

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Instituto de Ciências Exatas

Departamento de Química

Liliane Catone Soares

Mercúrio em Solos do Sudeste Brasileiro: Interações e Avaliação da Vulnerabilidade Perante  
Mercúrio Elementar e Mercúrio (II)

BELO HORIZONTE

2015

UFMG / ICEx / DQ 1064<sup>a</sup>

T.481<sup>a</sup>

Liliane Catone Soares

Mercúrio em Solos do Sudeste Brasileiro: Interações e Avaliação da Vulnerabilidade Perante  
Mercúrio Elementar e Mercúrio (II)

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

Belo Horizonte

2015

S676m Soares, Liliâne Catone.  
2015 Mercúrio em solos do sudeste brasileiro: Interações  
T e avaliação da vulnerabilidade perante mercúrio  
elementar e mercúrio(II) [manuscrito] / Liliâne Catone  
Soares. 2015.  
[xiii], 167f.: il.

Orientadora: Maria Irene Yoshida  
Coorientador: Fernando Barboza Egreja Filho

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

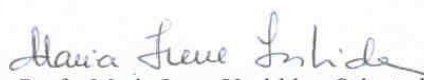
1. Mercúrio- Teses 2. Vulnerabilidade- Teses 3.  
Solos tropicais - Teses 4. Adsorção - Teses 5.  
Termodessorção - Teses. I. Yoshida, Maria Irene  
Orientador II Egreja Filho, Fernando Barboza  
Coorientador III. Título.



**"Mercúrio em Solos do Sudeste Brasileiro: Interações e Avaliação da Vulnerabilidade Perante Mercúrio Elementar e Mercúrio(II)"**

**Liliane Catone Soares**

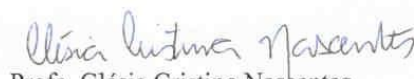
Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

  
Prof. Maria Irene Yoshida - Orientadora  
UFMG

  
Prof. Fernando Barboza Egreja Filho - Coorientador  
UFMG

  
Prof. Mauricio Paulo Ferreira Fontes  
UFV

  
Prof. César Reis  
UFV

  
Prof. Clésia Cristina Nascentes  
UFMG

  
Prof. Guilherme Dias Rodrigues  
UFMG

Belo Horizonte, 25 de fevereiro de 2015.

Esse trabalho foi desenvolvido no Departamento de Química da UFMG sob a orientação da professora Maria Irene Yoshida e co-orientação do professor Fernando Barboza Egreja Filho.

Aos meus pais Maria Aparecida e Zezé.

À minha irmã Lilian.

Ao meu companheiro Maurício.

Aos meus amigos verdadeiros.

Aos meus grandes mestres.

## AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Maria Aparecida e Zezé, pelo suporte, compreensão, força e por serem exemplos de vida.

À minha irmã, Lilian, pelo apoio emocional, pelas discussões envolvendo geologia e química, e pela confecção do mapa de locais de coleta.

Ao Maurício Patitucci, pelo companheirismo, dedicação, apoio, compreensão e pela ajuda com os programas computacionais.

À professora Maria Irene Yoshida, orientadora, pela dedicação, serenidade, sabedoria e apoio financeiro para realização do trabalho.

Ao professor Fernando Barboza Egreja Filho, orientador, grande educador e amigo, por compartilhar sua sabedoria e amplos conhecimentos, pela paciência, compreensão, incentivo e apoio que tanto contribuíram para o meu desenvolvimento profissional e pessoal.

À professora Clésia Cristina Nascentes, pelas aulas de Analítica Avançada, essenciais para o aprimoramento do trabalho realizado, e pela extensa colaboração como membro da defesa de qualificação, pré-banca e banca.

Aos professores Maurício Fontes, César Reis e Guilherme Dias, membros da banca de defesa, e aos professores Marcelo Martins Sena e Paulo Jorge Sanches Barbeira, membros da banca de qualificação, pelas valiosas colaborações para aperfeiçoamento do trabalho final.

À professora Luiza de Marilac, pela amizade e carinho, por me auxiliar extensamente no laboratório, sempre tão solícita e humilde, por compartilhar seus amplos conhecimentos e por todo apoio pessoal e profissional.

Ao professor Valmir Fascio, pelos grandes ensinamentos e pela constante boa vontade e disposição em me auxiliar nos mais diversos trabalhos, inclusive no que se diz respeito à informática e eletrônica.

À profesora Lucília Linhares, pelos dados de caracterização dos solos e por ser sempre tão solícita, mesmo à distância.

Aos professores Amary César e Simone Tófani, pelos valiosos ensinamentos durante o período em que trabalhei no EaD.

Ao professor Edward de Souza, meu orientador de Mestrado, que também contribuiu muito para a minha formação pessoal e profissional. E por estar disposto a me ajudar mesmo depois de ter aposentado.

À professora Cláudia Carvalhinho, pelos equipamentos DMA e TDAAS, fundamentais para execução do trabalho e pelas ideias trocadas.

À professora Dayse Carvalho, pela amizade, pelos conselhos e por todo apoio pessoal e profissional.

À minha querida amiga e colega de departamento Virgínia Ribeiro, por todo apoio e amizade sincera e por me proporcionar ótimas conversas de outros assuntos muito além da Química.

Ao meu amigo Fernando Fulgêncio, pelas conversas inteligentes e, acima de tudo, por me ajudar a tomar decisões essenciais na minha vida pessoal.

Às minhas amigas do laboratório 249: Camila Vital, Louise Mendes, Elizangela Augusta e Patrícia Rezende por todo apoio e compartilhamento das angústias em comum.

À minha amiga Cristina Bernardes, pelo carinho e pela grande ajuda com o programa Matlab.

Aos meus amigos e colegas de graduação: Ana Paula Carvalho, Bruno Rocha, Júnia Alves, Meiriane Cristina e Thiago Freitas por todo apoio, carinho e longa amizade.

Aos meus amigos farmacêuticos Guilherme Rocha e Dhionne Gomes pelo apoio e amizade sincera.

Aos meus ex-professores do CEFET-MG e colegas de trabalho pela grande experiência compartilhada.

Aos alunos de IC e estagiários: Pedro, Lilian, Nayara, Matheus, Fernanda, Izabela e Letícia pela amizade e pelo auxílio em diferentes momentos da parte experimental.

À Paulete e Marani, secretárias da pós-graduação, por toda ajuda prestada, paciência e boa vontade.

À CAPES e ao CNPQ pela concessão da bolsa para o desenvolvimento do trabalho.

À Universidade Federal de Minas Gerais e ao Departamento de Química, pela oportunidade de realização desse trabalho.



*“The animals of the world exist for their own reasons. They were not made for humans any more than black people were made for whites or women for men”.*

*“Os animais do mundo existem para seus próprios propósitos. Não foram feitos para os seres humanos, do mesmo modo que os negros não foram feitos para os brancos, nem as mulheres para os homens”.*

Alice Walker

*“Experience is a matter of sensibility and intuition, of seeing and hearing the significant things, of paying attention at the right moments, of understanding and coordinating. Experience is not what happens to a man; it is what a man does with what happens to him”.*

*“A experiência é uma questão de sensibilidade e intuição, de ver e ouvir as coisas significativas, de prestar atenção nos momentos certos, de compreensão e de coordenação. Experiência não é o que acontece com um homem; é o que um homem faz com o que acontece com ele”.*

Aldous Huxley

## SUMÁRIO

<b>RESUMO</b>	<b>i</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>ii</b>
<b>LISTA DE FIGURAS</b>	<b>iii</b>
<b>LISTA DE TABELAS</b>	<b>vii</b>
<b>LISTA DE SIGLAS, SÍMBOLOS E ABREVIATURAS</b>	<b>ix</b>
<b>APRESENTAÇÃO</b>	<b>xi</b>
<b>MOTIVAÇÃO E OBJETIVOS</b>	<b>xii</b>
<b>CAPÍTULO 1: FUNDAMENTOS TEÓRICOS</b>	<b>1</b>
PARTE 1: Propriedades, toxicidade, ciclo biogeoquímico e métodos de determinação e especiação de mercúrio em solos	1
1. O mercúrio no meio ambiente	1
1.1. Ciclo biogeoquímico	1
1.2. Toxicidade	8
2. Determinação e especiação de mercúrio no solo	10
2.1. A técnica de termodessorção	14
PARTE 2: Aspectos gerais da adsorção de metais em solos	16
3. Vulnerabilidade e bomba química	17
4. O fenômeno de adsorção	18
4.1. Isotermas de adsorção	20
4.2. O modelo de Langmuir	25
4.3. O modelo de Freundlich	25
5. Referências	27
<b>CAPÍTULO 2: DETERMINAÇÃO DO TEOR NATURAL DE MERCÚRIO DOS SOLOS E SUA CORRELAÇÃO COM AS CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS E FÍSICAS</b>	<b>34</b>
1. Introdução	34
2. Parte Experimental	36
2.1. Localização geográfica, amostragem e caracterização dos solos	36

2.2. Quantificação e especiação de mercúrio	39
2.3. Tratamentos estatísticos	39
3. Resultados e discussão	40
4. Conclusões	56
5. Referências	56

### **CAPÍTULO 3: AVALIAÇÃO DA VULNERABILIDADE DOS SOLOS PERANTE MERCÚRIO II**

<b>1. Introdução</b>	<b>61</b>
<b>2. Parte Experimental</b>	<b>63</b>
2.1. Experimento de adsorção	63
2.1.1. Construção das isotermas de adsorção	63
2.1.2. Análise do mercúrio adsorvido por Termodesorção/Absorção atômica (TDAAS)	64
2.2. Experimento de extração	64
2.2.1. Incubação com solução de Hg <sup>2+</sup>	64
2.2.2. Determinação das frações disponível e total de mercúrio	65
<b>3. Resultados e discussão</b>	<b>67</b>
3.1. Isotermas de adsorção	67
3.2. Análises por TDAAS	79
3.2.1. Diferenciação de sítios de adsorção	79
3.2.2. Diferenciação dos perfis de TDAAS após as extrações com cloreto e nitrato de potássio	81
3.3. Avaliação da vulnerabilidade dos solos	82
<b>4. Conclusões</b>	<b>101</b>
<b>5. Referências</b>	<b>102</b>

### **CAPÍTULO 4: AVALIAÇÃO DA VULNERABILIDADE DOS SOLOS PERANTE MERCÚRIO ELEMENTAR**

<b>1. Introdução</b>	<b>106</b>
<b>2. Parte Experimental</b>	<b>108</b>
2.1. Incubação	108
2.2. Análise de termodesorção	110
2.3. Extração e quantificação do mercúrio retido	110

2.3.1. Fração total	110
2.3.2. Fração Disponível	111
2.3.3. Quantificação	111
3. Resultados e discussão	112
3.1. Capacidade de retenção e acumulação do mercúrio dos solos	114
3.2. O papel da matéria orgânica na retenção e oxidação do mercúrio elementar	118
3.2.1. Avaliação da vulnerabilidade dos solos perante deposição de mercúrio atmosférico	128
4. Conclusões	137
5. Referências	138

**CAPÍTULO 5: CONSIDERAÇÕES FINAIS, CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS** 141

**APÊNDICE E ANEXOS** 145

**APÊNDICE: Quantificação de mercúrio em solos por termodesorção acoplada à espectrometria de absorção atômica (TDAAS)** 146

**ANEXO 1: DMA-80 *Direct Mercury Analyzer*** 165

**ANEXO 2: MÉTODO 7470A (PRIMEIRA PÁGINA)** 167

## RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo avaliar a influência das características físicas e químicas de solos da região sudeste do Brasil, sem influência antropogênica, no teor de mercúrio natural dos mesmos e na retenção de mercúrio atmosférico e íon mercúrico pelos solos para determinar a vulnerabilidade desses solos perante à contaminação por mercúrio.

No primeiro momento, determinou-se o teor de mercúrio natural dos solos empregando-se um analisador direto de mercúrio (DMA-80) e correlacionou-as com as características físicas e químicas dos solos. A faixa de concentração de mercúrio encontrada foi desde o limite de detecção ( $0,0001 \mu\text{g kg}^{-1}$ ) a  $215 \pm 9 \mu\text{g kg}^{-1}$ . O teor de mercúrio dos solos correlacionou-se principalmente com o teor de argila e o pH.

No segundo momento, foram determinadas as isotermas de adsorção de  $\text{Hg}^{2+}$  nesses solos e ajustados os modelos de Langmuir e Freundlich. Além disso, os solos foram incubados com solução de  $\text{Hg}^{2+}$  e posteriormente determinou-se a fração total e disponível de mercúrio. Os teores de fração disponível indicaram que a presença de matéria orgânica humificada diminui a vulnerabilidade do solo à contaminação por  $\text{Hg}^{2+}$  quando se comparam horizontes A e B do mesmo solo. Os solos mais vulneráveis à contaminação por mercúrio  $\text{Hg}^{2+}$  são CXd-B, LVAd<sub>2</sub>-B e RQo-C e os menos vulneráveis são CXbe-B, NVef-A, LVd-A, TCp-B, PVA-A, NVef-B, TCp-A, CXbe-A, LVAd<sub>1</sub>-B e LVAd<sub>1</sub>-A.

Para avaliação da influência das propriedades químicas e físicas dos solos nos processos de retenção de mercúrio atmosférico e oxidação nos solos, amostras incubadas com mercúrio elementar foram submetidas à TDAAS e determinação da fração disponível.

A retenção de mercúrio gasoso pelos solos variou em função do tipo de solo em contato com o vapor de mercúrio. Após a incubação, os teores de mercúrio variaram entre  $0,6 \pm 0,2 \mu\text{g g}^{-1}$  e  $735 \pm 23 \mu\text{g g}^{-1}$ . Dentre as características dos solos responsáveis pela retenção do mercúrio a partir do  $\text{Hg}^0$  destacaram-se a matéria orgânica, o pH e a CTC, nesta ordem de importância. Para todos os solos, ocorreu oxidação do mercúrio elementar. Os fatores que influenciam no aumento da vulnerabilidade dos solos são os mesmos que influenciam na capacidade de retenção de mercúrio atmosférico e no teor de mercúrio natural dos solos, como altos valores de pH, CTC e teores de argila, matéria orgânica e óxidos de ferro e alumínio. Os solos menos vulneráveis à contaminação de mercúrio atmosférico são LVd-A, RQo-C e LVad<sub>1</sub>-B e os solos mais vulneráveis são CXbe-A, TCp-A e CXbe-B.

Palavras-chave: mercúrio, vulnerabilidade, solos tropicais, adsorção, termodessorção

## ABSTRACT

*This study aimed to evaluate the influence of physical and chemical soil characteristics of southeastern Brazil, without anthropogenic influence, in the natural mercury content of soils and retention of atmospheric mercury and mercuric ion by soils in order to determine the soil vulnerability to mercury.*

*At first, the natural mercury content of soils was determined employing a direct mercury analyzer (DMA- 80) and correlated with the physical and chemical soil characteristics. The mercury concentration range found was from limit of detection ( $0.0001 \mu\text{g kg}^{-1}$ ) to  $215 \pm 9 \mu\text{g kg}^{-1}$ . The soil mercury content was correlated mainly with the clay content and pH.*

*Following, Langmuir and Freundlich models were fitted to mercury adsorption data. Moreover, the soils were incubated with  $\text{Hg}^{2+}$  solution and it was determined the mercury available and total fractions. The levels of the available fraction indicated that the presence of humified organic matter decreases the vulnerability to contamination of the soil by  $\text{Hg}^{2+}$  when comparing A and B horizons of the same soil. The most vulnerable soils to  $\text{Hg}^{2+}$  contamination are CXd-B, LVAd<sub>2</sub>-B e RQo-C. And the least vulnerable soils are CXbe-B, NVef-A, LVd-A, TCp-B, PVA-A, NVef-B, TCp-A, CXbe-A LVAd<sub>1</sub>-B and LVAd<sub>1</sub>-A.*

*To evaluate the role of chemical and physical properties of soils in atmospheric mercury retention and oxidation processes in the soil, the samples were incubated with elemental mercury and then analyzed by TDAAS. Also the mercury available fraction was determined.*

*The retention of gaseous mercury in soils varied widely according to the type of soil in contact with mercury vapor. After incubation, mercury concentration range found was from  $0.6 \pm 0.2 \mu\text{g g}^{-1}$  to  $735 \pm 23 \mu\text{g g}^{-1}$ . Among the characteristics of the soil responsible for the retention of  $\text{Hg}^0$ , it can be distinguished the organic matter, pH and CEC, in that order of importance. Oxidation of elemental mercury occurred in all soil.*

*The factors that influence the increase of soil vulnerability are the same factors as influence atmospheric mercury retention capacity and natural mercury content of the soil, as high pH, CEC and clay content, organic matter and iron and aluminum oxides. The least vulnerable soils to atmospheric mercury contamination are LVd-A, RQo-C and LVAd<sub>1</sub>-B. The most vulnerable soils are CXbe-A, TCp-A and CXbe-B.*

**Keywords:** *mercury, vulnerability, tropical soils, adsorption, thermal-desorption.*

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.1.** Diagrama de distribuição das espécies de hidróxido-mercúrio(II) em função do pH (Fergusson, 1990) 3
- Figura 1.2.** (a) Diagrama de espécies de cloro-hidróxido-mercúrio em função do pH e (b) Concentração de sais de mercúrio em diferentes valores de pH (Fergusson, 1990) 3
- Figura 1.3.** Distribuição de espécies de mercúrio em função da salinidade em termos de cloreto de sódio (Fergusson, 1990) 3
- Figura 1.4.** Diagrama de Eh-pH para o sistema mercúrio-cloro-hidróxido-sulfeto (Fergusson, 1990) 4
- Figura 1.5.** Ciclo do mercúrio (Barkay et al., 2003) 5
- Figura 1.6.** Diagrama de distribuição de espécies metiladas de mercúrio em função do pH (Fergusson, 1990) 6
- Figura 1.7.** Estrutura da cobalamina (Fonte: <http://chemwiki.ucdavis.edu>) 7
- Figura 1.8.** Esquema da metilação do mercúrio pela cobalamina via processo (a) enzimático e (b) não-enzimático (Fergusson, 1990) 7
- Figura 1.9.** Esquema das etapas de extração de mercúrio. Mercúrio móvel: Hg orgânico, Hg(OH)<sub>2</sub>, Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, HgSO<sub>4</sub>, HgO, complexos de Hg<sup>2+</sup>. Mercúrio semimóvel: complexos de Hg<sup>2+</sup>, Hg metálico, amálgamas, Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (minoria). Mercúrio não-móvel: Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (maioria), HgS, HgSe (adaptado de Fernández-Martínez et al., 2006) 13
- Figura 1.10.** Esquema do equipamento empregado para termodessorção de mercúrio de matrizes sólidas por absorção atômica (Adaptado de Windmoller, 1996) 14
- Figura 1.11.** Classificação das isotermas de adsorção segundo (a) IUPAC (1985) e (b) Giles e colaboradores (1960) 23
- Figura 1.12.** As quatro categorias de isotermas de adsorção observadas comumente nos solos (Sposito, 2008) 24
- Figura 2.1.** Locais de coleta no estado de Minas Gerais 36
- Figura 2.2.** Teor de mercúrio total natural das amostras determinados pelo DMA-80. Para os solos LVA, CXbd e PVA foi analisado apenas um dos horizontes conforme explicitado na Tabela 2.3. Barras com a mesma letra de um mesmo tipo de solo indicam que não há diferença significativa entre os teores de mercúrio dos horizontes A e B (teste *t*, 95% de confiança) 41
- Figura 2.3.** Termograma do solo Cxbe-B (Cambissolo Háplico Tb eutrófico latossólico, horizonte B) 43

<b>Figura 2.4.</b> Histograma das 25 amostras analisadas. Número de solos para cada classe expresso em frequência percentual. Classes definidas com amplitude de $50\mu\text{g kg}^{-1}$	44
<b>Figura 2.5.</b> Teores médios de mercúrio para as duas regiões de coleta. A barra de erro representa o desvio padrão entre os teores médios de mercúrio das amostras coletadas na mesma região. No eixo x, QF compreende o conjunto das 14 amostras coletadas nas cidades dentro do ou próximas ao Quadrilátero Ferrífero, incluindo a cidade de Itaperuna, localizada no estado do Rio de Janeiro. NW compreende o conjunto das dez amostras coletadas nas cidades da região noroeste do estado de Minas Gerais (João Pinheiro e Brasilândia de Minas)	44
<b>Figura 2.6.</b> Teor de mercúrio total natural das amostras em função do pH	48
<b>Figura 2.7.</b> Gráfico <i>biplot</i> da primeira componente principal (PC1) <i>versus</i> a segunda componente principal (PC2) para análise de componentes principais (PCA) de todas as características físicas e químicas das amostras estudadas	51
<b>Figura 2.8.</b> Gráficos de scores em (a) PC1 e em (b) PC2 <i>versus</i> amostras	52
<b>Figura 2.9.</b> Dendogramas das (a) amostras e (b) variáveis, obtidos por HCA para os dados escalados, empregando-se o método de Ward e distância de Mahalanobis	53
<b>Figura 3.1. Parte 1.</b> Isotermas de adsorção de $\text{Hg}^{2+}$ , nos valores de pH originais dos solos, em $\text{KNO}_3$ $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ , de todos os solos estudados	68
<b>Figura 3.1. Parte 2.</b> Isotermas de adsorção de $\text{Hg}^{2+}$ , nos valores de pH originais dos solos, em $\text{KNO}_3$ $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ , de todos os solos estudados	69
<b>Figura 3.1. Parte 3.</b> Isotermas de adsorção de $\text{Hg}^{2+}$ , nos valores de pH originais dos solos, em $\text{KNO}_3$ $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ , de todos os solos estudados	70
<b>Figura 3.1. Parte 4.</b> Isotermas de adsorção de $\text{Hg}^{2+}$ , nos valores de pH originais dos solos, em $\text{KNO}_3$ $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ , de todos os solos estudados	71
<b>Figura 3.2.</b> Isoterma do tipo L3 (Giles et al., 1960) para adsorção de mercúrio nos solos (a) LVAd <sub>2</sub> -A e (b) FFcd <sub>1</sub> -A	74
<b>Figura 3.3. Parte 1.</b> Isotermas de adsorção de $\text{Hg}^{2+}$ , nos valores de pH originais dos solos, em $\text{KNO}_3$ $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ , para a faixa de concentrações de equilíbrio de formação da monocamada, dos solos que apresentaram curvas de adsorção do tipo L3	75
<b>Figura 3.3. Parte 2.</b> Isotermas de adsorção de $\text{Hg}^{2+}$ , nos valores de pH originais dos solos, em $\text{KNO}_3$ $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ , para a faixa de concentrações de equilíbrio de formação da monocamada, dos solos que apresentaram curvas de adsorção do tipo L3	76
<b>Figura 3.4.</b> Isoterma do tipo S3 (Giles et al., 1960) para adsorção de mercúrio no solo LVj-B	78



**Figura 3.5.** Termogramas das amostras do solo N Vef, horizonte A, submetidas à adsorção de solução de  $\text{Hg}^{2+}$  nas concentrações de: (a)  $0,1000 \mu\text{g mL}^{-1}$ , (b)  $0,5000 \mu\text{g mL}^{-1}$ , (c)  $1,000 \mu\text{g mL}^{-1}$  e (d)  $2,000 \mu\text{g mL}^{-1}$ . Na legenda, R1 e R2 representam replicatas 1 e 2, respectivamente, medidas em dias diferentes 80

**Figura 3.6.** Termogramas das amostras incubadas com  $70 \mu\text{g g}^{-1}$  de  $\text{Hg}^{2+}$ , antes de qualquer extração, e das mesmas amostras após as extrações com soluções de  $\text{KNO}_3$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{KCl}$   $0,50 \text{ mol L}^{-1}$  para os solos (a) N Vef, horizonte A e (b) TCp, horizonte A 81

**Figura 3.7.** Gráficos de (a) pH em função da energia de ligação,  $k_L$ , e da capacidade máxima de adsorção,  $b$ ; (b) capacidade máxima de adsorção,  $b$ , em função do pH; (c) energia de ligação,  $k_L$ , em função do pH para todos os solos 83

**Figura 3.8.** Gráficos de (a) pH em função da capacidade máxima de adsorção,  $b$ , e da energia de adsorção,  $k_L$  (b); capacidade máxima de adsorção,  $b$ , em função do pH e da CTC; (c) capacidade máxima de adsorção,  $b$ , em função do pH; (d) energia de adsorção,  $k_L$  em função do pH para as amostras com capacidade máxima de adsorção até  $2000 \mu\text{g g}^{-1}$  85

**Figura 3.9.** Gráficos de  $\%F_{\text{NO}_3}$  em função de  $k_L$  (ajuste final) para o conjunto de (a) todas as amostras e (b) todas as amostras exceto N Vef-B, PVA-A e LVad<sub>2</sub>-A 93

**Figura 3.10.** Gráfico de  $\%F_{\text{NO}_3}$  em função do teor de argila das amostras 94

**Figura 4.1.** Experimento de incubação dos solos com vapor de mercúrio: (a) Esquema do dessecador com mercúrio, água e amostras. (b) Solos distribuídos no dessecador 109

**Figura 4.2.** Teor de mercúrio nos solos: (a) Antes da incubação. A linha plotada paralela ao eixo  $x$  com  $y = 0,5000 \mu\text{g g}^{-1}$  representa o nível de prevenção limite de prevenção estabelecido pelas normas ambientais brasileiras para solos (COPAM, 2011). (b) Após a incubação 113

**Figura 4.3.** Perfil dos termogramas: (a) pico característico de  $\text{Hg}^{2+}$ ; (b) Banda larga com pico de  $\text{Hg}^{2+}$  e um ombro de  $\text{Hg}^0/\text{Hg}_2^{2+}$ ; (c) dois picos: primeiro de  $\text{Hg}^0/\text{Hg}_2^{2+}$  e segundo de  $\text{Hg}^{2+}$ ; (d) banda larga com múltiplos picos 119

**Figura 4.4.** Teor de mercúrio das amostras incubadas com mercúrio elementar, determinados por espectrofotometria por absorção atômica em função do pH 121

**Figura 4.5.** Termogramas corrigidos (absorbância/grama) dos solos (a) TCp, horizonte A e (b) TCp, horizonte B, primeiro dia e uma semana após o fim da incubação; (c) RQo, horizonte A, primeiro dia após o fim da incubação e (d) RQo, horizonte C, primeiro dia e uma semana após o fim da incubação 123

**Figura 4.6.** Termogramas corrigidos (absorbância/grama) dos solos (a) LVAd<sub>1</sub>, horizonte A primeiro dia e uma semana após o fim da incubação; (b) LVAd<sub>1</sub>, horizonte B, primeiro dia e (c) PVA, horizonte A, primeiro dia e uma semana após o fim da incubação 125

- Figura 4.7.** Deconvolução dos termogramas dos solos (a) TCp, horizonte A, (b) TCp, horizonte B, (c) PVA horizonte A obtidos 24 h após o fim da incubação. Nos termogramas são mostrados os picos de temperatura e a percentagem de contribuição de cada banda para a área total sob a curva 126
- Figura 4.8.** Razões entre as seguintes grandezas dos horizontes A e B: teor de carbono, teor de mercúrio extraído por solução de HNO<sub>3</sub> 1:1 e absorvância normalizada (razão entre a área sob o termograma e a massa de amostra empregada na análise). A linha foi traçada em  $y = 1$  127
- Figura 4.9.** Fração disponível de mercúrio, FD, em termos de (a)  $\mu\text{g g}^{-1}$  e (b) % 129
- Figura 4.10.** Grupos de vulnerabilidade em função de FD ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) 131
- Figura 4.11.** Teor de fração disponível, FD, ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) em função do pH do solo 135

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.1.</b> Transformações do mercúrio no ciclo do mercúrio (Barkay et al., 2003)	8
<b>Tabela 1.2.</b> Métodos mais frequentemente utilizados para a quantificação de mercúrio e seus respectivos limites de detecção (adaptado de Micaroni et al., 2009)	10
<b>Tabela 2.1.</b> Teores de background de mercúrio na Amazônia (Brasil) e no mundo	35
<b>Tabela 2.2.</b> Teores de mercúrio na região do estado de Minas Gerais (Brasil)	35
<b>Tabela 2.3.</b> Identificação e classificação das amostras de solo estudadas	38
<b>Tabela 2.4.</b> Parâmetros químicos e físicos (análise textural) dos solos determinados por Linhares (2009) e teores de mercúrio natural dos solos	42
<b>Tabela 2.5.</b> Teores de mercúrio em algumas rochas	47
<b>Tabela 2.6.</b> Coeficientes de correlação de Pearson entre o teor de mercúrio e as características físicas e químicas dos solos	48
<b>Tabela 3.1.</b> Classificação das isotermas, parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich e coeficientes de determinação ( $r^2$ ) para adsorção de mercúrio em cada solo	72
<b>Tabela 3.2.</b> Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich e coeficientes de determinação ( $r^2$ ) para a faixa de concentrações de equilíbrio da primeira região da curva das isotermas de adsorção do tipo L3	74
<b>Tabela 3.3.</b> Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich obtidos a partir do primeiro ajuste realizado (Ajuste inicial), empregando-se todos os pontos das isotermas e parâmetros calculados empregando-se apenas os pontos correspondentes a primeira região da curva L3 para os solos LVAd <sub>1</sub> -B, PVA-A, FFcd <sub>1</sub> -A, FFcd <sub>1</sub> -B, FFcd <sub>2</sub> -A, CXd-A, RQo-A e LVAd <sub>2</sub> -A (Ajuste final, parâmetros grafados em negrito)	77
<b>Tabela 3.4.</b> Coeficientes de correlação entre os parâmetros das isotermas L1 e L2 e a primeira região das isotermas L3 e as características dos solos	87
<b>Tabela 3.5.</b> Teores de mercúrio presentes nas frações total total (FT <sub>M</sub> ), semi-total (FT <sub>H</sub> ) e extraídas por solução de nitrato de potássio 0,10 mol L <sup>-1</sup> (F <sub>NO<sub>3</sub></sub> ) e por solução de cloreto de potássio 0,50 mol L <sup>-1</sup> (F <sub>Cl</sub> )	89
<b>Tabela 3.6.</b> Coeficientes de correlação de Pearson entre teores de mercúrio presentes nas frações total total (FT <sub>M</sub> ), semi-total (FT <sub>H</sub> ) e percentagens das frações extraídas por solução de nitrato de potássio 0,10 mol L <sup>-1</sup> (%F <sub>NO<sub>3</sub></sub> ) e por solução de cloreto de potássio 0,50 mol L <sup>-1</sup> (%F <sub>Cl</sub> ) e as características dos solos e parâmetros das isotermas	90

- Tabela 3.7.** Ordem crescente de vulnerabilidade dos solos segundo os valores de %F<sub>NO<sub>3</sub></sub>, classificação da vulnerabilidade dos solos em função da %F<sub>NO<sub>3</sub></sub> e valores de  $k_L$  determinados pelo ajuste final das isothermas de Langmuir 95
- Tabela 3.8.** Critérios para definições de faixas de vulnerabilidade e classificação dos solos quanto à vulnerabilidade perante Hg<sup>2+</sup> (presente trabalho) e Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> e Zn<sup>2+</sup> (Linhares, 2009) 98
- Tabela 3.9.** Classificação dos solos quanto à vulnerabilidade a Hg<sup>2+</sup> (presente trabalho) e a Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> e Zn<sup>2+</sup> (Linhares, 2009). MB = Muito Baixa, B = Baixa, M = Média e A= Alta 99
- Tabela 4.1.** Área normalizada após incubação, teores de mercúrio antes (teor natural) e depois (teor extraído) da incubação, fator de acumulação de cada solo (razão entre os teores de mercúrio antes e depois da incubação) e razão entre os fatores de acumulação dos horizontes A (Af<sub>HZA</sub>) e horizontes B (Af<sub>HZB</sub>) 115
- Tabela 4.2.** Coeficientes de correlação de Pearson entre as características dos solos e o teor de mercúrio retido em cada horizonte e em todo o solo 117
- Tabela 4.3.** Coeficientes de correlação de Pearson entre as características dos solos, a fração disponível em termos de teor e percentagem e fator de acumulação 130
- Tabela 4.4.** Classificação das amostras quanto à ordem decrescente de vulnerabilidade (do mais para o menos vulnerável) à contaminação por Hg<sup>0</sup> atmosférico, baseado nos teores disponíveis (FD) após a incubação 133

## LISTA DE SIGLAS, SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

- Al<sub>DCB</sub>**: Alumínio extraído com citrato-ditionito-bicarbonato
- Al<sub>Ox</sub>**: Alumínio extraído com oxalato ácido de amônio
- b**: Capacidade máxima de adsorção do modelo de Langmuir
- BCR**: European Community Bureau of References
- %C**: Percentagem de carbono determinado pelo método Walkley-Black
- CMRA**: Capacidade Máxima de Retenção de Água
- CTA**: Capacidade de Troca Aniônica
- CTC**: Capacidade de Troca Catiônica
- CVAAS**: *Cold Vapour Atomic Absorption Spectrophotometry* (Espectrometria de Absorção Atômica do Vapor Frio)
- CVAFS**: *Cold Vapour Atomic Fluorescence Spectroscopy* (Espectrometria de Fluorescência do Vapor Frio)
- CXbd**: Cambissolo Háplico Tb distrófico típico
- CXbe**: Cambissolo Háplico Tb eutrófico latossólico
- CXd**: Cambissolo Háplico distrófico
- DMA**: *Direct Mercury Analyzer* (Analisador Direto de Mercúrio)
- F<sub>Cl</sub>**: Fração disponível extraível por solução de KCl (mercúrio extraído, do solo incubado com Hg<sup>2+</sup>, por solução de KCl 0,50 mol L<sup>-1</sup>)
- F<sub>D</sub>**: Fração disponível (mercúrio extraído, do solo incubado com Hg<sup>0</sup>, por solução de KNO<sub>3</sub> 0,10 mol L<sup>-1</sup>)
- Fe<sub>DCB</sub>**: Ferro extraído com citrato-ditionito-bicarbonato
- Fe<sub>Ox</sub>**: Ferro extraído com oxalato ácido de amônio
- FFcd**: Plintossolo Pétrico concrecionário distrófico
- F<sub>NO<sub>3</sub></sub>**: Fração disponível extraível por solução de KNO<sub>3</sub> (mercúrio extraído, do solo incubado com Hg<sup>2+</sup>, por solução de KNO<sub>3</sub> 0,10 mol L<sup>-1</sup>)
- F<sub>T</sub>**: Fração total (mercúrio extraído, do solo incubado com Hg<sup>0</sup>, por solução de HNO<sub>3</sub> 1:1)
- F<sub>TH</sub>**: Fração semi-total (mercúrio extraído, do solo incubado com Hg<sup>2+</sup>, por solução de HNO<sub>3</sub> 1:1)
- F<sub>TM</sub>**: Fração total (mercúrio extraído, do solo incubado com Hg<sup>2+</sup>, por mistura de HNO<sub>3</sub>/HF/HCl concentrados sob micro-ondas)
- K<sub>F</sub>**: Constante de adsorção de Freundlich
- k<sub>L</sub>**: Energia de adsorção do modelo de Langmuir

**LVA:** Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico típico

**LVA<sub>d</sub>:** Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico húmico

**LV<sub>d</sub>:** Latossolo Vermelho distrófico típico

**LV<sub>j</sub>:** Latossolo Vermelho Perférico húmico

**n:** Constante adimensional de ajuste de Freundlich

**NV<sub>ef</sub>:** Nitossolo Vermelho eutrófico típico

**PVA:** Argissolo Vermelho-Amarelo distrófico típico

**RQ<sub>o</sub>:** Neossolo Quartzarênico órtico latossólico

**SiBCS:** Sistema Brasileiro de Classificação de Solos

**TC<sub>p</sub>:** Luvissoilo Crômico Pálico abruptico

**TDAAS:** *Thermal Desorption Atomic Absorption Spectrometry* (Termodessorção acoplada à Espectrometria de Absorção Atômica)

**VRQ:** Valor de Referência de Qualidade

## APRESENTAÇÃO

O presente trabalho descreve um estudo sobre o comportamento do mercúrio nas principais classes de solos do estado de Minas Gerais, buscando maiores informações sobre a retenção e distribuição do mercúrio nesses solos para posterior classificação da vulnerabilidade dos mesmos perante à contaminação por mercúrio elementar, gasoso, e íon mercúrico, em solução.

Em trabalho anterior, Linhares (2009) estudou 30 amostras de solo, sendo 15 classes de solos e dois horizontes, quanto às suas vulnerabilidades à contaminação por  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ . Esses solos foram coletados em locais não impactados por atividades antrópicas e foram escolhidos por representarem as classes de solo mais comuns do estado de Minas Gerais. Por ser o estudo com mercúrio mais complexo e específico do que os que foram realizados com os quatro metais citados, este trabalho se propõe a estudar as interações de íon mercúrico, em solução, e mercúrio elementar, gasoso, com as mesmas amostras de solo, determinar parâmetros de adsorção, como a capacidade máxima e a energia de adsorção, estudar formas diferentes de especiação do mercúrio nestes solos e cruzando-se as informações obtidas neste trabalho com a caracterização física e química das amostras (Linhares, 2009), determinar graus de vulnerabilidade dos referidos solos à contaminação por mercúrio, associada às características dos solos estudados. Espera-se obter dados que favoreçam a compreensão dos mecanismos de retenção de íon mercúrico e mercúrio elementar nos diferentes solos como suas características físicas e químicas afetam os resultados.

A descrição do estudo realizado nesse trabalho foi dividida em quatro capítulos que levam o leitor à compreensão da evolução gradual do trabalho e da importância de cada parte para a construção do todo.

O Capítulo 1 consiste em referencial teórico e revisão bibliográfica de conceitos de química de metais em solos que fundamentam as discussões realizadas nos capítulos posteriores, além de uma revisão voltada para o metal foco do trabalho, o mercúrio: suas propriedades, toxicidade, ciclo biogeoquímico e métodos de determinação e especiação. No Capítulo 2 avaliam-se quais são as principais características dos solos que contribuem para o teor natural de mercúrio no solo. No Capítulo 3, determinam-se os parâmetros importantes que influenciam na vulnerabilidade dos solos perante à contaminação por  $\text{Hg}^{2+}$  através de estudos de adsorção e mobilidade de  $\text{Hg}^{2+}$ . No Capítulo 4 é descrito o estudo de acumulação e oxidação de mercúrio elementar nos solos por termodessorção, além da avaliação da vulnerabilidade dos solos perante à contaminação por mercúrio atmosférico. Por fim, foi desenvolvida uma

metodologia alternativa de quantificação de mercúrio por termodesorção acoplada à espectrometria de absorção atômica (TDAAS) cuja descrição é apresentada no Apêndice.

## MOTIVAÇÃO E OBJETIVOS

O mercúrio é um metal pesado de alta toxicidade e tem sido considerado um “poluente global” dada a sua capacidade de atingir enormes distâncias, a partir da fonte poluidora, por transporte atmosférico.

Os teores totais não refletem o real risco ambiental de solos contaminados por mercúrio, uma vez que o mesmo pode ser retirado da solução por vários mecanismos de interação com minerais do solo e com os componentes húmicos, fazendo-se necessária a avaliação desta distribuição.

O mercúrio depositado no solo sofre um amplo conjunto de transformações químicas e biológicas, tais como oxidação do  $\text{Hg}^0$ , redução do  $\text{Hg}^{2+}$ , ou a sua metilação, dependendo das características do solo como pH, temperatura, potencial redox (Eh), quantidade e tipo de matéria orgânica e microrganismos (Biester et al., 2002).

Nos solos, o mercúrio pode aparecer nos estados de oxidação  $\text{Hg}^0$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$  e  $\text{Hg}^{2+}$ . A especiação do mercúrio é um fator crítico na determinação da sua mobilidade e reatividade (Kim et al., 2003). A mobilidade das espécies dependerá da solubilidade e da capacidade de retenção por fenômenos de sorção nas fases minerais e orgânicas do solo. Das formas inorgânicas, a espécie  $\text{Hg}^{2+}$  é a mais tóxica e móvel, contudo pode ser fortemente atenuada por quimiossorção em minerais de argila silicatados, óxidos de ferro e óxidos de alumínio e pela matéria orgânica humificada (Biester & Scholz, 1997). O acesso às espécies de mercúrio ligadas às fases minerais dos solos é de extrema importância na determinação do potencial de risco. Vários são os trabalhos que buscam determinar formas de retenção de mercúrio em minerais de ocorrência comum em solos (Backstrom et al., 2003; Sarkar et al., 2000; Sarkar et al., 1999; Lumsdon, et al., 1995).

Para a maioria dos metais-traço, são muito utilizadas marchas de extração sequencial, onde uma série de extratores retira seletivamente o metal associado em diferentes frações, em ordem decrescente de disponibilidade. Egreja Filho (2000) desenvolveu uma marcha de extração sequencial de metais pesados adequada a estes tipos de solos empregando-se componentes-modelo de fases minerais e orgânicas de solos intemperizados que correspondem a 90% dos solos brasileiros. Contudo, devido à facilidade do mercúrio em sofrer reações redox,



as marchas de extração sequencial tornam-se inadequadas, com a geração de muitos artefatos e precisam ser avaliadas criteriosamente.

Dadas as limitações das marchas de extração sequencial para mercúrio, associadas aos baixos teores deste metal, para ser fracionado em inúmeros extratos, a termodesorção do mercúrio, associada à espectrometria de absorção atômica (TDAAS) tem sido utilizada e desenvolvida como técnica de especiação qualitativa de mercúrio. Utilizando componentes-modelo, mostrou-se que os perfis de termodesorção são diferentes quando o mercúrio se encontra ligado em diferentes fases minerais e orgânicas do solo (Valle, et al. 2005). Contudo, em geral, apenas resultados qualitativos foram obtidos e a técnica TDAAS ainda deve ser desenvolvida no seu aspecto quantitativo e para avaliar os principais protocolos de extração sequencial descritos para o mercúrio em solos.

Em consequência das dificuldades analíticas inerentes a este metal, não existem na literatura muitos trabalhos avaliando o comportamento desse metal em solos, principalmente nos solos tropicais, muito intemperizados. Para se ter uma idéia, uma pesquisa no *Web of Science* com as palavras “mercury or Hg” e “tropical soil” retornou 2826 artigos, para o período de 2000 a 2012, contra 22057 artigos com os mesmos termos, substituindo Hg por Pb. Como pode-se observar, o número de artigos com mercúrio é cerca de 12% do número de artigos com chumbo. Quando se adiciona a palavra especiação, o número de artigos, envolvendo mercúrio cai para um terço e a diferença entre os que envolvem chumbo é ainda maior.

O menor número de estudos sobre mercúrio em solos, comparado a outros metais pesados, principalmente em solos tropicais, traz a esse trabalho uma importância singular.

Nesse contexto, são objetivos gerais desse trabalho avaliar de forma qualitativa e quantitativa as interações de  $\text{Hg}^{2+}$  e  $\text{Hg}^0$  em solos representativos de regiões não impactadas do estado de Minas Gerais e determinar a vulnerabilidade dos mesmos à contaminação por mercúrio. São objetivos específicos:

1. Determinar os teores naturais de mercúrio e correlacioná-los com as características físicas e químicas dos solos.
2. Determinar a capacidade máxima, a energia de adsorção, a disponibilidade e mobilidade de  $\text{Hg}^{2+}$  e correlacionar esses parâmetros com as características físicas e químicas dos solos.
3. Discutir a função das propriedades químicas e físicas nos processos de retenção e oxidação atmosférica de  $\text{Hg}^0$  nos solos.
4. Determinar graus de vulnerabilidade dos solos à contaminação por  $\text{Hg}^{2+}$  e  $\text{Hg}^0$  associada às características físicas e químicas dos mesmos.

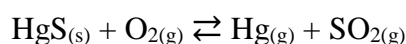
## **CAPÍTULO 1**

### **FUNDAMENTOS TEÓRICOS**

#### **PARTE 1: PROPRIEDADES, TOXICIDADE, CICLO BIOGEOQUÍMICO E MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO E ESPECIAÇÃO DE MERCÚRIO EM SOLOS**

O mercúrio, elemento químico de símbolo Hg, é um metal de transição de número atômico 80 e massa molar 200,592(3) g mol<sup>-1</sup>. Possui temperatura de fusão de -38,83°C e temperatura de ebulição de 356,73°C, sendo o único metal que se apresenta no estado líquido em pressão normal (1 atm) e temperatura ambiente. É um metal pesado, cuja densidade é 13,546g cm<sup>-3</sup>, a 20°C (Hammond, 2005).

O mercúrio é encontrado na natureza principalmente na forma do minério cinabre (HgS) de coloração vermelha ou preta. O mercúrio metálico é obtido através do aquecimento do cinabre e posterior condensação, através da reação:



### **1. O MERCÚRIO NO MEIO AMBIENTE**

#### **1.1. Ciclo biogeoquímico**

O mercúrio presente no solo pode estar relacionado ao material de origem do solo ou pode ter sido incorporado ao mesmo devido ao ciclo biogeoquímico do mercúrio.

O mercúrio é emitido por uma variedade de fontes naturais como vulcões e atividades geotérmicas, queimadas e intemperismo de rochas e solos, e de várias atividades antropogênicas. Ele é liberado para a atmosfera durante a queima de combustíveis fósseis, atividades mineradoras e diversas atividades industriais como a produção de cloro e soda. Esse metal também é encontrado em diversos produtos comerciais como aparelhos de medição de temperatura e pressão, materiais elétricos e eletrônicos e é liberado quando esses produtos são incinerados (UNEP, 2008). Os compostos orgânicos de mercúrio são empregados em inseticidas, bactericidas e fungicidas e os compostos inorgânicos, na catálise na indústria de polímeros sintéticos (Micaroni et al., 2000).

Geograficamente, cerca de dois terços da liberação antropogênica de mercúrio para atmosfera é proveniente de fontes asiáticas, sendo a China o maior contribuinte. Os EUA e a

Índia estão em segundo e terceiro lugares, respectivamente, mas a soma das emissões de ambos totaliza um terço da emissão da China (UNEP, 2008).

Uma fração do  $\text{Hg}^0$  que atinge a atmosfera é oxidada pelo ozônio, oxigênio ou luz ultravioleta a espécies solúveis em água que retorna ao solo e águas através das chuvas e vapor d'água e pode ser reemitida para a atmosfera como  $\text{Hg}^0$ , através da deposição em solo ou troca na interface ar/água (Fergusson, 1990; Micaroni et al., 2000).

O mercúrio depositado no solo sofre um amplo conjunto de transformações químicas e biológicas, tais como a oxidação do  $\text{Hg}^0$ , a redução do  $\text{Hg}^{2+}$ , ou a sua metilação, dependendo das características do solo como pH, temperatura, potencial redox (Eh), quantidade e tipo de matéria orgânica e microrganismos (Biester et al., 2002).

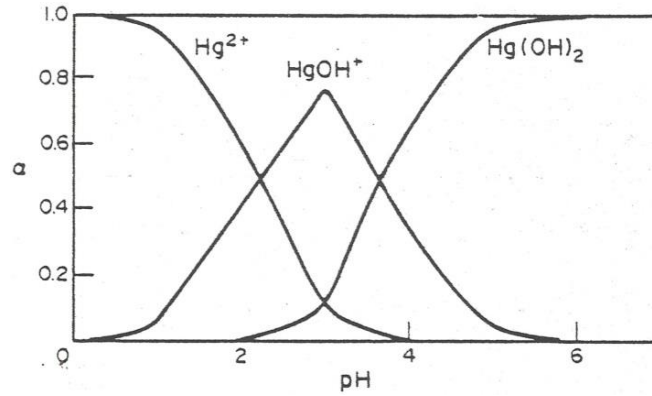
O pH influencia nos mecanismos de adsorção específica e não-específica, como será discutido mais detalhadamente na parte 2 desse capítulo. Além dos mecanismos de adsorção, o pH, juntamente com o potencial redox e concentração de sais influencia na formação de certas espécies de mercúrio em meio aquoso.

Em sistema aquoso, o íon  $\text{Hg}^{2+}$  hidrolisa em pH entre 2 e 6 (equações 1.1 e 1.2), sendo que, em pH igual 4, a concentração do cátion metálico é desprezível e, em pH acima de 6, o hidróxido de mercúrio II é a espécie predominante (Figura 1.1) (Fergusson, 1990):

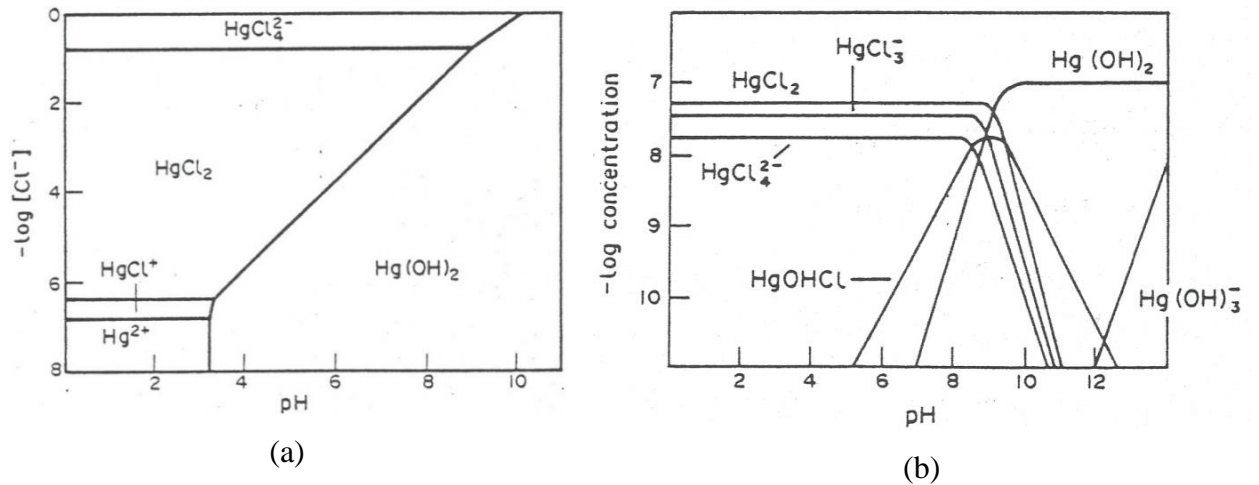


O hidróxido de mercúrio II é a espécie predominante em água doce. Em água salgada as espécies dominantes são os cloro-complexos (Figura 1.2). São estáveis e existem em até baixas concentrações de cloreto como mostrada no gráfico de  $-\log [\text{Cl}^-]$ . Em concentração de cloreto de cerca de  $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ , o cloreto de mercúrio II é a espécie predominante até cerca de  $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$  quando o tetraclore passa a ser a espécie predominante. Em água doce a espécie principal é o  $\text{CH}_3\text{HgOH}$ , enquanto que em água salgada é o  $\text{CH}_3\text{HgCl}$ . A presença de complexos Hg-ácido húmico decresce com o aumento da salinidade (Figura 1.3), portanto, ela é relevante apenas em água doce (Fergusson, 1990).

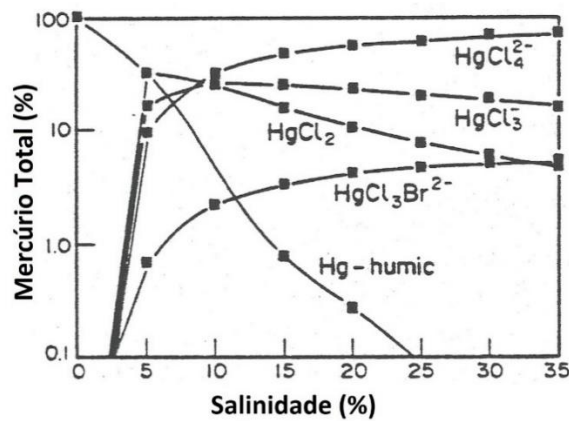
O íon cloreto forma complexos solúveis e móveis com íon mercúrio. Cloreto e sulfeto influenciam a especiação do mercúrio em sistema aquoso. Em meio ácido e oxidante, o cloreto é dominante, em meio oxidante e alcalino, o hidróxido predomina e em meio redutor, o sulfeto predomina (Figura 1.3). O diagrama de concentração mostra como a concentração dessas espécies varia em função do pH. Por volta de pH entre 8 e 9, as concentrações de  $\text{HgCl}_2$  e  $\text{Hg}(\text{OH})_2$ , espécies majoritárias, são similares. Em altos valores de pH, a concentração do cloreto de mercúrio diminui e em baixos valores de pH, a concentração de hidróxido diminui.



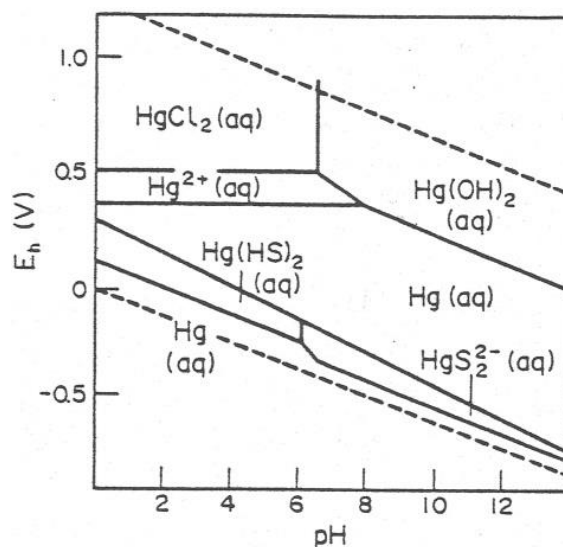
**Figura 1.1.** Diagrama de distribuição das espécies de hidróxido-mercúrio(II) em função do pH (Fergusson, 1990).



**Figura 1.2.** (a) Diagrama de espécies de cloro-hidróxido-mercúrio em função do pH e (b) Concentração de sais de mercúrio em diferentes valores de pH (Fergusson, 1990).



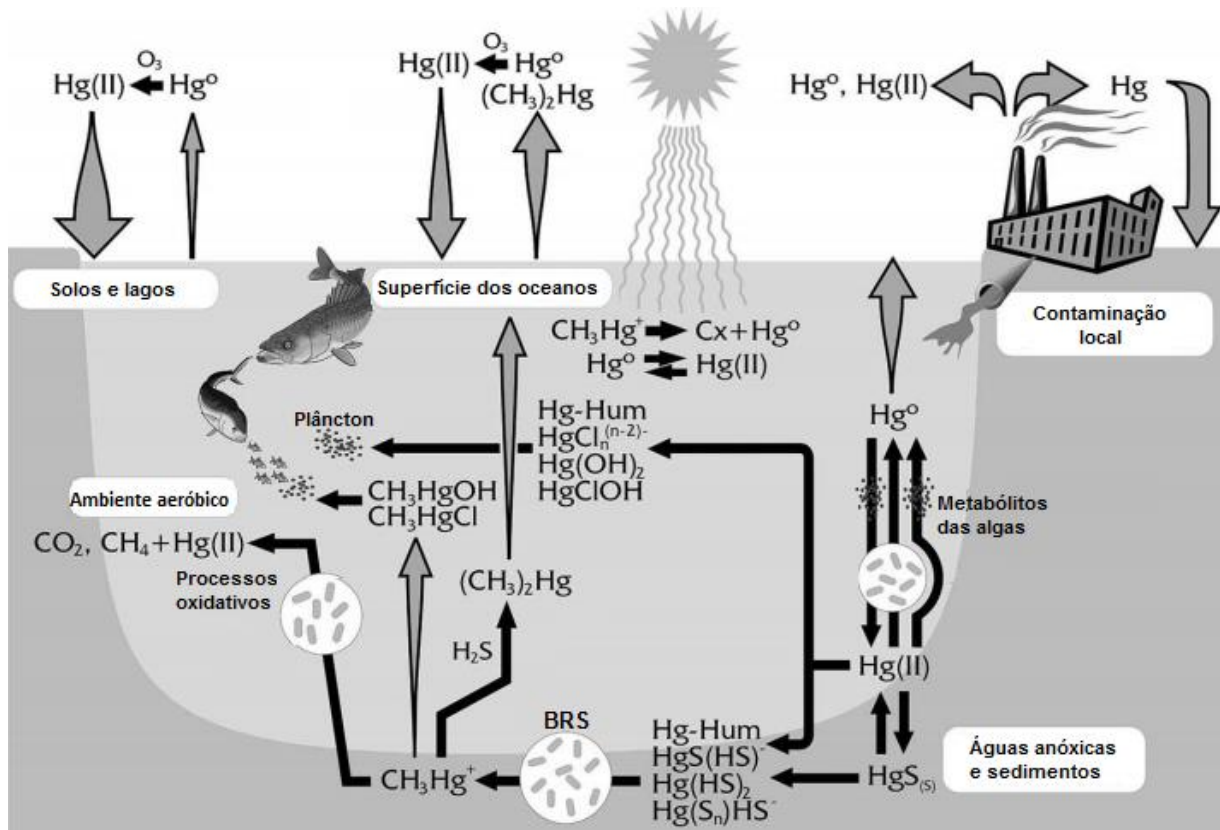
**Figura 1.3.** Distribuição de espécies de mercúrio em função da salinidade em termos de cloreto de sódio (Fergusson, 1990).



**Figura 1.4.** Diagrama de Eh-pH para o sistema mercúrio-cloro-hidróxido-sulfeto (Fergusson, 1990).

O teor de mercúrio no solo é controlado por um complexo ciclo biogeoquímico (Figura 1.5) que regula a distribuição das diferentes espécies de mercúrio através de processos químicos, físicos e biológicos que acontecem no ar, nas águas e nos solos. O ciclo atmosférico envolve uma retenção de mercúrio elementar na atmosfera por períodos longos; conseqüentemente, este composto pode ser transportado através de grandes distâncias. Na atmosfera, o mercúrio pode estar presente principalmente na forma de mercúrio elementar, compostos de mercúrio (II) e dimetilmercúrio. Quando o mercúrio elementar entra em contato com a atmosfera, ele pode ser oxidado a  $\text{Hg}^{2+}$  pelo ozônio ou outros agentes oxidantes, que por sua vez pode se complexar com outros íons, como cloreto formando  $\text{HgCl}_2$ , que deposita nas águas e solos e pode ser metilado, formando metilmercúrio ou dimetilmercúrio ou volatiliza e retorna para a atmosfera conforme representado na Figura 1.5 (Barkay et al., 2003; Bisinoti & Jardim, 2004; Micaroni, et al. 2000; Fergusson, 1990).

As trocas de espécies inorgânicas para as formas metiladas são o primeiro passo nos processos aquáticos de bioacumulação. O metilmercúrio entra na cadeia alimentar através da rápida difusão e forte ligação com as proteínas da biota aquática, atingindo sua concentração máxima em tecidos de peixes do topo da cadeia alimentar aquática devido à biomagnificação. Os principais fatores que afetam os níveis de metilmercúrio em peixes são: dieta/nível trópico da espécie, idade do peixe, atividade microbiana, concentração de mercúrio na camada superior do sedimento local, conteúdo de carbono orgânico dissolvido, salinidade, pH e potencial redox (Micaroni et al., 2000).



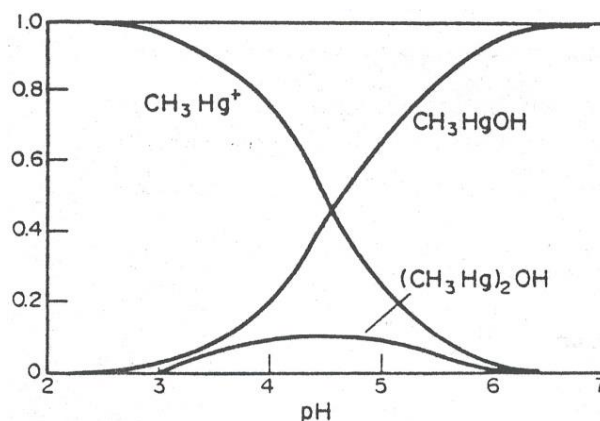
**Figura 1.5.** Ciclo do mercúrio (Barkay et al., 2003).

O mercúrio inorgânico pode ser metilado em condições aeróbicas e anaeróbicas (sendo que anaeróbica é mais intensa) por dois mecanismos distintos: o biológico, mediado por microorganismos e fungos (*Neurospora crassa* não usa metilcobalamina e sim metionina), principalmente pela reação com a metilcobalamina, e o químico, ou abiótico, que pode ocorrer por três caminhos principais: (a) via reação de transmetilação; (b) por meio da radiação ultravioleta na presença de compostos orgânicos doadores do grupo metila e (c) por reação com os ácidos fúlvico e húmico (Bisinoti & Jardim, 2004).

Na transmetilação, um grupo metila é transferido de um metal para outro, conforme reação representada pela equação 1.3.

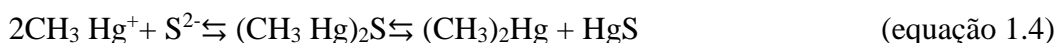


O pH do sistema também apresenta efeito significativo. O metilmercúrio é mais estável em meio ácido a neutro, enquanto o dimetilmercúrio, em meio básico (Figura 1.6). A influência do íon sulfeto depende das condições redox. Em condições anaeróbicas, o  $HgS$ , que possui solubilidade muito baixa, irá remover a maior parte do mercúrio de forma a ser metilado (Fergusson, 1990).



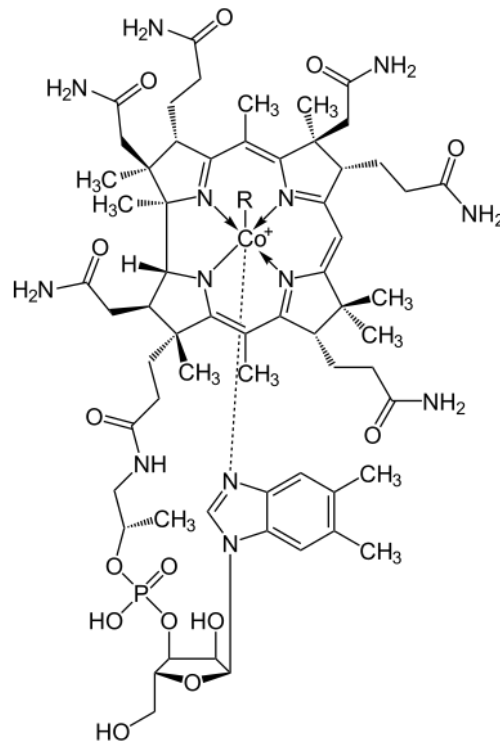
**Figura 1.6.** Diagrama de distribuição de espécies metiladas de mercúrio em função do pH (Fergusson, 1990).

Em condições aeróbicas o sulfeto será oxidado a sulfato, liberando o mercúrio para metilação, conforme representado pela equação 1.4.



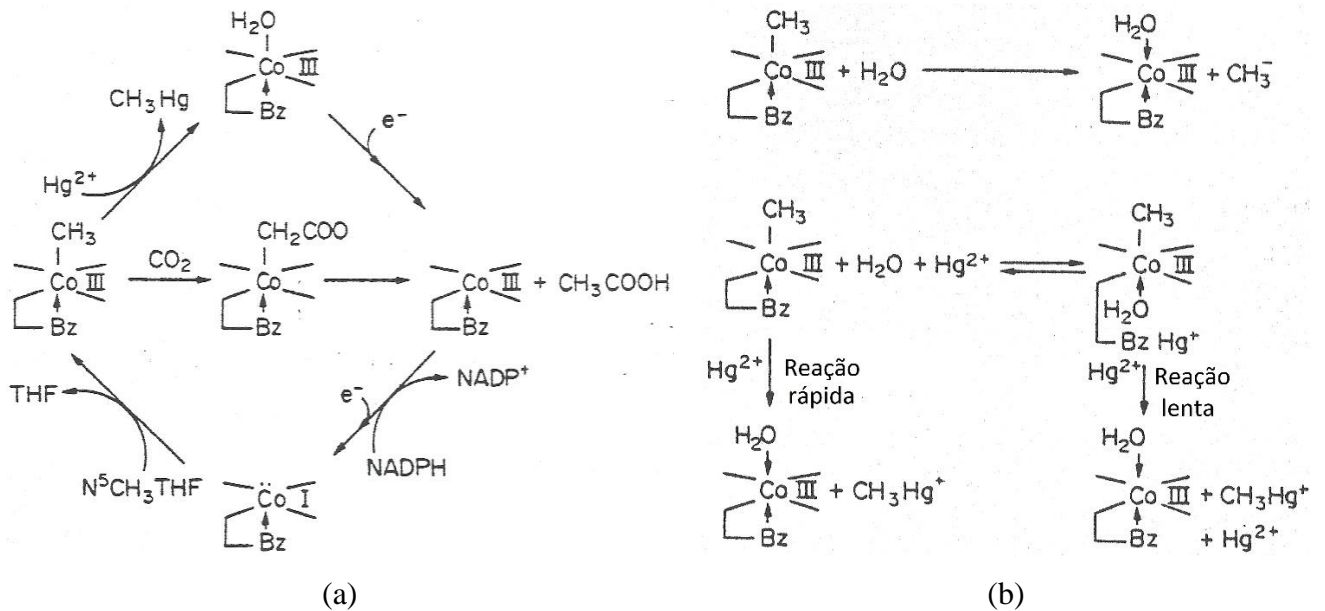
Dois dos três agentes biológicos de metilação associados com os metais pesados são a N-metiltetrahydrofolato e a S-adenosil metionina que produzem carbocátion metílico e portanto metilam espécies aniônicas como o arsenito. No caso do mercúrio e outros cátions metálicos, a principal espécie responsável pela metilação é a metilcobalamina (Figura 1.7). O grupo R pode ser um grupo metila, originando a metilcobalamina ou o grupo ciano, originando a cianocobalamina ou vitamina B12 (Fergusson, 1990).

A metilação pela metilcobalamina pode ocorrer por mecanismo enzimático (Figura 1.8a) ou não-enzimático (Figura 1.8b). No processo enzimático, menos comum, a metilcobalamina está associada com enzimas (como acetato sintetase) e é provável que o metal intervenha na via metabólica da célula. Um esquema para a metilação no sistema metilcobalamina acetato sintetase é mostrado na Figura 1.8. No mecanismo não enzimático, a metilcobalamina está livre e atua como agente de transferência de metila. Esse processo pode ocorrer através de duas rotas como mostrados na Figura 1.8 (Fergusson, 1990).



**Figura 1.7.** Estrutura da cobalamina (Fonte: <http://chemwiki.ucdavis.edu>).

Um resumo das principais transformações do mercúrio no meio ambiente é apresentado na Tabela 1.1.



**Figura 1.8.** Esquema da metilação do mercúrio pela cobalamina via processo (a) enzimático e (b) não-enzimático (Fergusson, 1990).



**Tabela 1.1.** Transformações do mercúrio no ciclo do mercúrio (Barkay et al., 2003)

Transformação	Processo	Mecanismo
Metilação de $\text{Hg}^{2+}$	Biótico	Transferência de $\text{CH}_3$ mediada por metiltransferase de metilcobalamina através do acetil-CoA via de bactérias redutoras de sulfato.
	Abiótico	Metilação por ácidos fúlvicos e húmicos, ácidos carboxílicos e compostos metilados.
Desmetilação do $\text{CH}_3\text{Hg}^+$	Biótico	Desmetilação redutora resultando em $\text{CH}_4$ e $\text{Hg}^0$ . Desmetilação oxidativa por processo microbiano não caracterizado resultando em $\text{CO}_2$ e $\text{Hg}^0$ .
	Abiótico	Fotodegradação (200-400 nm).
Redução de $\text{Hg}^{2+}$	Biótico	Enzima bacteriana redutase e rotas desconhecidas de algas.
	Abiótico	Reações fotoquímicas por radicais livres orgânicos e inorgânicos. Desproporção: $2\text{Hg}^+ \rightarrow \text{Hg}^{2+} + \text{Hg}^0$ .
Oxidação de Hg	Biótico	Oxidação por peroxidases em microrganismos, plantas e animais.
	Abiótico	Fotooxidação por diversos agentes oxidantes e radicais livres.

## 1.2. Toxicidade

A toxicidade do mercúrio é conhecida há tempos. Após a introdução da utilização do mercúrio na manufatura de chapéus, no século XVII, muitos chapeleiros desenvolveram distúrbios de desordem neurológica cuja sintomatologia deu origem à expressão popular da língua inglesa *mad as a hatter* (“louco como um chapeleiro”) (Waldron, 1983). Todavia, a sintomatologia da contaminação por mercúrio depende da espécie, da dose e da taxa de exposição à espécie. O comportamento biológico, farmacocinético e significância clínica varia com a espécie química. Além disso, ocorre uma interconversão *in vivo* entre as diversas espécies de mercúrio. Por exemplo, o vapor de mercúrio inalado é facilmente absorvido através das mucosas e oxidado no pulmão (Bernhoft, 2012).

De um modo geral, os sintomas de intoxicação por mercúrio são: tremor, vertigem, entorpecimento, dor de cabeça, cãibra, fraqueza, depressão, distúrbios visuais, dispnéia, tosse, inflamações gastrointestinais, queda de cabelo, náusea e vômitos e acrodinia (Bernhoft, 2012).

O mercúrio acumula no cérebro, tireóide, seios, miocárdio, músculos, glândulas adrenais, fígado, rins, pele, glândulas sudoríparas, pâncreas, enterócitos, pulmões, glândulas salivárias, testículos e próstata e etc. O seu variado alvo de toxicidade no organismo se deve ao fato de o mercúrio se ligar às cisteínas e selenocisteínas das proteínas do nosso organismo e alterar suas estruturas terciárias e quaternárias. Estudos indicam que esse metal interfere

também com a transcrição do DNA e a síntese de proteínas. No cérebro em desenvolvimento ele pode destruir o retículo endoplasmático de células e o ribossomo (Bernhoft, 2012).

Ao longo da história houve diversos casos de contaminação envolvendo compostos de mercúrio. Em 1863 dois assistentes de laboratório morreram semanas depois de ajudarem a sintetizar dimetilmercúrio (Micaroni et al., 2000).

Na década de 1950, no Japão, ocorreu o incidente de maior repercussão mundial envolvendo contaminação com mercúrio. A companhia Chisso Ltda, localizada em Kumamoto, sintetizava acetaldeído e cloreto de vinila empregando sulfato de mercúrio II e cloreto de mercúrio II, respectivamente, como catalisadores. O metilmercúrio, subproduto das sínteses, era despejado na bacia de Minamata pela indústria e contaminou a biota marinha e as águas, chegando à população através da ingestão de peixes e frutos do mar (George & George, 2001; Micaroni et al., 2000). Registros indicam que 12617 pessoas das cidades de Kumamoto e Kagoshima foram reconhecidas oficialmente como pacientes afetados pelo mercúrio. Dentre esses, 2264 foram certificadas pelo governo (dos quais 1408 morreram) e os demais 10353 foram eleitos passíveis para indenização pela indústria Chisso (George & George, 2001).

Em 1969, nos EUA, foi relatada intoxicação em massa devida à ingestão de carne de porcos alimentados com grãos tratados com fungicidas organomercuriais. Em 1970, no Iraque, Paquistão, Gana e Guatemala ocorreram vários casos de contaminação de agricultores e seus familiares, que utilizavam grãos tratados com fungicidas à base de metil e etilmercúrio na confecção de pão caseiro. Em 1972, na Tchecoslováquia, um químico de 28 anos morreu pouco tempo após sintetizar seis quilos de dimetilmercúrio (Bisinoti & Jardim, 2004).

Outro incidente de grande repercussão ocorreu em New Hampshire, Estados Unidos. A renomada pesquisadora americana Karen Wetterhahn, da Universidade de Dartmouth, estudava o mecanismo de interação do mercúrio com proteínas do DNA e usava dimetilmercúrio como material de referência para medidas de RMN de  $^{199}\text{Hg}$ . Em agosto de 1996 ela deixou algumas gotas do padrão caírem em suas mãos. Apesar de usar luvas, naquela época não se sabia que as luvas de látex eram permeáveis ao dimetilmercúrio, o que permitiu a sua contaminação. Seis meses depois, ela morreu vítima de contaminação por dimetilmercúrio (Dartmouth Toxic Metals).

## 2. DETERMINAÇÃO E ESPECIAÇÃO DE MERCÚRIO NO SOLO

A alta toxicidade do mercúrio e sua capacidade de bioacumulação aliadas à sua baixa concentração natural levou ao desenvolvimento de técnicas sensíveis para a determinação do mesmo nas diferentes matrizes do meio ambiente. Micaroni e colaboradores (2000) realizaram um levantamento dos métodos mais utilizados para determinação de mercúrio bem como seus limites de detecção (Tabela 1.2). Segundo os pesquisadores, as técnicas mais utilizadas na atualidade para a determinação de mercúrio são a espectrometria de absorção atômica do vapor frio (CVAAS), a espectrometria de fluorescência do vapor frio (CVAFS) e, em menor escala, a análise por ativação de nêutrons. A maior utilização dessas técnicas se justifica pela maior sensibilidade das mesmas para detecção dos baixos teores encontrados nos diversos compartimentos ambientais, além de uma menor interferência. Por envolver matrizes com níveis de traço do metal, as técnicas ultra-limpas de amostragem, manipulação e análise são essenciais (Micaroni et al., 2000; Wasserman et al., 2007).

**Tabela 1.2.** Métodos mais frequentemente utilizados para a quantificação de mercúrio e seus respectivos limites de detecção (adaptado de Micaroni et al., 2000)

<b>Método</b>		<b>Limite de detecção relatado</b>
		<b><math>\mu\text{g kg}^{-1}</math></b>
Espectrometria de	Forno de grafite (GF AAS)	1
Absorção Atômica	Vapor frio (CVAAS)	0,01-1
Espectrometria de	Vapor frio (CVAFS)	0,001-0,01
Fluorescência Atômica		
Análise por Ativação	Instrumental (INAA)	1-10
com Nêutrons	Radioquímica (RNAA)	0,01-1
	Detector de Captura Eletrônica	0,01-0,05
Cromatografia Gasosa	Detector de Emissão Atômica	0,05
	Espectrometria de Massa	0,1
	CVAAS / CVAFS	0,01-0,05
Espectrometria Foto-Acústica		0,05
Fluorescência de Raio X		5 - 1000
Métodos Eletroquímicos		100-1000
Analizador de Filme de Ouro		50
Colorimétrico		10-100
		<b><math>\mu\text{g L}^{-1}</math></b>
Cromatografia Líquida	Detector de Ultra-violeta	1
de Alta Eficiência	CVAAS	0,5
	CVAFS	0,08
	Eletroquímico	0,1-1
Plasma Acoplado	Espectrometria de Massa (ICP MS)	0,01
Indutivamente	Espectrometria de Emissão Atômica (ICP AES)	2

Em se tratando especificamente da matriz *solo*, a CVAAS é a técnica mais extensamente empregada para determinação de mercúrio. O pré-tratamento mais empregado é a digestão por misturas ácidas como água-régia (Wasserman et al., 2007; Lacerda & Ribeiro, 2004; Lechler et al., 2000), água régia e água oxigenada (Matín et al., 2009), ácido nítrico, ácido perclórico e ácido sulfúrico (Gurjão et al., 2010), ácido clorídrico, ácido nítrico e permanganato de potássio (Fostier et al., 2005) e ainda ácido nítrico concentrado (Biester et al., 2002).

Recentemente, também têm sido empregados analisadores diretos de mercúrio que promovem a decomposição catalítica térmica da amostra com posterior amalgamação e detecção por absorção atômica (Sysalová et al., 2013; Grangeon et al., 2012; García-Sanchez et al., 2009). Os analisadores direto de mercúrio têm a vantagem de dispensarem pré-tratamento das amostras, podendo ser analisadas amostras sólidas ou líquidas.

Muitos dos métodos de quantificação de mercúrio utilizam etapas de reações químicas ou até mesmo processos físicos que podem alterar o estado de oxidação original do mercúrio, portanto, esses métodos visam apenas a determinação de mercúrio total da amostra. No entanto, a mobilidade e toxicidade do metal dependem da forma na qual ele se encontra, portanto, a especiação é essencial para se avaliar a vulnerabilidade dos solos perante à contaminação por mercúrio.

A especiação de metais em solos geralmente é realizada por procedimentos de extração sequencial, que consistem no uso de uma sequência de soluções extratoras que extraem o metal da fase sólida em ordem crescente de disponibilidade.

Em 1992, a Comissão Europeia de Materiais e Métodos de Referência (BCR), com o objetivo de padronizar uma marcha simples de extração, propôs um procedimento de três etapas após a realização de estudos interlaboratoriais (Ure et al., 1993). Esta marcha, graças à sua simplicidade, tem tido boa receptividade na comunidade científica, no entanto, ela é muito pouco elucidativa quanto às espécies que são extraídas ou quanto às fases afetadas.

Os métodos de extração sequencial aplicados às análises de metais em solos e sedimentos são geralmente adaptações dos métodos de Tessier, Chao, Miller e Keller (Tessier, et al., 1979; Chao & Zhou, 1983; Miller et al., 1986; Keller & Verdy, 1994; Hall et al, 1995), que se diferenciam especialmente pela seletividade dos extratores utilizados e pelos componentes de interesse presentes na amostra analisada. A característica comum entre esses métodos é não terem alcançado rendimento total na disponibilização das espécies químicas desejadas. O aumento da seletividade desses métodos se deve à seleção dos reagentes extratores, tempo de extração e razão entre o volume de cada extrator e o peso da amostra analisada (Gurjão et al., 2010).

Os métodos de extração sequencial de metais pesados descritos na literatura não contemplam as particularidades dos solos altamente intemperizados, com mineralogia dominada por óxidos de ferro e alumínio e argilas silicatadas 1:1 (Egreja Filho, 2000). Egreja Filho (2000) desenvolveu uma metodologia de extração sequencial de metais pesados em solos tropicais a partir de componentes-modelo de frações mineralógicas desses solos. No entanto, mesmo esse método de extração sequencial apresenta limitações para metais passíveis de sofrerem reações redox com facilidade, tais como mercúrio e cromo.

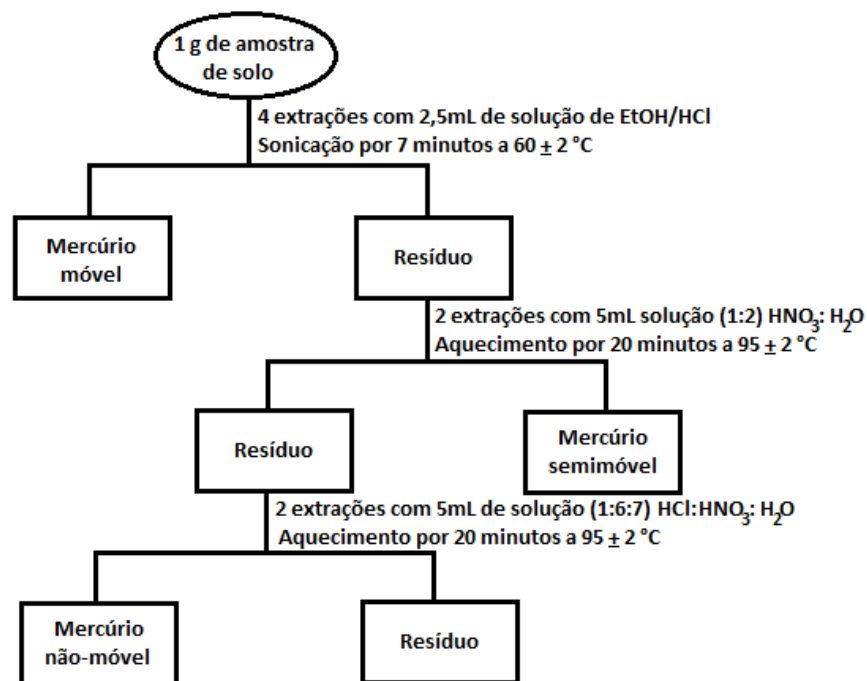
A especiação de compostos de mercúrio também tem sido realizada empregando-se métodos cromatográficos, os quais, geralmente, envolvem as seguintes etapas: coleta da amostra, pré-tratamento, preservação, armazenagem; extração de mercúrio da matriz, *clean-up*, pré-concentração; separação das espécies de interesse e detecção. O método apropriado de análise depende da natureza e nível de concentração de mercúrio. Entretanto, os compartimentos mais críticos para especiação são ligados à fase sólida. A extração é uma etapa muito sutil porque o teor total de espécie pode não ser liberada e, além disso, artefatos podem ocorrer de tal maneira que algumas espécies organomercuriais podem ser destruídas ou formadas. Geralmente, o passo de extração para especiação de mercúrio é aplicado em combinação com o passo de *clean-up* e pré-concentração, por exemplo, destilação ou extração com solvente. Artefatos gerados durante a etapa de extração/*clean-up* têm sido especificamente estudados (Leermakers et al., 2005). Também deve-se levar em consideração que, fatores como temperatura, umidade, homogeneização e estocagem e preparo da amostra (secagem e destorroamento) podem interferir na volatilização do metal (Kocman et al., 2004).

Kocman e colaboradores (2004) verificaram que o pré-tratamento da amostra antes de fracionamento influencia na partição de mercúrio entre as frações diferentes e, portanto, sugere-se o fracionamento em amostras frescas e não tratadas.

Em sedimentos e solos, a percentagem de metilmercúrio é usualmente muito baixa, resultando em um equilíbrio entre as reações de metilação e desmetilação. As amostras são usualmente analisadas frescas ou se um longo tempo de armazenagem é requerido, as amostras devem ser mantidas no escuro em baixas temperaturas ou liofilizadas. Há ainda muito debate sobre o efeito do pré-tratamento da amostra no teor de metilmercúrio obtido. Em alguns casos, não foram encontradas diferenças significativas entre sedimentos frescos e liofilizados. Em outros casos, resultados muito mais elevados foram obtidos para amostras secas quando comparadas com as amostras frescas (Leermakers et al., 2005).

Fernández-Martinez e colaboradores (2006) realizaram um estudo da especiação de mercúrio do solo de antigas áreas de mineração de cinabre de Astúrias, na Espanha em relação

à sua composição mineralógica, química e distribuição do tamanho de partícula. Os pesquisadores aplicaram o método de extração sequencial mostrado na Figura 1.9 para estabelecer a mobilidade do mercúrio no solo e concluíram que essa metodologia é adequada para estudar a mobilidade e disponibilidade de mercúrio em solos de área de mineração.



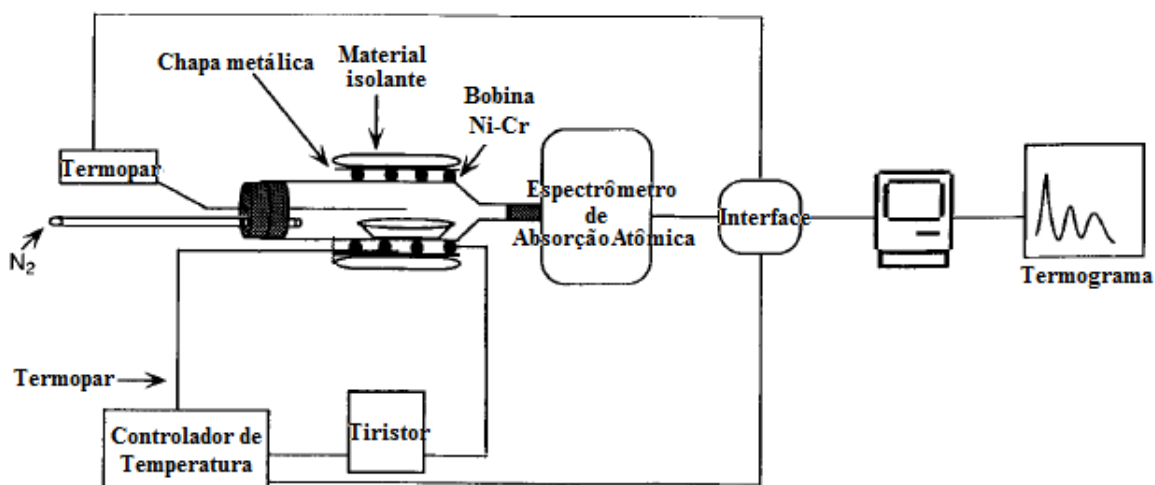
**Figura 1.9.** Esquema das etapas de extração de mercúrio. Mercúrio móvel: Hg orgânico, Hg(OH)<sub>2</sub>, Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, HgSO<sub>4</sub>, HgO, complexos de Hg<sup>2+</sup>. Mercúrio semimóvel: complexos de Hg<sup>2+</sup>, Hg metálico, amálgamas, Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (minoría). Mercúrio não-móvel: Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (maioría), HgS, HgSe (adaptado de Fernández-Martínez et al., 2006).

Verifica-se, portanto, que as marchas de extração sequencial para especiação de mercúrio apresentam limitações, com a geração de muitos artefatos e precisam ser avaliadas criteriosamente. Uma alternativa promissora para especiação de mercúrio em solos, mais simples e eficiente, é a técnica de termodessorção (*thermal desorption*). A termodessorção é mais simples porque minimiza as etapas de preparo de amostra e mais eficiente porque minimiza ou elimina a geração de artefatos.

## 2.1. A técnica de termodesorção

A técnica de termodesorção/absorção atômica (TDAAS) de mercúrio baseia-se na decomposição de compostos de mercúrio, nos mais diferentes estados de oxidação, sob aquecimento, liberando  $\text{Hg}^0$  gasoso, que é direcionado para um tubo onde passa o feixe de luz de uma lâmpada de vapor de mercúrio, ou de cátodo oco de mercúrio, em 253,65 nm. Este vapor de  $\text{Hg}^0$  absorve parte da luz que é medida em um espectrômetro de absorção atômica acoplado ao forno.

O equipamento empregado no presente trabalho (Figura 1.10) consiste em um sistema de termodesorção acoplado ao espectrômetro de absorção atômica GBC 932 AA (São Paulo, Brasil). O sistema de termodesorção é constituído por um tubo de quartzo envolto por uma bobina de Ni-Cr e um material isolante conectado por um termopar a um controlador de temperatura e nitrogênio como gás de arraste. O sinal de absorvância é registrado em função da temperatura do forno. Os termogramas gerados foram digitalizados empregando-se o programa *Digitize* e, posteriormente, tratados empregando-se o programa *Microcal Origin 8.0*. Equipamentos mais modernos dispensam a etapa de digitalização dos termogramas.



**Figura 1.10.** Esquema do equipamento empregado para termodesorção de mercúrio de matrizes sólidas por absorção atômica (Adaptado de Windmoller, 1996).

Uma vez que a decomposição térmica das amostras de solo podem gerar gases ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ , vapor d'água e outros) que absorvem luz no ultravioleta, é imprescindível a utilização de um corretor de *background* na determinação do mercúrio por TDAAS.

A redução dos compostos de  $\text{Hg}^{2+}$  e  $\text{Hg}_2^{2+}$  a  $\text{Hg}^0$  não possui mecanismos bem conhecidos, mas depende da matriz onde este composto de mercúrio se encontra, o que pode servir para a especiação do metal, como mostrado por Valle et al. (2005), Rumayor et al. (2013) e Rumayor et al. (2015).

O aspecto quantitativo da técnica já vem sendo explorado desde 1904, em minas de cinabre, sendo que na década de 1970 foram propostas metodologias de análise onde o  $\text{Hg}^0$  gasoso gerado pelo aquecimento da amostra era concentrado para depois ser analisado por absorção atômica, com geração de vapor a frio (Aston & Riley, 1972; Lidums, 1972), ou contra padrões sólidos de cinabre e sílica (Henry et al., 1972). Em 1971, Goleb usou um aparato similar constituído de forno, fonte de emissão, célula de absorção e um sistema ótico para determinar mercúrio em rochas terrestres e não terrestres.

Windmoller e colaboradores (1996) mostraram que a TDAAS permite a identificação de espécies de mercúrio em diferentes estados de oxidação, através das suas faixas de temperatura características de liberação. O método foi aplicado a amostras contaminadas com mercúrio de uma unidade de produção de cloro da Alemanha Oriental e de uma área de mineração de ouro em Pocono, Mato Grosso, Brasil, bem como amostras de solo sintético obtido pela adição de matrizes pré-aquecidas do solo com as seguintes espécies de mercúrio:  $\text{Hg}$ ,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{HgO}$  e  $\text{HgS}$ . Segundo os pesquisadores, a TDAAS é útil para estudar a especiação do mercúrio e sua dinâmica no solo e, portanto, pode ser utilizada como ferramenta para monitoramento das reações de oxidação do mercúrio no solo. A técnica foi empregada, inclusive, em estudos cinéticos de oxidação e redução de mercúrio em solos amazônicos de áreas não impactadas por garimpos de ouro (Valle et al., 2006).

Estudos têm mostrado que a técnica pode ser empregada na especiação de mercúrio no solo pois, dependendo do estado de oxidação e da fase mineral ou orgânica na qual o mercúrio está ligado, ele será termodessorvido em temperaturas distintas (Rumayor et al., 2013; Windmoller et al., 2007; Valle et al., 2006; Windmoller et al., 1996). Empregando-se a TDAAS, verificou-se que o mercúrio elementar é liberado a partir da temperatura ambiente até  $180^\circ\text{C}$ , com temperatura correspondente ao máximo de absorvância em  $150^\circ\text{C}$ . O íon  $\text{Hg}_2^{2+}$  é liberado um pouco depois, de  $180^\circ\text{C}$  até aproximadamente  $240^\circ\text{C}$ , sendo um sinal mais fino que os das ligações de  $\text{Hg}^{2+}$ , as quais são termodessorvidas a temperaturas mais altas, acima de  $200^\circ\text{C}$  (Valle et al., 2006, Windmoller et al., 2007).



## PARTE 2: ASPECTOS GERAIS DA ADSORÇÃO DE METAIS EM SOLOS

O solo é uma coleção de corpos naturais, constituídos por partes sólidas, líquidas e gasosas, tridimensionais, dinâmicos, formados por materiais minerais e orgânicos que ocupam a maior parte do manto superficial das extensões continentais do planeta, contêm matéria viva e podem ser vegetados na natureza onde ocorrem e, eventualmente, terem sido modificados por interferências antrópicas (Santos et al., 2013). O solo também é reserva natural de vários elementos químicos e serve de suporte para o desenvolvimento da vida animal e vegetal. O ciclo de muitos elementos químicos, como carbono, nitrogênio e oxigênio, depende de seres vivos que fazem parte da vida existente no solo (Brady, 1989).

Em razão da complexidade do solo e da íntima relação entre as fases que o compõem, os metais pesados encontram-se distribuídos de diversas maneiras no solo, como na forma de íons ou complexos dissolvidos na solução do solo; na forma de íons adsorvidos às cargas negativas do solo (de origem orgânica ou inorgânica), podendo ser trocados por outros íons da solução do solo; na forma de íons mais fortemente ligados aos sítios de troca; formando quelatos insolúveis com ligantes orgânicos ou organominerais, oclusos em óxidos de ferro, alumínio ou outros sais insolúveis; incorporados aos microrganismos e seus resíduos biológicos ou incorporados à rede cristalina de minerais silicatados, primários ou secundários (Pickering, 1981; Matthews, 1984; Kabata-Pendias & Adriano, 1995).

Todo metal pesado adicionado à solução do solo pode ser, portanto, atenuado na fase sólida, através de fenômenos de troca catiônica, adsorção, quelação, oclusão e precipitação. Além disso, em condições específicas, alguns metais podem ser perdidos por volatilização, na forma metálica (Hg) e na forma de compostos organometálicos (Hg, Pb e Cd) (Fergusson, 1990).

A distribuição nas várias formas depende das propriedades de cada metal, além de um número de propriedades do solo, como pH, potencial redox, textura, composição das argilas, capacidade de troca catiônica (CTC), quantidade e natureza dos componentes orgânicos da fase sólida e da solução, competição de outros metais pelos sítios de adsorção e quelação, temperatura do solo e atividade microbiana (Alloway, 1990; McBride, 1994).

Das formas de atenuação de metais em solos citadas, o fenômeno de adsorção é um dos mais estudados. O conhecimento do comportamento sortivo dos metais nos solos está intimamente relacionado à caracterização da vulnerabilidade do solo perante à contaminação por metais pesados.

### 3. VULNERABILIDADE E BOMBA QUÍMICA

A vulnerabilidade do solo está ligada à situação onde a carga crítica do solo pode ser ultrapassada, fazendo com que o compartimento passe a disponibilizar os metais e não mais retê-los (Batjes & Bridges, 1993). A vulnerabilidade, depende, portanto, dentre outros fatores, da capacidade de adsorção do solo e, principalmente, da força de interação entre o metal e a matriz do solo, parâmetros que podem ser determinados empregando-se modelos empíricos como as isotermas de adsorção assim como experimentos de extração para determinação da fração disponível do metal.

O conceito de vulnerabilidade foi introduzido na década de 90, quando o programa ISRIC (*International Soil Reference and Information Centre*) organizou um workshop internacional, o SOVEUR (*Soil Vulnerability to Chemical Pollution*), para avaliar a viabilidade de aumentar a consciência da “vulnerabilidade do solo” através de um exercício de mapeamento para a Europa, em relação aos contaminantes orgânicos e inorgânicos selecionados. Nesse contexto também foi introduzido o conceito de “bomba química” que consiste na liberação repentina de um dado poluente, o qual se acreditava estar firmemente ligado ao solo, como resultado de mudanças graduais do ambiente (Batjes et al., 1993).

Um exemplo de bomba química de mercúrio aconteceu na Suécia. Considerando-se os efeitos tóxicos observados na biota na década de 60, a emissão industrial de mercúrio foi rigorosamente controlada na década de 70. No entanto, a acidificação induzida pela ação antrópica associada à deposição ácida extensa, em 1980, o mercúrio ainda retido no solo foi mobilizado, causando graves prejuízos para a população de peixes até o ponto de tornar o pike, um peixe carnívoro que ocupa alto nível trófico, impróprio para o consumo humano (Batjes et al., 1993).

#### 4. O FENÔMENO DE ADSORÇÃO

A adsorção é um fenômeno de superfície que recebe variados conceitos dependendo da área específica da ciência que esteja definindo-a. Em linhas gerais, o fenômeno de adsorção é a acumulação de uma espécie sobre uma interface.

Ohlweiler (1982) explica que, com o aumento da superfície específica de um material, cresce a proporção de átomos, moléculas ou íons situados exatamente na superfície das partículas. Enquanto as unidades estruturais situadas no interior do sólido têm as suas forças de valência ou de atração intermolecular compensadas, as unidades situadas exatamente na superfície não. Para compensar, essas últimas tendem a atrair espécies do meio circundante.

Essa diferença de energia entre as partículas interiores e superficiais não se manifesta notadamente em sistemas de tamanho ordinário, pois o número de moléculas que se situa na superfície é uma fração insignificante em comparação com o número total de moléculas. No entanto, se a razão entre a superfície e o volume do sistema for muito grande, a energia superficial terá uma influência não desprezível. Na prática, esse efeito aparece para partículas com diâmetros inferiores a  $10^{-4}$  cm (Castellan, 1972).

Atkins e Paula (2004) definem adsorção como a ligação de partículas a uma superfície sólida. A substância adsorvida é o *adsorvato* e a superfície adsorvedora é o *adsorvente* ou *substrato*. Quando uma molécula de gás colide com a superfície de um cristal perfeito, ela perde energia e escapa antes que a perda de energia cinética provoque a sua captura. O mesmo ocorre, em certa medida, com um cristal iônico em contato com uma solução. É pequena a vantagem energética quando um íon em solução perde parte de suas moléculas de solvatação e se fixa numa posição exposta sobre a superfície. No entanto, quando a superfície possui irregularidades, o átomo pode alcançar uma aresta ou um vértice de uma irregularidade. Assim, ao invés de interagir com apenas um átomo da superfície regular, passa a interagir com diversos átomos e, portanto, a interação pode ser suficientemente forte para fixá-lo. Da mesma forma, quando há deposição de íons de uma solução, a perda das moléculas de solvatação é compensada pela interação coulombiana intensa entre os íons que chegam à superfície e muitos outros íons que estão nos defeitos da superfície (Atkins & Paula, 2004).

Átomos e moléculas podem se ligar a uma superfície sólida através de interações van der Waals entre o adsorvente e o adsorvato, caracterizando um fenômeno de *adsorção física* ou *fisissorção*. Essas interações são de longo alcance mas são fracas e a energia liberada quando uma partícula é adsorvida é baixa, com valor típico na faixa de  $20 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Na *adsorção química* ou *quimissorção*, as moléculas e átomos se unem à superfície do adsorvente por

ligações químicas (usualmente covalentes) e tendem a se acomodar em sítios que propiciem o número máximo de coordenação com os substratos. A entalpia de adsorção química apresenta valores típicos na faixa de  $200 \text{ kJ mol}^{-1}$  (Atkins & Paula, 2004).

No entanto, para a Ciência dos Solos deve-se considerar os fenômenos de sorção envolvendo íons em soluções aquosas. Assim, um conceito mais amplo define sorção como o processo no qual espécies químicas se acumulam na superfície de sólidos e pode envolver interações do tipo sólido-sólido, sólido-gás ou sólido-líquido. O último tipo de sorção, no qual há partição de espécies químicas da fase aquosa para fase sólida, é importante em diferentes contextos, como a formação de minerais e depósitos de metais preciosos, dissolução mineral e intemperismo, dispersão de contaminantes em águas subterrâneas, processamento de minerais, tratamento de água, esgotos e efluentes industriais etc. (Brown et al., 1995).

Nesse contexto, fisissorção é sinônimo de adsorção não-específica ou adsorção eletrostática, enquanto que quimissorção é sinônimo de adsorção específica. Como os íons metálicos são espécies iônicas, veremos que a atração eletrostática será incorporada no estudo de adsorção de metais pesados nos solos.

As superfícies de óxidos, hidróxidos e silicatos são carregadas eletricamente quando entram em contato com água devido à ionização de grupos funcionais MOH (onde M representa um íon metálico da superfície do sólido). A magnitude e o sinal da carga variam com o pH da solução. A sorção na interface água-mineral pode envolver a reação de alguns adsorvatos com os sítios MOH do adsorvente, resultando na perda de uma ou mais moléculas de água de hidratação do íon adsorbato e a formação de uma ligação química relativamente forte entre o adsorvente e o adsorbato. Esse fenômeno é chamado adsorção específica e a espécie formada é um complexo de esfera interna. Uma interação mais fraca pode ocorrer entre o íon hidratado e a superfície mineral na qual moléculas de água de hidratação são retidas. Neste caso, o adsorbato não é ligado diretamente à superfície e a atração é devida principalmente à atração eletrostática de longo alcance e ligações de hidrogênio. Este processo é denominado adsorção não-específica e a espécie formada é um complexo de esfera externa (Brown et al., 1995).

De acordo com Sposito (2008), o mecanismo de formação de complexo de esfera externa envolve quase exclusivamente atração eletrostática, enquanto que o mecanismo de formação de complexo de esfera interna provavelmente envolve interação iônica assim como covalente. Como a ligação covalente depende significativamente de uma configuração eletrônica particular do grupo superficial e do íon complexado, é apropriado considerar a complexação de esfera interna como a base molecular do termo adsorção específica.

Analogamente, a complexação de esfera externa base molecular do termo adsorção não-específica (Sposito, 2008).

Por serem carregadas eletricamente, as superfícies das partículas coloidais do solo têm um excesso ou um *déficit* de elétrons que, em conjunto com os íons presentes na solução do solo, constituem uma dupla camada de cargas. As diferenças entre estas cargas induzem à retenção eletrostática de cátions ou ânions. Este fenômeno, de extrema importância na natureza, é chamado troca ou adsorção iônica, podendo ser catiônica ou aniônica (Egreja Filho et al., 2011). Desse fenômeno foram definidas as propriedades do solo chamadas de CTC e CTA. A CTC (capacidade de troca catiônica) corresponde à quantidade de carga negativa por unidade de massa de solo, enquanto a CTA (capacidade de troca aniônica) corresponde à quantidade de carga positiva por unidade de massa. A CTC do solo também é devida à desprotonação de grupamentos ácidos da matéria orgânica.

Os processos de sorção na interface sólido-água têm sido estudados predominantemente por métodos macroscópicos, como medições de retenção de adsorbato e carga superficial do adsorvente em função do pH, concentração do adsorbato, força iônica e tempo. Dentre os métodos macroscópicos mais usados nos estudos da sorção de íons de soluções aquosas em sólidos está a medida da retenção de íons da solução aquosa em função do pH da solução e força iônica sob temperatura e pressão constantes. Métodos microscópicos (particularmente métodos espectroscópicos baseados em radiação síncrotron) têm sido desenvolvidos e usados no estudo da interface mineral-água (Brown et al., 1995).

#### **4.1. Isotermas de adsorção**

Isoterma de adsorção é uma curva da variação do grau de recobrimento da superfície, em função da concentração de adsorbato, a uma temperatura constante. O grau de recobrimento de uma superfície na adsorção é uma relação entre o número de sítios ocupados e o número de sítios disponíveis (Atkins & Paula, 2004). As isotermas de adsorção são convenientes para representar os efeitos da concentração do adsorbato na superfície, especialmente se outras variáveis, como pH e força iônica, são controlados juntamente com pressão e temperatura (Sposito, 2008).

A classificação das isotermas também varia de acordo com a área da ciência. Antes de discutir a aplicação das isotermas em estudos de adsorção de íons metálicos nos solos, será realizada uma breve apresentação sobre o fenômeno de adsorção de gases em sólidos, a fim de se fazer comparações que serão úteis em discussões posteriores.

As isotermas mais popularmente empregadas nos estudos de adsorção de metais pesados em solos são as isotermas de Freundlich e Langmuir por serem matematicamente simples e por gerarem parâmetros que possuem interpretação química interessante para a ciência do solo. Ainda que essas isotermas tenham sido primeiramente empregadas para o estudo de adsorção de substâncias moleculares, principalmente gases e compostos orgânicos, no princípio do século XX (Freundlich, 1906; Langmuir, 1916), elas são empregadas até os dias atuais para estudar sistemas bem diferentes como adsorção de íons metálicos de soluções aquosas sobre matrizes de solos (Zhao et al., 2014; Wang et al., 2013; Xue et al., 2013; Roth et al., 2012; Jordão et al., 2011).

A isoterma de Freundlich precedeu a isoterma de Langmuir. Em 1859, o químico e farmacêutico alemão Karl Heinrich Detlev Boedeker deduziu uma equação de adsorção de solo baseando-se nos trabalhos experimentais realizados pelos químicos alemães Wilhem Henneberg e Friedrich Stohmann (Giles, 1973).

A isoterma de Boedeker foi interpretada pelo químico alemão Herbert Max Finlay Freundlich que devido à sua ampla utilização por Freundlich de 1906 em diante, levou à associação aceita com o seu nome (Rudzinski & Everett, 1992).

Em 1916, o químico e físico americano Irving Langmuir publicou um extenso trabalho onde, dentro de um amplo estudo sobre a constituição dos sólidos e suas propriedades, ele discute a adsorção de gases em sólidos e fornece evidências experimentais que a adsorção é um fenômeno químico (Langmuir, 1916). Desse trabalho saiu a famosa equação de Langmuir que será discutido mais detalhadamente posteriormente no texto.

O emprego de isoterma no estudo da capacidade de adsorção de solos foi inicialmente realizado para adsorção de ânions e a primeira isoterma empregada foi a de Freundlich, com o trabalho de Russel e Prescott (1916) que estudaram a reação entre ácidos diluídos e compostos fosforados do solo. O trabalho de Olsen e Watanabe (1957) tem sido citado como o primeiro trabalho que utilizou a isoterma de Langmuir para medir a capacidade sortiva do solo, também de fosfato (Falcão & Silva, 2004; Valladares et al., 1998; Casagrande & Camargo, 1997; Cunha et al., 1994).

Em 1938, o químico húngaro Stephen Brunauer, o engenheiro químico americano Paul Hugh Emmett e o físico teórico e engenheiro químico húngaro Edward Teller publicaram o primeiro artigo sobre adsorção de gases em multicamadas, a teoria BET (Brunauer- Emmett-Teller) (Brunauer et al., 1938).

Em 1940, Stephen Brunauer, Lola S. Deming, W. Edwards Deming e Edward Teller introduziram a primeira tentativa sistemática para interpretar isotermas de adsorção de

equilíbrio gás-sólido, teoria BDDT (Brunauer-Deming-Deming-Teller), os quais classificaram as isotermas em cinco tipos (Brunauer et al., 1940).

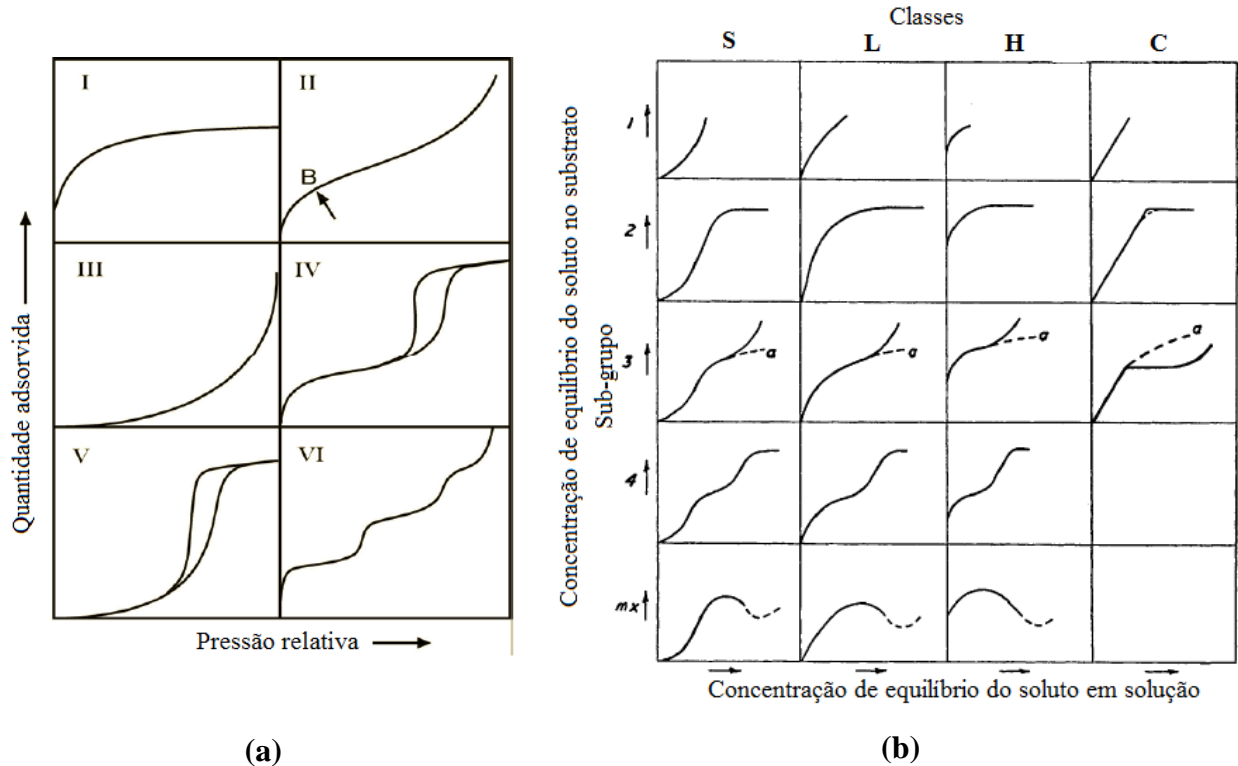
As cinco isotermas e uma adicional introduzida posteriormente consistem as seis isotermas de adsorção segundo a IUPAC (Figura 1.11a), a qual publicou em 1985 uma classificação de seis isotermas de adsorção (Lowell & Shields, 1991). Em 1960, Giles e colaboradores realizaram um extenso estudo de adsorção de solutos orgânicos e classificaram as isotermas obtidas em quatro principais classes e cinco subgrupos (Figura 1.11b). Nesse trabalho, Giles e colaboradores fazem a correspondência entre as suas isotermas e as cinco obtidas por Brunauer, sendo as isotermas I, II, III, IV e V de Brunauer correspondentes às isotermas H2, L3, S1, L4 e S2 de Giles, respectivamente.

Segundo Lowell e Shields (1991), a isoterma tipo I é obtida quando a adsorção é limitada a poucas camadas moleculares. No caso de quimissorção a assíntota indica que todos os sítios de adsorção estão ocupados. No caso de fisissorção, esse tipo de isoterma ocorre para materiais microporosos<sup>1</sup>. A isoterma tipo II ocorre para adsorventes não-porosos ou macroporosos. O ponto B indica o estágio que a monocamada está completa e a adsorção em multicamada começa a ocorrer. A isoterma reversível do tipo III é convexa e não exhibe o ponto B o que indica que as interações adsorvato-adsorvente são fracas. A isoterma tipo IV é típica de materiais mesoporosos. Ocorre histerese devido à condensação nos poros (Lowell & Shields, 1991). Lembrando que, segundo Atkins e Paula (2004), a energia liberada quando uma partícula é adsorvida é da mesma ordem de grandeza que a entalpia de condensação. A parte inicial da isoterma tipo IV pode ser atribuída à adsorção monocamada-multicamada como no caso da isoterma tipo II. A isoterma tipo V também exhibe histerese mas a parte inicial é similar a isoterma tipo III, indicando fracas interações adsorvato-adsorvente. A isoterma tipo VI representa adsorção em multicamadas em uma superfície uniforme não-porosa.

A classificação de Giles foi adotada por célebres cientistas da área de solos. Harter (1977) cita a classificação de Giles quando discute as reações de minerais com compostos orgânicos nos solos. Sposito (2008) também se baseia na classificação de Giles para nomear as quatro categorias de isotermas comumente observadas em solos (Figura 1.12).

---

<sup>1</sup> Segundo a IUPAC, microporos são poros com diâmetro inferior a 2 nm, mesoporos são poros com diâmetro entre 2 e 50 nm e macroporos são poros com diâmetro superior a 50 nm.

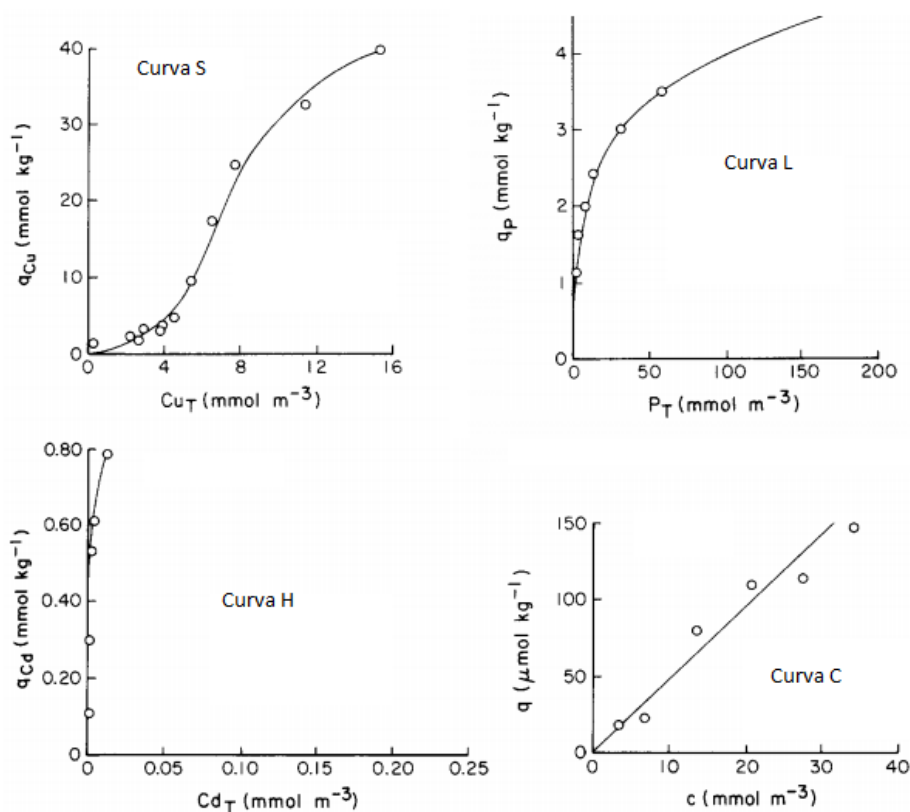


**Figura 1.11.** Classificação das isotermas de adsorção segundo (a) IUPAC (1985) e (b) Giles e colaboradores (1960).

Sposito (2008) classifica as isotermas em quatro tipos (Figura 1.12): curva S (*spherical*), curva L (*Langmuir*), curva H (*high affinity*) e curva C (*constant partition*).

A curvatura inicial da isoterma do tipo L mostra que, quanto mais os sítios do substrato são preenchidos, mais difícil é para uma espécie do soluto encontrar um sítio vago disponível. A curva H é um caso especial da curva L, na qual o soluto tem uma elevada afinidade tal que em soluções diluídas, ele é completamente adsorvido, ou pelo menos, não há nenhuma quantidade mensurável restante em solução. As espécies adsorvidas são muitas vezes grandes unidades, micelas iônicas, mas às vezes eles são íons aparentemente únicos que trocam com outros de afinidade muito menor para a superfície (Giles et al., 1960). Esse tipo de isoterma é resultado da afinidade relativamente alta das partículas do solo com o adsorbato em superfície pouco coberta mitigado pela quantidade decrescente da superfície adsorvente descoberta (Sposito, 2008).





**Figura 1.12.** As quatro categorias de isothermas de adsorção observadas comumente nos solos (Sposito, 2008).

A isoterma tipo H é uma versão extrema da isoterma tipo L. Sua alta inclinação inicial sugere uma afinidade muito alta entre o solo e o adsorbato. Essa condição é usualmente produzida ou pela formação de complexo de esfera interna ou por significativas interações de van der Waals no processo adsorptivo (Sposito, 2008).

A isoterma tipo C é caracterizada por uma inclinação inicial que permanece independente da concentração do adsorvente até que a adsorção máxima seja alcançada. Esse comportamento pode ser devido à constante de distribuição do adsorvente entre a região interfacial e a solução do solo ou pelo aumento proporcional entre a quantidade de superfície adsorvente e superfície descoberta (Sposito, 2008). Provavelmente, a natureza da adsorção predominante nas isothermas tipo C seja por troca iônica, com formação de complexos de esfera externa (não-específica), enquanto que nos demais casos, há contribuições crescentes da adsorção específica, com forte caráter covalente, sendo o ápice deste tipo de fenômeno verificado nas isothermas tipo H.

A parte inicial da curva S, ao contrário das demais curvas, é convexa em relação ao eixo x, isso indica que, quanto mais soluto é adsorvido, mais fácil para os montantes adicionais serem adsorvidos. Esse fenômeno tem sido chamado de "adsorção cooperativa" (Giles, 1960).

De acordo com Sposito (2008), a curva S pode ser resultante da competição pelo íon metálico entre os ligantes do húmus solúvel e os sítios de adsorção das partículas dos solos. Quando a concentração do metal adicionado excede a capacidade de adsorção dos ligantes orgânicos solúveis, a superfície das partículas dos solos vence a competição e começam a adsorver os íons metálicos significativamente (Sposito, 2008). Segundo o autor, a curva S também pode ocorrer quando metais hidrolisáveis são adsorvidos, pois as interações causam a formação de complexos multinucleares que crescem na superfície da partícula do solo.

#### 4.2. O modelo de Langmuir

Dos trabalhos de Langmuir (1916-1918) saiu a renomada equação que descreve a isoterma de Langmuir, a qual está baseada em três hipóteses:

1. A adsorção não ocorre além do recobrimento de uma monocamada;
2. Todos os sítios de adsorção são equivalentes uns aos outros e a superfície é uniforme;
3. A capacidade de uma molécula se adsorver em um determinado sítio é independente da ocupação dos sítios vizinhos. Essa hipótese pressupõe que não existem interações entre as moléculas adsorvidas (Atkins & Paula, 2004).

Inicialmente utilizada para descrever a adsorção de gases em superfícies sólidas, a equação de Langmuir é aplicada em estudos de adsorção em solos segundo a equação 1.5.

$$q = \frac{k_L b C_{eq}}{1 + k_L C_{eq}} \quad (\text{equação 1.5})$$

na qual  $C_{eq}$  é a concentração de equilíbrio ( $\mu\text{g mL}^{-1}$ ) da espécie em solução;  $q$  é a quantidade da espécie adsorvida no solo ( $\mu\text{g g}^{-1}$ );  $k_L$  é uma constante relacionada à energia de ligação entre a espécie adsorvida e o solo ( $\text{mL } \mu\text{g}^{-1}$ ) e  $b$  é a capacidade máxima de adsorção da espécie pelo solo ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ).

#### 4.3. O modelo de Freundlich

A isoterma de Freundlich procura levar em consideração a influência das interações existentes na superfície mas ela falha quando a concentração do adsorbato é muito alta (Castellan, 1972). Esse modelo considera que há decréscimo exponencial da energia de ligação com a saturação da superfície do adsorvente, ou seja, existem diferentes sítios de adsorção com diferentes energias de ligação. A equação de Freundlich é dada pela equação 1.6.

$$q = K_F C_{eq}^{1/n} \quad (\text{equação 1.6})$$

na qual  $C_{eq}$  é a concentração de equilíbrio ( $\mu\text{g mL}^{-1}$ ) da espécie em solução;  $q$  é a quantidade da espécie adsorvida no solo ( $\mu\text{g g}^{-1}$ );  $K_F$  é o coeficiente de adsorção de Freundlich ( $\text{mL g}^{-1}$ ) e  $n$  é um parâmetro adimensional.

A interpretação física da constante  $K_F$  é variável na literatura. Alguns autores definem  $K_F$  simplesmente como o “coeficiente de adsorção de Freundlich” (Jordão et al., 2011; Chaves et al., 2009; Alcântara & Camargo, 2001) ou “constante relacionada à capacidade de adsorção dos solos” (Abreu et al., 2011; Mouta et al., 2008). É fácil entender porque alguns autores estabelecem essa relação: quando  $C_{eq}$  tende a 1,  $K_F$  tende a  $q$  (equação 1.7).

$$q = K_F (1)^{1/n} = K_F \quad (\text{equação 1.7})$$

Recentemente alguns autores têm relacionado essa constante com a constante de equilíbrio (Zhao et al., 2014; Xue et al., 2013). Essa relação também é compreensível: quando o expoente  $n$  tende a 1, a equação de Freundlich se converte na equação linear (equação 1.8) e a constante  $K_F$  assume o papel da constante de distribuição linear ( $K_d$ , equação 1.9):

$$q = K_F C_{eq} \quad (\text{equação 1.8})$$

$$K_d = q/C_{eq} \quad (\text{equação 1.9})$$

Wang e colaboradores (2013) definiram a constante  $K_F$  como “constante de energia de ligação refletindo a afinidade do adsorvente pelo íon metálico”.

O parâmetro  $n$  também apresenta diversas interpretações na literatura. Segundo Xue e colaboradores (2013), o parâmetro  $n$  mede o grau de dificuldade de adsorção, o que pode ser usado como um indicativo da força da interação de adsorção. Outros autores também associam o parâmetro  $n$  à intensidade da interação (Zhao et al., 2014; Liu et al., 2013; Abreu et al., 2011; Jordão et al., 2011). Mondal e colaboradores (2013) definem o parâmetro  $n$  como “o fator de heterogeneidade que reflete a extensão do desvio da linearidade da adsorção”. Essa relação foi primeiramente proposta por Sposito (1980). Vega e colaboradores (2011) mostram que o parâmetro  $n$  pode ser considerado refletir ambos: a energia média de ligação e a heterogeneidade energética dos sítios de adsorção.

## 5. REFERÊNCIAS

- ABREU, L.B.; CARVALHO, G.S.; CURI, N.; GUILHERME, L.R.G. & MARQUES, J.J.G.S. M. Sorção de selênio em solos do bioma cerrado. R. Bras. Ci. Solo, 35:1995-2003, 2011.
- ALCÂNTARA, M.A.K. & CAMARGO, O.A. Isotermas de adsorção de Freundlich para o crômio (III) em latossolos. Sci. Agric., 58:567-572, 2001.
- ALLOWAY, B.J. Heavy metals in soils. New York, John Wiley & Sons, 1990. 339p.
- ASTON S.R. & RILEY J.P. The determination of mercury in rocks and sediments. Anal. Chim. Acta, 59:349-354, 1972.
- ATKINS, P. & PAULA, J. Físico-Química, v.3. 7.ed, Rio de Janeiro, LCT, 2004. 279p.
- BACKSTROM, M.; DARIO, M.; KARLSSON, S. & ALLARD, B. Effects of a fulvic acid on the adsorption of mercury and cadmium on goethite. Sci. Total Environ., 304:257-268, 2003.
- BARKAY, T.; MILLER, M.S. & SUMMER, A.O. Bacterial mercury resistance from atoms to ecosystems. FEMS Microbiol. Rev., 27:355-384, 2003.
- BATJES, N.H. & BRIDGES, E.M. Soil vulnerability to pollution in Europe. Soil Use Manage., 9:25-29, 1993.
- BATJES, N.H.; VAN ENGELEN, V.W.P. & OLDEMAN, L.R. Proposed assessment of the vulnerability of soils to pollution in Europe using a SOTER-shell approach. ISRIC Report 1993/01, 1993.
- BERNHOF, A.B. Mercury Toxicity and Treatment: A Review of the Literature. J. Environ. Public Health, 2012:1-10, 2012.
- BIESTER, H.; MÜLLER, G. & SCHÖLER, H.F. Binding and mobility of mercury in soils contaminated by emissions from chlor-alkali plants. Sci. Total Environ., 284:191-203, 2002.
- BIESTER, H. & SCHOLZ, C. Determination of mercury binding forms in contaminated soils: Mercury pyrolysis versus sequential extractions. Environ. Sci. Technol., 31:233-239, 1997.
- BISINOTI, M.C. & JARDIM, W. O comportamento do metilmercúrio (metilHg) no ambiente. Quim. Nova, 27:593-600, 2004.
- BRADY, N.C. Natureza e propriedades dos solos. 7.ed. Rio de Janeiro, Freitas Bastos, 1989. 898p.
- BROWN, G.E.; PARKS, G.A. & O'DAY, P.A. Sorption at mineral-water interfaces: macroscopic and microscopic perspectives. In: VAUGHAN, D.J. & PATTRICK, R.A.D., ed. Mineral Surfaces. London, Chapman & Hall, 1995. p.129-183.

- BRUNAUER, S.; DEMING, L.S.; DEMING, W.E. & TELLER, E. On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases. *J. Am. Chem. Soc.*, 62:1723-1732, 1940.
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P.H. & TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.*, 60:309-319, 1938.
- CASAGRANDE, J.C. & CAMARGO, O.A. Adsorção de fosfato em solos com caráter árido avaliada por um modelo de complexação de superfície. *R. Bras. Ci. Solo*, 21:353-360, 1997.
- CASTELLAN, G.W. *Físico-Química*, v.1. Rio de Janeiro, Ao Livro Técnico, 1972. 489p.
- CHAO, T.T. & ZHOU, L. Extraction techniques for selective dissolution of amorphous iron oxides from soils and sediments *J. Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 47:225-232, 1983.
- CHAVES, L.H.G.; BRITO, M.E.B.; CARVALHO, A.P.; DANIEL, R.; RIBEIRO, S. & SANTOS, R.T. Adsorção de cobre em amostras de Plintossolo do Estado do Piauí, com diferentes características. *R. Bras. Eng. Agríc. Ambient.*, 13:226-232, 2009.
- CUNHA, R.C.A.; CAMARGO, O.A. & KINJO, T. Aplicação de três isotermas na adsorção de zinco em oxissolos, alfissolos e ultissolos. *R. Bras. Ci. Solo*, 18:15-20, 1994.
- DARTMOUTH TOXIC METALS. Superfund Research Program. A Tribute to Karen Wetterhahn. Disponível em: < <http://www.dartmouth.edu/~toxmetal/about/tribute-to-karen-wetterhahn.html>>. Acesso em 19 nov. 2014.
- 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. Viçosa: UFV, 2000. 287p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Viçosa, 2000.
- EGREJA FILHO, F.B.; FONTES, M.P.F.; PIRES, F.R. O Fenômeno de Adsorção em Solos. In ANDRADE, F.V.; PASSOS, R.R.; MEDONÇA, E.S.; LIMA, J.S.S.; FERREIRA, A. *Tópicos Especiais em Produção Vegetal II*, 1ed, Alegre, CAUFES, 2011. p.55-76.
- FALCÃO, N.P.S. & SILVA, J.R.A. Características de adsorção de fósforo em alguns solos da Amazônia Central. *Acta Amaz.*, 34:337-342, 2004.
- FERGUSON, J.E. *The heavy elements. Chemistry, environmental impacts and health effects.* New York, Pergamon Press, 1990. 614p.
- FERNÁNDEZ-MARTINEZ, R.; LOREDO, J.; ORDÓÑEZ, A. & RUCANDIO, M.I. Physicochemical characterization and mercury speciation of particle-size soil fractions from an abandoned mining area in Mieres, Asturias (Spain). *Environ. Pollut.*, 142:217-226, 2006.

- FOSTIER, A.H.; FALÓTICO, M.B.; FERRAZ, E.S.B.; TOMAZELLI, A.C.; SALOMÃO, M.S.M.B.; MARTINELLI, L.A. & VICTORIA, R.L. Impact of anthropogenic activity on the Hg concentrations in the Piracicaba river basin (São Paulo State, Brazil). *Water Air Soil Poll.*, 166:381-402, 2005.
- FREUNDLICH, H.M.F. Over the adsorption in solution. *J. Phys. Chem.*, 57:385-470, 1906.
- GARCÍA-SÁNCHEZ, A.; MURCIEGO, A.; ÁLVAREZ-AYUSO, E; SANTA REGINA, I. & RODRÍGUEZ-GONZÁLEZ, M.A. Mercury in soils and plants in an abandoned cinnabar mining area (SW Spain). *J. Hazard. Mater.*, 68:1319-1324, 2009.
- GEORGE, T.S. & GEORGE, J. (translated by). Ten things to know about Minamata disease. Minamata Disease Municipal Museum. The Minamata Environmental Creation Development. November 1994 (first edition), revised September 1997 and January 2001.
- GILES, C.H. The history and use of the Freundlich adsorption isotherm. *J. Soc. Dyers Colour.*, 89:287-291, 1973.
- GILES, C.H.; MACEWAN, T.H.; NAKHWA, S.N. & SMITH, D.; Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *J. Chem. Soc.*, 3973-3993, 1960.
- GOLEB, J.A. The Determination of Mercury in Small Terrestrial and Nonterrestrial Rock Samples by Atomic-Absorption Spectroscopy, and the Study of Mercury Release at Elevated Temperatures. *Appl. Spectrosc.*, 25:522-525, 1971.
- GRANGEON, S.; GUÉDRON, S.; ASTA, J.; SARRET, G. & CHARLET, L. Lichen and soil as indicators of an atmospheric mercury contamination in the vicinity of a chlor-alkali plant (Grenoble, France). *Ecol. Indic.*, 13:178-183, 2012.
- GURJÃO, R.S.; LEMOS, V.P.; COSTA, M.L.; DANTAS FILHO, H.A.; DANTAS, K.G.F.; LIMA, W.T.S. & KERN, D.C. Comportamento do mercúrio em perfis de solos do sítio de Terra-Caxiuanã, Pará. *Quim. Nova*, 33:821-826, 2010.
- HALL, G.E.M.; VAIVE, J.E.; BEER, R. & HOASHI, M. Selective leaches revisited, with emphasis on the amorphous Fe oxyhydroxide phase extraction. *J. Geochem. Explor.*, 56:59-78, 1995.
- HAMMOND, C.R. The elements. In: LIDE, D.R. (ed.). *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, Internet Version 2005, <<http://www.hbcpnetbase.com>>, Boca Raton, CRC Press, 2005. p.720.

- HARTER, R.D. Reactions of minerals with organic compounds in the soil. In DIXON, J.B. & WEED, S.B. *Minerals in Soil Environments*, Wisconsin, Soil Science Society of America, Inc., 1977. p.709-739.
- HENRY, H.G.; STEVER, K.R.; BARRY, W.L. & HEADY, H.H. Determination of Mercury in Low-Grade Ores. *Appl. Spectrosc.*, 26:288-293, 1972.
- KABATA-PENDIAS, A. & ADRIANO, D.C. In RECHCIGL, J.E. *Soil amendments and environmental quality*. Boca Raton: CRC Press LLC, 1995. 528p.
- KELLER, C. & VERDY, J.C. Distribution of Copper and Cadmium Fractions in Two Forest Soils. *J. Environ. Qual.*, 23: 987-999, 1994.
- KIM, C.S., RYTUBA, J.J. & BROWN Jr, G.E. Geological and anthropogenic factors influencing mercury speciation in mine wastes: an EXAFS spectroscopy study. *Appl. Geochem.*, 147:1-15, 2003.
- JORDÃO, C.P.; PEREIRA, W.L.; CARARI, D.M.; FERNANDES, R.B.A.; ALMEIDA, R.M. & FONTES, M.P.F. Adsorption from Brazilian soils of Cu(II) and Cd(II) using cattle manure vermicompost. *Int. J. Environ. Stud.*, 68:719-736, 2011.
- KOCMAN, D.; HORVAT, M. & KOTNIK, J. Mercury fractionation in contaminated soils from the Idrija mercury mine region. *J. Environ. Monit.*, 6:696-703, 2004.
- LACERDA, L.D. & RIBEIRO, M.G. Changes in lead and mercury atmospheric deposition due to industrial emissions in Southeastern Brazil. *J. Braz. Chem. Soc.*, 15:931-937, 2004.
- LANGMUIR, I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids. *J. Am. Chem. Soc.*, 38:2221-2295, 1916.
- LECHLER, P.J.; MILLER, J.R.; LACERDA, L.D.; VINSON, D.; BONZONGO, J.C.; LYONS, W.B. & WARWICK, J.J. Elevated mercury concentrations in soils, sediments, water, and fish of the Madeira River basin, Brazilian Amazon: a function of natural enrichments. *Sci. Total Environ.*, 260:87-96, 2000.
- LEERMAKERS, M.; BAEYENS, W.; QUEVAUVILLER, P. & HORVAT, M. Mercury in environmental samples: Speciation, artifacts and validation. *Trac-Trend. Anal. Chem.*, 24:383-393, 2005.
- LIDUMS, V. Determination of mercury in small quantities by direct combustion combined with cold vapor atomic absorption. *Chem. Scripta*, 2:159-163, 1972.
- LINHARES, L.A. *Isotermas de adsorção e processos de extração simples e sequencial na avaliação da vulnerabilidade de solos de Minas Gerais à contaminação por metais pesados*. Belo Horizonte: UFMG, 2009. 167p. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Minas Gerais, 2009.

- LIU, M.; HOU, L.; XI, B.; ZHAO, Y. & XIA, X. Synthesis, characterization, and mercury adsorption properties of hybrid mesoporous aluminosilicate sieve prepared with fly ash. *Appl. Surf. Sci.*, 273:706-716, 2013.
- LOWELL, S. & SHIELDS, J.E. Powder Surface Area and Porosity, 3ed. Chapman & Hall, Australia, 1991. 252p.
- LUMSDON, D.G.; EVANS, L.J. & BOLTON, K.A. The Influence of pH and Chloride on the retention of cadmium, lead, mercury, and zinc by soils. *J. Soil Contam.*, 4:1-14, 1995.
- McBRIDE, M.B. Environmental chemistry of soils. New York, Oxford University Press, 1994. 406p.
- MATTHEWS, P.J. Control of metal application rates from sewage sludge utilization in agriculture. *CRC Crit. Rev. Environ. Control*, 14:199-250, 1984.
- MARTÍN, J.A.R.; CUEVA, A.V.; CORBÍ, J.M.G.; ALONSO, C.M. & ARIAS, M.L. Factors Controlling the Spatial Variability of Mercury Distribution in Spanish Topsoil. *Soil Sediment. Contam.*, 18:30-42, 2009.
- MICARONI, R.C.C.; BUENO, M.I.M. & JARDIM, W.F. Compostos de mercúrio: Revisão de Métodos de Determinação, Tratamento e Descarte. *Quím. Nova*, 23:487-495, 2000.
- MILLER, W.P.; MARTENS, D.C. & ZELAZNY, L.W. Effect of Sequence in Extraction of Trace Metals from Soils. *Soil Sci. Am. J.*, 50:598-601, 1986.
- MONDAL, D.K.; NANDI, B.K. & PURKAIT, M.K. Removal of mercury (II) from aqueous solution using bamboo leaf powder: Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies. *J. Environ. Chem. Eng.*, 1:891-898, 2013.
- MOUTA, E.R.; MELO, W.J.; SOARES, M.R.; ALLEONI, L.R.F & CASAGRANDE, J.C. Adsorção de selênio em latossolos. *R. Bras. Ci. Solo*, 32:1033:1041, 2008.
- OHLWEILER, O.A. Química Analítica Quantitativa. 3ª ed. Rio de Janeiro, LTC, 1982. 273p.
- OLSEN, S.R. & WATANABE, F.S. A method to determine a phosphorus adsorption maximum of soils as measured by the Langmuir isotherm. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 21:144-149, 1957.
- PICKERING, W.F. Selective chemical extraction of soil components and bound metal species. *CRC-Crit. Rev. Anal. Chem.*, 233-266, 1981.
- ROTH, E.; MANCIER, V. & FABRE, B. Adsorption of cadmium on different granulometric soil fractions: Influence of organic matter and temperature. *Geoderma*, 189-190:133-143, 2012.
- RUDZINSKI, W. & EVERETT, D.H. Adsorption of Gases Heterogeneous Surf. London, Academic Press, 1992. 624p.



- RUMAYOR, M.; DIAZ-SOMOANO, M.; LOPEZ-ANTON, M.A. & MARTINEZ-TARAZONA, M.R. Mercury compounds characterization by thermal desorption. *Talanta*, 30:318-322, 2013.
- RUMAYOR, M.; DIAZ-SOMOANO, M.; LOPEZ-ANTON, M.A. & MARTINEZ-TARAZONA, M.R. Application of thermal desorption for the identification of mercury species in solids derived from coal utilization. *Chemosphere*, 119:459-465, 2015.
- RUSSELL, E.J. & PRESCOTT, J.A. The reaction between dilute acids and the phosphorus compounds of the soil. *J. Agr. Sci.*, 8:65-110, 1916.
- SANTOS, H.G.; JACOMINE, P.K.T.; ANJOS, L.H.C.; OLIVEIRA, V.A.; LUMBRERAS, J.F.; COELHO, M.R.; ALMEIDA, J.A.; CUNHA, T.J.F. & OLIVEIRA, J.B. 3ed. rev. ampl. Sistema brasileiro de classificação de solos. Brasília, Embrapa, 2013. 353p.
- SARKAR, D.; ESSINGTON, M.E. & MISRA, K.C. Adsorption of Mercury(II) by variable changes surfaces of quarts and gibbsite. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 63:1626-1636, 1999.
- SARKAR, D.; ESSINGTON, M.E. & MISRA, K.C. Adsorption of Mercury(II) by Kaolinite, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 64:1626-1636, 2000.
- SPOSITO, G. The chemistry of soils. New York: Oxford University Press, 2008. 329p.
- SYSALOVÁ, J.; KUČERA, J.; FIKRLE, M. & DRTINOVÁ, B. Determination of the total mercury in contaminated soils by direct solid sampling atomic absorption spectrometry using an AMA-254 device and radiochemical neutron activation analysis. *Microchem. J.*, 110:691-694, 2013.
- TESSIER, A.; CAMPBELL, P.G. C. & BISSON, M.; Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals. *Anal. Chem.*, 51:844-851, 1979.
- UNEP Chemicals Branch. The Global Atmospheric Mercury Assessment: Sources, Emissions and Transport. UNEP-Chemicals, Geneva, 2008.
- URE, A.M.; QUEVAUVILLER, P.H. & MUNTAU, H., Griepink, B. Speciation of heavy metals in soils and sediments. An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the commission of the European communities. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 51:135-151, 1993.
- VALLADARES, G.S.; PEREIRA, M.G. & ALVES, G.C. Aplicação de duas isotermas de adsorção de boro em solos de baixada do estado do Rio de Janeiro. *R. Bras. Ci. Solo*, 22:361-365, 1998.
- VALLE, C.M.; AUGUSTI, R.; SANTANA, G.P.; EGREJA FILHO, F.B. & WINDMÖLLER, C.C. Speciation and quantification of mercury in Oxisol, Ultisol and Spodosol from Amazon (Manaus, Brazil). *Chemosphere*, 58:779-792, 2005.

- VALLE, C.M.; SANTANA, G.P. & WINDMÖLLER, C.C. Mercury conversion processes in Amazon soils evaluated by thermodesorption analysis. *Chemosphere*, 65:1966-1975, 2006.
- VEGA, F.A.; COVELO, E.F. & ANDRADE, M.L. Applying Freundlich, Langmuir and Temkin models in Cu and Pb soil sorption experiments. *Span. J. Soil Sci.*, 1:20-37, 2011.
- WALDRON, H.A. Did the Mad Hatter have mercury poisoning? *Brit. Med. J.*, 287:1961, 1983.
- WANG, Z.; YIN, P.; QU, R.; CHEN, H.; WANG, C. & REN, S. Adsorption kinetics, thermodynamics and isotherm of Hg(II) from aqueous solutions using buckwheat hulls from Jiaodong of China. *Food Chem.*, 136:1508-1514, 2013.
- WASSERMAN, J.C.; CAMPOS, R.C.; HACON, S.S.; FARIAS, R.A. & CAIRES, S.M. Mercury in soils and sediments from gold mining liabilities in Southern Amazonia. *Quim. Nova*, 30:768-773, 2007.
- WINDMOLLER, C.C. Especificação de mercúrio em solos contaminados por análise de termodessorção acoplada à absorção atômica. Campinas, Universidade Estadual de Campinas, 1996. 107p. (Tese de Doutorado)
- WINDMOLLER, C.C.; WILKEN, R.D & JARDIM, W.F. Mercury speciation in contaminated soils by thermal release analysis. *Water Air Soil Poll.*, 89:399-416, 1996.
- WINDMOLLER, C.C.; SANTOS, R.C.; ATHAYDE, M. & PALMIERI, H.E.L. Distribuição e especificação de mercúrio em sedimentos de áreas de garimpo de ouro do quadrilátero ferrífero (MG). *Quim. Nova*, 30:1088-1094, 2007.
- XUE, T.; WANG, R.Q.; ZHANG, M.M. & DAI, J.L. Adsorption and Desorption of Mercury(II) in Three Forest Soils in Shandong Province, China. *Pedosphere*, 23:265-272, 2013.
- ZHAO, X.; JIANG, T. & DU, B. Effect of organic matter and calcium carbonate on behaviors of cadmium adsorption-desorption on/from purple paddy soils. *Chemosphere*, 99:41-48, 2014.

## **CAPÍTULO 2**

# **DETERMINAÇÃO DO TEOR NATURAL DE MERCÚRIO DOS SOLOS E SUA CORRELAÇÃO COM AS CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS E FÍSICAS**

### **1. INTRODUÇÃO**

O conhecimento das concentrações consideradas naturais de metais em solos é fundamental para que se possa avaliar adequadamente o grau de contaminação de áreas impactadas. No Brasil, assim como Indonésia, Colômbia e alguns outros países da América do Sul, Ásia e África, as minerações artesanais e de pequena escala de ouro são a maior fonte de emissão de mercúrio (UNEP, 2008). Segundo o anuário mineral de 2010 do DNPM (Departamento Nacional de Produção Mineral, 2010), das 2592 toneladas de reservas lavráveis de ouro do Brasil, 582 toneladas (22% do total) estão localizadas no estado de Minas Gerais, assim, justifica-se a importância de se estudar os teores de mercúrio nos solos do estado de Minas Gerais.

Na maioria das pesquisas sobre determinação de mercúrio em solos realizadas em diferentes regiões ao redor do mundo, foram estudadas áreas impactadas por atividades antropogênicas, principalmente mineração de mercúrio (Malferrari et al., 2011; García-Sanchez et al., 2009; Gosar et al., 2006), mineração de ouro (Cesar et al., 2011; Swenson et al., 2011; Varejão et al., 2009) e indústria de cloro-soda (Grangeon et al., 2012; Biester et al., 2002). Por outro lado, estudos sobre teores de mercúrio em solos não-contaminados, principalmente em solos de regiões tropicais, são menos numerosos.

No Brasil isso é particularmente importante porque ainda existe a dificuldade de se definir os valores de referência para solos contaminados, justamente devido à variabilidade dos teores naturais consequente da heterogênea geoquímica dos solos (Mello & Abrahão, 2013). Apesar da variabilidade dos solos, tanto os estudos sobre áreas não contaminadas quanto sobre áreas impactadas concentram-se predominantemente na região da Amazônia brasileira, seguidos, em menor extensão, da região do Quadrilátero Ferrífero em Minas Gerais.

Estudos realizados em áreas não impactadas da Amazônia brasileira revelam uma variada faixa de concentrações de mercúrio, valores superiores aos teores obtidos em muitos dos estudos realizados em outras regiões do mundo (Tabela 2.1). No que se diz respeito ao estado de Minas Gerais, alguns estudos de determinação e especiação de mercúrio foram realizados nas regiões do Quadrilátero Ferrífero e da Bacia do Rio Doce (Tabela 2.2) e, a grande maioria, no sentido de avaliar o impacto ocasionado pelas minerações de ouro.

Além das contribuições antrópicas, os teores naturais de mercúrio dos solos do estado de Minas Gerais são muito variáveis (20 a 4330  $\mu\text{g kg}^{-1}$ ). Esta enorme variabilidade foi verificada pelo grupo, coordenado pela Fundação Estadual do Meio Ambiente, que definiu os valores de referência de qualidade para os teores de metais pesados nos solos mineiros (Mello & Abrahão, 2013). Os resultados revelaram altíssimas concentrações naturais de mercúrio em solos do Quadrilátero Ferrífero, chegando a 4330  $\mu\text{g kg}^{-1}$ , que é muito superior ao valor de referência de qualidade (VRQ) para mercúrio em solos (50  $\mu\text{g kg}^{-1}$ , COPAM, 2011) e chega a ser 8,66 vezes superior ao limite de prevenção de mercúrio (500  $\mu\text{g kg}^{-1}$ , COPAM, 2011).

**Tabela 2.1.** Teores de background de mercúrio na Amazônia (Brasil) e no mundo

Local	Teor de mercúrio ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )
Manaus (Valle et al., 2005)	<25-6760
Vale do Rio Madeira (Lechler et al., 2000)	245-439
Vale do Rio Tapajós (Roulet et al., 1998)	90-210
Beijing (Chen et al., 2010)	22-9400
Espanha (Pérez-Sirvent et al., 2009)	400
Bélgica (Tack et al., 2005)	30-4190
Estados Unidos (Ericksen et al., 2006)	<10-60

**Tabela 2.2.** Teores de mercúrio em algumas regiões do estado de Minas Gerais (Brasil)

Local	Teor de mercúrio ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )
Estação ecológica do Tripuí (Palmieri et al., 2006)	90-1230
Mariana e Ouro Preto (Windmoller et al., 2007)	40-1100
Sub-bacia do Rio Carmo, bacia do Rio Doce (Varejão et al., 2009)	179,3-690,1
Todo o estado de Minas Gerais (Mello & Abrahão, 2013)	20-4330

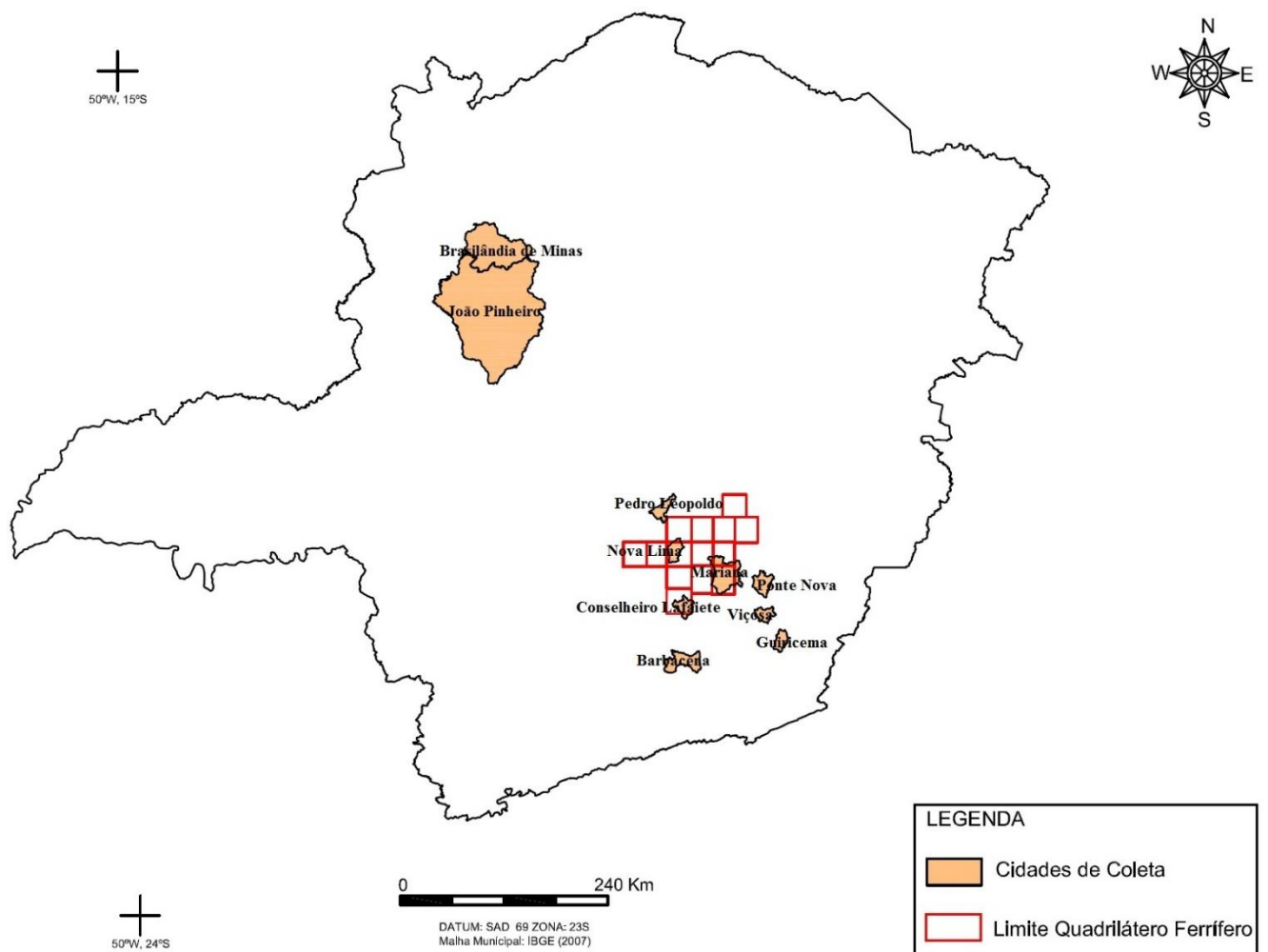
A presença natural de mercúrio no solo está relacionada com seu material de origem e as características físicas e químicas do solo influenciam na mobilidade, reatividade e especiação do metal no solo.

Tendo em vista que os dados de concentrações de mercúrio nos solos de Minas Gerais encontrados na literatura são de algumas áreas específicas, geralmente impactadas por garimpo de ouro, ainda é importante fornecer mais dados de áreas não contaminadas do estado. Além disso, deve-se buscar correlações dos teores de mercúrio com as características físicas e químicas dos solos de forma a contribuir para um melhor entendimento da geoquímica do metal em áreas sem aporte antropogênico evidente, a fim de se fornecer informações que subsidiem a elaboração de mapas de vulnerabilidade desses solos à contaminação por mercúrio.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1. Localização geográfica, amostragem e caracterização dos solos

A área de estudo compreende majoritariamente o estado de Minas Gerais (cidades de João Pinheiro, Brasilândia, Nova Lima, Ponte Nova, Viçosa, Guiricema, Barbacena, Conselheiro Lafaiete, Mariana, Pedro Leopoldo, Figura 2.1) e uma cidade do estado do Rio de Janeiro (cidade de Itaperuna).



**Figura 2.1.** Locais de coleta no estado de Minas Gerais.

O estado de Minas Gerais possui grande dimensão e variabilidade geológica, sendo o quadrilátero ferrífero uma região que se destaca com suas anomalias geoquímicas e depósitos minerais (Mello & Abrahão, 2013).

A maioria das amostras é proveniente da região em torno do Quadrilátero Ferrífero, maior produtor nacional de minério de ferro, o qual se estende entre as cidades de Belo Horizonte, Itabira, Ouro Preto e Congonhas onde ocorrem jazidas de ferro, manganês, ouro, bauxita e pedras preciosas, como topázio e esmeralda (Roeser & Roeser, 2010). Nessa região encontram-se situadas partes das duas mais importantes bacias do estado: a bacia do Rio Doce e a Bacia do Rio das Velhas.

Foram estudados perfis de diferentes classes de solos, os quais representam as classes de solos de maior ocorrência no estado. Foram estudados horizontes A e B de 14 classes de solos, exceto 3 classes que apenas um dos horizontes foi estudado, totalizando, portanto, 25 amostras.

As amostras são provenientes de áreas não impactadas por atividades agrícolas e industriais. Apesar de duas das amostras não terem sido coletadas no estado de Minas Gerais, estas amostras são constituídas de solos também presentes em Minas e a sua escolha foi devida a critérios logísticos de amostragem em locais preservados de atividades antrópicas.

A coleta e classificação das amostras de solo estudadas (Tabela 2.3) foram realizadas por Linhares (2009) assim como a caracterização das mesmas (Tabela 2.4). Os métodos empregados para caracterização dos solos são citados a seguir.

As determinações de pH em água, capacidade de troca catiônica (CTC) e análise granulométrica foram realizadas de acordo com Claessen (1997). O teor de carbono foi determinado pelo método de Walkley-Black (Jackson, 1958). Foram determinados os teores de ferro e de alumínio extraíveis por soluções de ditionito-citrato-bicarbonato (DCB) e soluções de oxalato ácido de amônio, de acordo com Mehra & Jackson (1960) e McKeague & Day (1966), respectivamente. Os teores de ferro e alumínio (o último que se supõe fazer parte da estrutura dos óxidos de ferro extraídos por DCB, como substituinte isomórfico) foram determinados empregando-se espectrometria de absorção atômica (espectrômetro da Perkin Elmer, modelo Analyst 200). Todos os reagentes utilizados no trabalho foram de grau analítico e todas as análises foram efetuadas em triplicatas (Linhares, 2009).

**Tabela 2.3.** Identificação e classificação das amostras de solo estudadas (Linhares, 2009)

Identificação do solo	Horizonte	Classificação do solo segundo o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos*	Local de coleta	Coordenadas	Profundidade (cm)	Material de origem
PVA	A	Argissolo Vermelho-Amarelo distrófico típico	Viçosa	S 20° 45' 14" W 42° 52' 55"	0-24	Sedimentos aluviais estratificados
LVA	B	Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico típico	Ponte Nova	S 20° 39' 37" W 42° 54' 31"	20-200	Gnaisse
LVd	A	Latossolo Vermelho distrófico típico	Conselheiro Lafaiete	S 20° 39' 37" W 43° 47' 10"	0-24	Calcário
	B				27-86	
LVAd <sub>1</sub>	A	Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico húmico	Barbacena	S 21° 13' 33" W 43° 46' 25"	0-21	Gnaisse
	B				21-200	
LVj	A	Latossolo Vermelho Perférrico húmico	Nova Lima	S 19° 59' 08" W 43° 50' 48"	0-37	Itabiritos
	B				37-140	
NVef	A	Nitossolo Vermelho eutrófico típico	Guiricema	S 21° 00' 28" W 42° 43' 04"	0-30	Basalto
	B				30-200	
TCp	A	Luvissolo Crômico Pálico abrupto	Itaperuna	S 21° 12' 18" W 41° 53' 16"	0-25	Charnockitos/Enderbitos e Granulitos
	B				25-200	
CXbe	A	Cambissolo Háptico Tb eutrófico latossólico	Pedro Leopoldo	S 19° 37' 05" W 44° 02' 35"	0-38	Calcário
	B				38-200	
CXbd	B	Cambissolo Háptico Tb distrófico típico	Mariana	S 20° 22' 16" W 43° 16' 21"	20-110	Micaxisto com influência de quartzitos
FFcd <sub>1</sub>	A	Plintossolo Pétrico concrecionário distrófico		S 17° 04' 53" W 46° 00' 16"	0-20	Coberturas terciárias e quaternárias associadas a rochas pelíticas (siltitos e ardósias) do grupo Bambuí com possível contribuição do Arenito Urucuia
	B				20-50	
FFcd <sub>2</sub>	A	Plintossolo Pétrico concrecionário distrófico	Brasilândia de Minas	S 17° 05' 16" W 45° 59' 12"	0-20	Coberturas terciárias e quaternárias associadas ao arenito urucuia
	B				20-50	
CXd	A	Cambissolo Háptico distrófico		S 17° 04' 59" W 46° 00' 05"	0-20	Coberturas terciárias e quaternárias associadas ao arenito urucuia
	B				20-50	
RQo	A	Neossolo Quartzarênico órtico latossólico	João Pinheiro	S 17° 25' 48" W 46° 04' 36"	0-20	Coberturas terciárias e quaternárias associadas ao arenito urucuia
	C				20-50	
LVAd <sub>2</sub>	A	Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico		S 17° 47' 50" W 46° 08' 05"	0-20	Coberturas terciárias e quaternárias associadas ao arenito urucuia
	B				20-50	

\*Segundo Santos et al. (2013).

## 2.2. Quantificação e especificação de mercúrio

Amostras de Terra Fina Seca ao Ar (TFSA) dos solos foram levemente trituradas em gral de ágata, a fim de se obter um material mais homogêneo e analisadas para determinação do teor de mercúrio natural total.

A quantificação total de mercúrio foi realizada, em triplicata, com massas exatas de amostra (em torno de 0,1000 g), empregando-se o analisador direto de mercúrio DMA-80 da Milestone. Esse equipamento também foi empregado na análise de mercúrio em solos por García-Sánchez e colaboradores (2009). Nesse equipamento, o sistema de detecção é constituído por espectrofotômetro de feixe único com fluxo sequencial através de duas células, filtro 254 nm e 9 nm de largura de banda e fotodetector de ultravioleta. A fonte de luz é uma lâmpada de vapor de mercúrio de baixa pressão e o comprimento de onda empregado é de 253,65 nm. Para mais detalhes sobre esse equipamento, ver Anexo I.

Antes da determinação do mercúrio nas amostras, efetuou-se a análise dos materiais de referência *Montana Soil Nist-2711* ( $6,25 \pm 0,19 \mu\text{g g}^{-1}$ ) e *River Sediment GBW-GBW 08301 RCV 8221* ( $0,220 \pm 0,040 \mu\text{g g}^{-1}$ ) no DMA-80. Uma vez que os resultados obtidos situaram-se dentro das faixas dos valores certificados, considerou-se a técnica exata e adequada para as análises.

A especificação do mercúrio nos solos foi realizada empregando-se a técnica de termodesorção/absorção atômica (TDAAS), utilizando-se o sistema descrito no item 2.1 do Capítulo 1. A análise de termodesorção foi realizada empregando-se 1,0000 g de solo, aquecimento até 600 °C numa taxa de aquecimento de 33 °C min<sup>-1</sup> e nitrogênio como gás de arraste, na vazão de 200 mL min<sup>-1</sup>. Os termogramas gerados foram interpretados segundo Valle et al. (2005).

Nesse momento foi realizada apenas uma breve discussão sobre a TDAAS porque essa técnica foi empregada para um estudo mais amplo que será apresentado no Capítulo 4, onde é realizada uma discussão mais aprofundada sobre a mesma.

## 2.3. Tratamentos estatísticos

Foram realizadas a análise de componentes principais (PCA) e a análise de agrupamento (HCA) entre as características físicas e químicas e teor de mercúrio de todos os solos, empregando-se o programa *Matlab R2009b*. Para o PCA e o HCA, os dados foram autoescalados e, para o HCA, foi empregado o método de Ward e distância de Mahalanobis.



No entanto, essas análises de agrupamento não se mostraram frutíferas para correlacionar os teores de mercúrio com as características dos solos e acabaram agrupando os solos em função das similaridades entre quaisquer das variáveis estudadas, o que não é útil para o presente estudo (ver resultados). Sendo assim, buscando encontrar similaridades entre as características dos solos ou região de origem das amostras que pudesse influenciar na retenção do mercúrio, o conjunto total foi dividido em cinco classes arbitrárias com faixas de amplitude de  $50 \mu\text{g kg}^{-1}$ : inferior a  $50 \mu\text{g kg}^{-1}$ ,  $50\text{-}100 \mu\text{g kg}^{-1}$ ,  $100\text{-}150 \mu\text{g kg}^{-1}$ ,  $150\text{-}200 \mu\text{g kg}^{-1}$  e  $200\text{-}250 \mu\text{g kg}^{-1}$ . Estabeleceu-se a faixa de amplitude de  $50 \mu\text{g kg}^{-1}$  para que o primeiro grupo pudesse abranger os solos com teor de mercúrio dentro do valor de referência de qualidade (VRQ), e que os demais abrangessem solos com teores de mercúrio que fossem múltiplos do VRQ.

Foram realizadas correlações entre os teores de mercúrio e as características químicas e físicas dos solos estudados a fim de se avaliar as principais variáveis que influenciam na concentração do mercúrio no solo. As análises de correlação de Pearson foram efetuadas utilizando-se o programa *Statistica 8.0* e os coeficientes de correlação foram testados pelo teste *t*, com 95% de probabilidade. As análises de correlação foram feitas para os seguintes grupos de amostras: 1) conjunto de todas as amostras; 2) amostras que apresentavam diferença significativa entre os teores de mercúrio dos horizontes A e B de um mesmo solo, comparadas pelo teste *t* com 95% de confiança, segundo Miller & Miller (1993). Nesse momento, foram consideradas apenas as amostras que constituíam horizonte A e B de um mesmo solo, totalizando, portanto, 22 amostras; 3) amostras com teores de mercúrio acima de  $50 \mu\text{g kg}^{-1}$ , que corresponde ao VRQ.

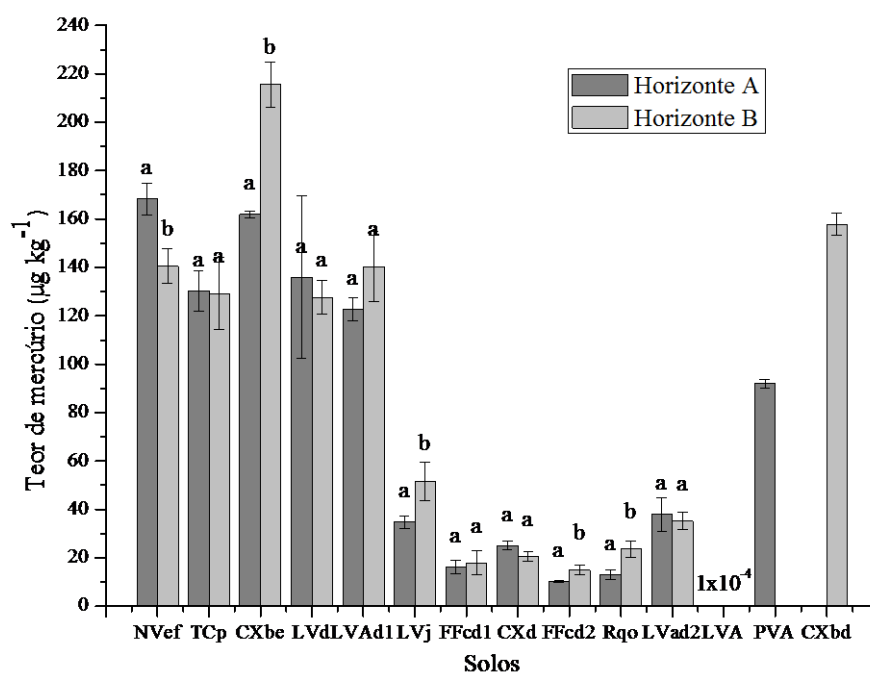
### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 2.4 são mostrados os resultados da caracterização (Linhares, 2009) e quantificação de mercúrio dos solos estudados. A letra A ou B após a abreviatura da classificação do solo designa o horizonte, por exemplo: Nvef-A significa “Nitossolo Vermelho eutrófico típico horizonte A”.

Os solos estudados apresentam ampla variabilidade em relação à caracterização realizada (Tabela 2.4) como exemplificam os valores de pH (em água) entre cerca de 4,3 e 7,5; teores de matéria orgânica entre cerca de 5,0 e  $34,0 \text{ g kg}^{-1}$  e de óxidos de ferro (extraíveis por soluções de ditionito-citrato-bicarbonato) entre cerca de 2,0 e  $455,0 \text{ g kg}^{-1}$ .

Na Figura 2.2 é mostrado um gráfico com os teores médios de mercúrio total natural das amostras. Os teores totais de mercúrios nos solos estudados também variam em uma ampla

faixa, do limite de detecção ( $0,0001 \mu\text{g kg}^{-1}$ ) a  $215 \pm 9 \mu\text{g kg}^{-1}$ . Todavia, todas as amostras estudadas apresentam teores de mercúrio total abaixo do limite de prevenção para solos ( $500 \mu\text{g kg}^{-1}$ , COPAM, 2011), com teor médio de  $81 \pm 65 \mu\text{g kg}^{-1}$ . No entanto, o limite superior dessa faixa está acima do Valor de Referência de Qualidade, VRQ, para o estado de Minas Gerais, de  $50 \mu\text{g kg}^{-1}$  (COPAM, 2011). Ainda assim, os valores determinados estão dentro das faixas encontradas por outros estudos realizados no estado de Minas Gerais (Tabela 2.2) e de algumas regiões da Amazônia (Tabela 2.1).



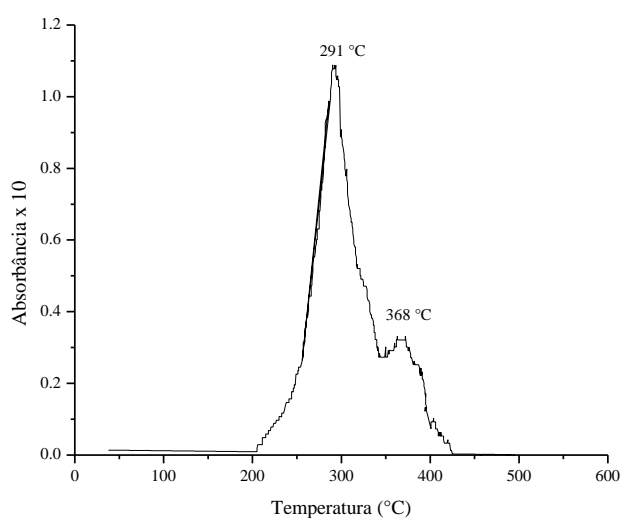
**Figura 2.2.** Teor de mercúrio total natural das amostras determinados pelo DMA-80. Para os solos LVA, CXbd e PVA foi analisado apenas um dos horizontes conforme explicitado na Tabela 2.3. Barras com a mesma letra de um mesmo tipo de solo indicam que não há diferença significativa entre os teores de mercúrio dos horizontes A e B (teste *t*, 95% de confiança).

**Tabela 2.4.** Parâmetros químicos e físicos (análise textural) dos solos determinados por Linhares (2009) e teores de mercúrio natural dos solos

Solo	Horizonte	Hg	pH		CTC	Argila	Silte	Areia	Textura	COT	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g kg <sup>-1</sup> )		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g kg <sup>-1</sup> )	
		µg kg <sup>-1</sup>	H <sub>2</sub> O	KCl	cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup>	g kg <sup>-1</sup>	g kg <sup>-1</sup>	g kg <sup>-1</sup>		g kg <sup>-1</sup>	DCB	oxalato	DCB	oxalato
PVA	A	92(2)	5,10(5)	4,39(4)	4,5(2)	436,3	211,7	342,0	Argilosa	16,07(4)	116,1(2)	3,01(7)	3,24(1)	2,75(1)
LVA	B	<LQ	5,27(2)	5,53(2)	5,2(2)	659,1	86,5	254,4	Argilosa	13,3(7)	83,6(3)	0,44(2)	15,9(5)	1,63(7)
LVd	A	136(33)	4,98(3)	4,20(3)	3,1(3)	454,5	127,2	418,3	Argilosa	34,4(3)	182,9(5)	2,51(2)	17,2(2)	10,4(2)
	B	128(7)	5,10(6)	5,42(1)	2,4(3)	633,3	239,4	127,3	Argilosa	17,8(2)	155,8(4)	2,54(2)	31,5(4)	3,83(1)
LVAd <sub>1</sub>	A	123(5)	5,24(2)	4,55(3)	2,2(7)	551,8	208,7	239,5	Argilosa	20,9(3)	31,6(3)	2,7(3)	6,93(1)	7,68(8)
	B	140(14)	6,22(1)	5,48(2)	4,2(1)	484,5	174,6	340,9	Argilosa	20,6(4)	33,04(1)	0,71(5)	<LQ	1,62(1)
LVj	A	35(2)	5,31(4)	4,83(3)	4,8(2)	216,0	414,2	369,8	Média	21,6(3)	428,8(7)	7,8(9)	102,6(3)	7,8(2)
	B	52(8)	5,81(1)	5,67(2)	6,4(7)	250,3	431,5	318,2	Média	18,8(1)	454,9(6)	8,2(6)	123,0(6)	3,27(4)
NVef	A	168(7)	6,17(1)	5,12(2)	8,0(2)	413,9	217,6	368,4	Argilosa	17,9(5)	90,2(1)	2,65(2)	11,11(4)	2,76(7)
	B	141(7)	5,44(2)	4,41(4)	9,6(1)	542,4	404,7	53,0	Argilosa	11,2(3)	181,1(6)	5,70(1)	19,94(8)	2,55(8)
TCp	A	130(8)	6,13(1)	5,32(1)	6,3(4)	418,1	244,3	337,6	Argilosa	13,6(4)	72,12(5)	1,10(1)	5,18(2)	1,34(2)
	B	129(14)	6,10(2)	5,65(3)	5,8(2)	619,5	199,2	181,3	Argilosa	10,5(3)	79,8(2)	1,14(1)	7,06(5)	1,03(4)
CXbe	A	162(1)	7,52(1)	6,85(3)	12,2(2)	524,4	380,6	95,0	Argilosa	25,3(2)	68,6(3)	1,73(5)	13,43(3)	13,1(2)
	B	215(9)	6,91(1)	6,29(3)	5,5(2)	703,5	209,4	87,1	Argilosa	7,83(1)	64,1(7)	1,08(1)	10,11(7)	2,49(2)
CXbd	B	158(4)	5,20(2)	4,36(5)	1,58(1)	185,2	129,5	685,3	Arenosa	5,65(4)	5,56(1)	1,6(2)	5,07(1)	2,72(2)
FFcd <sub>1</sub>	A	16(2)	5,45(2)	4,32(2)	6,6(2)	114,2	318,2	567,7	Média	14,9(8)	23,15(6)	1,48(2)	3,73(2)	0,96(5)
	B	18(2)	4,88(3)	3,85(6)	2,4(1)	221,7	315,3	463,1	Média	10,8(9)	23,05(1)	0,47(3)	<LQ	0,91(5)
FFcd <sub>2</sub>	A	10,3(4)	5,61(3)	4,48(2)	3,36(2)	147,1	521,1	331,8	Média	13,1(2)	18,1(2)	1,04(4)	3,65(3)	0,89(1)
	B	15(2)	4,30(4)	3,73(1)	2,3(3)	193,2	297,7	509,1	Média	9,46(1)	24,6(5)	0,36(1)	<LQ	0,73(1)
CXd	A	25(2)	5,66(3)	4,47(5)	7,2(1)	193,4	315,8	490,1	Média	30,4(7)	55,1(1)	2,09(5)	6,20(5)	1,66(1)
	B	20(2)	5,05(2)	3,91(2)	2,9(1)	285,6	225,2	410,8	Média	15,5(6)	36,8(6)	1,10(5)	<LQ	1,38(7)
RQo	A	13(2)	4,49(3)	3,68(4)	1,30(8)	110,1	36,9	853,0	Arenosa	9,07(2)	2,73(2)	0,20(1)	0,92(2)	0,73(3)
	C	24(3)	4,71(1)	3,91(1)	1,1(5)	148,5	29,8	821,8	Arenosa	5,06(3)	2,17(3)	0,18(1)	0,71(1)	0,48(3)
LVAd <sub>2</sub>	A	38(7)	5,40(5)	3,97(3)	7,6(4)	338,1	107,5	554,4	Média	27,1(2)	48,3(3)	1,5(2)	17,07(9)	6,50(5)
	B	35(3)	4,61(2)	4,10(2)	7,7(4)	472,7	78,5	454,6	Argilosa	11,5(1)	62,3(5)	0,75(1)	18,05(7)	1,13(9)

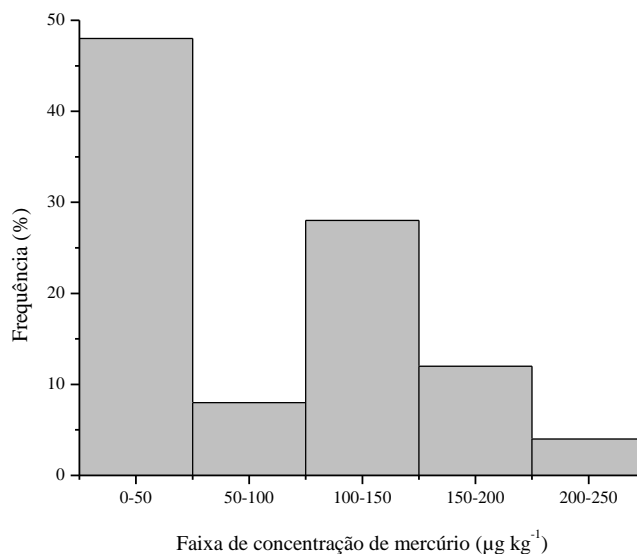
Os números entre parênteses correspondem ao desvio padrão da média da triplicata, com a incerteza na última casa, com exceção dos casos em que a incerteza se encontra na dezena, onde são apresentados com dois algarismos significativos. LQ = Limite de Quantificação.

A maioria dos termogramas gerados pelas análises por TDAAS apresentou picos muito discretos ou ausência de picos devido aos baixos teores de mercúrio nos solos. Todavia, para todos os termogramas onde foi possível observar a presença de pico, esse apareceu na região característica de  $\text{Hg}^{2+}$ , entre 250 e 400°C, segundo Valle et al. (2005). Para ilustrar, na Figura 2.3 é mostrado o termograma do solo com maior teor de mercúrio, o CXbe, horizonte B. Neste termograma aparecem dois picos claros de termodessorção, sendo um maior em 291°C e um de menor intensidade em 368°C. Embora ambos sejam atribuídos a  $\text{Hg}^{2+}$ , os dois picos caracterizam diferentes sítios de adsorção ou diferentes compostos de  $\text{Hg}^{2+}$ .

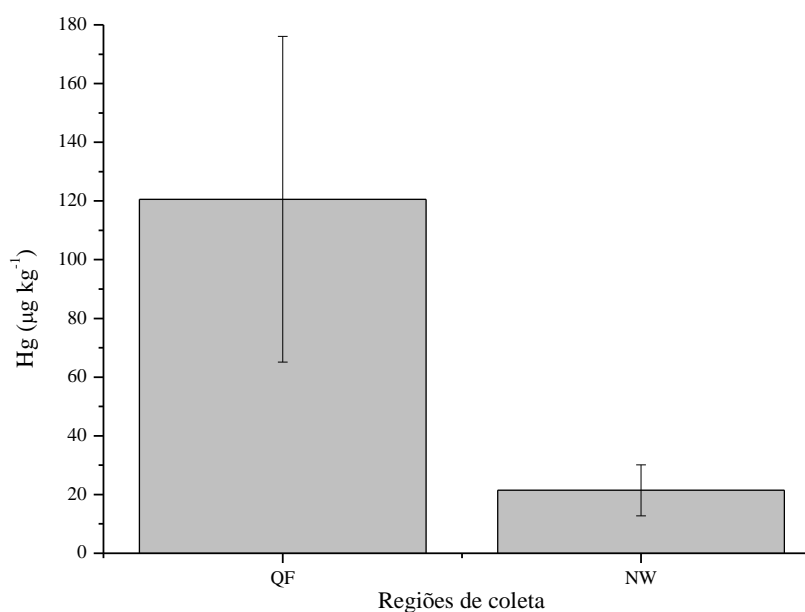


**Figura 2.3.** Termograma do solo Cxbe-B (Cambissolo Háplico Tb eutrófico latossólico, horizonte B).

Na Figura 2.4 é mostrado o histograma, dos 25 solos, com as cinco classes de teor de mercúrio. Na Figura 2.5 é mostrado um gráfico dos teores médios de mercúrio para as duas regiões de coleta: QF compreende o conjunto das 14 amostras coletadas nas cidades dentro do ou próximas ao Quadrilátero Ferrífero, incluindo a cidade de Itaperuna, localizada no estado do Rio de Janeiro. NW compreende o conjunto das dez amostras coletadas nas cidades da região noroeste do estado de Minas Gerais (João Pinheiro e Brasilândia de Minas).



**Figura 2.4.** Histograma das 25 amostras analisadas. Número de solos para cada classe expresso em frequência percentual. Classes definidas com amplitude de  $50 \mu\text{g kg}^{-1}$ .



**Figura 2.5.** Teores médios de mercúrio para as duas regiões de coleta. A barra de erro representa o desvio padrão entre os teores médios de mercúrio das amostras coletadas na mesma região. No eixo x, QF compreende o conjunto das 14 amostras coletadas nas cidades dentro do ou próximas ao Quadrilátero Ferrífero, incluindo a cidade de Itaperuna, localizada no estado do Rio de Janeiro. NW compreende o conjunto das dez amostras coletadas nas cidades da região noroeste do estado de Minas Gerais (João Pinheiro e Brasilândia de Minas).

Todas as amostras com teores mais altos de mercúrio (superior a  $90 \mu\text{g kg}^{-1}$ ) são provenientes da região em torno do Quadrilátero Ferrífero. Por outro lado, três amostras

provenientes dessa região apresentam baixos teores de mercúrio (LVA-B, LVj-A e LVj-B), por isso, o alto desvio padrão observado na Figura 2.5.

Das 25 amostras estudadas, 12 (RQo-A; RQo-C; FFcd<sub>1</sub>-A; FFcd<sub>1</sub>-B; FFcd<sub>2</sub>-A; FFcd<sub>2</sub>-B; CXd-A; CXd-B; LVA-B; LVAd<sub>2</sub>-A; LVAd<sub>2</sub>-B e LVj-A) apresentam teor de mercúrio inferior ao VRQ, com média de  $21 \pm 11 \mu\text{g kg}^{-1}$ . Dessas, nove são da região noroeste de Minas Gerais, dos municípios de João Pinheiro e Brasilândia. As demais são dos municípios de Nova Lima e Ponte Nova.

Dentre os solos que apresentaram teores de mercúrio abaixo do VRQ, e que encontra-se o teor de mercúrio no material de origem descrito na literatura, estão os solos RQo-A; RQo-C, LVAd<sub>2</sub>-A e LVAd<sub>2</sub>-B derivados de arenito. Mesmo derivados de arenito, material com baixos teores de mercúrio (Tabela 2.5), esses solos apresentaram maiores teores de mercúrio que o arenito ( $13 \pm 2 \mu\text{g kg}^{-1}$  para o RQo-A;  $24 \pm 3 \mu\text{g kg}^{-1}$  para o RQo-C,  $38 \pm 7 \mu\text{g kg}^{-1}$  para o LVAd<sub>2</sub>-A e  $35 \pm 3 \mu\text{g kg}^{-1}$  para o LVAd<sub>2</sub>-B), e os teores foram maiores nas amostras com maiores teores de argila, possivelmente pela adsorção do mercúrio nos minerais da fração argila.

Duas amostras apresentaram teores de mercúrio entre 50 e 100  $\mu\text{g kg}^{-1}$  (LVj-B e PVA-A), sete amostras apresentaram teores de mercúrio entre 100 e 150  $\mu\text{g kg}^{-1}$  (LVAd<sub>1</sub>-A, LVAd<sub>1</sub>-B, LVd-A, LVd-B, TCp-A, TCp-B e NVef-B), três entre 150 e 200  $\mu\text{g kg}^{-1}$  (NVef-A, CXbd-B e CXbe-A) e apenas uma acima de 200  $\mu\text{g kg}^{-1}$  (CXbe-B). Dentre as amostras com teores mais altos de mercúrio, encontram-se os solos eutróficos avermelhados NVef e CXbe originários de basalto e calcário, respectivamente.

De uma maneira geral, os teores de mercúrio encontrados nos solos estão acima das faixas encontradas na literatura para os teores do metal nos respectivos materiais litológicos de origem, o que pode significar que no processo pedogenético o mercúrio se concentra, diferentemente dos cátions mais móveis. Não se pode excluir, mesmo para solos de mata nativa, a contribuição de mercúrio atmosférico que pode ser transportado de fontes poluidoras distantes (González-Fernández, et al., 2014; Guédron et al., 2013; Hissler & Probst, 2006; Wang et al., 2003).

Solos derivados de calcário, rocha com teores muito baixos de mercúrio, até  $18 \mu\text{g kg}^{-1}$  (Tabela 2.5), apresentaram-se entre os solos com os teores mais elevados do presente estudo, chegando a  $215 \pm 9 \mu\text{g kg}^{-1}$  para o solo CXbe-B. Os solos CXbe-A e CXbe-B foram os que apresentaram os maiores valores de pH, 7,52 e 6,91, respectivamente. Pode-se esperar que o elevado pH de abrasão da rocha calcária tenha favorecido a concentração do mercúrio liberado no intemperismo, por processos de adsorção e precipitação. Contudo mesmo no solo LVd, que

apresenta valor de pH em torno de 5, a elevação dos teores de mercúrio, em relação aos da rocha calcária, se deu de forma importante. Essas amostras, em particular, são as que apresentam os segundos maiores teores de ferro extraídos por DCB, que deve ser a fase mais importante de retenção do mercúrio nesses solos, por processos de adsorção específica, como observado por Roulet & Lucotte (1995) e Roulet et al., (1998). Essa associação forte do mercúrio nos solos avermelhados, com maiores teores de óxidos de ferro, pode ser observada também para os solos NVef-A e NVef-B, cujos teores de mercúrio ( $168 \pm 7 \mu\text{g kg}^{-1}$  e  $141 \pm 7 \mu\text{g kg}^{-1}$ , respectivamente) foram bem superiores às faixas de concentração de mercúrio relatadas em basalto (Tabela 2.5). Uma exceção a essa expectativa de elevados teores de óxidos de ferro e grandes fatores de concentração de mercúrio foi verificado para os solos LVj-A ( $35 \pm 2 \mu\text{g kg}^{-1}$  de mercúrio) e LVj-B ( $52 \pm 8 \mu\text{g kg}^{-1}$  de mercúrio), que são os que apresentaram os maiores teores de ferro e alumínio extraídos pelo DCB e pelo oxalato e não apresentaram teores de mercúrio tão mais elevados que os da rocha de origem, itabirito (Tabela 2.5). Além disso, esse solo situa-se dentro do Quadrilátero Ferrífero, região que chega a apresentar teores de mercúrio quase dez vezes maiores que o VRQ desse metal. E mesmo que o solo tenha sido coletado em uma região preservada de atividades antrópicas, o mercúrio proveniente das minas de ouro de regiões adjacentes pode se depositar nesses solos. Esses baixos teores de mercúrio dos solos de Nova Lima (LVj) podem estar associados ao fato do Latossolo Perférico apresentar baixos teores de argila, mineralogia dominada por hematita primária, oriunda do itabirito e quartzo, de tamanho grosseiro e baixa capacidade adsortiva. Portanto, ainda que o mercúrio tenha sido liberado pelo intemperismo ou proveniente de outras fontes, não houve condições propícias para o mercúrio concentrar-se no solo.

Nos solos derivados de gnaiss, rocha granítica cujos teores de mercúrio variam entre 1,0 e  $43 \mu\text{g kg}^{-1}$  (Srivastava, 1979, Tabela 2.5), também não se observou uma relação direta com os teores de mercúrio encontrados nas rochas do embasamento cristalino e os teores de mercúrio nos solos supostamente originados dessas rochas. Neste caso, comparando-se dois Latossolos Vermelho-Amarelos, derivados de gnaiss, foram determinados teores elevados de mercúrio no solo de Barbacena ( $123 \pm 5 \mu\text{g kg}^{-1}$  para o LVAd<sub>1</sub>-A e  $141 \pm 7 \mu\text{g kg}^{-1}$  para o LVAd<sub>1</sub>-B) em contraste com o solo LVA-B, de Ponte Nova, que apresentou teor de mercúrio total próximo ao limite de detecção ( $0,0001 \mu\text{g kg}^{-1}$ ). De fato, o processo de concentração de elementos no solo não pode ser decorrente apenas do material de origem. Grimaldi et al. (2008) estudando solos da Guiana Francesa (*oxisol* e *ultisol*) determinaram que o teor de mercúrio no perfil dos solos estudados foi mais fortemente influenciado pelo mercúrio atmosférico do que pelo mercúrio litogênico.

**Tabela 2.5.** Teores de mercúrio em algumas rochas

<b>Rocha</b>	<b>Teor de mercúrio (<math>\mu\text{g kg}^{-1}</math>)</b>	<b>Referência</b>
Rochas Sedimentares	0,4-53	McNeal & Rose, 1974
Rochas Graníticas	1-43	Srivastava, 1979
Rochas Ultrabásicas	3-43	Srivastava, 1979
Calcário	4-14	McNeal & Rose, 1974
	18	Agostino et al, 2014
Itabiritos	<5-25	Cabral et al., 2008
Basalto	4-31	Srivastava, 1979
	5,3-9	Hall & Pelchat, 1997
Micas	<1-55	Srivastava, 1979
Arenitos	1-18	McNeal & Rose, 1974

Atuando juntamente com a contribuição litológica e o aporte atmosférico de mercúrio, as características dos solos devem ser determinantes para a concentração de mercúrio nesses solos. O pH, a CTC, o teor de argila (McBride, 1994), os teores de óxidos cristalinos e amorfos de ferro e alumínio (Roulet et al., 1998), o teor e a qualidade da matéria orgânica (McBride, 1994; Ravichandran, 2004) dos mesmos favorecem a manutenção de metais no solo, após a sua liberação pelo intemperismo das rochas matrizes. De fato, nas amostras de Nitossolo (NVef, horizontes A e B) e de Cambissolo eutrófico (CXbe, horizontes A e B), observamos todos esses aspectos conjugados (Tabela 2.4) e, inclusive, maior concentração de mercúrio nos horizontes A, com percentagens de carbono superiores aos dos horizontes B dos solos. Nos casos onde não há grandes diferenças entre os teores de mercúrio dos horizontes A e B, com maiores teores no horizonte B, é possível que o mercúrio proveniente de outras fontes ou do próprio mineral original pouco afetado pelo intemperismo, tenha sido mobilizado para o horizonte B.

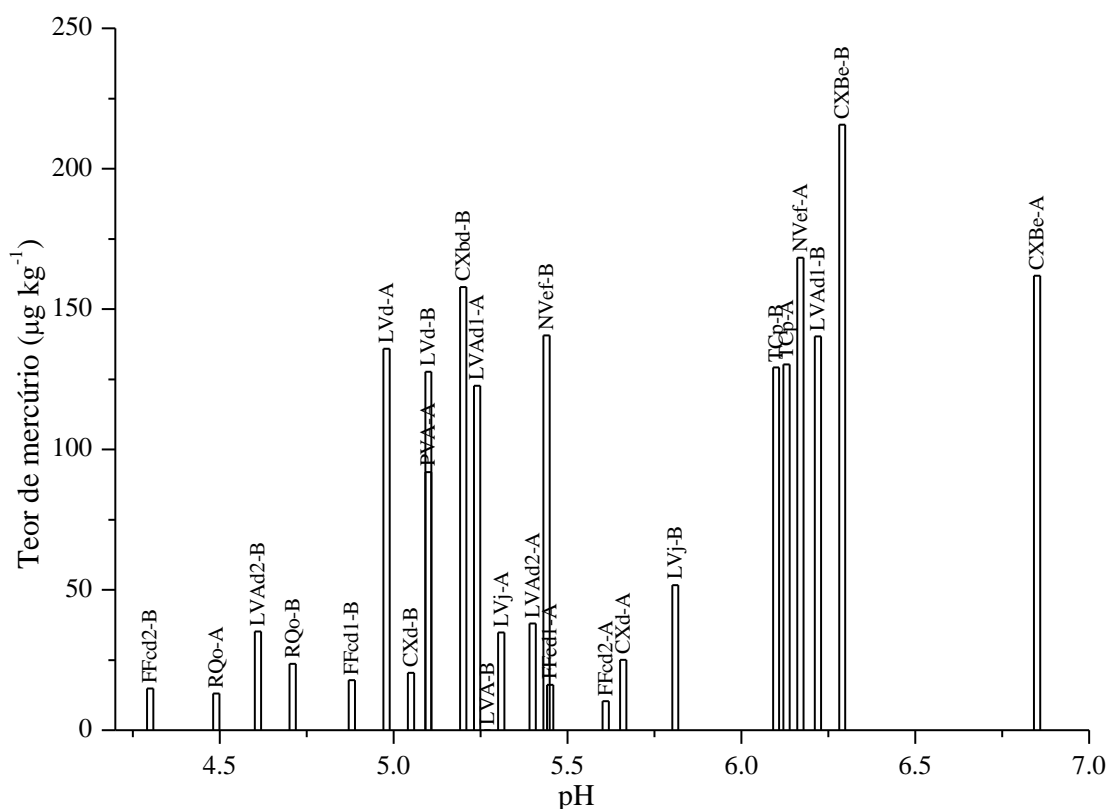
Na Tabela 2.6 são mostrados os coeficientes de correlação de Pearson entre as características físicas e químicas dos solos. O teor de mercúrio natural dos solos apresenta correlação significativa positiva apenas com o pH ( $r = 0,64$ ) e com o teor de argila ( $r = 0,62$ ), e uma correlação significativa e negativa com o teor de areia ( $r = - 0,53$ ). Apesar de haver uma tendência de aumento do teor de mercúrio com o aumento do valor do pH (Figura 2.6), não existem valores de pH que determinam o início e o final das faixas de concentrações escolhidas.



**Tabela 2.6.** Coeficientes de correlação de Pearson entre o teor de mercúrio e as características físicas e químicas dos solos

	Hg <sup>(1)</sup>	pH <sup>(2)</sup>	CTC <sup>(3)</sup>	Argila <sup>(4)</sup>	Silte <sup>(4)</sup>	Areia <sup>(4)</sup>	%C <sup>(5)</sup>	Fe <sub>DCB</sub> <sup>(6)</sup>	Fe <sub>ox</sub> <sup>(7)</sup>	Al <sub>DCB</sub> <sup>(8)</sup>
pH <sup>(2)</sup>	0,64*									
CTC <sup>(3)</sup>	0,27	0,64*								
Argila <sup>(4)</sup>	0,62*	0,44*	0,33							
Silte <sup>(4)</sup>	-0,03	0,34	0,33	-0,17						
Areia <sup>(4)</sup>	-0,53*	-0,60*	-0,49*	-0,79*	-0,47*					
%C <sup>(5)</sup>	0,05	0,31	0,35	-0,12	0,39	-0,12				
Fe <sub>DCB</sub> <sup>(6)</sup>	0,03	0,09	0,22	0,06	0,43*	-0,32	0,39			
Fe <sub>ox</sub> <sup>(7)</sup>	0,10	0,11	0,28	-0,01	0,54*	-0,32	0,42*	0,92*		
Al <sub>DCB</sub> <sup>(8)</sup>	-0,09	0,07	0,18	-0,05	0,41*	-0,19	0,39	0,95*	0,87*	
Al <sub>ox</sub> <sup>(9)</sup>	0,35	0,35	0,32	0,27	0,14	-0,32	0,62*	0,34	0,35	0,29

\*Correlação significativa com 95% de confiança pelo teste t. <sup>(1)</sup> Teor de mercúrio ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ). <sup>(2)</sup> pH em água. <sup>(3)</sup> Capacidade de Troca Catiônica ( $\text{cmolc kg}^{-1}$ ). <sup>(4)</sup> Teores ( $\text{g kg}^{-1}$ ). <sup>(5)</sup> Percentagem de carbono. <sup>(6)</sup> Ferro extraído com citrato-ditionito-bicarbonato ( $\text{g kg}^{-1}$ ). <sup>(7)</sup> Ferro extraído com oxalato ácido de amônio ( $\text{g kg}^{-1}$ ). <sup>(8)</sup> Alumínio extraído com citrato-ditionito-bicarbonato ( $\text{g kg}^{-1}$ ). <sup>(9)</sup> Alumínio extraído com oxalato ácido de amônio ( $\text{g kg}^{-1}$ ).



**Figura 2.6.** Teor de mercúrio total natural das amostras em função do pH.

Esse comportamento é explicado quando se realiza uma análise de correlação somente entre as amostras de mesmo horizonte. Para esse estudo, foram retirados os três solos que

apresentavam apenas um horizonte (embora no estudo com todos os solos, a presença das três amostras não altere significativamente a matriz de coeficientes de correlação). A correlação entre o teor de mercúrio e o pH do solo aumenta para o conjunto de amostras de horizonte B ( $r = 0,84$ ) e deixa de ser significativa para o conjunto de amostras de horizonte A ( $r = 0,56$ ) (matrizes de correlação não apresentadas no presente trabalho), o que demonstra que a correlação entre o pH e o teor de mercúrio do conjunto total de amostras é promovida principalmente pelos horizontes B dos solos. Esse comportamento se justifica pela presença de maior número de variáveis que contribuem para a retenção do mercúrio no horizonte A, destaca-se a presença de matéria orgânica que exerce grande influência na retenção de mercúrio. Todavia, a retenção de mercúrio pela matéria orgânica é determinada pelo tipo de matéria orgânica presente no horizonte superficial e não simplesmente pelo teor total da mesma, em função de grupos SH de altíssima afinidade pelo metal (Ravichandran, 2004). Essa variabilidade condicionada a maior número de fatores, justifica a diminuição da correlação entre pH e teor de mercúrio quando apenas amostras de horizonte A são analisadas.

A correlação positiva do teor de mercúrio total natural com o pH pode estar relacionada com fatores pedológicos ou químicos. Solos com valores de pH mais elevados podem apresentar menores graus de intemperismo quando comparados aos solos de mesma origem, em processo de intemperismo mais avançado (McBride, 1994). Portanto, podem preservar minerais que contribuem com maiores teores de mercúrio, sem que esse tenha sido liberado pelo intemperismo do solo. Além disso, mesmo que o processo de intemperismo tenha disponibilizado mercúrio para a solução do solo, em ambientes mais alcalinos, a sua mobilidade será menor e existirá uma tendência de concentrar o mercúrio por adsorção específica nos óxidos e na matéria orgânica (McBride, 1994; Brown et al., 1995), adsorção não-específica, nas cargas do solo (Sposito, 2008), ou ainda, precipitação (Brown et al., 1995). No caso do mercúrio, sua precipitação ocorre principalmente devido à hidrólise do cátion mercúrico. O mercúrio se hidrolisa em faixa de pH de 2 a 6, dependendo da concentração do íon mercúrico (Fergusson, 1990), portanto, uma vez que o pH dos solos está entre 4 e 8, a hidrólise do íon mercúrico é provável na solução de todos os solos estudados.

Em relação ao teor de argila, quando se realiza uma análise de correlação somente entre as amostras de mesmo horizonte, a correlação com o teor de mercúrio aumenta para 0,89 para ambos os conjuntos de amostras (matrizes de correlação não apresentadas no presente trabalho), evidenciando a importância da argila na retenção de mercúrio independente do horizonte. A argila é importante porque os íons metálicos tendem a ficar retidos nas frações mais finas do

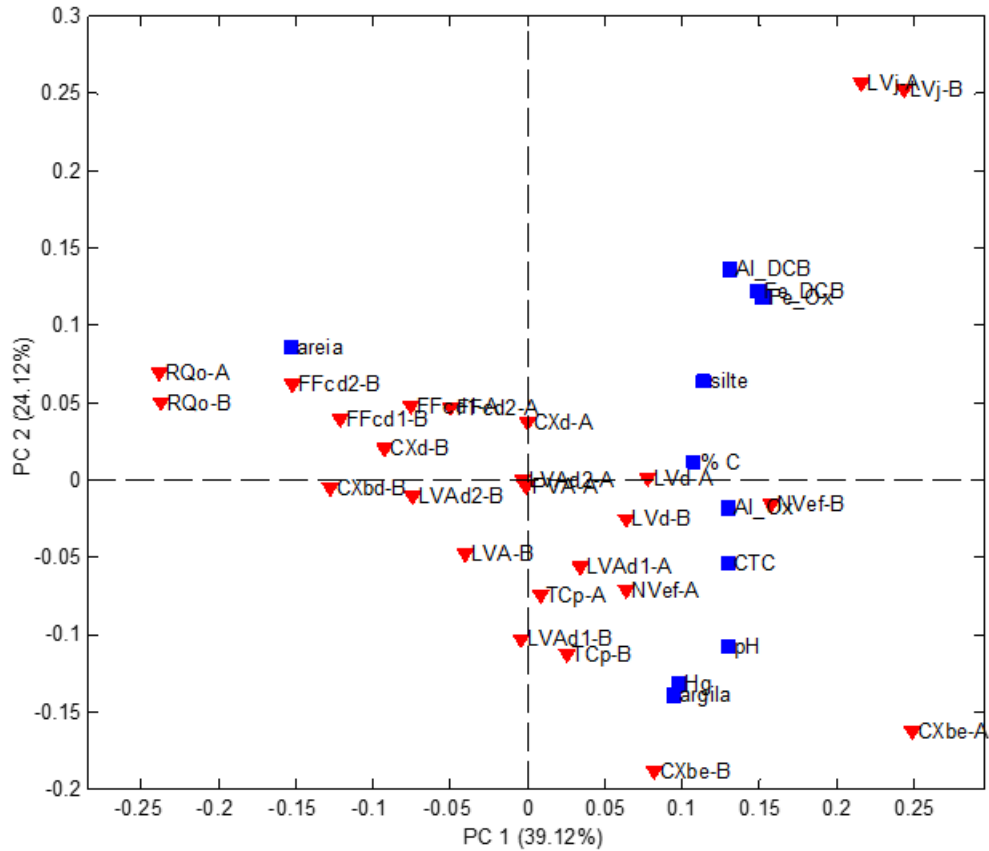
solo, visto que a fração argila é a fração mais reativa devido à sua alta superfície específica e a presença de minerais secundários, óxidos de ferro e alumínio cristalinos ou amorfos.

Segundo a correlação de Pearson, os parâmetros pH e teor de argila parecem ser os mais importantes para a concentração de mercúrio no solo e quando atuam simultaneamente favorecem ainda mais a adsorção de mercúrio. Explica-se, o solo com o maior teor de mercúrio (CXBe-B) é justamente aquele com o maior teor de argila. Em contrapartida, o solo com menor teor de mercúrio (LVA-B) apresenta o segundo maior teor de argila. Ou seja, o teor de argila exclusivamente não determina a concentração de mercúrio no solo, certamente outros fatores devem ser considerados e o pH é fundamental. Por exemplo, o solo CXBe, horizonte B, apresenta caráter neutro (pH = 6,91) enquanto o solo LVA-B apresenta caráter ácido (pH = 5,27). De fato, o solo com maior pH (CXBe-A, pH = 7,52) apresenta uma das maiores concentrações de mercúrio e teor de argila.

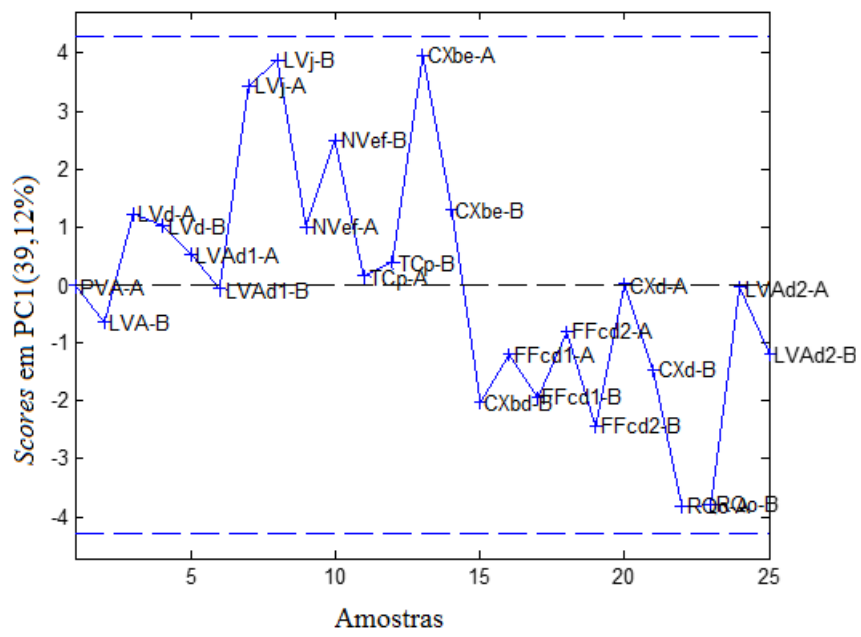
O gráfico *biplot* gerado pela análise de componentes principais (PCA) é mostrado na Figura 2.7. Analisando-se o gráfico, verifica-se que não há nenhuma separação evidente dos dados, exceto pelas amostras LVj-A e LVj-B que são separadas por apresentarem teor de óxidos de ferro muito elevado, e as amostras RQo-A e RQo-C, que são separadas por serem solos arenosos. Isso acontece porque a maioria absoluta das amostras apresenta textura argilosa. A primeira componente explica apenas cerca de 40% da variância dos dados e seriam necessárias seis componentes para explicar pelo menos 90%. Esse comportamento pode ser verificado na Figura 2.8. A separação das amostras não ocorre segundo uma variável predominante para a primeira componente principal. De fato, a análise de fatores sugere que as variáveis que tem peso significativo na primeira componente principal são os teores de areia e óxidos de ferro extraíveis por DCB e oxalato. As demais variáveis têm pesos similares entre si e relativamente mais baixos que os anteriores mas não significativos. Na segunda componente principal, o pH e os teores de mercúrio, argila, óxidos de ferro extraíveis por DCB e oxalato e óxidos de alumínio extraíveis por DCB apresentam os pesos mais altos mas não significativos.

Quando se faz uma análise de componentes principais apenas entre as amostras argilosas (gráfico não mostrado nesse trabalho), não se observa nenhuma separação. De toda maneira, embora não haja separação significativa das amostras, é possível observar no gráfico da Figura 2.7 uma tendência de agrupamento das amostras com teores mais altos de mercúrio (quadrante com valores positivos de PC1 e negativos de PC2) em função do pH, teor de argila e CTC. A análise de HCA não indicou a influência de uma variável predominante na concentração de mercúrio o qual está relacionado simultaneamente com diversas outras variáveis (Figura 2.9b).

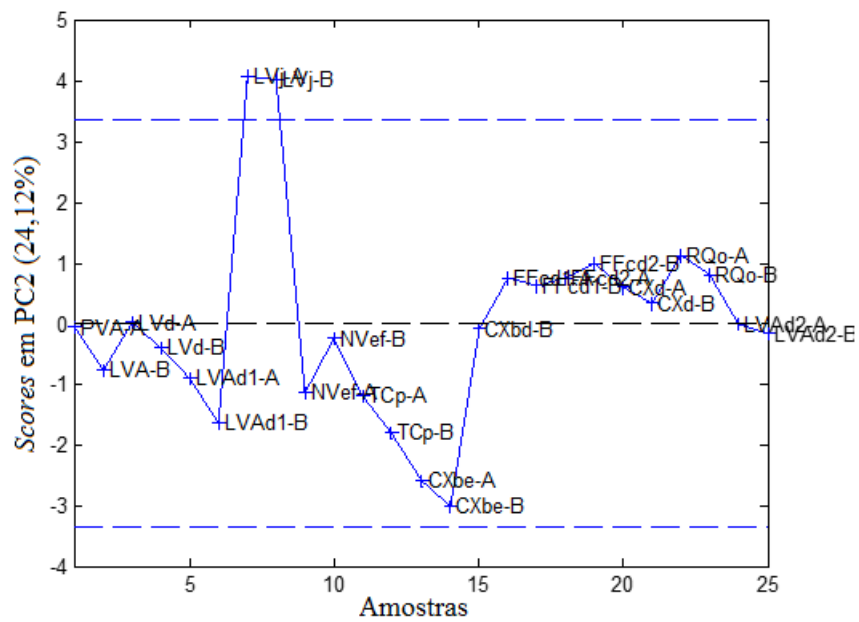
Dessa forma, os solos foram agrupados em função das similaridades de suas características físicas, principalmente textura (Figura 2.9a).



**Figura 2.7.** Gráfico *biplot* da primeira componente principal (PC1) versus a segunda componente principal (PC2) para análise de componentes principais (PCA) de todas as características físicas e químicas das amostras estudadas.

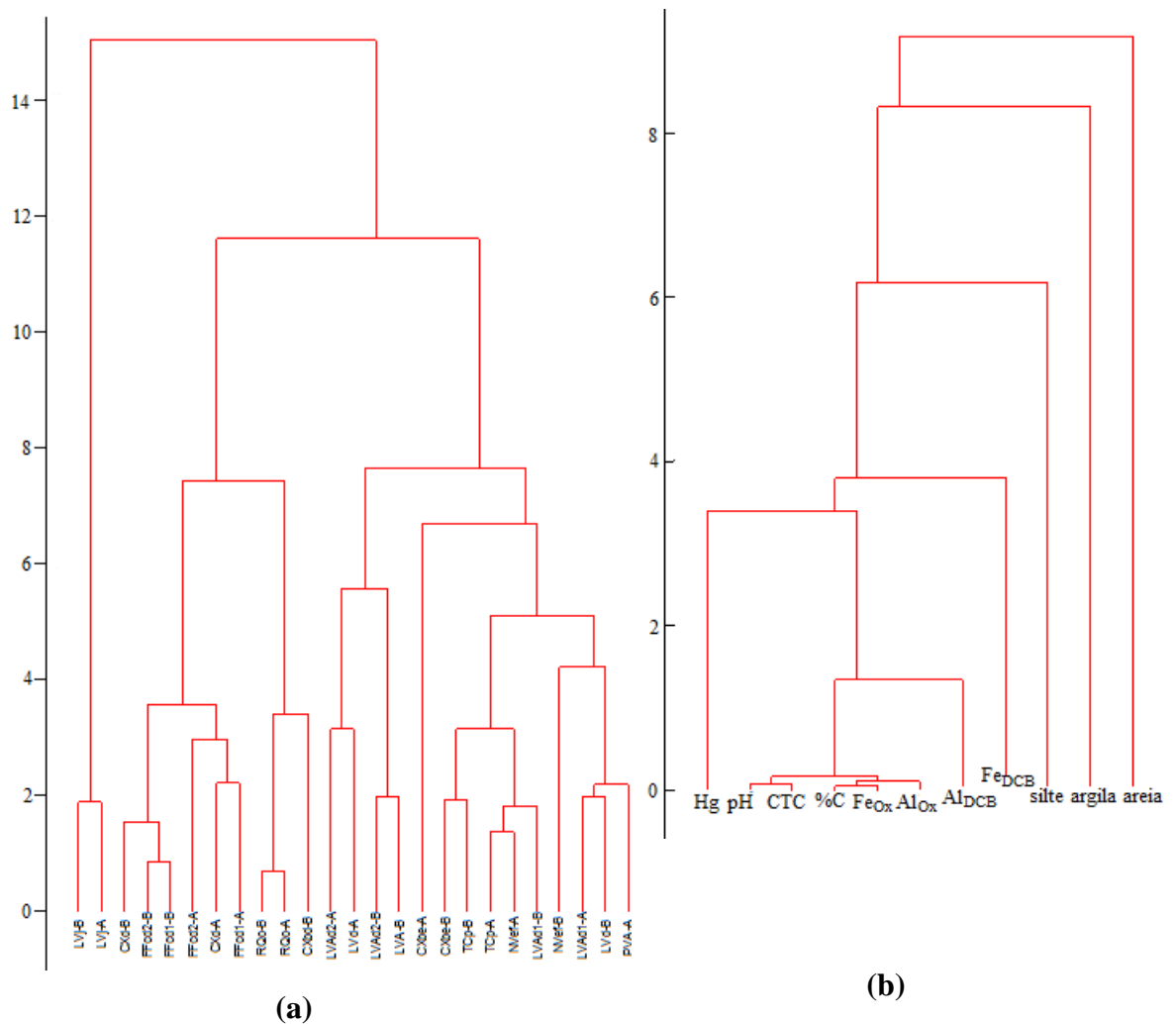


(a)



(b)

**Figura 2.8.** Gráficos de scores em (a) PC1 e em (b) PC2 versus amostras.



**Figura 2.9.** Dendrogramas das (a) amostras e (b) variáveis, obtidos por HCA para os dados escalados, empregando-se o método de Ward e distância de Mahalanobis.

O teor de mercúrio não apresentou correlação significativa com a percentagem de carbono orgânico. A falta de correlação entre essas duas características também foi observada por Wasserman et al. (2007), estudando solos de fazendas da Amazônia sem histórico de garimpo, mesmo para os solos estudados da Amazônia que apresentam percentagem de carbono bem superiores aos dos solos estudados no presente trabalho. Ao contrário do observado para solos de regiões temperadas e boreais, não há acumulação de mercúrio associada com matéria orgânica em solos ferralíticos (Roulet & Lucotte, 1995; Roulet et al., 1998). Ravichandran (2004) discute esse comportamento para sistemas aquáticos e explica que a falta de correlação entre os dois parâmetros não significa que a interação entre a matéria orgânica e o mercúrio seja fraca ou pouco expressiva visto que a ligação do mercúrio com a matéria orgânica é controlada por uma pequena fração de moléculas que apresentam grupos funcionais contendo

enxofre. A retenção do mercúrio é determinada, portanto, pelo tipo de matéria orgânica e não simplesmente pelo teor da mesma.

Das 22 amostras que constituíam horizontes A e B de 11 classes de solos, houve diferença significativa entre os teores de mercúrio dos horizontes A e B para cinco solos: NVef, CXbe, LVj, FFcd<sub>2</sub> e RQo.

Dentre eles, o teor de mercúrio foi maior no horizonte B do que no horizonte A, exceto para o solo NVef. Segundo Roulet et al. (1998), o mercúrio pode acumular no horizonte B dos solos por se associar com óxidos de ferro. O mercúrio pode ser adsorvido na superfície mineral, complexado por goethita, adsorvido em óxidos de ferro ou co-precipitado (Roulet & Lucotte, 1995).

No entanto, dentre esses solos, os teores de óxidos de ferro dos horizontes B não são expressivamente superiores aos dos horizontes A. A exceção ocorre para o solo NVef onde o teor de óxidos de ferro do horizonte B é o dobro do teor de óxidos de ferro do horizonte A e, justamente para o solo NVef, o teor de mercúrio no horizonte A é maior que no horizonte B. O horizonte A do solo NVef apresenta maior pH e maior percentagem de carbono, enquanto que o horizonte B apresenta maior teor de argila, maior CTC e maiores teores de óxidos de ferro e alumínio. Portanto, para o solo NVef, o pH e a matéria orgânica parecem ser os principais fatores que atuam na retenção do mercúrio. Segundo Roulet & Lucotte (1995) esse comportamento é compreensível visto que o mercúrio apresenta maior afinidade por substâncias húmicas do que por íons inorgânicos como cloreto e hidroxila. Novamente, a falta de correlação entre teor de mercúrio e percentagem de carbono se justifica pelo fato da retenção de mercúrio ser determinada pelo tipo de matéria orgânica e não simplesmente pelo seu teor. É provável que nesse solo a matéria orgânica tenha carga dependente do pH, logo, o alto pH, além de promover a retenção do mercúrio por precipitação, favorece a formação de complexos de esfera interna com os grupamentos desprotonados da matéria orgânica.

Considerando-se apenas os solos NVef, CXbe, LVj, FFcd<sub>2</sub> e RQo (solos que apresentaram diferença significativa entre os teores de mercúrio dos horizontes A e B), o teor de mercúrio apresenta correlação significativa com o pH ( $r = 0,81$ ), a CTC ( $r = 0,73$ ) e com o teor de argila ( $r = 0,96$ ). Uma vez que, para esse grupo de solos existe uma correlação significativa entre a percentagem de carbono e a CTC ( $r = 0,72$ ) que não apareceu para nenhum grupo de amostras citado anteriormente no texto, podemos inferir que, nesses solos, o mercúrio deve estar retido pelas cargas negativas, sem uma afinidade específica com nenhuma fase mineral ou orgânica, dessa forma, a natureza das argilas e da matéria orgânica, associada aos teores desses dois constituintes, se complementam no sentido de fornecer os sítios de adsorção

eletrostática para a retenção do mercúrio. Novamente verifica-se que a percentagem de carbono não apresentou correlação com o teor de mercúrio do solo.

Em relação ao grupo de amostras com teor de mercúrio superior a  $50 \mu\text{g kg}^{-1}$ , observa-se que o teor de mercúrio apresenta correlação positiva significativa apenas com o pH ( $r = 0,77$ ) e com a CTC ( $r = 0,63$ ). Novamente obteve-se uma correlação positiva significativa entre o teor de mercúrio e o pH. Como as amostras com teores mais altos de mercúrio são todas argilosas, a textura não foi capaz de diferenciar as amostras. Nesse caso, a CTC passa a ser um fator importante, amostras com maior CTC apresentam teores mais altos de mercúrio. Esses resultados sugerem que neste grupo de amostras é bem provável que o mercúrio já tenha sido liberado pelo intemperismo dos minerais primários e seja retido por equilíbrios de adsorção, seja eletrostática ou quimissorção.

Tanto para o grupo de solos NVef, CXbe, LVj, FFcd<sub>2</sub> e RQo (solos que apresentaram diferença significativa entre os teores de mercúrio dos horizontes A e B, ou C para o RQo) quanto para o grupo de solos com teor total de mercúrio superior a  $50 \mu\text{g kg}^{-1}$ , verificou-se uma correlação significativa entre o teor de mercúrio e a CTC, tal correlação não apareceu para o grupo de todas as amostras. Como o pH influencia na CTC, para esses solos, a correlação entre o teor de mercúrio e a CTC, tem grande influência da correlação entre pH e teor de mercúrio. Maiores valores de pH e CTC contribuem para o aumento de disponibilidade de sítios aniônicos para a adsorção de mercúrio.



#### 4. CONCLUSÕES

Os solos estudados apresentam uma ampla faixa de teores de mercúrio natural, desde teores extremamente baixos, próximos ao limite de quantificação, até valores superiores a quatro vezes ao VRQ ( $50 \mu\text{g kg}^{-1}$ ), que é o caso do horizonte B do solo CXbe, proveniente da cidade de Pedro Leopoldo, com teor de mercúrio de  $215 \pm 9 \mu\text{g kg}^{-1}$ . Todavia, todos os solos apresentam teores de mercúrio abaixo do limite de prevenção de  $500 \mu\text{g kg}^{-1}$ . Cerca de metade dos solos estudados apresentou teor natural de mercúrio inferior ao VRQ.

As características mais importantes para o teor natural de mercúrio no solo são pH e teor de argila representadas pelos coeficientes de correlação significativos. Por outro lado, a importância de certas características dos solos não aparece nas análises de correlação (as análises de correlação contemplam apenas teores totais e não aspectos qualitativos da caracterização), mas podem ser inferidas quando são analisados casos particulares, citam-se teores de óxidos de ferro extraíveis por soluções de ditionito-citrato-bicarbonato e óxidos de ferro e alumínio extraíveis por soluções de oxalato ácido de amônio e teor de matéria orgânica.

Para melhor justificativa dos teores naturais de mercúrio nos solos, além da influência das características físicas, químicas e mineralógicas dos solos, é essencial o conhecimento da litologia e da pedogênese dos solos.

#### 5. REFERÊNCIAS

- AGOSTINO, F.D.; OLIVERI, E.; BAGNATO, E.; FALCO, F.; MAZZOLA, S. & SPROVIERI, M. Direct determination of total mercury in phosphate rock using alkaline fusion digestion. *Anal. Chim. Acta*, 852:8-12, 2014.
- BIESTER, H.; MULLER, G. & SCHOLER, H.F. Binding and mobility of mercury in soils contaminated by emissions from chlor-alkali plants. *Sci. Total Environ.*, 284:191-203, 2002.
- BROWN, G.E.; PARKS, G.A. & O'DAY, P.A. Sorption at mineral-water interfaces: macroscopic and microscopic perspectives. In: VAUGHAN, D.J. & PATTRICK, R.A.D., ed. *Mineral Surfaces*. London, Chapman & Hall, 1995. p.129-183.
- CABRAL, A. R.; ROCHA FILHO, O.G. & JONES, R.D. Mercury in itabirite-hosted soft hematite ore in the Quadrilátero Ferrífero of Minas Gerais. *J. Geochem. Explor.*, 96:69-76, 2008.

- CESAR, R.; EGLER, S.; POLIVANOV, H.; CASTILHOS, Z. & RODRIGUES, A.P. Mercury, copper and zinc contamination in soils and fluvial sediments from an abandoned gold mining area in southern Minas Gerais State, Brazil. *Environ. Earth Sci.*, 64:211-222, 2011.
- CHEN, XI; XIA, X.; WU, S.; WANG, F. & GUO, X. Mercury in urban soils with various types of land use in Beijing, China. *Environ. Pollut.*, 158:48–54, 2010.
- CLAESSEN, M.E.C., org. Manual de métodos de análise de solo. 2.ed. Rio de Janeiro, Embrapa-CNPq, 1997. 212p.
- CONSELHO ESTADUAL DE POLÍTICA AMBIENTAL - COPAM. Altera o Anexo I da Deliberação Normativa Conjunta COPAM CERH nº 2 de 6 de setembro de 2010, estabelecendo os Valores de Referência de Qualidade dos Solos. Deliberação Normativa nº 166, de 29 de junho de 2011. *Diário do Executivo - “Minas Gerais”*, 27 jul. 2011.
- DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL - DNPM. Anuário Mineral Brasileiro 2010. Brasília. 2010. Disponível em: <[http://www.dnpm.gov.br/relatorios/amb/Completo\\_2010.pdf](http://www.dnpm.gov.br/relatorios/amb/Completo_2010.pdf)>. Acesso em: 22 mai. 2014.
- ERICKSEN, J.A.; GUSTIN, M.S.; XIN, M.; WEISBERG, P.J. & FERNANDEZ, G.C.J. Air-soil exchange of mercury from background soils in the United States. *Sci. Total Environ.*, 366:851-863, 2006.
- FERGUSON, J.E. The heavy elements. Chemistry, environmental impacts and health effects. New York, Pergamon Press, 1990. 614p.
- GARCÍA-SÁNCHEZ, A.; MURCIEGO, A.; ÁLVAREZ-AYUSO, E; SANTA REGINA, I. & RODRÍGUEZ-GONZÁLEZ, M.A. Mercury in soils and plants in an abandoned cinnabar mining area (SW Spain). *J. Hazard. Mater.*, 68:1319-1324, 2009.
- GONZÁLEZ-FERNÁNDEZ, B.; MENÉNDEZ-CASARES, E.; MELÉNDEZ-ASENSIO, M. & FERNÁNDEZ-MENÉNDEZ, S. Sources of mercury in groundwater and soils of west Gijón (Asturias, NW Spain). *Sci. Total Environ.*, 481:217-231, 2014.
- GOSAR, M.; SAJN, R. & BIESTER, H. Binding of mercury in soils and attic dust in the Idrija mercury mine area (Slovenia). *Sci. Total Environ.*, 369:150-162, 2006.
- GRANGEON, S.; GUÉDRON, S.; ASTA, J.; SARRET, G. & CHARLET, L. Lichen and soil as indicators of an atmospheric mercury contamination in the vicinity of a chlor-alkali plant (Grenoble, France). *Ecol. Indic.*, 13:178-183, 2012.

- GRIMALDI, C.; GRIMALDI, M & GUEDRON, S. Mercury distribution in tropical soil profiles related to origin of mercury and soil processes. *Sci. Total Environ.*, 401:121-129, 2008.
- GUÉDRON, S.; GRANGEON, S.; JOURAVEL, G.; CHARLET, L. & SARRET, G. Atmospheric mercury incorporation in soils of an area impacted by a chlor-alkali plant (Grenoble, France): Contribution of canopy uptake. *Sci. Total Environ.*, 445-446:356-364, 2013.
- HALL, G.E.M. & PELCHAT, P. Evaluation of a Direct Solid Sampling Atomic Absorption Spectrometer for the Trace Determination of Mercury in Geological Samples. *Analyst*, 122:921-924, 1997.
- HISLER C. & PROBST J.L. Impact of mercury atmospheric deposition on soils and streams in a mountainous catchment (Vosges, France) polluted by chlor-alkali industrial activity: the important trapping role of the organic matter. *Sci. Total Environ.*, 361:163-78, 2006.
- JACKSON, M.L. *Soil Chemical Analysis*. Englewood Cliffs, Prentice-Hall, 1958. 498p.
- LECHLER, P.J.U; MILLER, J.R.; LACERDA, L.D.; VINSON, D.; BONZONGO, J.C.; LYONS, W.B. & WARWICK, J.J. Elevated mercury concentrations in soils, sediments, water, and fish of the Madeira River basin, Brazilian Amazon: a function of natural enrichments? *Sci. Total Environ.*, 260:87-96, 2000.
- LINHARES, L.A. Isotermas de adsorção e processos de extração simples e sequencial na avaliação da vulnerabilidade de solos de Minas Gerais à contaminação por metais pesados. Belo Horizonte: UFMG, 2009. 167p. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Minas Gerais, 2009.
- MALFERRARI, D.; BRIGATTI, M.F.; ELMI, C. & LAURORA, A. Determination of Hg binding forms in contaminated soils and sediments: state of the art and a case study approaching abandoned mercury mines from Mt. Amiata (Siena, Italy). *Neues Jb. Miner. Abh.*, 188:65-74, 2011.
- McBRIDE, M.B. *Environmental chemistry of soils*. New York, Oxford University Press, 1994. 406p.
- McKEAGUE, J.A. & DAY, J.H. Dithionite and oxalate-extractable Fe and Al as aids in differentiating various classes of soil. *Can. J. Soil Sci.*, 46:13-22, 1966.
- McNEAL, J.M. & ROSE, A.W. The geochemistry of mercury in sedimentary rocks and soils in Pennsylvania. *Geochim. Cosmochim. Ac.*, 38:1759-1784, 1974.
- MEHRA, O.P. & JACKSON, M.L. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. *Clays Clay Min.*, 7:317-327, 1960.

- MELLO, J.W.V. & ABRAHÃO, W.A.P. Solos contaminados no Brasil. O desafio de definir valores de referência. *Bol.Inf. SBCS*, 38:12-17, 2013.
- MILLER, J.C. & MILLER, J.N. *Estadística para química analítica*. 2 ed. Wilmington, Addison-Wesley Iberoamerican, 1993. 211p.
- PALMIERI, H.E.L.; NALINI Jr, H.A.; LEONEL, L.V.; WINDMOLLER, C.C.; SANTOS, R.C. & BRITO, W. Quantification and speciation of mercury in soils from the Tripuí Ecological Station, Minas Gerais, Brazil. *Sci. Total Environ.*, 368:69-78, 2006.
- PÉREZ-SIRVENT, C.; MARTÍNEZ-SÁNCHEZ, M.J.; GARCÍA-LORENZO, M.L.; MOLINA J. & TUDELA, M.L. Geochemical background levels of zinc, cadmium and mercury in anthropically influenced soils located in a semi-arid zone (SE, Spain). *Geoderma*, 148:307-317, 2009.
- RAVICHANDRAN, M. Interactions between mercury and dissolved organic matter-a review. *Chemosphere*, 55:319-351, 2004.
- RESENDE, M.; CURI, N.; KER, J.C. & REZENDE, S.B. *Mineralogia de solos brasileiros: interpretação e aplicações*. Lavras, Editora UFLA, 2005. 192p.
- ROULET, M. & LUCOTTE, M. Geochemistry of mercury in pristine and flooded ferralitic soil of a tropical rain forest in French Guiana, South America. *Water Air Soil Poll.*, 80:1079-1088, 1995.
- ROULET, M.; LUCOTTE, M.; SAINT-AUBIN, A.; TRAN, S.; RHEAULT, I.; FARELLA, N.; SILVA, E.D.; DEZENCOURT, J.; PASSOS, C.J.S.; SOARES, G.S.; GUIMARAES, J.R.D.; MERGLER, D. & AMORIM, M. The geochemistry of mercury in central Amazonian soils developed on the Alter-do-Chão formation of the lower Tapajós River Valley, Pará state, Brazil. *Sci. Total Environ.*, 223:1-24, 1998.
- SANTOS, H.G.; JACOMINE, P.K.T.; ANJOS, L.H.C.; OLIVEIRA, V.A.; OLIVEIRA, J.B.; COELHO, M.R.; LUMBRERAS, J.F. & CUNHA, T.J.F., ed. *Sistema brasileiro de classificação de solos*. Rio de Janeiro, Embrapa Solos, 2006. 306p.
- SRIVASTAVA, R.K. The abundance of mercury in rocks, minerals and native sulphur by a microwave-excited argon plasma. *Chem. Geol.*, 27:255-263, 1979.
- SWENSON, J.J.; CARTER, C.E; DOMEQ, J.C. & DELGADO, C.I. Gold Mining in the Peruvian Amazon: Global Prices, Deforestation, and Mercury Imports. *Plos One*, 6, 2011.
- SPOSITO, G. *The chemistry of soils*. New York, Oxford University Press, 2008. 329p.
- TACK, F.; VANHAESEBROECK, T.; VERLOO, M.G.; VAN ROMPAEY, K. & VAN RANST, E. Mercury baseline levels in Flemish soils (Belgium). *Environ. Pollut.*, 134:173-179, 2005.

- UNEP Chemicals Branch. The Global Atmospheric Mercury Assessment: Sources, Emissions and Transport. UNEP-Chemicals, Geneva, 2008.
- VALLE, C.M.; AUGUSTI, R.; SANTANA, G.P.; EGREJA FILHO, F.B. & WINDMÖLLER, C.C. Speciation and quantification of mercury in Oxisol, Ultisol and Spodosol from Amazon (Manaus, Brazil). *Chemosphere*, 58:779-792, 2005.
- 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.*, 157:125-135, 2009.
- WANG, D.; SHI, X.; WEI, S. Accumulation and transformation of atmospheric mercury in soil. *Sci. Total Environ.*, 304:209-214, 2003.
- WASSERMAN, J.C.; CAMPOS, R.C.; HACON, S.S.; FARIAS, R.A. & CAIRES, S.M. Mercury in soils and sediments from gold mining liabilities in southern Amazonia. *Quím. Nova*, 30:768-773, 2007.
- WINDMOLLER, 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). *Quím. Nova*, 30:1088-1094, 2007.

## CAPÍTULO 3

### AVALIAÇÃO DA VULNERABILIDADE DOS SOLOS PERANTE MERCÚRIO II

#### 1. INTRODUÇÃO

O conhecimento do comportamento sortivo dos metais nos solos é importante porque a sorção é um dos principais fenômenos responsáveis pela atenuação dos metais na fase sólida do solo e está, portanto, intimamente ligada à caracterização da vulnerabilidade do solo perante à contaminação por metais, em destaque os metais pesados dada a toxicidade dos mesmos. No Capítulo 1 mostrou-se que a vulnerabilidade, depende, dentre outros fatores, da capacidade de adsorção do solo e, principalmente, da força de interação entre o metal e a matriz do solo. Esses parâmetros podem ser determinados empregando-se modelos empíricos como as isotermas de adsorção assim como experimentos de extração para determinação da fração disponível do metal como descrito no presente capítulo.

O estudo da adsorção de metais em solos tem sido realizado extensivamente pelo uso de modelos empíricos, sendo as isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich as mais usadas por sua simplicidade matemática e, especialmente no caso da isoterma de Langmuir, por fornecer dois parâmetros cujas interpretações físicas são bem difundidas: capacidade máxima de adsorção e energia de ligação. Diversos pesquisadores no Brasil (Moreira & Alleoni, 2010; Linhares et al., 2009; Casagrande et al., 2008; Pierangeli et al., 2007; Iglesias et al., 2007; Nascimento & Fontes, 2004) e no mundo (Zao et al., 2014; Roth et al., 2012; Flogeac et al., 2007; Sastre et al., 2006; Morera et al., 2001) tem empregado os modelos de Langmuir e/ou Freundlich para avaliar o comportamento sortivo de metais no solo.

A disponibilidade/mobilidade das espécies de mercúrio depende da solubilidade e da capacidade de retenção por fenômenos de sorção nas fases minerais e orgânicas do solo. O íon mercúrico ( $\text{Hg}^{2+}$ ) é, das formas inorgânicas de mercúrio, a espécie mais tóxica e móvel, contudo pode ser fortemente atenuada por quimiossorção em minerais de argila silicatados, óxidos de ferro e óxidos de alumínio e pela matéria orgânica humificada (Biester & Scholz, 1997).

Em consequência, principalmente, das dificuldades analíticas inerentes ao mercúrio, não existem na literatura muitos trabalhos avaliando o comportamento desse metal em solos, principalmente nos solos tropicais, muito intemperizados. Para ilustrar, uma pesquisa realizada no *Scielo Brasil* na área temáticas “ciências agrárias” com a palavra “adsorption” retornou 263 artigos publicados desde 1953. Quando se usa a expressão “mercury adsorption” na mesma área

temática, a busca retorna apenas três artigos mas nenhum trata de estudos de adsorção em solos brasileiros. Na Revista Brasileira de Ciência dos Solos foram publicados do ano de 1977 a 1997 mais de 1100 artigos, dos quais, menos de dez tratam especificamente sobre adsorção de metal pesado em solos brasileiros e nenhum sobre adsorção de mercúrio. Na década de 2003 a 2013, o número de artigos publicados nessa revista sobre o mesmo tema subiu para cerca de 15 artigos mas, novamente, nenhum deles trata sobre adsorção de mercúrio. Os metais pesados mais estudados, geralmente pelos mesmos grupos de pesquisa, foram chumbo e cádmio (Pierangeli et al., 2007; Pierangeli et al., 2005; Pierangeli et al., 2004). Outros metais estudados foram cobre, zinco e níquel (Iglesias et al., 2007; Nascimento & Fontes, 2004) e os ametais arsênio (Campos et al., 2007) e selênio (Mouta et al., 2008). Em outras revistas o número de artigos publicados sobre adsorção de metais pesados em solos também é baixo (Moreira & Alleoni, 2010; Oliveira, et al., 2010; Chaves et al., 2009; Linhares et al., 2009; Casagrande et al., 2008; Casagrande et al., 2004; Mellis et al., 2004; Pierangeli et al., 2003; Dias, et al., 2001; Pierangeli et al., 2001; Alcântara & Camargo, 2001; Silveira, et al., 1999) mas, novamente, nenhum artigo trata sobre adsorção de mercúrio.

Uma pesquisa realizada no *Science Direct* com as expressões “mercury adsorption” e “tropical soil” retornou apenas 1500 resultados sendo que cerca de um terço desses artigos foram publicados nos últimos cinco anos. Por outro lado, a mesma pesquisa realizada com as expressões “lead adsorption” e “tropical soil” retornou 5246 artigos, dos quais 2267 foram publicados nos últimos cinco anos. Portanto, verifica-se que, embora as pesquisas envolvendo adsorção de mercúrio em solos tropicais tenha aumentado muito nos últimos anos, o número de publicações nesse período foi cerca de quatro vezes menor que as publicações referentes a adsorção de chumbo em solos tropicais.

Considerando a escassez de dados sobre interação de mercúrio em solos tropicais, o objetivo desse trabalho é estudar as interações de  $Hg^{2+}$  através de experimentos de adsorção e extração de  $Hg^{2+}$  em solos sem influência antropogênica evidente do Estado de Minas Gerais, Brasil, visando determinar a capacidade máxima, a energia de adsorção e disponibilidade/mobilidade do íon mercúrico, correlacionando as mesmas com características físicas e químicas destes solos, determinadas previamente e, assim, determinar graus de vulnerabilidade dos referidos solos à contaminação por mercúrio, associada às características dos solos estudados.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1. Experimento de adsorção

#### 2.1.1. Construção das isotermas de adsorção

Para a construção das curvas de adsorção de mercúrio nos solos estudados (Tabela 2.3, exceto solo TCp-B), foram preparadas oito soluções em diferentes concentrações de mercúrio (0,1000; 0,5000; 1,000; 2,000; 5,000; 10,00; 20,00 e 40,00  $\mu\text{g mL}^{-1}$ ), em solução de nitrato de potássio 0,010  $\text{mol L}^{-1}$ , a partir de uma solução padrão comercial de mercúrio para absorção atômica de 1000,0  $\mu\text{g mL}^{-1}$ . A função do nitrato de potássio é manter a mesma força iônica, independente da concentração da solução de mercúrio utilizada. Posteriormente, ajustou-se o pH de cada solução de mercúrio para o valor de pH de cada solo.

Adicionou-se uma alíquota de 20,00 mL de cada solução a exatamente cerca de 1,0000 g de solo, previamente pesado diretamente em tubos *falcon*. Após a adição das soluções com as diferentes concentrações de mercúrio, os tubos foram submetidos à agitação a 150 rpm por 12 horas, na mesa de agitação horizontal TECNAL, sob temperatura ambiente. Após esse período, centrifugaram-se as amostras por dez minutos a 2493 g (RCF), que corresponde a 3500 rpm na centrífuga utilizada (SIGMA Laboratory Centrifuges 6-15). Separou-se o sobrenadante para a quantificação do mercúrio empregando-se o equipamento DMA-80, descrito no Capítulo 2. O sólido foi então lavado com 20,0 mL de água destilada e centrifugado durante três minutos a 2493 g e o líquido sobrenadante descartado. A lavagem foi realizada duas vezes consecutivas para eliminar resquícios do sobrenadante e garantir na fase sólida apenas o mercúrio adsorvido.

A quantidade de mercúrio adsorvida foi determinada pela diferença entre a quantidade inicialmente adicionada ao solo e a determinada no sobrenadante. Os dados obtidos pela construção das isotermas estão apresentados em gráficos de quantidade de mercúrio adsorvida ( $q/\mu\text{g g}^{-1}$ ) em função da concentração de equilíbrio de mercúrio em solução ( $C_{\text{eq}}/\mu\text{g mL}^{-1}$ ). Para ajuste dos modelos de Langmuir e Freundlich, utilizou-se o programa *Microcal Origin 8.0* que ajusta equações não-lineares aos resultados de adsorção, reduzindo os erros provenientes da linearização dos dados obtidos experimentalmente. Segundo Harter (1983), a linearização da equação de Langmuir, por exemplo, diminui a variabilidade dos resultados, visto que no gráfico  $C_{\text{eq}}$  é plotado *versus* ele mesmo ( $C_{\text{eq}}$  *versus*  $C_{\text{eq}}/q$ ). Assim, as curvas de adsorção foram ajustadas com base na forma original das equações, (equação 3.1) para Langmuir e (equação 3.2) para Freundlich, descritas no Capítulo 1 e reescritas a seguir.



$$q = \frac{k_L b C_{eq}}{1 + k_L C_{eq}} \quad (\text{equação 3.1})$$

$$q = K_F C_{eq}^{1/n} \quad (\text{equação 3.2})$$

em que:  $C_{eq}$  é a concentração de equilíbrio da espécie em solução ( $\mu\text{g mL}^{-1}$ );  $q$  é a quantidade da espécie adsorvida no solo ( $\mu\text{g g}^{-1}$ );  $k_L$  é uma constante relacionada à energia de ligação entre a espécie adsorvida e o solo ( $\text{mL } \mu\text{g}^{-1}$ );  $b$  é a capacidade máxima de adsorção da espécie pelo solo ( $\mu\text{g g}^{-1}$ );  $K_F$  é o coeficiente de adsorção de Freundlich ( $\text{mL g}^{-1}$ ) e  $n$  é um parâmetro adimensional de ajuste.

### 2.1.2. Análise do mercúrio adsorvido por Termodesorção/Absorção atômica (TDAAS)

Foi ilustrado no Capítulo 1 que a temperatura de termodesorção do mercúrio depende da força de interação entre o mesmo e o sítio adsorvivo. Assim, empregou-se a técnica para verificar a possibilidade de diferenciação de sítios energéticos de adsorção. Para isso, alguns dos sólidos obtidos no final dos experimentos de adsorção foram liofilizados e submetidos à termodesorção/espectrometria de absorção atômica (TDAAS), utilizando-se o sistema descrito no item 2.1 do Capítulo 1. A análise de termodesorção foi realizada empregando-se 1,0000 g de solo, aquecimento até 600 °C numa taxa de aquecimento de 33 °C min<sup>-1</sup> e nitrogênio como gás de arraste, na vazão de 200 mL min<sup>-1</sup>.

Foram analisados, por TDAAS, os sólidos obtidos da adsorção das soluções mais diluídas de mercúrio (0,1000; 0,5000; 1,000 e 2,000  $\mu\text{g mL}^{-1}$ ). Escolheu-se trabalhar apenas com os sólidos oriundos da adsorção das menores massas de mercúrio visando identificar a diferenciação de múltiplos sítios de adsorção, que poderiam gerar termogramas característicos, em uma superfície ainda não saturada e sem precipitados de mercúrio.

## 2.2. Experimento de extração

### 2.2.1. Incubação com solução de $\text{Hg}^{2+}$

Os solos estudados foram incubados com soluções de íon mercúrico em concentrações idênticas, com os valores de pH ajustados para os valores originais de cada solo. A concentração do metal foi definida como sendo o valor de investigação para mercúrio ( $70 \mu\text{g g}^{-1}$ ) segundo a

legislação do COPAM (2011). A incubação foi feita em 50,00 g de cada amostra de solo (TFSA), acondicionadas em potes de plástico. Adicionou-se, gradualmente, um volume de 100,0 mL de solução de mercúrio a  $35,000 \mu\text{g mL}^{-1}$  a cada amostra, obedecendo-se a sua capacidade máxima de retenção de água (CMRA). A solução adicionada de mercúrio teve seu pH ajustado para o mesmo valor de pH do solo incubado. Após a adição dos volumes correspondentes à CMRA de cada solo, os potes foram pesados e, diariamente, o restante das soluções era adicionado até obter-se essa massa original. O tempo de incubação foi iniciado, para cada amostra, na data em que volume total da solução foi completamente adicionado.

Após a adição de todo o volume de solução de mercúrio, a incubação foi realizada durante um mês mantendo-se a umidade da amostra em 80% de sua capacidade máxima de retenção de água, controlada diariamente, por meio de pesagens e adição de água deionizada sempre que necessário. A condição de maior umidade, sem saturação, teve por objetivo favorecer o processo de difusão do metal nos solos e os processos de adsorção e outras interações com a fase sólida, sem gerar anaerobiose. Ao final desse período as amostras foram secas ao ar, destorroadas e armazenadas em pote fechado. Cada amostra foi submetida a análise por TDAAS, nas mesmas condições instrumentais descritas no item 2.1.2, visando verificar se houve diferenciação dos perfis de termodessorção de mercúrio nas diferentes amostras.

### **2.2.2. Determinação das frações disponível e total de mercúrio**

As amostras incubadas foram submetidas a quatro processos de extração distintos, descritos a seguir. As extrações com as soluções de nitrato de potássio (Egreja Filho, 2000) e cloreto de potássio (baseada em Tessier et al., 1979 e Fernández-Martinez et al., 2006) visam obter a fração solúvel de mercúrio, sendo que, enquanto a solução de nitrato extrai apenas a fração de mercúrio trocável, o cloreto consegue acessar, além do mercúrio adsorvido em sítios de troca, o mercúrio menos disponível, adsorvido em sítios específicos, através da complexação. Cada amostra foi submetida à análise por TDAAS, nas mesmas condições instrumentais descritas no item 2.1.2, visando verificar se houve diferenciação dos perfis de termodessorção de mercúrio nas diferentes amostras após extração com as soluções de nitrato e cloreto de potássio.

A digestão com mistura de ácidos concentrados (adaptada de Egreja Filho, 2000) e a extração com solução de ácido nítrico visam obter a fração total e semi-total, respectivamente. A extração com a solução de ácido nítrico é considerada “semi-total” porque ela não solubiliza completamente a amostra e nem destrói os minerais silicatados da fase sólida do solo como faz

a digestão proposta. A quantificação do mercúrio dessas frações foi efetuada no DMA-80, com exceção da fração total, que foi quantificada por espectrometria de absorção atômica com vapor a frio. Todas as medidas foram feitas em triplicata.

**a. Extração com solução de KCl 0,50 mol L<sup>-1</sup> (F<sub>Cl</sub>)**

Adicionaram-se 20,00 mL de solução de cloreto de potássio 0,50 mol L<sup>-1</sup> a 1,0000 g de solo, TFSA, e submeteu-se o sistema à agitação a 150 rpm por 12 horas, na mesa de agitação horizontal TECNAL, sob temperatura ambiente. Após esse período, as amostras foram centrifugadas por dez minutos a 2493 g (RCF) (3500 rpm - SIGMA Laboratory Centrifuges 6-15) e os sobrenadantes separados para a quantificação do mercúrio empregando-se o DMA-80.

**b. Extração com solução de KNO<sub>3</sub> 0,10 mol L<sup>-1</sup> (F<sub>NO<sub>3</sub></sub>)**

Realizou-se o mesmo procedimento descrito no item *a*, empregando-se solução de KNO<sub>3</sub> 0,10 mol L<sup>-1</sup> preparada a partir do reagente PA.

**c. Extração com solução de HNO<sub>3</sub> 1:1 (F<sub>T<sub>H</sub></sub>)**

Realizou-se o mesmo procedimento descrito no item *a*, empregando-se massa de solo, TFSA, de 0,10000 g e solução de HNO<sub>3</sub> (1:1) preparada a partir do reagente PA.

**d. Digestão com mistura de ácido assistida por micro-ondas (F<sub>T<sub>M</sub></sub>)**

Foram adicionados 3,00 mL de ácido nítrico, 6,00 mL de ácido clorídrico e 3,00 mL de ácido fluorídrico, todos concentrados, a 0,2000 g de solo, TFSA, em tubos de teflon hermeticamente fechados. Essas amostras foram submetidas à digestão em forno de micro-ondas (Questron, modelo Qwave 3000) durante 30 minutos, a 120°C durante os cinco primeiros minutos e posteriormente, a 200°C, por mais 15 minutos.

Após a digestão, os frascos permaneceram em repouso até o resfriamento. Eliminou-se o excesso de ácido fluorídrico adicionando-se 0,10 g de ácido bórico e voltando ao microondas, por mais 15 minutos a 180°C. Ao final da extração, as soluções obtidas foram avolumadas em balões de 50,00 mL. O teor total de mercúrio nessa fração foi quantificado por espectrometria de absorção atômica com vapor frio (CVAAS) em laboratório externo acreditado<sup>2</sup>.

---

<sup>2</sup>Geochemical Technology Serviços Analíticos e Ambientais S/A, Nova Lima, Minas Gerais. Espectrofotômetro de absorção atômica marca Perkin Elmer, modelo FIMS 400. Método: 7470A/1994 USEPA SW-846. Material de Referência Certificado: SPEX Certiprep, 19-204HGY, lote: 101049.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

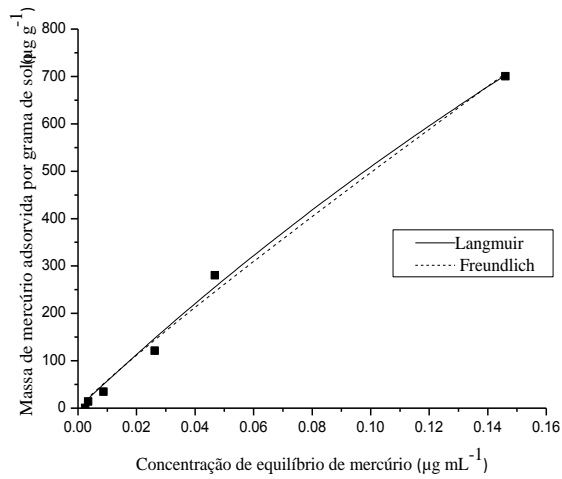
#### 3.1. Isotermas de adsorção

Na Figura 3.1 são apresentadas as isotermas de Langmuir e Freundlich para adsorção de mercúrio nos solos estudados, nos valores de pH originais dos mesmos, em solução de  $\text{KNO}_3$   $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ .

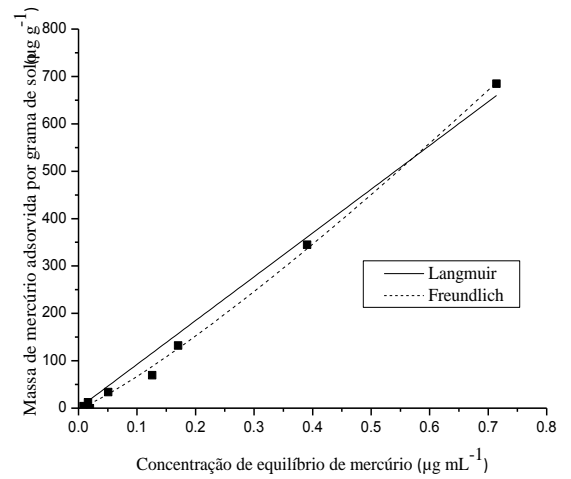
Na Tabela 3.1 são mostrados os valores dos parâmetros  $b$  e  $k_L$ , da isoterma de Langmuir e  $K_F$  e  $n$  da isoterma de Freundlich dos ajustes das isotermas de todos os solos assim como os coeficientes de determinação ( $r^2$ ) para cada ajuste, além da classificação de cada solo segundo Giles e colaboradores (1960). Para o modelo de Langmuir, 14 dos 24 ajustes apresentaram  $r^2$  superior a 0,95 e oito ajustes apresentaram ajustes com  $r^2$  superior a 0,99. Apenas três ajustes apresentaram  $r^2$  inferior a 0,90 (solos LVAd<sub>1</sub>-B, RQo-A e LVA-B). Para o modelo de Freundlich, 22 ajustes apresentaram  $r^2$  superior a 0,95 e nove ajustes apresentaram  $r^2$  superior a 0,99. Apenas um ajuste apresentou  $r^2$  inferior a 0,90 (solo LVA-B). Apesar de apresentarem elevados valores de coeficientes de determinação, muitos dos ajustes não representaram bem os dados experimentais porque as isotermas de adsorção de mercúrio em diversos solos não são do tipo L tradicional (L2 segundo Giles et al., 1960).

As isotermas de adsorção de mercúrio nos solos NVef-A, CXbd-B, CXbe-B, LVd-A, LVd-B, FFcd<sub>2</sub>-B e LVAd<sub>2</sub>-B são as isotermas clássicas de Langmuir, correspondentes a L1 ou L2 na classificação de Giles (Giles et al., 1960). A curvatura inicial da isoterma do tipo L mostra que, quanto mais os sítios do substrato são preenchidos, torna-se cada vez mais difícil para o soluto encontrar um sítio vago disponível (Giles et al. 1960). Essas isotermas são bem ajustadas pela equação de Langmuir e Freundlich e, portanto, geram valores confiáveis dos parâmetros  $b$ ,  $k_L$ ,  $K_F$  e  $n$ .

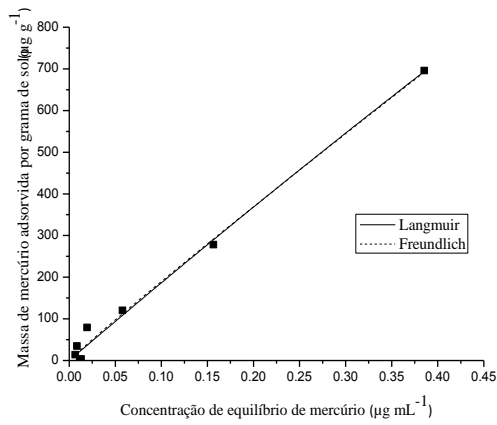
O solo LVA-B foi o único que apresentou uma isoterma do tipo H (Figura 3.1). A curva H é um caso especial da curva L, na qual o soluto tem uma elevada afinidade pela matriz.



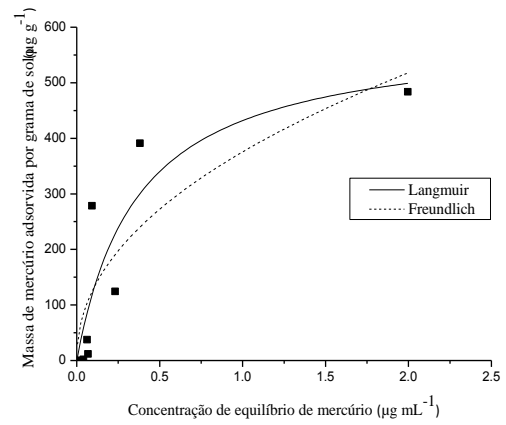
NVef-A



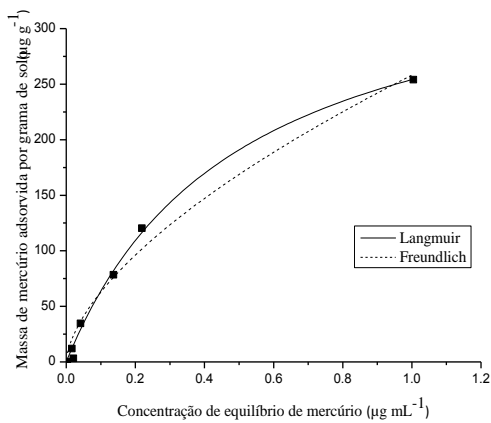
NVef-B



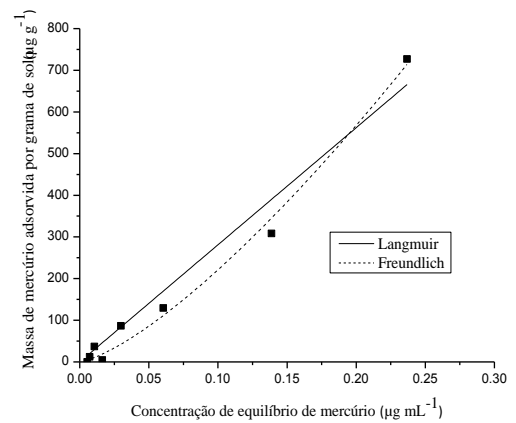
TCp-A



LVA-B

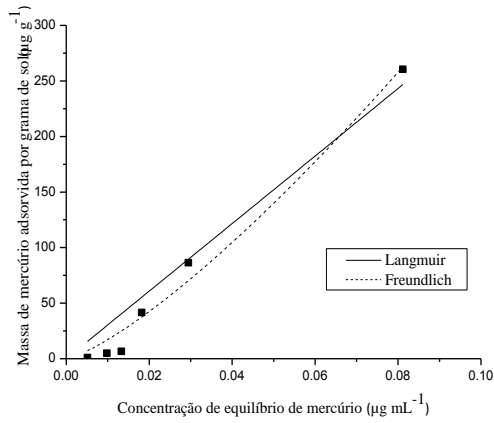
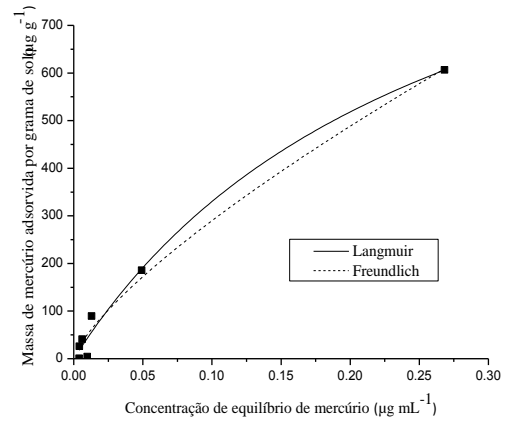
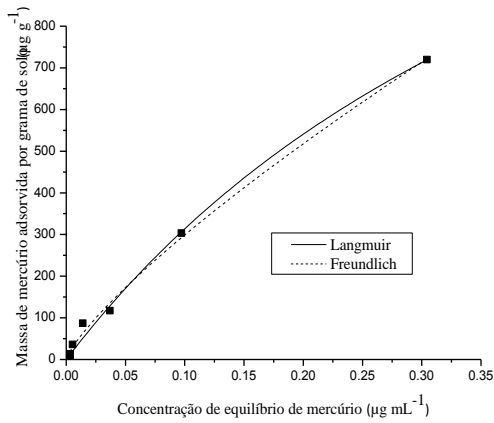
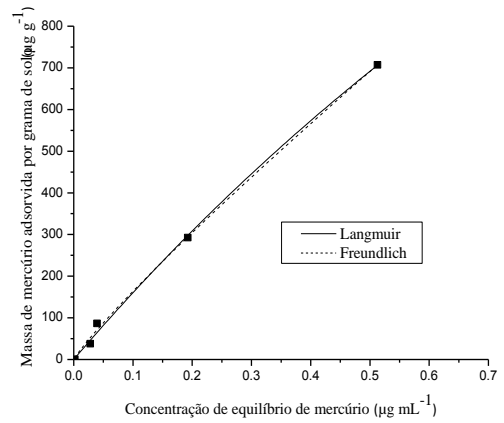
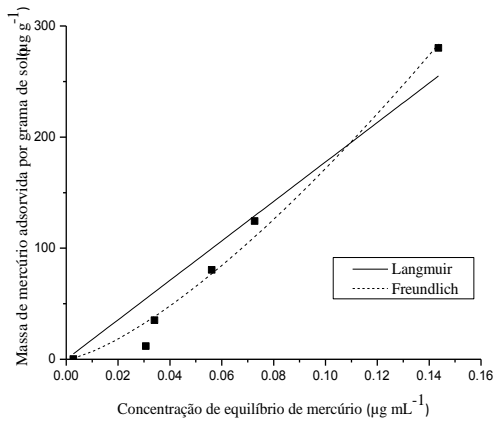
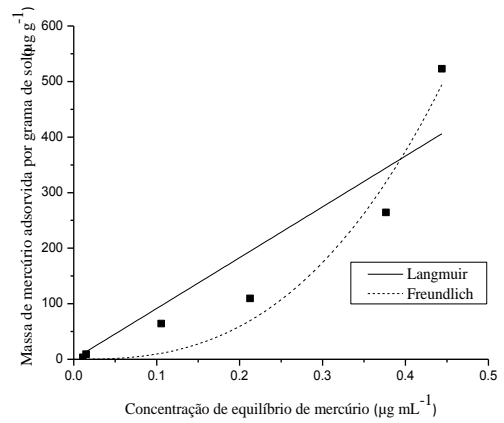


CXbd-B

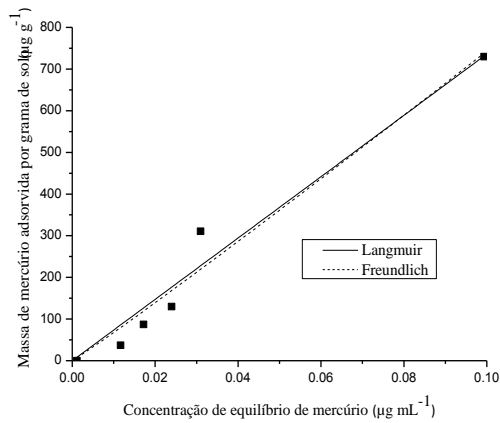


PVA-A

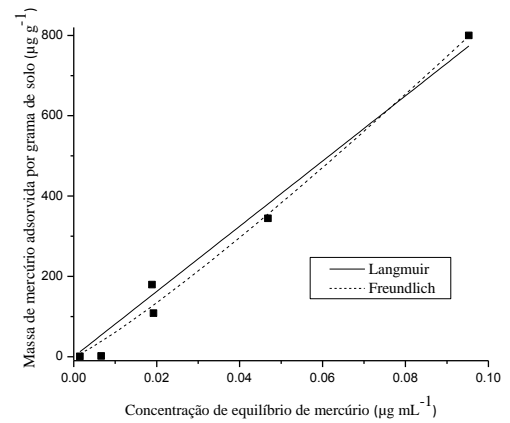
**Figura 3.1. Parte 1.** Isothermas de adsorção de  $\text{Hg}^{2+}$ , nos valores de pH originais dos solos, em  $\text{KNO}_3$   $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ , de todos os solos estudados.

**CXBe-A****CXBe-B****LVd-A****LVd-B****LVAd1-A****LVAd1-B**

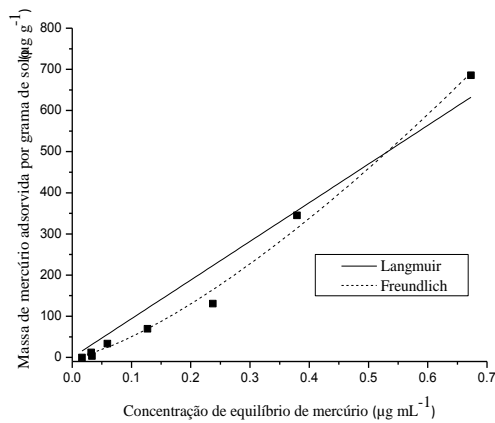
**Figura 3.1. Parte 2.** Isothermas de adsorção de  $\text{Hg}^{2+}$ , nos valores de pH originais dos solos, em  $\text{KNO}_3$   $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ , de todos os solos estudados.



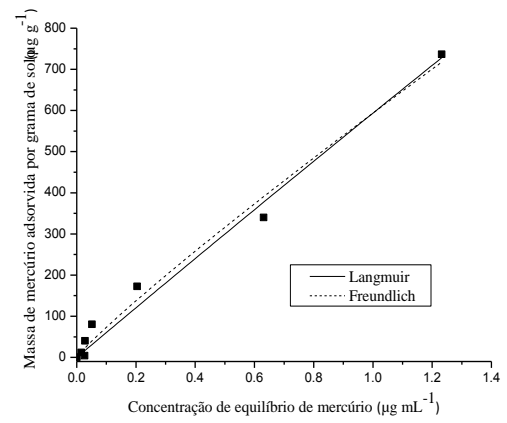
LVj-A



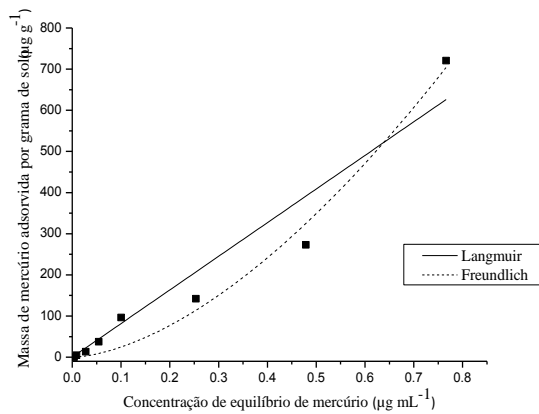
LVj-B



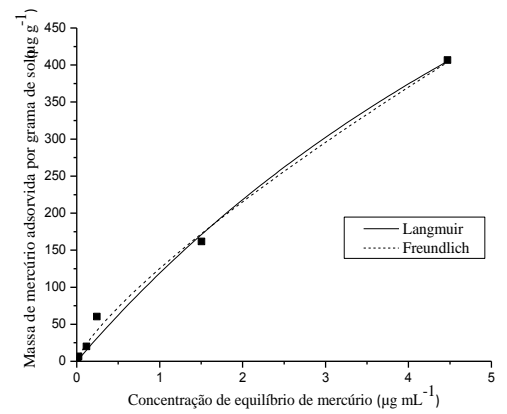
FFcd1-A



FFcd1-B

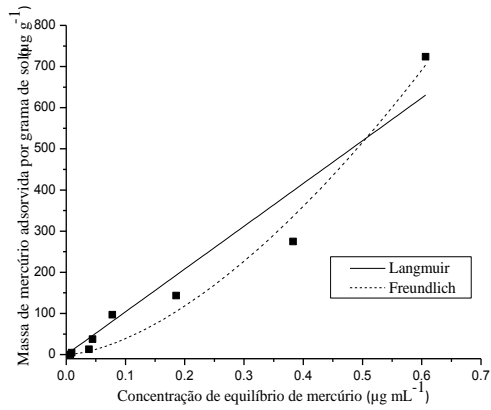
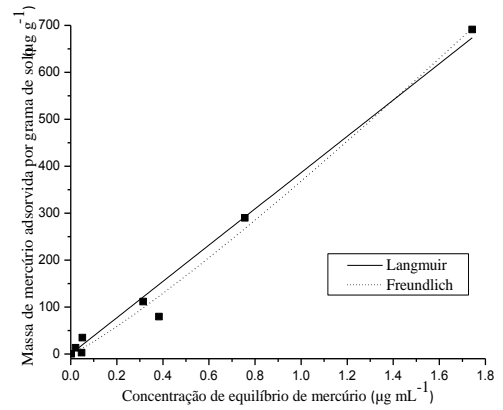
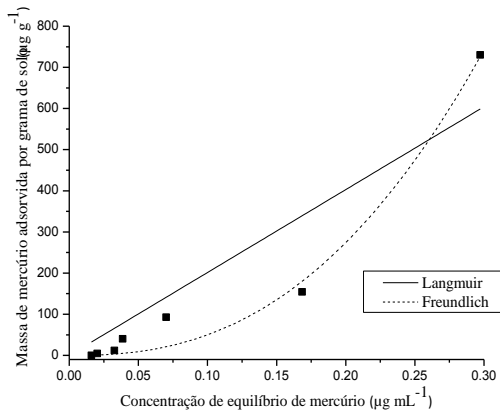
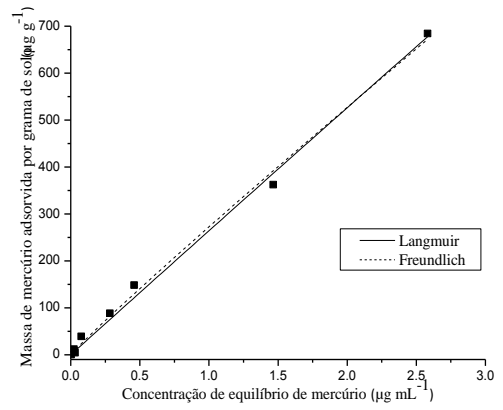
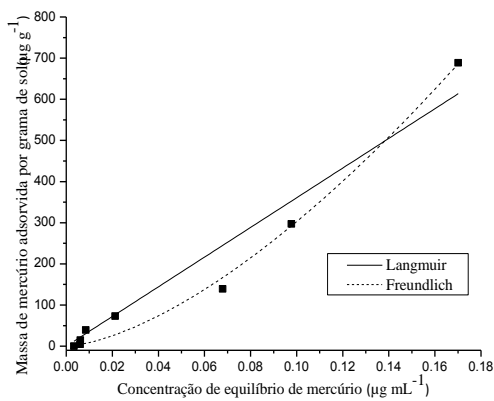
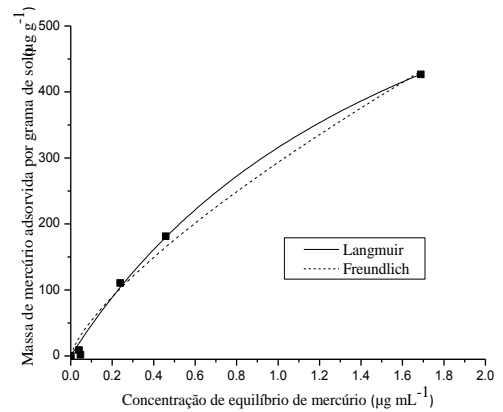


FFcd2-A



FFcd2-B

**Figura 3.1. Parte 3.** Isothermas de adsorção de  $\text{Hg}^{2+}$ , nos valores de pH originais dos solos, em  $\text{KNO}_3$   $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ , de todos os solos estudados.

**CXd-A****CXd-B****RQo-A****RQo-C****LVAd₂-A****LVAd₂-B**

**Figura 3.1. Parte 4.** Isothermas de adsorção de  $\text{Hg}^{2+}$ , nos valores de pH originais dos solos, em  $\text{KNO}_3$   $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ , de todos os solos estudados.



**Tabela 3.1.** Classificação das isotermas, parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich e coeficientes de determinação ( $r^2$ ) para adsorção de mercúrio em cada solo

Solo	Horizonte	Classificação <sup>1</sup>	Langmuir			Freundlich		
			b ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	$k_L$ ( $\text{mL } \mu\text{g}^{-1}$ )	$r^2$	$K_F$ ( $\mu\text{L g}^{-1}$ )	n	$r^2$
NVef	A	L1	4009,0	1,455	0,9938	4202,1	1,079	0,9919
	B	C	$1,409 \times 10^6$	$6,560 \times 10^{-4}$	0,9878	1023,5	0,845	0,9983
TCp	A	C	$1,506 \times 10^4$	0,125	0,9901	1727,6	1,043	0,9905
LVA	B	H	591,0	2,712	0,7438	375,6	2,156	0,6700
CXbd	B	L2	379,9	2,020	0,9952	258,2	1,630	0,9775
PVA	A	L3	$2,308 \times 10^6$	$1,220 \times 10^{-3}$	0,9622	5069,1	0,735	0,9873
CXbe	A	S	$5,730 \times 10^7$	$5,305 \times 10^{-5}$	0,9412	6888,2	0,769	0,9800
	B	L2	1205,8	3,769	0,9865	1638,0	1,330	0,9838
LVd	A	L1	1955,8	1,911	0,9947	1852,1	1,263	0,9952
	B	L1	4040,3	0,413	0,9977	1285,5	1,117	0,9982
LVAd <sub>1</sub>	A	S	$6,534 \times 10^7$	$2,718 \times 10^{-5}$	0,9194	4192,3	0,721	0,9840
	B	L3	$6,049 \times 10^8$	$1,512 \times 10^{-6}$	0,8239	4291,2	0,376	0,9485
LVj	A	S	$7,006 \times 10^7$	$1,051 \times 10^{-4}$	0,9568	8156,0	0,961	0,9579
	B	S	$9,731 \times 10^7$	$8,344 \times 10^{-5}$	0,9787	$1,166 \times 10^4$	0,877	0,9870
FFcd <sub>1</sub>	A	L3	$2,643 \times 10^6$	$3,555 \times 10^{-4}$	0,9547	1193,0	0,726	0,9934
	B	L3	$3,141 \times 10^4$	0,019	0,9820	593,6	1,100	0,9841
FFcd <sub>2</sub>	A	L3	$2,226 \times 10^7$	$3,671 \times 10^{-5}$	0,9230	1092,1	0,607	0,9727
	B	L1	1318,8	0,099	0,9917	125,2	1,279	0,9959
CXd	A	L3	$2,850 \times 10^6$	$3,648 \times 10^{-4}$	0,9241	1570,7	0,622	0,9685
	B	C	$6,217 \times 10^8$	$6,216 \times 10^{-7}$	0,9835	368,2	0,876	0,9904
RQo	A	L3	$5,014 \times 10^6$	$4,018 \times 10^{-4}$	0,8251	$1,429 \times 10^4$	0,407	0,9793
	C	C	$6,259 \times 10^4$	0,004	0,9944	272,5	1,051	0,9951
LVAd <sub>2</sub>	A	L3	$2,973 \times 10^6$	$1,210 \times 10^{-3}$	0,9390	$1,051 \times 10^4$	0,649	0,9881
	B	L2	874,2	0,566	0,9946	293,3	1,358	0,9859

<sup>1</sup>Segundp Giles et al., 1960.

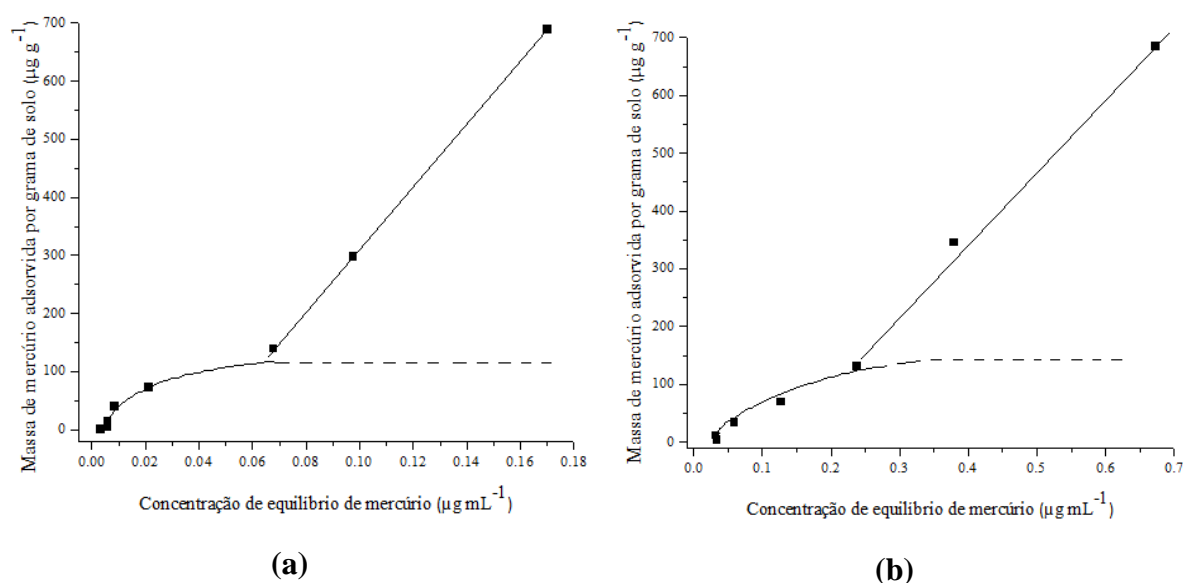
Os solos NVEf-B, TCp-A, CXd-B e RQo-C apresentam isotermas do tipo C no intervalo de concentração de mercúrio empregada nesse experimento (Figura 3.1). As curvas do tipo C indicam que a disponibilidade de sítios permanece constante em todas as concentrações até a saturação. A curva C é caracterizada pela constante de distribuição de soluto entre a solução e o substrato até a adsorção máxima possível, onde uma mudança abrupta de um patamar horizontal ocorre (Giles et al., 1960). Nas isotermas do tipo C obtidas, não foi atingido esse patamar.

Provavelmente, a natureza da adsorção predominante nos sistemas descritos pelas isotermas do tipo C seja por troca iônica, com formação de complexos de esfera externa (não-específica) enquanto que, nos demais casos, há contribuições crescentes da adsorção específica, com forte caráter covalente, sendo o ápice deste tipo de fenômeno verificado nas isotermas do tipo H. Nos solos estudados, não foi observada a saturação para a faixa de concentração empregada nesse experimento. Por isso, nesses casos, os ajustes de Langmuir e Freundlich geram valores errôneos dos parâmetros das isotermas. Os valores calculados para o parâmetro  $b$  de Langmuir são muito altos e os valores de  $k_L$ , muito baixos.

A classificação de Giles (1960) leva em consideração a curvatura inicial da isoterma, assim, as isotermas de adsorção de mercúrio nos solos PVA-A, LVAd<sub>1</sub>-B, FFcd<sub>1</sub>-A, FFcd<sub>1</sub>-B, FFcd<sub>2</sub>-A, CXd-A, RQo-A e LVAd<sub>2</sub>-A também são classificadas como isotermas do tipo L, no entanto, elas não exibem o formato tradicional L1 ou L2, e sim L3. O formato L3 sugere a saturação dos sítios de adsorção em uma dada concentração e, a partir daí, a formação de uma segunda camada de adsorção. No caso do mercúrio, é provável que o mesmo esteja sofrendo hidrólise com conseqüente precipitação do metal. Os valores de pH desses solos estão entre 4,5 e 6,22, sendo a maior parte próximo a 5,5. Para todos esses solos, a provável “segunda camada” de adsorção, que corresponde à precipitação, é visível a partir da concentração de 10 ou 20  $\mu\text{g mL}^{-1}$  de  $\text{Hg}^{2+}$  na solução inicial (antepenúltimo e penúltimo pontos das isotermas). Para esses solos, a percentagem de mercúrio em equilíbrio após a adsorção é muito baixa. Essa baixa concentração de equilíbrio para altas concentrações iniciais pode indicar a ocorrência do fenômeno de precipitação. Dada a solubilidade muito baixa do hidróxido de mercúrio ( $K_{ps} = 3,6 \times 10^{-26}$ ), a concentração de mercúrio proveniente da dissociação do precipitado é extremamente baixa.

Para um tratamento matemático mais apurado da isoterma L3, parece conveniente dividir a curva em duas regiões como ilustra a Figura 3.2. Nessa figura, a linha pontilhada indica a saturação da monocamada de adsorção. A partir desse ponto, ocorre a formação da segunda camada, correspondente, provavelmente, à hidrólise do íon mercúrico. Assim, as isotermas de

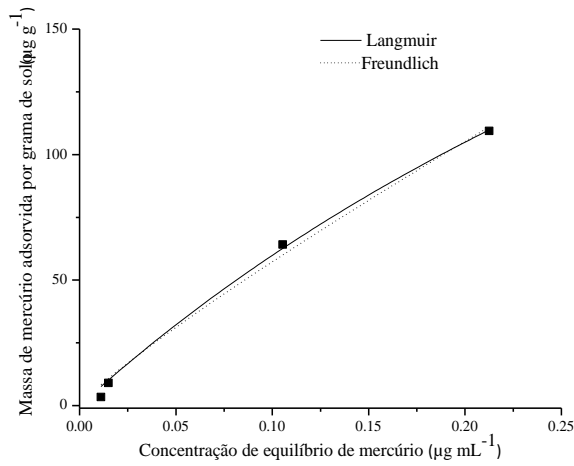
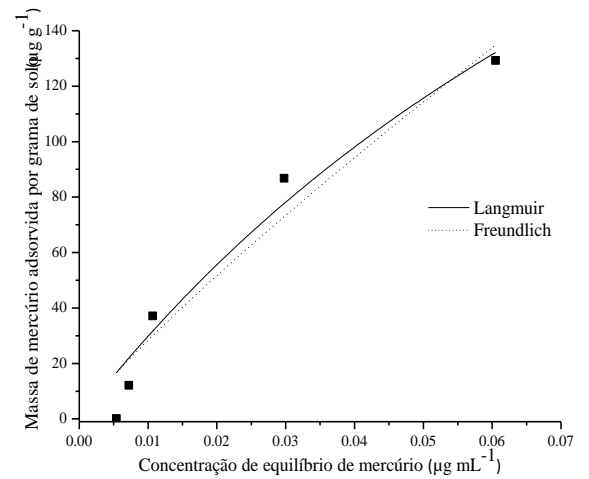
adsorção de mercúrio nos solos PVA-A, LVAd<sub>1</sub>-B, FFcd<sub>1</sub>-A, FFcd<sub>1</sub>-B, FFcd<sub>2</sub>-A, CXd-A, RQo-A e LVAd<sub>2</sub>-A foram reconstruídas empregando-se apenas os valores de concentração de equilíbrio até a concentração máxima que parece limitar a formação da primeira camada. As isotermas obtidas empregando-se esse critério são apresentadas na Figura 3.3 e na Tabela 3.2 são mostrados os valores dos parâmetros  $b$  e  $k_L$ , da isoterma de Langmuir e  $K_F$  e  $n$  da isoterma de Freundlich de todos os solos assim como os coeficientes de determinação ( $r^2$ ) para cada ajuste.



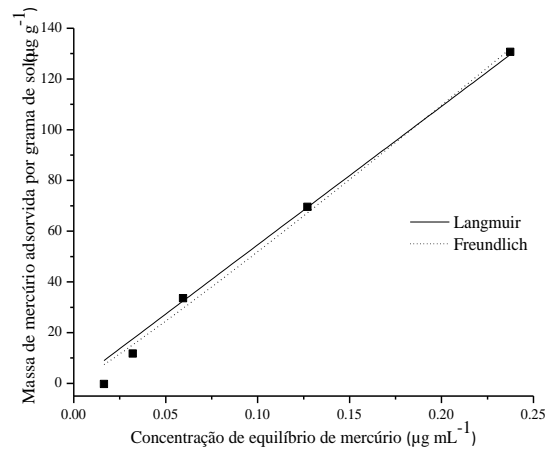
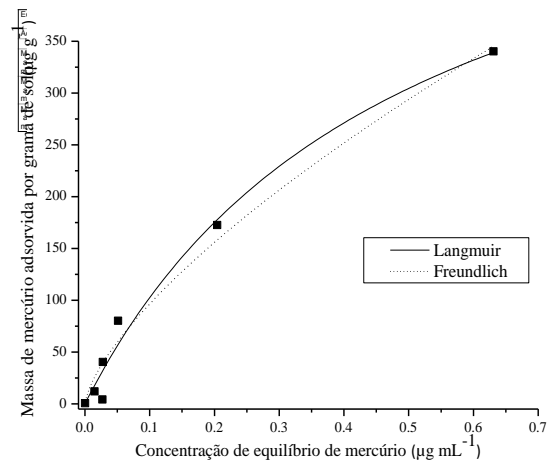
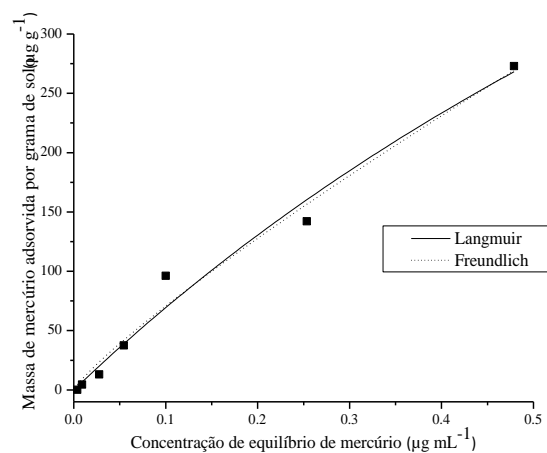
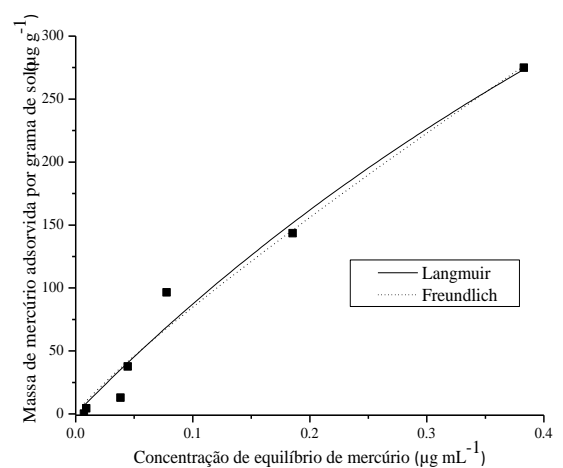
**Figura 3.2.** Isotherma do tipo L3 (Giles et al., 1960) para adsorção de mercúrio nos solos (a) LVAd<sub>2</sub>-A e (b) FFcd<sub>1</sub>-A.

**Tabela 3.2.** Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich e coeficientes de determinação ( $r^2$ ) para a faixa de concentrações de equilíbrio da primeira região da curva das isotermas de adsorção do tipo L3

Solo	Horizonte	Langmuir			Freundlich		
		$b$ ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	$k_L$ ( $\text{mL } \mu\text{g}^{-1}$ )	$r^2$	$K_F$ ( $\mu\text{L g}^{-1}$ )	$n$	$r^2$
LVAd <sub>1</sub>	B	425,27	1,638	0,9957	432,0	1,140	0,9906
FFcd <sub>1</sub>	A	$1,07 \times 10^5$	0,005	0,9855	622,5	0,927	0,9889
	B	599,60	2,063	0,9821	474,8	1,445	0,9742
PVA	A	412,50	7,794	0,9440	1531,0	1,155	0,9281
FFcd <sub>2</sub>	A	1102,1	0,672	0,9774	505,5	1,170	0,9793
CXd	A	1114,4	0,850	0,9725	643,1	1,137	0,9703
RQo	A	803,52	1,450	0,9198	875,0	1,050	0,9111
LVAd <sub>2</sub>	A	314,27	11,989	0,9419	1199,9	1,265	0,9215

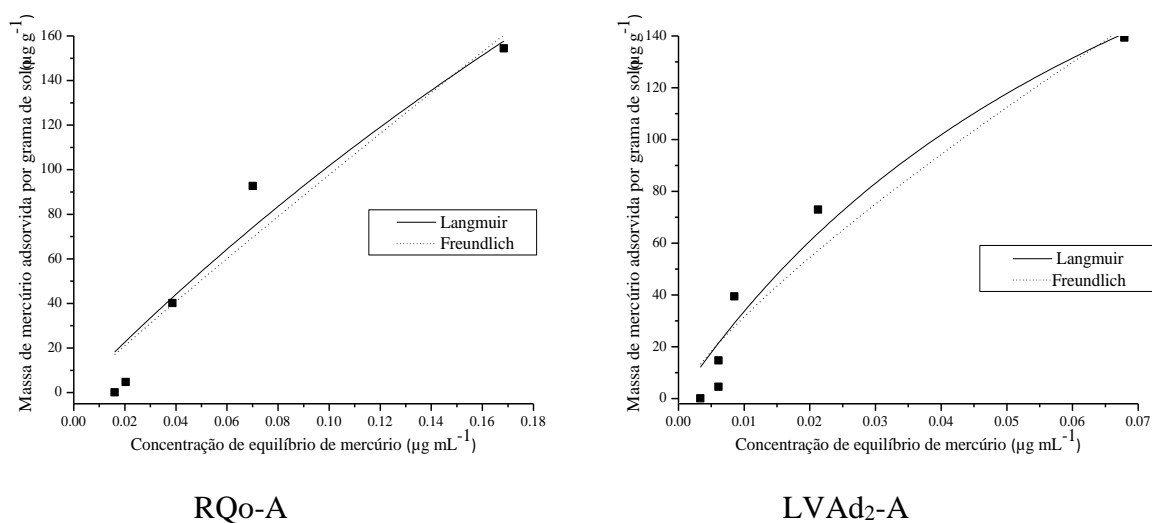
LVAd<sub>1</sub>-B

PVA-A

FFcd<sub>1</sub>-AFFcd<sub>1</sub>-BFFcd<sub>2</sub>-A

CXd-A

**Figura 3.3. Parte 1.** Isotermas de adsorção de  $\text{Hg}^{2+}$ , nos valores de pH originais dos solos, em  $\text{KNO}_3$   $0,01\text{mol L}^{-1}$ , para a faixa de concentrações de equilíbrio de formação da monocamada, dos solos que apresentaram curvas de adsorção do tipo L3.



**Figura 3.3. Parte 2.** Isothermas de adsorção de  $\text{Hg}^{2+}$ , nos valores de pH originais dos solos, em  $\text{KNO}_3$   $0,01\text{mol L}^{-1}$ , para a faixa de concentrações de equilíbrio de formação da monocamada, dos solos que apresentaram curvas de adsorção do tipo L3.

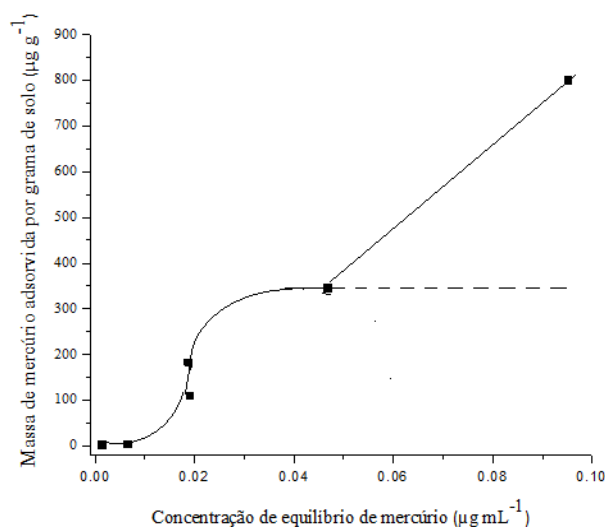
Comparando-se os valores dos parâmetros das isothermas mostrados na Tabela 3.2 com os valores da Tabela 3.1, verifica-se que quando se trabalha apenas com as concentrações de equilíbrio referentes à primeira região da curva L3, os parâmetros das isothermas de Freundlich e especialmente de Langmuir obtidos pelos ajustes dessas equações são mais razoáveis. Esses resultados mostram que não somente os valores de  $b$  são mais baixos como os valores de  $k_L$  são mais altos que os calculados empregando-se toda a faixa de concentração de mercúrio trabalhada. Também verifica-se que, nesse caso, os valores de  $K_F$  são mais baixos e os valores de  $n$  são mais altos e, a maioria, maiores que 1. Para facilitar a comparação, na Tabela 3.3 são mostrados os parâmetros das isothermas de Langmuir e Freundlich obtidos a partir do primeiro ajuste realizado mostrados na Tabela 3.1 e empregando-se todos os pontos das isothermas e parâmetros calculados empregando-se apenas os pontos correspondentes a primeira região da curva L3 para os solos LVAd<sub>1</sub>-B, PVA-A, FFcd<sub>1</sub>-A, FFcd<sub>1</sub>-B, FFcd<sub>2</sub>-A, CXd-A, RQo-A e LVAd<sub>2</sub>-A, mostrados na Tabela 3.2.

**Tabela 3.3.** Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich obtidos a partir do primeiro ajuste realizado (Ajuste inicial), empregando-se todos os pontos das isotermas e parâmetros calculados empregando-se apenas os pontos correspondentes a primeira região da curva L3 para os solos LVAd<sub>1</sub>-B, PVA-A, FFcd<sub>1</sub>-A, FFcd<sub>1</sub>-B, FFcd<sub>2</sub>-A, CXd-A, RQo-A e LVAd<sub>2</sub>-A (Ajuste final, parâmetros grafados em negrito)

Solo	Horizonte	Ajuste inicial				Ajuste final			
		Langmuir		Freundlich		Langmuir		Freundlich	
		<b>b</b> ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	<b>k<sub>L</sub></b> ( $\text{mL } \mu\text{g}^{-1}$ )	<b>K<sub>F</sub></b> ( $\text{mL g}^{-1}$ )	<b>n</b>	<b>b</b> ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	<b>k<sub>L</sub></b> ( $\text{mL } \mu\text{g}^{-1}$ )	<b>K<sub>F</sub></b> ( $\text{mL g}^{-1}$ )	<b>n</b>
NVef	A	4009,0	1,455	4202,1	1,079	4009,0	1,455	4202,1	1,079
	B	1,41x10 <sup>6</sup>	6,56x10 <sup>-4</sup>	1023,5	0,845	1,41x10 <sup>6</sup>	6,56x10 <sup>-4</sup>	1023,5	0,845
TCp	A	1,51x10 <sup>4</sup>	0,125	1727,6	1,043	1,51x10 <sup>4</sup>	0,125	1727,6	1,043
LVA	B	591,0	2,712	375,6	2,156	591,0	2,712	375,6	2,156
CXbd	B	379,9	2,020	258,2	1,630	379,9	2,020	258,2	1,630
PVA	A	2,31x10 <sup>6</sup>	1,22x10 <sup>-3</sup>	5069,1	0,735	<b>412,5</b>	<b>7,794</b>	<b>1531</b>	<b>1,155</b>
CXbe	A	5,73x10 <sup>7</sup>	5,31x10 <sup>-5</sup>	6888,2	0,769	5,73x10 <sup>7</sup>	5,31x10 <sup>-5</sup>	6888,2	0,769
	B	1205,8	3,769	1638,0	1,330	1205,8	3,769	1638,0	1,330
LVd	A	1955,8	1,911	1852,1	1,263	1955,8	1,911	1852,1	1,263
	B	4040,3	0,413	1285,5	1,117	4040,3	0,413	1285,5	1,117
LVAd <sub>1</sub>	A	6,534x10 <sup>7</sup>	2,72x10 <sup>-5</sup>	4192,3	0,721	6,534x10 <sup>7</sup>	2,72x10 <sup>-5</sup>	4192,3	0,721
	B	6,05x10 <sup>8</sup>	1,51x10 <sup>-6</sup>	4291,2	0,376	<b>425,3</b>	<b>1,638</b>	<b>432,0</b>	<b>1,140</b>
LVj	A	7,01x10 <sup>7</sup>	1,05x10 <sup>-4</sup>	8156,0	0,961	7,01x10 <sup>7</sup>	1,05x10 <sup>-4</sup>	8156,0	0,961
	B	9,73x10 <sup>7</sup>	8,34x10 <sup>-5</sup>	1,17x10 <sup>4</sup>	0,877	9,73x10 <sup>7</sup>	8,34x10 <sup>-5</sup>	1,17x10 <sup>4</sup>	0,877
FFcd <sub>1</sub>	A	2,64x10 <sup>6</sup>	3,56x10 <sup>-4</sup>	1193,0	0,726	<b>1,07x10<sup>5</sup></b>	<b>5,12x10<sup>-3</sup></b>	<b>622,5</b>	<b>0,927</b>
	B	3,14x10 <sup>4</sup>	0,019	593,6	1,100	<b>599,6</b>	<b>2,063</b>	<b>474,8</b>	<b>1,445</b>
FFcd <sub>2</sub>	A	2,23x10 <sup>7</sup>	3,67x10 <sup>-5</sup>	1092,1	0,607	<b>1102</b>	<b>0,672</b>	<b>505,5</b>	<b>1,170</b>
	B	1318,8	0,099	125,2	1,279	1318,8	0,099	125,2	1,279
CXd	A	2,85x10 <sup>6</sup>	3,65x10 <sup>-4</sup>	1570,7	0,622	<b>1114</b>	<b>0,850</b>	<b>643,1</b>	<b>1,137</b>
	B	6,22x10 <sup>8</sup>	6,22x10 <sup>-7</sup>	368,2	0,876	6,22x10 <sup>8</sup>	6,22x10 <sup>-7</sup>	368,2	0,876
RQo	A	5,01x10 <sup>6</sup>	4,02x10 <sup>-4</sup>	1,43x10 <sup>4</sup>	0,407	<b>803,5</b>	<b>1,45</b>	<b>875,0</b>	<b>1,050</b>
	C	6,26x10 <sup>4</sup>	4,24x10 <sup>-3</sup>	272,5	1,051	6,26x10 <sup>4</sup>	4,24x10 <sup>-3</sup>	272,5	1,051
LVAd <sub>2</sub>	A	2,97x10 <sup>6</sup>	1,21x10 <sup>-3</sup>	1,05x10 <sup>4</sup>	0,649	<b>314,3</b>	<b>11,99</b>	<b>1,20x10<sup>3</sup></b>	<b>1,265</b>
	B	874,2	0,566	293,3	1,358	874,2	0,566	293,3	1,358

As isotermas dos demais solos (CXbe-A, LVAd<sub>1</sub>-A, LVj-A e LVj-B) se assemelham a curvas do tipo S, mais precisamente S1 para a isoterma do solo LVAd<sub>1</sub>-A e S3 para os outros três, embora LVj-A e LVj-B tenham sido ajustadas como do tipo C (Figura 3.3). A parte inicial da curva S, ao contrário das demais curvas, é convexa em relação ao eixo x, isso indica que, quanto mais soluto é adsorvido, mais fácil para os montantes adicionais serem adsorvidos. Esse fenômeno tem sido chamado de "adsorção cooperativa" (Giles et al., 1960). Observamos isotermas que se assemelham a curvas do tipo S principalmente para os horizontes A dos solos, provavelmente devido ao maior teor de matéria orgânica dos horizontes A em relação aos horizontes B. De acordo com Sposito (2008), a curva S pode ser resultante da competição pelo íon metálico entre os ligantes do húmus solúvel e os sítios de adsorção das partículas dos solos. Quando a concentração do metal adicionado excede a capacidade de adsorção dos ligantes orgânicos solúveis, a superfície das partículas dos solos vence a competição e começam a adsorver os íons metálicos significativamente. Segundo o autor, quando metais hidrolisáveis são adsorvidos, que é o caso do mercúrio, as interações causam a formação de complexos multinucleares que crescem na superfície da partícula do solo.

Assim como as isotermas do tipo L3, as isotermas do tipo S poderiam ser divididas em duas regiões para aplicação de um tratamento matemático mais eficiente. Na Figura 3.4 é ilustrada uma isoterma mais complexa, do tipo S3. Embora a região em S da isoterma S3 ou mesmo uma isoterma do tipo S1 possa ser ajustada empregando-se uma equação sigmoideal, os parâmetros gerados por essa equação não são facilmente interpretados segundo o contexto químico e físico estudado. Ainda assim, com uma simples inspeção da isoterma, é possível inferir que o fenômeno ocorrido vai além de uma camada de adsorção.



**Figura 3.4.** Isoterma do tipo S3 (Giles et al., 1960) para adsorção de mercúrio no solo LVj-B.

Nos solos CXbe e o LVAd<sub>1</sub>, verifica-se que o horizonte A gera uma isoterma de adsorção do tipo C ou S, enquanto o horizonte B gera uma isoterma de adsorção do tipo L (Figura 3.3). Este comportamento pode ser atribuído à limitação de sítios não específicos dos horizontes B destes solos, de tal maneira que o mercúrio tenha se ligado, em menores quantidades, mas com maior intensidade nesses sítios. De fato quando se compararam as isotermas, verifica-se o teor de mercúrio em equilíbrio é menor nas isotermas dos horizontes A do que de B. No caso dos horizontes A, após a saturação dos sítios de maior energia, o mercúrio continuou sendo adsorvido, de forma não específica, nos sítios de troca, que não chegaram a ser saturados nas condições do ensaio, gerando um aspecto global mais semelhante a uma isoterma C. Para o solo CXbe, por exemplo, a CTC do horizonte A é o dobro da CTC do horizonte B.

O mercúrio se hidrolisa em faixa de pH de 2 a 6, dependendo da concentração do íon mercúrico (Fergusson, 1990). Como o pH das soluções foi acertado para o pH dos solos, todos superiores a 4, a formação do hidróxido de mercúrio é provável, embora não tenha sido verificado visualmente em nenhuma das soluções antes da adsorção. Mesmo assim, em contato com o solo, este pode atuar como “semente” em um processo de nucleação heterogênea, quebrando o estado meta-estável de supersaturação relativa.

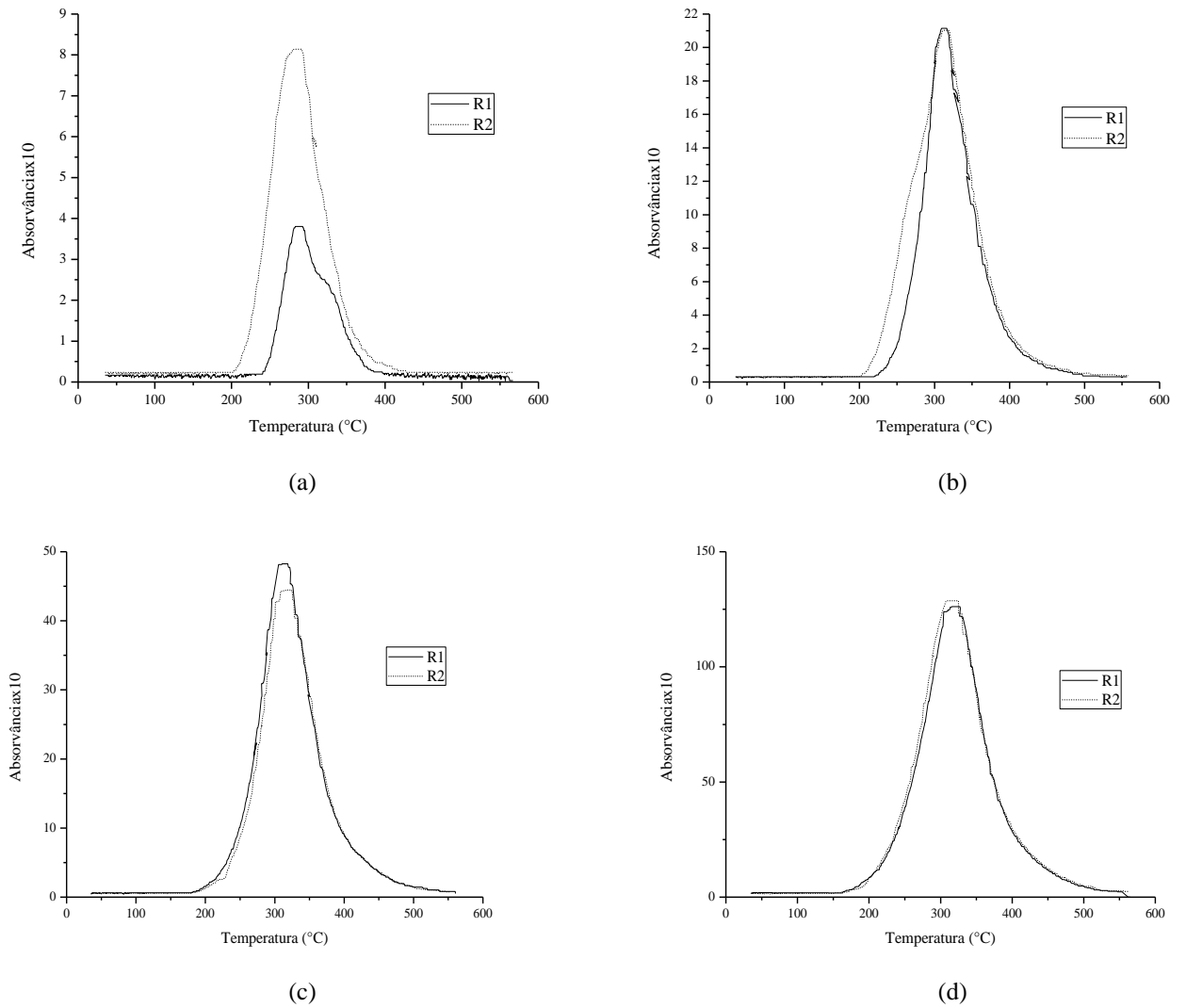
## **3.2. Análises por TDAAS**

### **3.2.1. Diferenciação de sítios de adsorção**

A grande maioria dos termogramas, obtidos a partir dos resíduos sólidos após a adsorção de 0,1000; 0,5000; 1,000 e 2,000  $\mu\text{g mL}^{-1}$  de mercúrio, apresentou apenas um pico em torno de 300°C, temperatura característica da liberação do íon mercúrico (Valle et al., 2005) e alguns apresentaram um pequeno ombro que poderia estar associado a liberação diferenciada de mercúrio devido à diferença de energia dos sítios de adsorção. No entanto, a termodesorção não foi capaz de diferenciar sítios adsorptivos da matriz tão complexa quanto o solo nas concentrações de mercúrio estudadas e nas condições experimentais empregadas.

Dado o número elevado de termogramas gerados e considerando-se a semelhança dos perfis de termodesorção, apenas alguns deles são apresentados no presente trabalho, para ilustração. Na Figura 3.5 são mostrados os termogramas das amostras do solo NVef submetidas à adsorção de solução de mercúrio 0,1000; 0,5000; 1,000 e 2,000  $\mu\text{g mL}^{-1}$ .





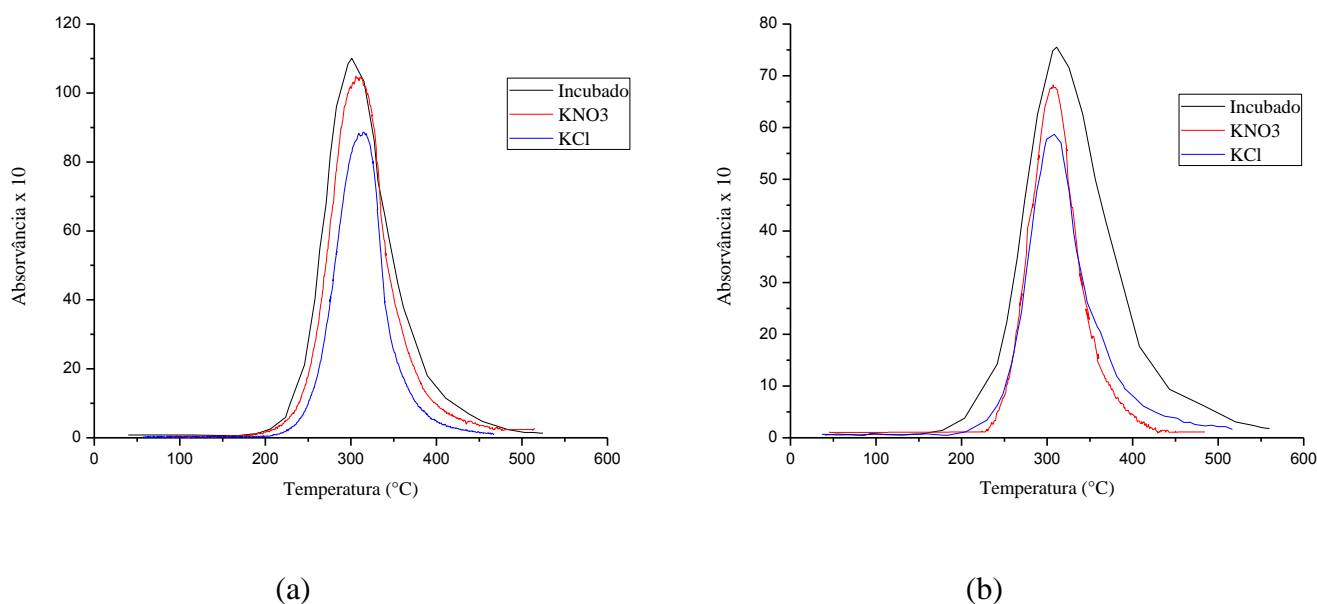
**Figura 3.5.** Termogramas das amostras do solo NVef, horizonte A, submetidas à adsorção de solução de  $\text{Hg}^{2+}$  nas concentrações de: (a)  $0,1000 \mu\text{g mL}^{-1}$ , (b)  $0,5000 \mu\text{g mL}^{-1}$ , (c)  $1,000 \mu\text{g mL}^{-1}$  e (d)  $2,000 \mu\text{g mL}^{-1}$ . Na legenda, R1 e R2 representam replicatas 1 e 2, respectivamente, medidas em dias diferentes.

### 3.2.2. Diferenciação dos perfis de TDAAS após as extrações com cloreto e nitrato de potássio

Esse procedimento buscava melhor compreensão qualitativa do que é extraído por cada extrator, a partir do estudo do perfil de termodessorção do sólido remanescente após a extração com as soluções de nitrato e cloreto de potássio. No entanto, os perfis dos termogramas dos sólidos resultantes da extração por solução de cloreto de potássio  $0,50 \text{ mol L}^{-1}$  e solução de nitrato de potássio  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  não apresentaram diferença qualitativa expressiva entre si, sendo observado unicamente o pico característico do íon mercúrico, além da diminuição da área sob o termograma em virtude da diminuição do teor de mercúrio de cada fração em relação à amostra incubada, como ilustra a Figura 3.6.

Esses resultados não implicam que ambas as soluções extratoras acessam exatamente a mesma fase do solo, apenas que a TDAAS não é suficientemente sensível para detectar a diferença de comportamento de termodessorção do mercúrio retido nos sítios acessados por ambas as soluções.

Novamente, apenas dois termogramas são apresentados para ilustração, dado o número elevado de termogramas gerados e considerando-se a semelhança dos perfis de termodessorção.



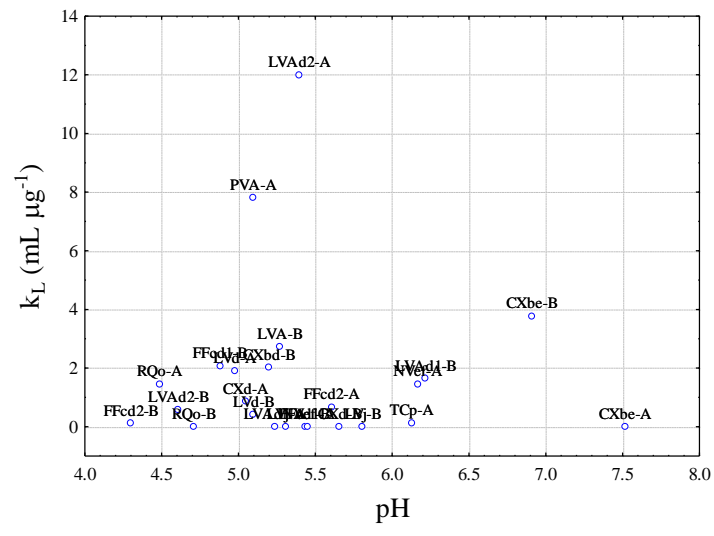
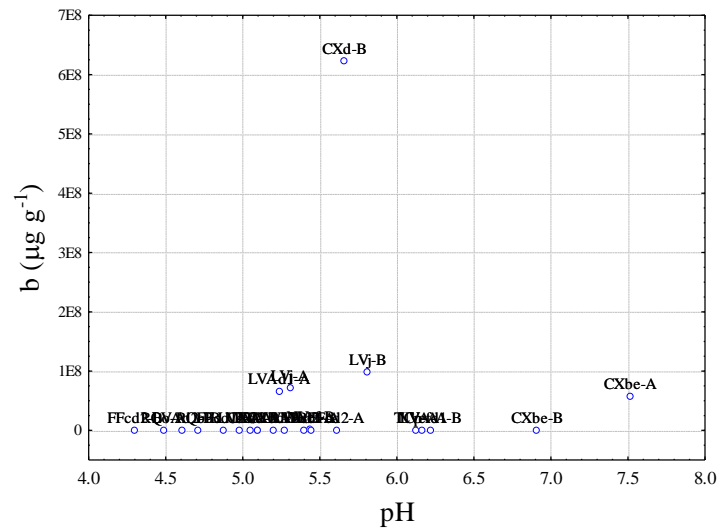
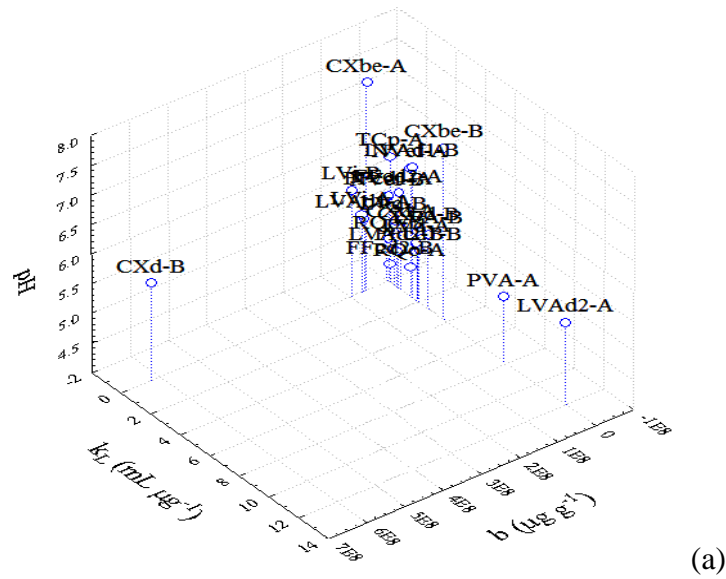
**Figura 3.6.** Termogramas das amostras incubadas com  $70 \mu\text{g g}^{-1}$  de  $\text{Hg}^{2+}$ , antes de qualquer extração, e das mesmas amostras após as extrações com soluções de  $\text{KNO}_3$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{KCl}$   $0,50 \text{ mol L}^{-1}$  para os solos (a) NVef, horizonte A e (b) TCp, horizonte A.

### 3.3. Avaliação da vulnerabilidade dos solos

A vulnerabilidade do solo está ligada à situação onde a carga crítica do solo pode ser ultrapassada, fazendo com que o mesmo passe a disponibilizar os metais e não mais retê-los (Batjes & Bridges, 1993). A vulnerabilidade depende, portanto, dentre outros fatores, da capacidade de adsorção do solo e, principalmente, da força de interação entre o metal e a matriz do solo. Para tal avaliação, os parâmetros determinados pelos ajustes das isotermas de adsorção e os percentuais de mercúrio extraídos dos solos incubados com o metal foram utilizados para a definição de uma ordem de vulnerabilidade. A correlação dessas variáveis com as características físicas e químicas dos solos foi realizada, buscando definir variáveis dos solos que contribuem com fenômenos que influenciam nesta vulnerabilidade.

Quando todas as amostras são analisadas juntamente (Figura 3.7), observamos que, para muitas delas, o ajuste pelo modelo de Langmuir gera valores extremos de  $b$  e  $k_L$  (valores de  $b$  muito altos e valores de  $k_L$  muito baixos). Isso se deu principalmente nos ajustes que geraram curvas tipo C e tipo S e nos ajustes em que parece que ocorrem dois mecanismos de adsorção diferentes. Essas últimas, correspondem às amostras cujas isotermas tenderam a curvas do tipo L3, como já discutido no item 3.1.

Os solos que apresentaram as maiores capacidades máximas de adsorção,  $b$ , foram aqueles cujas isotermas de adsorção são do tipo C (que tipicamente representam fenômenos de adsorção não específica, com menor energia de ligação). Os elevados valores de  $b$  se devem ao fato de não ter sido detectada a saturação das superfícies nos ensaios que resultaram nas isotermas. Esses valores são, portanto, superestimados. Nas amostras para as quais se ajustaram isotermas do tipo C (Tabela 3.3), apesar dos valores muito baixos de energia de adsorção ( $k_L$ ) que atribuiria a essas amostras grande disponibilidade do mercúrio adsorvido e, portanto alta vulnerabilidade, observa-se que, dentro do universo experimental (adição de até  $800 \mu\text{g g}^{-1}$  de mercúrio), houve uma retenção praticamente total do  $\text{Hg}^{2+}$  adicionado, dadas as inclinações elevadas das curvas (Figura 3.1). Seria interessante poder empregar faixas mais amplas de concentrações de mercúrio incubado para se atingir um patamar de saturação, mas a precipitação do  $\text{Hg}(\text{OH})_2$  seria inevitável. De qualquer forma, os valores de capacidade máxima de adsorção dessas amostras não devem corresponder à realidade.



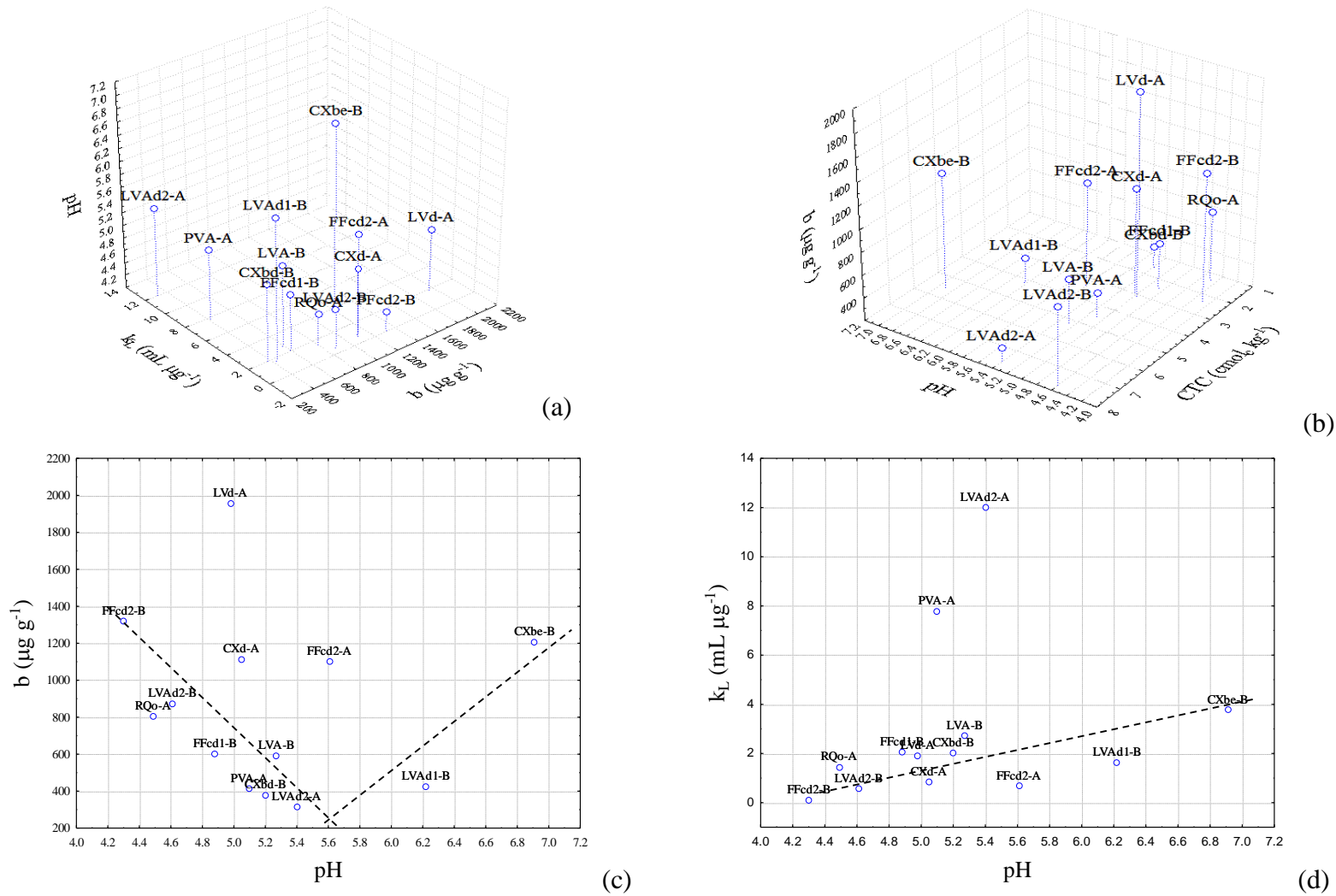
**Figura 3.7.** Gráficos de (a) pH em função da energia de ligação,  $k_L$ , e da capacidade máxima de adsorção,  $b$ ; (b) capacidade máxima de adsorção,  $b$ , em função do pH; (c) energia de ligação,  $k_L$ , em função do pH para todos os solos

Por outro lado, as amostras nas quais o mercúrio é retido aparentemente por adsorção específica apresentam maiores valores de energia de ligação ( $k_L$ ) e, por mostrarem a saturação da superfície nas curvas geradas, apresentam menores valores de  $b$ . Na amostra CXbe-B, onde a energia de adsorção foi a maior, os valores mais baixos de  $b$  podem, inclusive, sugerir a formação de complexos polidentados, considerando-se o mercúrio como átomo central. Este átomo central pode ocupar, ao mesmo tempo, mais de um sítio de complexação, o que reduz a capacidade máxima de adsorção mas reflete uma ligação muito estável e de difícil reversibilidade.

Dentre as 24 amostras de solo estudadas, nove apresentam valores de  $k_L$  inferiores a  $0,1 \text{ mL } \mu\text{g}^{-1}$  (Tabela 3.3) e essas abrangem uma ampla faixa de pH ( $4,30 < \text{pH} < 6,22$ ), além de uma amostra, CXbe-A, que apresenta pH de 7,52. Algumas amostras se destacam por apresentarem energia de ligação superior a  $1,5 \text{ mL } \mu\text{g}^{-1}$  (solos CXbe-B, NVef-A, LVA-B, PVA-A, LVAd<sub>1</sub>-A, FFcd<sub>1</sub>-B, CXbd-B, LVd-A e LVAd<sub>2</sub>-A). Esse conjunto de amostras com  $k_L$  superior a  $1,5 \text{ mL } \mu\text{g}^{-1}$  apresenta pH na faixa de  $6 \pm 1$ .

Dessas, as amostras LVAd<sub>1</sub>-A, PVA-A e LVAd<sub>2</sub>-A entraram no grupo com  $k_L$  alto somente após a divisão das isotermas em duas regiões, no segundo ajuste. As amostras PVA-A e LVAd<sub>2</sub>-A foram as que apresentaram os maiores valores de  $k_L$ , os quais são muito superiores aos valores encontrados por Linhares (2009), que estudou exatamente os mesmos solos mas outros metais (cádmio, cobre, chumbo e zinco). Os valores máximos de  $k_L$  encontrados foram iguais a 1,2; 2,4; 4,0 e 4,5  $\text{mL } \mu\text{g}^{-1}$  para a adsorção de cádmio, cobre, chumbo e zinco, respectivamente (Linhares, 2009). Em relação à adsorção de mercúrio, Xiaohong e colaboradores (2008) determinaram muito baixos valores de  $k_L$ , da ordem de  $10^{-3} \text{ mL } \mu\text{g}^{-1}$  para adsorção em laterita da província de Ghizou, China. Por outro lado, em outros solos da China, foram relatados valores de até 7,15  $\text{mL } \mu\text{g}^{-1}$  para solos arenosos mas com altos teores de matéria orgânica, de 55,4 a 63,4  $\text{g kg}^{-1}$  (Xue et al., 2013) e 12  $\text{mL } \mu\text{g}^{-1}$  para ferralsols (Yang et al., 2008).

Uma vez que os valores muito elevados de  $b$  não devem ser verdadeiros, buscando-se uma melhor análise da influência do pH e da CTC nos parâmetros  $b$  e  $k_L$ , os gráficos foram refeitos apenas com as amostras com  $b$  até  $2000 \mu\text{g g}^{-1}$  (Figura 3.8).



**Figura 3.8.** Gráficos de (a) pH em função da capacidade máxima de adsorção,  $b$ , e da energia de adsorção,  $k_L$  (b); capacidade máxima de adsorção,  $b$ , em função do pH e da CTC; (c) capacidade máxima de adsorção,  $b$ , em função do pH; (d) energia de adsorção,  $k_L$  em função do pH para as amostras com capacidade máxima de adsorção até  $2000 \mu\text{g g}^{-1}$ .

Verifica-se que, em geral, a energia de adsorção aumenta com o pH, como demonstrado pela linha tracejada da Figura 3.8d, com exceção das amostras PVA-A e LVAd<sub>2</sub>-A, cujos valores de  $k_L$  se apresentaram excepcionalmente elevados após o segundo ajuste das isothermas (Tabela 3.3). Esse comportamento é esperado, uma vez que a elevação do pH favorece a formação de cargas negativas no solo, aumentando a adsorção eletrostática de cátions, além de elevar as constantes condicionais de formação dos complexos de esfera interna, tanto em ligantes orgânicos quanto em óxidos (McBride 1994). Segundo Alloway (1990), a adsorção específica de metais é favorecida pela hidrólise do cátion com a formação da espécie  $\text{MOH}^+$  e tende a ser máxima no pH que corresponde ao  $\text{pK}$  da primeira hidrólise, que no caso do  $\text{Hg}^{2+}$  seria 3,4. Em geral, observa-se que a capacidade máxima de adsorção dos solos diminui até o pH 5,4 (Figura 3.3.8c), como se tivesse um máximo em um pH mais baixo, possivelmente um valor próximo a 3,4. Para valores de pH acima de 5,4, o valor de  $b$  volta a subir (solos LVAd<sub>1</sub>-B e CXbe-B), que podem apresentar outros fenômenos envolvidos na retenção do mercúrio.

Os parâmetros das isothermas (Tabela 3.3, Ajuste Final) foram correlacionados com as características dos solos e os coeficientes de correlação de Pearson são apresentados na Tabela 3.4. Apesar da tendência de elevação dos valores de  $k_L$  com o aumento do pH, a existência de amostras como a CXbe-A que, apesar do pH elevado ( $\text{pH} = 7,52$ ) apresenta baixo valor de  $k_L$ , desfavorecem a ocorrência de correlação significativa entre esses parâmetros (Tabela 3.4). Nenhuma tendência visual de correlação da CTC com  $b$  foi observada para essas amostras (Figura 3.3.8b), nem mesmo nas que apresentaram isothermas tipo C como também não foi observada na análise de correlação para todas as amostras (Tabela 3.4).

A capacidade máxima de adsorção dos solos (parâmetro  $b$  da isoterma de Langmuir) correlaciona-se com o teor de carbono, embora o coeficiente de correlação seja baixo. Mostrou-se, anteriormente, que a matéria orgânica é fundamental para a adsorção de mercúrio nos solos, no entanto, o que determina a adsorção é o tipo de matéria orgânica e não simplesmente o teor. Como a análise de correlação leva em consideração apenas os dados quantitativos, o coeficiente de correlação gerado é baixo, embora significativo.

Esperava-se uma correlação significativa entre as características dos solos que contribuem para aumentar a afinidade entre o metal e o solo, por exemplo, teores de argila, matéria orgânica e óxidos de ferro e alumínio. No entanto, o parâmetro  $k_L$  não apresentou correlação significativa com nenhuma característica dos solos. Esse resultado é consequência da dificuldade de se ajustar os sistemas estudados com o modelo de Langmuir. Já o parâmetro  $K_F$  apresentou correlação significativa com os teores de silte e óxidos de ferro e alumínio cristalinos e amorfos.

**Tabela 3.4.** Coeficientes de correlação entre os parâmetros das isotermas L1 e L2 e a primeira região das isotermas L3 e as características dos solos

	<b>b</b> <sup>(1)</sup>	<b>k<sub>L</sub></b>	<b>k<sub>L</sub>b</b>	<b>K<sub>F</sub></b>	<b>n</b>
<b>k<sub>L</sub></b> <sup>(2)</sup>	-0,18				
<b>k<sub>L</sub>b</b> <sup>(3)</sup>	-0,04	0,18			
<b>K<sub>F</sub></b> <sup>(4)</sup>	0,08	-0,18	0,84*		
<b>n</b> <sup>(5)</sup>	-0,29	0,32	-0,18	-0,44*	
<b>pH</b> <sup>(6)</sup>	0,12	-0,01	0,37	0,40	-0,26
<b>CTC</b> <sup>(7)</sup>	0,21	0,06	0,28	0,34	-0,28
<b>argila</b> <sup>(8)</sup>	-0,19	0,15	0,15	0,04	0,18
<b>silte</b> <sup>(9)</sup>	0,22	-0,34	0,26	0,46*	-0,44*
<b>areia</b> <sup>(10)</sup>	0,04	0,08	-0,29	-0,31	0,13
<b>%C</b> <sup>(11)</sup>	0,46*	0,17	0,34	0,33	-0,32
<b>Fe<sub>DCB</sub></b> <sup>(12)</sup>	0,08	-0,13	0,79*	0,79*	-0,24
<b>Fe<sub>Ox</sub></b> <sup>(13)</sup>	0,15	-0,14	0,72*	0,78*	-0,42*
<b>Al<sub>DCB</sub></b> <sup>(14)</sup>	0,09	-0,14	0,78*	0,84*	-0,21
<b>Al<sub>Ox</sub></b> <sup>(15)</sup>	0,01	0,10	0,46*	0,53*	-0,29

\*Correlação significativa com 95% de confiança pelo teste t. <sup>(1)</sup>Capacidade máxima de adsorção ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ). <sup>(2)</sup>Energia de ligação ( $\text{mL } \mu\text{g}^{-1}$ ). <sup>(3)</sup>Produto entre  $b$  e  $k_L$ . <sup>(4)</sup>Constante de adsorção de Freundlich ( $\text{mL g}^{-1}$ ). <sup>(5)</sup>Constante adimensional de ajuste da isoterma de Freundlich. <sup>(6)</sup>pH em água. <sup>(7)</sup>Capacidade de Troca Catiônica ( $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ ). <sup>(8)</sup>Teores ( $\text{g kg}^{-1}$ ). <sup>(9)</sup>Porcentagem de carbono. <sup>(10)</sup>Ferro extraído com citrato-ditionito-bicarbonato ( $\text{g kg}^{-1}$ ). <sup>(11)</sup>Ferro extraído com oxalato ácido de amônio ( $\text{g kg}^{-1}$ ). <sup>(12)</sup>Alumínio extraído com citrato-ditionito-bicarbonato ( $\text{g kg}^{-1}$ ). <sup>(13)</sup>Alumínio extraído com oxalato ácido de amônio ( $\text{g kg}^{-1}$ ).

No Capítulo 1 mostrou-se que, quando o expoente  $n$  da equação de Freundlich tende a 1, a mesma se converte em uma equação linear cujo coeficiente angular é o  $K_F$  (equação 3.3). Para a equação de Langmuir, se o valor de  $k_L$  é muito menor que um, a equação também se resume a uma equação linear cujo coeficiente angular é  $k_L b$  (equação 3.4).

$$q = K_F C_{\text{eq}} \quad (\text{equação 3.3})$$

$$q = k_L b C_{\text{eq}} \quad (\text{equação 3.4})$$

Comparando-se as equações 3.1 e 3.2, é fácil concluir que, para sistemas cujas isotermas de adsorção de Freundlich e Langmuir fornecem valores de  $n$  tendendo a 1 e  $k_L$  muito menor que um, a constante  $K_F$  corresponde ao produto  $k_L b$ . Essa relação é importante porque demonstra que, para esses casos, a constante  $K_F$  guarda relação tanto com a capacidade máxima de adsorção quanto com a energia de ligação do metal com o solo. Esse comportamento dual da constante  $K_F$  pode explicar parcialmente a variada interpretação dada a esse parâmetro na literatura, conforme discutido no Capítulo 1

Portanto, embora os parâmetros  $b$ ,  $k_L$  e  $K_F$  não apresentem correlação significativa entre si, o valor de  $K_F$  se relaciona com o produto  $k_L b$ . De fato, a correlação entre os valores de  $K_F$  e  $k_L b$  (Tabela 3.4) é significativa ( $r = 0,84$ ) e, além disso, o produto  $k_L b$  correlaciona-se com, basicamente, as mesmas características do solo com as quais  $K_F$  se correlaciona.



Analisando-se os valores de energia de adsorção e capacidade máxima de adsorção (Tabela 3.3), verifica-se que os solos LVad<sub>2</sub>-A, PVA-A e CXd-B divergem muito dos demais pelos altos valores de  $k_L$  (para LVad<sub>2</sub>-A, PVA-A) e  $b$  (para CXd-B). Por isso, retiraram-se esses três solos do conjunto e realizou-se uma nova análise de correlação. Para esse conjunto de solos (todos solos excluindo LVad<sub>2</sub>-A, PVA-A e CXd-B), a capacidade máxima de adsorção ( $b$  da isoterma de Langmuir) apresenta uma correlação significativa alta com o  $K_F$  ( $r = 0,93$ ). O parâmetro  $b$  também apresenta correlação positiva e significativa com os teores de: matéria orgânica ( $r = 0,60$ ), óxidos de ferro extraídos por DCB e oxalato ( $r = 0,69$  e  $r = 0,73$ , respectivamente) e óxidos de alumínio extraídos por DCB e por oxalato ( $r = 0,77$  e  $r = 0,56$ , respectivamente), além de uma correlação negativa e significativa com o parâmetro  $n$  da isoterma de Freundlich ( $r = -0,48$ ). O parâmetro  $k_L$  correlacionou-se apenas com o parâmetro  $n$  de Freundlich ( $r = 0,70$ ).

Discutiu-se anteriormente que os solos mais vulneráveis à contaminação por metais são aqueles que apresentam menores valores de  $k_L$  e, por isso, o metal encontra-se mais fracamente ligado à fase sólida do solo, o que resultaria em maior mobilidade do metal. Portanto, a vulnerabilidade do solo pode ser avaliada, também, determinando-se a fração disponível do metal adsorvido no solo.

A fração potencialmente disponível de mercúrio dos solos foi determinada mediante extração por soluções de cloreto de potássio  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  ( $F_{Cl}$ ) e por solução de nitrato de potássio  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  ( $F_{NO_3}$ ). Determinou-se, também, a fração total empregando-se dois procedimentos distintos: 1) digestão assistida por micro-ondas com mistura de ácidos nítrico, clorídrico e fluorídrico concentrados e 2) extração, em temperatura ambiente, por solução de  $HNO_3$  1:1. Os teores de mercúrio obtidos para cada fração são mostrados na Tabela 3.5. As percentagens das frações disponíveis foram calculadas considerando-se o teor extraído por solução de ácido nítrico 1:1 ( $FT_H$ ) como 100%. Optou-se pela  $FT_H$  como 100% do mercúrio avaliado porque este extrator é capaz de recuperar todo o mercúrio adicionado no experimento, sem extrair formas de mercúrio presentes no interior dos minerais que compõem as amostras.

**Tabela 3.5.** Teores de mercúrio presentes nas frações total total ( $FT_M$ ), semi-total ( $FT_H$ ) e extraídas por solução de nitrato de potássio  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  ( $F_{NO_3}$ ) e por solução de cloreto de potássio  $0,50 \text{ mol L}^{-1}$  ( $F_{Cl}$ )

Solo	Horizonte	$FT_H^a$		$FT_M^b$		$F_{NO_3}$		$F_{Cl}^d$	
		Hg ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Hg ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Hg ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Hg ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	% <sup>c</sup>	Hg ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	% <sup>d</sup>	
NVef	A	31(1)	28(3)	0,15(4)	0,47	5,6(2)	18		
	B	33,4(7)	39(3)	2,7(1)	8,1	27(6)	81		
TCp	A	16,6(5)	16(2)	0,19(1)	1,2	1,1(1)	6,8		
	B	16,2(2)	17,4(8)	0,60(1)	3,7	10,5(5)	65		
CXbd	A	14,5(7)	16,0(3)	0,121(4)	0,83	8,5(8)	59		
	B	16,5(8)	13,6(7)	0,11(2)	0,64	0,5(1)	3,05		
CXbe	A	30(2)	22(2)	0,09(1)	0,32	0,2(1)	0,67		
	B	15,50(3)	13,4(7)	0,20(3)	1,3	1,9(2)	12,2		
LVd	A	41(1)	15,5(4)	0,09(1)	0,22	0,52(4)	1,3		
	B	20,0(9)	25,5(5)	0,6(1)	3,2	13,1(2)	65		
LVad <sub>1</sub>	A	19,3(9)	16,22(7)	0,10(2)	0,51	0,2(1)	1,0		
	B	6,4(2)	6,6(4)	0,09(1)	1,4	0,4(1)	6,25		
LVj	A	15,3(4)	13,2(8)	0,101(3)	0,66	0,0117(5)	0,08		
	B	9,8(6)	8,4(9)	0,0773(4)	0,79	0,06(1)	0,61		
FFcd <sub>1</sub>	A	23,6(4)	22(1)	0,082(4)	0,35	0,026(1)	0,11		
	B	10,0(1)	21(7)	0,082(1)	0,82	0,24(2)	2,4		
FFcd <sub>2</sub>	A	23,8(1)	25(2)	0,083(4)	0,35	0,18(3)	0,75		
	B	9,86(2)	12,1(4)	0,10(2)	1,0	1,06(1)	11		
CXd	A	33,0(6)	32(3)	0,09(1)	0,26	0,2(1)	0,54		
	B	7,6(7)	9,21(7)	0,109(2)	1,4	1,05(2)	14		
RQo	A	8,0(1)	8,8(8)	0,02(1)	0,22	0,37(0)	4,6		
	C	8,0(1)	9,6(4)	0,08450(3)	1,1	1,42(2)	18		
LVad <sub>2</sub>	A	19,8(1)	24(2)	0,08292(3)	0,42	0,66(2)	3,3		
	B	14,7(4)	23(1)	0,40(4)	2,7	0,3(2)	2,1		

<sup>a</sup>Fração total obtida por extração com solução de  $\text{HNO}_3$  1:1. <sup>b</sup>Fração total obtida por digestão ácida (3,00 mL de  $\text{HNO}_3$ , 6,00 mL de  $\text{HCl}$  e 3,00 mL de  $\text{HF}$  concentrados) assistida por micro-ondas. <sup>c</sup> $(F_{NO_3}/FT_H) \times 100$ .

<sup>d</sup> $(F_{Cl}/FT_H) \times 100$ . Os números entre parênteses correspondem ao desvio padrão da média da duplicata, com a incerteza na última casa.

Os teores de mercúrio presentes nas frações total ( $FT_M$ ), semi-total ( $FT_H$ ), extraídas por solução de nitrato de potássio  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  ( $F_{NO_3}$ ) e por solução de cloreto de potássio  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  ( $F_{Cl}$ ) foram correlacionados com as características dos solos e os parâmetros das isotermas (teste t, 95% de confiança) e os coeficientes de correlação de Pearson calculados são apresentados na Tabela 3.6.

Os teores de mercúrio extraídos com solução de  $\text{HNO}_3$  1:1 ( $FT_H$ ) são, em geral, muito próximos aos teores extraídos pela digestão com a mistura de ácidos concentrados assistida por micro-ondas ( $FT_M$ ) (Tabela 3.5), sendo que  $FT_M$  e  $FT_H$  apresentam coeficiente de correlação de 0,72 (95% de confiança, teste t, Tabela 3.6). Isso ocorre, porque os teores de mercúrio naturais das amostras são muito baixos, como mostrado no Capítulo 1 (Tabela 2.4). Além disso, esta semelhança nos teores das frações total e semi-total demonstram que a extração do mercúrio com solução de ácido nítrico, em temperatura ambiente, é suficiente para extrair todo o

mercúrio adicionado nas incubações. Portanto, apenas uma extração com solução de ácido nítrico, em temperatura ambiente, é suficiente para extração do mercúrio das amostras incubadas.

**Tabela 3.6.** Coeficientes de correlação de Pearson entre teores de mercúrio presentes nas frações total ( $FT_M$ ), semi-total ( $FT_H$ ) e percentagens das frações extraídas por solução de nitrato de potássio  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  ( $\%F_{NO_3}$ ) e por solução de cloreto de potássio  $0,50 \text{ mol L}^{-1}$  ( $\%F_{Cl}$ ) e as características dos solos e parâmetros das isotermas

	$FT_M$	$FT_H$	$\%F_{NO_3}$	$\%F_{Cl}$
$b^{(1)}$	-0,28	-0,26	-0,03	-0,07
$k_L^{(2)}$	0,03	-0,01	-0,15	-0,08
$K_F^{(3)}$	-0,16	0,07	-0,20	-0,26
$n^{(4)}$	-0,03	-0,14	0,11	0,36
$pH^{(5)}$	0,14	0,31	-0,09	-0,11
$CTC^{(6)}$	0,54*	0,52*	0,25	-0,02
argila <sup>(7)</sup>	0,17	0,24	0,47*	0,38
silte <sup>(7)</sup>	0,34	0,27	0,06	-0,11
areia <sup>(7)</sup>	-0,34	-0,36	-0,45*	-0,26
$\%C^{(8)}$	0,20	0,59*	-0,28	-0,35
$Fe_{DCB}^{(9)}$	-0,07	0,10	0,14	0,01
$Fe_{ox}^{(10)}$	0,11	0,20	0,20	0,07
$Al_{DCB}^{(11)}$	-0,14	-0,06	0,03	-0,05
$Al_{ox}^{(12)}$	0,06	0,50*	-0,19	-0,17
$FT_M^{(13)}$	1,00	0,72*	0,46*	0,36
$FT_H^{(14)}$	0,72*	1,00	0,13	0,11
$\%F_{NO_3}$	0,46*	0,13	1,00	0,79*
$\%F_{Cl}$	0,36	0,11	0,79*	1,00

\*Correlação significativa com 95% de confiança pelo teste t. <sup>(1)</sup>Capacidade máxima de adsorção ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ). <sup>(2)</sup>Energia de ligação ( $\text{mL } \mu\text{g}^{-1}$ ). <sup>(3)</sup>Constante de adsorção de Freundlich ( $\text{mL g}^{-1}$ ). <sup>(4)</sup>Constante adimensional de ajuste da isoterma de Freundlich. <sup>(5)</sup>pH em água. <sup>(6)</sup>Capacidade de Troca Catiônica ( $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ ). <sup>(7)</sup>Teores ( $\text{g kg}^{-1}$ ). <sup>(8)</sup>Percentagem de carbono. <sup>(9)</sup>Ferro extraído com citrato-ditionito-bicarbonato ( $\text{g kg}^{-1}$ ). <sup>(10)</sup>Ferro extraído com oxalato ácido de amônio ( $\text{g kg}^{-1}$ ). <sup>(11)</sup>Alumínio extraído com citrato-ditionito-bicarbonato ( $\text{g kg}^{-1}$ ). <sup>(12)</sup>Alumínio extraído com oxalato ácido de amônio ( $\text{g kg}^{-1}$ ). <sup>(13)</sup>Teor de mercúrio total ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ). <sup>(14)</sup>Teor de mercúrio semi-total ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ).

As frações total ( $FT_M$ ) e semi-total ( $FT_H$ ) apresentaram correlação significativa com a CTC ( $r = 0,54$  e  $r = 0,52$ , respectivamente, Tabela 3.6), o que sugere a importância dos sítios de troca na retenção do mercúrio adicionado. Verifica-se que, a despeito da correlação relativamente alta entre esses dois parâmetros ( $r = 0,72$ ), apenas  $FT_H$  apresentou correlação significativa com outras características do solo, além da CTC ( $r = 0,59$  para  $\%C$  e  $r = 0,50$  para

Al<sub>OX</sub>). A correlação entre FT<sub>H</sub> e os parâmetros %C e Al<sub>OX</sub> pode estar ligada à importância da matéria orgânica e dos óxidos de alumínio para adsorção do Hg<sup>2+</sup> adicionado ao solo, uma vez que fornecem sítios de adsorção específica e não-específica.

Considerando-se que os solos foram incubados com 70 µg g<sup>-1</sup> de mercúrio, esperava-se um teor de mercúrio em torno desse valor para a fração total, visto que o processo de digestão resultou na solubilização completa da amostra, sem nenhum resíduo. No entanto, as porcentagens de recuperação do mercúrio foram inferiores a 60% para todos os solos. Poder-se-ia sugerir que, mesmo deixando os tubos de teflon resfriarem de um dia para outro, pode ter havido perda de mercúrio durante a abertura dos tubos devido à liberação da pressão do interior dos mesmos. No entanto, os resultados muito similares obtidos pela extração com solução de ácido nítrico, realizada sob temperatura ambiente, excluem essa hipótese. É possível que apesar dos cuidados tomados para que todas as amostras ficassem em contato com a mesma massa de mercúrio, algumas características que são diferentes entre as amostras, como textura e teor de matéria orgânica, podem ter favorecido o contato da solução de incubação com as amostras de maneira diferenciada. De fato, para as amostras mais argilosas, a normalização dos teores de mercúrio pelos teores de argila (cálculos não apresentados) resultou em valores que se igualaram, pelo menos dentro dos horizontes de um mesmo solo.

Os teores de mercúrio extraídos por solução de cloreto de potássio (F<sub>Cl</sub>) apresentam alta correlação com os teores de mercúrio extraídos por solução de nitrato de potássio (F<sub>NO<sub>3</sub></sub>) (r = 0,79, 95% de confiança pelo teste t, Tabela 3.6) e, em geral, os valores de F<sub>Cl</sub> são superiores aos valores de F<sub>NO<sub>3</sub></sub>. Não se pode esquecer, entretanto que a fração extraída pelo cloreto de potássio engloba a fração extraída pelo nitrato de potássio, de tal forma, que sempre que esta última aumenta, provoca um aumento igual na primeira. As exceções se verificam para os dois horizontes do solo LVj e para o FFcd<sub>1</sub>-A (Tabela 3.5). Esses dois solos foram os únicos que apresentaram maior extração de Hg<sup>2+</sup> pelo nitrato, em relação ao cloreto. No caso do Latossolo perférico (LVj), pode ter havido a adsorção de grande parte do cloreto nos óxidos de ferro, em grande quantidade, o que pode ter reduzido a concentração de cloreto disponível para complexar o Hg<sup>2+</sup>.

O cloreto de potássio que, para a maioria dos cátions metálicos seria um extrator para a fração trocável, no caso do Hg<sup>2+</sup>, além de extrair o Hg<sup>2+</sup> trocável, pode também extrair Hg<sup>2+</sup> adsorvido especificamente com menor energia, pois além de fornecer o K<sup>+</sup> que pode substituir o Hg<sup>2+</sup> nos sítios carregados negativamente, favorece a formação de clorocomplexos estáveis, de tal maneira que o cloreto seria um competidor pelo mercúrio dos complexos de esfera interna. O diagrama de distribuição de espécies de mercúrio em função do pH (Figura 1.2a)

mostra que, quando a concentração de cloreto é superior a  $10^{-1}$  mol L<sup>-1</sup>, o complexo de mercúrio tetracoordenado é a espécie majoritária desde meio ácido até pH em torno de 9, quando o hidróxido de mercúrio passa a predominar (Fergusson, 1990). Portanto, até parte de um possível precipitado de Hg(OH)<sub>2</sub> poderia ser dissolvido pelo cloreto de potássio.

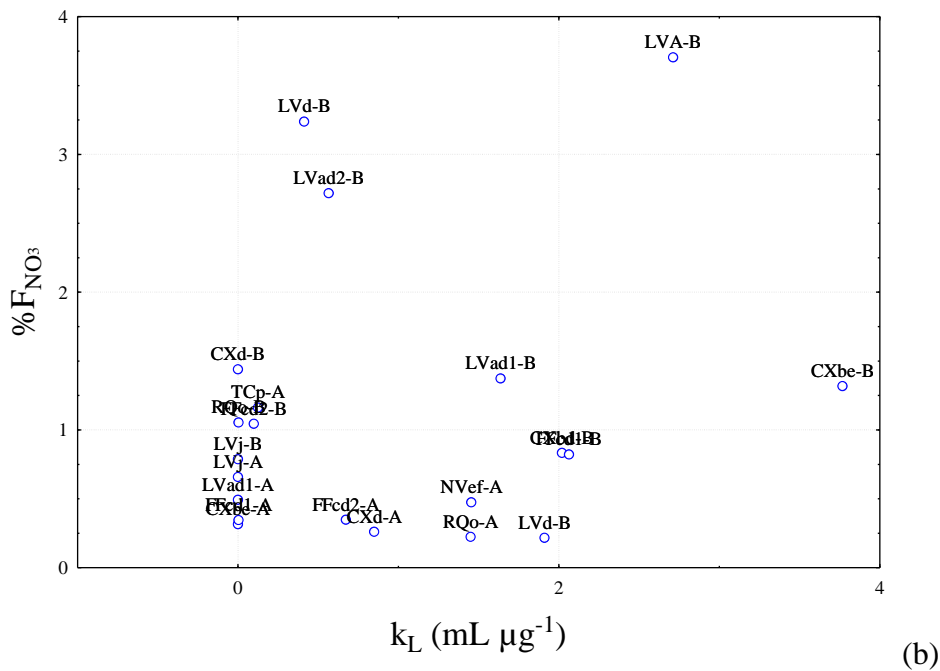
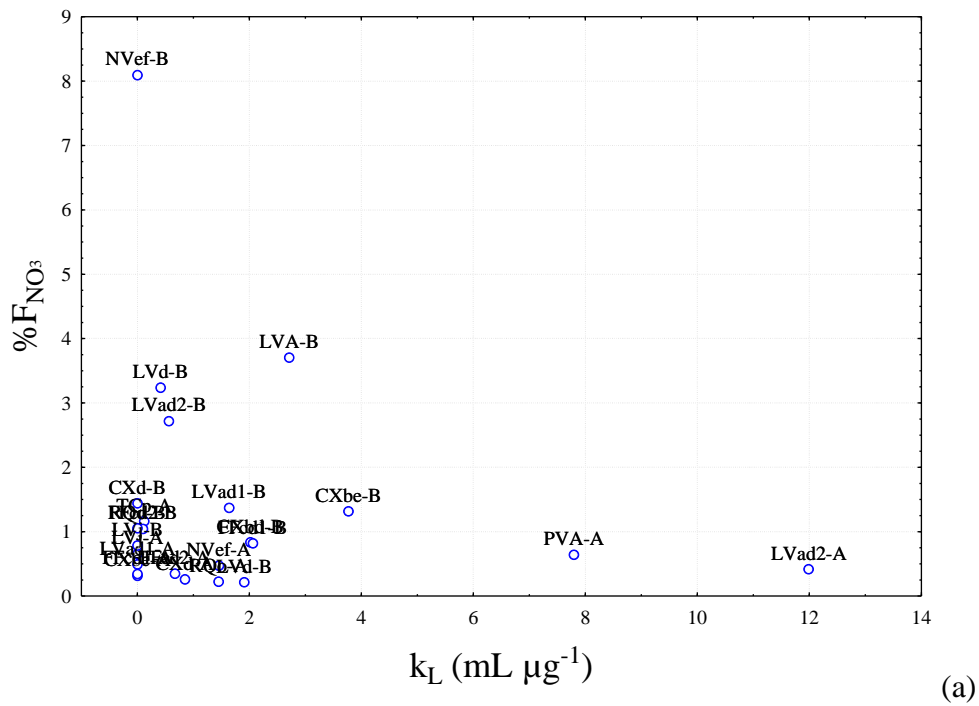
Para o mercúrio, o nitrato de potássio é o extrator mais adequado para extrair apenas a fração trocável do solo, uma vez que o ânion nitrato é classificado, segundo Hsu (1977), como um ânion com fraca afinidade, podendo estar presente somente na camada difusa (exceto em sistemas completamente desidratados).

Assim, para avaliação da vulnerabilidade dos solos estudados, foram comparadas as frações extraídas por solução de nitrato de potássio.

Pelos teores disponibilizados em F<sub>NO<sub>3</sub></sub>, a amostra que mais liberou mercúrio foi NVef-B, seguida das amostras LVA-B, LVd-B e LVAd<sub>2</sub>-B. A amostra que disponibilizou menos mercúrio, percentualmente, foi a LVd-A, seguida por RQo-A, CXd-A e CXbe-A (Tabela 3.5).

Observa-se, pelos dados da Tabela 3.5, que o Hg<sup>2+</sup> foi muito pouco disponibilizado na fração trocável em todos os solos. Apenas quatro amostras apresentaram F<sub>NO<sub>3</sub></sub> acima de 2% e a amostra mais vulnerável, NVef-B, apresentou apenas 8,1% de mercúrio trocável. Verificou-se ainda que, para todos os solos que foram analisados os horizontes A e B, o horizonte A apresentou menor percentagem de Hg<sup>2+</sup> extraído por nitrato de potássio (%F<sub>NO<sub>3</sub></sub>) do que o horizonte B do mesmo solo (Tabela 3.5). Isso mostra, mais uma vez, a importância da matéria orgânica na retenção do Hg<sup>2+</sup>. Portanto, pode-se afirmar que a presença de matéria orgânica humificada reduz a vulnerabilidade de um solo à contaminação por Hg<sup>2+</sup>. O mesmo comportamento foi observado por Linhares (2009) para os metais Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> e Zn<sup>2+</sup>.

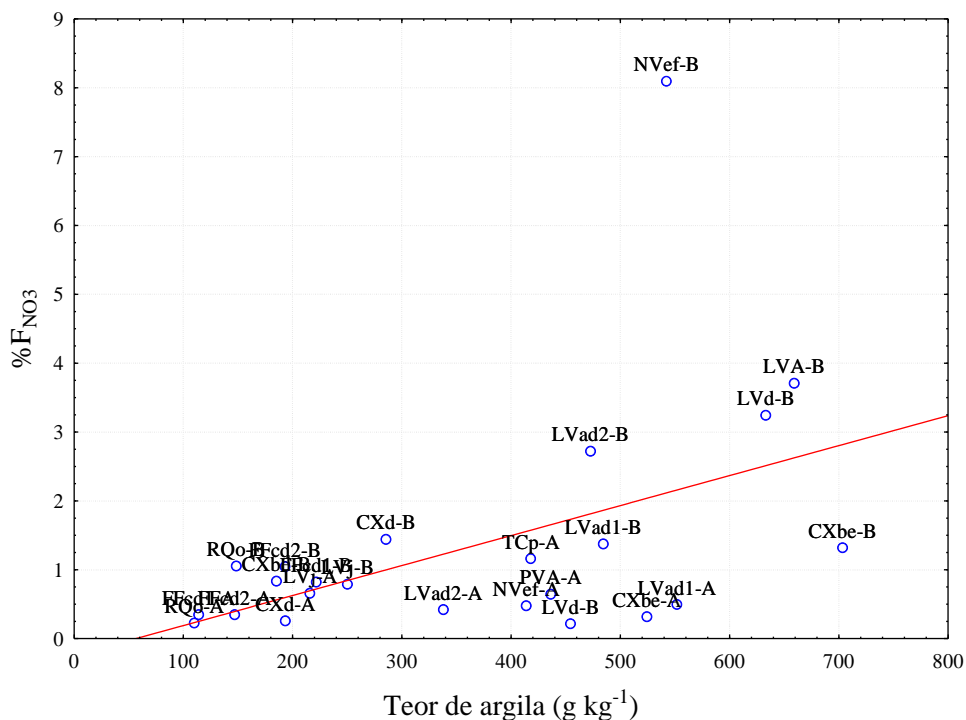
Mostrou-se, anteriormente, que os solos mais vulneráveis são aqueles que apresentam menores valores de  $k_L$  e, por isso, é esperado um comportamento inverso entre os valores de  $k_L$  e da fração móvel. Em outras palavras, os solos que apresentam os maiores valores de  $k_L$  devem ser aqueles que apresentam os menores valores da fração disponível e vice-versa. No entanto, os valores de %F<sub>NO<sub>3</sub></sub> não apresentaram correlação com os valores de  $k_L$  (ajuste final), mesmo retirando-se possíveis *outliers* que apresentam valores muito altos de %F<sub>NO<sub>3</sub></sub> (NVef-B) ou de  $k_L$  (PVA-A e LVAd<sub>2</sub>-A) como ilustra a Figura 3.9.



**Figura 3.9.** Gráficos de  $\%F_{NO_3}$  em função de  $k_L$  (ajuste final) para o conjunto de (a) todas as amostras e (b) todas as amostras exceto NVef-B, PVA-A e LVad<sub>2</sub>-A.

Por outro lado, os valores de  $\%F_{NO_3}$  apresentaram correlação com os teores de argila ( $r = 0,47$ ) e areia ( $r = -0,45$ ). Se a amostra NVef-B é retirada do conjunto de dados, *outlier* conforme ilustra a Figura 3.10, o coeficiente de correlação aumenta para 0,55. A correlação existe porque a argila contribui para a retenção de mercúrio, o que aumenta a possibilidade de

retenção de mercúrio nos sítios de troca (que são acessados pelo nitrato de potássio). No entanto, dada a grande variância do sistema, o coeficiente de correlação é baixo. A grande variância é resultante da variabilidade de carga dos solos (CTC varia de 1,1 a 12,2  $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$ ) promovida pela presença de óxidos de ferro e alumínio, além de matéria orgânica. Aparentemente de mineralogia simples, a diversidade das características desses minerais como tamanho de partículas, faces expostas, graus de substituição isomórfica etc. induzem reações diferenciadas no solo (Fontes et al., 2001). Como as análises de correlação levam em consideração apenas teores totais, os coeficientes de correlação podem não fornecer interpretações diretas das relações existentes entre os parâmetros estudados.



**Figura 3.10.** Gráfico de % $\text{F}_{\text{NO}_3}$  em função do teor de argila das amostras.

Ainda que não haja correlação entre os valores de  $k_L$  e % $\text{F}_{\text{NO}_3}$ , era esperado que os solos com maiores valores de  $k_L$  apresentassem os menores valores de % $\text{F}_{\text{NO}_3}$ , no entanto, esse comportamento não foi observado (Tabela 3.6). Esse resultado provavelmente se deve à dificuldade de ajuste das isotermas obtidas devido à influência de outros fenômenos na retenção do mercúrio, além da adsorção, em destaque, o fenômeno de precipitação. Por esse motivo, optou-se em usar os valores de % $\text{F}_{\text{NO}_3}$  para classificação da vulnerabilidade dos solos.

Na Tabela 3.7 os solos são classificados em ordem crescente de vulnerabilidade, segundo os valores de % $\text{F}_{\text{NO}_3}$ . O critério adotado para classificação de vulnerabilidade é discriminado a seguir. Vulnerabilidade muito baixa:  $\text{F}_{\text{NO}_3} \leq 0,50\%$ ; vulnerabilidade baixa:

$0,50\% < F_{NO_3} \leq 1,0\%$ ; vulnerabilidade média:  $1,0\% < F_{NO_3} \leq 5,0\%$  e vulnerabilidade alta:  $F_{NO_3} > 5,0\%$ . O critério adotado para classificação de vulnerabilidade dos solos não apresenta classes de mesma amplitude a fim de evitar a concentração de muitos solos em uma única classe, portanto, o critério é meramente subjetivo.

**Tabela 3.7.** Ordem crescente de vulnerabilidade dos solos segundo os valores de  $\%F_{NO_3}$ , classificação da vulnerabilidade dos solos em função da  $\%F_{NO_3}$  e valores de  $k_L$  determinados pelo ajuste final das isotermas de Langmuir

Vulnerabilidade	Solo	$\%F_{NO_3}$	$k_L$ (Ajuste Final)
Muito Baixa ( $F_{NO_3} \leq 0,50\%$ )	LVd-A	0,22	1,911
	RQo-A*	0,22	1,45
	CXd-A	0,26	0,85
	CXbe-A	0,32	$5,31 \times 10^{-5}$
	FFcd <sub>1</sub> -A	0,35	$5,12 \times 10^{-3}$
	FFcd <sub>2</sub> -A	0,35	0,672
	LVA <sub>d2</sub> -A	0,42	11,99
	NVef-A	0,47	1,455
	LVA <sub>d1</sub> -A	0,51	$2,72 \times 10^{-5}$
Baixa ( $0,50\% < F_{NO_3} \leq 1,0\%$ )	PVA-A	0,64	7,794
	LVj-A	0,66	$1,05 \times 10^{-4}$
	LVj-B	0,79	$8,34 \times 10^{-5}$
	FFcd <sub>1</sub> -B	0,82	2,063
	CXbd-B*	0,83	2,02
Média ( $1,0\% < F_{NO_3} \leq 5,0\%$ )	FFcd <sub>2</sub> -B	1,0	0,099
	RQo-C*	1,1	$4,24 \times 10^{-3}$
	TCp-A	1,2	0,125
	CXbe-B	1,3	3,769
	LVA <sub>d1</sub> -B	1,4	1,638
	CXd-B	1,4	$6,22 \times 10^{-7}$
	LVA <sub>d2</sub> -B	2,7	0,566
	LVd-B	3,2	0,413
	LVA-B	3,7	2,712
Alta ( $F_{NO_3} > 5,0\%$ )	NVef-B	8,1	$6,56 \times 10^{-4}$

\*Para esses solos, os valores de  $F_{NO_3}$  não são adequados para classificação da vulnerabilidade. Esses solos, na verdade, são classificados como de **ALTA VULNERABILIDADE**, embora os valores de  $F_{NO_3}$  sugiram outra classificação. Os solos RQo-A, RQo-C e CXbd-B são solos arenosos (altamente permeáveis) e com baixa capacidade de retenção de mercúrio, como sugerem o baixo valor de capacidade máxima de adsorção de CXbd-B e os baixos valores de fração total e semi-total de RQo-A e RQo-C.

Em relação ao grau de vulnerabilidade perante à contaminação com  $Hg^{2+}$  (Tabela 3.8) atribuiu-se grau alto a uma amostra (NVef-B), grau médio a nove amostras, grau baixo a cinco amostras e muito baixo às demais nove amostras.



O solo N<sub>Vef</sub>-B apresenta a segunda maior CTC (9,6 cmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup>) entre todos os solos estudados e teores relativamente altos de argila, óxidos de ferro extraído por DCB e matéria orgânica (542,4; 11,2 e 181,6 g kg<sup>-1</sup>, respectivamente) que atuam conjuntamente para aumentar a capacidade de adsorção do solo. No entanto, a adsorção deve ocorrer predominantemente em sítios de troca, através da formação de complexos de esfera externa, o que resultaria em maior disponibilidade do mercúrio adsorvido. Esse comportamento também pode ser verificado pela isoterma do tipo C ajustada para a adsorção de mercúrio nesse solo (Figura 3.1). O baixo pH do solo também pode favorecer a disponibilidade do mercúrio.

Os solos L<sub>VA</sub>-B, L<sub>Vd</sub>-B e L<sub>VAd<sub>2</sub></sub>-B, depois de N<sub>Vef</sub>-B, são os solos mais vulneráveis. Os solos L<sub>VA</sub>-B e L<sub>VAd<sub>2</sub></sub>-B apresentam baixas capacidades de adsorção de mercúrio (parâmetro *b* da isoterma de Langmuir) enquanto que o solo L<sub>Vd</sub>-B apresenta alta capacidade de adsorção de mercúrio (dentre os solos cuja isoterma de adsorção foi bem ajustada pelo modelo de Langmuir, é um dos solos com maior valor de *b*). Para o solo L<sub>Vd</sub>-B (solo que apresenta altos teores de óxidos de ferro), é provável que a adsorção ocorra nos sítios de adsorção não-específica dos óxidos de ferro. Para os solos L<sub>VA</sub>-B e L<sub>Vd</sub>-B, também é provável que seus baixos valores de pH (5,27 e 5,10, respectivamente) e CTC (5,2 e 2,4 cmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup>) favoreçam a disponibilidade do mercúrio adsorvido. A influência do pH na disponibilização do mercúrio também pode ser observada no comportamento do solo L<sub>VAd<sub>2</sub></sub>-B, com pH extremamente baixo (4,61).

Por outro lado, o pH baixo exclusivamente não é determinante do aumento da vulnerabilidade do solo, como ilustra o comportamento do solo L<sub>Vd</sub>-A, classificado como o solo menos vulnerável. Esse solo apresenta baixo pH (4,98), além de baixa CTC (3,1 cmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup>). No entanto, o solo L<sub>Vd</sub>-A é o solo com teor mais alto de matéria orgânica (34,3 g kg<sup>-1</sup>), além de apresentar alto teor de óxidos de ferro extraído por DCB (155,8 g kg<sup>-1</sup>). Para esse solo, é provável que a matéria orgânica e óxidos de ferro forneçam sítios de adsorção específica e, portanto, o mercúrio seria mais dificilmente mobilizado. A matéria orgânica também parece ser importante na imobilização do mercúrio no solo C<sub>Xd</sub>-A, solo com segundo teor mais alto de matéria orgânica (30,4 g kg<sup>-1</sup>). Apesar de ser um solo de textura média e pH razoavelmente baixo (5,66), ele está entre os solos menos vulneráveis.

A vulnerabilidade dos solos R<sub>Qo</sub>-A, C<sub>Xbd</sub>-B e R<sub>Qo</sub>-C classificadas, em termos de %F<sub>NO<sub>3</sub></sub>, como muito baixa, baixa e média é incoerente com suas características e, portanto, inadequada. Seus valores de pH e CTC extremamente baixos, textura arenosa e baixos teores de matéria orgânica e óxidos (Tabela 2.4) implicam em uma baixa capacidade de adsorção. Uma vez que o teor de mercúrio adsorvido é muito baixo (como pode ser verificado pelos seus

valores das frações total e semi-total, Tabela 3.5), e como são solos com baixíssima CTC, praticamente todo o mercúrio adsorvido deve estar sendo retido nos poucos sítios de adsorção específica. Embora o teor de mercúrio trocável seja baixo, este solo não pode ser classificado como de baixa vulnerabilidade à contaminação por  $\text{Hg}^{2+}$ , dada a sua baixa retenção do metal. Por se tratar de um solo arenoso e de alta permeabilidade, isso implica em uma alta probabilidade de contaminação de águas subterrâneas e grande disponibilidade de mercúrio solúvel, que nem foi adsorvido ao solo. Por isso, esses solos são classificados como de **vulnerabilidade alta**.

Na Tabela 3.8, a classificação da vulnerabilidade dos solos perante à contaminação por  $\text{Hg}^{2+}$  é rerepresentada, assim como os critérios de classificação, para comparação com a vulnerabilidade dos mesmos solos perante à contaminação a  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ , determinada por Linhares (2009). Para mais fácil comparação da vulnerabilidade de cada solo perante os cinco metais, é apresentada também a Tabela 3.9. Nessa, os solos são apresentados na primeira coluna em ordem crescente de vulnerabilidade perante ao  $\text{Hg}^{2+}$ .

A importância da matéria orgânica na adsorção de mercúrio, extensamente discutida no Capítulo 2, parece ser mais importante na retenção de mercúrio do que para os demais metais (Tabela 3.8). Na classe de vulnerabilidade muito baixa predominam os horizontes A dos solos, e nas classes de vulnerabilidade média e alta, predominam os de horizontes B dos solos.

Comparando-se as classificações dos solos estudados quanto à vulnerabilidade ao mercúrio com as classificações realizadas por Linhares (2009) dos mesmos solos quanto à vulnerabilidade aos metais cobre, cádmio, zinco e chumbo, verifica-se que o mercúrio apresentou comportamento mais similar ao zinco, cádmio e cobre no que se diz respeito à coincidência de classificação de vulnerabilidade. Em relação aos valores de  $\%F_{\text{NO}_3}$ , seria o cobre porque esse metal também apresenta baixos valores de fração trocável, embora ainda sejam mais altos que os valores de  $\%F_{\text{NO}_3}$  para o mercúrio. Oito dos 24 solos apresentaram à mesma classificação de vulnerabilidade perante mercúrio, zinco, cádmio e cobre. Seis dos 24 solos apresentaram à mesma classificação de vulnerabilidade perante mercúrio e chumbo.

**Tabela 3.8.** Critérios para definições de faixas de vulnerabilidade e classificação dos solos quanto à vulnerabilidade perante  $Hg^{2+}$  (presente trabalho) e  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  e  $Zn^{2+}$  (Linhares, 2009)

<b>Metal</b>	<b>Vulnerabilidade</b>	<b>%F<sub>NO<sub>3</sub></sub></b>	<b>Solos</b>
<b> Mercúrio</b>	Muito baixa	0 a 0,5	LVd-A, CXd-A, CXbe-A, FFcd <sub>1</sub> -A, FFcd <sub>2</sub> -A, LVAd <sub>2</sub> -A, NVec-A e LVAd <sub>1</sub> -A
	Baixa	0,5 a 1,0	PVA-A, LVj-A, LVj-B e FFcd <sub>1</sub> -B
	Média	1,0 a 5,0	FFcd <sub>2</sub> -B, TCp-A, CXbe-B, LVAd <sub>1</sub> -B, CXd-B, LVAd <sub>2</sub> -B, LVd-B e LVA-B
	Alta	Acima de 5,0*	RQo-A, RQo-C, CXbd-B e NVec-B
<b> Cádmi</b>	Muito baixa	0 a 20	CXbe-A e CXbe-B
	Baixa	20 a 40	LVA-A, LVd-B, LVAd <sub>1</sub> -B, LVj-B, NVec-A, TCp-A e TCp-B
	Média	40 a 60	LVA-B, LVd-A, LVj-A, FFcd <sub>1</sub> -A, FFcd <sub>2</sub> -A, CXd-A, CXd-B, LVAd <sub>2</sub> -A e LVAd <sub>2</sub> -B
	Alta	Acima de 60	PVA-A, PVA -B, LVAd <sub>1</sub> -A, NVec-B, CXbd-A, CXbd-B, FFcd <sub>1</sub> -B, FFcd <sub>2</sub> -B, RQo-A e RQo-C
<b> Chumbo</b>	Muito baixa	0 a 5	CXbe-A, CXbe-B, LVj-B, TCp-A, LVj-A, PVA -A, PVA-B, NVec-A, LVAd <sub>1</sub> -B, LVA-A, TCp-B
	Baixa	5 a 20	LVd-A, CXd-A, LVAd <sub>1</sub> -A, NVec-B, LVA-B, LVAd <sub>2</sub> -A e LVd-B
	Média	20 a 40	LVAd <sub>2</sub> -B, CXd-B, FFcd <sub>1</sub> -A, CXbd-A, CXbd-B e FFcd <sub>2</sub> -A
	Alta	Acima de 40	FFcd <sub>1</sub> -B, FFcd <sub>2</sub> -B, RQo-A e RQo-C
<b> Cobre</b>	Muito baixa	0 a 2,5	LVA-A, LVA-B, LVd-B, LVj-A, LVj-B, TCp-A, TCp-B, CXbe-A, CXbe-B e FFcd <sub>2</sub> -A
	Baixa	2,5 a 10	PVA-A, PVA-B, LVd-A, LVAd <sub>1</sub> -A, LVAd <sub>1</sub> -B, NVec-A, CXd-A e LVAd <sub>2</sub> -A
	Média	10 a 20	CXbd-B, FFcd <sub>1</sub> -A, FFcd <sub>2</sub> -B e LVAd <sub>2</sub> -B
	Alta	Acima de 20	NVec-B, CXbd-A, FFcd <sub>1</sub> -B, CXd-B, RQo-A e RQo-C
<b> Zinco</b>	Muito baixa	0 a 5	LVAd <sub>1</sub> -A, CXbe-A e CXbe-B
	Baixa	5 a 20	LVA-A, LVAd <sub>1</sub> -B, LVj-B, NVec-A, TCp-A, TCp-B e FFcd <sub>1</sub> -A
	Média	20 a 40	PVA-A, LVA-B, LVd-A, LVd-B, LVj-A, NVec-B, FFcd <sub>1</sub> -B, FFcd <sub>2</sub> -A, CXd-A, CXd-B e LVAd <sub>2</sub> -A
	Alta	Acima de 40	PVA-B, CXbd-A, CXbd-B, FFcd <sub>2</sub> -B, RQo-A, RQo-C e LVAd <sub>2</sub> -B

\*Apenas para o solo NVec-B. Para os demais, a %F<sub>NO<sub>3</sub></sub> não foi considerada para classificação da vulnerabilidade.

**Tabela 3.9.** Classificação dos solos quanto à vulnerabilidade a  $\text{Hg}^{2+}$  (presente trabalho) e a  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  (Linhares, 2009). MB = Muito Baixa, B = Baixa, M = Média e A= Alta

Solo	$\text{Hg}^{2+}$	$\text{Cd}^{2+}$	$\text{Pb}^{2+}$	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Zn}^{2+}$
LVd-A	MB	M	B	B	M
CXd-A	MB	M	B	B	M
CXbe-A	MB	MB	MB	MB	MB
FFcd <sub>1</sub> -A	MB	M	M	M	B
FFcd <sub>2</sub> -A	MB	M	M	MB	M
LVAd <sub>2</sub> -A	MB	M	B	B	M
NVef-A	MB	B	MB	B	B
LVAd <sub>1</sub> -A	MB	A	B	B	MB
PVA-A	B	A	MB	B	M
LVj-A	B	M	MB	MB	M
LVj-B	B	B	MB	MB	B
FFcd <sub>1</sub> -B	B	A	A	A	M
FFcd <sub>2</sub> -B	M	A	A	M	A
TCp-A	M	B	MB	MB	B
CXbe-B	M	MB	MB	MB	MB
LVAd <sub>1</sub> -B	M	B	MB	B	B
CXd-B	M	M	M	A	M
LVAd <sub>2</sub> -B	M	M	M	M	A
LVd-B	M	B	B	MB	M
LVA-B	M	M	B	MB	M
NVef-B	A	A	B	A	M
CXbd-B	A	A	M	M	MB
RQo-A	A	A	A	A	A
RQo-C	A	A	A	A	A

Dentre os solos classificados como de vulnerabilidade muito baixa e baixa, perante mercúrio, segundo  $\%F_{\text{NO}_3}$ , estão os dois solos com os maiores valores de  $k_L$  (segundo o ajuste final), LVAd<sub>2</sub>-A, PVA-A, e todos os solos com valores de  $k_L$  superior a  $2,0 \text{ mL } \mu\text{g}^{-1}$  (segundo o ajuste final), exceto CXbe-B e LVA-B que foram classificados como de vulnerabilidade média. Para os nove solos classificados como de vulnerabilidade média, seis apresentam valores de  $k_L$  inferiores a  $0,60 \text{ mL } \mu\text{g}^{-1}$ , dos quais, um apresentou valor de  $k_L$  na ordem de  $10^{-3}$  (RQo-C) e outro na ordem de  $10^{-7}$  (CXd-B). O solo de vulnerabilidade alta, NVef-B, apresentou valor de  $k_L$  próximo a  $7 \times 10^{-4} \text{ mL } \mu\text{g}^{-1}$ .

Em alguns casos, a falta de relação entre  $k_L$  e  $\%F_{\text{NO}_3}$  se deve à falta de ajuste das isotermas ao modelo de Langmuir. Por exemplo, o solo CXbe-A apresentou um valor muito baixo de  $k_L$  porque sua isoterma não foi bem ajustada pelo modelo de Langmuir, uma vez que se caracterizou como isoterma do tipo S. No entanto, considerando-se o valor de  $\%F_{\text{NO}_3}$ , esse

solo foi considerado de vulnerabilidade muito baixa, resultado mais compatível aos encontrados por Linhares (2009) que considerou a vulnerabilidade desse solo muito baixa perante à contaminação por  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ . Em relação ao horizonte B desse solo, embora tenha sido classificado como de vulnerabilidade média, o valor de  $\%F_{\text{NO}_3}$  (1,32%) está muito próximo ao limite inferior do critério de vulnerabilidade média. Assim, pode-se considerar o alto valor de  $k_L$  calculado compatível com o valor relativamente baixo de  $\%F_{\text{NO}_3}$  obtido.

O valor de  $\%F_{\text{NO}_3}$  é o parâmetro mais importante para avaliação da vulnerabilidade dos solos porque ele é resultante da influência de duas variáveis que contribuem para determinação da vulnerabilidade do solo: interação metal-solo, representada por  $k_L$ , e capacidade máxima de adsorção do solo (parâmetro  $b$  da isoterma de Langmuir). Explica-se, uma alta capacidade máxima de adsorção é, a princípio, importante para minimizar a vulnerabilidade do solo. No entanto, se a capacidade de adsorção do solo for muito alta, mas o metal estiver fracamente ligado à sua fase sólida, esse solo poderá ser caracterizado como uma bomba química, uma vez que variações nas condições ambientais podem facilmente mobilizar o metal acumulado no solo. Por isso é importante determinar a percentagem de metal disponível do total adsorvido no solo. Para ilustrar, vejamos os exemplos de alguns solos cujos dados de adsorção de mercúrio geraram uma isoterma bem ajustada pelo modelo de Langmuir e, portanto, seus parâmetros podem ser corretamente interpretados.

Mostrou-se anteriormente que os solos NVef-A e LVd-B apresentaram os valores mais altos de capacidade máxima de adsorção dentre os solos cujas isotermas de adsorção de mercúrio foram classificadas como L1 ou L2. Ambos apresentaram capacidade máxima de adsorção em torno de  $4000 \mu\text{g g}^{-1}$ , no entanto, o valor de  $k_L$  para adsorção de mercúrio em NVef-A é cerca de três vezes e meia o valor de  $k_L$  para adsorção de mercúrio em LVd-B. De fato, embora ambos adsorvam quantidades similares de mercúrio, a  $\%F_{\text{NO}_3}$  de mercúrio disponibilizada por LVd-B é quase sete vezes maior do que a  $\%F_{\text{NO}_3}$  disponibilizada por NVef-A. Esse comportamento justifica-se pelo valor mais baixo do  $k_L$  para adsorção de mercúrio em LVd-B. Assim, enquanto o solo NVef-A foi classificado como de vulnerabilidade muito baixa, o solo LVd-B foi classificado como de vulnerabilidade média. Já o horizonte A do solo LVd, cuja isoterma de adsorção também foi bem ajustada pelo modelo de Langmuir, foi classificado como de vulnerabilidade muito baixa assim como NVef-A. O solo LVd-A apresentou valor de  $k_L$  superior ao valor de  $k_L$  do solo NVef-A, determinando uma  $\%F_{\text{NO}_3}$  ainda menor que a  $\%F_{\text{NO}_3}$  para NVef-A. Ressalta-se que a capacidade máxima de adsorção de LVd-A é cerca da metade da capacidade máxima de adsorção dos solos LVd-B e NVef-A.

#### 4. CONCLUSÕES

Todos os ajustes das isotermas de Freundlich e Langmuir apresentarem elevados valores de coeficientes de determinação, no entanto, muitos não representaram bem os dados experimentais porque muitas isotermas de adsorção de mercúrio nos solos estudados não são do tipo L1 ou L2.

Foram classificadas como isotermas do tipo L1 ou L2 as isotermas dos solos NVef-A, CXbd-B, CXbe-B, LVd-A, LVd-B, FFcd<sub>2</sub>-A e LVAd<sub>2</sub>-B e as isotermas dos solos PVA-A, LVAd<sub>1</sub>-B, FFcd<sub>1</sub>-A, FFcd<sub>1</sub>-B, FFcd<sub>2</sub>-A, CXd-A, RQo-A e LVAd<sub>2</sub>-A foram classificadas como isotermas do tipo L3. As isotermas dos solos NVef-B, TCp-A, CXd-B e RQo-C foram classificadas como isotermas do tipo C. As isotermas dos solos CXbe-A, LVAd<sub>1</sub>-A, LVj-A e LVj-B foram classificadas em isotermas do tipo S.

Os ajustes das isotermas do tipo L3, S e C geraram valores de  $k_L$  subestimados e valores de  $b$  superestimados. Para as isotermas do tipo C, não foi possível alcançar a saturação dos sítios na faixa de concentração trabalhada, portanto, não se conhece o valor exato da capacidade máxima de adsorção desses solos. Para as isotermas do tipo L3, verificou-se que, quando se trabalha apenas com as concentrações de equilíbrio referentes à primeira região da curva, os parâmetros das isotermas de Freundlich e Langmuir obtidos pelos ajustes dessas equações são mais razoáveis.

Para os solos que apresentaram isotermas de adsorção de mercúrio do tipo S, deduz-se que o fenômeno ocorrido vai além de uma camada de adsorção, provavelmente, a segunda camada corresponde à precipitação do íon mercúrico.

Em função da dificuldade de ajuste das isotermas, algumas correlações esperadas não foram observadas. Por exemplo, o parâmetro  $k_L$  da isoterma de Langmuir não apresentou correlação significativa com nenhuma característica dos solos, nem com a fração trocável de mercúrio e, por isso, não foi possível usar o valor de  $k_L$  para classificação da vulnerabilidade dos solos.

A TDAAS não foi capaz de diferenciar sítios adsorptivos do solo nas condições estudadas ou identificar variações qualitativas no perfil de termodessorção após extração de Hg<sup>2+</sup> com as soluções de nitrato e cloreto de potássio.

Os teores de fração trocável (extraível por solução de nitrato de potássio) sugerem que matéria orgânica é o fator mais importante para a imobilização do mercúrio no solo. Os horizontes A dos solos são menos vulneráveis à contaminação por mercúrio que os seus

horizontes B pois a presença de matéria orgânica humificada diminui a vulnerabilidade de um solo perante a contaminação por  $Hg^{2+}$ .

CTC, pH e teor de óxidos também são variáveis importantes na determinação da vulnerabilidade dos solos. No entanto, uma simples análise dos seus valores ou teores totais não pode ser usada rigorosamente na previsão da vulnerabilidade dos solos. A determinação experimental da vulnerabilidade dos solos mediante a análise da fração disponível ( $\%F_{NO_3}$ ) parece mais confiável para classificação da vulnerabilidade dos solos, exceto para os três solos arenosos (RQo-C, RQo-A e CXbd-B).

Os solos considerados mais vulneráveis perante contaminação por mercúrio foram, nesta ordem, RQo-C, RQo-A, CXbd-B, NVef-B, LVA-B, LVd-B e LVad<sub>2</sub>-B; e, menos vulneráveis, nesta ordem, LVd-A, CXd-A, CXbe-A, FFcd<sub>1</sub>-A, FFcd<sub>2</sub>-A, LVad<sub>2</sub>-A, NVef-A e LVad<sub>1</sub>-A.

## 5. REFERÊNCIAS

- ALCÂNTARA, M.A.K. & CAMARGO, O.A. Isotermas de adsorção de Freundlich para o cromo (III) em latossolos. *Sci. Agric.*, 58:567-572, 2001.
- ALLOWAY, B.J. Soil processes and the behavior of metals. In: ALLOWAY, B.J. (ed) *Heavy metals in soils*. New York, John Wiley & Sons, 1990. p.7-28.
- BIESTER, H. & SCHOLZ, C. Determination of mercury binding forms in contaminated soils: Mercury pyrolysis versus sequential extractions. *Environ. Sci. Technol.*, 31:233-239, 1997.
- BROWN, G.E.; PARKS, G.A. & O'DAY, P.A. Sorption at mineral-water interfaces: macroscopic and microscopic perspectives. In: VAUGHAN, D.J. & PATTRICK, R.A.D., ed. *Mineral Surfaces*. London, Chapman & Hall, 1995. p.129-183.
- CAMPOS, M.L.; GUILHERME, L.R.G.; LOPES, R.S.; ANTUNES, A.S.; MARQUES, J.J.G. S.M. & CURI, N.R. Teor e capacidade máxima de adsorção de arsênio em latossolos brasileiros. *R. Bras. Ci. Solo*, 31:1311-1318, 2007.
- CASAGRANDE, J.C.; JORDÃO, C.B.; ALLEONI, L.R.F. & CAMARGO, O.A. Copper desorption in a soil with variable charge. *Sci. Agric.*, 61:196-202, 2004.
- CASAGRANDE, J.C.; SOARES, M.R. & MOUTA, E.R. Zinc adsorption in highly weathered soils. *Pesq. Agropec. Bras.*, 43:131-139, 2008.
- CHAVES, L.H.G.; BRITO, M.E.B.; CARVALHO, A.P.; DANIEL, R.; RIBEIRO, S. & SANTOS, R.T. Adsorção de cobre em amostras de Plintossolo do Estado do Piauí, com diferentes características. *R. Bras. Eng. Agríc. Ambient.*, 13:226-232, 2009.

- CONSELHO ESTADUAL DE POLÍTICA AMBIENTAL - COPAM. Altera o Anexo I da Deliberação Normativa Conjunta COPAM CERH nº 2 de 6 de setembro de 2010, estabelecendo os Valores de Referência de Qualidade dos Solos. Deliberação Normativa nº 166, de 29 de junho de 2011. Diário do Executivo - "Minas Gerais", 27 jul. 2011.
- DIAS, N.M.P.; ALLEONI, L.R.F.; CASAGRANDE, J.C. & CAMARGO, O.A. Isotermas de adsorção de cádmio em solos ácidos. R. Bras. Eng. Agríc. Ambient., 5:229-234, 2001.
- 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. Viçosa: UFV, 2000. 287p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Viçosa, 2000.
- FERGUSSON, J.E. The heavy elements. Chemistry, environmental impacts and health effects. New York, Pergamon Press, 1990. 614p.
- FERNÁNDEZ-MARTINEZ, R.; LOREDO, J.; ORDÓÑEZ, A. & RUCANDIO, M.I. Physicochemical characterization and mercury speciation of particle-size soil fractions from an abandoned mining area in Mieres, Asturias (Spain). Environ. Pollut., 142:217-226, 2006.
- FONTES, M.P.F.; CAMARGO, O.A. & SPOSITO, G. Eletroquímica das partículas coloidais e sua relação com a mineralogia de solos altamente intemperizados. Sci. Agric., 58:627-646, 2001.
- FLOGEAC, K.; GUILLON, E. & APLINCOURT, M. Competitive sorption of metal ions onto a north-eastern France soil. Isotherms and XAFS studies. Geoderma, 139:180-189, 2007.
- GILES, C.H.; MACEWAN, T.H.; NAKHWA, S.N. & SMITH, D. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. J. Chem. Soc., 3973-3993, 1960.
- HARTER, R.D. Effect of soil pH on adsorption of lead, copper, zinc, and nickel. Soil Sci. Soc. Am. J., 47:47-51, 1983.
- HSU, P.H. Aluminum hydroxides and oxyhydroxides. In DIXON, J.B. & WEED, S.B. Minerals in Soil Environments, Wisconsin, Soil Science Society of America, Inc., 1977. p.99-143.
- IGLESIAS, C.S.M.; CASAGRANDE, J.C. & ALLEONI, L.R.F. Efeito da natureza do eletrólito e da força iônica na energia livre da reação de adsorção de níquel em solos. R. Bras. Ci. Solo, 31:897-903, 2007.
- LINHARES, L.A. Isotermas de adsorção e processos de extração simples e sequencial na avaliação da vulnerabilidade de solos de Minas Gerais à contaminação por metais pesados.



- Belo Horizonte: UFMG, 2009. 167p. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Minas Gerais, 2009.
- LINHARES, L.A.; EGREJA FILHO, F.B.; OLIVEIRA, C.V. & BELLIS, V.M. Adsorção de cádmio e chumbo em solos tropicais altamente intemperizados. *Pesq. Agropec. Bras.*, 44:291-299, 2009.
- MELLIS, E.V.; CRUZ, M.C.P. & CASAGRANDE, J.C. Nickel adsorption by soils in relation to pH, organic matter, and iron oxides. *Sci. Agric.*, 61:190-195, 2004.
- MOREIRA, C.S. & ALLEONI, L.R.F. Adsorption of Cd, Cu, Ni and Zn in tropical soils under competitive and non-competitive systems. *Sci. Agric.*, 67:301-307, 2010.
- MOUTA, E.R.; MELO, W.J.; SOARES, M.R.; ALLEONI, L.R.F & CASAGRANDE, J.C. Adsorção de selênio em latossolos. *R. Bras. Ci. Solo*, 32:1033:1041, 2008.
- NASCIMENTO, C.W.A. & FONTES R.L.F. Correlação entre características de latossolos e parâmetros de equações de cobre e zinco. *R. Bras. Ci. Solo*, 28:965-971, 2004.
- OLIVEIRA, L.F.C.; CASTRO, M.L.L; RODRIGUES, C. & BORGES, J.D. Adsorção e deslocamento do íon cádmio em solos do cerrado. *R. Bras. Eng. Agríc. Ambient.*, 14:848–855, 2010.
- PIERANGELI, M.A.P.; GUILHERME, L.R.G.; CURI, N.; ANDERSON, S.J. & LIMA, J.M. Adsorção e dessorção de cádmio, cobre e chumbo por amostras de latossolos pré-tratadas com fosforo. *R. Bras. Ci. Solo*, 28:377-384, 2004.
- PIERANGELI, M.A.P.; GUILHERME, L.R.G.; CURI, N.; COSTA, E.T.S.; LIMA, J.M.; MARQUES, J.J.G.S.M. & FIGUEIREDO, L.F.P. Comportamento sortivo, individual e competitivo, de metais pesados em latossolos com mineralogia contrastante. *R. Bras. Ci. Solo*, 31:819-826, 2007.
- PIERANGELI, M.A.P.; GUILHERME, L.R.G.; OLIVEIRA, L.R.; CURI, N. & SILVA, M.L.N. Efeito da força iônica da solução de equilíbrio na adsorção de cádmio em Latossolos brasileiros. *Pesq. Agropec. Bras.*, 38:737-745, 2003.
- PIERANGELI, M.A.P.; GUILHERME, L.R.G.; OLIVEIRA, L.R.; CURI, N. & SILVA, M.L.N. Efeito da força iônica da solução de equilíbrio sobre a adsorção/dessorção de chumbo em Latossolos brasileiros. *Pesq. Agropec. Bras.*, 36:1077-1084, 2001.
- PIERANGELI, M.A.P.; GUILHERME, L.R.G.; CURI, N.; SILVA, M.L.N.; LIMA, J.M. & COSTA, E.T.S. Efeito do pH na adsorção e dessorção de cádmio em latossolos brasileiros. *R. Bras. Ci. Solo*, 29:523-532, 2005.

- ROTH, E.; MANCIER, V. & FABRE, B. Adsorption of cadmium on different granulometric soil fractions: Influence of organic matter and temperature. *Geoderma*, 189-190:133-143, 2012.
- SASTRE, J.; RAURET, G. & VIDAL, M. Effect of the cationic composition of sorption solution on the quantification of sorption–desorption parameters of heavy metals in soils. *Environ. Pollut.*, 140:322-339, 2006.
- SILVEIRA, M.L.A; ALLEONI, L.R.F; CASAGRANDE; J.C. & CAMARGO, O.A. Energia livre da reação de adsorção de cobre em latossolos ácidos. *Sci. Agric.*, 56:1117-1122, 1999.
- SPOSITO, G. *The chemistry of soils*. New York: Oxford University Press, 2008. 329p.
- TESSIER, A.; CAMPBELL, P.G. C. & BISSON, M.; Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals. *Anal. Chem.*, 51:844-851, 1979.
- URE, A.M.; QUEVAUVILLER, P.H.; MUNTAU, H. & GRIEPINK, B. Speciation of heavy metals in soils and sediments. An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the commission of the european communities. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 51:135-151, 1993.
- WINDMOLLER, C.C. *Especiação de mercúrio em solos contaminados por análise de termodessorção acoplada à absorção atômica*. Campinas, Universidade Estadual de Campinas, 1996. 107p. (Tese de Doutorado).
- XIAOHONG, Y.; LIJUN, Z.; BAIWEI, G. & SHOUYANG, H. Adsorption of mercury on laterite from Guizhou Province, China. *J. Environ. Sci.*, 20:1328-1334, 2008.
- XUE, T.; WANG, R.Q.; ZHANG, M.M. & DAI, J.L. Adsorption and Desorption of Mercury(II) in Three Forest Soils in Shandong Province, China. *Pedosphere*, 23:265-272, 2013.
- YANG, Y.; LIANG, L. & WANG, D. Effect of dissolved organic matter on adsorption and desorption of mercury by soils. *J. Environ. Sci. (China)*, 20:1097-1102, 2008.
- ZHAO, X.; JIANG, T. & DU, B. Effect of organic matter and calcium carbonate on behaviors of cadmium adsorption-desorption on/from purple paddy soils. *Chemosphere*, 99:41-48, 2014.

## **CAPÍTULO 4**

# **AVALIAÇÃO DA VULNERABILIDADE DOS SOLOS PERANTE MERCÚRIO ELEMENTAR**

### **1. INTRODUÇÃO**

No Capítulo 1 foi realizada uma ampla revisão sobre o ciclo biogeoquímico do mercúrio. Mostrou-se que a atmosfera tem um papel significativo no ciclo biogeoquímico do mercúrio, o qual se difere do ciclo dos demais metais, dada sua volatilidade. A maior parte do mercúrio da atmosfera está na forma de mercúrio gasoso elementar, que tem um longo período de vida (6-18 meses) e, por isso, pode ser transportado ao redor do planeta, sendo caracterizado como um poluente global (UNEP, 2008). O mercúrio atmosférico pode ser depositado no solo e águas através de diferentes vias. Após sua deposição, o mercúrio pode ser metilado, através de mecanismos bióticos ou abióticos (Fergusson, 1990), ou sofrer reações de oxirredução, complexação, precipitação etc. No presente trabalho, especial atenção é dada para o processo de oxidação do mercúrio elementar.

A oxidação abiótica do mercúrio elementar para o íon mercúrico ocorre na atmosfera, água e solos mas, como a maior parte das pesquisas é focada nas transformações atmosféricas, pouco se conhece sobre os mecanismos de oxidação de mercúrio na água e solos (Barkay et al., 2003).

Diversos estudos têm demonstrado que a deposição atmosférica proveniente de indústrias próximas é a maior fonte de mercúrio nos solos (González-Fernández, et al., 2014; Guédron et al., 2013; Hissler & Probst, 2006; Wang et al., 2003) e águas (González-Fernández, et al., 2014; Hissler & Probst, 2006). Uma comparação de mercúrio em perfis verticais de solos com outros metais que não são emitidos por uma indústria de cloro-soda em Grenoble, França, sugere que o enriquecimento dos horizontes superficiais com mercúrio se deve à deposição atmosférica do mercúrio proveniente da indústria (Guédron et al., 2013).

Um estudo realizado recentemente em Gijon, Espanha, mostrou que os solos da área de recarga das nascentes apresentaram concentrações de mercúrio superiores ao nível de base estabelecido para arenito a nível regional e a concentração de mercúrio facilmente mobilizado é maior no horizonte superficial do solo, o que sugere o enriquecimento mercúrio via deposição atmosférica. De acordo com os autores, a deposição atmosférica de atividades industriais vizinhas é a fonte de mercúrio, que é depositado sobre a superfície e se acumula no solo (González-Fernández et al., 2014).

Experimentos de campo mostraram uma correlação positiva entre a concentração de mercúrio na atmosfera e o conteúdo de mercúrio em um Cambissolo (Wang et al., 2003). Os mesmos autores demonstraram em experimentos simulados que teores mais elevados de mercúrio elementar no ar resultaram em um teor de mercúrio superior, retido em uma amostra específica do solo, embora não tenham avaliado diferentes classes de solos no processo de retenção. Essa avaliação seria importante porque estudos têm demonstrado que as características do solo afetam o fluxo de mercúrio entre o ar e o solo (Liu et al., 2014; Hissler & Probst, 2006).

Neste trabalho, é discutida a função das propriedades químicas e físicas dos solos nos processos de retenção e de oxidação atmosférica de mercúrio em solos tropicais com base em experimentos de incubação de solos com mercúrio elementar, análise de termodesorção e espectrometria de absorção atômica com vapor frio. Portanto, esse trabalho não se trata, simplesmente, de simular a contaminação de solos por mercúrio gasoso, mas diferenciar, ao máximo, os processos de retenção e oxidação de mercúrio gasoso em solos tropicais e entre seus horizontes (horizontes A e B).

A técnica de termodesorção foi apresentada brevemente no Capítulo 2 e será discutida mais detalhadamente nesse capítulo, considerando-se que a mesma é a principal técnica utilizada para o estudo da acumulação e oxidação do mercúrio nos solos, tema desse capítulo.

Windmoller e colaboradores (1996) mostraram que a termodesorção acoplada à espectrometria de absorção atômica, TDAAS, permite a identificação de espécies de mercúrio em diferentes estados de oxidação, através das suas faixas de temperatura características de liberação. O método foi aplicado a amostras contaminadas com mercúrio de uma unidade de produção de cloro da Alemanha Oriental e de uma área de mineração de ouro em Pocono, Mato Grosso, Brasil, bem como amostras de solo sintético obtido pela adição de matrizes pré-aquecidas do solo com as seguintes espécies de mercúrio: Hg, Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, HgCl<sub>2</sub>, HgO e HgS. Segundo os pesquisadores, a TDAAS é útil para estudar a especiação do mercúrio e sua dinâmica no solo e, portanto, pode ser utilizada como ferramenta para monitoramento das reações de oxidação do mercúrio no solo.

Empregando-se a TDAAS, verifica-se que o mercúrio elementar é liberado a partir da temperatura ambiente até 180°C, com temperatura correspondente ao máximo de absorvância em 150°C. O íon Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup> é liberado um pouco depois, de 180°C até aproximadamente 240°C, sendo um sinal mais fino que os das ligações de Hg<sup>2+</sup>, as quais são termicamente dessorvidas a temperaturas mais altas, acima de 200 °C (Windmoller et al., 2007; Valle et al., 2006).

Recentemente, Rumayor e colaboradores (2013) caracterizaram a faixa de termodessorção de um amplo conjunto de compostos de mercúrio I e II como haletos, cianeto, nitratos, tiocianato, sulfeto, óxido, dentre outros (Rumayor et al., 2013).

A termodessorção pode ser empregada para auxiliar na interpretação da influência da matriz do solo na retenção do mercúrio. Por exemplo, dados gerados pela TDAAS juntamente com as características físicas e químicas dos solos mostraram que a matéria orgânica desempenha um papel importante na acumulação de mercúrio nos solos estudados (Valle et al., 2005; Palmieri et al., 2006). Além disso, a termodessorção também é empregada em estudos de cinética de oxidação de mercúrio (Windmoller et al., 2007; Valle et al., 2006). Estudos cinéticos de oxidação e redução de mercúrio em solos amazônicos de áreas não impactadas por garimpos de ouro mostraram que um dos processos (oxidação ou redução) pode prevalecer sobre o outro, o que, no caso daqueles solos, por exemplo, pode resultar em um acúmulo de  $Hg^{2+}$ , principalmente ligado à matéria orgânica (Valle et al., 2006).

A termodessorção continua sendo estudada e avaliada para especiação de mercúrio em solos e sedimentos (Reis et al., 2015) e outros materiais (Rumayor et al., 2015) inclusive para fins de análise quantitativa (Reis et al., 2012). No presente trabalho também propomos um método quantitativo de análise de mercúrio em solos por termodessorção o qual é apresentado e discutido no Apêndice.

## **2. PARTE EXPERIMENTAL**

### **2.1. Incubação**

As amostras de solo (Tabela 2.3) foram submetidas ao processo de incubação descrito a seguir.

Mediu-se cerca de 2,00000 g de cada solo, em placas de plástico *Milipore*, diâmetro interno de 50 mm e distribuíram-nas em cinco dessecadores idênticos, diâmetro interno de 160 mm, aleatoriamente, mas de tal maneira que os horizontes A e B de um mesmo solo ficassem no mesmo dessecador, a fim de se assegurar que ambos os horizontes de um mesmo solo fossem submetidos a idênticas condições de incubação. Colocou-se uma placa de Petri, diâmetro interno de 50 mm, contendo 100,0 g de mercúrio metálico e dois béqueres contendo água ultrapura dentro de cada dessecador (Figura 4.). Os dessecadores foram então fechados sob pressão reduzida.

Após duas semanas, os béqueres contendo água foram retirados porque as paredes internas dos dessecadores ficaram cobertas com gotículas de água. Os dessecadores foram deixados abertos durante 48 horas e foram novamente fechados permanecendo fechados durante quatro meses: os três primeiros meses sob pressão reduzida e o último mês sob pressão ambiente. As amostras foram então retiradas dos dessecadores e deixadas durante 24 horas expostas ao ar, sob temperatura ambiente e logo foram submetidas à análise de termodesorção. Os solos que apresentaram picos característicos da liberação de mercúrio nas formas menos oxidadas ( $\text{Hg}^0$  e  $\text{Hg}_2^{2+}$ ) foram novamente analisados para verificação de alterações nos perfis de termodesorção, após uma semana de exposição ao ar.

O teor de mercúrio natural dessas amostras foi previamente determinado, em triplicata, com massas exatas de amostra (em torno de 0,1000 g), empregando-se o analisador direto de mercúrio DMA-80 da Milestone, como descrito no Capítulo 2. A veracidade da técnica foi verificada analisando-se os materiais de referência certificados *Montana Soil Nist-2711* ( $6,25 \pm 0,19 \mu\text{g g}^{-1}$ ) e *River Sediment GBW-GBW 08301 RCV 8221* ( $0,220 \pm 0,040 \mu\text{g g}^{-1}$ ) no DMA-80.



**Figura 4.1.** Experimento de incubação dos solos com vapor de mercúrio: (a) Esquema do dessecador com mercúrio, água e amostras. (b) Solos distribuídos no dessecador.

## 2.2. Análise de termodesorção

Empregou-se o sistema descrito no item no item 2.1 do Capítulo 1. A termodesorção das amostras incubadas foi realizada numa taxa de aquecimento de  $33^{\circ}\text{C min}^{-1}$  até  $600^{\circ}\text{C}$  e empregando-se nitrogênio como gás de arraste (fluxo de  $200 \text{ mL min}^{-1}$ ). A massa de solo empregada na análise variou de 0,0100 g a 0,1500 g em função do teor de mercúrio adsorvido.

As amostras cujos termogramas apresentaram absorvância superior a um foram analisadas novamente empregando-se menor massa. As amostras cujos termogramas apresentaram mais de um pico foram novamente analisadas após uma semana.

Os termogramas, obtidos no formato de figura, foram digitalizados utilizando-se o programa *Digitize* e os dados convertidos em curvas empregando-se o programa *Microcal Origin 8.0*. Esse programa também foi empregado para realização dos demais tratamentos matemáticos como cálculo da área sob a curva do termograma, correção da linha de base etc. Para que os termogramas pudessem ser diretamente comparáveis, após digitalização dos mesmos foram construídos termogramas cujos valores de absorvância foram divididos pela massa medida de amostra. Assim, a absorvância apresentada nos termogramas (absorvância normalizada) equivale à absorvância x 10 por grama de solo. A área calculada sob a curva dos termogramas normalizados foi chamada de *área normalizada*.

## 2.3. Extração e quantificação do mercúrio retido

No capítulo anterior mostrou-se que a extração em temperatura ambiente com solução de ácido nítrico é eficiente para a extração total do mercúrio adicionado ao solo. Além disso, mostrou-se que a solução de nitrato de potássio é mais adequada para extração da fração trocável de mercúrio. Por isso, esses procedimentos também foram empregados para extração do mercúrio atmosférico retido, conforme descrito a seguir.

### 2.3.1. Fração total (FT)

Adicionou-se um volume de 10,00 mL de solução de ácido nítrico 1:1 em um tubo *falcon*, em duplicata, contendo exatamente cerca de 0,10000 g de solo, TFSA, incubado com mercúrio elementar. Agitou-se o sistema durante uma hora em mesa horizontal (mesa TECNAL, 175 rpm, o tubo em posição vertical) e deixou-se em repouso durante 16 horas.

O solo foi então filtrado com papel de filtro faixa preta, lavado com água ultrapura e o sobrenadante recolhido foi transferido para um balão volumétrico de 50,00 mL, o qual foi avolumado com água ultrapura. Esta solução foi analisada para determinação do teor de mercúrio. O branco desse procedimento foi obtido submetendo-se cada solo não incubado com mercúrio elementar ao mesmo procedimento de extração acima explicado. O procedimento foi realizado em duplicata tanto para o solo original quanto para o solo incubado. O sobrenadante foi separado por centrifugação e analisado para determinação do teor de mercúrio.

### **2.3.2. Fração Disponível (FD)**

Adicionou-se um volume de 20,00 mL de solução de nitrato de potássio  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  em um tubo *falcon*, em duplicata, contendo exatamente cerca de 1,0000 g do solo, TFSA, incubado com mercúrio elementar. Agitou-se o sistema em mesa horizontal (mesa TECNAL, 175 rpm, o tubo em posição vertical) durante 12 horas. O sobrenadante foi separado por centrifugação a 3500 rpm por dez minutos, e analisado para determinação do teor de mercúrio. A percentagem da fração disponível (%FD) foi calculada pela relação entre o teor de mercúrio da fração disponível e a fração total.

### **2.3.3. Quantificação**

A quantificação do teor de mercúrio das soluções aquosas obtidas a partir dos procedimentos de extração descritos anteriormente foi realizada por espectrometria de absorção atômica com vapor frio (CVAAS) em laboratório externo acreditado<sup>3</sup>.

---

<sup>3</sup>Geochemical Technology Serviços Analíticos e Ambientais S/A, Nova Lima, Minas Gerais. Espectrofotômetro de absorção atômica marca Perkin Elmer, modelo FIMS 400. Método: 7470A/1994 USEPA SW-846. Material de Referência Certificado: SPEX Certiprep, 19-204HGY, lote: 101049.

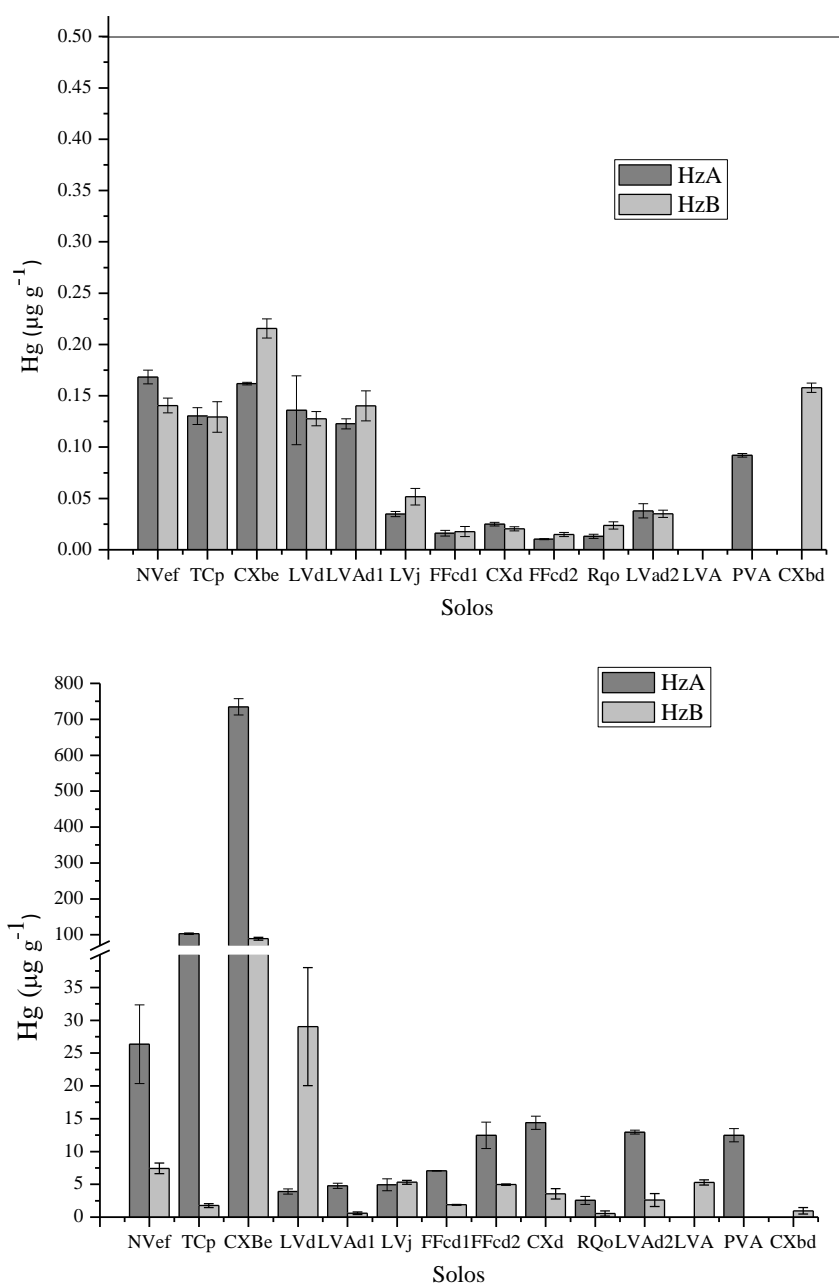


### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O principal objetivo do trabalho não foi simular uma contaminação de solos por mercúrio elementar, tal como ocorreria de forma natural, mas diferenciar ao máximo os processos de retenção em diferentes solos tropicais e em diferentes horizontes (A e B), quando em contato com vapor de mercúrio. Para isso, os solos foram submetidos à exposição de grande quantidade de vapor de mercúrio durante um longo período. Em função do longo tempo de exposição e das altas concentrações de mercúrio, pode-se considerar que a quantidade de mercúrio retida por cada amostra de solo corresponde à capacidade máxima de retenção de mercúrio pelos solos nas condições estudadas (contato com mercúrio, pH, umidade, microrganismos etc.).

Conforme discutido no Capítulo 2, todas as amostras analisadas apresentam teores naturais de mercúrio abaixo do limite de prevenção de  $0,5000 \mu\text{g g}^{-1}$  (Figura 4.2a) estabelecido pelas normas ambientais brasileiras para solos (COPAM, 2011), com valor máximo de  $0,215 \pm 0,009 \mu\text{g g}^{-1}$  e média de  $0,08 \pm 0,06 \mu\text{g g}^{-1}$ . A maioria dos termogramas gerados pelas análises por TDAAS dos solos antes da incubação apresentou picos muito discretos ou ausência de picos devido aos baixos teores de mercúrio nos solos. Todavia, para os termogramas onde foi possível observar a presença de pico, esse apareceu na região característica de  $\text{Hg}^{2+}$ , entre 250 e 400°C, segundo Valle et al. (2005).

Após a incubação, os teores de mercúrio variaram entre  $0,6 \pm 0,2 \mu\text{g g}^{-1}$  e  $735 \pm 23 \mu\text{g g}^{-1}$  (Figura 4.2b), com média de  $44 \pm 146 \mu\text{g g}^{-1}$ . O alto desvio padrão evidencia a grande variação de retenção de mercúrio pelos solos, ou seja, a retenção de mercúrio é dependente das características do solo pois, apesar de todas as amostras terem sido submetidas às mesmas condições de incubação (atmosfera de mercúrio, umidade etc.), os teores de mercúrio retidos variaram muito.



(b)

**Figura 4.2.** Teor de mercúrio nos solos: (a) Antes da incubação, determinados em triplicata, empregando-se o DMA-80. A linha plotada paralela ao eixo  $x$  com  $y = 0,5000 \mu\text{g g}^{-1}$  representa o nível de prevenção limite de prevenção estabelecido pelas normas ambientais brasileiras para solos (COPAM, 2011). (b) Após a incubação, determinados em duplicata por CVAAS.

### 3.1. Capacidade de retenção e acumulação do mercúrio dos solos

Na Tabela 4.1 são mostrados os teores de mercúrio natural das amostras e os teores de mercúrio presentes nos solos após a incubação com mercúrio elementar. Nessa tabela também são mostrados os valores calculados das absorvâncias normalizadas (razão entre a área sob a curva e a massa de amostra empregada na análise) e os fatores de acumulação de mercúrio para cada solo, ou seja, a razão entre o teor de mercúrio antes e após a incubação.

Os fatores de acumulação de mercúrio, ou seja, a razão entre os teores de mercúrio antes e após a incubação, variaram de 4 a 4539 (Tabela 4.1). Das 23 amostras estudadas, apenas a LVAd<sub>1</sub>-B apresenta fator de acumulação inferior a 10, cinco amostras apresentaram fatores de acumulação entre 14 e 53 (TCp-B, RQo-C, LVd-A, LVAd-A, e NVef-B), oito apresentaram fatores de acumulação entre 74 e 227 (LVAd<sub>2</sub>-B, LVj-B, FFcd<sub>1</sub>-B, PVA-A, LVj-A, NVef-A, CXd-B, RQo-A, LVd-B) e as demais amostras apresentaram fatores de acumulação superiores a 335, destacando-se as amostras FFcd<sub>2</sub>-A e CXbe-A que apresentaram fatores de acumulação de 1208 e 4539, respectivamente.

Os resultados mostrados na Tabela 4.1 evidenciam que a retenção de mercúrio é dependente das características do solo e, além disso, varia com o horizonte. Comparando-se horizontes A e B do mesmo solo (Figura 4.2b), em quase todos, o horizonte A adsorveu uma quantidade de mercúrio superior ao horizonte B. O fator de acumulação de mercúrio (Tabela 4.1) dos horizontes A em relação aos horizontes B variou de 1,4 a 57, sendo que para um único solo (LVd) a relação entre os fatores de acumulação dos horizontes A e B foi menor que um, tendo o horizonte B acumulado cerca de 10 vezes mais mercúrio que o horizonte A. O solo que apresentou maior fator de acumulação do horizonte A em relação ao horizonte B foi o solo TCp.

Considerando-se que a principal diferença entre os horizontes A e B desses solos seja o teor de matéria orgânica, podemos inferir que a matéria orgânica exerce um papel fundamental na retenção de mercúrio, embora o teor de mercúrio retido não tenha apresentado correlação significativa com o teor de matéria orgânica. Ravichandran (2003) discute esse comportamento para sistemas aquáticos e explica que a falta de correlação entre esses dois parâmetros não significa que a interação entre a matéria orgânica e o mercúrio seja fraca ou pouco expressiva visto que a ligação do mercúrio com a matéria orgânica é controlada por uma pequena fração de moléculas que apresentam grupos funcionais contendo enxofre.

**Tabela 4.1.** Área normalizada após incubação (razão entre a área do termograma e a massa de amostra analisada na TDAAS), teores de mercúrico antes (teor natural) e depois (teor extraído por solução de HNO<sub>3</sub>) da incubação, fator de acumulação de cada solo (razão entre os teores de mercúrio antes e depois da incubação) e razão entre os fatores de acumulação dos horizontes A (Af<sub>HZA</sub>) e horizontes B (Af<sub>HZB</sub>)

Solo	Horizonte	Área normalizada após incubação	Teor de mercúrio (µg g <sup>-1</sup> )		Fator de acumulação	Af <sub>HZA</sub> /Af <sub>HZB</sub>
			Antes da incubação	Depois da incubação		
PVA	A	11648	0,092(2)	12(1)	136	-
LVA	B	11645	<LQ	5,3(4)	5,29x10 <sup>7*</sup>	-
CXbd	B	604	0,136(33)	1,0(5)	6	-
LVd	A	4521	0,128(7)	3,9(4)	29	0,13
	B	23823	0,123(5)	29(9)	227	
LVAd <sub>1</sub>	A	7195	0,140(14)	4,8(4)	39	9,1
	B	629	0,035(2)	0,6(2)	4	
LVj	A	8577	0,052(8)	4,9(9)	142	1,4
	B	5959	0,168(7)	5,3(3)	103	
NVef	A	85924	0,141(7)	26(6)	157	3,0
	B	5561	0,130(8)	7,4(8)	53	
TCp	A	49811	0,129(14)	103(2)	794	57
	B	11668	0,162(1)	1,8(3)	14	
CXbe	A	179795	0,215(9)	735(23)	4539	11
	B	45190	0,158(4)	89(4)	414	
FFcd <sub>1</sub>	A	11962	0,016(2)	7,05(4)	436	4,1
	B	2862	0,018(2)	1,88(6)	106	
FFcd <sub>2</sub>	A	9475	0,0103(4)	12(2)	1208	3,6
	B	3105	0,015(2)	5,0(1)	335	
CXd	A	20722	0,025(2)	14(1)	575	3,3
	B	2159	0,020(2)	3,6(8)	174	
RQo	A	4687	0,013(2)	2,5(6)	194	8,4
	C	954	0,024(3)	0,6(4)	23	
LVAd <sub>2</sub>	A	34734	0,038(7)	12,9(3)	341	4,6
	B	1528	0,035(3)	3(1)	74	

\*Valor hipotético calculado considerando-se o valor do LQ igual a 0,0001 µg kg<sup>-1</sup>. Os números entre parênteses correspondem ao desvio padrão da média, com a incerteza na última casa, com exceção dos casos em que a incerteza se encontra na dezena, onde são apresentados com dois algarismos significativos. A determinação dos teores naturais de mercúrio nos solos foi realizada, em triplicata, empregando-se o DMA-80. A determinação dos teores de mercúrio nos extratos (fração total) foi realizada, em duplicata, empregando-se a CVAAS.

O solo que apresentou maior capacidade de retenção de mercúrio foi o CXbe-A, segundo os resultados obtidos tanto pela extração com ácido nítrico quanto pela absorvância normalizada pela TDAAS. Este solo apresenta maior valor de pH (7,52) e maior CTC dentre todas as amostras. Ele também está entre os solos com maiores teores de argila e matéria orgânica. A conjugação desses fatores é responsável pela alta capacidade de adsorção desse solo, visto que fornece sítios específicos e não-específicos para adsorção de mercúrio. Explica-se, a alta superfície específica da argila permite a ocorrência de sorção física e, além disso, ela apresenta minerais que fornecem sítios de adsorção específica, como os óxidos de ferro que

estão presentes em altos teores nesse solo. A matéria orgânica também apresenta sítios específicos de adsorção como os grupos funcionais hidroxila e -SH, esse último o principal responsável pelas ligações químicas com mercúrio. Nos solos, o mercúrio se encontra provavelmente quelado principalmente com grupamentos de enxofre contidos em aminoácidos ou proteínas e ácidos húmicos (Fergusson, 1990). Por se tratar de um solo eutrófico, com elevado teor de matéria orgânica e pH próximo do neutro, características favoráveis para maior atividade microbiana a qual pode ter atuado fortemente na oxidação do mercúrio elementar (Colombo, et al., 2013; Colombo et al., 2003; Smith et al., 1998) que, após oxidado, pode ser retido por diferentes mecanismos em sítios de adsorção específica, não específica e até precipitado.

Quanto ao solo que apresentou a menor capacidade de retenção, os dois métodos (extração com ácido nítrico com quantificação por CVAAS, e a absorvância normalizada, após análise de TDAAS) não foram exatamente concordantes com a ordem da capacidade de adsorção, mas concordam que os solos com menores capacidades de adsorção são RQo-C, CXbd-B e LVAd<sub>1</sub>-B. Os solos RQo-C e CXbd-B são solos arenosos e apresentam valores muito baixos de CTC, pH, teores matéria orgânica, argila e óxidos de ferro, características que não favorecem a adsorção de mercúrio nos solos.

Na Tabela 4.2 são mostrados os coeficientes de correlação de Pearson entre as características dos solos e o teor de mercúrio retido em cada horizonte e em todo o solo. Os teores de mercúrio obtidos pela extração com ácido nítrico, por CVAAS, e a absorvância normalizada, após análise de TDAAS, apresentam uma correlação alta e significativa entre si ( $r = 0,90$ , com 95% de confiança pelo teste  $t$ ), ou seja, os métodos foram concordantes na comparação de retenção de mercúrio pelos solos estudados. Tanto os teores de mercúrio extraído quanto as absorvâncias normalizadas apresentaram correlação significativa com o pH ( $r = 0,65$  e  $r = 0,74$ , respectivamente), CTC ( $r = 0,57$  e  $r = 0,66$ , respectivamente) e teor de óxidos de ferro amorfo substituído isomorficamente por alumínio ( $r = 0,55$  e  $r = 0,60$ , respectivamente).

Ainda de acordo com a Tabela 4.2, verifica-se que as correlações do teor de mercúrio extraído e das absorvâncias normalizadas com as variáveis pH e CTC são bem maiores nos horizontes A e que provavelmente sejam muito influenciadas pela matéria orgânica. Novamente a termodesorção mostrou-se mais sensível, com exceção do pH, no horizonte B, que apresentou praticamente os mesmos coeficientes de correlação com os resultados dos dois métodos. Quando se estudam os horizontes separadamente, fica mais evidente como a matéria orgânica parece desempenhar um papel de destaque. Nos horizontes A, a correlação do

mercúrio retido com o pH foi em média 26,5% mais alta, quando comparado com o solo inteiro. Por outro lado, a importância do pH na retenção do mercúrio no horizonte B parece bem menor. Os elevados coeficientes de correlação do pH com a retenção de mercúrio devem ser devidos à extrema importância do pH nos processos sortivos no solo. A elevação do pH pode, por exemplo, elevar a quantidade de cargas negativas do solo e a sua CTC nas frações orgânica e minerais, em solos de carga variável (McBride, 1994; Zhang & Zhang, 1997).

**Tabela 4.2.** Coeficientes de correlação de Pearson entre as características dos solos e o teor de mercúrio retido em cada horizonte e em todo o solo

	Absorbância Normalizada <sup>(1)</sup>			Teor extraído de mercúrio <sup>(2)</sup>		
	Solo	Horizonte A	Horizonte B	Solo	Horizonte A	Horizonte B
Absorbância normalizada	1,00	1,00	1,00	0,90*	0,91*	0,85*
Teor de mercúrio extraído	0,90*	0,91*	0,85*	1,00	1,00	1,00
Teor natural de mercúrio	0,50*	0,60*	0,75*	0,36	0,45	0,63*
pH <sub>H2O</sub>	0,74*	0,92*	0,62*	0,65*	0,84*	0,63*
pH <sub>KCl</sub>	0,65*	0,89*	0,70*	0,61*	0,88*	0,52
CTC <sup>(3)</sup>	0,66*	0,85*	0,08	0,57*	0,72*	0,17
Argila <sup>(4)</sup>	0,31	0,52*	0,69*	0,25	0,41	0,47
Silte <sup>(4)</sup>	0,17	0,19	0,02	0,22	0,28	-0,01
Areia <sup>(4)</sup>	-0,37	-0,57*	-0,60*	-0,35	-0,55*	-0,40
%C <sup>(5)</sup>	0,26	0,15	0,06	0,31	0,27	-0,11
Fe <sub>DCB</sub> <sup>(6)</sup>	-0,07	-0,11	0,06	-0,06	-0,08	-0,06
Fe <sub>ox</sub> <sup>(7)</sup>	-0,07	-0,12	0,03	-0,06	-0,13	-0,12
Al <sub>DCB</sub> <sup>(8)</sup>	-0,07	-0,11	0,04	-0,04	-0,05	-0,05
Al <sub>ox</sub> <sup>(9)</sup>	0,55*	0,46	0,52*	0,60*	0,58*	0,23

\*Significante pelo t-test com 95% de confiança. <sup>(1)</sup>Razão entre a área do termograma e a massa da amostra analisada, determinada por TDAAS. <sup>(2)</sup>Teor de mercúrio extraído com solução HNO<sub>3</sub> 1:1, determinado por CVAAS. <sup>(3)</sup>Capacidade de Troca Catiônica (cmolc kg<sup>-1</sup>). <sup>(4)</sup>Teores (g kg<sup>-1</sup>). <sup>(5)</sup>Porcentagem de carbono. <sup>(6)</sup>Ferro extraído com citrato-ditionito-bicarbonato (g kg<sup>-1</sup>). <sup>(7)</sup>Ferro extraído com oxalato ácido de amônio (g kg<sup>-1</sup>). <sup>(8)</sup>Alumínio extraído com citrato-ditionito-bicarbonato (g kg<sup>-1</sup>). <sup>(9)</sup>Alumínio extraído com oxalato ácido de amônio (g kg<sup>-1</sup>).

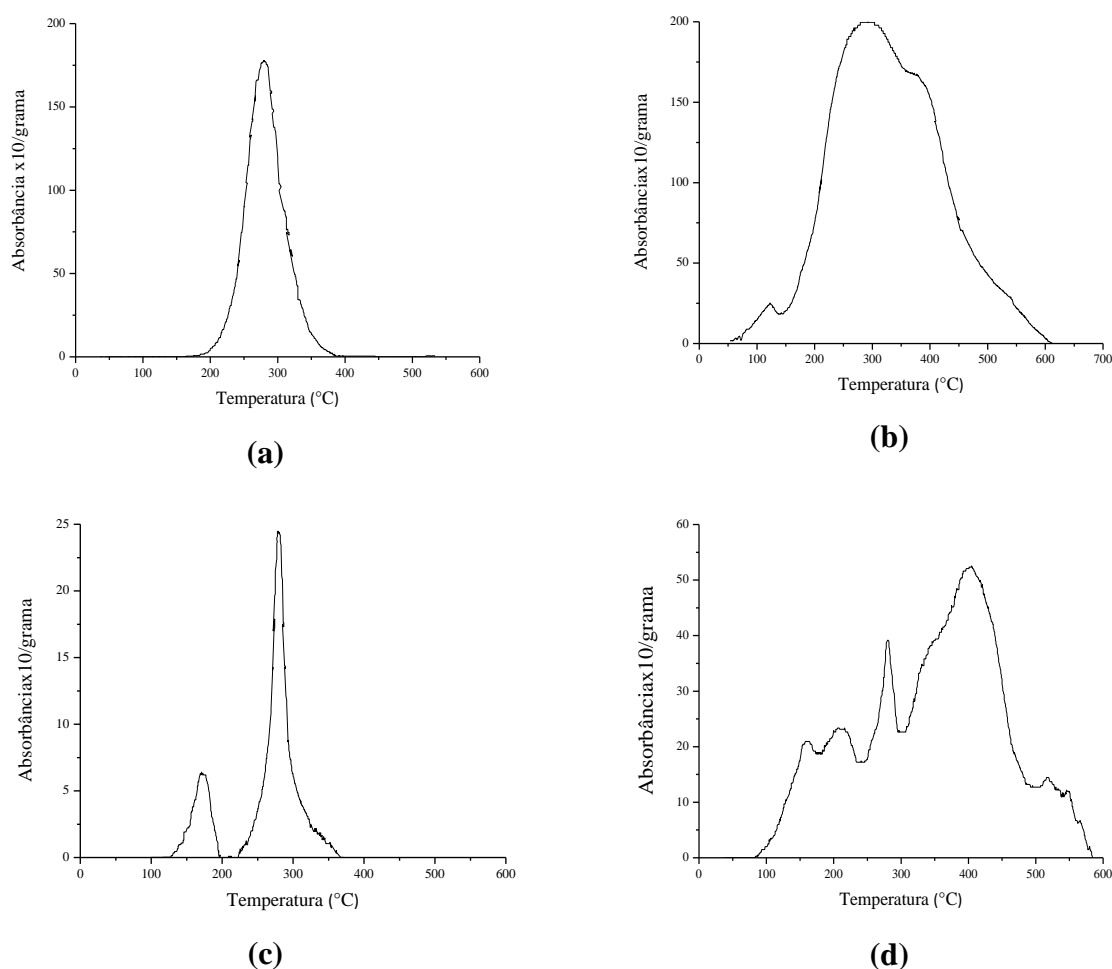
O pH é uma propriedade que influencia na adsorção específica (Yu et al., 1997) e não específica de metais (Ji & Li, 1997); na formação de precipitados e nos processos redox (McBride, 1994). Outra característica importante dos solos com pH próximo da neutralidade, elevadas eutroficiência e matéria orgânica é uma maior atividade microbiana, que pode ser responsável pela oxidação do Hg<sup>0</sup> em contato com os solos, como será melhor discutido mais adiante. Bactérias podem oxidar o mercúrio elementar para íon mercúrico (Colombo, et al., 2013; Colombo et al., 2003; Smith et al., 1998) o qual pode ser adsorvido pelo solo.

Uma vez oxidado a  $\text{Hg}^{2+}$ , a CTC, inorgânica e orgânica, os óxidos de ferro e a matéria orgânica são importantes fatores na retenção do mercúrio ao solo. A primeira porque promove a adsorção eletrostática e os últimos porque promovem, também, a adsorção específica, com a formação de ligações com caráter fortemente covalente (Yu et al., 1997). Como a CTC de solos altamente intemperizados é fortemente dependente das cargas negativas da matéria orgânica (Ji & Li, 1997; McBride, 1994; Zhang & Zhang, 1997) seu efeito aparece com maior importância no horizonte superficial. A análise de correlação da CTC com os teores de mercúrio retidos nos horizontes B dos solos testados corroboram essa expectativa (Tabela 4.2). Contrariamente ao observado para o horizonte A, foram observadas correlações baixíssimas, e não significativas, da CTC com o mercúrio retido tanto pela TDAAS, quanto pela análise do extrato em ácido nítrico por CVAAS, com coeficientes de correlação de 0,08 e 0,17, respectivamente.

### **3.2. O papel da matéria orgânica na retenção e oxidação do mercúrio elementar**

A relevância da matéria orgânica na retenção de mercúrio foi discutida por Hissler e Probst (2006) que mostraram que a maior parte da deposição do mercúrio atmosférico é capturado pela matéria orgânica contida em solos e sedimentos de córregos. Rennerberg e Duda (2001) mostraram que décadas após a contaminação de solos por mercúrio metálico, mais de 85% do mercúrio se encontrava associado à matéria orgânica. Guedron e colaboradores (2013), estudando mecanismos de incorporação de mercúrio nos solos ao redor de uma indústria de cloro-soda, concluíram que o mercúrio deveria estar fortemente ligado à matéria orgânica.

Os termogramas obtidos mostram que 15 das 23 amostras apresentaram apenas um pico em torno de  $300^{\circ}\text{C}$  (Figura 4.3a), região característica de liberação de  $\text{Hg}^{2+}$ , evidenciando a oxidação do mercúrio durante o procedimento de incubação nas condições estudadas. Foram ainda observados outros três tipos de termogramas: termograma com um pico na região característica da termodessorção de  $\text{Hg}^{2+}$  com um ombro iniciando-se em torno de  $100^{\circ}\text{C}$  (Figura 4.3b), característica da termodessorção de mercúrio nas formas menos oxidadas ( $\text{Hg}^0$  e  $\text{Hg}_2^{2+}$ ); termograma com dois picos distintos, um entre  $100$  e  $200^{\circ}\text{C}$  e outro em torno de  $300^{\circ}\text{C}$  (Figura 4.3c) e termograma bem alargado, com diversos picos, iniciando-se em por volta de  $100^{\circ}\text{C}$  (Figura 4.3d).



**Figura 4.3.** Perfil dos termogramas: (a) pico característico de  $\text{Hg}^{2+}$ ; (b) banda larga com pico de  $\text{Hg}^{2+}$  e um ombro de  $\text{Hg}^0/\text{Hg}_2^{2+}$ ; (c) dois picos: primeiro de  $\text{Hg}^0/\text{Hg}_2^{2+}$  e segundo de  $\text{Hg}^{2+}$ ; (d) banda larga com múltiplos picos.

Das 15 amostras com perfil similar à figura 4.3(a), dez são horizontes A. Considerando-se que a principal diferença entre os horizontes A e B de um mesmo solo é o teor de matéria orgânica, deduz-se que a matéria orgânica influencia na oxidação do mercúrio, a qual pode ocorrer por via biótica (Colombo, et al., 2014; Colombo et al., 2013; Smith et al., 1998) ou por via abiótica (Yamamoto, 1995).

A oxidação abiótica do mercúrio se dá porque a matéria orgânica possui grupamentos –SH que apresentam alta afinidade pelo íon mercúrio e, conforme estudos já demonstraram (Yamamoto, 1995), a oxidação do mercúrio é estimulada pela presença de compostos com alta afinidade pelo íon  $\text{Hg}^{2+}$ .

A contribuição microbiana para a fase de oxidação no ciclo do mercúrio foi primeiramente discutida por Smith e colaboradores (1998) que mostraram que bactérias típicas dos solos (*Bacillus* e *Streptomyces*) podem oxidar mercúrio elementar para  $\text{Hg}^{2+}$  por vias

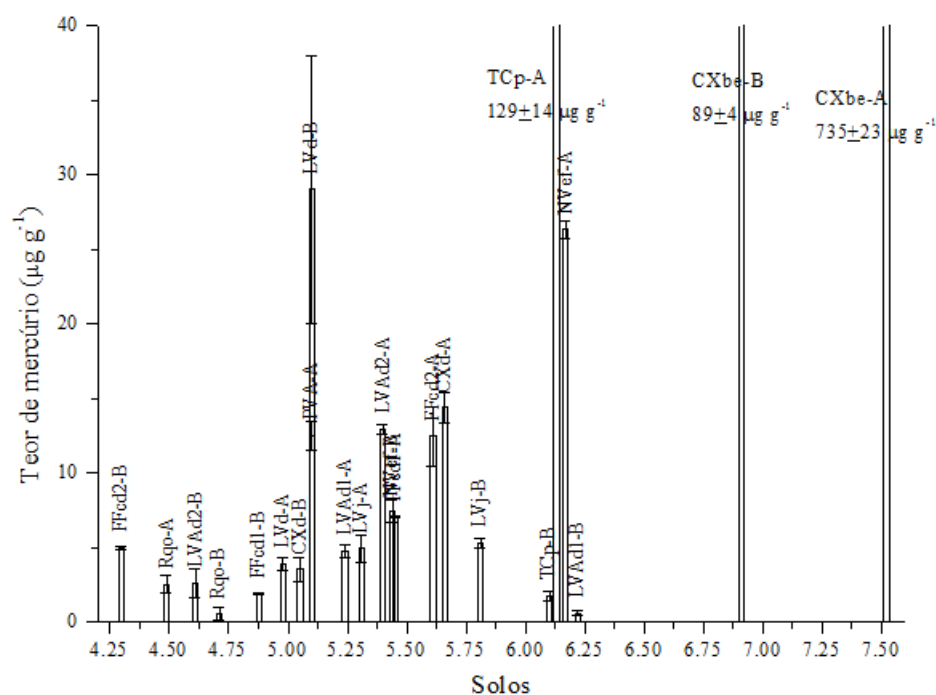


enzimáticas. Estudos recentes mostram que a oxidação do mercúrio também pode ocorrer via bactérias anaeróbicas (Colombo, et al., 2013; Colombo et al., 2014).

A oxidação muito provavelmente está ocorrendo na superfície do solo, no momento, ou após a adsorção do mercúrio elementar. A atmosfera rarefeita e saturada em vapor de mercúrio do interior do dessecador garante a presença de mercúrio elementar. Se o mercúrio fosse oxidado no ar e depois depositado, não haveria muita diferença entre os perfis de termodessorção das amostras de um mesmo dessecador (tanto qualitativamente, quanto quantitativamente) o que está longe do que foi observado. Esse comportamento comprova que as características do solo exercem um papel fundamental na retenção e na transformação química do mercúrio adsorvido.

Na atmosfera, onde 95% do mercúrio total está na forma elementar, o  $\text{Hg}^0$  é lentamente oxidado para  $\text{Hg}^{2+}$ , tendo sido o ozônio considerado o principal oxidante (Morel et al., 1998). Considerando-se que a concentração de ozônio é praticamente nula no interior do dessecador, uma via abiótica de oxidação provável é através do oxigênio em contato com o solo que pode oxidar o mercúrio elementar presente na interface ar-solo. Uma vez na forma de  $\text{Hg}^{2+}$ , o mercúrio é facilmente complexado pela matéria orgânica.

De acordo com Yamamoto (1995), a conversão de  $\text{Hg}^0$  para  $\text{Hg}^{2+}$  é rápida devido a mudança no equilíbrio entre  $\text{Hg}^0$  e  $\text{Hg}^{2+}$  causada pela formação do complexo estável  $\text{RS-Hg}^{2+}$ . Uma análise de correlação realizada apenas entre essas 15 amostras mostrou correlação positiva significativa entre o teor de mercúrio extraído e os valores de pH e CTC ( $r = 0,73$  e  $r = 0,67$ , respectivamente, com 95% de confiança). A correlação significativa com a CTC corrobora a hipótese da oxidação microbiana, visto que a maior CTC pode implicar em maior eutroficiência do solo, assim como também corrobora com este raciocínio o fato dos solos com pH próximos à neutralidade terem apresentado os maiores teores de mercúrio retidos (Figura 4.4). Ainda pela análise da Figura 4.4, pode-se notar que, abaixo de pH igual a 5, a retenção de mercúrio foi muito baixa, mesmo para o solo LVd-A que apresenta alto teor de matéria orgânica, e que os solos que apresentaram retenção muito baixa de mercúrio em pH superior a 5 são todos horizontes B (TCp-B e LVAd<sub>1</sub>-B).

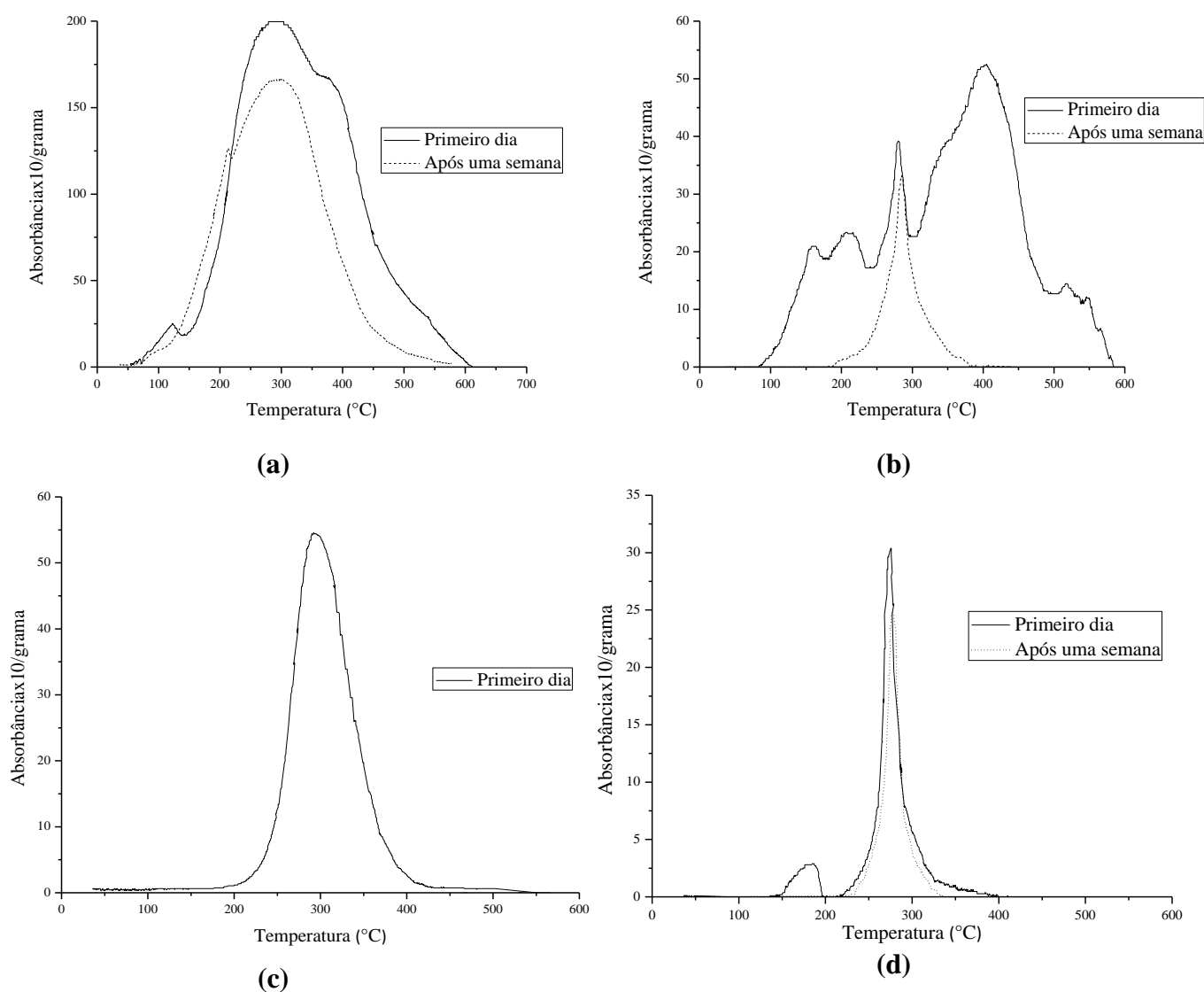


**Figura 4.4.** Teor de mercúrio das amostras incubadas com mercúrio elementar, determinados por espectrofotometria por absorção atômica em função do pH.

Pela observação das características dos solos TCp e LVA<sub>d1</sub> (Tabela 2.4), fica claro que a matéria orgânica, dentre os fatores considerados importantes na retenção de mercúrio (pH, CTC e matéria orgânica) é a mais importante. Para as amostras TCp, não se observam grandes diferenças nos valores de pH e CTC entre os horizontes A e B, sendo que o teor de matéria orgânica do horizonte A (2,92%) é 4,9 vezes superior ao do horizonte B (0,595%). Esta diferença no teor de matéria orgânica provavelmente foi responsável por uma retenção de mercúrio cerca de 46 vezes maior no horizonte A, em relação ao horizonte B deste solo (Tabela 4.1). Em outras palavras, apesar do pH elevado, da CTC semelhante à do horizonte A e de altos teores de argila no horizonte B, a quase ausência de matéria orgânica inviabilizou a retenção de grandes quantidades de mercúrio na amostra TCp-B. Os termogramas da Figura 4.5a mostram que a retenção do mercúrio no horizonte A deste solo (TCp-A) se deu com a oxidação parcial do Hg<sup>0</sup> a Hg<sup>2+</sup> e dessorção do excesso de mercúrio elementar. O termograma inicial (Primeiro dia) apresenta uma banda larga com um pequeno ombro com área de 1,23% da área total (Figura 4.5a), em temperaturas na faixa de 100°C. Esse ombro, característico de Hg<sup>0</sup>, desaparece após uma semana de exposição ao ar. Comparando-se os termogramas inicial e final, verifica-se uma diminuição de cerca de 29% da área que não seria justificada apenas pela perda de mercúrio correspondente ao ombro do termograma inicial. A deconvolução da curva inicial mostrada na Figura 4.a sugere uma banda com pico em torno de 250°C que, certamente, corresponde a Hg<sup>2+</sup>.

Além disso, o termograma da amostra analisada após uma semana inicia-se em temperatura inferior a 100°C, caracterizando a presença de  $\text{Hg}^0$  além de  $\text{Hg}^{2+}$ . Portanto, é possível que, para esse solo houve adsorção de um excesso muito grande de mercúrio elementar que foi parcialmente oxidado mas que, após uma semana, não foi completamente dessorvido. Já para a amostra TCp-B, o termograma obtido (Figura 4.5b) 24 horas após a amostra ser retirada da incubação apresenta um pico característico de  $\text{Hg}^{2+}$ , em 280°C, com área de apenas 9,00% do total (Figura 4.7b) mas também apresenta outros picos em temperaturas mais baixas, que podem significar que, nesta amostra, o mercúrio elementar apenas foi adsorvido superficialmente, por interações fracas, que se desfizeram após uma semana de exposição ao ar. O fato do pico centrado em 280°C não ter aumentado após uma semana, nos leva a crer que o mercúrio elementar inicialmente adsorvido não foi oxidado, nem permaneceu no solo, tendo sido, portanto, completamente dessorvido. As bandas observadas em temperaturas muito elevadas, no primeiro termograma, podem ter sido causadas por  $\text{Hg}^0$  aprisionado em algum microporo que se desfez com o aquecimento, e não formas oxidadas de mercúrio. Para o horizonte B, ao contrário do horizonte A, uma semana de exposição foi suficiente para dessorver o excesso de mercúrio elementar, o que demonstra que, ainda que a retenção do mercúrio elementar seja um fenômeno de fisissorção, no horizonte A, a interação com o mercúrio é mais forte que no horizonte B.

A maior importância do papel da matéria orgânica na retenção do mercúrio também ficou evidente na amostra LVAd<sub>1</sub>, onde o teor de matéria orgânica foi 5,6 vezes maior no horizonte A (2,41%) em relação ao do horizonte B (0,43%). Apesar da diferença entre os teores de matéria orgânica ser um pouco superior aos reportados para as amostras TCp, a razão da quantidade de mercúrio retida no horizonte A em relação ao horizonte B foi de 9,1 vezes, contra as 57 vezes da anterior (Tabela 4.1). Este menor fator de concentração pode ter sido compensado pelo maior pH do horizonte B (6,22), em relação ao horizonte A (5,24), associado à maior CTC no horizonte B (4,17  $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ ), em relação ao horizonte A (2,16  $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ ). Apesar desses efeitos compensatórios, a razão entre os teores de mercúrio retido quando se comparam os horizontes, para o solo LVAd<sub>1</sub> é a terceira maior, ficando atrás apenas das amostras TCp e CXbe, o que corrobora a importância da matéria orgânica.

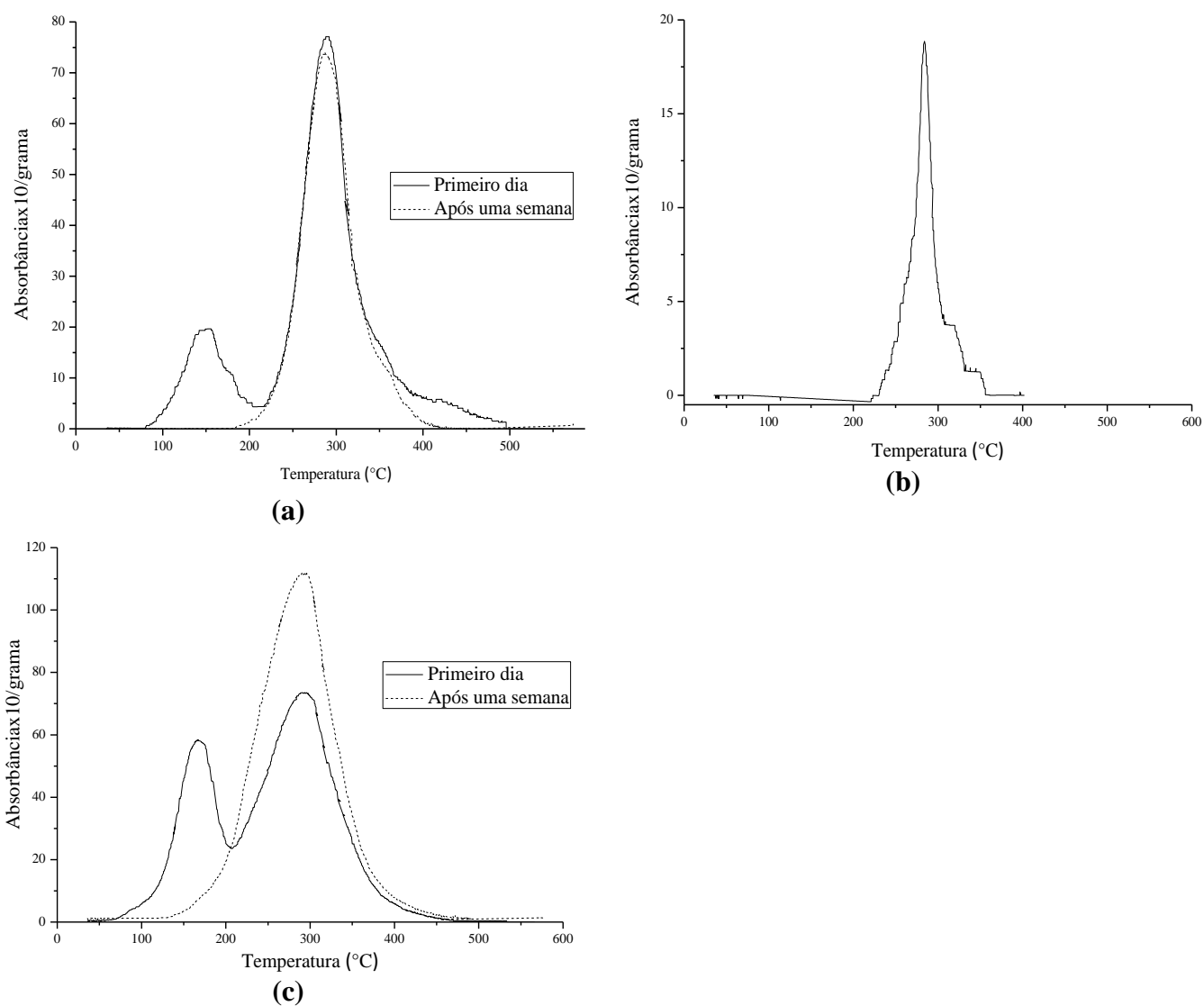


**Figura 4.5.** Termogramas corrigidos (absorbância/grama) dos solos (a) TCp, horizonte A e (b) TCp, horizonte B, primeiro dia e uma semana após o fim da incubação; (c) RQo, horizonte A, primeiro dia após o fim da incubação e (d) RQo, horizonte C, primeiro dia e uma semana após o fim da incubação.

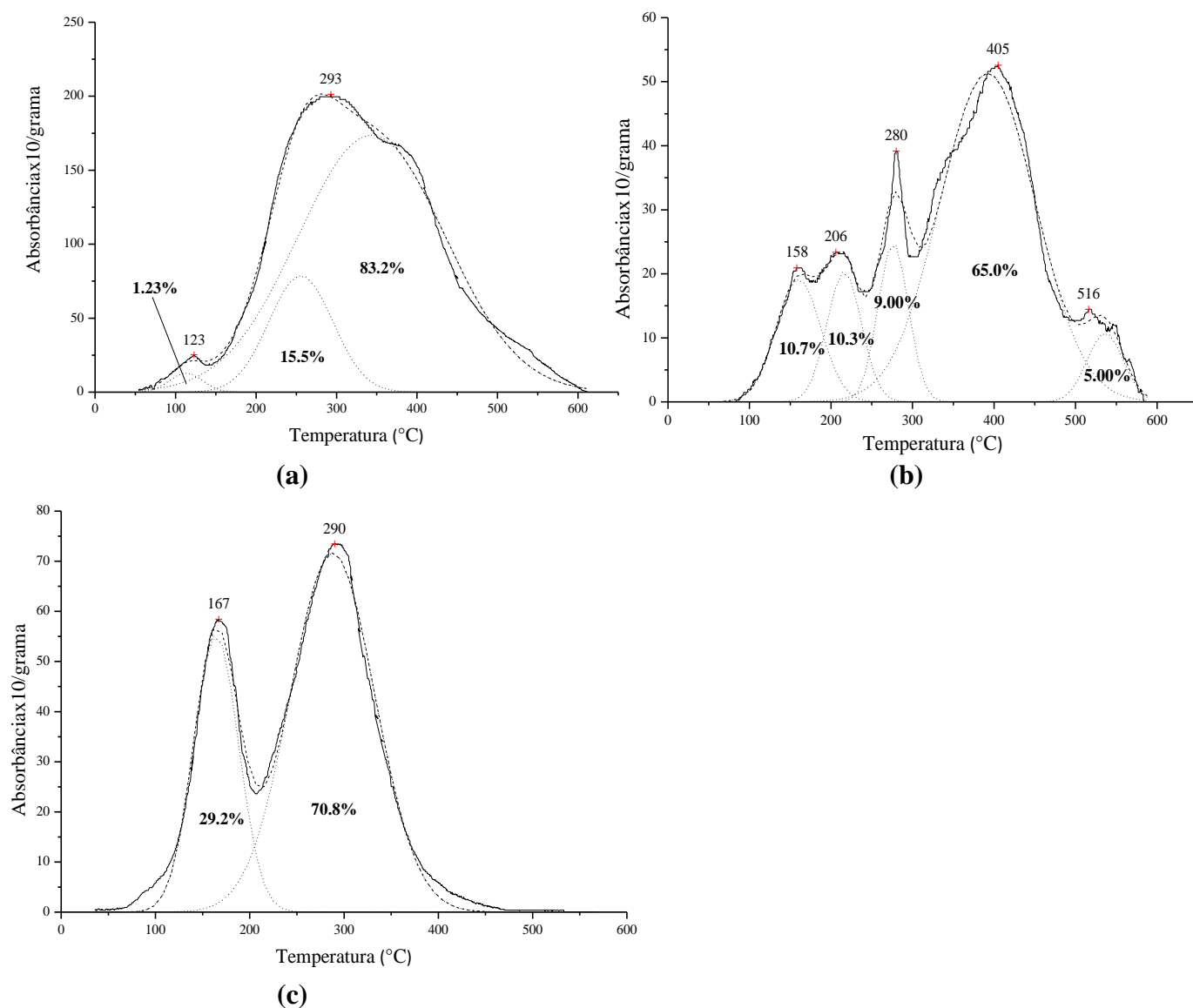
Além desses fatores discutidos, não é apenas o teor de matéria orgânica, mas a sua qualidade que influencia diretamente os fenômenos químicos e biológicos envolvidos, o que dificulta muito a comparação de solos diferentes, mas é possível quando se comparam os horizontes de um mesmo solo. De forma diferente do que foi observado para o solo TCp, o solo LVAd<sub>1</sub> não apresentou pico característico de Hg<sup>0</sup> no horizonte B (Figura 4.6b). Para o horizonte A (Figura 4.6a), observa-se um pico associado a Hg<sup>0</sup>, que desaparece após uma semana de exposição ao ar, sem nenhum acréscimo no sinal associado ao Hg<sup>2+</sup>. Na maioria dos casos em que se observou a adsorção física de Hg<sup>0</sup> (Figura 4.5) não há oxidação posterior pela exposição

ao ar, com conseqüente aumento do sinal associado ao  $\text{Hg}^{2+}$ . A exceção se deu para o horizonte A da amostra PVA (Figura 4.6c). Verifica-se, inicialmente, que a área sob o pico associado a  $\text{Hg}^0$  corresponde a 29,2% da área total (Figura 4.7c) e, após uma semana, observa-se o desaparecimento desse pico com aumento do pico do  $\text{Hg}^{2+}$ , sem diminuição da área total sob a curva, sugerindo que o mercúrio elementar retido no solo foi completamente oxidado na interface solo-ar e permaneceu adsorvido no solo. Mais uma vez, esse comportamento mostra que vários podem ser os mecanismos de retenção e transformação do mercúrio atmosférico em contato com o solo e que estes mecanismos são variáveis e dependentes das características dos solos envolvidas (químicas, microbiológicas físicas e, talvez, mineralógicas).

Quando se comparam dois solos diferentes, não necessariamente o que apresenta maior teor de matéria orgânica irá adsorver maior quantidade de mercúrio porque outras características do solo, além da própria natureza diferente da matéria orgânica desses solos, influenciam no sentido de aumentar ou diminuir a capacidade de retenção do mercúrio. No entanto, horizontes A e B do mesmo solo são mais similares entre si, não só em termos químicos e mineralógicos da parte mineral, mas também por apresentarem matéria orgânica provavelmente muito mais semelhante qualitativamente, do que quando se comparam solos diferentes, de regiões diferentes. Ainda assim, há que se tomar alguns cuidados, uma vez que ao longo do perfil de um mesmo solo, a constituição da matéria orgânica pode alterar-se em profundidade, dada a migração preferencial de compostos orgânicos mais solúveis, tais como ácidos fúlvicos, além de um possível constante aporte de matéria orgânica não decomposta no horizonte superficial (Stevenson, 1994). Apesar do exposto, a comparação entre o horizonte A e o horizonte B de um mesmo solo, ainda é a melhor maneira de comparar solos semelhantes com matérias orgânicas semelhantes, diferenciadas, principalmente em termos quantitativos.

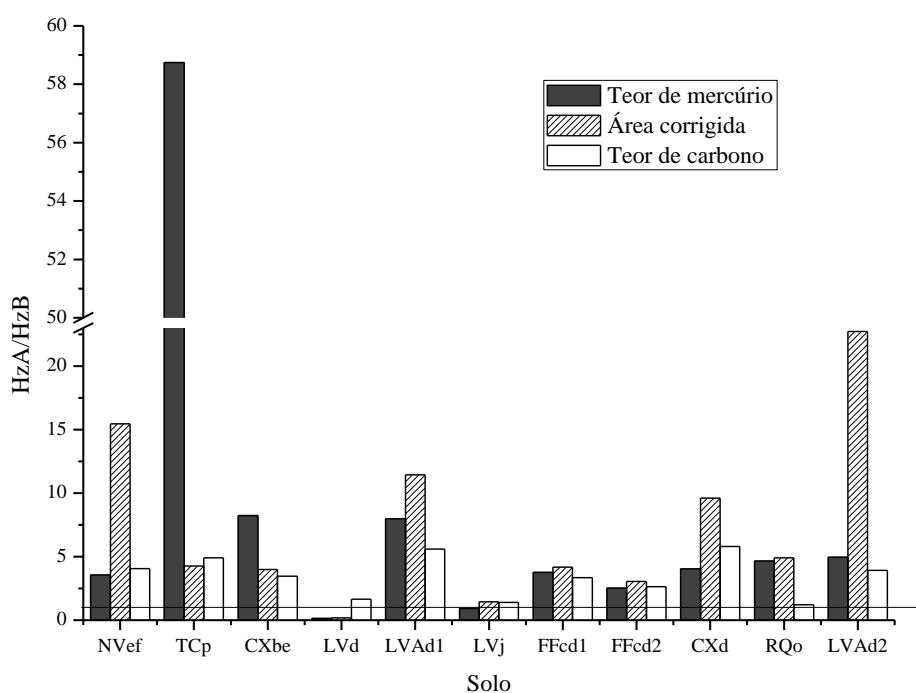


**Figura 4.6.** Termogramas corrigidos (absorbância/grama) dos solos (a) LVAd<sub>1</sub>, horizonte A primeiro dia e uma semana após o fim da incubação; (b) LVAd<sub>1</sub>, horizonte B, primeiro dia e (c) PVA, horizonte A, primeiro dia e uma semana após o fim da incubação.



**Figura 4.7.** Deconvolução dos termogramas dos solos (a) TCp, horizonte A, (b) TCp, horizonte B, (c) PVA horizonte A obtidos 24 h após o fim da incubação. Nos termogramas são mostrados os picos de temperatura e a percentagem de contribuição de cada banda para a área total sob a curva.

Na Figura 4.8 é mostrado um gráfico com as razões de três grandezas entre os horizontes A e B: teor de mercúrio extraído pela CVAAS, absorbância normalizada após análise por TDAAS e o teor de carbono. No referido gráfico foi traçada uma reta em  $y = 1$  para evidenciar que, para quase todos os solos, as três grandezas são superiores no horizonte A do que no horizonte B.



**Figura 4.8.** Razões entre as seguintes grandezas dos horizontes A e B: teor de carbono, teor de mercúrio extraído por solução de  $\text{HNO}_3$  1:1 e absorvância normalizada (razão entre a área sob o termograma e a massa de amostra empregada na análise). A linha foi traçada em  $y = 1$ .

O solo LVD apresentou um comportamento atípico em relação às quantidades de retenção dos horizontes A e B. Para esse solo, o horizonte B reteve maior teor de mercúrio que o horizonte A, apesar do teor de matéria orgânica do horizonte A ser maior do que do horizonte B. Analisando-se as características do solo (Tabela 2.4) verifica-se que o horizonte B apresenta óxidos de ferro mais substituídos por alumínio, verificado pelos maiores teores de alumínio extraído por DCB e que o horizonte A deste solo, provavelmente, apresenta maiores quantidades de alumínio trocável<sup>4</sup>, dado o menor pH em KCl em relação ao pH em água e os maiores teores de alumínio extraído por oxalato. O maior teor de alumínio trocável do horizonte A pode ser um fator que dificulta a complexação do mercúrio nos sítios de complexação da matéria orgânica, uma vez que o  $\text{Al}^{3+}$  apresenta grande afinidade pelos mesmos sítios (Stevenson, 1994). Além disso, óxidos de ferro mais substituídos isomorficamente por alumínio apresentam maior superfície específica (Cornell & Schwertmann, 1996) que favoreceriam uma maior adsorção do mercúrio no horizonte B.

<sup>4</sup>O teor de alumínio trocável desses solos não foi determinado experimentalmente nesse trabalho. Essa determinação é realizada mediante titulação com solução de hidróxido de sódio segundo Santos et al. (2013).

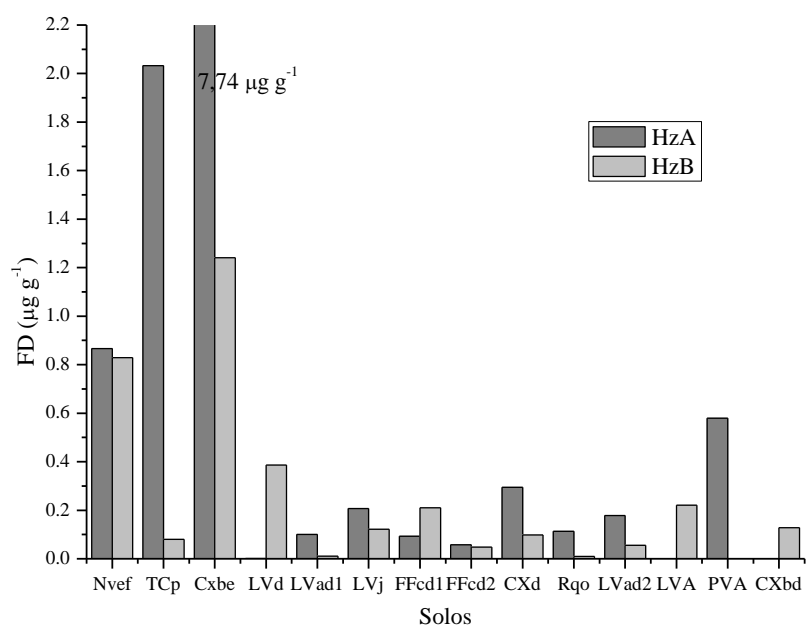


### 3.3. Avaliação da vulnerabilidade dos solos perante deposição de mercúrio atmosférico

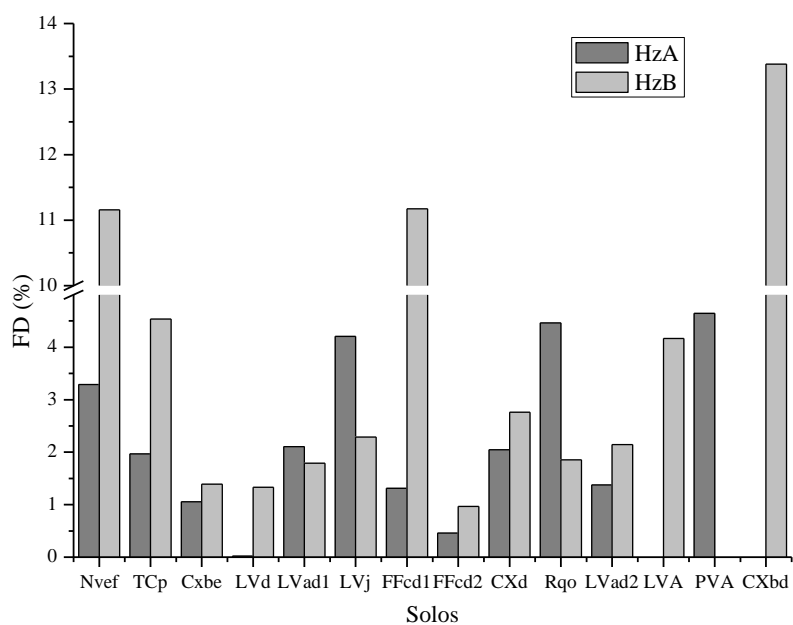
A influência da matéria orgânica também é evidente quando se analisa a fração disponível de mercúrio (Figura 4.9). Verifica-se que o teor de mercúrio disponível dos horizontes A é maior do que dos horizontes B para a maioria dos solos (Figura 4.9a). Esse comportamento aparentemente contrário ao esperado é, na verdade, decorrente do fato dos horizontes A adsorverem teores de mercúrio muito superiores aos horizontes B. Quando se compara os valores de %FD (Figura 4.9b), verifica-se que a %FD dos horizontes B é maior do que dos horizontes A para a maioria dos solos. A fração disponível está diretamente relacionada à força da interação do mercúrio, proveniente de deposição atmosférica, com a matriz do solo. Para os horizontes A, a forte interação do mercúrio com a matéria orgânica diminui a mobilidade do metal.

Dentre todas as características físicas e químicas dos solos, a %FD apresentou correlação apenas com o teor de matéria orgânica ( $r = -0,43$ , Tabela 4.2). O coeficiente negativo indica uma correlação inversa entre esses dois parâmetros, ou seja, quanto maior o teor de matéria orgânica, menor a %FD. Embora significativo, o coeficiente de correlação não é alto, devido à influência qualitativa da matéria orgânica na retenção do mercúrio. Como explicado anteriormente, a análise de correlação baseia-se em dados quantitativos e, no entanto, quando se diz respeito à matéria orgânica, o aspecto qualitativo da mesma exerce uma expressiva influência na retenção do mercúrio que não é possível ser levada em consideração em uma análise de correlação com o teor total de matéria orgânica.

Por outro lado, a fração disponível em termos dos teores apresentou alta correlação com a fração total além de correlações significativas com teor natural de mercúrio, pH, CTC e teor de óxidos de alumínio extraídos por oxalato (Tabela 4.3). A alta correlação da fração disponível com a fração total é óbvia, uma vez que os solos estão retendo o mercúrio que estava na fase gasosa e que, quanto mais mercúrio for transferido para a o solo, maior a quantidade possível de estar disponível (trocável e solúvel). Em outras palavras, o mercúrio disponível vem da mesma fonte e na mesma proporção que o mercúrio total retido. Poder-se-ia pensar, ainda, em uma constância entre os teores disponíveis e o total de mercúrio retido, já que o coeficiente de correlação foi de 0,99. Contudo os resultados percentuais de fração disponível para cada solo, vão em sentido contrário a essa expectativa (Figura 4.9b).



(a)



(b)

**Figura 4.9.** Fração disponível de mercúrio, FD, em termos de (a)  $\mu\text{g g}^{-1}$  e (b) %.

**Tabela 4.3.** Coeficientes de correlação de Pearson entre as características dos solos, a fração disponível em termos de teor e percentagem e fator de acumulação

	<b>FD</b>	<b>%FD</b>	<b>Fator de acumulação</b>
FD <sup>(1)</sup>	1,00	-0,12	-0,05
%FD <sup>(2)</sup>	-0,12	1,00	0,04
FT <sup>(3)</sup>	0,99*	-0,18	-0,05
Hg natural <sup>(4)</sup>	0,41*	0,09	-0,26
pH <sub>H2O</sub> <sup>(5)</sup>	0,68*	-0,18	-0,06
CTC <sup>(6)</sup>	0,61*	-0,10	0,02
Argila <sup>(7)</sup>	0,26	-0,10	0,32
Silte <sup>(7)</sup>	0,25	0,01	-0,24
Areia <sup>(7)</sup>	-0,39	0,08	-0,13
%C <sup>(8)</sup>	0,20	-0,43*	-0,21
Fe <sub>DCB</sub> <sup>(9)</sup>	-0,03	-0,02	-0,02
Fe <sub>Ox</sub> <sup>(10)</sup>	-0,02	0,13	-0,16
Al <sub>DCB</sub> <sup>(11)</sup>	-0,04	-0,05	-0,01
Al <sub>Ox</sub> <sup>(12)</sup>	0,57*	-0,21	-0,10
Fator de acumulação <sup>(13)</sup>	-0,05	0,04	1,00

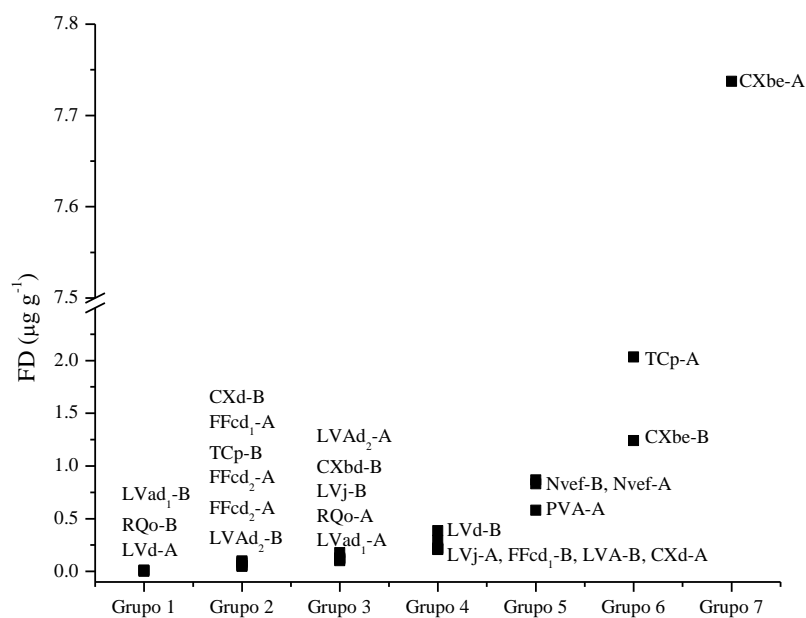
\*Significante pelo t-test com 95% de confiança. <sup>(1)</sup>Fração disponível ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ): teor de Hg extraído por solução de  $\text{KNO}_3$  0,1 mol  $\text{L}^{-1}$ , determinado por CVAAS. <sup>(2)</sup>Fração disponível percentual. <sup>(3)</sup>Fração Total: teor de Hg extraído com solução  $\text{HNO}_3$  1:1, determinado por CVAAS. <sup>(4)</sup>Teor de mercúrio total natural do solo, determinado pelo DMA. <sup>(5)</sup>pH medido em água. <sup>(6)</sup>Capacidade de Troca Catiônica ( $\text{cmolc kg}^{-1}$ ). <sup>(7)</sup>Teores ( $\text{g kg}^{-1}$ ). <sup>(8)</sup>Percentagem de carbono. <sup>(9)</sup>Ferro extraído com citrato-ditionito-bicarbonato ( $\text{g kg}^{-1}$ ). <sup>(10)</sup>Ferro extraído com oxalato ácido de amônio ( $\text{g kg}^{-1}$ ). <sup>(11)</sup>Alumínio extraído com citrato-ditionito-bicarbonato ( $\text{g kg}^{-1}$ ). <sup>(12)</sup>Alumínio extraído com oxalato ácido de amônio ( $\text{g kg}^{-1}$ ). <sup>(13)</sup>Razão entre os teores de mercúrio antes e após a incubação.

As correlações com pH e CTC evidenciam que o mercúrio disponível está ligado ao solo em sítios de trocas através de ligações eletrostáticas, em grupos dependentes de pH, na maioria, e determinantes da CTC. Caso a CTC aumentasse linearmente com o pH, essa correlação seria maior. Seria esperado, ainda, que a correlação do mercúrio extraído na FD com a CTC fosse mais elevada. Contudo, como esses solos não foram submetidos a nenhum tipo de lixiviação, qualquer mercúrio oxidado que tenha permanecido como um sal solúvel nos solos, se manteve nas amostras e foi extraído pelo  $\text{KNO}_3$ . A correlação da fração disponível com o teor de óxidos de alumínio extraídos por oxalato pode ser apenas uma correlação indireta, uma vez que a maior substituição isomórfica nos óxidos de ferro pode aumentar a adsorção física de mercúrio elementar, que depois pode ser oxidado, e pode aumentar também o teor total de mercúrio por adsorção específica, uma vez que eleva a superfície de contato solo/ar e solo/solução (Cornell e Schwertmann, 1996). Como o teor total tem correlação muito alta com o teor disponível, aparece uma correlação mediana ( $r = 0,57$ ) entre FD e  $\text{Al}_{\text{Ox}}$ . De qualquer forma, uma vez que o oxalato também pode extrair  $\text{Al}^{3+}$  trocável e complexado na fração orgânica, e

que este último compete com o  $\text{Hg}^{2+}$  por sítios de maior energia, quanto mais  $\text{Al}^{3+}$  bloqueando esses sítios mais energéticos, mais  $\text{Hg}^{2+}$  deve ocupar sítios de maior disponibilidade.

Considerando que todos os solos foram submetidos às mesmas condições de incubação com vapor de mercúrio metálico, a quantidade de mercúrio adsorvida depende, exclusivamente, das características do solo. Da mesma forma, o fato do solo retirar mercúrio da atmosfera e concentrá-lo é um fator que torna esse solo mais vulnerável ao mercúrio atmosférico, do que outro que, mesmo em contato com o mercúrio, não apresenta elevações dos teores de mercúrio no solo. Assim, será considerado o solo mais vulnerável aquele que apresentar maior quantidade de mercúrio na fração disponível.

A Figura 4.10 mostra a classificação das amostras segundo a vulnerabilidade determinada pela fração disponível. Dentro de um mesmo grupo, aqueles que apresentarem os maiores teores totais de mercúrio seriam os mais vulneráveis.



**Figura 4.10.** Grupos de vulnerabilidade em função de FD ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ).

Diferentemente da análise da vulnerabilidade do solo a  $\text{Hg}^{2+}$ , em que uma grande capacidade de adsorção e uma baixa percentagem de fração disponível atribuem ao solo a classificação de baixa vulnerabilidade; no caso do  $\text{Hg}^0$  atmosférico, a %FD deixa de ser um fator importante, passando a contar apenas a quantidade de mercúrio disponível, em  $\mu\text{g g}^{-1}$ . Isso se dá uma vez que solos que não retiram mercúrio da atmosfera são menos afetados que os que retiram o metal, mesmo que a maior parte se mantenha indisponível. Mesmo porque alterações das condições do solo, como mudanças de pH e decomposição da matéria orgânica podem disponibilizar quantidades antes indisponíveis. Desta forma, serão considerados os solos mais vulneráveis à contaminação pelo mercúrio atmosférico, aqueles que apresentarem maiores teores disponíveis, como fator mais relevante, e aqueles que apresentarem maiores quantidades retidas, como fator secundário, mesmo que a maior parte esteja não disponível. Além disso, a elevada correlação entre FD e o teor total adsorvido, no caso das amostras estudadas ( $r = 0,99$ ), aumenta a importância deste teor total na determinação do grau de vulnerabilidade.

Na Tabela 4.4 são apresentadas as amostras em ordem decrescente de vulnerabilidade (da mais vulnerável à menos vulnerável), classificadas pelos teores disponíveis de mercúrio.

Para os pares de horizontes A e B de um mesmo solo, a %FD de mercúrio dos horizontes B é maior do que para os horizontes A para os solos N<sub>Vef</sub>, TC<sub>p</sub>, CX<sub>be</sub>, LV<sub>d</sub>, LV<sub>Ad<sub>2</sub></sub>, FF<sub>cd<sub>1</sub></sub>, FF<sub>cd<sub>2</sub></sub> e CX<sub>d</sub>. Apenas para os solos LV<sub>j</sub>, LV<sub>ad<sub>1</sub></sub> e RQ<sub>o</sub>, a %FD do horizonte A é maior que do horizonte B. Esse comportamento é bem ilustrado pelo solo LV<sub>d</sub>-A o qual apresenta o maior teor de matéria orgânica ( $34,36\text{g kg}^{-1}$ ). Apesar de seu baixo pH (4,98), é o solo que apresenta o menor valor de %FD. Para esse solo, seus altos teores de óxidos de ferro também contribuem no sentido de aumentar a interação do mercúrio e o solo. Em termos de teor disponível (FD), em  $\mu\text{g g}^{-1}$ , os valores foram mais elevados nos horizontes A do que nos horizontes B de todos os solos, exceto FF<sub>cd<sub>1</sub></sub> e LV<sub>d</sub>. Dessa forma, a presença da matéria orgânica que determina uma maior retenção do  $\text{Hg}^{2+}$ , acabou atuando desfavoravelmente em relação à vulnerabilidade dos solos a  $\text{Hg}^0$ , dada a sua clara influência na retenção e oxidação dessa espécie no solo.

**Tabela 4.4.** Teores de Fração Disponível (FD), percentual da Fração Disponível (%FD) e classificação das amostras quanto à ordem decrescente de vulnerabilidade (do mais para o menos vulnerável) à contaminação por Hg<sup>0</sup> atmosférico, baseada nos teores de FD

Solo	Ordem de Vulnerabilidade	FD (µg g <sup>-1</sup> )	%FD
CXbe-A	1	7,7374	1,05
TCp-A	2	2,0325	1,97
CXbe-B	3	1,2408	1,39
NVef-A	4	0,8667	3,29
NVef-B	5	0,8293	11,16
PVA-A	6	0,5798	4,64
LVd-B	7	0,3861	1,33
CXd-A	8	0,2941	2,04
LVA-B	9	0,2205	4,17
FFcd <sub>1</sub> -B	10	0,2098	11,17
LVj-A	11	0,2069	4,21
LVad <sub>2</sub> -A	12	0,1782	1,38
CXbd-B	13	0,1277	13,38
LVj-B	14	0,1216	2,29
RQo-A	15	0,1136	4,46
LVad <sub>1</sub> -A	16	0,1005	2,11
CXd-B	17	0,0983	2,76
FFcd <sub>1</sub> -A	18	0,0924	1,31
TCp-B	19	0,0797	4,54
FFcd <sub>2</sub> -A	20	0,0573	0,46
LVad <sub>2</sub> -B	21	0,0559	2,14
FFcd <sub>2</sub> -B	22	0,0480	0,97
LVad <sub>1</sub> -B	23	0,0107	1,79
RQo-C	24	0,0101	1,85
LVd-A	25	0,0008	0,02

Discutiu-se anteriormente o comportamento atípico do solo LVd em relação às quantidades de retenção dos horizontes A e B. Para esse solo, o horizonte B reteve maior teor de mercúrio que o horizonte A, apesar do teor de matéria orgânica do horizonte A ser maior do que do horizonte B. Justificou-se esse comportamento em função do horizonte B apresentar óxidos de ferro mais substituídos por alumínio e pelo horizonte A deste solo apresentar maiores quantidades de alumínio trocável. O maior teor de alumínio trocável do horizonte A poderia ser um fator que dificulta a complexação de Hg<sup>2+</sup> nos sítios de complexação da matéria orgânica, uma vez que o Al<sup>3+</sup> apresenta grande afinidade pelos mesmos sítios (Stevenson, 1994). Enquanto que óxidos de ferro mais substituídos isomorficamente por alumínio apresentam maior superfície específica (Cornell e Schwertmann, 1996) que favoreceriam uma maior adsorção do mercúrio no horizonte B. Embora o horizonte B desse solo tenha adsorvido mais mercúrio que o horizonte A, o mercúrio adsorveu-se fracamente, como pode ser induzido pelos

altos valores de FD e altas %FD. Portanto, para esse solo, o horizonte B é mais vulnerável do que o horizonte A.

O solo CXbd-B apresentou maior %FD, seguido pelos solos FFcd<sub>1</sub>-B e NVecf-B, todos com fração disponível de mercúrio superior a 10%. No entanto, os teores de FD dos solos CXbd-B e FFcd<sub>1</sub>-B estão entre os mais baixos, próximo de 0,1 µg g<sup>-1</sup>. Apenas o solo NVecf-B apresenta alto teor de FD (cerca de 0,83 µg g<sup>-1</sup>), além de alta %FD, o que faz desse solo, entre os três, o mais vulnerável.

A baixa vulnerabilidade do solo CXbd-B se deve à sua baixa capacidade adsorptiva. É um solo arenoso, que possui valor baixo de pH (5,20) e possui um dos valores mais baixos de CTC (1,58 cmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup>), teores de óxidos de ferro, alumínio e matéria orgânica próximos de ou inferiores a 5 g kg<sup>-1</sup>. O solo FFcd<sub>1</sub>-B apresenta textura média e também apresenta baixos valores de pH (4,88) e de CTC (2,42 cmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup>).

Já o solo NVecf-B apresenta maior capacidade adsorptiva porque é um solo argiloso e apresenta teores razoáveis de óxidos de ferro e alumínio e matéria orgânica e CTC relativamente alta (9,56 cmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup>). No entanto, o mercúrio deve se encontrar fracamente ligado a esses sítios, o que justifica o valor mais alto de %FD.

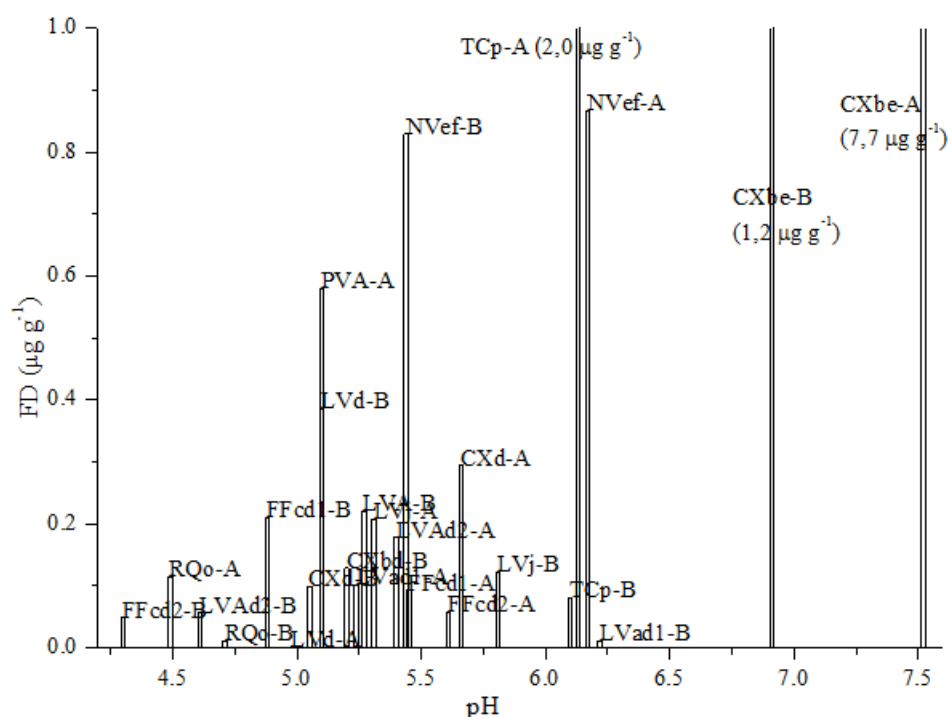
Ainda em termos de %FD, os solos TCp-B, LVj-A, RQo-A, LVA-B e PVA-A seguem com os maiores valores de fração disponível percentual, entre 4 e 5%. No entanto o solo TCp apresenta teor de FD inferior a 0,1 µg g<sup>-1</sup>. Similarmente, o solo RQo-A apresenta teor de FD próximo de 0,1 µg g<sup>-1</sup> e os solos LVj-A e LVA-B apresentam teores de FD próximo de 0,2 µg g<sup>-1</sup>. Somente o solo PVA-A apresenta teor de FD um pouco mais alto, próximo de 0,6 µg g<sup>-1</sup>. Portanto, o solo PVA-A é o mais vulnerável dos cinco solos.

Em termos de teores de fração disponível, os solos RQo-C e LVAd<sub>1</sub>-B apresentam os teores mais baixos depois do LVd-A, com fração disponível de cerca de 0,01 µg g<sup>-1</sup>. A baixa vulnerabilidade do solo RQo-C é facilmente explicada pela sua baixa capacidade adsorptiva, relacionada às suas características físicas e químicas. Esse solo reúne uma série de características que impossibilitam a adsorção do mercúrio, como teores muito baixos de argila, matéria orgânica, óxidos de ferro e alumínio, além de baixos valores de pH e CTC. O solo LVAd<sub>1</sub>-B, apesar de ser um solo argiloso e neutro (pH = 6,22), ele apresenta teor de matéria orgânica muito baixo, além de valores pouco expressivos de CTC e teores de óxidos de ferro e alumínio.

O solo CXbe-A apresenta teor de mercúrio disponível muito superior aos demais solos. Enquanto o solo com segundo maior teor de FD (TCp-A) apresenta cerca de 2,0 µg g<sup>-1</sup> de mercúrio disponível, o solo CXbe-A apresenta quase 8,0 µg g<sup>-1</sup>. Esse comportamento se

justifica pela alta capacidade adsortiva do solo CXbe-A, como foi discutido no princípio desse capítulo. Portanto, apesar de apresentar uma fração disponível de cerca de 1%, como esse solo adsorve altos teores de mercúrio, ele também disponibiliza altos teores de mercúrio, fazendo desse solo o mais vulnerável. Analogamente ocorre com os solos TCp-A e CXbe-B, o que faz desses solos o segundo e o terceiro mais vulneráveis dos solos estudados.

As características que mais influenciam na determinação da vulnerabilidade são as mesmas que influenciam na capacidade de retenção de mercúrio. Por exemplo, os solos mais vulneráveis (CXbe-A, TCp-A e CXbe-B) apresentam pH alto, acima de 6. De fato, os solos mais vulneráveis apresentam os mais altos valores de pH (Figura 4.11). Naturalmente, é necessária uma conjugação de fatores que determina a alta capacidade de retenção de mercúrio como valores expressivos de CTC e teores de matéria orgânica, óxidos de ferro e alumínio. Nesses solos, observa-se a combinação de muitos desses fatores.



**Figura 4.11.** Teor de fração disponível, FD, ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) em função do pH do solo.

Os solos mais vulneráveis são justamente os solos com maiores teores de mercúrio natural (acima de  $160 \mu\text{g kg}^{-1}$ , Tabela 4.1). Similarmente ocorre com os solos NVe-B, PVA-A, NVe-A e CXbd-B. Esses solos estão entre os mais vulneráveis e também apresentam altos teores de mercúrio natural (entre  $90$  e  $170 \mu\text{g kg}^{-1}$ , Tabela 4.1). Nesses casos, é possível que grande parte do mercúrio natural dos solos seja proveniente de deposição atmosférica. No



Capítulo 2 citou-se Grimaldi et al. (2008) que, estudando solos da Guiana Francesa (*oxisol* e *ultisol*), determinaram que o teor de mercúrio no perfil dos solos estudados foi mais fortemente influenciado pelo mercúrio atmosférico do que pelo mercúrio litogênico.

Dentre os cinco solos menos vulneráveis (LVd-A, RQo-C, LVad<sub>1</sub>-B, FFcd<sub>2</sub>-B e LVad<sub>2</sub>-B), dois deles, LVd-A e LVad<sub>1</sub>-B, apresentam teor de mercúrio natural alto, cerca de 140 µg kg<sup>-1</sup> (Tabela 4.1) e os demais apresentam teor de mercúrio natural baixo, entre 15 e 35 µg kg<sup>-1</sup> (Tabela 4.1). Nesse caso é provável que o teor de mercúrio natural esteja mais relacionado com o material de origem, haja visto que os três solos com teores mais baixo apresentam como material de origem coberturas terciárias e quaternárias associadas ao, ou com possível contribuição de arenito urucuia.

No Capítulo 2 discutiu-se que o processo de concentração de mercúrio natural no solo não pode ser decorrente apenas do seu material de origem. Atuando juntamente com a contribuição litológica e o aporte atmosférico de mercúrio, as características dos solos devem ser determinantes para a concentração de mercúrio nos mesmos. Os resultados obtidos nesse capítulo confirmam a importância das características dos solos na retenção do mercúrio atmosférico e, também confirmam a influência do mercúrio atmosférico nos teores naturais de mercúrio.

#### 4. CONCLUSÕES

A retenção de mercúrio gasoso por amostras de solos tropicais variou muito tanto quantitativamente, como qualitativamente em função do tipo de solo em contato com o vapor de mercúrio. Além disso, as diferentes amostras expostas a elevadas concentrações de  $\text{Hg}^0$  mostraram diferentes capacidades de oxidar e adsorver o metal, sendo que as capacidades máximas de adsorção dos solos variaram entre  $0,6 \pm 0,2 \mu\text{g g}^{-1}$  e  $735 \pm 23 \mu\text{g g}^{-1}$ .

Dentre as características dos solos responsáveis pela retenção do mercúrio a partir do  $\text{Hg}^0$ , destacaram-se a matéria orgânica, o pH e a CTC, nesta ordem de importância.

Considerando-se uma mesma amostra de solo, os horizontes A retiveram muito mais mercúrio que os horizontes B, com uma exceção, o que demonstra o papel fundamental da matéria orgânica no processo. Todavia, não houve correlação significativa entre a capacidade de retenção de mercúrio e o teor de matéria orgânica, quando se compararam todas as amostras de solo, o que demonstra ser inviável comparar quantitativamente matérias orgânicas distintas.

As maiores retenções de mercúrio ocorreram nas amostras com valores de pH próximos da neutralidade e características mais eutróficas, além dos maiores teores de matéria orgânica. As amostras com pH abaixo de 5,0 apresentaram baixas retenções de mercúrio, mesmo com altos teores de matéria orgânica.

Em todos os termogramas foram constatados picos característicos de  $\text{Hg}^{2+}$ , o que denota que houve uma oxidação do mercúrio elementar e que esta oxidação ocorreu no solo e não no ar, uma vez que os teores de  $\text{Hg}^{2+}$  depositados nas diferentes amostras variaram muito.

Em alguns termogramas observaram-se picos característicos de  $\text{Hg}^0$  adsorvido, que após uma semana desapareceram, com exceção de uma amostra de Argissolo Vermelho-Amarelo (PVA), em que observou-se uma oxidação posterior ao período de incubação.

Os fatores que influenciam no aumento da vulnerabilidade dos solos são os mesmos que influenciam na capacidade de retenção de mercúrio atmosférico e no teor de mercúrio natural dos solos, como altos valores de pH, CTC e teores de argila, matéria orgânica e óxidos de ferro e alumínio. Os solos menos vulneráveis à contaminação de mercúrio atmosférico são, nessa ordem, LVd-A, RQo-C e LVad<sub>1</sub>-B e os solos mais vulneráveis são, nessa ordem, CXbe-A, TCp-A e CXbe-B.

Os resultados também sugerem que o aporte de mercúrio atmosférico influencia no teor de mercúrio natural nos solos.

## 5. REFERÊNCIAS

- BARKAY, T.; MILLER, M.S. & SUMMER, A.O. Bacterial mercury resistance from atoms to ecosystems. *FEMS Microbiol. Rev.*, 27:355-384, 2003.
- COLOMBO, M.J.; HA, J.; REINFELDER, J.R.; BARKAY, T. & YEE, N. Anaerobic oxidation of Hg(0) and methylmercury formation by *Desulfovibrio desulfuricans* ND132. *Geochim. Cosmochim. Ac.*, 112:166–177, 2013.
- COLOMBO, M.J.; HA, J.; REINFELDER, J.R.; BARKAY, T. & YEE, N. Oxidation of Hg(0) to Hg(II) by diverse anaerobic bacteria. *Chem. Geol.*, 363:334-340, 2014.
- CONSELHO ESTADUAL DE POLÍTICA AMBIENTAL - COPAM. Altera o Anexo I da Deliberação Normativa Conjunta COPAM CERH nº 2 de 6 de setembro de 2010, estabelecendo os Valores de Referência de Qualidade dos Solos. Deliberação Normativa nº 166, de 29 de junho de 2011. *Diário do Executivo - “Minas Gerais”*, 27 jul. 2011.
- CORNELL, R.M. & SCHWERTMANN, U. *The iron oxides: Structure, properties, reactions, occurrence and uses*. New York: VCH, 1996. 573p.
- FERGUSON, J.E. *The heavy elements. Chemistry, environmental impacts and health effects*. New York: Pergamon Press, 1990. 614p.
- GOLEB, J.A. The Determination of Mercury in Small Terrestrial and Nonterrestrial Rock Samples by Atomic-Absorption Spectroscopy, and the Study of Mercury Release at Elevated Temperatures. *Appl. Spectrosc.*, 25:522-525, 1971.
- GONZÁLEZ-FERNÁNDEZ, B.; MENÉNDEZ-CASARES, E.; MELÉNDEZ-ASENSIO, M. & FERNÁNDEZ-MENÉNDEZ, S. Sources of mercury in groundwater and soils of west Gijón (Asturias, NW Spain). *Sci. Total Environ.*, 481:217-231, 2014.
- GUÉDRON, S.; GRANGEON, S.; JOURAVEL, G.; CHARLET, L. & SARRET, G. Atmospheric mercury incorporation in soils of an area impacted by a chlor-alkali plant (Grenoble, France): Contribution of canopy uptake. *Sci. Total Environ.*, 445-446 :356-364, 2013.
- HISLER, C. & PROBST J.L. Impact of mercury atmospheric deposition on soils and streams in a mountainous catchment (Vosges, France) polluted by chlor-alkali industrial activity: the important trapping role of the organic matter. *Sci Total Environ*, 361:163-78, 2006.
- JI, G.L. & LI, H.Y. Electrostatic adsorption of cations. In: YU, T.R. Ed *Chemistry of Variable charge soils*. New York: Oxford Press, 1997. p.64-111.

- LIU, F.; CHENG, H.; YANGA, K.; ZHAO, C.; LIU, Y.; PENG, M. & LI, K. Characteristics and influencing factors of mercury exchange flux between soil and air in Guangzhou City. *J. Geochem. Explor.*, 139:115-121, 2014.
- McBRIDE, M. B. *Environmental chemistry of soils*. New York: Oxford Press, 1994. 406p.
- MOREL, F. M. M.; KRAEPIEL, A. M. L. & AMYOT, M. The chemical cycle and bioaccumulation of mercury. *Annu. Rev. Ecol. Syst.*, 29:543-566, 1998.
- PALMIERI, H.E.L.; NALINI Jr, H.A.; LEONEL, L.V.; WINDMOLLER, C.C.; SANTOS, R.C. & BRITO, W. Quantification and speciation of mercury in soils from the Tripuí Ecological Station, Minas Gerais, Brazil. *Sci. Total Environ.*, 368:69-78, 2006.
- RAVICHANDRAN, M. Interactions between mercury and dissolved organic matter-a review. *Chemosphere*, 55:319-351, 2003.
- REIS, A.T.; COELHO, J.P.; RODRIGUES, S.M.; ROCHA, R.; DAVIDSON, C.M.; DUARTE, A.C. & PEREIRA, E. Development and validation of a simple thermo-desorption technique for mercury speciation in soils and sediments. *Talanta*, 99:363-368, 2012.
- REIS, A.T.; COELHO, J.P.; RUCANDIO, I.; DAVIDSON, C.M.; DUARTE, A.C. & PEREIRA, E. Thermo-desorption: A valid tool for mercury speciation in soils and sediments? *Geoderma*, 237-238:98-104, 2015.
- RENNEBERG, A.J. & DUDAS, M.J. Transformations of elemental mercury to inorganic and organic forms in mercury and hydrocarbon co-contaminated soils. *Chemosphere*, 45:1103-1109, 2001.
- RUMAYOR, M.; DIAZ-SOMOANO, M.; LOPEZ-ANTON, M.A. & MARTINEZ-TARAZONA, M.R. Application of thermal desorption for the identification of mercury species in solids derived from coal utilization. *Chemosphere*, 119:459-465, 2015.
- RUMAYOR, M.; DIAZ-SOMOANO, M.; LOPEZ-ANTON, M.A. & MARTINEZ-TARAZONA, M.R. Mercury compounds characterization by thermal desorption. *Talanta*, 114:318-322, 2013.
- SANTOS, H.G.; JACOMINE, P.K.T.; ANJOS, L.H.C.; OLIVEIRA, V.A.; LUMBRERAS, J.F.; COELHO, M.R.; ALMEIDA, J.A.; CUNHA, T.J.F. & OLIVEIRA, J.B. 3ed. rev. ampl. *Sistema brasileiro de classificação de solos*. Brasília, Embrapa, 2013. 353p.
- SMITH, T.; PITTS, K.; McGARVEY, J. A. & SUMMERS, A.O. Bacterial Oxidation of Mercury Metal Vapor, Hg(0). *Appl. Environ. Microb.*, 64:1328-1332, 1998.
- STEVENSON, F. J. *Húmus chemistry*. 2<sup>a</sup>ed. New York: John Wiley & Sons, 1994. 496p.

- UNEP Chemicals Branch. The Global Atmospheric Mercury Assessment: Sources, Emissions and Transport. UNEP-Chemicals, Geneva, 2008.
- VALLE, C.M.; AUGUSTI, R.; SANTANA, G.P.; EGREJA FILHO, F.B. & WINDMÖLLER, C.C. Speciation and quantification of mercury in Oxisol, Ultisol and Spodosol from Amazon (Manaus, Brazil). *Chemosphere*, 58:779-792, 2005.
- VALLE, C.M.; SANTANA, G.P. & WINDMÖLLER, C.C. Mercury conversion processes in Amazon soils evaluated by thermodesorption analysis. *Chemosphere*, 65:1966-1975, 2006.
- WANG, D.; SHI, X. & WEI, S. Accumulation and transformation of atmospheric mercury in soil. *Sci. Total Environ.*, 304:209-214, 2003.
- YAMAMOTO, M. Possible mechanism of elemental mercury oxidation in the presence of SH compounds in aqueous solution. *Chemosphere*, 31:2791-2798, 1995.
- YU, T. R., SUN, H. Y. & ZHANG, H. Specific adsorption of cations. In: YU, T. R. Editor. *Chemistry of Variable charge soils*. New York: Oxford Press, 1997. p.140-174.
- ZHANG, X. N. & ZHANG, A. Z. Surface charge. In: YU, T. R. Editor. *Chemistry of Variable charge soils*. New York: Oxford Press, 1997. p.17-63.
- WINDMOLLER, 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). *Quím. Nova*, 30:1088-1094, 2007.
- WINDMOLLER, C. C.; WILKEN, R-D & JARDIM, W. F. Mercury speciation in contaminated soils by thermal release analysis. *Water Air Soil Poll.*, 89:399-416, 1996.

## CAPÍTULO 5

### CONSIDERAÇÕES FINAIS, CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

Esse estudo mostrou a influência das características físicas e químicas de solos da região sudeste do Brasil, sem influência antropogênica, nos teores naturais de mercúrio e na vulnerabilidade dos solos perante à contaminação por íon mercúrico, em solução, e mercúrio elementar, gasoso. Verificou-se que pH, CTC e teores de matéria orgânica, argila e óxidos de ferro e alumínio são os fatores que mais influenciam na determinação da vulnerabilidade dos solos perante à contaminação por mercúrio. Esses fatores são os mesmos que influenciam na capacidade de retenção de mercúrio atmosférico e no teor de mercúrio natural dos solos.

Em se tratando de teores naturais, embora as características físicas e químicas dos solos influenciem nos teores de mercúrio, elas são insuficientes para explicá-los. Nesse caso, é essencial o conhecimento da litologia. Todavia, dado o complexo ciclo biogeoquímico do mercúrio e os mecanismos pedogenéticos dos solos, mesmo conhecendo-se os teores de mercúrio dos materiais de origem, eles podem não estar correlacionados com os teores de mercúrio nos solos.

Em relação à influência desses parâmetros na classificação da vulnerabilidade dos solos, a vulnerabilidade perante  $\text{Hg}^{2+}$  é inversa à vulnerabilidade perante mercúrio elementar. Isso ocorre porque, independente da espécie de mercúrio, elementar ou  $\text{Hg}^{2+}$ , altos valores de pH, CTC e teores de argila, matéria orgânica e óxidos de ferro e alumínio contribuem para aumentar a retenção de mercúrio pelo solo. No entanto, enquanto que para o  $\text{Hg}^{2+}$  o aumento da retenção do mercúrio implica em menor vulnerabilidade, para o mercúrio elementar gasoso, implica em maior vulnerabilidade, uma vez que transfere mercúrio que não estava no solo para o mesmo. Assim, o solo passa a ser um concentrador do  $\text{Hg}^0$  atmosférico.

No primeiro caso, a alta retenção de  $\text{Hg}^{2+}$ , principalmente se ocorre através de uma forte interação, dificulta a mobilização do mercúrio para a solução do solo, água subterrânea e corpos d'água. No segundo caso, se o solo apresenta alta afinidade por mercúrio elementar, o mercúrio que estava no ar é transferido para o solo e acumulado. E, como demonstraram os experimentos de incubação, o mercúrio elementar é oxidado no solo (ou interface solo/ar), sendo transformado em  $\text{Hg}^{2+}$  em função das características físicas e químicas dos solos. Um solo que ilustra bem essa situação é o solo CXbe-A que apresenta vulnerabilidade muito baixa perante à contaminação por  $\text{Hg}^{2+}$  e, no entanto, foi considerado muito vulnerável à contaminação por mercúrio elementar. O solo RQo-C, por outro lado, apresentou comportamento inverso, vulnerabilidade alta perante à contaminação por  $\text{Hg}^{2+}$  e vulnerabilidade muito baixa perante à

contaminação por mercúrio elementar. Há ainda solos que são poucos vulneráveis às duas formas do mercúrio, como o LVd-A e FFcd<sub>2</sub>-A; e muito vulneráveis às duas formas do mercúrio, como o NVef-A.

A matéria orgânica apareceu como um dos fatores mais importantes na retenção e oxidação do mercúrio nos solos. A falta de correlação significativa entre a capacidade de retenção de mercúrio elementar e o teor de matéria orgânica deve-se à variabilidade qualitativa da matéria orgânica desses solos, além do fato da matéria orgânica não ser o único fator responsável pela retenção do mercúrio. No estudo de adsorção de Hg<sup>2+</sup> observou-se uma correlação entre a capacidade máxima de adsorção e o teor de matéria orgânica. No entanto, a correlação foi baixa, embora significativa com 95% de probabilidade pelo teste t. Esses resultados não implicam que a interação entre a matéria orgânica e o mercúrio seja fraca ou pouco expressiva, mas que a retenção do mercúrio é determinada pelo tipo de matéria orgânica e não simplesmente pelo teor da mesma. Portanto, uma avaliação qualitativa da matéria orgânica é mais importante para a determinação da vulnerabilidade dos solos do que uma simples avaliação quantitativa.

A discussão realizada nesse trabalho forneceu uma mostra da complexidade da avaliação da vulnerabilidade dos solos perante a contaminação por mercúrio. Primeiramente, existe uma dificuldade intrínseca no estudo de adsorção de Hg<sup>2+</sup>. O íon Hg<sup>2+</sup> começa a sofrer hidrólise em valores muito baixos de pH, inferiores aos valores usuais de pH dos solos. Embora o fenômeno de precipitação varie em função das condições do meio (força iônica, concentração de agentes complexantes do metal etc.), ela certamente é um fenômeno competitivo à adsorção de mercúrio nos solos, conforme mostrado no Capítulo 3, o que dificulta o ajuste de modelos simples como as isotermas de Langmuir e Freundlich (alguns perfis obtidos indicaram a necessidade de divisão da isoterma em duas regiões para um tratamento matemático mais apurado). E, conseqüentemente, dificulta a determinação de parâmetros importantes para avaliação da vulnerabilidade (capacidade máxima de adsorção e força da interação metal-solo).

Independente da dificuldade de ajuste, foi possível interpretar o perfil das isotermas para inferência da identidade e caracterização dos fenômenos que retêm o mercúrio nos solos. Esses resultados mostraram que a interação do mercúrio com a fase sólida dos solos pode ocorrer através de sítios específicos de adsorção ou através de sítios de troca e, além disso, a retenção do mercúrio nos solos ocorre de maneira diferenciada, quanto à intensidade de ligação e quanto à quantidade retida, em virtude da diversidade das características químicas, texturais e mineralógicas dos solos estudados.

Em segundo lugar, seria muito pretensioso considerar que o presente trabalho é capaz de classificar inequivocamente a vulnerabilidade dos solos estudados, uma vez que há de se considerar uma série de outros fatores que influenciam na vulnerabilidade e que, no entanto, não foram estudados. A natureza da matéria orgânica para determinação do tipo de matéria orgânica é um exemplo que foi ilustrado nos Capítulos 2, 3 e 4. Outro fator que precisa ser considerado é a profundidade dos solos: comparando-se dois solos com a mesma textura, o solo mais profundo será menos vulnerável. Cita-se ainda o estudo da eletroquímica das partículas do solo (através da determinação do PCZ, por exemplo) é essencial para uma melhor interpretação do comportamento da dupla camada de carga da interface solo-solução. Além disso, os resultados mostraram que a classificação da vulnerabilidade dos solos depende da espécie de mercúrio a qual o solo é submetido e, no meio ambiente, o solo é submetido a um complexo ciclo biogeoquímico do mercúrio na qual as espécies se interconvertem.

Todavia, os resultados obtidos nesse trabalho representam uma boa base para um estudo mais aprofundado de vulnerabilidade de solos tropicais perante à contaminação por  $\text{Hg}^{2+}$  ou mercúrio elementar, inclusive, para o entendimento dos processos de retenção de mercúrio elementar e sua consequente oxidação nos solos. De posse dos resultados obtidos, é possível prever o comportamento dos solos estudados, se sujeitos a um despejo industrial contendo íon mercúrico ou se exposto à poluição atmosférica de uma indústria de cloro-soda ou mineradora de ouro, por exemplo. É possível prever a carga de mercúrio suportada pelo solo, além da mobilidade do metal no solo e avaliar a possibilidade de contaminação de outros compartimentos ambientais. Dentro desse contexto, são perspectivas futuras desse trabalho:

1. Desenvolver uma modelagem matemática de previsão de vulnerabilidade dos solos à  $\text{Hg}^{2+}$  e  $\text{Hg}^0$ , baseando-se em suas características físicas, químicas e mineralógicas. Para isso, deve ser realizado um estudo quimiométrico envolvendo um grande número de amostras, utilizando-se métodos supervisionados, buscando classificar solos de diferentes graus de vulnerabilidade (já definidos nesse trabalho) em função de suas características.

2. Realizar um estudo mais aprofundado de outros fatores que influenciam na vulnerabilidade e que, no entanto, não foram estudados. Citam-se o fracionamento do enxofre da matéria orgânica, a determinação do PCZ e avaliação da influência microbiana nos processos de retenção e oxidação de mercúrio atmosférico nos solos. Para avaliação da influência microbiana, propõe-se a realização de dois novos procedimentos de incubação, um com os solos esterilizados, e outro com os solos com atividade microbiana. Em ambos os casos, os solos deverão ser submetidos à incubação com mercúrio metálico durante um certo período,



conforme descrito nesse trabalho, alíquotas deverão ser recolhidas ao longo desse período e analisadas por termodessorção.

3. Em relação à metodologia desenvolvida para quantificação de mercúrio por TDAAS, apresentada no apêndice, propõe-se aprofundar os testes para avaliação de sua aplicabilidade, incluindo para outras espécies de mercúrio. Por exemplo, verificar se a área dos termogramas é proporcional à concentração de mercúrio independentemente da espécie de mercúrio presente e, se essa concentração pode ser determinada empregando-se a curva de calibração construída com solução de  $\text{Hg}^{2+}$ .

**APÊNDICE E ANEXOS**

## APÊNDICE - Quantificação de mercúrio em solos por termodessorção acoplada à espectrometria de absorção atômica (TDAAS)

### Resumo

O presente trabalho busca apresentar a técnica de termodessorção associada à espectrometria de absorção atômica, TDAAS, como ferramenta eficiente para a determinação quantitativa de mercúrio em amostras de solo, visando a montagem de um método futuro de especiação eficaz, rápido e barato. O método foi desenvolvido construindo-se curvas de calibração em diferentes matrizes de solo, a partir de soluções padrões de  $\text{Hg}^{2+}$ . As curvas mostraram não haver interferência da matriz no resultado. Os parâmetros de desempenho, exatidão, precisão, limites de detecção e quantificação foram avaliados. Amostras de referência certificadas e a comparação com uma outra técnica consagrada foram utilizadas na validação do método, que se mostrou exato e preciso.

### Abstract

*This work aims to present a thermal desorption technique associated with atomic absorption spectrometry, TDAAS, as an efficient tool for quantitative determination of mercury in soil to the assembly of a future method of effective, fast and inexpensive speciation. The method was developed constructing calibration curves in different soil samples using crescent volumes of standard  $\text{Hg}^{2+}$  solutions. No matrix interference was detected. Analytical figures of merit, accuracy, precision, limit of detection and limit of quantification were evaluated. Certified reference samples and the comparison with another dedicated technique were used in method validation, which proved to be accurate and precise.*

## 1. INTRODUÇÃO

O fracionamento dos metais-traço dentre os diferentes compartimentos ambientais do solo tem sido realizado utilizando-se marchas de extração sequencial, onde uma série de extratores retira seletivamente o metal associado em diferentes frações, em ordem decrescente de disponibilidade. Contudo, devido à facilidade do mercúrio em sofrer reações redox, as marchas de extração sequencial tornam-se inadequadas, com a geração de muitos artefatos e precisam ser avaliadas criteriosamente. Dadas as limitações das marchas de extração sequencial para mercúrio, associadas aos baixos teores deste metal, para ser fracionado em inúmeros

extratos, a termodesorção do mercúrio, associada à espectrometria de absorção atômica (TDAAS) tem sido utilizada e desenvolvida como técnica de especiação qualitativa de mercúrio (Valle, et al., 2005, Rumayor et al., 2013 e Rumayor et al., 2015). Utilizando componentes-modelo, mostrou-se que os perfis de termodesorção são diferentes quando o mercúrio se encontra ligado em diferentes fases minerais e orgânicas do solo (Valle, et al. 2005).

Contudo apenas resultados qualitativos foram obtidos sendo, portanto, objetivo do presente trabalho desenvolver e apresentar a técnica TDAAS como ferramenta de análise quantitativa de mercúrio em solos, podendo ser utilizada tanto para a quantificação, quanto para a especiação do mercúrio.

Não só o fracionamento do mercúrio, mas a própria determinação dos teores totais do metal não se dá com a mesma facilidade que é feita para a maioria dos demais metais-traço. A técnica consagrada, determinação por espectrometria de absorção atômica, por geração de vapor a frio (CVAAS) é bem mais laboriosa e demorada, que a determinação usual por absorção atômica em chama e nem todos os laboratórios possuem os acessórios e a qualificação necessária para tal análise. Um equipamento dedicado à análise direta de mercúrio por absorção atômica, (DMA-80 *Direct Mercury Analyzer*), já existe no mercado e faz uma análise rápida, contudo tem alto custo de aquisição e operação, aplica-se apenas para amostras de baixos teores de mercúrio, e apenas para determinação do teor total.

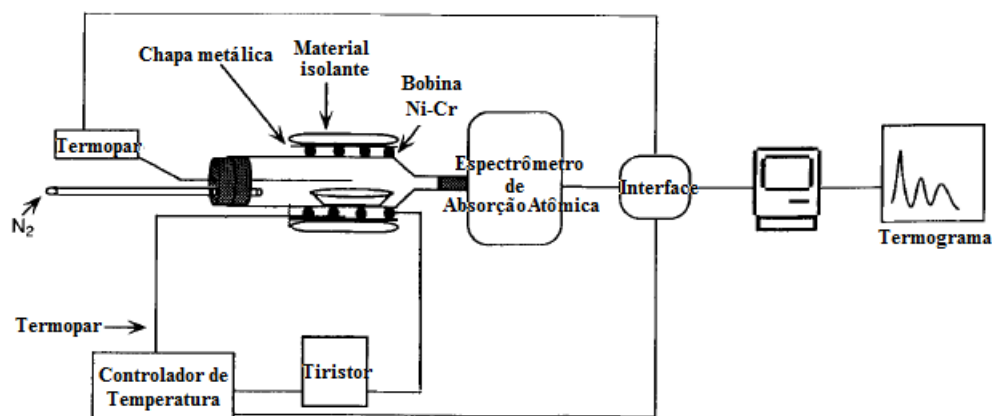
Tendo em vista o potencial de ser utilizada tanto para a quantificação total, como para a especiação, de forma rápida (20 minutos), sem preparo de amostra e com baixo custo, a técnica TDAAS é apresentada neste trabalho, pela primeira vez, como excelente opção para análise de mercúrio em solos, em especial, com teores mais elevados, como os de Minas Gerais.

## **2. PARTE EXPERIMENTAL**

### **2.1. Descrição do equipamento utilizado nas medidas de TDAAS**

As análises por termodesorção/absorção atômica (TDAAS) foram efetuadas empregando-se um espectrômetro de absorção atômica GBC 932 AA (São Paulo, Brasil) com um sistema de termodesorção constituído por um tubo de quartzo envolto por uma bobina de Ni-Cr e um material isolante conectado por um termopar a um controlador de temperatura (aquecimento até 600°C numa taxa de aquecimento de 33°C min<sup>-1</sup>) e nitrogênio como gás de arraste, na vazão de 200mL min<sup>-1</sup> (Figura 1).

Amostras de solos e padrões são introduzidas em uma barquinha de cerâmica, no interior do tubo de quartzo. O  $\text{Hg}^0$  liberado da amostra pelo aquecimento do tubo de quartzo é arrastado por um fluxo de gás nitrogênio para outro tubo de quartzo submetido ao feixe de radiação da lâmpada de cátodo oco de mercúrio e de uma lâmpada de deutério para corrigir o *background*, em um espectrômetro de absorção atômica. O sinal de absorvância é registrado em função da temperatura do forno e os termogramas gerados possuem bandas que se relacionam a aspectos qualitativos das espécies de mercúrio presentes (Rumayor et al., 2015; Rumayor et al., 2013; Valle et al. 2005) enquanto as áreas sob as curvas são proporcionais aos teores de mercúrio das amostras e podem ser utilizadas para a quantificação do mercúrio presente. O cálculo das áreas sob as curvas é realizado empregando-se o programa *Microcal Origin 8.0*, após a digitalização dos termogramas, utilizando-se o programa *Digitize* e convertendo os dados para tratamento das curvas. Equipamentos mais novos, com softwares que exportem os dados das curvas dispensam a etapa de digitalização.



**Figura 1.** Esquema do equipamento empregado para termodesorção de mercúrio de matrizes sólidas por absorção atômica (adaptado de Windmoller, 1996).

## 2.2. As amostras

Foram utilizadas como amostras para o desenvolvimento e validação da metodologia os solos descritos no Tabela 1, além de duas amostras certificadas, os materiais de referência *Montana Soil Nist-SRM 2711* ( $6,25 \pm 0,19 \mu\text{g g}^{-1}$  de mercúrio) e *River Sediment GBW-GBW 08301 RCV 8221* ( $0,220 \pm 0,040 \mu\text{g g}^{-1}$  de mercúrio).

**Tabela 1.** Identificação, localização e material de origem dos solos utilizados no desenvolvimento de validação do método TDAAS proposto

Identificação do solo	Classificação do solo*	Horizonte	Coordenadas S/W	Município/ MG	Material de Origem
PVA	Argissolo Vermelho-Amarelo distrófico típico	A	20° 45' 14" 42° 52' 55"	Viçosa	Sedimentos aluviais estratificados
LVd	Latossolo Vermelho distrófico típico	A	20° 39' 37"	Conselheiro Lafaiete	Calcário
		B	43° 47' 10"		
LVA <sub>d1</sub>	Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico húmico	A	21° 13' 33"	Barbacena	Gnaisse
		B	43° 46' 25"		
LVj	Latossolo Vermelho Perférico húmico	A	19° 59' 08"	Nova Lima	Itabirito
		B	43° 50' 48"		
NVef	Nitossolo Vermelho eutrófico típico	A	21° 00' 28"	Guiricema	Basalto
		B	42° 43' 04"		
CXbe	Cambissolo Háptico Tb eutrófico latossólico	A	19° 37' 05"	Pedro Leopoldo	Calcário
		B	44° 02' 35"		
FFcd <sub>1</sub>	Plintossolo Pétrico concrecionário distrófico	A	17° 04' 53"	Brasilândia de Minas	Coberturas terciárias e quaternárias associadas a rochas pelíticas do grupo Bambuí, com possível contribuição do arenito Uruçuaia
		B	46° 00' 16"		
FFcd <sub>2</sub>		A	17° 05' 16"		
		B	45° 59' 12"		
RQo	Neossolo Quartzarênico órtico latossólico	A C	17° 25' 48" 46° 04' 36"	João Pinheiro	Coberturas terciárias e quaternárias associadas ao arenito Uruçuaia

\* Segundo Santos et al. (2006).

As amostras do Tabela 1 foram coletadas em locais preservados de ações antrópicas, em diferentes profundidades, consistindo horizontes A e C para o RQo, e A e B para os demais solos, e correspondem a amostras de solo comuns no estado de Minas Gerais, com texturas argilosa, média e arenosa. 1,00000 g das amostras da Tabela 1 foram submetidas à adsorção com 20,00 mL de soluções de mercúrio 0,1000 µg mL<sup>-1</sup> (preparada a partir de uma solução padrão para absorção atômica de 1000 µg mL<sup>-1</sup>), durante 12 horas, sob agitação horizontal de 150 rpm na mesa TECNAL, sob temperatura ambiente.

A fim de se verificar a proporcionalidade dos resultados, além dessas amostras foram analisadas também amostras do solo NVef horizonte A incubadas com soluções de mercúrio 0,5000; 1,000 e 2,000 µg mL<sup>-1</sup>. Em todos os casos, os teores dos sobrenadantes, após centrifugação, foram analisados empregando-se o analisador direto de mercúrio DMA-80 (*Direct Mercury Analyzer*) da *Milestone*. Os sólidos remanescentes foram lavados três vezes com água ultrapura ( $\kappa = 0,05 \mu\text{S cm}^{-1}$ ), centrifugados e liofilizados. Os teores de mercúrio adsorvidos foram determinados por TDAAS e as recuperações esperadas, em relação ao teor total de mercúrio adicionado menos o teor de mercúrio não adsorvido, foram avaliadas. Todas as análises foram realizadas em duplicata.

Os materiais certificados foram submetidos à termodesorção em triplicata. Foram utilizadas diferentes massas para testar a influência da massa na exatidão<sup>5</sup> do resultado. Após obtenção e digitalização dos termogramas, a área sob a curva foi calculada.

Para todos os casos, o teor de mercúrio pela TDAAS foi então calculado empregando-se uma curva de calibração que será descrita a seguir.

### 2.3. Quantificação de mercúrio por TDAAS

A técnica de termodesorção/absorção atômica de mercúrio baseia-se na decomposição de compostos de mercúrio, nos mais diferentes estados de oxidação, sob aquecimento, liberando  $\text{Hg}^0$  gasoso, que pode ser encaminhado para um tubo onde passa o feixe de luz de uma lâmpada de vapor de mercúrio, ou de cátodo oco de mercúrio, em 253,65 nm. Este vapor de  $\text{Hg}^0$  absorve parte da luz que é medida em um espectrômetro de absorção atômica.

Uma vez que a decomposição térmica das amostras de solo podem gerar gases ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ , vapor d'água e outros) que absorvem luz no ultravioleta, é imprescindível a utilização de um corretor de *background* na determinação do mercúrio por TDAAS. No presente trabalho, foi utilizada uma lâmpada de deutério, previamente alinhada com o feixe de luz da lâmpada de cátodo oco.

A redução dos compostos de  $\text{Hg}^{2+}$  e  $\text{Hg}_2^{2+}$  a  $\text{Hg}^0$  não possui mecanismos bem conhecidos, mas depende da matriz onde este composto de mercúrio de encontra, o que pode servir para a especiação do metal, como mostrado por Valle et al. (2005), Rumayor et al. (2013) e Rumayor et al. (2015).

O aspecto quantitativo da técnica já vem sendo explorado desde 1904, em minas de cinabre, sendo que na década de 1970 foram propostas metodologias de análise onde o  $\text{Hg}^0$  gasoso gerado pelo aquecimento da amostra era concentrado para depois ser analisado por absorção atômica, com geração de vapor a frio (Aston & Riley, 1972; Lidums, 1972), ou contra padrões sólidos de cinabre e sílica (Henry et al., 1972).

No presente trabalho propomos um método mais barato, a partir de soluções padrão de  $\text{Hg}^{2+}$  e matrizes de solo, segundo a descrição a seguir.

---

<sup>5</sup> Embora haja a proposta de substituir o termo “exatidão” por “veracidade”, foi empregado o termo “exatidão” por ser esse o termo presente no guia do INMETRO (2007), utilizado como referencia nesse trabalho.

## 2.4. Construção das Curvas de Calibração

Quatro amostras de solos de diferentes texturas e mineralogias (sendo duas argilosas e duas arenosas) pré-aquecidas a 500 °C para eliminação do mercúrio natural foram utilizadas para a obtenção de curvas de calibração de  $\text{Hg}^{2+}$  por termodesorção/absorção atômica (TDAAS).

Os solos LVA horizonte B, CXbe horizonte A, RQo horizontes A e C foram selecionados para serem utilizados como suporte para construção de uma curva de calibração para termodesorção (Tabela 2). A utilização de solos de diferentes mineralogias e texturas objetiva verificar se há alguma influência da matriz sólida na curva de calibração obtida.

As curvas foram preparadas adicionando-se volumes crescentes (10,00; 20,00; 50,00; 70,00 e 100,00  $\mu\text{L}$ ) de solução padrão de  $\text{Hg}^{2+}$  35,000  $\mu\text{g mL}^{-1}$  a cerca de 1,0000 g dos solos pré-aquecidos citados e a amostra foi submetida à termodesorção. Após obtenção e digitalização do termograma, a área sob a curva foi calculada empregando-se o programa *Microcal Origin 8.0*. As curvas de calibração foram ajustadas pelo método dos mínimos quadrados, plotando-se a área sob a curva *versus* a massa de mercúrio. Todos os pontos de cada curva foram feitos em duplicata.

Esta forma de construção da curva de calibração oferece inúmeras vantagens sobre a utilização de material certificado, podendo ser feita na mesma matriz do solo em estudo, de forma barata, uma vez que não utiliza material certificado de alto custo, não é necessário pesar com exatidão o solo que suporta a solução padrão e o mesmo solo suporte pode ser utilizado para todos os pontos da curva, principalmente quando efetua-se as medidas da menor massa de mercúrio à maior.

**Tabela 2.** Identificação das amostras de solos utilizadas para suporte das curvas de calibração

Classe textural	Classificação do solo	Horizonte	Cidade de coleta
Argilosa	Latossolo Vermelho Amarelo Distrófico típico - LVA	B	Ponte Nova
Argilosa	Cambissolo Háplico Tb eutrófico latossólico - CXbe	A	Pedro Leopoldo
Arenosa	Neossolo Quartzarênico órtico latossólico - RQo	A	João Pinheiro
Arenosa	Neossolo Quartzarênico órtico latossólico - RQo	C	

## 2.5. Avaliação da exatidão e precisão do método proposto

A exatidão do método proposto foi avaliada pela dosagem de dois padrões de referência certificados, *Montana Soil Nist-2711* ( $6,25 \pm 0,19 \mu\text{g g}^{-1}$  de mercúrio) e *River sediment GBW-*



GBW 08301 RCV 8221 ( $0,220 \pm 0,040 \mu\text{g g}^{-1}$  de mercúrio) submetidos à termodesorção, em triplicata, pelas curvas de calibração obtidas. A escolha das duas amostras visou abranger faixas de concentração de mercúrio bem diferentes. Foram utilizadas, ainda, diferentes massas de cada padrão para testar a influência da massa na exatidão do resultado.

Além das amostras certificadas, foram utilizadas as amostras da Tabela 1, para comparar-se as análises realizadas por TDAAS com os teores esperados nas amostras, pelas análises dos sobrenadantes pelo DMA-80. A comparação dos métodos DMA e TDAAS foi efetuada pelo teste t de amostras pareadas, a 5% de probabilidade. Os valores de absorvância de cada amostra foram divididos pelas massas das amostras, de tal forma que a área corrigida pela massa, das curvas de termodesorção, já resultavam, a partir da curva de calibração (área do termograma *versus* ng de mercúrio), nos teores de mercúrio em  $\text{ng g}^{-1}$  dessas mesmas amostras.

A exatidão do método proposto foi avaliada pela taxa de recuperação de mercúrio pelo método proposto, tanto para os materiais certificados, quanto para as amostras incubadas. Conforme recomenda Hibbert (1999), para a faixa de concentração estudada, consideraram-se exatas as determinações cujas recuperações de mercúrio situaram-se entre 80 a 120%.

As precisões, para a dosagem do material de referência e para as amostras incubadas, foram avaliadas pela média dos desvios padrões relativos das determinações. Como é impossível efetuar todas as determinações em um mesmo dia, muitas replicatas foram feitas em dias diferentes. Assim, a precisão apresentada é uma média entre a repetitividade (em um mesmo dia) e a precisão intermediária (em dias diferentes).

## **2.6. Limite de detecção (LD) e Limite de quantificação (LQ)**

Segundo o guia do INMETRO (2007), o Limite de Detecção do analito (LD) é definido como a menor quantidade do analito que pode ser, confiavelmente, diferente de zero. Já o Limite de Quantificação (LQ) é a menor concentração do analito que pode ser determinada com um nível aceitável de incerteza.

Para se determinar o LD, foram realizadas sete leituras dos brancos dos solos utilizados como suporte para as curvas de calibração, que após digitalizadas, as áreas calculadas são inseridas na curva de calibração e o cálculo efetuado pela equação 1.

Para o cálculo do LQ, pode-se considerar as áreas dos mesmos brancos transformadas em concentração pela curva de calibração acrescidas de 5, 6 ou 10 desvios-padrão, de acordo com as equações 2, 3 e 4.

$$LD = \overline{Xb} + 3Sb \quad (1)$$

$$LQ = \overline{Xb} + 5Sb \quad (2),$$

$$LQ = \overline{Xb} + 6Sb \quad (3),$$

$$LQ = \overline{Xb} + 10Sb \quad (4),$$

em que:  $\overline{Xb}$  = média dos valores dos brancos,  $Sb$  = desvio padrão dos brancos.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1. Curvas de calibração, linearidade e efeito de matriz

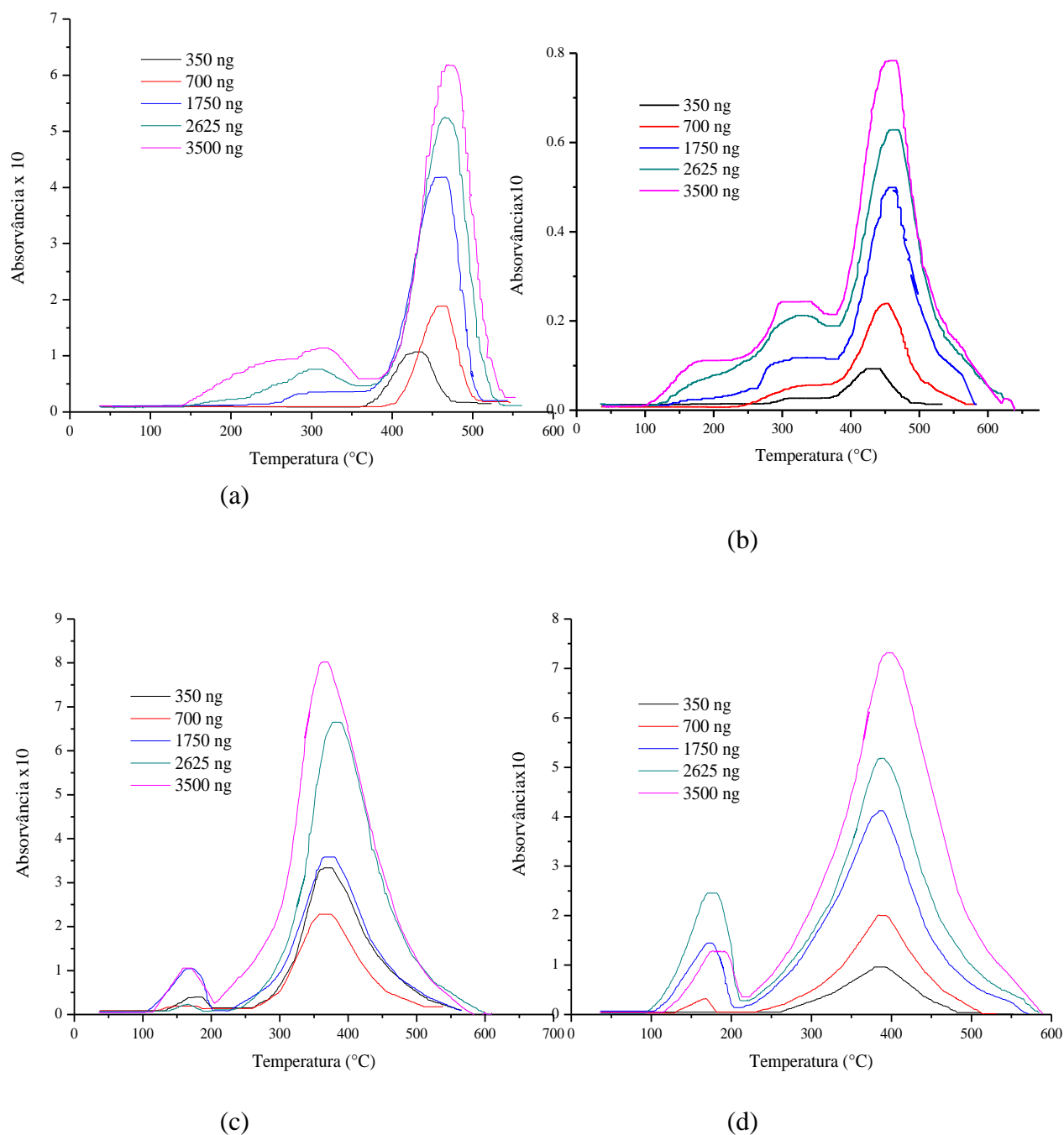
Foram obtidas oito curvas de calibração (quatro solos, em duplicata), em dias diferentes, a partir dos solos LVA horizonte B, CXbe horizonte A, RQo horizontes A e C. As soluções padrão de mercúrio foram adicionadas aos solos isentos de mercúrio, aquecidos previamente a 500°C. Os valores das massas de mercúrio dos padrões e as áreas obtidas são apresentados no Tabela 3, e os gráficos de absorvância do Hg<sup>0</sup> liberado em função da temperatura do forno são mostrados na Figura 2.

**Tabela 3.** Áreas sob os termogramas gerados por cada ponto das curvas de calibração

Volume (µL) da solução padrão de mercúrio 35 µg mL <sup>-1</sup>	Massa de Hg (ng)	Área sob a curva dos termogramas							
		LVA-B		CXbe-A		RQo-A		RQo-C	
		R1	R2	R1	R2	R1	R2	R1	R2
10	350	59,72	0	67,46	42,20	154,2	439,1	172,5	118,2
20	700	100,6	10,65	250,8	278,3	235,3	295,9	211,1	242,6
50	1750	319,3	341,7	605,8	638,7	656,3	529,7	538,8	641,6
75	2625	501,8	654,4	983,6	931,2	860,2	877,5	798,9	878,7
100	3500	666,8	1010	1201	1224	1105	1174	1223	1176

Nas amostras arenosas (RQo horizontes A e C, Figuras 2c e 2d) observaram-se duas bandas principais, uma menor centralizada próximo a 180 °C e outra mais intensa, com centro próximo a 400°C. Rumayor et al. (2013) estudando a termodecomposição de nitrato de mercúrio, obtiveram curvas semelhantes às obtidas no presente trabalho, com os solos arenosos. Nas matrizes argilosas (LVA horizonte B, CXbe horizonte A, Figuras 2a e 2b), os termogramas apresentaram um alargamento na primeira banda, tendendo a um terceiro platô para as soluções

mais concentradas. Parece, portanto, que houve algum tipo de interação diferente com os solos argilosos. Além de apresentarem uma terceira banda de liberação do mercúrio das soluções padrão, nos solos argilosos houve um deslocamento das bandas de liberação de mercúrio para temperaturas mais elevadas, como se o processo de redução do  $\text{Hg}^{2+}$  nesses solos apresentasse outro mecanismo que requeresse temperaturas mais elevadas para ocorrer.



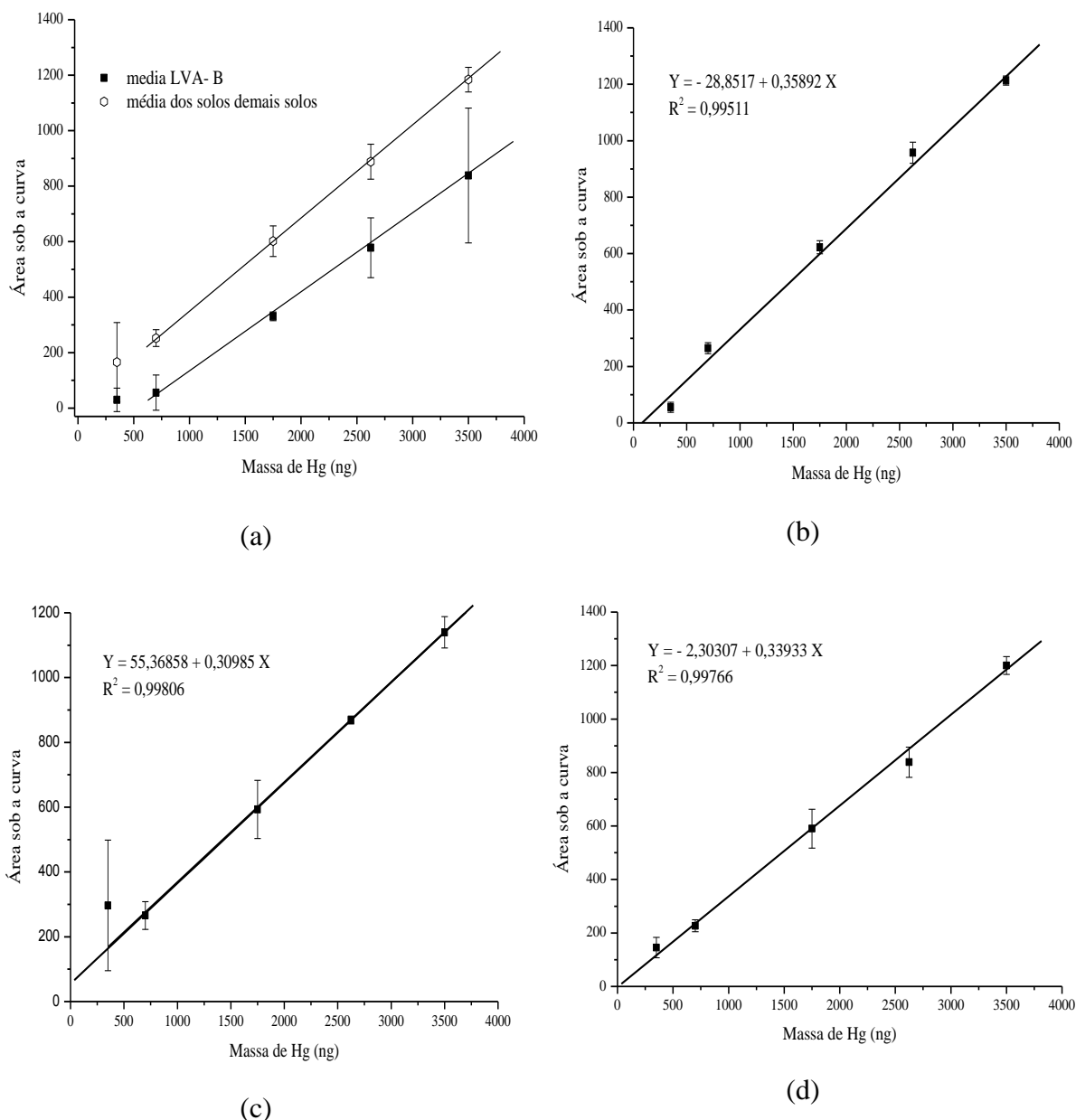
**Figura 2.** Termogramas das curvas de calibração de mercúrio para as amostras (a) LVA, horizonte B, (b) CXbe, horizonte B, (c) RQo, horizonte A e (d) RQo, horizonte C.

Uma outra maneira de se interpretar o resultado leva em conta as características físicas, e não, químicas ou mineralógicas das amostras. Caso o calor do forno seja transferido às amostras argilosas de forma mais lenta, por uma menor condutividade térmica, poderíamos esperar curvas semelhantes às obtidas, com um alargamento da banda inicial de liberação e um deslocamento da segunda banda para temperaturas mais altas. De fato, de acordo com os estudos de Nusier & Abu-Hamedeh (2003) as amostras de solo arenosas que eles avaliaram apresentaram condutividades térmicas de 1,9 e 2,7 vezes maiores que as das amostras argilosas, o que explicaria os resultados observados.

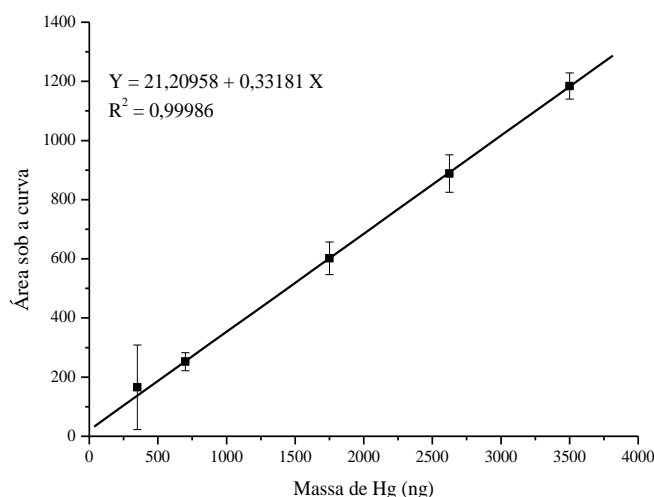
A despeito das diferenças nos formatos das curvas, a relação entre as áreas sob as curvas e as massas de mercúrio de cada amostra não diferiram consideravelmente entre si, quando se considera as replicatas das curvas de um mesmo solo, ou as curvas de solos diferentes, evidenciando que as diferenças de matriz não afetam a área total das curvas, sendo viável a utilização de qualquer solo suporte, em princípio, para a obtenção das curvas de calibração, que são apresentadas na Figura 3.

Pode-se observar, pelas barras de incerteza de cada ponto, que as replicatas das curvas nas diferentes matrizes foram bem coincidentes, com exceção do primeiro ponto da curva no solo RQo horizonte A e das curvas obtidas no solo LVA, que apresentaram, inclusive, inclinações diferentes entre si (Figura 3). A discrepância das replicatas das curvas obtidas no solo LVA entre si e entre as demais curvas foram atribuídas a problemas operacionais que o aparelho apresentou no dia em que foi obtida. Por conseguinte, as discrepâncias dessa curva não foram consideradas decorrentes da matriz do solo. Uma vez que os resultados obtidos para as demais curvas foram muito semelhantes, optou-se trabalhar com uma curva média, utilizando-se as seis replicatas dos três outros solos, descartando-se os resultados das curvas do LVA. Esta curva média foi utilizada para calcular as quantidades de mercúrio recuperadas das amostras de referência e das amostras incubadas com mercúrio e é apresentada na Figura 3e. Como pode ser observado na Figura 3e, a curva média utilizada para a quantificação do mercúrio apresentou excelente linearidade, com  $R^2 = 0,99986$ , melhor que os coeficientes de determinação das curvas médias para cada solo individualmente. Isto corrobora a ideia de não haver nenhuma contribuição das matrizes para erros sistemáticos, sendo as flutuações absolutamente aleatórias, entre os diferentes solos utilizados para a confecção das curvas. Este comportamento e o fato das áreas totais dos termogramas não terem sido afetadas pela matriz da amostra suporte atribui robustez ao método em relação às características mineralógicas e texturais das amostras de solos que podem ser analisadas. De fato, os resultados de mercúrio recuperados, nas mais diferentes amostras, pela curva média (Tabela 5, apresentada a seguir)

não mostram nenhuma tendência em relação à classe de solo, mineralogia, ou classe textural e mesmo os latossolos, semelhantes à matriz da curva descartada, apresentaram recuperação de mercúrio satisfatória, entre 80 e 120%, para um método considerado exato, segundo Hibbert (1999).



**Figura 3. Parte 1.** Curvas de calibração de Hg por TDAAS em diferentes matrizes (a) média do solo LVA, horizonte B e média dos demais solos, (b) média do solo CXbe, horizonte B, (c) média do solo RQo, horizonte A e (d) média do solo RQo, horizonte C. (e) média dos solos CXbe, horizonte B e RQo horizontes A e C. A curva de cada solo é constituída da média de 2 replicatas, a curva (e) é constituída da média de seis replicatas, duas de cada solo.



(e)

**Figura 3. Parte 2.** Curvas de calibração de Hg por TDAAS em diferentes matrizes (a) média do solo LVA, horizonte B e média dos demais solos, (b) média do solo CXbe, horizonte B, (c) média do solo RQo, horizonte A e (d) média do solo RQo, horizonte C. (e) média dos solos CXbe, horizonte B e RQo horizontes A e C. A curva de cada solo é constituída da média de 2 replicatas, a curva (e) é constituída da média de seis replicatas, duas de cada solo.

### 3.2. Verificação da exatidão e da precisão do método

A exatidão do método proposto foi verificada pela análise de mercúrio em duas amostras certificadas, com concentrações de mercúrio em faixas diferentes (Tabela 4) e pela comparação dos teores de mercúrio recuperados após a adsorção de  $\text{Hg}^{2+}$  em amostras de diferentes classes de solo, textura e mineralogia, comparando-se os resultados obtidos pela TDAAS com os esperados, pela análise das soluções sobrenadantes pelo DMA-80 (Tabelas 5 e 6).

**Tabela 4.** Concentração e recuperação de mercúrio nos materiais certificados, pelo método de TDAAS proposto

Material de referência*	Massa de padrão (g)	Área sob o termograma	Massa de mercúrio (ng) curva média	Teor de mercúrio recuperado ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Recuperação (%)	Concentração Média $\pm$ desvio-padrão ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Recuperação Média (%)
Montana soil	0,1036	222,66	607,12	5,86	93,76	$5,89 \pm 0,07$	$94,28 \pm 1,13$
	0,2941	604,13	1756,79	5,97	95,58		
	0,4156	827,14	2428,89	5,84	93,51		
River sediment	0,9047	80,212	177,82	0,197	89,34	$0,233 \pm 0,062$	$106 \pm 28$
	0,9198	114,37	280,76	0,305	138,75		
	1,2414	102,95	246,35	0,198	90,20		

\* Montana Soil Nist-SRM 2711 ( $6,25 \pm 0,19 \mu\text{g g}^{-1}$ ) e River Sediment GBW-GBW 08301 RCV 8221 ( $0,220 \pm 0,040 \mu\text{g g}^{-1}$ ).

**Tabela 5.** Teores de mercúrio determinados pela TDAAS em amostras de solos liofilizadas após experimentos de adsorção e os valores estimados pela determinação de mercúrio, por DMA, nos sobrenadantes dos mesmos experimentos

Solo	Horizonte	Textura	Área/massa	Teor ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) de mercúrio obtido*	Teor ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) de mercúrio esperado**	Recuperação (%)	Diferença absoluta ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )***
NVef	A	Argilosa	555,54	1,610	1,952	<b>82,49</b>	-0,3417
NVef	A	Argilosa	4887,73	14,667	19,885	73,76	-5,2182
NVef	A	Argilosa	15331,66	46,142	38,945	<b>118,48</b>	7,1963
Cxbe	B	Argilosa	794,90	2,332	1,972	<b>118,22</b>	0,3594
LVd	B	Argilosa	620,98	1,808	1,968	<b>91,86</b>	-0,1602
LVad	A	Argilosa	498,59	1,439	1,972	72,94	-0,5338
LVj	A	Média	742,90	2,175	1,889	<b>115,12</b>	0,2857
LVj	B	Média	573,92	1,666	1,936	<b>86,05</b>	-0,2701
FFcd <sub>2</sub>	B	Média	705,35	2,062	1,967	<b>104,84</b>	0,0951
FFcd <sub>1</sub>	A	Média	677,82	1,979	1,918	<b>103,19</b>	0,0613
FFcd <sub>2</sub>	A	Média	483,11	1,392	1,899	73,29	-0,5073
RQo	A	Arenosa	710,77	2,078	1,787	<b>116,30</b>	0,2913
RQo	C	Arenosa	821,31	2,411	1,891	127,53	0,5206
PVA	A	Argilosa	654,48	1,909	1,892	<b>100,88</b>	0,0167
						Diferença média	0,1282

\*Teor de mercúrio calculado empregando-se a curva de calibração média. \*\*Teor de mercúrio estimado pelo experimento de adsorção, calculado pela diferença entre o teor de mercúrio inicialmente adicionado e a do sobrenadante final após a adsorção, dosado por DMA. \*\*\*Diferença entre o teor de mercúrio obtido e o teor de mercúrio esperado. Os valores em negrito indicam os resultados que se encontram na faixa aceitável (entre 80 e 120% do valor esperado).

**Tabela 6.** Valores utilizados no teste t pareado entre os teores de mercúrio determinados pela TDAAS e os valores estimados pela determinação de mercúrio, por DMA, nos sobrenadantes dos experimentos de adsorção

Médias das diferenças entre as massas de mercúrio esperadas e determinadas	Desvio-padrão das diferenças entre as massas de mercúrio esperadas e determinadas	Valor de t calculado*	Valor de t tabelado (95 % probabilidade, n = 14)
0,1282	2,483	0,186	2,18

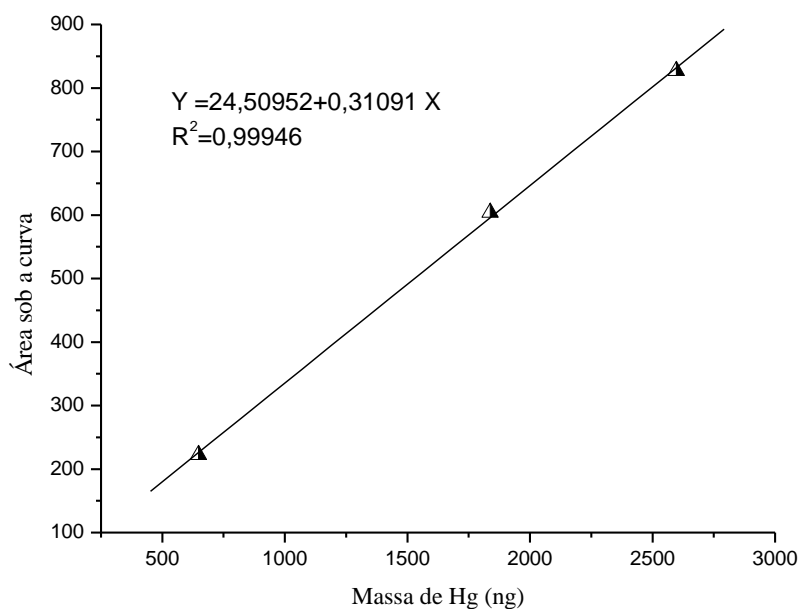
\*  $t = \bar{X}d \cdot \sqrt{n} / Sd$ , sendo  $\bar{X}d$  e  $Sd$  a média e o desvio-padrão, respectivamente, entre as diferenças dos teores obtidos e esperados.

Como já mencionado, considerou-se exata a determinação que recuperou entre 80 e 120% dos teores esperados de mercúrio (Hibbert, 1999), tanto para as amostras de referência quanto para as incubadas.

Observa-se (Tabela 4) que as porcentagens de recuperação de mercúrio dos materiais certificados foram de  $94 \pm 1\%$ , para a amostra *Montana soil* (teor certificado de  $6,25 \pm 0,19 \mu\text{g}$

$\text{g}^{-1}$  de mercúrio) e  $106 \pm 28\%$ , para a amostra *River Sediment* (teor certificado de  $0,220 \pm 0,040$   $\mu\text{g g}^{-1}$  de mercúrio). Para ambos materiais, os percentuais recuperados foram muito próximos de 100%, sendo que o desvio padrão do material cujo teor de mercúrio era mais baixo foi muito superior ao do outro, como é esperado. Contudo, este desvio mais elevado se deu principalmente pela discrepância de uma das leituras deste material, como pode ser observado na Tabela 4. Como o teor de mercúrio deste padrão é muito mais baixo que o do outro material de referência, as massas de amostra utilizadas foram muito elevadas, o que não é o ideal, dado o tamanho do porta-amostra.

Como os resultados das leituras das três massas crescentes do material de referência *Montana Soil* foram bem proporcionais, seria possível montar uma curva de calibração com este material, com excelente linearidade ( $R^2 = 0,99946$ ) e coeficientes angular e linear semelhantes aos da curva gerada pelos padrões em solução, conforme pode-se observar na Figura 4. Este tipo de curva de calibração, embora possa ser feita, não é muito viável pelo custo elevado desses materiais de referência e pelos resultados absolutamente semelhantes obtidos com soluções padrões em suportes sólidos, já mostrados.



**Figura 4.** Curva da área do termograma em função da massa de mercúrio obtida com massas crescentes do material de referência *Montana Soil* Nist-SRM 2711 ( $6,25 \pm 0,19$   $\mu\text{g g}^{-1}$  de mercúrio).

Os resultados recuperados das amostras incubadas foram comparados com os resultados esperados, em função da análise do sobrenadante dos experimentos de adsorção, pelo DMA-80 e estão apresentados no Tabela 5.



Observa-se que, das 14 amostras analisadas, dez apresentaram taxas de recuperação entre 80 e 120%. Das quatro amostras que apresentaram taxas de recuperação fora dessa faixa aceitável, três delas apresentaram recuperações em torno de 73% enquanto que a quarta apresentou 127% de recuperação. Apesar dos resultados dessas quatro amostras estarem fora da faixa considerada como aceitável em métodos exatos (Hibbert, 1999), os resultados foram muito próximos aos limites de aceitabilidade.

Nenhuma tendência ou erro sistemático foi observado em relação à natureza das amostras, textura, classe de solo, ou teor de mercúrio, descartando-se qualquer interferência de matriz na análise do teor total de mercúrio. Contudo, como foi discutido anteriormente, a influência das condutividades térmicas das amostras de diferentes texturas ainda precisa ser melhor estudada, quanto à avaliação da especiação do mercúrio em função do perfil de termodesorção, o que não é o objeto deste trabalho.

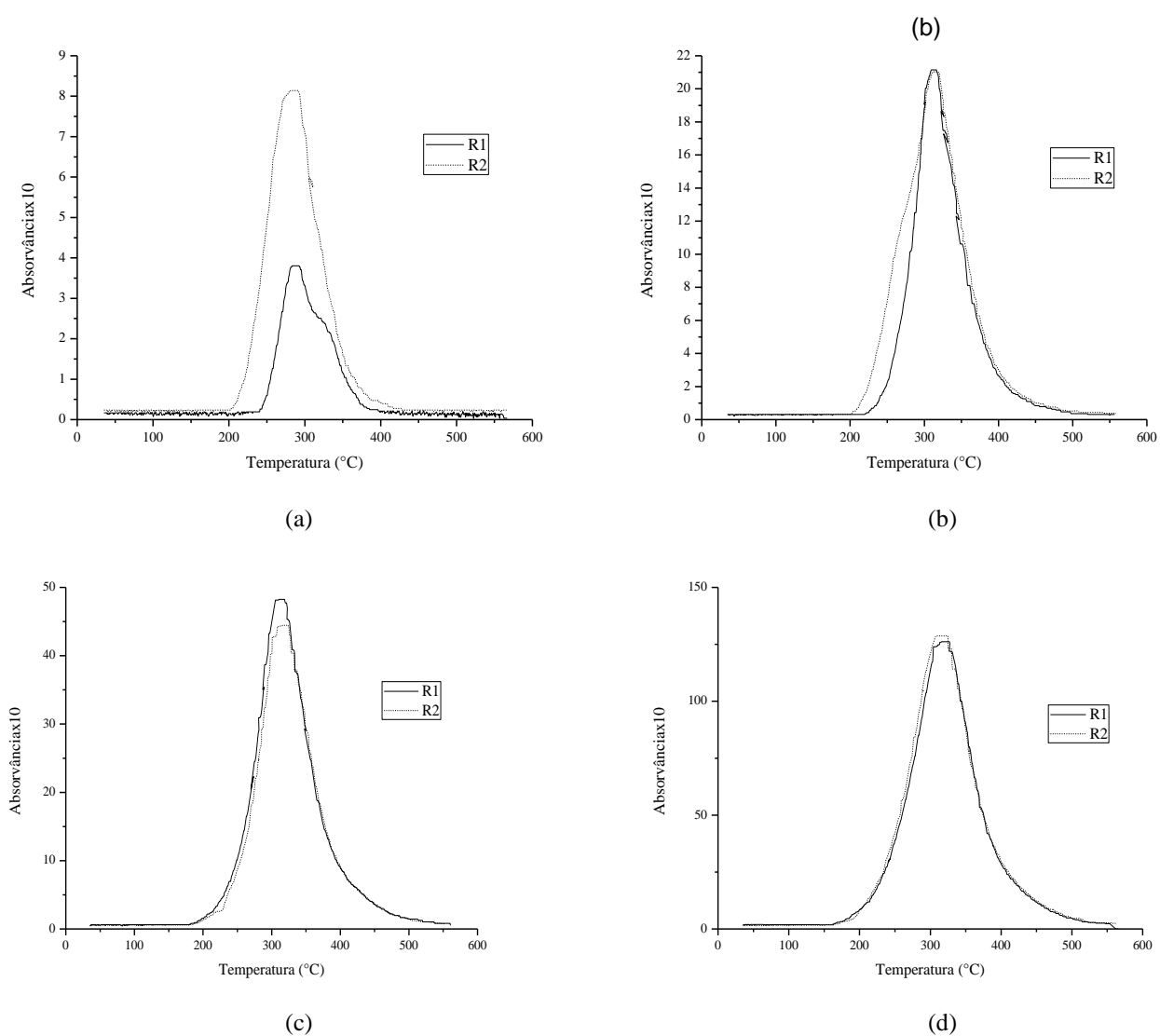
As comparações pelo teste t das médias pareadas entre os resultados recuperados pela TDAAS e os esperados pelo DMA não mostraram diferença significativa a 95% de probabilidade entre os dois métodos, para estas amostras, como mostram as Tabelas 5 e 6.

A precisão das determinações de mercúrio pelo método TDAAS proposto foi verificada pelo desvio-padrão relativo, ou coeficiente de variação (CV), que é calculado segundo a equação 5, a seguir.

$$CV = \frac{S}{\bar{X}} \cdot 100 \quad (5),$$

em que S é o desvio-padrão e  $\bar{X}$  é a média entre os resultados de uma mesma amostra.

Os valores de CV para os materiais certificados foram de 1,1% para o *Montana Soil* e 26% para o *River Sediment*. No caso das amostras incubadas, os valores de CV situaram-se entre 3 e 8%, o que é considerado bastante satisfatório. Para se ter uma ideia da reprodutibilidade dos termogramas, apresentamos a Figura 5, com resultados de algumas das duplicatas da amostra NVef, submetida à adsorção com diferentes teores de  $Hg^{2+}$ . Apenas a amostra com teores mais baixos de mercúrio (Figura 5a) não apresentou boa reprodutibilidade, sendo que, para as demais, os termogramas das replicatas praticamente estão sobrepostos.



**Figura 5.** Termogramas das amostras do solo N Vef, horizonte A, submetidas à adsorção de solução de  $\text{Hg}^{2+}$  nas concentrações de: (a)  $0,1 \mu\text{g mL}^{-1}$ , (b)  $0,5 \mu\text{g mL}^{-1}$ , (c)  $1,0 \mu\text{g mL}^{-1}$  e (d)  $2,0 \mu\text{g mL}^{-1}$ . Na legenda, R1 e R2 representam replicatas 1 e 2, respectivamente, medidas em dias diferentes.

### 3.3. Limite de detecção e limite de quantificação do método

Os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) são apresentados no Tabela 7, calculados segundo o guia do INMETRO (2007).

**Tabela 7.** Média ( $\bar{x}_b$ ) e desvio-padrão ( $S$ ) dos brancos e limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) calculados pela curva de calibração média dos solos CXbe, horizonte B; RQo, horizonte A e RQo, horizonte C

Número de brancos	Média dos brancos (ng g <sup>-1</sup> )	Desvio padrão (ng g <sup>-1</sup> )	LD (ng g <sup>-1</sup> )		LQ (ng g <sup>-1</sup> )	
			$\bar{X}_b + 3S$	$\bar{X}_b + 5S$	$\bar{X}_b + 6S$	$\bar{X}_b + 10S$
7	-42,99	33,11	56,34	122,56	155,67	288,10

O limite de detecção calculado foi de 56,34 ng g<sup>-1</sup> (ppb) e os limites de quantificação, dependendo da forma de cálculo, ficaram entre 122,56 e 288,10 ng g<sup>-1</sup> de mercúrio. Esses valores são calculados apenas pelos sinais dos brancos e não necessariamente correspondem à verdade para os valores de LQ. Uma prova disso é que a determinação do teor de mercúrio do material certificado *River Sediment* foi conseguida com sucesso pelo método proposto. Uma vez que o teor de mercúrio desta amostra, que é de 220 ng g<sup>-1</sup>, é mais baixo que o maior LQ, calculado de 288 ng g<sup>-1</sup>, fica claro que o limite de quantificação real do método está abaixo deste valor. Embora os manuais oficiais de validação de métodos analíticos aceitem cálculos de LQ apenas com medidas de brancos, o verdadeiro LQ é obtido medindo-se amostras cada vez mais diluídas e verificando se estas ainda se encontram dentro de uma faixa aceitável de erro e linearidade. Na falta desta avaliação e em função do sucesso na análise da amostra *River Sediment*, podemos adotar aqui o valor intermediário do Tabela 7 (155,67 ng g<sup>-1</sup>) como o LQ do método.

Da mesma forma, não foi avaliado aqui o limite de linearidade da curva. Contudo, o valor mais alto da faixa dinâmica testada (3500 ng g<sup>-1</sup>) ainda não apresentou nenhum desvio da linearidade, e o fato da análise de uma amostra do solo NVEf de concentração de 38945 ng g<sup>-1</sup> (quase 39 mg kg<sup>-1</sup>) ter sido bem sucedida, sugere que a linearidade do método chega, pelo menos a cerca de 40000 ng g<sup>-1</sup> (40 mg kg<sup>-1</sup>).

Assim, o método proposto apresenta uma capacidade de analisar amostras bem mais concentradas em mercúrio que o DMA-80, que apresenta linearidade de 2 a 2000 ng g<sup>-1</sup> de mercúrio, sendo, portanto, uma técnica mais adequada para amostras contaminadas e ainda as amostras do triângulo mineiro, que mesmo não contaminadas, podem chegar a cerca de 5 mg kg<sup>-1</sup>. Quanto ao limite inferior, apesar de não alcançar os mesmos LQ do DMA, apresenta-se útil para amostras até 200 ng g<sup>-1</sup> (0,2 mg kg<sup>-1</sup>), pelo menos, contudo apresentando-se como uma técnica muito mais barata para aquisição e manutenção em funcionamento, que o DMA.

### 3.4. Considerações finais

Por fim, a TDAAS não é apenas uma técnica quantitativa possível para avaliar teores totais de mercúrio como é o DMA, mas apresenta a possibilidade de fazer especiação do mercúrio em tempos muito curtos (20 minutos), comparados com a extração sequencial, de forma limpa, sem gerar resíduos, abolindo a necessidade de digestão e pré-tratamentos das amostras.

Uma vez que o equipamento requerido não precisa ser sofisticado, pode-se reaproveitar espectrômetros de absorção atômica obsoletos, desde que o sistema óptico e o corretor de fundo funcionem bem e que haja como adquirir os dados de absorvância em função do tempo. Estes dados podem ser adquiridos pelo software do aparelho para a análise pelo forno de grafite, mesmo que o aparelho não disponha deste dispositivo.

Uma vez que os resultados se mostraram bem reprodutíveis em dias diferentes, poder-se-ia utilizar uma mesma curva por um longo período de tempo, apenas checando-se alguns padrões de tempos em tempos.

## 4. CONCLUSÕES

O método proposto pela técnica TDAAS mostrou-se exato e preciso, pela avaliação por materiais de referência certificados. Além disso, mostrou-se adequado para a construção de curvas de calibração tanto utilizando material certificado, de alto custo, como solução padrão de mercúrio, de baixíssimo custo, pipetada sobre matrizes de solos, isentas de mercúrio.

A construção de curvas de calibração em matrizes de diferentes classes de solo e texturas, com resultados equivalentes, mostrou que a determinação quantitativa independe das matrizes das amostras e que o método proposto mostrou-se robusto.

A determinação de mercúrio em amostras incubadas, de diferentes classes de solo, texturas e teores de mercúrio foi considerada exata para dez das 14 amostras testadas e os resultados obtidos não diferiram estatisticamente, a 95% de probabilidade dos valores previstos pela técnica DMA.

## 5. REFERÊNCIAS

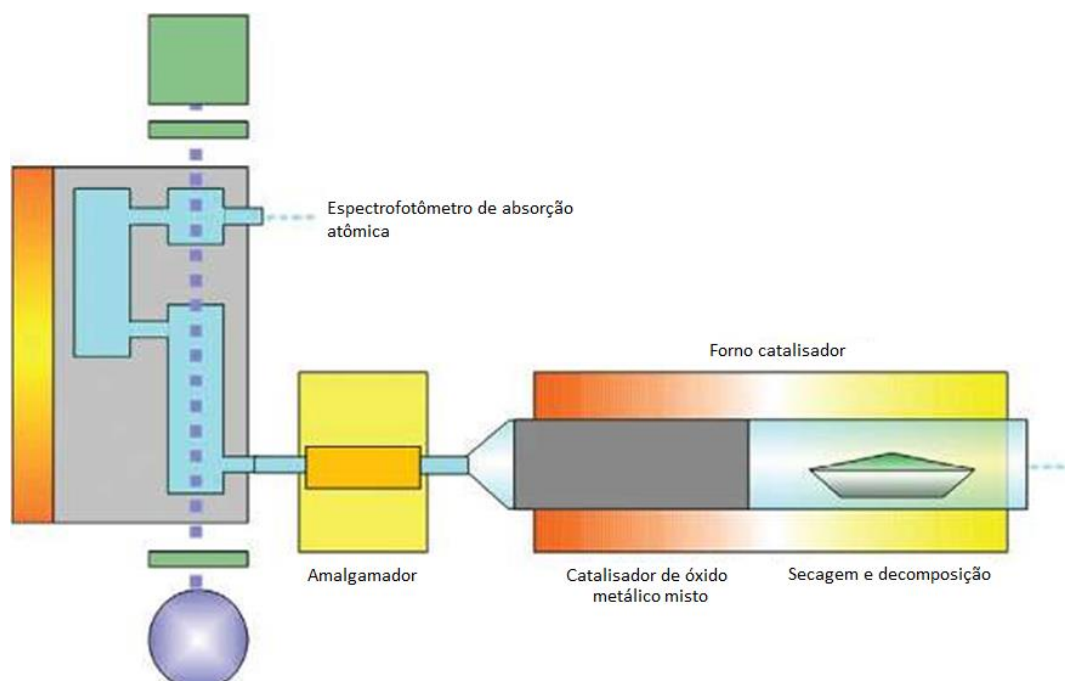
- ASTON, S.R. & RILEY, J.P. The determination of mercury in rocks and sediments *Analytica Chimica Acta*, 59: 349-354, 1972.
- HENRY, H.G.; STEVER, K.R.; BARRY, W.L. & HEADY, H.H. Determination of Mercury in Low-Grade Ores. *Appl. Spectrosc.*, 26:288-293, 1972.
- HIBBERT, D.B., Method validation of modern analytical techniques. *Accredit. Qual. Assur.*, 4:352-356, 1999.
- INMETRO, Orientação sobre validação de métodos de ensaios químicos. Documento de caráter orientativo. DOQ-CGCRE-008. Revisão 02-JUNHO/2007.
- LIDUMS, V. Determination of mercury in small quantities by direct combustion combined with cold vapor atomic absorption. *Chem. Scripta*, 2:159-163, 1972.
- NUSIER, O.K. & ABU-HAMEDEH, N.H. Laboratory techniques to evaluate thermal conductivity for some soils. *Heat Mass Transfer*, 39: 119-123, 2003.
- RUMAYOR, M.; DIAZ-SOMOANO, M.; LOPEZ-ANTON, M.A. & MARTINEZ-TARAZONA, M.R. Mercury compounds characterization by thermal desorption. *Talanta* 30: 318-322, 2013.
- RUMAYOR, M.; DIAZ-SOMOANO, M.; LOPEZ-ANTON, M.A. & MARTINEZ-TARAZONA, M.R. Application of thermal desorption for the identification of mercury species in solids derived from coal utilization. *Chemosphere* 119: 459-465, 2015.
- SANTOS, H.G.; JACOMINE, P.K.T.; ANJOS, L.H.C.; OLIVEIRA, V.A.; OLIVEIRA, J.B.; COELHO, M.R.; LUMBRERAS, J.F. & CUNHA, T.J.F., ed. Sistema brasileiro de classificação de solos. Rio de Janeiro, Embrapa Solos, 2006. 306p.
- VALLE, C.M.; AUGUSTI, R.; SANTANA, G.P.; EGREJA FILHO, F.B. & WINDMÖLLER, C.C. Speciation and quantification of mercury in Oxisol, Ultisol and Spodosol from Amazon (Manaus, Brazil). *Chemosphere*, 58:779-792, 2005.
- WINDMOLLER, C.C. Especificação de mercúrio em solos contaminados por análise de termodesorção acoplada à absorção atômica. Campinas: UNICAMP, 1996. 107p. Tese (Doutorado)-Universidade Estadual de Campinas, 1996.

## ANEXO 1 - DMA-80: *Direct Mercury Analyzer*

O Analisador Direto de Mercúrio (*Direct Mercury Analyzer - DMA*) da *Milestone Microwave* (Figuras 1 e 2) é um equipamento específico para a determinação de baixas concentrações de mercúrio em amostras diversas como solo, lama, sedimento, cimento, carvão, grãos, peixes, plantas, óleos, sangue, urina, cabelo etc.



**Figura 1.** Foto do equipamento *Direct Mercury Analyzer*, DMA-80, da *Milestone*. (Fonte: <http://www.americanlaboratory.com/914-Application-Notes/760-Determination-of-Total-Mercury-in-Sorbent-Tubes-Using-Direct-Mercury-Analysis/>).



**Figura 2.** Diagrama das partes do equipamento DMA-80 mostrando o processo de análise (<http://www.americanlaboratory.com/914-Application-Notes/760-Determination-of-Total-Mercury-in-Sorbent-Tubes-Using-Direct-Mercury-Analysis/>).

O equipamento possui um amostrador automático com capacidade para 40 amostras, é de simples operação e fornece resultados com boas exatidão e precisão. Além disso, as amostras analisadas no DMA não necessitam de tratamento prévio e não há efeito de matriz.

A amostra sólida ou líquida é introduzida no tubo receptor de quartzo do DMA-80. É seca por uma corrente de oxigênio que passa através do tubo de quartzo localizado dentro de um controlador de aquecimento espiral. A combustão dos gases para a decomposição da amostra é feita com auxílio da coluna catalítica a 750°C. O vapor de mercúrio é coletado em um frasco de captura, onde ocorre a amalgamação do metal com ouro e subsequente dessorção para quantificação. O mercúrio dessorvido é determinado por absorção atômica a 253,65 nm.

### **Parâmetros instrumentais**

- Amostra líquida: volume máximo de 1500 µL
- Amostra sólida: massa máxima de 1500 mg
- Tratamento da amostra: os passos de secagem e combustão podem ser programados através do terminal
- Terminal: via *touchscreen* com gráficos coloridos de alta resolução, cartão de memória *flash* de 128 MB, teclado e mouse.
- Transferência de dados: transferência automática através da interface, a pesagem é feita em balança externa, ela não é incluída no equipamento.
- Sistema de detecção de mercúrio: espectrofotômetro de feixe único com fluxo sequencial através de duas células.
- Fonte de luz: lâmpada de vapor de mercúrio de baixa pressão.
- Comprimento de onda: 253,65 nm.
- Filtro: 254 nm, 9 nm de largura de banda.
- Detector: fotodetector de UV n.1 silicon.
- Gás carreador: oxigênio.
- Pressão de entrada: 4 bar (60psi).
- Fluxo: 165 mL min<sup>-1</sup>.
- Faixa de trabalho: 0 a 1000 ng de Hg.

## ANEXO 2 - MÉTODO 7470A (PRIMEIRA PÁGINA)

### METHOD 7470A

#### MERCURY IN LIQUID WASTE (MANUAL COLD-VAPOR TECHNIQUE)

#### 1.0 SCOPE AND APPLICATION

1.1 Method 7470 is a cold-vapor atomic absorption procedure approved for determining the concentration of mercury in mobility-procedure extracts, aqueous wastes, and ground waters. (Method 7470 can also be used for analyzing certain solid and sludge-type wastes; however, Method 7471 is usually the method of choice for these waste types.) All samples must be subjected to an appropriate dissolution step prior to analysis.

#### 2.0 SUMMARY OF METHOD

2.1 Prior to analysis, the liquid samples must be prepared according to the procedure discussed in this method.

2.2 Method 7470, a cold-vapor atomic absorption technique, is based on the absorption of radiation at 253.7-nm by mercury vapor. The mercury is reduced to the elemental state and aerated from solution in a closed system. The mercury vapor passes through a cell positioned in the light path of an atomic absorption spectrophotometer. Absorbance (peak height) is measured as a function of mercury concentration.

2.3 The typical detection limit for this method is 0.0002 mg/L.

#### 3.0 INTERFERENCES

3.1 Potassium permanganate is added to eliminate possible interference from sulfide. Concentrations as high as 20 mg/L of sulfide as sodium sulfide do not interfere with the recovery of added inorganic mercury from reagent water.

3.2 Copper has also been reported to interfere; however, copper concentrations as high as 10 mg/L had no effect on recovery of mercury from spiked samples.

3.3 Seawaters, brines, and industrial effluents high in chlorides require additional permanganate (as much as 25 mL) because, during the oxidation step, chlorides are converted to free chlorine, which also absorbs radiation of 253.7 nm. Care must therefore be taken to ensure that free chlorine is absent before the mercury is reduced and swept into the cell. This may be accomplished by using an excess of hydroxylamine sulfate reagent (25 mL). In addition, the dead air space in the BOD bottle must be purged before adding stannous sulfate. Both inorganic and organic mercury spikes have been quantitatively recovered from seawater by using this technique.

3.4 Certain volatile organic materials that absorb at this wavelength may also cause interference. A preliminary run without reagents should determine if this type of interference is present.