilização de  $\text{HgCl}_2$ . Segundo Issaro e colaboradores (2009), a determinação de  $\text{Hg}^0$  baseada na perda de mercúrio volátil mediante o aquecimento pode gerar muitos erros. Outros compostos como, por exemplo,  $\text{HgCl}_2$  e  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  podem ser volatilizados neste processo. Mesmo assim o procedimento continua sendo usado em trabalhos de pesquisa recentes.

## Capítulo 3 – Materiais e Métodos

---

### 3.1 Coleta de Amostras

A coleta das amostras foi realizada com a colaboração do CDTN (Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear) e da FEAM (Fundação Estadual do Meio Ambiente). Para a amostragem dos solos foi utilizado o amostrador manual tipo “trado” de aço. As amostras foram acondicionadas em sacos plásticos de polietileno à temperatura de 4 °C. As amostragens foram realizadas na camada superficial do solo e em profundidades diferentes, variando de 0 a 100 cm. Avaliação do perfil de profundidade não foi o objetivo do presente trabalho, uma vez que estudos anteriores apresentaram estas informações bem documentadas demonstrando que esta área tem uma distribuição de mercúrio heterogênea (CDTN/FEAM, 2005 e 2006).

A área contaminada por mercúrio é um terreno em declive, próximo a um curso de água chamado pela população local de córrego Rico, afluente do ribeirão do Grama que pertence à bacia do rio Paraíba do Sul. Para a coleta utilizaram-se informações de estudos já realizados na área (CDTN/FEAM, 2005 e 2006) que mapearam os locais mais contaminados, mostrados em escuro na Figura 3. Foram coletadas amostras em 20 pontos da área contaminada por mercúrio em Descoberto/MG. Algumas amostras foram coletadas em diferentes locais dentro da “hotspots” (SL95, B4, B6, C4, C5, C6, D4 e D6) e outras foram coletadas fora do “hotspots” (SL111, A4, D5, E3, F2 e F3) para comparar e obter informações de transporte do Hg pelas águas da chuva uma vez que, como foi relatada, a área de coleta é um terreno bastante íngreme. Também foram coletadas amostras das caixas (Cx1, Cx2, Cx3 e Cx4) e tanques de sedimentação. Cada tanque é subdividido em duas câmaras de contenção de material sedimentado com o objetivo de melhorar a eficiência de retenção das partículas carregadas pela água da chuva. Coletou-se a amostra dos tanques 1 e 2 (T1 e T2) nas câmara 1 e 2 (T1C1, T1C2, T2C1 e T2C2). As coordenadas UTM dos pontos de amostragem foram registradas por um GPS (*Global Positioning System*) e estão disponíveis na tabela 3.

**Tabela 3** – Localização geográfica dos pontos de amostragem na área contaminada do município de Descoberto

Amostras	Localização*	
	latitude	longitude
A4	7632336	715747
B4	7632343	715739
B6	7632357	715754
C4	7632350	715732
C5	7632357	715740
C6	7632365	715747
D4	7632351	715726
D5	7632365	715732
D6	7632371	715739
E3	7632356	715709
F2	7632357	715697
F3	7632364	715704
Cx1	7632352	715735
Cx2	7632355	715728
Cx3	7632362	715718
Cx4	7632365	715712
T1	7632344	715731
T2	7632360	715708
SL95	7632354	715732
SL111	7632372	715678

\*Coordenadas UTM, fuso 23 K

### 3.2 Equipamentos e acessórios

- Analisador direto de mercúrio (DMA-80) da marca Milestone (Chicago, USA).
- Espectrômetro de absorção atômica com chama CG analytica, modelo GBC 380A (São Paulo, Brasil).
- Espectrômetro de absorção atômica com chama da marca Perkin-Elmer, modelo AAnalyst 200 (Shelton, EUA), equipado com sistema de correção de fundo por lâmpada de deutério (Norwalk, CT, EUA).
- Gerador de hidretos, modelo FIAS 100 da marca Perkin-Elmer (Shelton, EUA).
- Lâmpadas de cátodo oco para Fe e Mn (Perkin-Elmer, Norwalk, CT, EUA).

- Lâmpadas de descarga sem eletrodo (EDL) para Hg (Perkin-Elmer, Norwalk, CT, EUA).
- Argônio (99,996% da White Martins, Belo Horizonte, MG, Brasil).
- Peneiras para análise e controle granulométricos de latão e tela Inox da marca “a bronzinox”. Trabalhou-se com as peneiras com malha de 2,000 mm; 0,210 mm e 0,063 mm.
- Mesa agitadora TE-141 Orbital da TECNAL (São Paulo, Brasil).
- Balança Analítica, marca Mettler, modelo AE 200 (Bradford, MA, EUA).
- pHmetro digital da marca Analion, modelo PM 608 (Ribeirão Preto, Brasil).
- Estufa marca QUIMIS (Diadema, SP, Brasil).
- Centrífuga da marca Nova Técnica modelo NT 811 (Piracicaba, Brasil).
- Micropipetas reguláveis de 20 a 200  $\mu\text{L}$  e 100 a 1000  $\mu\text{L}$  (Thermo).
- Papel de filtro quantitativo faixa azul.
- Mufla Quimis, Q318M (Diadema, SP, Brasil).

### 3.3 Reagentes e vidrarias

Todos os reagentes utilizados neste trabalho foram de grau analítico.

- Ácido nítrico concentrado,  $\text{HNO}_3$  65%  $\text{m v}^{-1}$ ,  $d = 1,40 \text{ g mL}^{-1}$ ,  $\text{MM} = 63,01 \text{ g mol}^{-1}$  (Merck, Darmstadt, Alemanha).
- Ácido Clorídrico concentrado,  $\text{HCl}$  37%  $\text{m v}^{-1}$ ,  $d = 1,19 \text{ g mL}^{-1}$ ,  $\text{MM} = 36,45 \text{ g mol}^{-1}$  (Merck, Darmstadt, Alemanha).
- Hidróxido de sódio,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{MM} = 40 \text{ g mol}^{-1}$  (Merck, Rio de Janeiro, RJ, Brasil).
- Borohidreto de sódio,  $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{MM} = 37,83 \text{ g mol}^{-1}$  (Isofar, Duque de Caxias, RJ, Brasil).
- Hidróxido de potássio,  $\text{KOH}$ ,  $\text{MM} = 56,105 \text{ g mol}^{-1}$  (Isofar, Duque de Caxias, RJ, Brasil).
- Ácido acético,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{MM} = 60,05 \text{ g mol}^{-1}$  (Synth, Diadema, SP, Brasil).
- Ácido sulfúrico concentrado,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MM}=98,08 \text{ g mol}^{-1}$  (Merck, Darmstadt, Alemanha).

- Dicromato de potássio,  $K_2Cr_2O_7$ ,  $MM = 294,19 \text{ g mol}^{-1}$  (Merck, Darmstadt, Alemanha).
- Sulfato ferroso amoniacal hexahidratado,  $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $MM=392,14 \text{ g mol}^{-1}$  (Merck, Darmstadt, Alemanha).
- Cloreto de potássio,  $KCl$ ,  $MM=74,56 \text{ g mol}^{-1}$  (Merck, Darmstadt, Alemanha).
- Bromato de potássio,  $KBrO_3$ ,  $167,00 \text{ g mol}^{-1}$  (Merck, Darmstadt, Alemanha).
- Solução estoque de Nitrato mercúrico,  $Hg(NO_3)_2$ ,  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  (Merck, Darmstadt, Alemanha).

Todas as soluções e diluições foram preparadas utilizando água ultrapura produzida em sistema de purificação Milli-Q (resistividade de  $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ , Millipore Direct-Q 3, Molsheim, França).

As curvas de calibração foram preparadas por diluição adequada de soluções de referência  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  (Merck, Darmstadt - Alemanha).

Toda vidraria utilizada foi previamente submetida à descontaminação em solução de ácido nítrico  $10 \% \text{ v v}^{-1}$  e posteriormente enxaguada com água Milli-Q:

- Tubos de centrifuga com tampas rosqueáveis – capacidade de 50 e 15 mL;
- Balões volumétricos de 100 mL;
- Béqueres;
- Ponteiras;
- Pipetas volumétricas de 1,000 ( $\pm 0,006$ ); 2,000 ( $\pm 0,006$ ); 5,00 ( $\pm 0,01$ ); 10,00 ( $\pm 0,02$ ) e 20,00 ( $\pm 0,03$ ) mL.

### 3.4 Determinação de matéria orgânica (MO)

O percentual em massa de matéria orgânica foi determinado por dicromatometria indireta pelo método Walkley-Black, de acordo com Embrapa (Embrapa, 1999). O método consiste na oxidação da matéria orgânica em uma solução de dicromato de potássio na presença de ácido sulfúrico, seguido da titulação do excesso de dicromato com uma solução de sulfato de ferroso amoniacal. As análises foram realizadas em triplicata.

### 3.5 Determinação de pH em H<sub>2</sub>O e em KCl

Os valores de pH foram determinados potenciometricamente em suspensões de terra fina seca ao ar (TFSA) em água (pH(H<sub>2</sub>O)) na proporção solo:água de 1:2,5 e em solução de KCl 1 mol L<sup>-1</sup> (pH(KCl)) na proporção solo:solução de 1:2,5 (Embrapa, 1999).

### 3.6 Determinação de Fe, Al e Mn

Ferro, alumínio e manganês foram determinados por extração em HCl 6,0 mol L<sup>-1</sup>. O volume de HCl adicionado foi de 40 mL em um frasco de 50 mL, para uma quantidade de (1,0000 ± 0,0001) g de amostra. As amostras foram agitadas por (18 ± 4) horas. Após uma breve homogeneização das amostras, estas foram centrifugadas por 20 minutos a 3000 rpm. Em seguida, o sobrenadante foi analisado por FAAS. O interesse em determinar estes metais foi de comparar as concentrações de ferro, alumínio e manganês com as concentrações de mercúrio obtidas na etapa de extração F5 que solubiliza especificamente Hg inorgânico ligado a óxi-hidróxidos de alumínio, ferro e manganês e carbonatos.

Utilizou-se os materiais de referência certificado SRM 2711 solo produzido pelo NIST (National Institute of Standards and Technology) e SRM 1944, sedimento de rio produzido pelo NIST para se avaliar a exatidão do método. As massas de amostras certificadas foram cerca de 0,5000 grama e as análises foram feitas em triplicatas.

### 3.7 Determinação de mercúrio

#### 3.7.1 Analisador direto de mercúrio (DMA-80)

Todas as amostras foram secadas à temperatura ambiente e fracionadas por peneiramento em tamanho de partículas menor que 0,063 mm. Algumas amostras foram fracionadas em diferentes granulometrias (2 – 0,21 mm, 0,21 – 0,063 mm, e < 0,063 mm). Para essas amostras, a determinação de Hg foi realizada nas três

frações, com o objetivo de avaliar a influência da granulometria na retenção deste metal. As massas das amostras variaram entre 10 e 300 mg. As descrições das frações granulométricas adotadas (CDTN/FEAM, 2006) são de areia muito grossa, grossa e média para a fração (2 a 0,210) mm, areia fina e muito fina para a fração (0,210 a 0,063) mm e silte e argila para a fração (<0,063) mm.

Foi determinado Hg total por análise direta no analisador de mercúrio da Milestone (DMA-80). O DMA apresenta etapas de aquecimento programadas da seguinte forma: nos 10 segundos iniciais a temperatura aumenta da ambiente até 200 °C. Nesta etapa inicia-se a secagem e decomposição térmica da amostra. Durante 60 segundos a temperatura permanece em 200 °C para que a volatilização do Hg seja completada sob catálise. O Hg é todo volatilizado e vai para um sistema de amalgamação. No amalgamador ocorre um aquecimento que chega até 750 °C em 90 segundos. Esta temperatura é mantida por mais 90 segundos. Então ocorre a detecção por absorção atômica do metal a um comprimento de onda de 253,7 nm. Durante o aquecimento da amostra um fluxo de oxigênio de 165 mL min<sup>-1</sup> auxilia na decomposição térmica da amostra.

As curvas de calibração para a quantificação do Hg foram preparadas após diluição adequada de solução de referência 1000 mg L<sup>-1</sup> (Merck, Darmstadt - Alemanha). O equipamento apresenta duas faixas de trabalho para detecção de Hg: uma linear entre 0 e 15 µg kg<sup>-1</sup>; e outra não linear entre 0 e 500 µg kg<sup>-1</sup>. Cada faixa é calibrado de forma independente.

Para avaliar a exatidão do método três materiais certificados de referência foram utilizados: GBW 07305, sedimento de córrego produzido pelo China National Analysis Center que apresenta valor certificado para Hg de (0,10 ± 0,02) mg kg<sup>-1</sup>; SRM 1944, sedimento de rio produzido pelo NIST National Institute of Standards e Technology que apresenta valor certificado para Hg de (3,4 ± 0,5) mg kg<sup>-1</sup>; GBW 07305, sedimento de rio produzido pela NRCC National Research Council Canada que apresenta valor certificado para Hg de (3,04 ± 0,20) mg kg<sup>-1</sup>. As massas de amostras certificadas foram de no máximo de 0,2000 gramas e as análises foram feitas em triplicatas.

#### 3.7.1.1 Teste de Lixiviação

No Brasil não existe uma regulamentação específica quanto a testes de lixiviação para resíduos perigosos. A norma NBR 10005 Lixiviação de Resíduos da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) é semelhante ao Extraction Procedure Test (EPT) da Agência de Proteção Ambiental dos EUA (EPA) as quais são de aplicação geral para qualquer tipo de resíduo, abordando um único cenário de disposição e não levam em consideração as características específicas do resíduo *in natura* e tratado (da Silva et al., 2002). Esse teste serve para determinar a estabilidade química dos resíduos quando este entra em contato com soluções aquosas. Com isto é possível verificar a capacidade de mobilidade de contaminantes como o Hg. Desta forma este teste simula em laboratório processos de arraste e diluição mediante a passagem de soluções aquosas através de um resíduo.

Este teste foi realizado para comparar os resultados dessa análise com as extrações seqüenciais das frações mais lábeis (etapas 1 e 2), que serão descritas posteriormente. O preparo das amostras foi realizado com a colaboração do CETEC, no laboratório. Amostras de solos (C4, C5, E3, Cx3, Cx4, T2C1) do município de Descoberto/MG foram submetidas ao teste de lixiviação da norma de NBR 10005 e os lixiviados foram analisados.

A lixiviação de resíduos segundo a norma NBR 10005 consiste em quebrar a amostra sólida (destorroamento) e submetê-la a extração com ácido acético glacial mantendo-se o pH igual a  $(4,9 \pm 0,1)$ . O volume da solução extratora foi de 400 mL para  $(20,00 \pm 0,01)$  gramas de amostra. As amostras foram agitadas por  $(18 \pm 4)$  horas em um movimento circular em torno do eixo a 30 rpm. Para obter esta agitação utilizou-se o equipamento "Rotary Agitator" modelo – YT31 ORA HW da Millipore. Após a agitação da amostra ela foi filtrada em sistema de filtração à vácuo com a utilização de uma membrana de  $0,45 \mu\text{m}$ . Os lixiviados obtidos foram analisados quanto a concentração de Hg utilizando o DMA-80.

3.7.2 Análise quantitativa por espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos (HGAAS)

### 3.7.2.1 Determinação de mercúrio total ( $Hg_T$ )

Algumas amostras de solos (C4, C5, C6, E3, F3, Cx3, Cx4, T2C1, SRM 2711, SRM 2709, SRM 1944) foram submetidas ao processo de extração em água régia (3:1; HCl:HNO<sub>3</sub>) para determinação de Hg total. O volume de água régia adicionado no frasco de 50 mL foi de 10 mL para um máximo de 2,0000 g de amostra. As amostras foram agitadas por (18 ± 4) horas e depois diluídas para 40 mL. Foram centrifugadas por 20 minutos a 3000 rpm. O mercúrio total foi quantificado a partir do sobrenadante que foi analisado por HGAAS.

As condições instrumentais empregadas no uso da técnica HGAAS para quantificação de Hg estão descritas na tabela 4.

**Tabela 4** – Condições de operação do HGAAS FIAS 100 para determinação de Hg

Comprimento de onda ( $\lambda$ ) / nm	Corrente elétrica / mA	Fluxo de gás argônio / (mL min <sup>-1</sup> )	Fluxo da solução redutora (NaBH <sub>4</sub> /NaOH) / (mL min <sup>-1</sup> )	Fluxo da solução de HCl 10% v v <sup>-1</sup> / (mL min <sup>-1</sup> )	Faixa linear calibrada para o equipamento / ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )
253,7	180	50 – 100	4 – 6	8 – 12	0 - 150

A figura 7 mostra o Espectrômetro de Absorção Atômica Perkin Elmer AAnalyst™ 200, equipado com gerador de hidretos FIAS100 da Perkin Elmer que foi utilizado para as análises neste trabalho.



**Figura 7** – Espectrômetro de Absorção Atômica com geração de hidretos

Os materiais de referência certificado SRM 2711, solo produzido pelo NIST que apresenta valor certificado para Hg de  $(6,25 \pm 0,19) \text{ mg kg}^{-1}$ , SRM 1944, sedimento de rio produzido pelo NIST que apresenta valor certificado para Hg de  $(3,4 \pm 0,5) \text{ mg kg}^{-1}$  e PACS – 2, sedimento marinho produzido pela NRCC que apresenta valor certificado para Hg de  $(3,04 \pm 0,20) \text{ mg kg}^{-1}$  foram analisados para se avaliar a exatidão do método. As massas de amostras certificadas foram de no máximo de 1,0000 g e as análises foram feitas em triplicatas.

### 3.7.2.2 Fracionamento químico do Hg

O fracionamento químico de Hg via extração seqüencial foi realizado nas amostras C4, C5, E3, Cx3, Cx4 e T2C1. O critério de seleção baseou-se em amostras com concentrações de Hg mais altas (do “hotspot”) e mais baixas (para comparação). Dois materiais de referência certificados, SRM 2711 e SRM 1944 também foram submetidos ao fracionamento químico, com a intenção de compará-los às amostras.

O método utilizado foi uma modificação do método proposto por Bloom e colaboradores (2003), que foi desenvolvido especificamente para analisar a mobilidade do Hg em matrizes de solos e sedimentos. A primeira fração solubiliza

compostos de mercúrio hidrossolúveis (F1), na fração dois, compostos solúveis em ácido estomacal humano (F2), na fração três, mercúrio ligado a húmus (F3). Mercúrio elementar é supostamente extraído na fração F4. Neste estudo incluiu-se, ao método proposto por Bloom, uma nova etapa complementar (F5). Esta etapa foi incluída para determinar Hg inorgânico ligado a óxi-hidróxidos de alumínio, ferro e manganês e carbonatos, pois a matriz analisada é um latossolo vermelho totalmente intemperizado com grandes quantidades desses constituintes mineralógicos. Na última fração extraem-se os compostos de baixa solubilidade, caracterizados como residual (F6). Conforme os dados de estudos mineralógicos da área contaminada, não há cinábrio dentre os minerais presentes, principal composto que deve ser solubilizado na fração residual (CDTN/FEAM, 2005 e 2006). Esse mesmo estudo mostrou que o solo desta área é rico em hematita, goethita e gibsitita. Utilizaram-se massas das amostras entre 0,5000 e 1,0000 grama e as análises foram feitas em triplicata.

Para a extração da F1 adicionou-se às amostras 40,0 mL de água deionizada em um frasco de 50,0 mL. O conjunto foi agitado por  $(18 \pm 4)$  horas; centrifugado por 20 minutos a 3000 rpm e a fase líquida foi separada da sólida. Ao resíduo sólido remanescente dessa etapa adicionou-se 6,0 mL de solução de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  17,5 mol  $\text{L}^{-1}$  e 0,8 mL de  $\text{HCl}$  12,0 mol  $\text{L}^{-1}$ , sendo completado o volume para 40 mL em um frasco de 50,0 mL (fração F2). A amostra em seguida foi submetida às mesmas condições operacionais feitas na primeira extração. O resíduo sólido remanescente dessa fração foi lavado e fez-se a extração adicionando-se 30,0 mL uma solução de  $\text{KOH}$  1,0 mol  $\text{L}^{-1}$ , em um frasco de 50,0 mL (fração F3). Sucessivamente os resíduos foram aproveitados para as próximas extrações utilizando mesmas condições operacionais. Na fração (F4) fez-se extração com 40,0 mL de  $\text{HNO}_3$  12,0 mol  $\text{L}^{-1}$ , na fração (F5) fez-se extração com 40,0 mL de  $\text{HCl}$  6,0 mol  $\text{L}^{-1}$  e na fração residual (F6) fez-se extração com uma mistura de 2,00 mL de  $\text{HCl}$  concentrado com 6,00 mL de  $\text{HNO}_3$  concentrado (3:1;  $\text{HCl}:\text{HNO}_3$ ; água régia). Aos sobrenadantes obtidos das duas primeiras extrações, adicionou-se 1,25 mL de agente oxidante  $\text{BrCl}$  e na terceira extração adicionou-se 10,0 mL (Bloom et al., 2003). Essa solução, 0,2 mol  $\text{L}^{-1}$ ,  $\text{BrCl}$  foi preparada imediatamente antes do uso pela mistura de quantidades iguais de uma solução de  $\text{KBrO}_3$  1% (m/v) e solução de  $\text{HCl}$  20% (v/v) para produzir  $\text{BrCl}$  0,2 mol  $\text{L}^{-1}$ . Após uma breve agitação das amostras, determinou-se Hg por HGAAS.

### 3.7.2.3 Estudos de volatilização do mercúrio

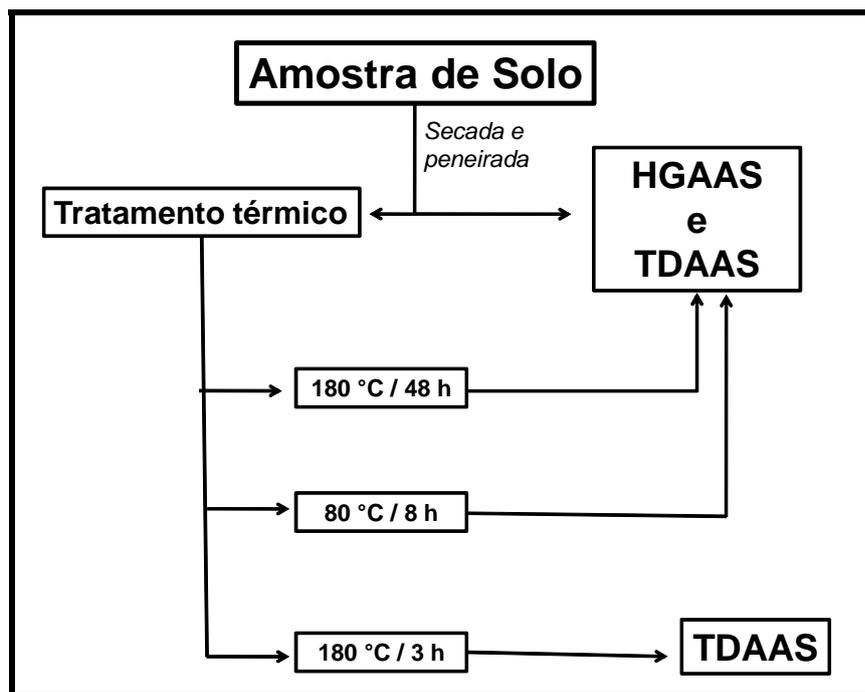
Estudos de volatilização de Hg mediante aquecimento foram feitos com as amostras de solo C4, C5 e T2C1. Optou-se em trabalhar com algumas amostras que foram submetidas aos estudos de fracionamento químico. Escolheram-se amostras de concentração muito alta (T2C1), concentração intermediária (C5) e também amostra de concentração relativamente baixa (C4). O interesse neste estudo foi de verificar o quanto volátil é o mercúrio sob condições naturais de temperaturas, como a de 30 °C. Havia o interesse também de comparar a concentração do Hg volatilizado nas diferentes condições de tempo e temperatura com a extração feita na etapa 4 do fracionamento químico (determinação de  $\text{Hg}^0$ ).

As amostras foram colocadas dentro de um “barquinho” de cerâmica (que comporta cerca de 10 gramas de solo) e introduzidas em um forno de aquecimento, feito de um tubo de quartzo envolvido por uma bobina de Ni-Cr. Sobre a amostra foi colocado um termopar conectado a um controlador de temperatura. As amostras foram submetidas a condições de aquecimento de 30 e 100 °C durante 1, 2, 4 e 8 horas. Os vapores que saem das amostras pelo aquecimento são carregados por uma corrente de nitrogênio para fora do tubo de quartzo. A concentração de mercúrio volatilizado foi obtida pela diferença entre a concentração de Hg total antes e após o tratamento térmico realizado. O mercúrio total foi determinado nas amostras após tratamento térmico por extração em água régia a temperatura ambiente, segundo procedimento descrito no item 3.7.2.1. O sobrenadante foi analisado por HGAAS. As análises foram feitas pelo menos em duplicata.

### 3.7.2.4 Avaliação de tratamento térmico como procedimento para determinação da concentração de $\text{Hg}^0$ em amostra de solo

Para se atingir o objetivo proposto por esse estudo utilizou-se o seguinte planejamento: foi determinado  $\text{Hg}_T$  e espécies de Hg ( $\text{Hg}^0$  e  $\text{Hg}^{2+}$ ) por termodesorção de quatro amostras de solo. Essas amostras foram submetidas a diferentes tratamentos térmicos e depois foi determinado novamente  $\text{Hg}_T$  e espécies de Hg por termodesorção. Foram submetidas ao tratamento duas amostras de

referência certificada: SRM 2711, SRM 2709 e duas amostras de solo do município de Descoberto/MG (C6 e F3). Não foi possível utilizar as mesmas amostras que foram submetidas ao estudo de volatilização do Hg e ao fracionamento químico porque as amostras haviam se esgotado com os testes realizados anteriormente. No entanto foram coletadas amostras dentro do “hot spot”, pois nestas havia maior possibilidade de haver  $\text{Hg}^0$ . Foi colocada uma massa de cerca de 2,0000 g de amostra em um barquinho de cerâmica que posteriormente foi aquecido em um forno. Utilizaram-se três condições de tratamento térmico, algumas das quais vem sendo utilizadas por outros autores: de 180 °C por 48 horas (Biester et al., 1997; Lechler et al., 1997; Pestana et al., 2000; Varejão et al., 2009), 80 °C por 8 horas (Sladek e Gustin, 2003) e 180 °C por 3 horas. Em dois tratamentos térmico (180 °C por 48 horas e 80 °C por 8 horas) fez-se análise quantitativa por geração de hidretos acoplado ao espectrômetro de absorção atômica (HGAAS) e especiação ( $\text{Hg}^0$  e  $\text{Hg}^{2+}$ ) por termodesorção acoplada a um espectrômetro de absorção atômica (TDAAS). No tratamento térmico a 180 °C por 3 horas fez-se apenas análise de espécies de mercúrio por TDAAS com o objetivo de verificar através dos termogramas se o  $\text{Hg}^{2+}$  presente na amostra sofreria redução do estado de oxidação com o aquecimento. A concentração de mercúrio volatilizado nessas condições foi obtido pela diferença entre a concentração de  $\text{Hg}_T$  antes e após o tratamento térmico realizado. A concentração de  $\text{Hg}_T$  foi determinada mediante abertura da amostra com água régia e detecção por HGAAS. As análises foram feitas pelo menos em duplicata. A figura 8 mostra um fluxograma com a descrição das análises realizadas nesta etapa do trabalho.



**Figura 8** – Fluxograma das análises realizadas com as amostras de solos C6 e F3 e amostras certificadas SRM 2711 e SRM 2709 no estudo do tratamento térmico como procedimento para se determinar a concentração de  $Hg^0$

### 3.8 Determinação de espécies de Hg por termodessorção/absorção atômica (TDAAS)

As amostras, após secagem à temperatura ambiente e peneiramento em peneiras de 2 mm e de 0,063 mm foram submetidas à análise por TDAAS. A fração menor que 2 mm foi analisada para todas as amostras, e em algumas amostras fez-se análise da fração menor que 0,063 mm. Algumas amostras selecionadas foram analisadas *in natura*, ou seja, sem qualquer tratamento de secagem e moagem. Foi utilizado o espectrômetro de absorção atômica CG analytical (modelo GBC 932 AA) acoplado a um forno de termodessorção para avaliar espécies de mercúrio presentes na matriz de acordo com Windmöller et al. (1996). A técnica TDAAS (Windmöller et al., 1996, Valle et al., 2005) consiste no aquecimento da amostra em um forno, da temperatura ambiente até aproximadamente 550 °C, a uma razão de aquecimento constante (33 °C min<sup>-1</sup>). Os vapores que saem da amostras são carregados por uma corrente de nitrogênio (vazão de 200 mL min<sup>-1</sup>) para uma cela de um detector por Absorção Atômica. A tabela 5 mostra as condições operacionais do equipamento.

**Tabela 5** – Condições de operação do AAS (modelo GBC 932 AA) para especificação de Hg

Comprimento de onda / nm	253,7
Largura da fenda / nm	0,5
Corrente da lâmpada de catodo oco/ mA	3,0

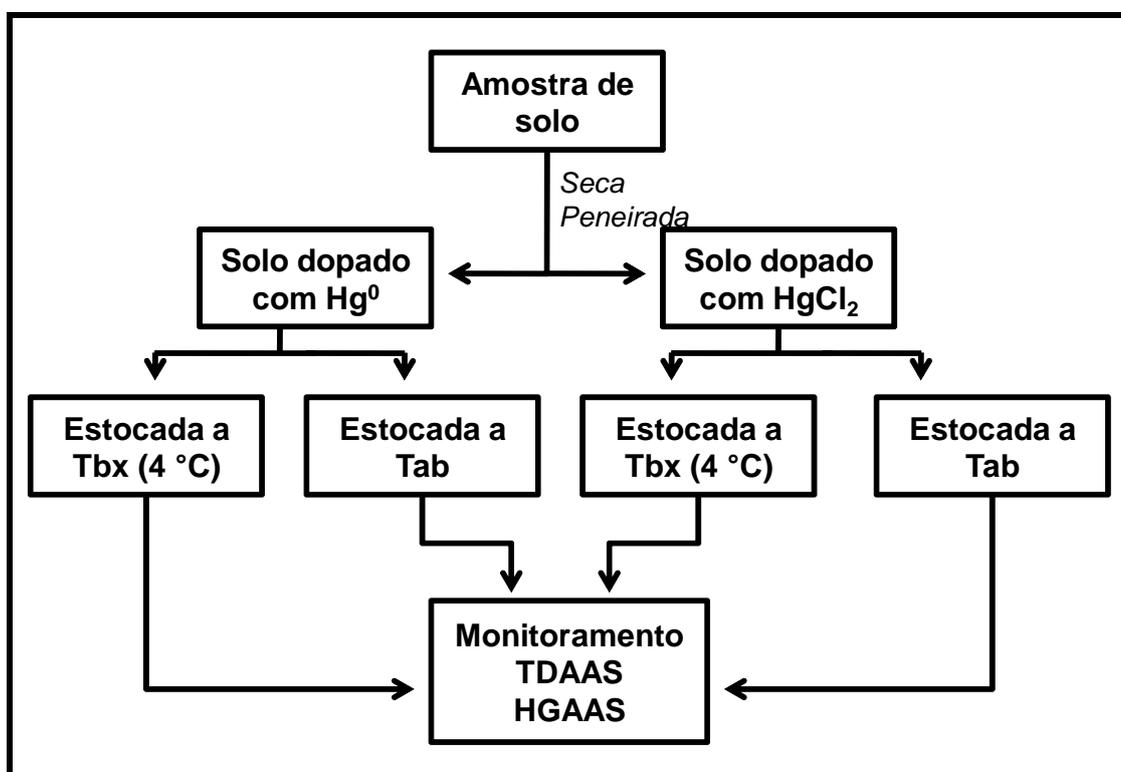
Os registros obtidos, de unidades de absorvância em função de temperatura, são chamados termogramas. Foram utilizadas massas de até 3,0000 g de amostra e as análises foram feitas pelo menos em duplicata. A diferenciação entre  $\text{Hg}^0$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  e eventualmente, tipos de ligação de  $\text{Hg}^{2+}$  presente nas amostras foram feitos por comparação dos perfis de termodesorção destas com perfis de padrões de mercúrio (figura 6). Os termogramas foram feitos utilizando o programa ORIGIN Pro version 7.5<sup>®</sup>.

### 3.9 Estudos de oxirredução do mercúrio em solos da área contaminada

Estudos cinéticos de interconversão entre espécies de mercúrio ( $\text{Hg}^0/\text{Hg}^{2+}$ ) foram realizados em amostras da área contaminada do município de Descoberto/MG. As amostras de solo (D4 e D6) com concentrações de Hg menor que  $0,2 \text{ mg kg}^{-1}$ , foram secadas e peneiradas na fração menor que 2 mm e depois divididas em duas partes iguais (aproximadamente 400 g cada parte). Uma parte foi dopada com  $\text{Hg}^0$  numa concentração de aproximadamente  $30 \text{ mg kg}^{-1}$ . A outra parte foi dopada com  $\text{HgCl}_2$  também na concentração de Hg de  $30 \text{ mg kg}^{-1}$ . As amostras, após terem sido dopadas e homogeneizadas, foram subdivididas em duas partes iguais. Uma parte foi estocada em condições de baixa temperatura ( $4 \text{ }^\circ\text{C}$ ) e outra parte na temperatura ambiente ( $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Estas amostras foram monitoradas periodicamente para especificação do mercúrio ( $\text{Hg}^0$  e  $\text{Hg}^{2+}$ ), utilizando-se da técnica de termodesorção acoplada a um espectrômetro de absorção atômica (TDAAS). Análises quantitativas foram feitas simultaneamente para acompanhar se estava ocorrendo, além de oxidação, volatilização do metal. O mercúrio total foi

determinado por extração em água régia a temperatura ambiente segundo procedimento descrito no item 3.7.2.1.

O percentual de Hg volatilizado foi calculado considerando que a concentração de  $Hg_T$  na primeira análise após dopagem da amostra representa 100 %. A diferença entre a primeira análise e a análise nos outros dias de monitoramento representa o percentual de Hg que volatilizou. As análises de especiação e quantificação foram feitas pelo menos em duplicata. A figura 9 mostra um fluxograma da dopagem e monitoramento das amostras de solo.



**Figura 9** – Fluxograma da dopagem e análises realizadas nas amostras de solo D4 e D6

### 3.10 Limites de detecção e quantificação

Os cálculos para determinação do limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) segundo a IUPAC foram empregados utilizando as expressões matemáticas abaixo (INMETRO, 2003):

$$LD = 3,3 \times (s/m) \quad e \quad LQ = 10 \times (s/m)$$

Onde: s = Desvio padrão das 10 leituras de brancos independentes

m = inclinação da reta da curva de calibração

### 3.11 Tratamento estatístico

Foi usado o coeficiente de correlação linear de Pearson para obter informações sobre o grau de correlação (r) entre as variáveis estudadas utilizando-se o programa ORIGIN version 8.0<sup>®</sup>.

## Capítulo 4 – Resultados e Discussão

### 4.1 Determinação de mercúrio total por DMA

A tabela 6 mostra os valores de concentração dos materiais certificados de referência (valor verdadeiro) e os resultados encontrados nos ensaios (valores obtidos na técnica utilizada). As comparações entre os resultados obtidos e os valores de referência mostram que eles foram concordantes a um nível de 95% de confiança com o teste *t* student, indicando que o método possui exatidão adequada.

**Tabela 6** – Concentrações de amostras certificadas “verdadeiras” e obtidas pelo DMA-80

Materiais certificados de referência	Valor Certificado Hg total / (mg kg <sup>-1</sup> )	Valores obtidos pela técnica Hg total / (mg kg <sup>-1</sup> )
SRM 1944	3,40 ± 0,50	3,47 ± 0,17
PACS -2	3,04 ± 0,20	3,14 ± 0,08
GBW 07305	0,10 ± 0,02	0,12 ± 0,01

O limite de detecção obtido através dos procedimentos descritos para o método foi de 0,8 µg kg<sup>-1</sup>. O valor obtido do LQ foi de 2,4 µg kg<sup>-1</sup>.

Os valores de concentração de Hg<sub>T</sub> das amostras coletadas estão representados na tabela 7. A maior parte das amostras foi coletada na superfície, ou seja, de 0 a 20 cm de profundidade. A distribuição de mercúrio se dá de forma bastante heterogênea na área e está relacionada com atividades antrópicas de garimpos de ouro do século passado (CDTN/FEAM, 2005). É importante destacar também que o transporte de mercúrio presente no solo, deve ocorrer por meio de escoamento de águas de chuva. Além disto, a concentração do mercúrio está intimamente relacionada com as propriedades físicas e químicas do meio.

As diferentes condições do solo influenciam a forma química e a disponibilidade do mercúrio em sistemas biológicos e minerais (Veiga e Baker, 2004). A faixa de concentração encontrada nas amostras de solo foi de (0,0371–161) mg kg<sup>-1</sup> (tabela 7) e nos solos sedimentados das caixas e tanques de retenção

de águas de chuva foi de (3,3 – 90) mg kg<sup>-1</sup> (Tabela 8). Os valores observados são considerados muito elevados e em muitas amostras estão acima do valor orientador (12 mg kg<sup>-1</sup>), que é recomendado pela CETESB como área que deve sofrer intervenção.

**Tabela 7** – Análise granulométrica, percentual de MO e Hg<sub>T</sub> das amostras de solo coletadas na área contaminada em Descoberto/MG

Amostra	Profundidade / cm	Granulometria / mm	Fração do solo / (% m m <sup>-1</sup> )	MO / (% m m <sup>-1</sup> )	Hg <sub>T</sub> * / (mg kg <sup>-1</sup> )
A4-1	20	2 – 0,21	78,4	3,73	0,0915 ± 0,0102
A4-2		0,21 – 0,063	17,1	3,60	0,136 ± 0,006
A4-3		< 0,063	4,5	4,71	0,173 ± 0,002
A4-1	50	2 – 0,21	75,3	1,80	0,110 ± 0,0214
A4-2		0,21 – 0,063	20,0	2,02	0,129 ± 0,007
A4-3		< 0,063	4,3	2,72	0,150 ± 0,004
B4-1	20	2 – 0,21	71,9	1,47	1,90 ± 0,31
B4-2		0,21 – 0,063	23,9	3,69	2,32 ± 0,13
B4-3		< 0,063	4,0	5,07	4,20 ± 0,20
B6-1	100	2 – 0,21	68,7	1,07	1,33 ± 0,11
B6-2		0,21 – 0,063	25,9	1,38	2,50 ± 0,40
B6-3		< 0,063	5,1	1,70	4,11 ± 0,11
C4-1	50	2 – 0,21	70,9	1,64	9,48 ± 0,09
C4-2		0,21 – 0,063	24,7	2,36	14,0 ± 0,1
C4-3		< 0,063	4,3	2,45	13,3 ± 0,1
C5-1	20	2 – 0,21	80,3	2,17	5,20 ± 0,72
C5-2		0,21 – 0,063	14,6	2,57	5,83 ± 0,14
C5-3		< 0,063	5,1	3,09	7,92 ± 0,15
C6-1	50	2 – 0,21	84,8	2,86	16,0 ± 1,0
C6-2		0,21 – 0,063	12,3	2,72	17,9 ± 0,3
C6-3		< 0,063	2,6	3,70	27,5 ± 0,4
D5-1	20	2 – 0,21	86,0	3,52	0,418 ± 0,256
D5-2		0,21 – 0,063	11,1	4,74	0,563 ± 0,015
D5-3		< 0,063	2,9	5,77	0,860 ± 0,035
D6-1	20	2 – 0,21	80,1	2,30	0,548 ± 0,129
D6-2		0,21 – 0,063	15,7	3,25	0,486 ± 0,003
D6-3		< 0,063	4,2	5,78	0,583 ± 0,020
F2-1	50	2 – 0,21	59,7	1,98	0,0159 ± 0,0004
F2-2		0,21 – 0,063	18,7	2,08	0,0213 ± 0,0185
F2-3		< 0,063	21,6	3,12	0,0277 ± 0,0006
F3-1	100	2 – 0,21	78,7	1,89	10,0 ± 2,0
F3-2		0,21 – 0,063	16,7	1,95	12,1 ± 0,2
F3-3		< 0,063	3,9	2,03	17,8 ± 0,8
SL – 111-1	20	2 – 0,21	73,2	1,24	41,1 ± 7,1
SL – 111-2		0,21 – 0,063	21,7	1,78	80,1 ± 0,6
SL – 111-3		< 0,063	5,3	2,88	161 ± 11

\* Média aritmética ± desvio padrão (n=3)

Observou-se uma heterogeneidade na distribuição das concentrações na área, o que é esperado no caso de contaminações oriundas de deposição antrópica de poluentes (figura 2). A amostra A4 praticamente não mostrou variação da concentração de  $Hg_T$  nas duas profundidades analisadas. Como foi explicada anteriormente a avaliação do perfil de profundidade não foi o objetivo do presente trabalho, porém algumas observações podem ser feitas com os resultados das amostras analisadas. Segundo relatório técnico do CDTN/FEAM (2006), as amostragens de solo obtidas em diferentes profundidades indicaram que a contaminação predominante se localizava na superfície do solo (até 20 cm). Porém, alguns locais da área contaminada como, por exemplo, os condutos (ou canoas), que eram canais escavados no terreno para as atividades de garimpo, obteve-se valores de concentrações de Hg em profundidades acima de 50 cm, superiores a  $10 \text{ mg kg}^{-1}$ . Estes canais foram recobertos por solos no decorrer dos anos. A amostra F3, coletada a 100 cm de profundidade, é um exemplo característico deste tipo de contaminação. Esta amostra não foi coletada no hot spot, área escura identificada no mapa da figura 3, mas apresentou concentração elevada. Os resultados do diagnóstico da contaminação do solo em profundidade feitos pelo CDTN/FEAM (2006) mostraram também que, na área estudada, não ocorreu contaminação abaixo dos 100 cm de profundidade. Nesta área fizeram-se sondagens de até 200 cm de profundidade. A amostra SL111, fora da área identificada como hot spot, também apresentou um valor alto de concentração de mercúrio.

A Tabela 8 mostra as concentrações das amostras das caixas de solos arrastados pela chuva e sedimentados, que foram construídas perto da parte inferior da encosta, (Cx1, Cx2, Cx3 e Cx4), e os dois tanques, que são subdivididos em duas câmaras (T1C1, T1C2, T2C1 e T2C2). Água e solos que foram levados pela chuva para as caixas 1 e 2 vão para o tanque 1, assim como das caixas de 3 e 4 para o tanque 2. Observa-se que as amostras da caixa 2 e o tanque 1 apresentam concentrações de Hg mais elevadas. Nesse tanque, que foi subdividido em câmaras 1 e 2, os resultados mostram que o resíduo fino, vindo da câmara 1, sedimentou-se na câmara 2 e manteve praticamente a mesma concentração da câmara 1, com concentrações bastante elevadas. Estes resultados revelam que o mercúrio está sendo arrastado em direção ao córrego em concentrações altas e dependendo da eficiência de retenção das caixas e tanques, pode chegar a atingi-lo.

**Tabela 8** – Concentração de Hg total nas amostras de solo coletadas em caixas e tanques de sedimentação

Amostras	Hg <sub>T</sub> * /(mg kg <sup>-1</sup> )
Cx 1	3,30 ± 0,51
Cx 2	79,1 ± 7,0
Cx 3	21,4 ± 0,9
Cx 4	19,3 ± 0,3
T1C1	90,1 ± 2,1
T1C2	86,0 ± 3,3
T2C1	71,2 ± 9,1
T2C2	40,3 ± 3,2

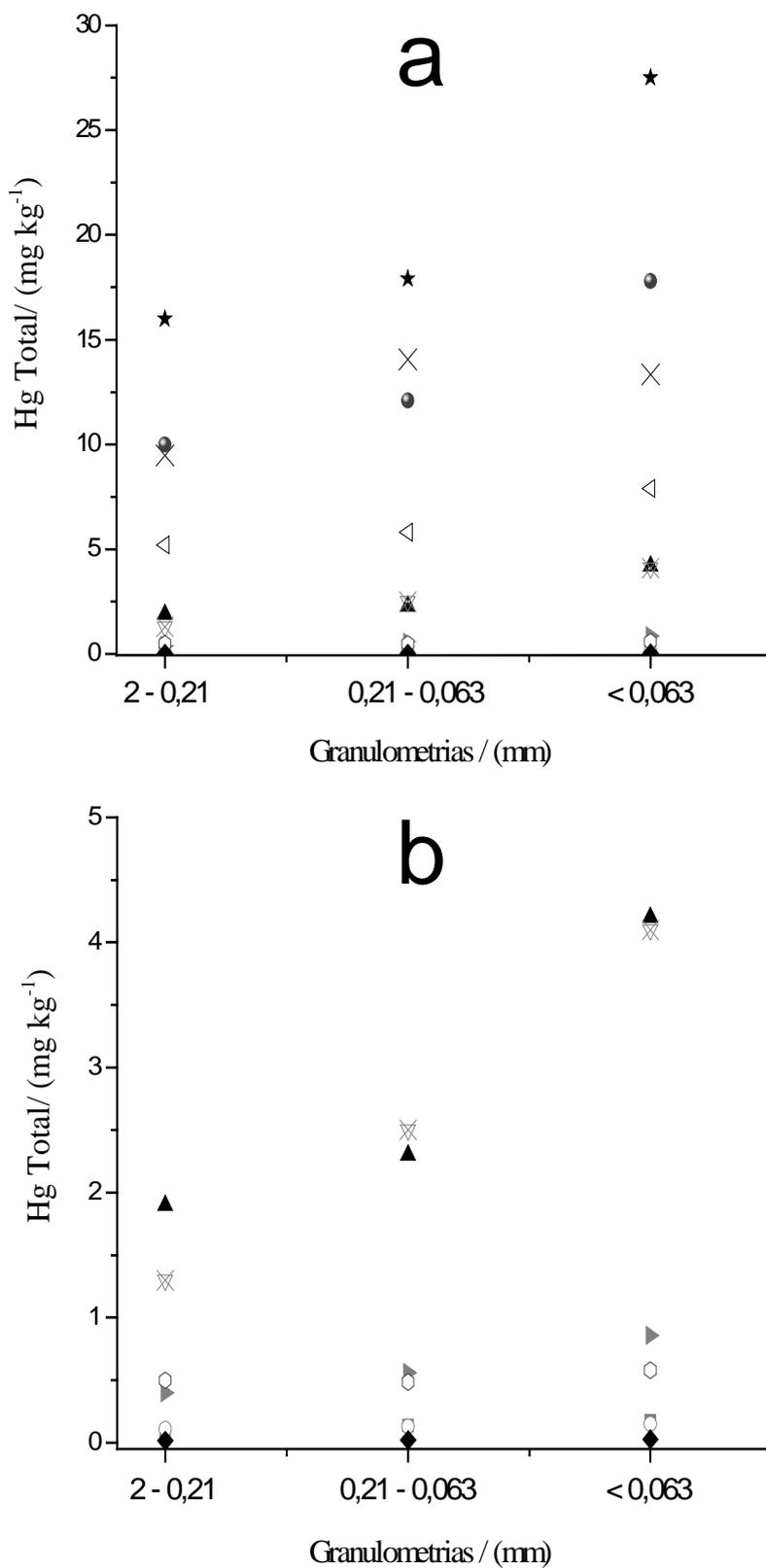
\* Média aritmética ± desvio padrão (n=3)

## 4.2 Efeito da granulometria, MO, mineralogia, pH e distribuição geográfica sobre a concentração e especiação do Hg no solo.

Os valores de concentração de mercúrio nas diferentes profundidades, assim como suas frações granulométricas e percentuais de MO foram mostrados na tabela 7. Com base nos resultados granulométricos apresentados, observou-se, como se esperava, que a concentração de mercúrio é mais elevada na fração menor que 0,063 mm. Na amostra B6, por exemplo, a concentração de Hg na fração mais fina (B6-3) foi três vezes maior do que a fração mais grossa (B6-1). Apesar da nítida diferença de concentração entre as duas frações granulométricas, a concentração de mercúrio na fração arenosa (2-0,210 mm) mostrou-se elevada quando comparada, por exemplo, com o valor de prevenção para concentração de mercúrio em solos ( $0,5 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Amostra F3-1 (2-0,210 mm) apresentou uma concentração cerca de vinte vezes superior ao valor orientador recomendado para prevenção ( $0,5 \text{ mg kg}^{-1}$ ) em áreas contaminadas (CETESB, 2010). Dados do CETESB (2010) afirmam que o valor de intervenção para área agrícola é de  $12 \text{ mg kg}^{-1}$ , valor este considerado um risco potencial para a saúde humana. As concentrações de  $\text{Hg}_T$  na fração arenosa das amostras como C6-1, F3-1 e SL111-1 foram bem próxima ou superior a este valor. Estes resultados ressaltam a importância da quantificação de mercúrio na fração arenosa de solo e sedimento, que muitas vezes não é recomendada na avaliação de contaminação por metais. Na amostra C5, a fração menor que 0,063 mm (C5-3) tem apenas 1,5 vezes mais Hg do que a fração de 2-0,21 mm (C5-1).

A relevância no estudo da fração arenosa de solos e sedimentos na quantificação de mercúrio, também foi relatada por Palmieri e colaboradores (2006), que observaram concentrações de mercúrio semelhantes nas frações mais grossas (2 – 0,210 mm) e mais finas (< 0,063 mm) de solo de outro local.

A Figura 10 mostra a distribuição de mercúrio em diferentes frações granulométricas (Figura 10 (a) ordenada de 0-30  $\text{mg kg}^{-1}$  e (b) ordenada de 0-5  $\text{mg kg}^{-1}$ ). Para concentrações mais altas de  $\text{Hg}_T$ , tais como amostras C6 e F3, a diferença de concentração de Hg entre as frações foi acentuada. Este fato não foi observado para amostras com baixas concentrações de  $\text{Hg}_T$  (amostras B6, D4, D5 e F2).



**Figura 10** – Concentração de mercúrio total nas diferentes frações granulométricas das amostras: A4 com 20 cm de profundidade (■), A4 com 50 cm de profundidade (◊), B4 (▲), B6 (⊗), C4 (X), C5 (◁), C6 (\*), D5 (▶), D6 (◊), F2 (◆) e F3 (●). (a) ordenada de 0 a 30 mg kg<sup>-1</sup>; (b) ordenada de 0 a 5 mg kg<sup>-1</sup>

Com relação aos solos em estudo, à medida que se penetra no subsolo da área contaminada, observa-se o seguinte perfil: 0 a 20 ou 30 cm é um solo marrom muito rico em matéria orgânica. De 20 ou 30 a 50 cm, o solo já passa a ter uma tonalidade mais clara tendendo a vermelho-castanho, argilo-arenoso, com grânulos e seixos de quartzo. Abaixo de 50 cm predomina o solo residual, argilo-arenoso com fragmentos de rocha. Observou-se também que, em todo compartimento do solo estão presentes óxidos e hidróxidos de ferro e o alumínio. Por este motivo, em outras áreas dessa região, bem próximas a essa, a Companhia Brasileira de Alumínio (CBA), empresa do grupo Votorantim, possui uma unidade de mineração onde são exploradas jazidas de bauxita (CDTN/FEAM, 2005). A tabela 9 mostra os principais minerais identificados nas frações granulométricas de 7 amostras escolhidas como exemplo de solos da área contaminada do município de Descoberto/MG e a tabela 10 mostra um resumo da quantificação dos minerais mais freqüentemente encontrados nos mesmos solos em geral. As amostras foram submetidas a difração de Raios-X para caracterização mineralógica (CDTN/FEAM, 2005 e 2006).

**Tabela 9** – Principais minerais identificados por difração de Raios-X nas amostras de solos A4, B4, B6, C6, F2, F3 e SL111 (fonte: modificado de CDTN/FEAM 2005)

Amostra / profundidade	Granulometria / mm	Principais minerais identificados
A4 / 20 cm	2 – 0,21	Caulinita, Goethita, Gibbsita e Quartzo
	0,21 – 0,063	Caulinita, Goethita e Quartzo
	< 0,063	Caulinita, Goethita, Gibbsita e Quartzo
B4 / 20 cm	2 – 0,21	Caulinita, Goethita, Gibbsita e Quartzo
	0,21 – 0,063	Caulinita, Goethita, Ilmenita, Sillimanita e Quartzo
	< 0,063	Caulinita, Goethita, Gibbsita, Hematita e Quartzo
B6 / 100 cm	2 – 0,21	Caulinita, Goethita, Gibbsita e Quartzo
	0,21 – 0,063	Caulinita, Goethita, Gibbsita, Sillimanita e Quartzo
	< 0,063	Caulinita, Goethita, Gibbsita e Quartzo
C6 / 50 cm	2 – 0,21	Caulinita, Goethita, Gibbsita, Sillimanita e Quartzo
	0,21 – 0,063	Caulinita, Goethita, Gibbsita e Quartzo
	< 0,063	Caulinita, Goethita, Gibbsita e Quartzo
F2 / 50 cm	2 – 0,21	Caulinita, Goethita, Gibbsita, Moscovita, Hematita e Quartzo
	0,21 – 0,063	Caulinita, Goethita, Gibbsita, Moscovita e Quartzo
	< 0,063	Caulinita, Goethita, Gibbsita, Moscovita e Quartzo
F3 / 100 cm	2 – 0,21	Caulinita, Goethita, Gibbsita e Quartzo
	0,21 – 0,063	Caulinita, Goethita, Gibbsita e Quartzo
	< 0,063	Caulinita, Goethita, Gibbsita e Quartzo
SL 111 / 20 cm	2 – 0,21	Caulinita, Goethita, Gibbsita, Hematita e Quartzo
	0,21 – 0,063	Caulinita, Goethita, Gibbsita, Microclina, Ilmenita e Quartzo
	< 0,063	Caulinita, Goethita, Gibbsita e Quartzo

**Tabela 10** – Mineralogia mais freqüente do solo em geral da área contaminada do município de Descoberto/MG (fonte: modificado de CDTN/FEAM 2006)

Mineral identificado			
Predominante (> 30% m m <sup>-1</sup> )	Maior (< 30% m m <sup>-1</sup> )	Menor (<10% m m <sup>-1</sup> )	Minoritário (< 3% m m <sup>-1</sup> )
Quartzo	Goethita Caulinita	Gibbsita	Albita Calcita Hematita Ilmenita Magnetita Microclina Moscovita Sillimanita

A ocorrência destes minerais é característica de solos que sofreram intenso intemperismo. Caulinita ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ), Goethita ( $\text{FeO.OH}$ ), Gibbsita ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3.3\text{H}_2\text{O}$ ) e Quartzo ( $\text{SiO}_2$ ) foram os minerais mais presentes em todas as frações das amostras estudadas (tabela 9). Quartzo é o mineral mais abundante nos solos da área contaminada com percentual acima de 30 % m m<sup>-1</sup> e Goethita e Caulinita possuem também grande percentual em massa (< 30% m m<sup>-1</sup>) (CDTN/FEAM, 2006). Apesar da Caulinita estar entre os minerais mais comuns e mais abundante dentre os identificados na área contaminada de Descoberto, quando comparada com outros argilominerais, a Caulinita possui baixa capacidade de troca de cátions (Meurer, 2006). Gibbsita e Goethita foram detectados em todas as amostras e todas as frações granulométricas. De acordo com Fiorentino (2007), solos com pH levemente ácido favorecem a dessorção do Hg a caulinita e goethita. O mesmo autor relatou também que a presença de espécies orgânicas também afeta a dessorção do Hg por minerais. Na presença de ácido fúlvico nos solos com pH entre 3 e 10, a dessorção do Hg<sup>2+</sup> pela Goethita foi maior quando em pH menor.

Alguns minerais foram detectados quantidades minoritárias (<10 % m m<sup>-1</sup>) como, por exemplo, a Magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), Moscovita ( $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ ), Microlita ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ), Calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), Hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) dentre outros. Porém, trabalho feito por Tinôco (2008), na área contaminada de Descoberto/MG, mostraram que foi também possível visualizar por difração de Raios-X picos característicos da Hematita como um dos principais minerais encontrados. A presença da hematita pode ser

inferida pela visualização da coloração vermelha do solo, que é característico deste mineral.

Portanto, na fração argila dos solos da área contaminada de Descoberto/MG existem como principais minerais Quartzo, Caulinita, Gibbsita e Goethita. Os constituintes do solo responsáveis pela adsorção do mercúrio são de uma forma geral, os argilominerais e as substâncias húmicas (constituente da MO). Partículas menores do solo refletem no aumento da área superficial específica (ASE) (Meurer, 2006). Isto culmina com o aumento da reatividade do solo e influencia em algumas propriedades do solo como a capacidade de troca catiônica. Daí infere-se, como já sabemos que a fração mais fina do solo tem maior capacidade de reter o mercúrio. Em todas as amostras observa-se que o mercúrio é adsorvido em maior quantidade na fração mais fina (Tabela 7).

Na avaliação da quantidade de MO do solo, os valores variaram de 1,07 a 5,78 % m m<sup>-1</sup>. Nas amostras estudadas, em geral obteve-se maior concentração de Hg<sub>T</sub> assim como maior percentual de MO na fração granulométrica mais fina (<0,063 mm). Não se observou uma distribuição homogênea do percentual de MO na área estudada, da mesma forma que a concentração de Hg.

A Tabela 11 apresenta os valores de pH em água deionizada e em solução de KCl ( $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ) para as amostras de solo A4, B4, B6, B7, C4, C5, C6, D5, D6, F2, F3, SL111, caixas e tanques de contenção.

**Tabela 11** – Valores de pH medidos nas amostras de solo A4, B4, B6, C4, C5, C6, D4, D5, D6, F2, F3, SL111, Cx1, Cx2, Cx3, Cx4, T1C1, T1C2, T2C1 e T2C2 coletadas na área contaminada do município de Descoberto/MG

Amostras /profundidade (cm)	pH em $\text{H}_2\text{O}^*$	pH em KCl*	$\Delta\text{pH} = (\text{pH}_{\text{KCl}} - \text{pH}_{\text{H}_2\text{O}})$
A4/20	5,7	4,4	-1,3
A4/50	5,7	4,4	-1,3
B4/20	5,8	4,3	-1,5
B6/100	5,6	4,3	-1,3
C4/50	5,7	4,2	-1,5
C5/20	5,6	4,4	-1,2
C6/20	5,8	4,4	-1,4
D4/20	5,8	4,4	-1,4
D5/20	5,8	4,3	-1,5
D6/20	5,6	4,4	-1,2
E4/20	5,7	4,3	-1,4
F2/50	5,8	3,8	-2,0
F3/100	5,4	3,7	-1,7
SL111/20	7,9	4,2	-3,7
Cx1	5,8	5,0	-0,8
Cx2	5,9	4,6	-1,3
Cx3	6,1	4,9	-1,2
Cx4	6,2	4,7	-1,5
T1C1	5,4	3,9	-1,5
T1C2	5,6	4,2	-1,4
T2C1	5,7	4,3	-1,4
T2C1	5,7	4,3	-1,4

\* Temperatura de referência: 23 °C

Os valores de pH em água nas amostras estudadas variaram de 5,4 a 7,9 com valor médio de 5,8. O pH em KCl foi medido para avaliação do  $\Delta\text{pH}$ . O  $\Delta\text{pH}$  é medido pela diferença entre o pH da amostra em KCl ( $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ) e o pH da amostra em  $\text{H}_2\text{O}$ . Todas as amostras estudadas mostraram o valor de  $\Delta\text{pH}$  negativo, variando entre 0,8 e 3,7. O  $\Delta\text{pH}$  serve como um parâmetro para se estimar a carga líquida do solo. Quando o  $\Delta\text{pH} < 0$ , significa que o solo em estudo tem predominância de cargas negativas fazendo com que ele tenha maior capacidade de adsorver cátions do que ânions (CDTN/FEAM, 2006). A amostra SL111 apresentou o valor de pH mais alto (7,9) a única amostra com pH básico. No entanto, o pH desta amostra em KCl foi de 4,2 contribuindo para que a variação do pH ( $\Delta\text{pH}$ ) seja alta (-3,7). Segundo Palmieri (2005), quanto mais negativo o  $\Delta\text{pH}$  maior a capacidade do solo em adsorver o Hg. A menor concentração de  $\text{Hg}_T$  da amostra SL111 foi obtida na fração arenosa (2-0,021 mm) e foi cerca de  $41 \text{ mg kg}^{-1}$ . O mapa da figura 3 (item 1.1) mostra que o ponto de coleta da amostra SL111 está fora do hot spot. Apesar deste ponto está fora da área de maiores concentrações, a presença de mercúrio em altas concentrações no local certifica o fato de que no passado esta era uma região de garimpo e, em algum momento, os mineradores empregaram o processo de amalgamação do ouro com mercúrio. É possível, que o mercúrio empregado para esse fim, tenha sido abandonado neste local e com o tempo foi de alguma forma recoberto com camada de solo e vegetação (CDTN/FEAM, 2005). Se não tivesse sido recoberto certamente teria volatilizado para a atmosfera, pois o clima da região é bastante quente no verão.

Comparando-se os solos sedimentados das amostras de caixa de contenção, observa-se que a amostra de Cx1 apresentou menor concentração de  $\text{Hg}_T$  ( $3,3 \pm 0,5$ )  $\text{mg kg}^{-1}$  e menor  $\Delta\text{pH}$  em módulo (-0,8). A variação do pH pode ser um parâmetro que explica a menor capacidade de retenção do mercúrio na Cx1 quando comparado com outras caixas de contenção.

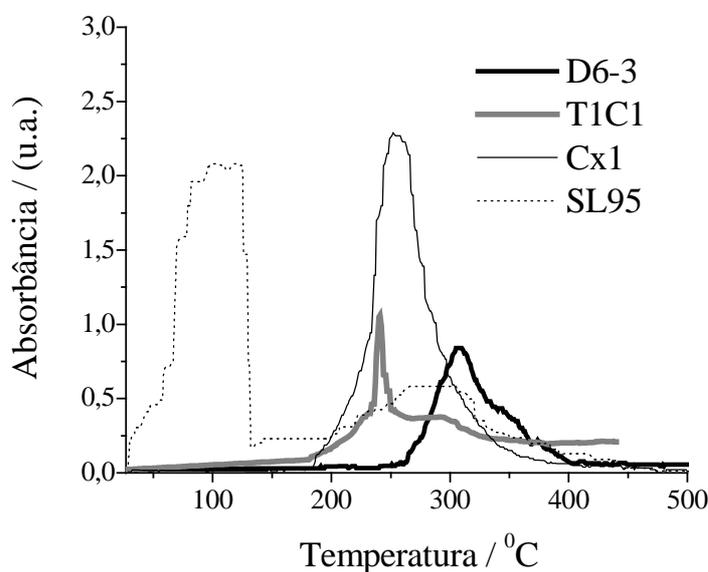
Em geral quando o solo apresenta valores negativos de  $\Delta\text{pH}$  e é relativamente rico em argilominerais e MO, o Hg tende a apresentar pouca mobilidade, ficando fortemente ligado no solo. Egreja Filho (2000) destaca que o pH é o parâmetro físico-químico mais importante para regular a solubilidade e disponibilidade de contaminantes inorgânicos como o Hg por exemplo, uma vez que o pH influi direta ou indiretamente em todos os outros fatores.

### 4.3 Especificação de mercúrio por TDAAS

Para especificação de Hg utilizou-se do sistema de termodessorção acoplado a um espectrômetro de absorção atômica (TDAAS). Estudos anteriores mostraram que diferentes espécies de mercúrio são liberadas da matriz, por aquecimento, a diferentes faixas de temperatura (Raposo et al., 2003; Valle et al., 2005 e Durão Júnior et al., 2008 e 2009). Alguns termogramas das amostras da área de Descoberto/MG (amostras D6-3, T1C1, Cx1 e SL95) são mostrados como exemplo do perfil de dessorção das espécies de Hg do local contaminado em Descoberto/MG (figura 11). A maioria dos termogramas mostra que Hg é liberado em temperaturas próximas a 200 °C, indicando a predominância de  $\text{Hg}^{2+}$  nas amostras. Para algumas amostras o sinal de dessorção do Hg ocorreu em temperaturas menores que 200 °C ( $\text{Hg}^0$  e  $\text{Hg}_2^{2+}$ ). Variações no sinal de dessorção do Hg acima de 200 °C mostram que há diferentes interações de  $\text{Hg}^{2+}$  com constituintes do solo, no entanto, o sinal com o pico mais alto, a 300 °C foi a mais freqüente. Foi o caso da amostra D6-3, onde a dessorção do  $\text{Hg}^{2+}$  ocorreu a temperaturas superiores a 200 °C e com a absorvância máxima cerca de 300 °C. Alguns termogramas mostraram no sinal de dessorção de Hg um ombro a temperaturas elevadas. Cita-se como exemplos as amostras T1C1 e D6-3 cujo “ombro” surgiu a cerca de 300 e 350 °C respectivamente. Isto indica a ocorrência de diferentes interações de  $\text{Hg}^{2+}$  com os constituintes do solo. Sinal de dessorção do Hg quando ligado a MO, por exemplo, normalmente ocorre em temperaturas mais altas (Valle et al., 2005).

Em alguns termogramas foi possível observar um sinal de  $\text{Hg}^0$  na faixa de dessorção entre a temperatura ambiente e 150 °C (SL 95). Observou-se nos mesmos termogramas sinal de  $\text{Hg}^{2+}$ , mostrando que ocorreu a oxidação do  $\text{Hg}^0$ , fonte da contaminação, e adsorção deste nas fases mineralógicas e/ou orgânicas do solo. Estudos de oxidação e redução de mercúrio já foram realizadas em trabalho anterior (Valle et al., 2006), nos solos Amazônicos. Estes mostraram que a cinética de oxidação é favorecida em relação à de redução, no caso da dopagem desses solos. Nos solos de Descoberto observa-se que processos de oxidação do  $\text{Hg}^0$  ocorreram e eles possuem um poder de adsorção suficientemente forte para reter  $\text{Hg}^{2+}$  em concentrações elevadas. A amostra T1C1, por exemplo, a concentração de Hg é cerca de 90 mg kg<sup>-1</sup> e ele se encontra praticamente todo oxidado a  $\text{Hg}^{2+}$ . Não se pode desconsiderar que a volatilização do  $\text{Hg}^0$  é um processo que está ocorrendo e

também é responsável pelo fato de os sinais de dessorção do mercúrio elementar ser pequeno ou ausente na maioria das vezes.

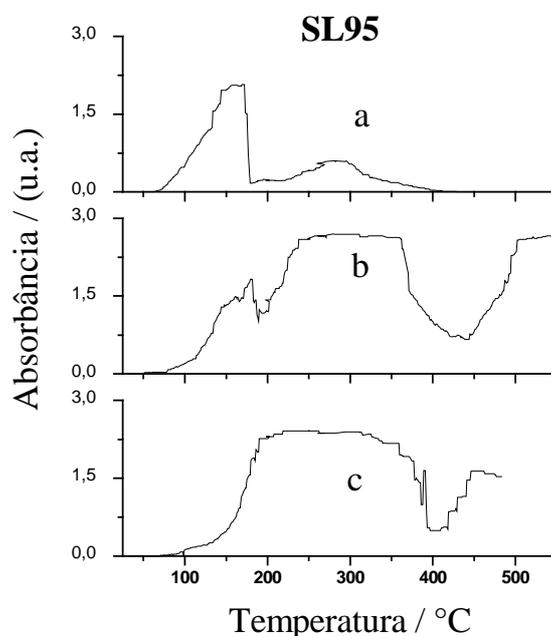


**Figura 11** – Termogramas das amostras D6-3, T1C1, Cx1 e SL95

A figura 12 mostra os termogramas da amostra SL95 de solo bruto, coletados no local onde as maiores concentrações de Hg foram observados (hot spot). Nesta amostra era possível observar “gotículas” do mercúrio elementar. Os valores de concentrações foram superiores a  $400 \text{ mg kg}^{-1}$ , chegando até concentração tão alta como  $8.826 \text{ mg kg}^{-1}$  (CDTN/FEAM, 2005). As massas utilizadas para se fazer especiação por TDAAS foram extremamente baixas ( $0,0008$  a  $0,0200 \text{ g}$ ), para que fosse possível enxergar os picos. Uma vez que a amostra parecia ser bastante heterogênea, não foi submetido à homogeneização para identificar as diferentes espécies em suas diferentes fases. Em alguns casos, como mostrado na Figura 12a, o sinal de dessorção de Hg foi observado em baixas temperaturas, de cerca de  $60$  a  $180 \text{ }^{\circ}\text{C}$  (provavelmente devido a uma mistura de  $\text{Hg}^0$  e  $\text{Hg}_2^{2+}$ ). Neste mesmo termograma, uma faixa larga de dessorção do  $\text{Hg}^{2+}$  foi observada a partir de  $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$  até aproximadamente  $400 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .

A figura 12b mostra a presença de pelo menos três sinais de Hg, indicando  $\text{Hg}^0$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$  e  $\text{Hg}^{+2}$ , um deles em altas temperaturas (acima de  $450 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ). A figura 12c

mostra que existem pontos no “hotspot” onde o mercúrio está completamente oxidado.

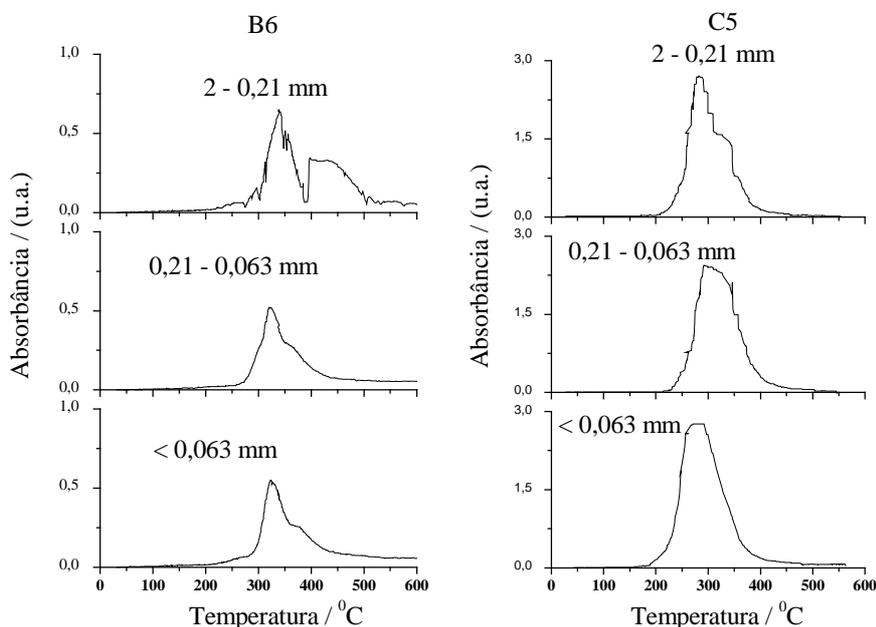


**Figura 12** – Termogramas da amostra de solo SL95 (a, b, c)

Estes resultados mostraram que existe a presença de  $Hg^0$ ,  $Hg_2^{2+}$  e  $Hg^{2+}$  na amostra SL95 (figura 12). Fica claro que, para as amostras que contêm apenas  $Hg^{2+}$ , o mercúrio elementar, fonte da contaminação, sofreu oxidação. O mercúrio oxidado é adsorvido principalmente em superfícies sólidas orgânicas (substâncias húmicas) e/ou inorgânicas (argilominerais). O fenômeno de adsorção está diretamente relacionado com a mobilidade do mercúrio nos solo (Alexandre, 2006).

Fez-se também um estudo de especiação em uma outra amostra, porém em diferentes frações granulométricas. O perfil de dessorção do Hg presente na amostra foi o mesmo independente da granulometria, o que pode ser visto na figura 13 exemplificada pelas amostras B6 e C5. As faixas de temperatura de termodessorção estão acima de 200 °C, indicando a presença de Hg no estado de oxidação 2+, porém, observa-se que a faixa de temperatura da amostra C5 é um pouco mais estreita que a B6. A amostra C5 também tem concentração mais alta de mercúrio. Ela está mais próxima da área de maior concentração (hot spot) que a amostra B6. O sinal de  $Hg^{2+}$  na amostra C5 ocorre em uma faixa mais estreita que na amostra

B6, porém, a dessorção de parte do  $\text{Hg}^{2+}$  na amostra B6 ocorre em temperatura mais elevada que na amostra C5 (sinal de Hg acima de 400 °C). Acredita-se que a interação do mercúrio seja mais fraca com os constituintes do solo na amostra B6 quando comparada com a amostra C5, em especial, interações com MO do solo. Estudos feitos por Valle (2005), em solos da Amazônia, mostraram que o Hg presente nas amostras quando ligado a MO, tende a ser fixado fortemente, e que a dessorção deste metal ocorre em temperaturas elevadas (>300 °C). O percentual em massa de MO da amostra B6 foi quantificado com valores de 1,07%, 1,38% e 1,70% nas frações (2-0,21) mm, (0,21-0,63) mm e menor que 0,063 mm respectivamente. A amostra C5 apresentou maior percentual em massa de MO: 2,17%, 2,57% e 3,09% nas frações (2-0,21) mm, (0,21-0,63) mm e menor que 0,063 mm respectivamente. Também a amostra B6 foi coletada em profundidade maior (100 cm) que a amostra C5 (20 cm). Logo, haverá naturalmente, menor percentual de MO na amostra B6.



**Figura 13** – Termogramas das amostras B6 e C5 em diferentes frações granulométricas

#### 4.4 Caracterização e fracionamento químico do Hg nas amostras de solo

##### 4.4.1 Avaliação da exatidão e dos limites de detecção e quantificação nas determinações por HGAAS

A tabela 12 mostra as concentrações dos materiais de referência com valores certificados e obtidos por extração em água régia. Os resultados encontrados foram comparados (valores certificados e obtidos para Hg) empregando o teste *t-Student* e foram concordantes a um nível de confiança de 95% (SRM 1944 e PACS-2) e a um nível de confiança de 99% (SRM 2711).

**Tabela 12** – Concentrações de amostras certificadas e obtidas pelo sistema de HGAAS

Materiais certificados de referência	Certificado Hg total* / (mg kg <sup>-1</sup> )	Obtido Hg total* / (mg kg <sup>-1</sup> )
SRM 1944	3,4 ± 0,5	3,41 ± 0,01
PACS -2	3,04 ± 0,20	3,08 ± 0,08
SRM 2711	6,25 ± 0,19	6,90 ± 0,31

\*Média aritmética ± Desvio padrão, n=3

O limite de detecção (LD) calculado foi baseado em parâmetros da curva analítica descrito na metodologia. O LD obtido na solução em água régia foi de 3,16 µg L<sup>-1</sup>. Este valor corresponde 0,06 mg kg<sup>-1</sup> em amostra sólida, considerando uma massa de 2,0000 g. O valor obtido do LQ foi de 10,53 µg L<sup>-1</sup> em solução de água régia. Este valor corresponde 0,21 mg kg<sup>-1</sup> em amostra sólida, considerando uma massa de amostra de 2,0000 g. A tabela 13 mostra os LD e LQ de cada meio extrator utilizado na extração seqüencial. Tais valores foram obtidos considerando uma massa de 1,0000 g de amostra sólida.

**Tabela 13** – Valores de LD e LQ para cada fração/meio extrator na quantificação de Hg

	F1/ água desionizada	F2/ CH <sub>3</sub> COOH (0,1 mol L <sup>-1</sup> ) + HCl (0,01 mol L <sup>-1</sup> )	F3 / KOH (1 mol L <sup>-1</sup> )	F4 / HNO <sub>3</sub> (12 mol L <sup>-1</sup> )	F5 / HCl (6 mol L <sup>-1</sup> )	F6 / Água régia
LD / (mg kg <sup>-1</sup> )	0,06	0,04	0,07	0,05	0,04	0,06
LQ / (mg kg <sup>-1</sup> )	0,19	0,13	0,20	0,15	0,12	0,21

#### 4.4.2 Fracionamento químico do Hg

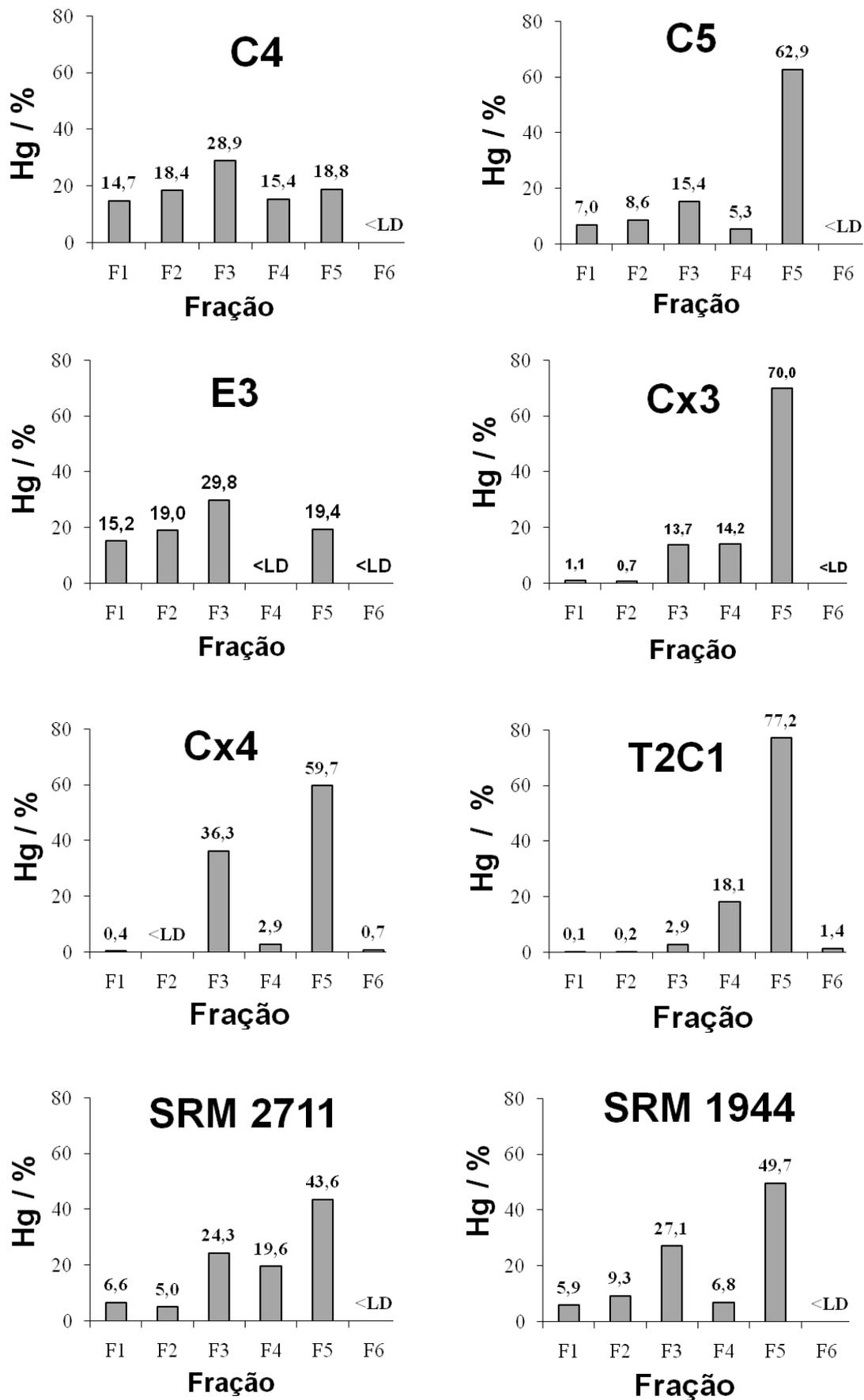
A Tabela 14 mostra os resultados de fracionamento químico do Hg nas amostras de solo C4, C5, E3, Cx3, Cx4 e T2C1 e nos materiais certificados SRM 2711 e SRM 1944. O resultado da soma dos valores obtidos em cada etapa de abertura parcial da amostra foi comparado com o valor obtido de uma extração independente em água régia, como percentuais de recuperação. As recuperações variaram entre 84,06% e 105,71% mostrando portanto, uma boa recuperação.

As recuperações nos materiais certificados SRM 2711 e SRM 1944, em relação ao valor verdadeiro foram respectivamente 110,40 % e 100,29 %. A Figura 14 mostra o percentual de mercúrio extraído em cada etapa de digestão parcial das amostras estudadas.

**Tabela 14** – Resultados de fracionamento químico do Hg em amostras de solos (C4, C5, E3, Cx3, Cx4 e T2C1) de Descoberto/MG e nas amostras certificadas SRM 2711 e SRM 1944

Concentração de Hg <sup>a</sup> / (mg kg <sup>-1</sup> )									
Amostra	F1*	F2*	F3*	F4*	F5*	F6*	Soma das extrações	Hg total* (água régia)	Recuperação / %
C4	0,17 ± 0,03	0,22 ± 0,01	0,34 ± 0,05	0,18 ± 0,03	0,22 ± 0,02	< LD	1,13	1,30 ± 0,17	86,92
C5	0,40 ± 0,03	0,50 ± 0,12	0,88 ± 0,09	0,31 ± 0,01	3,62 ± 0,13	< LD	5,71	6,51 ± 0,38	87,71
E3	0,14 ± 0,01	0,13 ± 0,02	0,34 ± 0,05	<LD	0,40 ± 0,03	< LD	1,01	1,16 ± 0,05	86,41
Cx3	0,26 ± 0,06	0,17 ± 0,03	3,13 ± 0,51	3,23 ± 0,46	15,98 ± 0,40	< LD	22,77	21,54 ± 1,46	105,71
Cx4	0,07 ± 0,01	< LD	6,04 ± 0,04	0,34 ± 0,01	9,93 ± 0,84	0,12 ± 0,03	16,50	18,16 ± 0,28	90,86
T2C1	0,08 ± 0,01	0,16 ± 0,01	1,91 ± 0,07	11,80 ± 0,79	50,29 ± 0,40	0,90 ± 0,02	65,14	68,93 ± 1,48	94,50
SRM 2711	0,39 ± 0,01	0,29 ± 0,07	1,42 ± 0,10	1,15 ± 0,25	2,55 ± 0,53	< LD	5,80	6,90 ± 0,31	84,06
SRM 1944	0,18 ± 0,03	0,29 ± 0,02	0,85 ± 0,07	0,21 ± 0,01	1,55 ± 0,15	< LD	3,08	3,41 ± 0,01	90,32

\* Média aritmética ± Desvio padrão, n = 3



**Figura 14** – Percentual de Hg extraído em cada etapa de digestão parcial das amostras C4, C5, E3, Cx3, Cx4, T2C1 e nas amostras certificadas SRM 2711 e SRM 1944

Pode-se observar que as frações de Hg solúvel em água (F1) e solúvel em meio ácido estomacal (F2) foram baixas nas amostras estudadas, indicando pouca disponibilidade do metal. As amostras de concentrações mais baixas de Hg<sub>T</sub> foram as que apresentaram quantidades um pouco maiores do metal extraído nessas primeiras frações, como a C4, E3 e SRM 1944.

Uma comparação entre a soma das duas primeiras extrações (F1 e F2) com o teste de lixiviação (TCLP) foi realizada (Tabela 15). Pela legislação ambiental norte americana, um resíduo contendo mercúrio será qualificado como “tóxico” se exceder os limites padrões ambientais estabelecidos em diferentes meios. Em teste de lixiviação, o limite máximo de mercúrio permitido é de 0,2 mg L<sup>-1</sup> (U.S. EPA, 2007). De acordo com as normas brasileiras (ABNT, 1987), em teste de lixiviação para mercúrio, um resíduo será “perigoso” quando este ultrapassar o limite máximo permitido que é de 0,1 mg L<sup>-1</sup>. Observa-se que, nas amostras estudadas, as concentrações de Hg na soma das frações F1 e F2 assim com no teste de lixiviação estão abaixo do limite que classifica o solo como resíduo perigoso.

Observou-se também que, a soma F1 + F2 teve maior extração que as extrações feitas no TCLP. Bloom e colaboradores (2003) tiveram os mesmos resultados. Segundo os autores, no teste de lixiviação (TCLP) foi obtido menor extração do Hg provavelmente devido ao maior pH (pH próximo de 5). Na fração F2 a extração é realizada em um pH mais agressivo (pH=2). Outro detalhe interessante é que as amostras com concentração de Hg<sub>T</sub> mais elevada, como T2C1 e Cx4, por exemplo, o valor do percentual de Hg extraído no TCLP se aproxima mais do valor do percentual de Hg quantificado na soma das extrações (F1 + F2). Observa-se também que o mercúrio nestas amostras se concentra nas frações menos lábeis (F3 e F5).

**Tabela 15** – Comparação entre a concentração do Hg obtida pelo teste de lixiviação (TCLP) e obtida na soma das frações F1 (Hg solúvel em água) e F2 (Hg solúvel em meio ácido estomacal) do fracionamento químico

Amostra	Hg lixiviado / ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )			Hg lixiviado / ( $\% \text{ m v}^{-1}$ )	
	Total	F1 + F2	TCLP	F1 + F2	TCLP
C4	83,0	34,6	10,6	41,69	12,77
C5	525,8	68,0	12,0	12,93	2,28
E3	109,5	42,8	5,1	39,09	4,66
Cx3	555,1	11,0	5,3	1,98	0,95
CX4	906,8	2,2	1,7	0,24	0,19
T2C1	2592,7	9,5	8,8	0,37	0,32

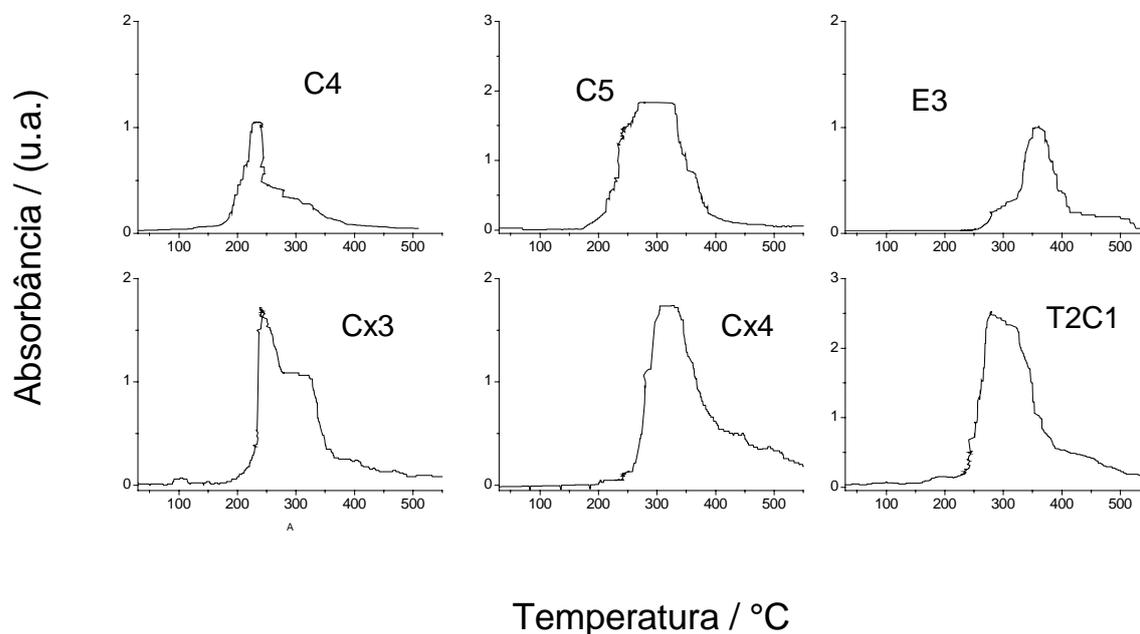
O maior percentual de Hg ligado à fração húmica (F3) foi encontrada na amostra Cx4 (36,3%), que também apresentou a maior quantidade de MO (3,72%) entre as amostras da área contaminada. Pela textura da amostra Cx4, observa-se que seu solo contém uma granulometria muito fina. Esta amostra é um solo que foi arrastado pela chuva para uma caixa de contenção. Este material sedimentou dentro da caixa e apresenta concentrações elevadas de Hg (aproximadamente  $18 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Os estudos descritos anteriormente (item 4.2) mostraram como é de se esperar, que as frações de menor granulometria apresentam maiores quantidades de MO. A amostra certificada SRM 1944 também apresentou um percentual de mercúrio relativamente elevado nesta etapa de extração (27,1%) e é a amostra com maior quantidade de MO dentre todas as estudadas. Embora não seja um número grande de amostras, os resultados apontam de forma clara que a interação do Hg com MO nessas amostras é importante.

A etapa de extração F5 mostrou maiores concentrações de Hg em quase todas as amostras. Nesta etapa é extraído principalmente o metal ligado a oxi-hidróxidos de ferro, alumínio e/ou manganês. Para Boszke e colaboradores (2006 e 2007) extração com HCl pode solubilizar também mercúrio ligado a húmus, mas no nosso caso já existe uma etapa anterior com esta finalidade. Desprezou-se então a possibilidade de quantificação de mercúrio ligado a compostos orgânicos nesta extração. A extração de Hg solúvel nesta etapa foi cerca de  $50 \text{ mg kg}^{-1}$  na amostra T2C1. Considerando que a concentração de  $\text{Hg}_T$  nesta amostra foi de  $(68,93 \pm 1,48) \text{ mg kg}^{-1}$ , o percentual de Hg extraído nesta etapa foi próximo de 70 %. Analisando-se

os dados da tabela 14 e da figura 14, observa-se que existe uma relação entre a concentração de  $Hg_T$  e o percentual de mercúrio na fração F5, ou seja, quando se tem concentrações maiores de Hg há um maior percentual deste metal extraído por HCl. As amostras certificadas, SRM 2711 e SRM 1944 também mostraram maior concentração de mercúrio na fração F5. Com exceção das amostras C4 e E3, as outras amostras tiveram uma concentração de Hg maior nesta etapa de extração. Observa-se também que as amostras C4 e E3 foram as que apresentaram maior percentual de mercúrio nas frações mais lábeis e apresentaram a menor concentração de  $Hg_T$ . Segundo Bloom e colaboradores (2003), de uma forma geral, quando a concentração de  $Hg_T$  de uma amostra é baixa, o mercúrio tende a ser mais encontrado nas frações F1, F3 e F4, onde se extrai Hg hidrossolúvel, Hg ligado a húmus e Hg elementar respectivamente, o que também foi observado neste trabalho. As amostras certificadas apresentaram perfis de percentual de Hg em cada fração similares. O maior percentual de mercúrio foi na fração F5 com 43,6 % na amostra certificada SRM 2711 e 49,7 % na amostra certificada SRM 1944.

A inclusão da etapa de extração 5 (F5) se mostrou muito importante, pois, sem ela a maioria do Hg saía na fração residual. Em todas as amostras estudadas a concentração de Hg na fração residual (F6) foi muito baixa. Para Kocman e colaboradores (2004) espera-se que em água régia se extraia principalmente Hg em cinábrio. Conforme o relatório técnico CDTN/FEAM (2005 e 2006), os dados mineralógicos obtidos por difração de Raios-x do solo da área contaminada de Descoberto não revelam a existência de cinábrio, porém não descartam a possibilidade de haver sulfetos no local. Esse mesmo relatório mostra, como já foi dito, que o solo dessa área é rico em Gibbsita, Caulinita e Goethita, justificando a maior extração na fração 5. É importante destacar também que nesta etapa de extração a solução extratora de HCl adquiriu uma coloração amarelada após contato sob agitação com a amostra de solo. Esta coloração caracteriza ferro dissolvido na solução indicando que a amostra foi digerida parcialmente. Sendo assim, pode-se dizer que o mercúrio ligado a óxi-hidróxido de ferro foi extraído da matriz nesta etapa de extração.

A figura 15 apresenta os termogramas das amostras de solo de Descoberto (C4, C5, E3, Cx3, Cx4 e T2C1) que foram submetidas ao fracionamento químico.



**Figura 15** – Termogramas das amostras de solo (C4, C5, E3, Cx3, Cx4 e T2C1) do município de Descoberto/MG

Os termogramas mostram que existe predomínio de  $\text{Hg}^{2+}$  no solo contaminado, apesar do mercúrio de origem naquela área ter sido  $\text{Hg}^0$  utilizado nas atividades de garimpo. O sinal de dessorção do  $\text{Hg}^{2+}$  inicia-se a partir de 200 °C (Valle et al., 2006). Segundo os mesmos autores, a oxidação do Hg de forma natural ao longo dos anos faz com que o  $\text{Hg}^{2+}$  seja possivelmente adsorvido em argilominerais, complexado com MO ou ser transferido para cursos d'água. Amostras de maior concentração de  $\text{Hg}_T$  como Cx3, Cx4 e T2C1, o sinal de dessorção do Hg iniciou-se um pouco abaixo de 200 °C e atinge temperatura superior a 550 °C. O sinal de Hg em temperatura elevada mostra que parte do metal se encontra fortemente ligado aos constituintes do solo. Isto ajuda a explicar o porquê da pouca mobilidade do metal nos estudo feito de extração sequencial do Hg.

Na análise por termodessorção, o  $\text{Hg}^0$  começa a ser liberado a partir da temperatura ambiente até no máximo 200 °C (Valle et al., 2005). Pelos termogramas

pode-se observar que as amostras C4, C5, Cx3 e T2C1 foram as que mostraram sinais de Hg abaixo de 200 °C (figura 14). Comparando com o estudo feito de fracionamento do Hg pelo processo de extração seqüencial, observa-se que estas amostras apresentaram maior percentual de Hg na etapa de extração F4 (figura 13). O mercúrio elementar é supostamente extraído na fração F4 (Bloom et al., 2003).

Outras comparações entre os resultados da análise qualitativa das espécies de Hg por TDAAS e o método de fracionamento químico são bastante complexas, uma vez que no fracionamento químico do Hg não se determina, nas etapas de extrações, espécies de Hg, mas sim os compostos que são solubilizados pela solução extratora empregada. A TDAAS não permite fazer estimativa da mobilidade do Hg na fração solúvel em água ou em qualquer outro extrator o que pode ser feito pela extração sequencial (Biester e Scholz, 1997). O sistema de TDAAS fornece informações sobre a especiação do Hg em matrizes sólidas e, principalmente, distingue  $\text{Hg}^0$  de espécies de  $\text{Hg}^{2+}$ . Através da dessorção térmica do  $\text{Hg}^{2+}$  é possível também avaliar a força com que o metal nesse estado de oxidação está ligado aos constituintes do solo.

#### 4.4.3 Avaliação da exatidão e dos limites de detecção e quantificação nas determinações de Fe, Mn e Al por Espectrometria de Absorção Atômica no modo Chama

A tabela 16 mostra as concentrações dos materiais de referência com os valores certificados e obtidos por digestão da amostra em HCl (6 mol L<sup>-1</sup>). Comparação entre os resultados (valores certificados e obtidos para Fe, Mn e Al) empregando o teste *t-Student* revelam que foram concordantes a um nível de confiança de 95%, exceto na comparação dos valores certificados e obtidos para o Al e Mn nas amostras SRM 1944 e SRM 2711 respectivamente que apresentaram concordância nos valores a um nível de confiança de 99%.

Os limites de detecção (LD) obtidos para Fe, Mn e Al foram respectivamente 0,063 % m m<sup>-1</sup>, 2,8 mg kg<sup>-1</sup> e 0,08 % m m<sup>-1</sup>. Os limites de quantificação (LQ) obtidos para Fe, Mn e Al foram respectivamente 0,190 % m m<sup>-1</sup>, 8,5 mg kg<sup>-1</sup> e 0,24 % m m<sup>-1</sup>. Estes valores foram calculados considerando massa de amostra sólida de 1,0000 g.

**Tabela 16** – Concentrações de Fe, Mn e Al nas amostras certificadas e obtidas pelo sistema de FAAS

Elemento	SRM 1944		SRM 2711	
	Certificado	Obtido	Certificado	Obtido
Fe* / (%m m <sup>-1</sup> )	3,53 ± 0,16	3,42 ± 0,32	2,89 ± 0,06	2,72 ± 0,15
Mn* / (mg kg <sup>-1</sup> )	505 ± 25	518 ± 41	638 ± 28	563 ± 30
Al* / (%m m <sup>-1</sup> )	5,33 ± 0,49	4,35 ± 0,36	6,53 ± 0,09	5,87 ± 0,50

\*Média Aritmética ± Desvio padrão, n = 3

#### 4.4.4 Correlações

A Tabela 17 mostra os resultados obtidos de concentrações de Fe, Al, Mn, MO e Hg<sub>T</sub> das amostras de solo submetidas ao fracionamento químico via extração seqüencial.

**Tabela 17** – Concentrações de Fe, Al, Mn, Hg<sub>T</sub> e MO de amostras de solos do município de Descoberto/MG (C4, C5, E3, Cx3, Cx4 e T2C1) e amostras certificadas (SRM 2711 e SRM 1944)

Elementos /Amostras	Fe* / (% m m <sup>-1</sup> )	Al* / (% m m <sup>-1</sup> )	Mn* / (mg kg <sup>-1</sup> )	Hg* / (mg kg <sup>-1</sup> )	MO* / (% m m <sup>-1</sup> )
C4	3,09 ± 0,08	1,53 ± 0,02	103,12 ± 7,40	1,30 ± 0,17	1,53 ± 0,03
C5	3,42 ± 0,03	1,78 ± 0,06	225,65 ± 3,78	6,51 ± 0,38	2,51 ± 0,26
E3	3,20 ± 0,07	1,18 ± 0,01	145,22 ± 1,41	1,03 ± 0,16	2,15 ± 0,05
Cx3	2,15 ± 0,25	0,79 ± 0,04	101,12 ± 4,22	21,54 ± 1,46	2,60 ± 0,37
Cx4	2,85 ± 0,57	1,19 ± 0,06	67,96 ± 3,25	18,16 ± 0,28	3,72 ± 0,12
T2C1	10,14 ± 3,15	3,17 ± 0,27	307,91 ± 26,27	68,93 ± 1,48	2,32 ± 0,01
SRM 2711	2,16 ± 0,06	4,82 ± 0,22	546 ± 36	6,27 ± 0,42	3,10 ± 0,43
SRM 1944	2,74 ± 0,12	4,48 ± 0,15	464 ± 29	3,64 ± 0,26	6,45 ± 0,23

\* Média aritmética ± Desvio padrão, n=3

As concentrações de ferro, alumínio e manganês variaram entre (2,15 – 10,14) % m m<sup>-1</sup>, (0,79 – 3,17) % m m<sup>-1</sup> e (67,96 – 307,91) mg kg<sup>-1</sup> respectivamente.

A concentração de mercúrio nas amostras estudadas variou entre (1,03 – 68,93) mg kg<sup>-1</sup>. Algumas correlações entre os valores obtidos podem ser observados claramente. A amostra com concentração mais elevada de Hg<sub>T</sub> (T2C1), por exemplo, apresentou também maiores concentrações de ferro, alumínio e manganês.

Com o objetivo de avaliar as correlações entre as concentrações de Hg, Fe, Al e Mn, as porcentagens de Hg nas diferentes etapas de extrações e a porcentagem de MO do solo, o teste de coeficiente de correlação de Pearson foi utilizado. A matriz de correlação obtida é apresentada na Tabela 18. Os valores em negrito são estatisticamente significativos ( $p < 0,05$ ). Dentre as correlações observadas há correlação significativa positiva entre a concentração de Hg total e a soma das frações F4, F5 e F6 ( $r = 0,819$ ). Estes dados mostram que o Hg está mais disponível nas frações menos lábeis do solo, ou seja, nas extrações por HNO<sub>3</sub> 12 mol L<sup>-1</sup> (F4), HCl 6 mol L<sup>-1</sup> (F5) e água régia (F6). Situação inversa a esta é a contribuição das frações mais lábeis (F1 + F2 + F3) que está negativamente correlacionada com a concentração de Hg<sub>T</sub> ( $r = -0,830$ ). Por exemplo, a amostra T2C1 que apresenta a maior concentração de Hg<sub>T</sub> tem o menor percentual de mercúrio extraído nas etapas de extração F1, F2 e F3. Porém, amostras com concentração de Hg<sub>T</sub> mais baixo como a E3 e C4 apresentaram os maiores percentuais de Hg nas frações mais lábeis.

Há também correlação negativa significativa entre a concentração do Hg ligado à MO (F3) e a concentração de manganês ( $r = -0,811$ ). Esta correlação indica que, quando há predominância da interação do Hg com oxi-hidróxidos de Mn a contribuição da ligação Hg-MO é menor. Cita-se como exemplo a amostra T2C1. Podem-se citar também situações que, quando a amostra com concentração de manganês mais baixo na fração F3, a extração do Hg nesta etapa é maior. É o caso, por exemplo, da amostra Cx4. Segundo Chadwick e colaboradores (2006), minerais argila contendo Fe e Mn tem grande capacidade de adsorção e podem controlar as concentrações de outros íons como no caso o Hg e inclusive reter MO dissolvida. Em nossos estudos não foi encontrado correlação entre o percentual de MO do solo com qualquer outro parâmetro. Porém podemos observar pelos dados da Tabela 17 e Figura 14 que a amostra Cx4, dentre as amostras estudadas apresentou percentual de MO elevado (3,72 %) e foi a que mostrou maior quantidade de Hg extraído na fração F3 (36,3%). Isto significa que a interação do Hg com húmus presente nas amostras estudadas podem ocorrer em alguma extensão, embora a

interação com a mineral argila seja a mais importante na caracterização desse material. Outra amostra que apresentou este mesmo perfil foi a amostra certificada (SRM 1944) que apresentou percentual em massa de MO mais elevada (6,45%) e alto percentual de Hg na fração húmica (27,1%). Se consultarmos também a Tabela 7 perceberemos que o percentual de MO é superior nas frações granulométricas mais finas (< 0,063 mm). Isso indica que há correlação entre MO do solo e fração granulométrica mais fina indicando que parte do mercúrio interage com a MO. Essas correlações entre Hg e outros metais com MO e minerais argila, já é bem conhecida. Trabalho feito por Guedron e colaboradores (2009), por exemplo, observou alta correlação positiva entre quantidade de fração argila com a concentração de mercúrio extraído nas frações ligadas a óxi-hidróxidos de ferro e de alumínio e ligada à MO. Segundo os mesmos autores, o fato da composição da fração argila ser basicamente composta de oxi-hidróxido de ferro, alumínio e MO contendo grupos –S justifica as altas correlações verificadas.

**Tabela 18** - Matriz de correlação do percentual das diferentes frações de Hg, do percentual em massa de MO, do pH e das concentrações totais de Fe, Al, Mn e Hg das amostras de solos de Descoberto/MG. (valores em negrito são estatisticamente significante -  $p < 0,05$ )

	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F1+F2	F4+F5	F5+F6	F1+F2+F3	F4+F5+F6	MO	Fe	Al	Mn	Hg	pH
F1	1																
F2	<b>0.9996</b>	1															
F3	0.43265	0.41901	1														
F4	0.26814	0.27574	-0.45297	1													
F5	<b>-0.94069</b>	<b>0.93631</b>	-0.65639	-0.2195	1												
F6	-0.22453	0.19701	-0.45075	0.15314	0.30694	1											
F1+F2	<b>0.99987</b>	<b>0.99992</b>	0.42505	0.27243	<b>-0.93833</b>	-0.20914	1										
F4+F5	<b>-0.89805</b>	<b>-0.8917</b>	-0.78404	0.02097	<b>0.9708</b>	0.3522	<b>-0.89458</b>	1									
F5+F6	<b>-0.93968</b>	<b>0.93493</b>	-0.6599	-0.21631	<b>0.99991</b>	0.3199	<b>-0.93711</b>	<b>0.97148</b>	1								
F1+F2+F3	<b>0.88675</b>	<b>0.87971</b>	<b>0.80032</b>	-0.05454	<b>-0.96205</b>	-0.37237	<b>0.88289</b>	<b>-0.99929</b>	<b>-0.96307</b>	1							
F4+F5+F6	<b>-0.89662</b>	<b>0.88989</b>	<b>-0.78653</b>	0.02311	<b>0.97019</b>	0.36503	<b>-0.89294</b>	<b>0.99991</b>	<b>0.97106</b>	<b>-0.9995</b>	1						
MO	-0.70864	0.71618	0.24156	-0.74133	0.54257	-0.04284	-0.71293	0.37371	0.53952	-0.34692	0.37112	1					
Fe	-0.35073	0.32588	-0.67983	0.45697	0.42651	<b>0.90856</b>	-0.33685	0.54945	0.43762	-0.5758	0.5599	-0.14146	1				
Al	-0.24282	0.21575	-0.64781	0.33535	0.37103	<b>0.95649</b>	-0.22768	0.46268	0.38308	-0.48688	0.47429	-0.21427	<b>0.95741</b>	1			
Mn	-0.19534	0.17051	<b>-0.81101</b>	0.32843	0.42832	<b>0.82235</b>	-0.18145	0.51969	0.43819	-0.54092	0.52903	-0.25621	<b>0.84892</b>	<b>0.89031</b>	1		
Hg	-0.69979	0.68319	-0.71875	0.35282	0.70874	0.70008	-0.69056	<b>0.81305</b>	0.71559	<b>-0.83029</b>	<b>0.81905</b>	0.14814	<b>0.89246</b>	0.77551	0.66445	1	
pH	-0,56663	-0,58387	0,25747	-0,09076	0,32194	0,09549	-0,57633	0,26063	0,31989	-0,24694	0,25938	0,74567	-0,36852	-0,52724	-0,65661	0,04305	1

#### 4.5 Estudos de volatilização do Hg do solo contaminado

A tabela 19 mostra as concentrações de  $Hg_T$  nas amostras de solo (T2C1, C5 e C4) antes e após o tratamento térmico e também o percentual de Hg que foi volatilizado depois do tratamento.

**Tabela 19** – Concentração de  $Hg_T$  nas amostras de solo (T2C1, C5 e C4) antes e após o tratamento térmico e o percentual de Hg que foi volatilizado com o aquecimento

Amostras	Tempo/ h	Temperatura				
		Ambiente	30 °C		100 °C	
		$Hg_T^*$ / (mg kg <sup>-1</sup> )	$Hg_T^*$ / (mg kg <sup>-1</sup> )	% de Hg volatilizado	$Hg_T$ / (mg kg <sup>-1</sup> )	% de Hg volatilizado
T2C1	0	68,93 ± 1,48	----	----	----	----
	1		67 ± 4	2,9	62 ± 3	10,1
	2		67 ± 5	2,9	56 ± 4	18,8
	4		64 ± 3	7,2	58 ± 4	15,9
	8		66 ± 6	4,3	55 ± 2	20,2
C5	0	6,51 ± 0,38	----	----	----	----
	1		6,3 ± 0,3	3,2	5,6 ± 0,8	13,8
	2		5,9 ± 0,4	9,2	5,3 ± 0,9	18,5
	4		6,0 ± 0,3	7,8	5,8 ± 0,9	10,8
	8		6,0 ± 0,3	7,8	5,8 ± 0,6	10,8
C4	0	1,30 ± 0,17	----	----	----	----
	1		1,13 ± 0,15	13,0	1,03 ± 0,09	20,8
	2		1,14 ± 0,28	12,3	1,05 ± 0,06	23,8
	4		1,14 ± 0,09	12,3	1,01 ± 0,09	22,3
	8		1,12 ± 0,04	13,8	0,94 ± 0,05	27,7

\* Média aritmética ± desvio padrão, n = 3

Os resultados mostraram que mesmo a temperatura relativamente baixa (30 °C) ocorreu alguma volatilização do Hg. A amostra C4 teve o maior percentual em massa de Hg volatilizado mediante aquecimento. Enquanto a amostra C4 teve perda de cerca de 13% do Hg<sub>T</sub> por volatilização durante uma hora de aquecimento, as amostras T2C1 e C5 volatilizaram aproximadamente 3 % do Hg<sub>T</sub>. Nesta temperatura (30 °C) a mudança no tempo de aquecimento não foi relevante. Se compararmos, por exemplo, a concentração de Hg<sub>T</sub> que ficou na amostra C5 no aquecimento a 30 °C por uma hora e por oito horas, empregando o teste *t-Student* conclui-se que os valores são concordantes a um nível de confiança de 95 %.

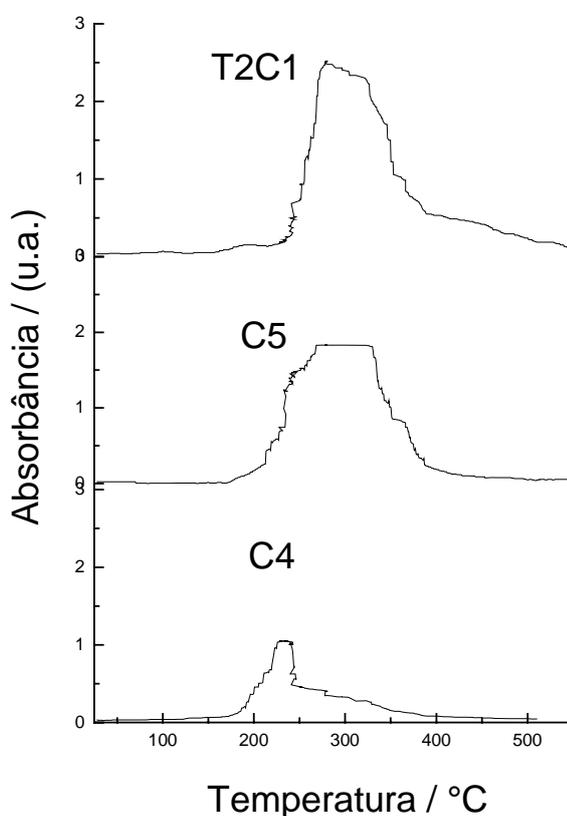
Acredita-se que mesmo a temperatura ambiente pode ocorrer volatilização do Hg. É comum durante o verão, na região onde se encontra a área contaminada, ocorrerem temperaturas em torno de 30 °C. Vale ressaltar que alguma perda de Hg pode ter ocorrido nas etapas de secagem e peneiramento das amostras. Essa perda de Hg se mostra inevitável para que se consiga a homogeneidade do material a ser analisado. Segundo Kocman e colaboradores (2004), amostras de solos podem sofrer alterações durante o armazenamento devido a diferenças de elas estarem secas ou úmidas. As bactérias também atuam no efeito de redução do Hg e volatilização no solo, mas durante o armazenamento e/ou aquecimento elas devem ter sido eliminadas.

No tratamento térmico a 100 °C a amostra C4 também teve maior percentual de Hg volatilizado. Apenas durante uma hora sob aquecimento o percentual de Hg volatilizado nas amostras T2C1, C5 e C4 foi aproximadamente 10, 14 e 21% respectivamente. Observou-se para as amostras T2C1 e C4 que nesta temperatura (100 °C) o tempo de aquecimento foi importante para que houvesse maior remoção do Hg volátil. A amostra T2C1, por exemplo, a variação do percentual de Hg volatilizado mediante o aquecimento a 100 °C entre 1 hora e 8 horas foi de 10 %. A amostra C4 a variação foi de 8 %. A amostra C5 a mudança no tempo de aquecimento não afetou significativamente na remoção do Hg volátil.

Percebe-se que o tempo de aquecimento a 100 °C pode significar uma volatilização em grandes quantidades para algumas amostras e com isto pode ser que outras espécies de Hg estejam sendo também removidas. Sladeck e Gustin (2003) mostraram que amostras dopadas com Hg<sup>2+</sup> apresentam perda desta espécie quando submetidas a tratamento térmico e que a remoção de mercúrio volátil é significativa quando está sob aquecimento a partir de 80 °C por 8 horas. No entanto,

o aumento do percentual de MO na amostra é um fator relevante e que pode afetar a remoção do Hg volátil mesmo estando sob temperaturas ainda mais elevadas. Sladeck e Gustin (2003) trabalharam com temperaturas de 80 e 180 °C e perceberam que mesmo as amostras apresentando semelhanças mineralógicas e com mesma concentração de Hg total, sob a mesma temperatura de aquecimento, porém com percentuais de MO diferentes, elas apresentaram quantidade de Hg volátil bem diferente. Segundo Alloway (1990), compostos húmicos interagem com metais pesados (o mercúrio em especial) por interações de caráter covalente muito forte, promovendo formação de complexos simples ou quelatos entre o metal e o ligante orgânico. A formação de complexos argilo-húmicos pode imobilizar fortemente o mercúrio formando complexos ternários argila-Hg-ácido húmico. Então, solos com maior percentual de MO têm maior resistência a dessorção de  $\text{Hg}^{2+}$  do que solos com menor conteúdo orgânico.

A figura 16 mostra os termogramas das amostras utilizadas no estudo de volatilização (C4, C5 e T2C1).



**Figura 16** – Termogramas das amostras de solos C4, C5 e T2C1

Pela análise comparativa dos termogramas percebe-se que nas três amostras o sinal de Hg inicia-se a temperatura inferior a 200 °C. As amostras C4 e C5 a dessorção do Hg inicia-se cerca de 150 e 180 °C respectivamente e encerra-se a aproximadamente 400 °C. A amostra T2C1 o sinal de dessorção do Hg ocupa uma faixa entre aproximadamente 180 e 550 °C. Os resultados dos termogramas indicaram que nas três amostras há o predomínio de  $\text{Hg}^{2+}$ . Porém a força de interação do  $\text{Hg}^{2+}$  nas amostras ocorre de forma diferente. Observa-se que na amostra C4 o sinal de dessorção do Hg inicia-se em temperatura um pouco inferior as demais amostras. Isto implica que a volatilização do Hg ocorre mais facilmente na amostra C4 e que, a interação inicial entre o Hg e os constituintes do solo é mais fraca quando comparado com as amostras C5 e T2C1. Na condição de aquecimento de 100 °C percebe-se pela tabela 19 que a amostra C5 volatilizou menor percentual de Hg que as outras amostras. A amostra T2C1 que tem grande concentração de  $\text{Hg}_T$  apresenta em maior extensão o íon mercúrico ( $\text{Hg}^{2+}$ ) (figura 16). Porém, o termograma mostrou que existe uma pequena proporção  $\text{Hg}^0$  e/ou  $\text{Hg}_2^{2+}$ . A presença de  $\text{Hg}^0$  é caracterizada pela liberação do metal a partir da temperatura ambiente até a temperatura próxima de 180 °C (Valle, 2005). Observou-se nas análises de termodessorção que na amostra T2C1 o mercúrio termodessorve a temperatura menor que 200 °C, confirmando que existe um percentual do  $\text{Hg}_T$  que pode ser volatilizado pelo aquecimento. Se na amostra T2C1 fizermos uma comparação entre a concentração de Hg volatilizado pelo aquecimento a 100 °C com a concentração do Hg extraído na fração F4 da extração seqüencial (item 4.4.3), que corresponde a extração do mercúrio elementar, verificam-se que 2 horas seria o tempo mais adequado. Nas duas metodologias o percentual de Hg é próximo de 18 % e isto equivale a uma concentração em torno de 12 mg kg<sup>-1</sup>. Porém afirmar que o tratamento térmico a 100 °C por 2 horas garante a remoção apenas do  $\text{Hg}^0$  é no mínimo questionável. A amostra C4, por exemplo, nesta mesma temperatura e tempo de aquecimento, perdeu por volatilização aproximadamente 24% do  $\text{Hg}_T$  e o percentual de Hg extraído na fração F4 da extração seqüencial foi bastante diferente (15,4%).

A avaliação da volatilização do mercúrio nos solos de Descoberto, nos diferentes tempos e temperaturas, abre a possibilidade de investigar a concentração de Hg volátil que vai para o ambiente, o que é de extrema importância, uma vez que parte deste metal pode contaminar o ar atmosférico e águas superficiais, tornando-

se meios mais fáceis para a exposição humana. Cria também questionamentos quanto ao uso do tratamento térmico como técnica para se determinar  $Hg^0$ , especialmente em estudos de fracionamento químico. Existem problemas que têm que ser levados em consideração. Através do aquecimento, o Hg removido pode não ser apenas  $Hg^0$ , mas também  $Hg^{2+}$  que está sofrendo redução e volatilização.

#### 4.6 Avaliação do tratamento térmico como técnica para determinação de $Hg^0$

A tabela 20 mostra os valores de concentração de  $Hg_T$  das amostras de referência certificadas (SRM 2709 e SRM 2711) com seus respectivos valores certificados e valores obtidos antes e após o tratamento térmico. Também mostra os valores de concentração de  $Hg_T$  das duas amostras de solo da área contaminada do município de Descoberto/MG (C6 e F3) antes e após dois tratamentos térmicos.

**Tabela 20** – Concentrações de  $Hg_T$  e percentual de Hg volatilizado das amostras certificadas (SRM 2709 e SRM 2711) e amostras de solos do município de Descoberto/MG (C6 e F3) antes e após tratamentos térmicos estudados

Amostras	Valor certificado $C_{Hg}^*$ /(mg kg <sup>-1</sup> )	Valor obtido $C_{Hg}^*$ /(mg kg <sup>-1</sup> )	Valor obtido depois do		Valor obtido depois do	
			tratamento térmico a		tratamento térmico	
			180 °C /48 horas		a 80 °C/8 horas	
			$C_{Hg}^*$ /(mg kg <sup>-1</sup> )	% de Hg volatilizado	$C_{Hg}^*$ /(mg kg <sup>-1</sup> )	% de Hg volatilizado
SRM 2709	1,40 ± 0,08	1,51 ± 0,03	0,26 ± 0,04	82,78	1,27 ± 0,05	15,89
SRM 2711	6,25 ± 0,19	5,97 ± 0,29	0,59 ± 0,09	90,12	4,72 ± 0,10	20,94
C6	---	13,21 ± 0,98	1,61 ± 0,14	87,81	10,71 ± 0,46	18,93
F3	---	3,80 ± 0,64	0,91 ± 0,05	76,05	3,20 ± 0,28	15,79

\* Média aritmética ± desvio padrão, n = 3

O limite de detecção do método utilizado foi de 0,22 mg kg<sup>-1</sup> considerando a massa da amostra de 0,5000 g. O valor obtido do LQ foi de 0,72 mg kg<sup>-1</sup>. A recuperação para Hg nos materiais certificados analisados (SRM 2711 e 2709) foi de 95,5% e 107,8% respectivamente. Estes valores de recuperação foram concordantes com o valor certificado a um nível de confiança de 95%.

Se fosse considerado que todo Hg volatilizado através do tratamento térmico a 180 °C por 48 horas fosse  $Hg^0$ , os resultados mostrariam que haveria predominância de  $Hg^0$  em todas as amostras estudadas. Segundo Boszke e colaboradores (2008), a contribuição do  $Hg^0$  na concentração de Hg total de solos altamente contaminados pode variar de acordo com o composto de Hg e/ou as propriedades do solo. Acredita-se que a boa escolha da metodologia para determinação de  $Hg^0$  seja essencial para a interpretação dos resultados. Por exemplo, Bloom e colaboradores (2003), em trabalho de extração seqüencial, estudaram solos altamente contaminados por  $Hg(NO_3)_2$  e não foi detectado  $Hg^0$ . No entanto, Boszke et al. (2008), utilizando dessorção térmica, observaram contribuições mais elevadas de  $Hg^0$  em solos contaminados com esta mesma forma de Hg.

O Hg eliminado pelo tratamento térmico a 180 °C por 48 horas nas quatro amostras estudadas foi entre aproximadamente 76% e 90% da concentração de  $Hg_T$ . A predominância de  $Hg^0$  em solos e sedimentos está relacionado com o pH e Eh medidos na solução aquosa que está em contato com o sedimento. Uma contradição com relação à hipótese de que o Hg volatilizado nesta condição de temperatura seja  $Hg^0$  é que conforme citado no relatório técnico do CDTN/FEAM (2006), o solo do município de Descoberto/MG apresenta um valor médio de pH igual a 5,8. Estudos feitos com pH dos solos de Descoberto neste trabalho também confirmam este valor médio. Esses valores indicam a boa capacidade de adsorção de metais que os solos da área possuem. Associado ao pH do solo os Ehs são superiores a 400 mV (CDTN/FEAM, 2006), além do percentual de MO que é relativamente elevado e ajuda na estabilização da espécie oxidada. Estes fatores contribuem para que o Hg naquela área esteja predominantemente na forma de  $Hg^{2+}$ . A associação do Hg com óxidos metálicos ( $Al_2O_3$ ,  $Mn_2O_3$  e  $Fe_2O_3$ ) também contribuiriam para a estabilização do Hg na forma oxidada. Estudos feitos no item 4.3 deste trabalho também revelaram que no solo de Descoberto há a predominância de compostos contendo  $Hg^{2+}$ . É possível também que parte do  $Hg^0$  desta área contaminada esteja sendo volatilizado na época do verão, onde altas temperaturas ocorrem nessa região, de forma que o que sobra no solo seja principalmente o metal oxidado.

Outro tratamento térmico feito neste trabalho utilizou a condição de 80 °C por 8 horas. Nesta condição, a concentração de Hg volatilizado nas amostras em estudo

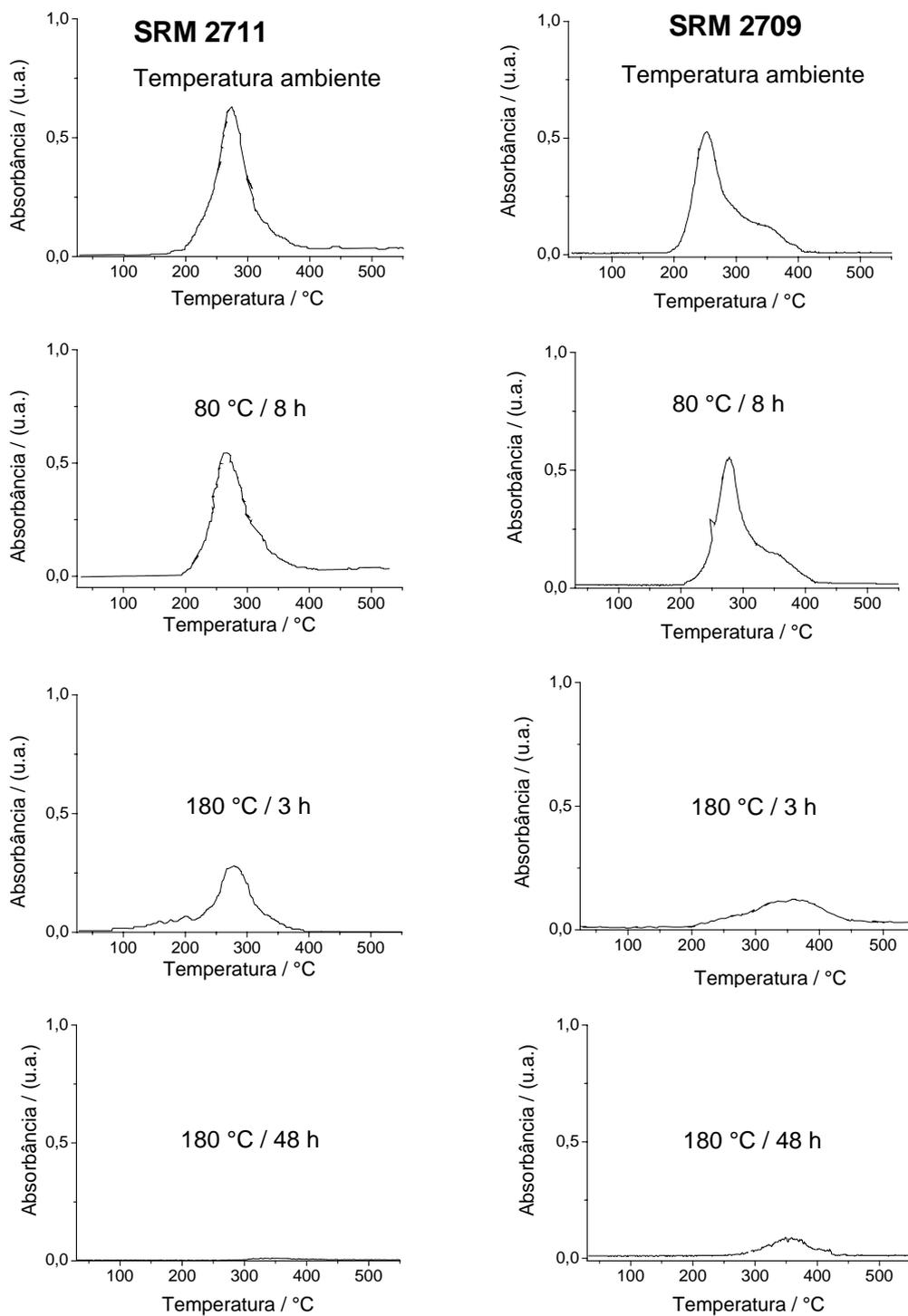
variou entre 9 % e 21 %. A amostra certificada SRM 2709, que apresentou uma menor concentração de  $Hg_T$  ( $1,51 \pm 0,03$ )  $mg\ kg^{-1}$ , mostrou também um menor percentual de Hg volatilizado nesta condição de temperatura (9 %). Estudos de fracionamento químico do Hg feitos com a amostra SRM 2711 (como descrito no item 4.4.2), revelaram que a concentração de Hg extraído na fração F4, que corresponde segundo Bloom et al. (2003) a extração de  $Hg^0$ , foi de ( $1,15 \pm 0,25$ )  $mg\ kg^{-1}$ . Este valor é equivalente a um percentual de 19,6% da concentração  $Hg_T$ . A concentração de Hg volatilizado mediante o tratamento térmico a 80 °C por 8 horas na mesma amostra foi de 1,25  $mg\ kg^{-1}$ , ou seja, 20 % do  $Hg_T$ . Comparando resultados obtidos, nas duas metodologias que visam quantificar  $Hg^0$ , eles foram concordantes a um nível de 95% de confiança com o teste *t* student. Esta condição mais branda de aquecimento parece ser mais próxima da melhor condição para se quantificar  $Hg^0$ . Porém é possível também que nesta condição de aquecimento da amostra parte do  $Hg^{2+}$  presente seja reduzido e volatilizado. Sladek e Gustin (2003) fizeram análises de extração do Hg mediante aquecimento, por 8 horas a 80 °C, de uma amostra de vidro em pó dopada com  $HgCl_2$  e verificaram que cerca de 84 % do Hg foi volatilizado.

A figura 17 apresenta os termogramas das amostras de referência certificada (SRM 2711 e SRM 2709) antes e após os três tratamentos térmicos realizados. Estudos feitos por Valle e colaboradores (2005) em amostras de solos dopadas com diferentes espécies de Hg, utilizando metodologia idêntica de análise, mostram que a faixa de termodessorção do  $Hg^0$  ocorre desde a temperatura ambiente até cerca de 180 °C. O íon mercurioso ( $Hg_2^{2+}$ ) termodessorve um pouco depois de 180 °C até aproximadamente 240 °C. A termodessorção do íon mercúrico ( $Hg^{2+}$ ) ocorre a temperaturas acima de 200 °C.

No termograma de amostra SRM 2711 (figura 17) percebe-se que o sinal de termodessorção do Hg apareceu a cerca de 200 °C, indicando que a amostra possui predominantemente  $Hg^{2+}$ . O tratamento térmico da amostra por 3 horas a 180 °C deixa claro esta tendência de redução do estado de oxidação do Hg. Nesta amostra (SRM 2711) o sinal de dessorção do Hg surge a cerca de 100 °C. Quando fez-se o tratamento térmico da amostra de 180 °C por 48 horas de aquecimento, o termograma mostrou que praticamente quase todo o  $Hg^{2+}$  foi reduzido e volatilizado. Tratando termicamente a amostra por 80 °C durante 8 horas, o sinal de dessorção do Hg obtido no termograma inicia-se a cerca de 200 °C. O mesmo perfil de

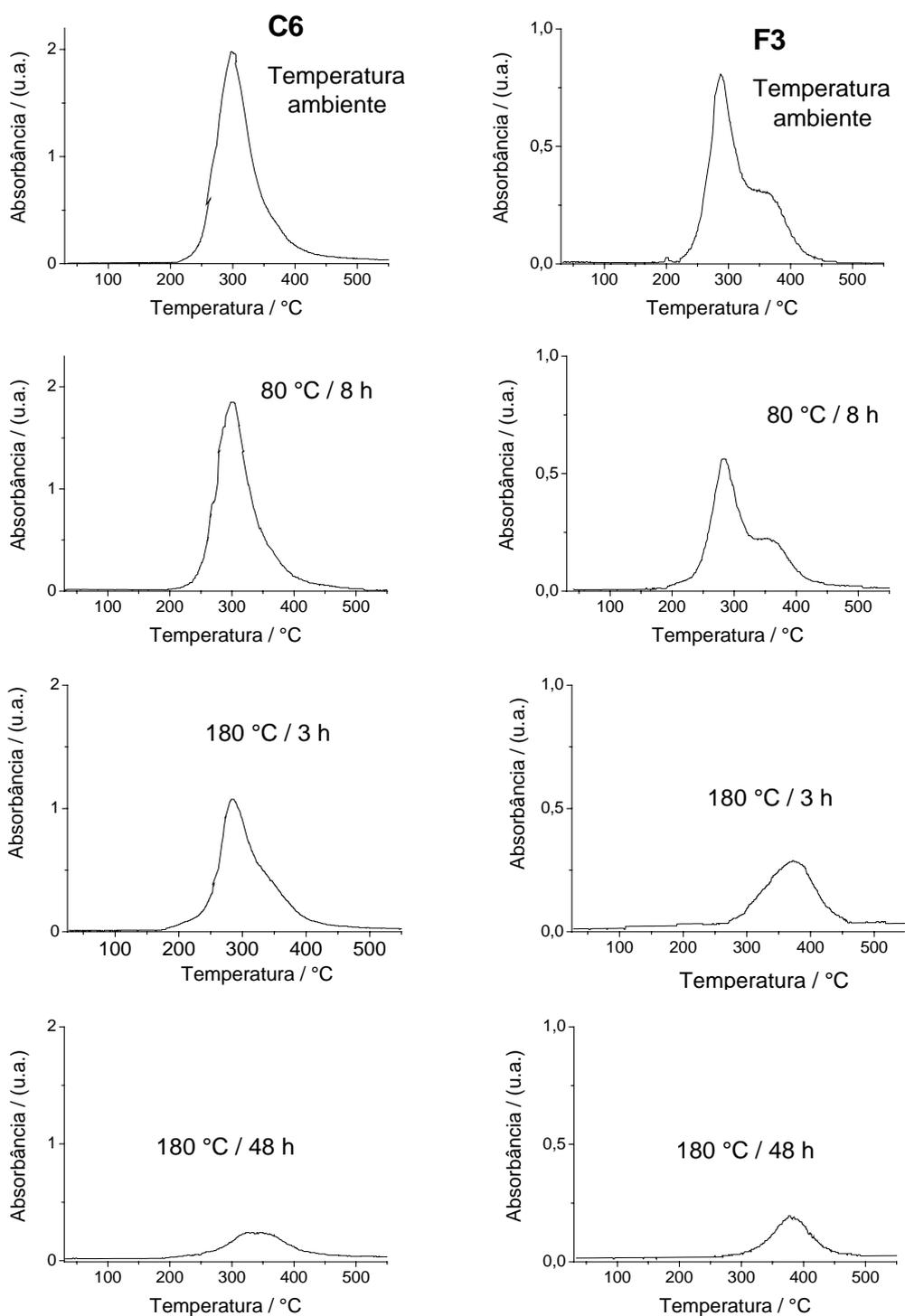
dessorção do Hg foi observado no termograma quando a amostra não foi previamente aquecida (análise a temperatura ambiente). Percebe-se apenas uma diminuição de área no sinal de dessorção do Hg em relação ao sinal de Hg dessorvido a temperatura ambiente.

Na amostra SRM 2709 percebe-se também uma diminuição de sinal de área de integração nos termogramas em que as amostras foram tratadas termicamente a 180 °C quando comparado com a mesma amostra que não sofreu tratamento térmico. Percebe-se que essa amostra, sem ser tratada termicamente apresenta predominância de  $\text{Hg}^{2+}$  ( $T > 200$  °C). Com aquecimento da amostra a 180 °C por 3 horas ocorre redução do metal e conseqüente perda de Hg por volatilização. Aumentando o tempo de aquecimento da amostra (180 °C por 48 horas) há uma perda mais significativa do metal, e o sinal de dessorção do Hg inicia-se em temperatura mais elevada a cerca de 300 °C. O experimento proposto mostra que parte do  $\text{Hg}^{2+}$  reduziu seu estado de oxidação e volatilizou-se, restando apenas  $\text{Hg}^{2+}$  que está mais fortemente ligado a matriz.



**Figura 17** – Termogramas da amostra de solo certificada (SRM 2711 e SRM 2709) submetida previamente a diferentes condições

A figura 18 representa os termogramas das duas amostras de solo da área contaminada por Hg do município de Descoberto/MG, antes e após os tratamentos térmicos estudados.



**Figura 18** – Termogramas de duas amostras de solo (C6 e F3) do município de Descoberto/MG que foram submetidas previamente a diferentes condições de aquecimento

Nas duas amostras estudadas, sem o uso do tratamento térmico, o sinal de dessorção do Hg inicia-se a cerca de 200 °C. Observa-se nos termogramas que existe a predominância de Hg<sup>2+</sup>. É possível que uma quantidade muito pequena de Hg<sup>0</sup>, abaixo do limite de detecção da técnica (0,1 mg kg<sup>-1</sup>) (Windmüller et al., 1996) não esteja sendo detectado. Utilizando o tratamento térmico de 80 °C por 8 horas, os termogramas mostram que o sinal de dessorção do Hg inicia-se também próximo de 200 °C, porém com um sinal de área de integração menor que os sinais de Hg observados nos termogramas na temperatura ambiente. Aquecendo a amostra em um forno de aquecimento a 180 °C por 3 horas e posteriormente fazendo especificação do Hg por TDAAS, observa-se pelos termogramas que, nesta condição, o sinal de Hg inicia-se a temperatura inferior a 200 °C. Este estudo mostrou que o aquecimento da amostra promove a redução do metal. A diminuição de área de integração é outra evidencia de que o tratamento térmico promove a redução do estado de oxidação do metal e conseqüente perda de Hg por volatilização. Com o tratamento das amostras a 180 °C por 48 horas também ocorre o mesmo. Percebe-se nas duas amostras que o sinal de área de dessorção do Hg diminui consideravelmente quando elas são submetidas a este tratamento térmico. Resultados do tratamento térmico a 180 °C por 48 horas para determinar Hg<sup>0</sup> foram também questionados por Guedron et al. (2009). Em seus estudos, amostras de sedimentos marinhos não mostraram dessorção significativa do Hg, enquanto que em solos arenosos, quase 70 % do Hg<sub>T</sub> foi dessorvido, nas mesmas condições operacionais. Supõe-se que, além de Hg<sup>0</sup>, mercúrio ligado a MO foi parcialmente dessorvido durante o tratamento térmico.

## 4.7 Estudo de interconversão entre espécies de mercúrio

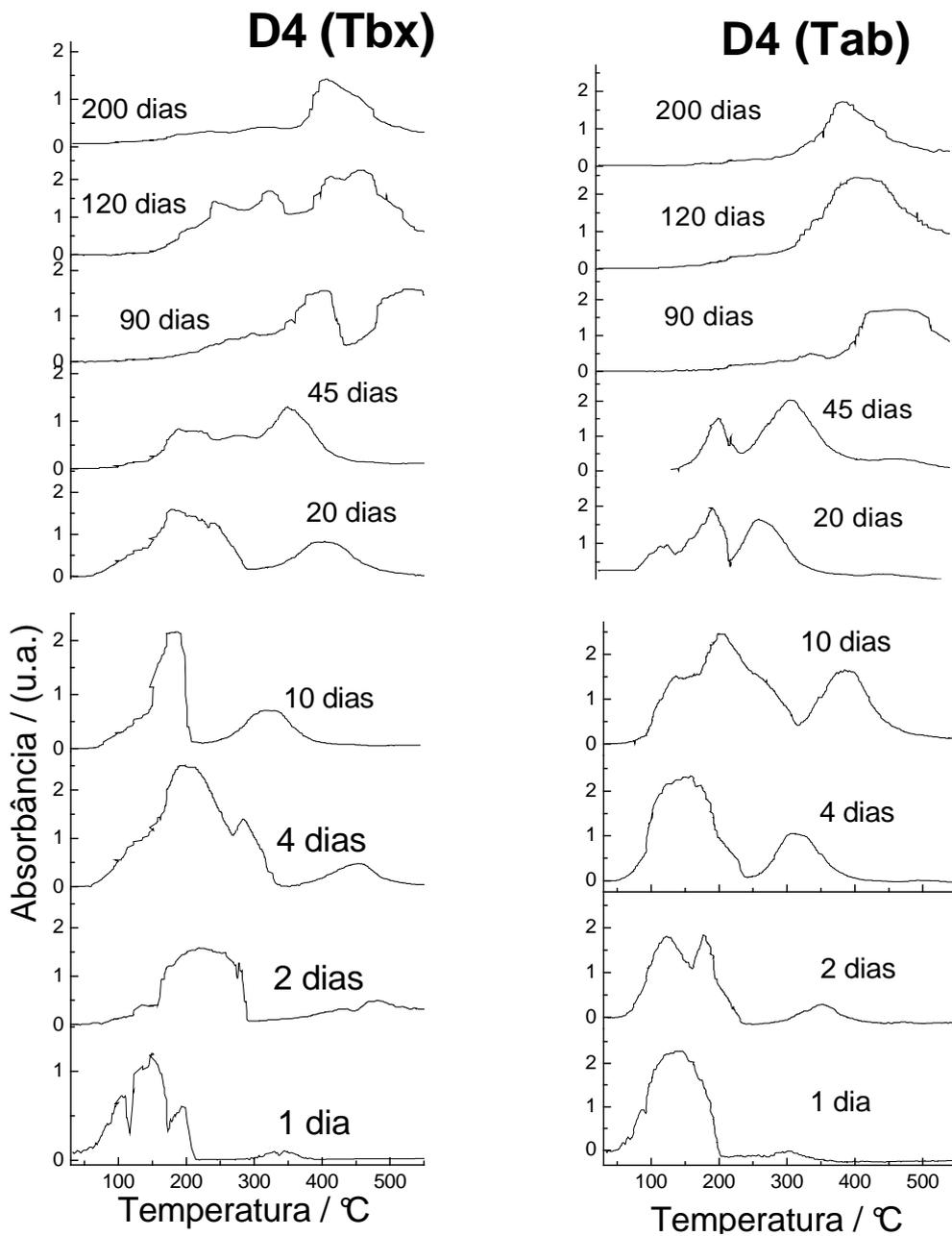
Estudar o comportamento redox do Hg nos solos da região contaminada, analisando a cinética de interconversão entre espécies  $\text{Hg}^0/\text{Hg}^{2+}$  é de grande importância, pois possivelmente ajudará a entender a mobilidade e a retenção deste metal no solo. O estado de oxidação do Hg é determinante para se avaliar os tipos de interação possíveis e, portanto sua forma de distribuição no ambiente.

### 4.7.1 Dopagem das amostras de solo com $\text{Hg}^0$

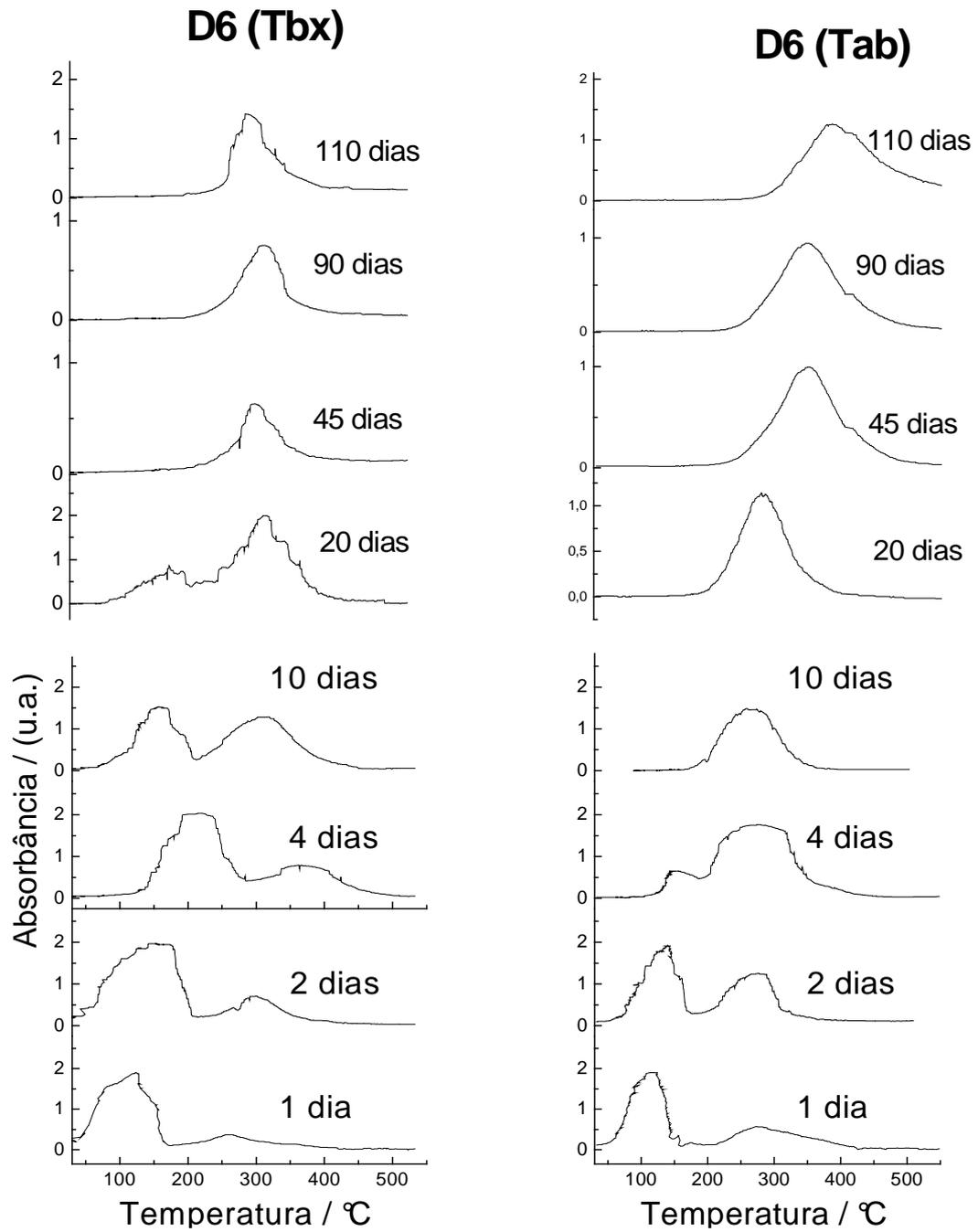
As figuras 19 e 20 mostram alguns termogramas obtidos no monitoramento feito com as amostra D4 e D6 dopadas com  $\text{Hg}^0$  e estocadas na condição de baixa temperatura ( $T_{bx}$ ; 4 °C) e temperatura ambiente ( $T_{ab}$ ; 25 °C). Observa-se que o  $\text{Hg}^0$  é oxidado nos primeiros dias de monitoramento. A amostra D4, por exemplo, no 4º dia de monitoramento a  $T_{ab}$ , observa-se a formação de um pico largo, com uma faixa de desorção entre 250 °C e 400 °C e um máximo de absorvância na temperatura de aproximadamente 300 °C (figura 19;B), típico de  $\text{Hg}^{2+}$ .

No monitoramento desta amostra, feito nos mesmos dias, porém estocada a  $T_{bx}$ , observou-se a formação de um ombro no primeiro pico caracterizando também a oxidação do Hg. De uma forma geral nos primeiros dias de monitoramento das amostras, independente se foi estocada a  $T_{bx}$  ou a  $T_{ab}$ , observa-se a presença de um ombro no primeiro pico indicando que o  $\text{Hg}^0$  adicionado parece ser primeiramente oxidado a  $\text{Hg}_2^{2+}$  e posteriormente a  $\text{Hg}^{2+}$ .

Os termogramas mostraram que  $\text{Hg}^{2+}$  se tornou predominante na amostra D6 em um menor intervalo de tempo que na amostra D4 tanto na condição de  $T_{bx}$  quanto a  $T_{ab}$ . Observa-se o sinal predominante de  $\text{Hg}^{2+}$  (temperatura superior a 200 °C) a partir do 45º dia de monitoramento nas duas condições estudadas ( $T_{bx}$  e  $T_{ab}$ ). No caso da amostra D4, o sinal predominante de  $\text{Hg}^{2+}$  foi observado quando decorridos 90 dias de monitoramento da amostra.



**Figura 19** – Termogramas da amostra D4 dopada com  $Hg^0$ . (Tbx) baixa temperatura; (Tab) Temperatura ambiente



**Figura 20** – Termogramas da amostra D6 dopada com  $Hg^0$ . (Tbx) baixa temperatura; (Tab) Temperatura ambiente

Fez-se o cálculo de porcentagem de  $\text{Hg}^0$  que foi oxidado a partir da razão entre a área do sinal do Hg e a massa da amostra que foi submetida a análise por TDAAS (Valle et al., 2006). Utilizou o programa ORIGIN version 8.0<sup>®</sup> para obter o valor das áreas dos sinais de Hg nos termogramas. O mercúrio elementar começa a ser liberado a partir da temperatura ambiente até no máximo 200 °C (Windmüller, 1996). Então considerou-se que todo o sinal de Hg acima de 200 °C até 550 °C (temperatura de limitação do equipamento de termodessorção) representa Hg oxidado. O sinal de Hg da temperatura ambiente até 550 °C representa Hg total. Avaliou-se também o percentual de Hg volatilizado durante o monitoramento das amostras D4 e D6 (tabelas 21 e 22). O percentual de Hg volatilizado foi calculado considerando-se que a concentração de Hg total na primeira análise após dopagem da amostra representa 100 %. A diferença entre a primeira análise e a análise nos outros dias de monitoramento representa o percentual de Hg que volatilizou.

**Tabela 21** – Percentual de  $\text{Hg}^0$  oxidado e volatilizado na amostra D4 durante seu monitoramento na condição de baixa temperatura (Tbx) e temperatura ambiente (Tab)

Tempo/dia	Percentual de Hg oxidado (%)		Percentual de Hg volatilizado (%)	
	Tbx	Tab	Tbx	Tab
	1	9,21	2,91	6,7
2	22,89	18,34	7,8	5,8
4	28,56	37,68	6,1	9,1
10	38,81	72,93	5,3	5,3
20	41,37	73,44	9,8	12,6
45	63,82	71,48	16,6	22,1
60	77,04	80,96	17,1	20,5
90	79,37	90,21	18,8	15,2
120	82,59	86,36	17,2	19,0
140	72,91	94,50	16,5	15,8
160	97,23	95,12	15,8	21,2
200	97,12	98,49	16,9	22,1

**Tabela 22** – Percentual de Hg<sup>0</sup> oxidado e volatilizado na amostra D6 durante seu monitoramento na condição de baixa temperatura (Tbx) e temperatura ambiente (Tab)

Tempo/dia	Percentual de Hg oxidado (%)		Percentual de Hg volatilizado (%)	
	Tbx	Tab	Tbx	Tab
	1	39,82	48,08	1,98
2	59,09	83,03	1,82	0,63
4	61,09	92,21	6,01	11,18
10	68,9	94,73	6,62	6,50
20	95,94	94,42	6,29	11,88
30	95,75	96,12	10,42	12,53
60	96,18	96,27	10,27	12,59
75	96,5	97,24	9,87	14,79
90	97,18	97,25	7,35	17,32
110	97,85	98,32	10,44	18,56

Observa-se que na amostra D6 o Hg<sup>0</sup> sofre oxidação em maior extensão e menor tempo de monitoramento que na amostra D4. Por exemplo, com 20 dias de monitoramento da amostra D6 verifica-se que mais de 90% do sinal de Hg foi registrado na temperatura acima de 200 °C na condição de Tbx. Na condição de Tab, no quarto dia de monitoramento da amostra cerca de 90% do sinal de Hg foi registrado na temperatura acima de 200 °C. Estes resultados mostraram que no máximo três semanas de estocagem da amostra é suficiente para oxidação quase total do Hg<sup>0</sup> nas duas condições estudadas. Se considerarmos 20 dias de estocagem e monitoramento da amostra D4 observa-se que o maior percentual de Hg<sup>0</sup> oxidado (T>200 °C) foi cerca de 70%.

As reações de oxirredução do Hg nos solos podem ser induzidas pela luz, especialmente luz UV. Além da exposição à luz solar, as condições do solo como pH, MO, concentração de Fe e Al podem afetar a cinética de oxirredução do Hg (Magarelli e Fostier, 2005). A goethita foi encontrada em todas as amostras de solos de Descoberto/MG e segundo Valle (2005), Fe<sup>3+</sup> é um dos possíveis responsáveis

pela oxidação do  $\text{Hg}^0$ . A MO pode ser a principal fonte de cargas elétricas negativas do solo que contribui para uma maior afinidade por cátions metálicos, favorecendo a oxidação do  $\text{Hg}^0$  pela formação de complexos com o metal oxidado. O predomínio de cargas negativas na MO ocorre quando o pH do solo está na faixa entre 4 e 7 (Fiorentino, 2007). Como foi citado anteriormente (item 4.2), o pH médio nas amostras estudadas neste trabalho foi de 5,8. Apesar de vários parâmetros serem apontados como possíveis oxidantes do  $\text{Hg}^0$ , é muito complexo identificar exatamente quem são o(s) provável (eis) agente (s) oxidante (s) do Hg em solos (Windmüller et al., 2007).

Nos solos, diversos fatores podem favorecer a oxidação do Hg. O Hg pode sofrer oxidação se ligando a partículas de óxidos de ferro, alumínio e/ou manganês, nos componentes húmicos e fúlvicos da matéria orgânica e em argilominerais. Os constituintes orgânicos apresentam grupos como ácido acético (-COOH), fenólicos ( $-\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ ), hidróxidos (-OH), sulfidrilas (-SH) e amina (-NH<sub>2</sub>). Em pH maior que 5, os constituintes orgânicos contribuem de forma positiva para a CTC de solos fornecendo sítios para adsorção do Hg (Licht et al., 2007). No solo, a MO é responsável por até 90 % da capacidade de troca de cátions (CTC) (Linhares, 2009). As amostras D4 e D6 possuem constituição mineralógica semelhante (tabela 10). Os valores de pH dos solos para as amostras D4 e D6 são respectivamente 5,8 e 5,6. Porém, a amostra D6 possui maior percentual de MO (2,71 %  $\text{m m}^{-1}$ ) que a amostra D4 (1,62 %  $\text{m m}^{-1}$ ). Conclui-se que a MO pode ser o principal fator que favoreceu a oxidação do  $\text{Hg}^0$  na amostra D6 em um tempo menor que na amostra D4.

Nos solos, a maior parte do Hg volátil é o  $\text{Hg}^0$  (Choi e Holsen, 2009). O monitoramento das amostras D4 e D6 mostraram que além da oxidação do  $\text{Hg}^0$  ocorreu sua volatilização. Na amostra D4, o percentual de  $\text{Hg}^0$  volatilizado do 1º ao 120º dia variou entre cerca de 7 e 17% na Tbx e 3 e 19 % na Tab. Observa-se que na amostra D6, o percentual de  $\text{Hg}^0$  volatilizado do 1º ao 110º dia variou entre cerca de 2 e 10 % na Tbx e 7 e 19 % na Tab. A condição de temperatura imposta para estocagem das amostras foi mais relevante para a amostra D6. Com 110 dias de monitoramento da amostra D6, por exemplo, o percentual de Hg volatilizado com a amostra estocada na Tab foi quase duas vezes maior que na condição de baixa temperatura. Gustin e colaboradores (2002) retratam que a luz solar é um dos fatores mais importantes nas emissões de mercúrio. Os recipientes utilizados para estoque das amostras permitiam a passagem de luz. Porém as amostras mantidas a

baixa temperatura ficaram estocadas em geladeiras, em recipientes fechados e impedidas do contato com a luz, diminuindo assim a capacidade de volatilização do  $\text{Hg}^0$ . Acredita-se que além da radiação solar, parâmetros como a umidade do solo, a temperatura do solo influenciam nos processos de volatilização de Hg em solos contaminados. Estudos feitos por Almeida e Souza (2007) mostraram que estes parâmetros meteorológicos apresentaram forte relação com fluxo de mercúrio gasoso em solos contaminados. Bahlmann e colaboradores (2005) também demonstraram que a emissão do Hg está fortemente relacionada com a exposição da amostra a radiação solar. Segundo os autores, além da radiação solar a temperatura do solo é importante parâmetro responsável pela volatilização do Hg. Bahlmann e colaboradores (2005) observaram uma forte correlação entre a temperatura do solo e o fluxo de emissão de Hg. Experimentos feitos por Choi e Holsen (2009), mostraram que, apesar da evidente relação entre a volatilização do Hg e radiação solar, a temperatura do solo é um parâmetro mais importante para volatilização do Hg que a quantidade inserida de radiação solar.

Com base no percentual de  $\text{Hg}^0$  oxidado construíram-se gráficos de cinética de oxidação nas duas condições estudadas com as amostras D4 e D6 (figura 21). A lei da cinética de primeira ordem, para consumo de um reagente genérico "A" pode ser representado pela equação (Atkins, 1999):

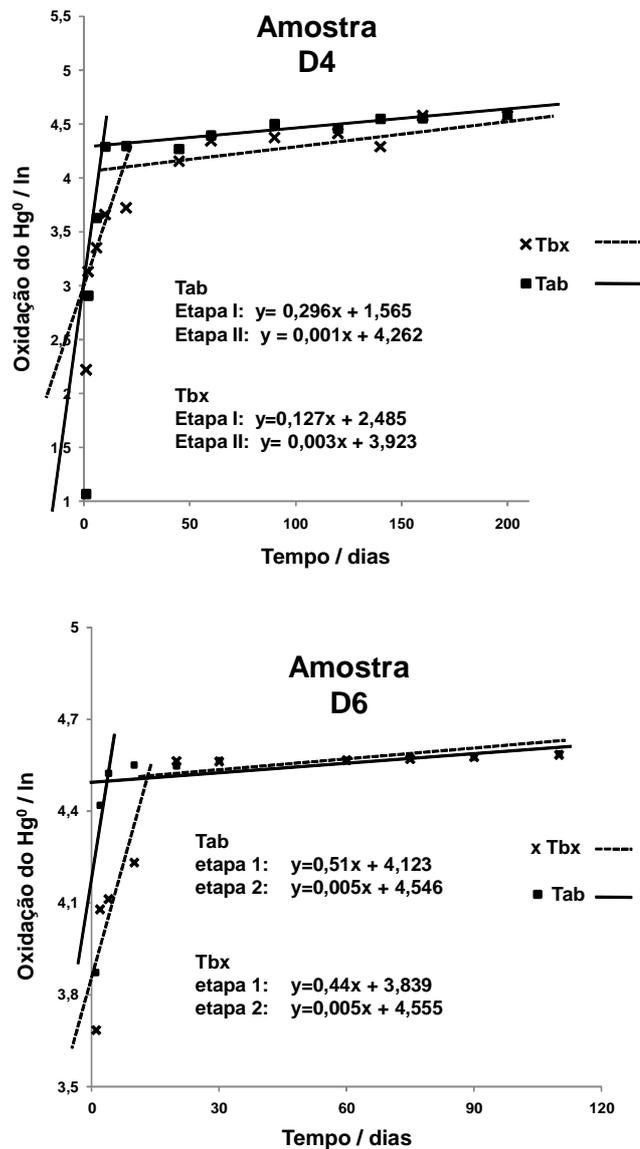
$$d[A]/dt = -k[A]$$

e tem como solução:

$$\ln ([A]/[A]_0) = -kt$$

Os percentuais de  $\text{Hg}^0$  oxidado foram convertidos em logaritmo natural (ln) e relacionados com o tempo de estocagem e monitoramento das amostras (Valle 2005 e Valle et al., 2006). Os processos de oxidação do Hg ocorrem em duas etapas, sendo a primeira etapa  $\text{Hg}^0/\text{Hg}_2^{2+}$  e a segunda etapa  $\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}^{2+}$ . O gráfico da figura 20 mostra a oxidação ocorrendo em duas etapas, as quais foram ajustadas para duas reações de primeira ordem. Observa-se no gráfico duas equações de retas correspondentes as etapas I e II, com as amostras submetidas às condições Tbx e Tab. As equações foram obtidas através de regressão linear onde o eixo y

corresponde a  $\ln(\%Hg^0 \text{ oxidado})$  e o eixo x, o tempo de monitoramento. O valor de K é obtido através do coeficiente angular da reta. O parâmetro que se utiliza para as reações químicas de primeira ordem é a meia-vida ( $t_{1/2}$ ). O tempo de meia vida corresponde ao intervalo de tempo em que o percentual de  $Hg^0$  oxidado cai pela metade do seu valor inicial. O cálculo é dado pela equação  $t_{1/2} = (\ln 2/k)$ .

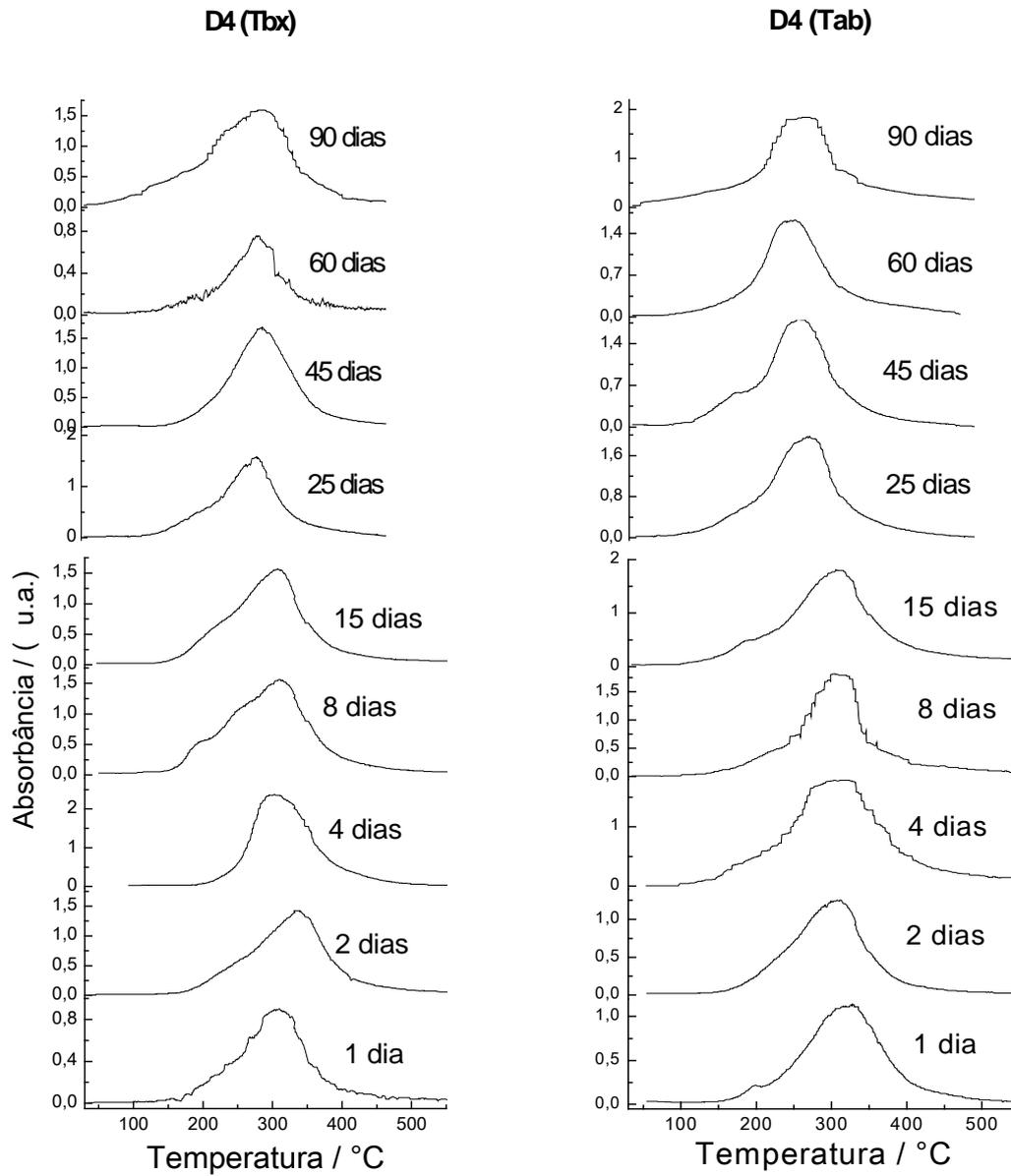


**Figura 21** – Cinética de oxidação do  $Hg^0$  adicionado as amostras de solo D4 e D6

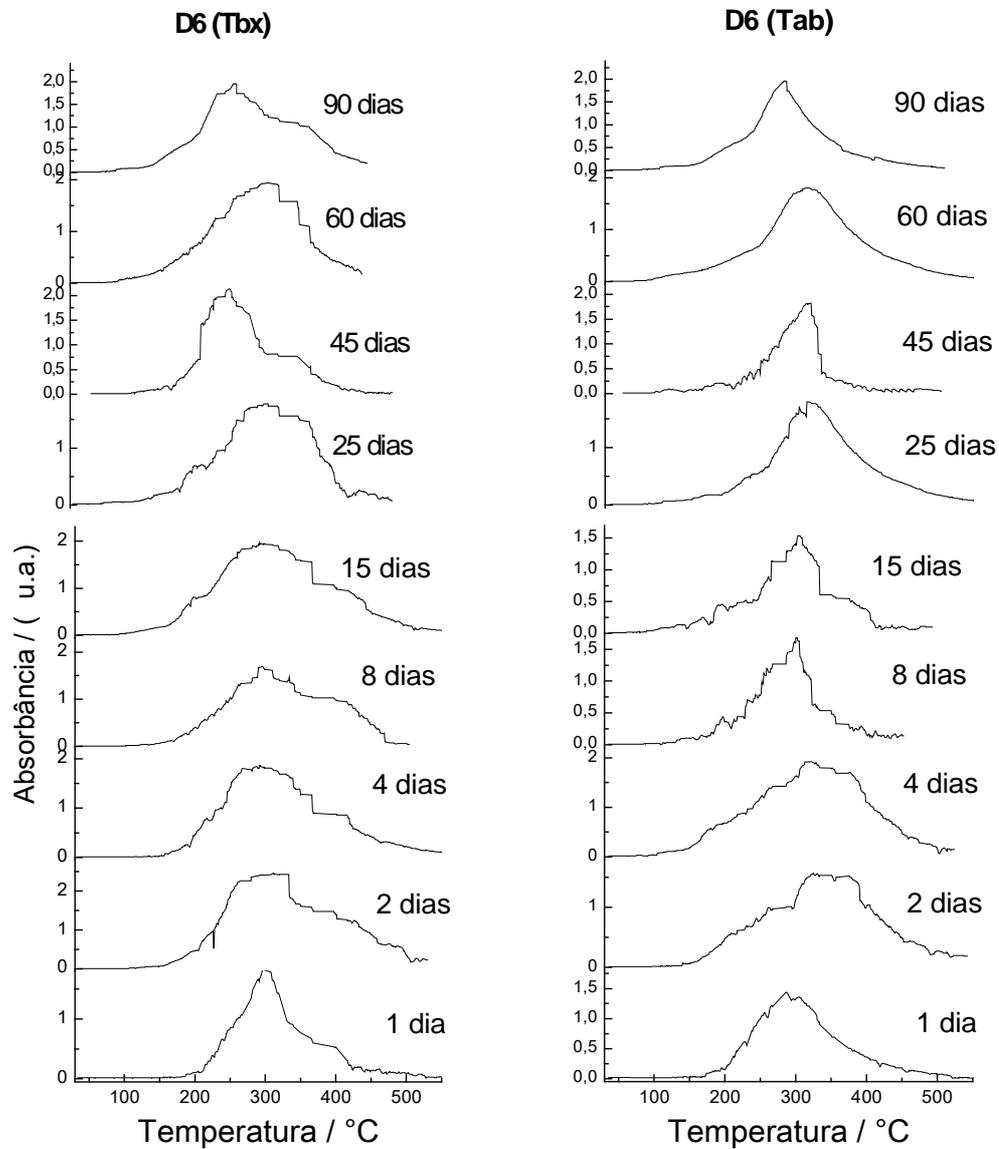
As amostras D4 e D6, na Tab apresentaram tempo de meia vida na primeira etapa iguais a 2 e 1 respectivamente. Na Tbx, as amostras D4 e D6 tiveram tempo de meia vida na primeira etapa iguais a 5 e 2 respectivamente. Estes dados confirmam o que o sinal de Hg nos termogramas das figuras 19 e 20 já demonstravam, ou seja, a oxidação do  $\text{Hg}^0$  na amostra D6 é mais rápida. Observa-se também que na Tbx o  $\text{Hg}^0$  oxida mais lentamente que na Tab. As transformações do  $\text{Hg}^0$  a  $\text{Hg}^{2+}$  são influenciadas principalmente pelos oxi-hidróxidos de ferro e alumínio, e formação de complexos com MO (Melamed e Villas Boas, 2002). Valle (2005) e Bouffard e Amyot (2009) relatam que a MO pode intensificar o processo de oxidação do  $\text{Hg}^0$ , devido a sua capacidade de complexação com  $\text{Hg}^{2+}$ . Aliado ao teor de MO, fatores como pH baixo e radiação solar, como foi citado anteriormente, podem facilitar os processos oxidativos. As amostras D4 e D6, na Tab apresentaram tempo de meia vida na segunda etapa bem mais lenta que na primeira etapa (270 e 139 dias respectivamente). Na Tbx, as amostras D4 e D6 tiveram uma cinética na segunda etapa também bastante lenta (231 e 139 dias respectivamente).

#### 4.7.2 Dopagem das amostras de solo com $\text{Hg}^{2+}$

As figuras 22 e 23 mostram alguns termogramas obtidos no monitoramento feito com as amostra D4 e D6 dopadas com  $\text{HgCl}_2$  e estocadas na condição de baixa temperatura (Tbx) e temperatura ambiente (Tab). As tabelas 23 e 24 mostram as porcentagens de  $\text{Hg}^{2+}$  reduzido assim como os percentuais de Hg volatilizado nas amostras D4 e D6 durante seus monitoramentos nas condições de Tbx e Tab. O cálculo da porcentagem de  $\text{Hg}^{2+}$  reduzido foi obtido utilizando o mesmo raciocínio para o cálculo do percentual de Hg oxidado. Considerou-se, no entanto que a área do sinal de Hg reduzido foi quantificada na faixa que começa na temperatura ambiente (25 °C) até 200 °C.



**Figura 22** – Termogramas da amostra D4 dopada com  $\text{Hg}^{2+}$ . (Tbx) baixa temperatura; (Tab) Temperatura ambiente



**Figura 23** – Termogramas da amostra D6 dopada com  $\text{Hg}^{2+}$ . (Tbx) baixa temperatura; (Tab) Temperatura ambiente

**Tabela 23** – Percentual de  $Hg^{2+}$  reduzido e percentual de Hg total volatilizado na amostra D4 durante seu monitoramento na condição de baixa temperatura (Tbx) e temperatura ambiente (Tab)

Tempo/dia	Percentual de $Hg^{2+}$ reduzido (%)		Percentual de Hg total volatilizado (%)	
	Tbx	Tab	Tbx	Tab
	1	6,68	5,21	4,74
2	6,70	5,76	9,80	13,02
4	6,60	6,09	7,60	4,80
8	8,55	8,04	0,69	8,15
15	8,82	7,92	2,06	6,01
25	8,01	7,69	2,68	13,02
45	9,35	7,87	3,11	4,18
60	9,35	8,33	4,91	3,78
90	9,90	8,65	7,35	----
100	9,97	8,16	5,25	3,35

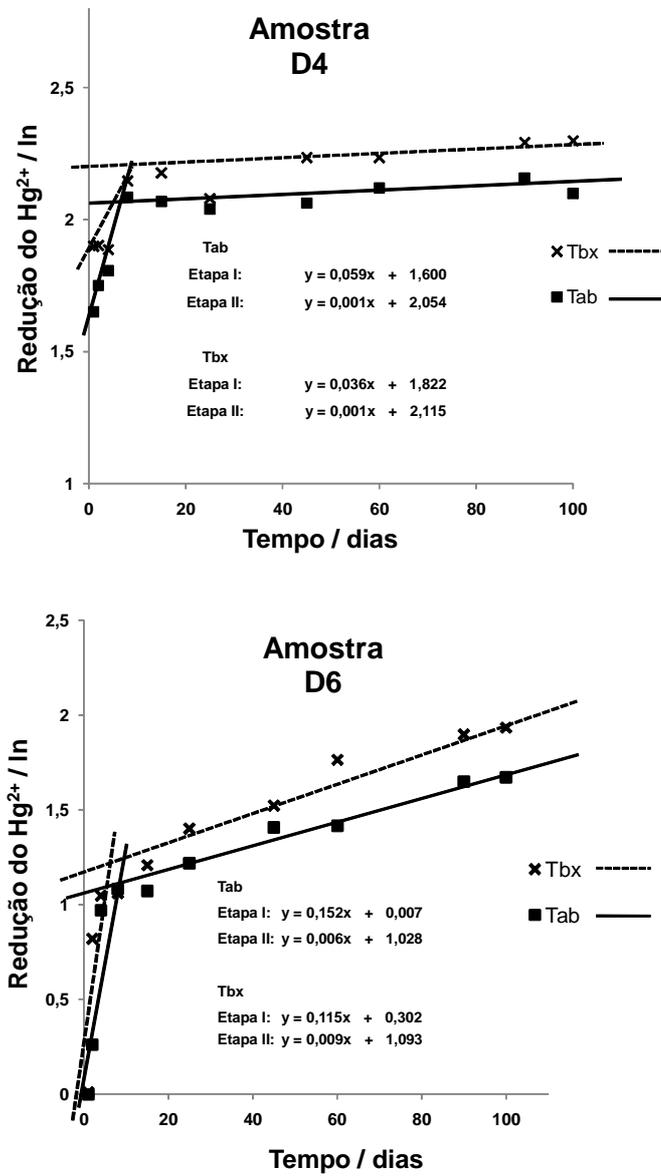
**Tabela 24** – Porcentagem de  $Hg^{2+}$  reduzido e percentual de Hg total volatilizado na amostra D6 durante seu monitoramento na condição de baixa temperatura (BxT) e temperatura ambiente (Tab)

Tempo/dia	Percentual de $Hg^{2+}$ reduzido /(%)		Percentual de Hg total volatilizado /(%)	
	Tbx	Tab	BxT	Tab
	1	1,00	1,01	0,18
2	1,30	2,27	4,07	1,82
4	2,64	2,85	2,63	7,57
8	2,95	2,89	6,19	4,60
15	2,92	3,35	0,66	2,12
25	3,38	4,06	0,22	8,56
45	4,08	4,58	0,25	8,32
60	4,12	5,84	4,60	7,88
90	5,21	6,67	6,17	8,16
100	5,32	6,92	2,32	5,39

No primeiro dia de monitoramento das amostras estudadas D4 e D6, o sinal de dessorção do Hg, tanto a Tbx quanto Tab, ocupou uma faixa entre aproximadamente 180 e 450 °C com um pico máximo a cerca de 300 °C. Podemos observar pelos termogramas que nos dias que sucederam ao primeiro a faixa de dessorção do Hg variou muito pouco, indicando que o processo de redução do metal ocorreu em pequena extensão. Por exemplo, a amostra D4, na condição de Tab, somente com 45 dias de monitoramento, observou-se um pequeno ombro caracterizando a redução do estado de oxidação do  $\text{Hg}^{2+}$  (sinal de Hg abaixo de 200 °C). Na mesma amostra este ombro não foi observado na condição de Tbx. Entre o primeiro e o centésimo dia de monitoramento, o percentual de  $\text{Hg}^{2+}$  reduzido na amostra D4 variou entre 6,60 e 9,97 na condição de Tbx e 5,21 e 8,65 na condição de Tab. Na amostra D6, o percentual de  $\text{Hg}^{2+}$  reduzido variou entre 1,00 e 5,32 na condição de Tbx e 1,01 e 6,92 na condição de Tab. Neste estudo de oxirredução, o percentual de  $\text{Hg}^{2+}$  reduzido foi muito baixo (tabelas 23 e 24) quando comparado com o percentual de  $\text{Hg}^0$  oxidado (tabelas 21 e 22).

Os gráficos de cinética de redução do  $\text{Hg}^{2+}$  utilizado para dopagem das amostras D4 e D6 são mostrados na figura 24. Os percentuais de  $\text{Hg}^{2+}$  reduzido foram convertidos em logaritmo natural (ln) e relacionados com o tempo de estocagem e monitoramento das amostras. Observa-se que a redução do  $\text{Hg}^{2+}$  se processa da mesma forma que ocorreu na oxidação do  $\text{Hg}^0$ , ou seja, em duas etapas. A primeira etapa é atribuída ao mecanismo de redução  $\text{Hg}^{2+} / \text{Hg}_2^{2+}$  e a segunda etapa ocorrem a redução  $\text{Hg}_2^{2+} / \text{Hg}^0$ .

Observa-se na amostra D4 que na primeira etapa teve uma cinética de redução nas condições Tbx e Tab com  $t_{1/2}$  igual a 14 e 12 dias respectivamente. A amostra D6 teve uma cinética de redução na primeira etapa com  $t_{1/2}$  igual a 6 e 5 nas condições Tbx e Tab respectivamente. Observa-se que a temperatura do solo praticamente não afetou o processo de redução do Hg. Mas a diferença de cinética de redução entre as amostra D4 e D6 foi praticamente o dobro, ou seja, a velocidade de redução do  $\text{Hg}^{2+}$  na amostra D6 foi significativamente maior que da amostra D4. Para que  $\text{Hg}^{2+}$  seja reduzido a  $\text{Hg}^0$  e posteriormente volatilizado a presença de radiação solar e/ou a presença de constituintes da MO que promovam reações redox como os ácidos húmicos e fúlvicos são necessários (Choi e Holsen, 2009).



**Figura 24** – Cinética de redução do  $Hg^{2+}$  adicionado as amostras de solo D4 e D6

Mesmo considerando que o teor de MO pode estar relacionado com a capacidade de redução do  $\text{Hg}^{2+}$  nas amostras, a extensão da redução foi muito pequena quando comparado o a oxidação do  $\text{Hg}^0$ . Estudos de redução do  $\text{Hg}^{2+}$  em amostras de solos da região de Manaus (Amazônia) feitos por Valle e colaboradores (2006), não observaram uma correlação clara entre o teor de MO e a extensão da redução. Estes autores trabalharam com amostras de solos com percentuais de MO mais elevados que as amostras utilizadas neste trabalho. A segunda etapa da reação foi bastante lenta nas duas amostras. Percebeu-se que a amostra D4, teve uma cinética de redução nas condições Tbx e Tab com  $t_{1/2}$  igual a 693 dias. A amostra D6 teve uma cinética de redução com  $t_{1/2}$  igual a 161 e 116 nas condições Tbx e Tab respectivamente.

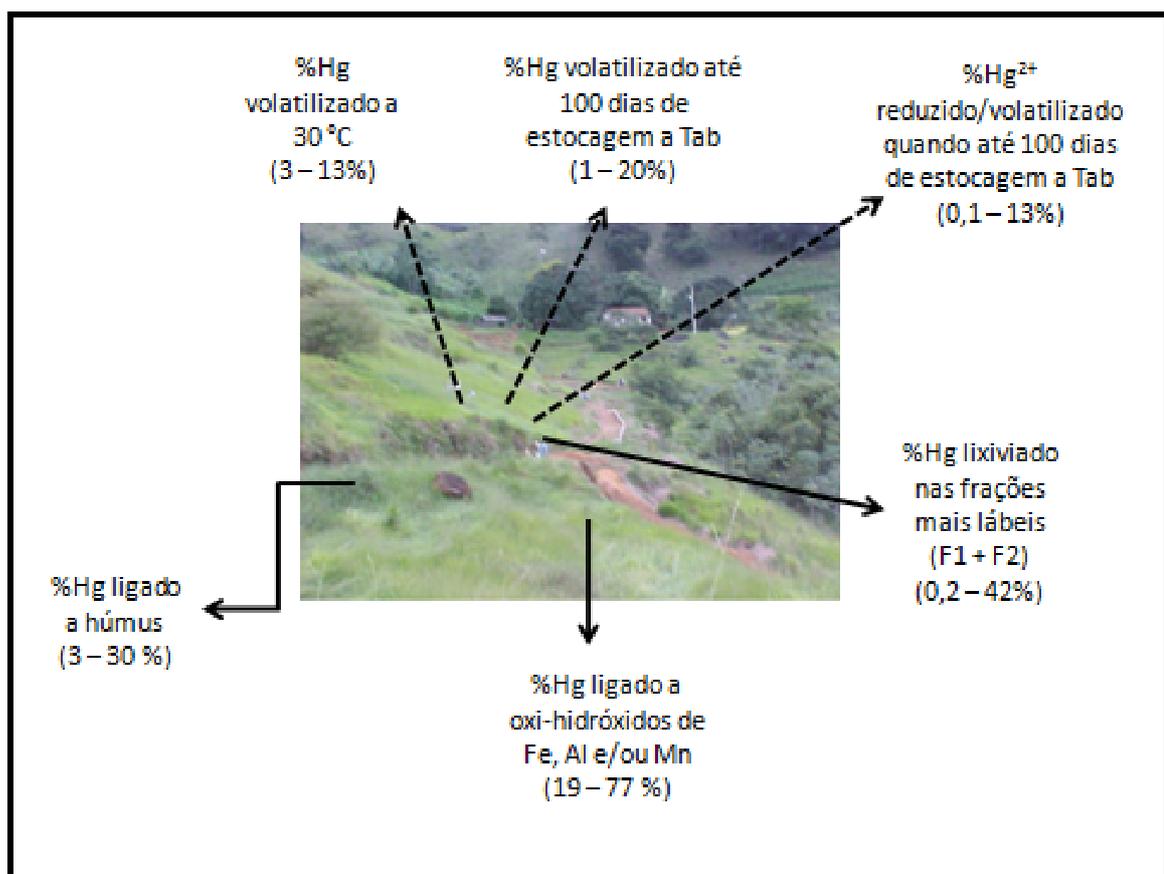
Diferente de outros metais, o mercúrio pode ser volatilizado da interface solo/atmosfera na forma de  $\text{Hg}^0$  ou, em menor extensão, na forma de outros compostos voláteis. O percentual de Hg volatilizado nas amostras D4 e D6 dopadas com  $\text{Hg}^{2+}$  foram baixos quando comparado com as mesmas amostras dopadas com  $\text{Hg}^0$ . Trabalhos feitos por Scholtz e colaboradores (2003) mostraram que existe uma tendência do percentual de  $\text{Hg}^{2+}$  reduzido e volatilizado em amostras de solos serem muito pequenos ao longo do ano, mesmo em diferentes condições climáticas. No caso da amostra D4, o percentual médio de Hg volatilizado ao longo de 100 dias de estocagem foi cerca de 5 e 6 % nas condições de Tbx e Tab respectivamente. A amostra D6, o percentual médio ao longo de 100 dias de estocagem foi cerca de 3 e 5 % nas condições de Tbx e Tab respectivamente.

Os estudos cinéticos de interconversão  $\text{Hg}^0/\text{Hg}^{2+}$  nas amostras de Descoberto mostraram que a oxidação das amostras dopadas com  $\text{Hg}^0$  ocorreu mais rápida que a redução das amostras dopadas com  $\text{Hg}^{2+}$ . As características físico-químicas do solo assim como as condições climáticas da região de Descoberto favorecem a oxidação do Hg em detrimento da redução e convalidam a tendência do Hg identificado na área contaminada ser encontrado predominantemente na forma de  $\text{Hg}^{2+}$ , como já foi descrito neste trabalho.

#### 4.8 Possíveis rotas que o mercúrio pode seguir na área contaminada de Descoberto

Conforme por Bisinoti e Jardim (2004), “o ciclo biogeoquímico do mercúrio é caracterizado pelas várias rotas que este composto pode seguir no ambiente.” A elucidação do ciclo biogeoquímico do Hg é de grande importância não apenas no âmbito regional, mas também mundial, uma vez que processos, como volatilização, lixiviação e/ou oxirredução do mercúrio podem levá-lo a formar espécies solúveis e torná-lo mais móvel no meio ambiente.

Com os testes realizados nesse trabalho foi possível fazer uma estimativa de como o mercúrio, decorrente de atividade antrópica, se comporta mediante diferentes meios de extrações (figura 25).



**Figura 25** – Possíveis rotas que o mercúrio pode seguir mediante análises feitas nas amostras de solo da área contaminada de Descoberto/MG

Nos solos da área contaminada de Descoberto, o mercúrio tende a ficar mais retido na matriz, ligando-se em maior quantidade (entre 19 e 77 %) aos oxihidróxidos de Fe, Al e Mn. Um percentual do Hg entre 3 e 30 % tende a ligar-se à fração húmica. O percentual de Hg contido nas amostras que pode ser lixiviado variou entre 0,2 e 42%. Na maioria das amostras estudadas este percentual foi baixo. Algumas amostras, especialmente as de concentrações mais baixas, o percentual de Hg lixiviado foi mais alto, chegando a 42%.

A emissão de Hg contido nas amostras mediante uma condição controlada de temperatura (30 °C) variou entre 3 e 13% da concentração total. Estudos feitos nas amostras de solos de Descoberto dopadas com  $\text{Hg}^0$  mostraram que num tempo de estocagem da amostra, mantida a temperatura ambiente, o percentual de Hg volatilizado variou entre 1 e 20% da concentração total do metal. Nas amostras dopadas com  $\text{Hg}^{2+}$ , mantidas estocadas a temperatura ambiente, parte deste mercúrio reduziu seu estado de oxidação e posteriormente volatilizou. O percentual de Hg volatilizado nestas amostras, num intervalo de tempo de estocagem de 100 dias variou entre 0,1 e 13% da concentração total.

O conjunto de dados deste trabalho deixa constatado que o Hg desta área tem baixa mobilidade. Mesmo considerando a baixa mobilidade do Hg nos solos superficiais desta área e que apenas uma pequena quantidade desse metal pode ser arrastada por águas de chuva, é importante destacar que o terreno onde se gerou a contaminação é bastante íngreme e este metal pode ser levado para outros sistemas hídricos da região e pode também ser transformado em compostos mais nocivos ao homem.

## Capítulo 5 – Conclusões gerais

---

Estudos realizados na área contaminada do município de Descoberto em Minas Gerais confirmam a presença de mercúrio em quantidades excessivas no solo. Em alguns pontos desta área a concentração de Hg está acima do limite estabelecido pela CETESB para intervenção em área agrícola ( $12 \text{ mg kg}^{-1}$ ). A não intervenção na área pode ocasionar riscos potenciais à saúde humana.

O estudo da distribuição do Hg nas diferentes frações granulométricas do solo mostrou que, apesar de haver um enriquecimento na fração mais fina ( $< 0,063 \text{ mm}$ ), como é o esperado, a fração arenosa ( $2 - 0,21 \text{ mm}$ ) também retém quantidades consideráveis do metal, podendo chegar a ser tão alta quanto  $41 \text{ mg kg}^{-1}$ .

Embora a fonte de contaminação dessa área, que foi de garimpo, é  $\text{Hg}^0$ , as análises por termodessorção/absorção atômica mostraram que parte desse mercúrio, que já se encontra há pelo menos 50 anos no local, está sofrendo oxidação, e o mercúrio oxidado fica adsorvido na matriz do solo de várias formas, incluindo adsorção na fase mineralógica e na fase orgânica do mesmo. Há amostras com concentrações tão altas quanto  $90 \text{ mg kg}^{-1}$ , nas quais o mercúrio se encontra praticamente todo como  $\text{Hg}^{2+}$ . Esta informação é muito importante para a avaliação do transporte de mercúrio no ambiente, bem como para entender o comportamento do metal ao utilizar métodos de descontaminação térmica ou outras.

As análises de amostras dos tanques e caixas de retenção mostram que partículas finas com teores altos de mercúrio estão sendo arrastadas e ficam retidas nos mesmos, o que mostra a necessidade de um bom controle na retenção desse material para evitar a contaminação dos cursos d'água.

Os resultados de fracionamento químico obtidos nesse trabalho mostraram que o mercúrio presente em Descoberto, decorrente de atividades de garimpo de ouro do século XIX, se encontra pouco disponível aos processos de solubilização que podem ocorrer no meio ambiente. Grande parte do metal, colocado no ambiente como  $\text{Hg}^0$ , oxidou-se e está ligado principalmente a óxidos hidróxidos de ferro, manganês e alumínio. É bem possível que parte do  $\text{Hg}^0$  tenha volatilizado nas épocas de maiores temperaturas nessa área, restando no solo principalmente o metal oxidado. Um percentual de Hg também está ligado à MO, em alguns casos pode chegar a perto de 30 %. Mesmos concluindo que o Hg desta área contaminada

tenha baixa mobilidade é importante considerar o terreno onde se gerou a contaminação é bastante íngreme. Portanto os solos superficiais da parte alta da área contaminada estão sujeitos a serem arrastados por águas de chuvas e serem levados para outros sistemas hídricos da região. Dentro dos sistemas hídricos podem ocorrer condições mais propícias para metilação do metal.

Quanto a concentração de Hg elementar, embora cerca de 90 % do Hg tenha sido volatilizado a 180 °C por 48 horas, o estudo de especiação mostrou que a espécie predominante nas amostras estudadas é  $\text{Hg}^{2+}$  e que o aquecimento promove a redução do metal e posteriormente sua volatilização. O tratamento em condições mais brandas como a 80 °C por 8 horas parece ser a condição mais adequada para determinar de forma indireta a concentração de  $\text{Hg}^0$  embora ainda não existam muitos trabalhos com o emprego desta condição de aquecimento para avaliação da quantidade dessa espécie. O tratamento térmico aliado a técnica de TDAAS e uma técnica de quantificação mostraram ser eficientes na avaliação dos métodos térmicos de determinação do Hg elementar, mostrando que existe a possibilidade de espécies oxidadas serem reduzidas e volatilizadas quando usados tratamentos a temperaturas mais altas e tempos mais longos.

Nos estudos de interconversão entre espécies de Hg os termogramas mostram que a oxidação do  $\text{Hg}^0$  dopado nas amostras ocorre em grande extensão. A redução também ocorreu nas amostras dopadas com  $\text{Hg}^{2+}$ . Os gráficos de cinética das amostras dopadas com  $\text{Hg}^0$  e  $\text{Hg}^{2+}$  mostraram que tanto a oxidação quanto a redução ocorrem em duas etapas, onde a primeira etapa nos dois estudos foi mais rápida. Porém a cinética de oxidação do metal é mais rápida que de redução e a temperatura do solo é um parâmetro importante na cinética de oxidação. O percentual de MO pode ser o principal fator que favoreceu o processo de oxidação do  $\text{Hg}^0$ .

## Capítulo 8 – Referências Bibliográficas

---

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. 1987. Lixiviação de resíduos. Rio de Janeiro: ABNT, 10 p. (NBR 10.005).

Adeniji, A. Bioremediation of arsenic, chromium, lead, and mercury. National Network of Environmental Management Studies Fellow for U.S. Environmental Protection Agency Washington, DC, 2004.

Alexandre, S.C. Avaliação de área contaminada por mercúrio total em Descoberto – Minas Gerais. Tese (Doutorado em Engenharia Civil). Universidade Federal de Viçosa. Minas Gerais. 2006.

Almeida, M.G.; Souza, C.M.M. 2007. Associação geoquímica de mercúrio com oxi-hidróxidos de alumínio, ferro e manganês em sedimentos superficiais da bacia inferior do Rio Paraíba do Sul, RJ, Brasil. Anais do XI Congresso Brasileiro de Geoquímica. Atibaia, Sociedade de Geoquímica, CD-ROM, 4p.

Alloway, B.J. Heavy Metals in Soils. New York, John Wiley & Sons, 339p., 1990.

Ambientebrasil. Ambiente água. Vida e morte nos rios. Disponível em <http://ambientes.ambientebrasil.com.br> (acesso em Junho, 2010).

Andrade, M.M. Utilização da Turfa Sphag Sorb no tratamento de solo contaminado com petróleo: avaliação físico-química e espectroscópica. Dissertação (mestrado em Química). Universidade Estadual de Londrina. Paraná. 2008.

ANVISA. Agencia Nacional de Vigilância Sanitária; Resolução RE nº 899, de 29/05/2003. (acesso em abril, 2009).

AreaSeg. Segurança e saúde do trabalho. Disponível em <http://www.areaseg.com/toxicos/mercurio.html> (acesso em abril, 2010).

Atkins, P.W. Físico-Química. Editora LTC, 6ª edição. Volume 3. Rio de Janeiro (RJ), 1999, 159 p.

Azevedo, F.A. Toxicologia do Mercúrio. Editora Rima. Edição 1. São Carlos (SP), 2003, 272 p.

Bahlmann, E.; Ebinghaus, R.; Ruck, W. Development and application of a laboratory flux measurement system (LFMS) for the investigation of the kinetics of mercury emissions from soils. *Journal of Environmental Management*. 81 (2006) 114–125.

Biester, H.; Müller, G.; Schöler, H.F. Binding and mobility of in soils contaminated by emissions from chlor-alkali plants. *Science of the Total Environment*. 284 (2002) 191-203.

Biester, H., Gosar M, Covelli S. Mercury speciation in sediments affected by dumped mining residues in the drainage area of the Idrija mercury Mine. *Environmental Science and Technology*. 34 (2000) 3330-3336.

Biester, H.; Zimmer, H. Solubility changes of mercury binding forms in contaminated soils after immobilization treatment. *Environmental Science and Technology*. 32 (1998) 2755-2772.

Biester, H.; Scholz C. Determination of mercury binding forms in contaminated soils: Mercury pyrolysis versus sequential extractions. *Environmental Science and Technology*. 31 (1997) 233-239.

Bisinot, M.C.; Jardim, W.F. O emprego de técnicas analíticas na especiação de metais pesados e sua importância para o estudo do ambiente. Caderno temático: UNICAMP. 2004.

Black, R. Pacto mundial para reduzir emissão de mercúrio é rejeitado. Disponível em: <http://www.bbc.co.uk/portuguese/reporterbbc/story/2005> (acesso em abril, 2010).

Bloom, N.S.; Preus, E.; Katon, J.; Hiltner, M. Selective Extractions to assess the biogeochemically relevant fractionation of inorganic mercury in sediments and soils. *Analytica Chimica Acta*. 479 (2003) 233-248.

Blake, M.; Verbrugge, D.A. Inorganic Elemental Analyses at the Alaska State Public Health Laboratory. (2005) Disponível em <http://acs.confex.com> (acesso em junho, 2010).

Bollen, A.; Wenke, A.; Biester, H. Mercury speciation analyses in  $\text{HgCl}_2$  - contaminated soils and groundwater – Implications for risk assessment and remediation strategies. *Water Research*. 42 (2008) 91 – 100.

Boszke, L.; Kowalski, A.; Szczucin, W.; Rachlewicz, G.; Lorenc, S.; Siepak, J. Assessment of mercury mobility and bioavailability by fractionation method in sediments from coastal zone inundated by the 26 December 2004 tsunami in Thailand. *Environmental Geology*. 51 (2006) 527–536.

Boszke, L.; Kowalski, A.; Siepak J. Fractionation of mercury in sediments of theWarta River (Poland). *Environmental Engineering* – Pawłowski, Dudzińska e Pawłowski (eds) 2007 Taylor & Francis Group, London, ISBN13 978-0-415-40818-9.

Boszke, L.; Kowalski, A.; Astel, A.; Baranowski, A.; Gworek B.; Siepak J. Mercury mobility and bioavailability in soil from contaminated Área. *Environmental Geology*. 55 (2008) 1075–1087.

Bouffard, A.; Amyot, A.M. Importance of elemental mercury in lake sediments. *Chemosphere* 74 (2009) 1098–1103.

Câmara, V.M.; Filhote, M.I.F.; Lima, M.I.M.; Alheira, F.V.; Martins, M.S.; Dantas, T.O.; Luiz, R.R. Metodologia para prevenir exposição ao mercúrio em adolescentes de garimpos de ouro em Mariana, Minas Gerais, Brasil. *Cad. Saúde Públ. Rio de Janeiro*, 12 (1996) 149-158.

Casarini, D.C.P.; Michelino, G.G.; Minelli, M.S. Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no estado de São Paulo. CETESB, São Paulo; (2001). pp. 145.

CDTN/FEAM. Diagnóstico da Contaminação Ambiental em Descoberto, Minas Gerais, em decorrência do afloramento de mercúrio em dezembro de 2002: relatório técnico 2005. Belo Horizonte, Minas Gerais, Brazil, 171 pp.

CDTN/FEAM. Diagnóstico da Contaminação Ambiental em Descoberto, Minas Gerais, em decorrência do afloramento de mercúrio em dezembro de 2002: relatório técnico final 2006. Belo Horizonte, Minas Gerais, Brazil, 200 pp.

CETESB/Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Manual de gerenciamento de áreas contaminadas. 2005. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo>. (acesso em março, 2010).

Chadwick, S.P.; Babiarz, C.L.; Hurley, J.P.; Armstrong, D.E. Influences of iron, manganese, and dissolved organic carbon on the hypolimnetic cycling of amended mercury. *Science of the Total Environment* 368 (2006) 177– 188

Chasin, A.M.; Chasin, M.; Salvador, M. C. Validação de métodos cromatográficos em análises toxicológicas. *Revista Farmaceutica Bioquimica*. Universidade de São Paulo, v.30, n.2, p. 49-53, 2004.

CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Disponível em [www.mma.gov.br/conama](http://www.mma.gov.br/conama) (acesso em abril, 2010).

Da Silva, T.V.; Lange, L.C.; de Tello, C.C.O.; Teixeira, L.A.V. Estudo comparativo de normas de lixiviação aplicadas a resíduos perigosos solidificados / estabilizados em cimento. XXVIII congresso interamericano de engenharia sanitária ambiental. Cancúm, México. 2002.

DNPM/Departamento Nacional de Produção Mineral. Anuário Mineral Brasileiro de 2007. Disponível em: <http://www.dnpm.gov.br> (acesso Agosto, 2010).

Durão Júnior, W. A.; Castro A. C.; Windmöller, C. C. Mercury reduction studies to facilitate the thermal decontamination of phosphor powder residues from spent fluorescent lamps. *Waste Management*, 28 (2008) 2311–2319

Durão Júnior, W.A.; Palmiere, H.E.L.; Trindade, M.C.; Branco O.E.A.; Carvalho Filho, C.A.; Fleming, P.M.; Da Silva, J.B.B.; Windmöller, C.C. Speciation, distribution, and transport of mercury in contaminated soils from Descoberto, Minas Gerais, Brazil. *Journal of Environmental Monitoring*, 11 (2009) 1056–1063

Earth Works Group. 50 Pequenas Coisas Que Você Pode Fazer Para Salvar a Terra. Disponível em: <http://site1.unibh.br/imgMarketing/wordpress/ciencias> (acesso Abril, 2008).

Egreja Filho, F.B., Extração seqüencial de metais pesados em solos altamente intemperizados: utilização de componentes-modelo e planejamentos com misturas

ternárias na otimização do método. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas). Universidade Federal de Viçosa, Viçosa/MG, 2000.

EMBRAPA/Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária S. Sistema brasileiro de classificação de solos. 2<sup>a</sup> ed. Rio de Janeiro, 1999, 411 pp.

Green, P.G.; Jensen, J. Elemental mercury balance of a San Francisco Bay dominant tidal plant species, *Salicornia virginica*. Abstracts of Papers, 232nd ACS National Meeting, San Francisco, CA, United States, Sept. 10-14, (2006).

Guedes, Nívea Cristina de Carvalho. Protocolo de avaliação do Mercúrio potencialmente tóxico em águas naturais. Tese (Doutorado em Química). Instituto de Química da Universidade de Campinas, Campinas/SP, 2009.

Gurjão, R. S.; Lemos, V.P.; Lima da Costa, M.; Dantas Filho, H.A.; Dantas K.G.F.; Lima, W.T.S.; Kern, D.C. Behavior of mercury in soil profiles from sítio ilha de Terra-Caxiuanã, Pará. *Química Nova* 33 (2010) 821-826

Gustin, M. S.; Biester, H.; Kim, C. S. Investigation of the light-enhanced emission of mercury from naturally enriched substrates. *Atmospheric Environment*. 36 (2002) 3241-3254

Guedron, S.; Grangeon, S.; Lanson, B.; Grimaldi, M. Mercury speciation in a tropical soil association; Consequence of gold mining on Hg distribution in French Guiana. *Geoderma*. 153 (2009) 331–346.

Higuera, P., Oyarzun, R., Biester, H., Lillo, J., Lorenzo, S. A first insight into mercury distribution and speciation in soils from the Almadén mining district, Spain. *Journal of Geochemical Exploration* 80 (2003) 95–104.

Houserová, P.; Matijèek, D.; Kubáò, V. High performance liquid chromatographic/ion-trap mass spectrometric speciation of aquatic mercury as its pyrrolidinedithiocarbamate complexes. *Analytica Chimica Acta*. 596 (2007) 242-250.

INMETRO. Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial; Orientações sobre Validação de Métodos e Ensaio Químicos, DOQ-CGCRE-008, 2003.

Ipolyi, I.; Massanisso, P.; Sposano, S.; Fodor, P.; Morabito, R. Concentration levels of total and Methylmercury in mussel samples collected along the coasts of Sardinia Island, Italy. *Analytica Chimica Acta*. 505 (2004) 145-151.

Issaro, N.; Abi-Ghanem, C.; Bermond, A. Fractionation studies of mercury in soils and sediments: A review of the chemical reagents used for mercury extraction. *Analytica Chimica Acta* 631 (2009) 1–12.

Kim CS, Bloom NS, Rytuba JJ, Brown GE. Mercury Speciation by X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy and Sequential Chemical Extractions: A Comparison of Speciation Methods. *Environmental Science and Technology*. 37 (2003) 5102-5108.

Kocman, D., Horvat, M., Kotnik J. Mercury fractionation in contaminated soils from the Idrija mercury mine region. *Journal of Environmental Monitoring*. 6 (2004) 696–703.

Leermakers, M.; Baeyens, W.; Quevauviller, P.; Horvat, M. Mercury in environmental samples: Speciation, artifacts and validation. *Trends in Analytical Chemistry*. 5 (2005) 383-393.

Licht, O.A.B., Mello, C.S.B., Silva, C.R. Prospecção Geoquímica. Depósitos minerais metálicos, não-metálicos, óleos e gás. CPRM. Rio de Janeiro, 2007, 788 p.

Lima, M.M.A. História de Descoberto. Folha especial: folha da cidade em homenagem a Descoberto, 2000.

Linhares, L.A., Avaliação da vulnerabilidade de solos representativos de Minas Gerais à contaminação por metais pesados baseada em estudos de adsorção e processos de extração. Tese (Doutorado em Química). Instituto de Química da Universidade Federal de Minas Gerais, 2009.

Magarelli, G.; Fostier, A.H. Quantificação de fluxos de mercúrio gasoso na interface solo/atmosfera utilizando câmara de fluxo dinâmico: aplicação na bacia do rio Negro. Química Nova, 28 (2005) 968-974.

Mauro, J.B.N., Guimarães, J.R.D., Melamed, R. Aguapé agrava contaminação por mercúrio. Ciência Hoje. 1999, 25, 68-71.

Meurer, E.J. Fundamentos de Química dos Solos. Editora: Gênese, 3ª edição. Porto Alegre, 2006, 285 p.

Melamed, R.; Villas Bôas, R.C. Mecanismos de interação físico-química e mobilidade do mercúrio em solos, sedimentos e rejeitos de garimpo de ouro. Serie Tecnologia Ambiental, 25; Rio de Janeiro: CETEMMCT, 2002.

Micaroni, RCCM. Bueno, MIMS. Jardim, WF. 2000. Compostos de mercúrio, Revisão de métodos de determinação, tratamento e descarte. Química Nova, 23(4): 487-495.

MINEROPAR. Levantamento Geoquímico Multielementar do Estado do Paraná. Relatório final de projeto, 2005. Curitiba, Paraná, Brasil, 411 p.

Mishra, S.; Tripathi, R.M.; Bhalke, S.; Shukla, W.K.; Puranik, V.D. Determination of methylmercury and mercury(II) in a marine ecosystem using solid-phase microextraction gas chromatography-mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*. 551 (2005) 192–198.

Nascimento, E.S.; Chasin A.A.M. Ecotoxicologia do mercúrio e seus compostos. *Cadernos de Referência Ambiental*, 1. Salvador : 2001. 176 p.

Palmieri, H.E.L.; Nalini, H.A.; Leonel, L.V.; Windmüller C.C.; Santos R.C.; Brito, W. Quantification and speciation of mercury in soils from the Tripuí Ecological Station, Minas Gerais, Brazil. *Science of The Total Environment*. 368 (2006) 69-78.

Palmieri, H.E.L., certificado de análise TR2100265/2005, Serviço de Química e Radioquímica do CDTN, 2005.

Palmieri, H.E.L. Distribuição, especiação e transferência de Hg e As para a biota em áreas do sudeste do Quadrilátero Ferrífero, MG. Tese (doutorado e ciências naturais), Geologia. Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro Preto. Minas Gerais.

Pestana, M.H.D.; Lechler, P.; Formoso, M.L.L.; Miller, J. Mercury in sediments from gold and copper exploitation areas in the Camaquã River Basin, Southern Brazil. *Journal of South American Earth Sciences* 13 (2000) 537-547.

POLEZA, S.C.G.L. Avaliação do efeito do metilmercúrio ( $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ ) em *Hoplias malabaricus*, através da frequência de aberrações cromossômicas e dos ensaios cometa e micronúcleo. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Biológicas, Departamento de Genética, Curitiba, 2004.

Raposo, C.; Windmüller, C.C.; Durão Júnior, W.A. Mercury speciation in fluorescent lamps by thermal release analysis. *Waste Management*. 23 (2003) 879-86.

Rezende, P.S. Avaliação da distribuição e mobilidade de elementos traço em sedimentos da bacia hidrográfica do rio São Francisco. Dissertação de mestrado, Instituto de Química da Universidade Federal de Minas Gerais, 2009.

Ricotta, Angela C.; Boylan, Helen M. Field application of the direct mercury analyzer ( DMA ). Annual Meeting & Exhibition Proceedings CD-ROM - Air & Waste Management Association, 92nd, St. Louis, MO, United States, June 20-24, 1999 (1999), 4346-4350.

Serpa, ABB. 1º Mostra de Trabalhos de Graduação e Pós-Graduação. Disponível em <http://www.maea.ufjf.br/resumos> (acesso em abril, 2008).

Shuvaeva, O.V., Gustaytis, M.A., Anoshin, G.N. Mercury speciation in environmental solid samples using thermal release technique with atomic absorption detection. *Analytica Chimica Acta*. 621 (2008) 148–154.

Sladek C, Gustin MSC. Evaluation of sequential and selective extraction methods for determination of mercury speciation and mobility in mine waste. *Applied Geochemistry*. 2003; 18: 567-576.

Sladek C, Gustin MS, Biester H, Kim C. Application of three methods for determining mercury speciation in mine waste. *Geochemistry. Exploration Environment Analysis*. 2 (2002) 369-375.

Stevenson, F.J. *Húmus Chemistry*. New York, John Wiley and Sons, 1982. 443p.

Scholtza, M.T.; Van Heysta, B.J.; Schroederb, W.H. Modelling of mercury emissions from background soils *The Science of the Total Environment* 304 (2003) 185–207

Schulz R.S, Fleming D.E, Genovese J., Ingraham D.J. Discovery, definition and rehabilitation of a site contaminated with mercury in pristine rural land near Jarrahdale, Western Australia. In: Johnston Colin D, editor. Proceedings of the Contaminated Site Remediation Conference, 21 March-25 March 1999, Fremantle, Australia, 1999, 173-180.

Takase, I.; Pereira, H.B.; Luna, A.S. A geração química de vapor em espectrometria atômica. Quím. Nova, Nov./Dec. 2002, vol.25, no.6b, p.1132-1144.

Tinôco, A.A.P. Avaliação da contaminação por mercúrio em Descoberto, MG. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Universidade Federal de Viçosa, Viçosa/MG, 2008.

U.S. EPA. United State. Environmental Protection Agency. Treatment Technologies for Mercury in Soil, Waste, and Water. Washington, DC 20460. Agosto 2007, 133 pp.

U.S. EPA. United State. Environmental Protection Agency. Disponível em <http://www.epa.gov> (acesso em abril, 2010).

Valle CM, Santana G, Windmöller CC. Mercury Conversion Processes in Amazon Soils Evaluated by Thermodesorption Analysis. Brazil. Chemosphere 2006; 65: 1966-1975.

Valle, C. M., Especificação, Quantificação, Distribuição e Comportamento Redox do Mercúrio em alguns Solos da Região de Manaus, AM. Tese (Doutorado em Química). Instituto de Química da Universidade Federal de Minas Gerais, 2005.

Valle, C.M., Santana, G.P., Augusti, R., Egreja Filho, F.B., Windmöller, C.C. Speciation and quantification of mercury in Oxisol, Ultisol, and Spodosol from Amazon (Manaus, Brazil). Chemosphere. 58 (2005) 779-792.

Varejão, E.V.V.; Bellato, C.R.; Fontes, M.P.F. Mercury fractionation in stream sediments from the Quadrilátero Ferrífero gold mining region, Minas Gerais State, Brazil. *Environ Monit Assess.* 157 (2009) 125–135.

Veiga M.M; Baker R.F. Protocols for environmental and health assessment of mercury released by artisanal and small-scale gold minners. Viena, 2004, 294 pp.

WHO / World Health Organization. Methylmercury, 1990. Disponível em [www.inchem.org](http://www.inchem.org). (acesso em março de 2010)

WHO / World Health Organization. Mercury-environmental aspects. *Environmental Health Criteria* 1989; 86: 115 pp.

Windmüller, C.C., Especiação de Mercúrio em Solos Contaminados por Termodessorção-Absorção atômica. Tese (Doutorado em Química). Instituto de Química da Universidade de Campinas, Campinas/SP, 1996.

Windmüller, C.C.; Santos, R.C.; Athayde, M.; Palmieri, H.E.L. Distribuição e especiação de mercúrio em sedimentos de áreas de garimpo de ouro do quadrilátero ferrífero (MG). *Química Nova.* 30 (2007) 1088-1094.

## **APÊNDICE**

**Produção científica durante o período de execução da  
tese**

## **Trabalhos apresentados em eventos**

### **Resumos expandidos publicados em anais de congressos**

Durão Júnior, W. A. ; Carlos A. C. Filho ; de Aquino Branco, Otávio Eurico ; Fleming, Peter Marschall ; Helena E. L. Palmieri ; Windmöller, C. C. Extração seqüencial de mercúrio em solos contaminados da zona rural do município de Descoberto, Minas Gerais. In: VIII International Symposium on environmental geochemistry, 2009, Ouro Preto, 2009.

Durão Júnior, W. A.; Helena E. L. Palmieri ; Otávio E. A. Branco ; Peter Marshall Fleming ; José. B. B. Silva ; Cláudia C. Windmöller . Espécies Voláteis de Mercúrio em Solos da Zona Rural do Município de Descoberto/MG. In: XI Encontro Nacional Sobre Contaminantes Inorgânicos, 2008, Campinas. XI ENCI, 2008. v. 1. p. 140-142.

### **Resumos publicados em anais de congressos**

Magalhães, N. C. ; Durão Júnior, Walter Alves ; Windmöller, C. C. . Estudos de volatilização do mercúrio mediante o preparo de amostras de solo. Sociedade Brasileira de Química, 2009, Fortaleza. Encontro Nacional da SBQ, 2009.

Rezende, P.; Durão Júnior, W. A.; Moura, P ; Windmöller, C. C. Especiação de Mercúrio em Sedimentos da Bacia do Rio São Francisco por TDAAS. In: ESPEQ-BRASIL, 2009, SÃO PEDRO. SPEQ-BRASIL, 2009.

Moura, P ; Rezende, P. ; Durão Júnior, W. A. ; Costa, L. . Quantificação e distribuição de mercúrio em Sedimentos da Bacia do Rio São Francisco. In: 31<sup>o</sup> Reunião anual da Sociedade Brasileira de Química, 2008, Águas de Lindóia. Sociedade Brasileira de Química, 2008.

Durão Júnior, W. A. ; Carlos A. C. Filho ; Helena E. L. Palmieri ; José. B. B. Silva ; Otávio E. A. Branco ; Peter Marshall Fleming ; Reginaldo P. ; Cláudia C. Windmöller . Estudos de volatilização de Hg em solo contaminado de Descoberto/MG. In: 31<sup>o</sup> Reunião anual da SBQ, 2008, Águas de Lindóia. Química Ambiental. São Paulo, 2008.

Rodrigo Argolo Toscano ; Durão Júnior, Walter Alves ; Cláudia C. Windmöller . Efeito do preparo de amostra de solo em análise de mercúrio por TDAAS. In: XXII

SBQ, 2008, Belo Horizonte XXII SBQ - REGIONAL, 2008.

Durão Júnior, W. A. ; Helena E. L. Palmieri ; Mauro C. Trindade ; Otávio E. A. Branco ; Peter Marshall Fleming ; José. B. B. Silva ; Cláudia C. Windmöller .  
Quantificação de Mercúrio em solos contaminados do município de Descoberto-MG. In: 14° Encontro Nacional de Química Analítica, 2007, João Pessoa.

## **Artigos Escritos**

*Speciation, distribution, and transport of mercury in contaminated*

Aceito para publicação no periódico Journal of Environmental Monitoring (anexo)

*Study of the fraction and environmental availability of mercury in contaminated soils in the city of Descoberto, Minas Gerais, Brazil*

Submetido ao Journal of Environmental Monitoring, aguardando revisão (anexo)