

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Instituto de Ciências Exatas

Departamento de Química

ANDRÉS JULIÁN MONTOYA ESTRADA

ESTUDOS DE ADSORÇÃO DE MERCURIO ELEMENTAR  
GASOSO EM SOLOS: INFLUÊNCIA DE CARACTERÍSTICAS  
QUÍMICAS E/OU MINERALÓGICAS.

Belo Horizonte

2016

UFMG/ICEx/DQ. 1.127<sup>a</sup>

D. 619<sup>a</sup>

ANDRÉS JULIÁN MONTOYA ESTRADA

ESTUDOS DE ADSORÇÃO DE MERCURIO ELEMENTAR  
GASOSO EM SOLOS: INFLUÊNCIA DE CARACTERÍSTICAS  
QUÍMICAS E/OU MINERALÓGICAS.

Dissertação 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 Mestre em Química – Química  
Analítica.

BELO HORIZONTE  
2016

M798e Montoya Estrada, Andrés Julián  
2016 Estudos de adsorção de mercúrio elementar gasoso em  
D solos [manuscrito]; influência de características  
químicas e/ou mineralógica / Andrés Julián Montoya  
Estrada. 2016.  
[vii], 89 f. : il.

Orientadora: Cláudia Carvalhinho Windmöller.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de  
Minas Gerais - Departamento de Química.  
Inclui bibliografia.

1. Química analítica - Teses 2. Adsorção - Teses  
3. Mercúrio - Especificação química - Teses 4. Resíduos  
de mercúrio - Teses 5. Solos - Análise - Teses 6.  
Determinação mineralógica - Teses I. Windmöller,  
Cláudia Carvalhinho, Orientadora II. Título.

CDU 043

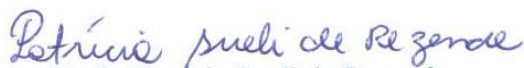
**"Estudos de Adsorção de Mercúrio Elementar Gasoso em Solos: Influência de Características Químicas e/ou Mineralógicas"**

**Andres Julian Montoya Estrada**

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:



Profa. Cláudia Carvalhinho Windmöller - Orientadora  
UFMG



Profa. Patricia Sueli de Rezende  
CEFET-MG



Prof. Guilherme Dias Rodrigues  
UFMG

Belo Horizonte, 18 de janeiro de 2016.

Esse trabalho foi desenvolvido no  
Departamento de Química da UFMG  
sob a orientação da professora Dr<sup>a</sup>  
Claudia C. Windmöller.

Aos meus pais M<sup>a</sup> Rosalba Estrada  
López e Hernando Montoya.  
À minha irmã Tatiana.  
Ao meu amor Melissa.

# AGRADECIMENTOS

---

A Deus pela oportunidade que colocou em minha vida, por permitir o desenvolvimento de meu trabalho e concluir com sucesso o caminho nesta viagem.

Aos meus pais, M<sup>a</sup> Rosalba Estrada Lopez e Hernando Montoya, que foram meu suporte, sempre estiveram com sua compreensão, força, muitos conselhos para ter sucesso nesta caminhada e são meu melhor exemplo de vida.

A minha irmã, Tatiana, pelo apoio emocional e os incentivos nos momentos difíceis.

A meu amor Melissa que apesar da distância foi sempre meu apoio, minha companheira nesta viagem, pela compreensão e força que sempre deu para continuar com sucesso.

À professora Dr<sup>a</sup> Claudia C. Windmöller, por me ter no seu grupo e permitir muito aprendizagem, pela valiosa orientação, pelas sugestões, amizade e a confiança em mim e ao trabalho desenvolvido.

Ào professor Jorge de Lena pela valiosa ajuda na coleta das amostras e as sugestões para as análises dos raios – X.

À minha colega Louise Mendes pela ajuda na coleta de uma das amostras usadas neste trabalho e ajuda com o português.

Ao grupo LEAQUAA pela disposição e ajuda para realização deste trabalho.

Aos técnicos do Departamento de Química da UFMG pela realização das medidas de difração de raios – X e de CHN.

Ao laboratório de Fluorescência de raios-X do Departamento de Geologia, Escola de Minas da UFOP pela realização das medições de Fluorescência de raios-X das amostras estudadas.

Ao INCT - ACQUA Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia em Recursos Minerais, Água e Biodiversidade Laboratório de Análises Químicas/LAQ pela realização das medições de enxofre.

Ao professor Oscar Marino Mosquera da Universidad Tecnológica de Pereira que foi a pessoa que ajudou para chegar até esta grande experiência.

À professora Luiza de Marilac pela disponibilidade dos equipamentos do laboratório.

A meus familiares e amigos que a distância enviaram força e incentivo.

Ao financiamento deste trabalho pelo Conselho Nacional de Pesquisa (CNPq).

A todas as pessoas que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

“Que os vossos esforços desafiem as  
impossibilidades, lembrai-vos de que as  
grandes coisas do homem foram  
conquistadas do que parecia  
impossível. ”

Charles Chaplin

## RESUMO

---

O presente trabalho teve como objetivo estudar a adsorção de mercúrio (Hg) elementar gasoso em solos de áreas estrategicamente importantes (com e sem atividade antrópica) e com diferentes características físico-químicas. Por difração de raios-X, identificaram-se Quartzo ( $\text{SiO}_2$ ), Caulinita ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ) e pequenas quantidades de hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), Periclase ( $\text{MgO}$ ), Maganosite ( $\text{MnO}$ ), Anatase ( $\text{TiO}_2$ ). Utilizando-se a análise por fluorescência de raios-x foi obtido o teor de alguns metais (principalmente Fe, Al e Mn). Foi empregado um analisador direto de mercúrio (DMA-80) sendo obtidas faixas de concentração para a fração de <2 mm de  $43 \pm 2 \mu\text{g kg}^{-1}$  a  $413 \pm 25 \mu\text{g kg}^{-1}$  e para a fração de <0,063 mm de  $144 \pm 5 \mu\text{g kg}^{-1}$  a  $590 \pm 3 \mu\text{g kg}^{-1}$ . A análise de Pearson mostrou correlação importante principalmente com  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $r = 0,62$ ) e  $\text{MnO}$  ( $r = 0,53$ ).

Para avaliar a adsorção de Hg elementar gasoso em solos, as amostras foram submetidas a uma atmosfera saturada do metal durante diferentes períodos de tempo e após a incubação e a quantidade de Hg total adsorvido, assim como as espécies de Hg, foram determinadas utilizando um DMA. A adsorção de Hg gasoso pelos solos variou em função do tipo de solo, de 13 a 2236 vezes. Entre as características dos solos responsáveis pela adsorção do mercúrio destacaram-se os óxidos de ferro e manganês os quais se correlacionaram significativamente com a quantidade de Hg adsorvido (Mn,  $r = 0,97$ ) e (Fe,  $r = 0,94$ ). A especiação usando DMA evidencia que o Hg adsorvido nos solos pode estar presente tanto oxidado como reduzido.

Os resultados apontam para que o Mn presente nas amostras de solo seja um dos fatores abióticos mais importantes para a adsorção do Hg, além de provavelmente ajudar no processo de oxidação do Hg elementar gasoso em contato com o solo. Esse fato vem a contribuir para um melhor entendimento de processos chave do ciclo geoquímico do Hg, valendo ressaltar que as emissões de Hg elementar gasoso para a atmosfera têm aumentado devido a ações antrópicas como as queimas de florestas e de amálgamas Hg-Au em garimpos de ouro.

Palavras-chave: mercúrio, solos, adsorção de Hg elemental gasoso, especiação de Hg, termodessorção, DMA (Direct Mercury Analyzer).

## ABSTRACT

---

### **ADSORPTION OF GASEOUS ELEMENTAL MERCURY IN SOILS: INFLUENCE OF CHEMICAL CHARACTERISTICS AND / OR MINERALOGICAL.**

This work aimed to study the adsorption of gaseous elemental mercury (Hg) in soils of strategically important areas (with and without anthropogenic activity) and with different physicochemical characteristics. By diffraction ray-x, was identified Quartz ( $\text{SiO}_2$ ), kaolinite ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ) and smaller amounts of hematite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), periclase ( $\text{MgO}$ ), Manganosite ( $\text{MnO}$ ) Anatase ( $\text{TiO}_2$ ). Using the analysis by fluorescence ray-x was obtained the content of some metals (mainly Fe, Al and Mn). Was employed a direct mercury analyzer (DMA-80) being obtained concentration ranges for the fraction of < 2 mm  $43 \pm 2 \mu\text{g kg}^{-1}$  to  $413 \pm 25 \mu\text{g kg}^{-1}$  and the fraction of <0.063 mm  $144 \pm 5 \mu\text{g kg}^{-1}$  at  $590 \pm 3 \mu\text{g kg}^{-1}$ . Pearson's analysis showed significant correlation with mainly  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $r = 0.62$ ) and  $\text{MnO}$  ( $r = 0.53$ ).

To evaluate the gaseous elementary Hg adsorption on soils, the samples were subjected to an atmosphere saturated metal during different periods of time and after incubation and the amount of Hg Total adsorbed, as well as species of Hg, were determined using a DMA. The adsorption of gaseous mercury in soils varied depending on the soil type, 13-2236 times. Among the characteristics of soil responsible for mercury adsorption stood out the iron oxides and manganese which were significantly correlated with the amount of Hg adsorbed (Mn,  $r = 0.97$ ) and (Fe,  $r = 0.94$ ). Speciation using DMA shows that Hg adsorbed in soils may be present both oxidized and reduced.

The results indicate that the Mn present in the samples is one of the most important abiotic factors for the adsorption of Hg, and probably help in gaseous elemental mercury oxidation process in contact with the ground. This fact has to contribute to a better understanding of key processes of geochemical cycle Hg, worth mentioning that the gaseous elemental mercury emissions to the atmosphere have increased because of human activities such as burning of forests and amalgam Hg-Au in gold mining

**Keywords:** mercury, soil, gaseous elementary Hg adsorption, speciation of mercury, thermal-desorption, DMA (Direct Mercury Analyzer).

## LISTA DE FIGURAS

|   |    |
|---|----|
| <b>Figura 1:</b> Área da Amazônia brasileira. ....  | 2  |
| <b>Figura 2:</b> Localização da cidade de descoberto e mapa da área contaminada de acordo com conteúdo de mercúrio em Minas Gerais, Brasil. ....  | 3  |
| <b>Figura 3:</b> Localização do Quadrilátero Ferrífero. ....  | 4  |
| <b>Figura 4:</b> Localização de garimpo Pueblo Rico (Risaralda, Colombia). ....   | 5  |
| <b>Figura 5:</b> Dois ciclos do mercúrio na natureza, (a) distribuição das diferentes espécies de mercúrio através de processos químicos, físicos e biológicos, (b) modelo do ciclo do mercúrio por fontes antrópicas. .... | 8  |
| <b>Figura 6:</b> Esquema DMA – 80 (Direct Mercury Analyser) (Marie et al., 2014). ....  | 17 |
| <b>Figura 7:</b> Termodesorção de mercúrio de matrizes sólidas por absorção atômica. ..   | 18 |
| <b>Figura 8:</b> Termogramas de padrões de mercúrio .....   | 19 |
| <b>Figura 9:</b> Pontos de amostragem, no Amazonas (BR), Minas Gerais (BR) e Colômbia (CO). ....  | 21 |
| <b>Figura 10:</b> Forma da dopagem das amostras. ....   | 23 |
| <b>Figura 11:</b> Hg total nas diferentes frações. ....   | 31 |
| <b>Figura 12:</b> Termogramas de padrões de mercúrio .....  | 34 |
| <b>Figura 13:</b> Termogramas obtidos pelo TDAAS das amostras sem dopagem. ....   | 35 |
| <b>Figura 14:</b> Perfil das espécies de Hg obtidos por termodesorção usando o DMA. ...   | 36 |
| <b>Figura 15:</b> Análise dos compostos de Hg usando termodesorção no DMA (esquerda) e termodesorção TDAAS (direita). ....  | 38 |
| <b>Figura 16:</b> Difrátogramas de raios – x das amostras de solo AM, DE E RG. Qz= Quartzo, KA=Caulinita, HE=Hematita, PE= Periclase, MA= Maganosite, AN=Anatase. ....  | 42 |
| <b>Figura 17:</b> Difrátogramas de raios – x das amostras de solo RP, AP e CO. Qz= Quartzo, Ka=caulinita, He=Hematita, Pe= Periclase, Ma= Maganosite, An=Anatase..  | 43 |
| <b>Figura 18:</b> Faixas dos minerais encontrados no análises de fluorescência. ....  | 46 |
| <b>Figura 19:</b> Mercúrio adsorvido durante 144 horas das amostras AM, DE e RG. ....   | 51 |
| <b>Figura 20:</b> Mercúrio adsorvido durante 144 horas das amostras RP, AP e CO .....   | 52 |
| <b>Figura 21:</b> Termodesorção das amostras AM, DE e RG ao início e 144 h depois da dopagem com vapor Hg. ....   | 57 |
| <b>Figura 22:</b> Termodesorção das amostras RP, AP e CO ao início e 144 h depois da dopagem com vapor Hg. ....   | 58 |
| <b>Figura 23:</b> Porcentagem das espécies redox da amostra AM durante cada tempo da dopagem. ....  | 66 |
| <b>Figura 24:</b> Porcentagem das espécies redox da amostra DE durante cada tempo da dopagem. ....  | 67 |
| <b>Figura 25:</b> Porcentagem das espécies redox da amostra RG durante cada tempo da dopagem. ....  | 67 |
| <b>Figura 26:</b> Porcentagem das espécies redox da amostra RP durante cada tempo da dopagem. ....  | 68 |
| <b>Figura 27:</b> Porcentagem das espécies redox da amostra AP durante cada tempo da dopagem. ....  | 68 |
| <b>Figura 28:</b> Porcentagem das espécies redox da amostra CO durante cada tempo da dopagem. ....  | 69 |

## LISTA DE QUADROS E TABELAS

|   |    |
|---|----|
| <b>Quadro 1:</b> Transformações no ciclo biogeoquímico do Hg .....  | 9  |
| <b>Quadro 2:</b> Espécies principais do mercúrio no ciclo geoquímico (Issaro et al., 2009). 14  |    |
| <b>Quadro 3:</b> Técnicas analíticas mais frequentes utilizadas para determinação de mercúrio total e espécies de mercúrio e seus respectivos limites de detecção (LD) (Micaroni et al., 2000). ..... | 15 |
| <b>Quadro 4:</b> Localização geográfica dos pontos de coleta. ....  | 22 |
| <br>  |    |
| <b>Tabela 1:</b> Valores certificadas para os materiais de referência e obtidos pelo Leco SC 632. ....  | 26 |
| <b>Tabela 2:</b> Características químicas das amostras sem dopagem .....  | 28 |
| <b>Tabela 3:</b> Porcentagem das espécies de Hg reduzido e oxidado nas análises de termodesorção usando DMA.....  | 39 |
| <b>Tabela 4:</b> Principais minerais identificados por difração de raios – x nas amostras de solos estudadas.....   | 41 |
| <b>Tabela 5:</b> Análise da fluorescência das amostras de solo .....  | 45 |
| <b>Tabela 6:</b> Coeficientes de correlação de Pearson entre o teor de mercúrio e as características físicas e químicas dos solos.....  | 48 |
| <b>Tabela 7:</b> Porcentagem das espécies de hg reduzido e oxidado depois da dopagem pela análise de termodesorção usando DMA. ....   | 50 |
| <b>Tabela 8:</b> Coeficientes de correlação de pearson entre a porcentagem de mercúrio adsorvido e as características físicas e químicas dos solos.....   | 55 |
| <b>Tabela 9:</b> Porcentagem de mercúrio oxidado e reduzido após 144 horas da dopagem com vapor de Hg(0). ....  | 59 |
| <b>Tabela 10:</b> Coeficientes de correlação de Pearson entre a porcentagem de mercúrio adsorvido, oxidado e reduzido com as características físicas e químicas dos solos. ...                        | 63 |
| <b>Tabela 11:</b> Porcentagem de mercúrio volatilizado após 7 dias na temperatura ambiente.....   | 70 |

## LISTA DE ABREVIATURAS

---

AH: Ácidos Húmicos

%C: Porcentagem de carbono determinado.

C/N: Relação carbono – nitrogênio

CHNS: Determinação do carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre.

CTC: Capacidade de Troca Catiônica.

DMA: Analisador Direto de Mercúrio (*Direct Mercury Analyzer*).

Hg: Mercúrio.

HgT: Mercúrio total.

LD: Limite de detecção.

LQ: Limite de quantificação.

MO: Matéria Orgânica.

SH: Substâncias húmicas.

SRB: Bactérias redutoras de sulfato.

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

VRQ: Valor de Referência de Qualidade.

# SUMÁRIO

|  |           |
|--|-----------|
| <b>CAPITULO 1 – INTRODUÇÃO</b> .....   | <b>1</b>  |
| 1.1. Justificativa e Relevância .....  | 1         |
| 1.2. Objetivo .....  | 6         |
| 1.2.1. <i>Objetivos Específicos</i> .....                                      | 6         |
| <b>CAPITULO 2 – Revisão bibliográfica</b> .....                                | <b>7</b>  |
| 2.1. O Mercúrio no meio ambiente.....  | 7         |
| 2.2. Toxicidade.....   | 10        |
| 2.3. Legislação sobre o mercúrio .....   | 11        |
| 2.4. Concentrações de mercúrio em solos .....                                  | 12        |
| 2.5. Determinação do mercúrio .....  | 13        |
| 2.5.1. <i>Análises Direta de Mercúrio (DMA)</i> .....                          | 16        |
| 2.5.2. <i>Termodesorção (TDAAS)</i> .....                                      | 17        |
| <b>CAPITULO 3 – Materiais e metodos</b> .....                                  | <b>20</b> |
| 3.1. Localização geográfica e amostragem. ....                                 | 20        |
| 3.2. Equipamentos e Reagentes .....  | 22        |
| 3.3. Ensaio de adsorção de Hg .....  | 23        |
| 3.3.1. <i>Dopagem das amostras</i> .....                                       | 23        |
| 3.3.2. <i>Mercúrio total (HgT) usando DMA</i> .....                            | 24        |
| 3.3.2.1. <i>Calibração do equipamento</i> .....                                | 24        |
| 3.3.2.2. <i>Análise das amostras</i> .....                                     | 24        |
| 3.3.3. <i>Especiação de Hg usando DMA</i> .....                                | 24        |
| 3.4. <i>Análise de caracterização química</i> .....                            | 25        |
| 3.4.1. <i>Análise de CHNS</i> .....  | 25        |
| 3.4.2. <i>Difração de Raios X (DRX)</i> .....                                  | 25        |
| 3.4.3. <i>Fluorescência de raios X</i> .....                                   | 25        |
| 3.4.4. <i>Determinação de enxofre</i> .....                                    | 26        |
| 3.5. Tratamento estatístico.....   | 27        |
| 3.6. Ensaio de volatilização de Hg.....  | 27        |
| <b>CAPITULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....                               | <b>28</b> |
| 4.1. <i>Caracterização química</i> .....                                       | 28        |
| 4.1.1. <i>Especiação de Hg por termodesorção usando TDAAS</i> . ....           | 32        |
| 4.1.2. <i>Especiação de Hg por termodesorção usando DMA</i> . ....             | 36        |
| 4.2. <i>Caracterização Mineralógica</i> .....                                  | 41        |
| 4.3. <b>ANÁLISE ESTATÍSTICA</b> .....  | 47        |
| 4.4. <b>ESTUDO DE ADSORÇÃO DE MERCÚRIO EM SOLOS</b> .....                      | 49        |
| 4.4.1. <i>Dopagem das amostras de solo com vapor Hg(0)</i> .....               | 49        |
| 4.4.1.1. <i>Capacidade de adsorção do mercúrio em solos</i> .....              | 49        |
| 4.4.2.1 <i>Análises estatística</i> .....                                      | 55        |
| 4.4.2. <i>Análise da termodesorção dos solos dopadas com vapor Hg(0)</i> ..... | 56        |
| 4.4.2.1 <i>Análise estatística</i> .....                                       | 62        |

|  |           |
|--|-----------|
| 4.4.2.2 Gráficos das porcentagens das espécies redox ..... | 66        |
| 4.4.2.3 Teste de volatilização do mercúrio.....            | 70        |
| <b>CAPITULO 5 - CONCLUSÕES .....</b>                       | <b>71</b> |
| <b>CAPITULO 6 - REFERENCIAS .....</b>                      | <b>74</b> |
| <b>APENDICE 1 .....</b>                                    | <b>82</b> |
| • Amostra AM .....   | 82        |
| • Amostra DE .....   | 83        |
| • Amostra RG.....  | 84        |
| • Amostra RP .....   | 85        |
| • Amostra AP .....   | 86        |
| • Amostra CO.....  | 87        |
| <b>ANEXO 1 .....</b>                                       | <b>88</b> |
| • Difratoograma Quartzo .....                              | 88        |
| • Difratoograma Hematita .....                             | 88        |
| • Difratoograma Maganosite .....                           | 89        |
| • Difratoograma Anatase .....                              | 89        |

# CAPITULO 1 – INTRODUÇÃO

---

## 1.1. Justificativa e Relevância

Os ambientes naturais, ecossistemas aquáticos e terrestres têm uma grande sensibilidade frente às atividades antrópicas, as quais podem causar alterações do equilíbrio biológico e natural do meio. O mercúrio é um dos metais presentes na atmosfera devido a suas características físico-químicas e seu ciclo natural, sendo esta a sua principal fonte em muitos ecossistemas (Nriagu and Becker, 2003).

Vulcões representam uma fonte natural importante de mercúrio para a atmosfera e tem o potencial de aporte suficiente do metal para alterar seu ciclo global e regional. Por exemplo, as emissões vulcânicas de Hg para a atmosfera da Terra entre 1980 e 2000 totalizaram cerca de 90 toneladas.ano<sup>-1</sup> (Nriagu and Becker, 2003). Nos últimos anos o aumento das concentrações do metal na atmosfera e nos solos é atribuído a práticas florestais, como o corte e queima das árvores e o aumento no uso de Hg(0) no processo da extração de ouro (Miller et al., 2013). Essas atividades podem aumentar a lixiviação do mercúrio do solo para as águas superficiais e possibilitar os processos de metilação do metal nos ambientes aquáticos e conseqüentemente sua bioacumulação e biomagnificação (Pietilä et al., 2014).

Estudar o comportamento do Hg em solos de diferentes locais e características geoquímicas para se obter mais conhecimento do ciclo biogeoquímico deste metal tornou-se de muita importância uma vez conhecidos seus efeitos ecotoxicológicos e toxicológicos. Sabe-se, porém, que esses efeitos são altamente dependentes da especiação do metal. Diferentes espécies interagem de forma diferente com a matriz sólida, exibindo comportamento diferente no ambiente, como solubilidade, mobilidade e biodisponibilidade (Reis et al., 2012), por essa razão, varia seu potencial de contaminação para os organismos vivos e ambientes naturais.

Nos últimos anos a liberação de Hg para o ambiente proveniente da extração de ouro e desmatamento são dois dos problemas ambientais mais importantes em várias áreas onde o ouro é extraído de forma artesanal, em pequena escala. A mineração de ouro na Amazônia foi responsável pela emissão de cerca de 2.000-3.000 toneladas de Hg entre 1990 e 2010 (Artaxo et al., 2000). Estimativas de 2010 (Pirrone et al., 2010)

mostraram que as emissões globais anuais de Hg para atmosfera foram de 5.270 Ton por fontes naturais e 2.320 Ton por fontes antrópicas. As emissões anuais da mineração artesanal e de ouro em pequena escala (ASGM) estão estimadas em 727 toneladas, tornando este o maior setor responsável por mais de 35% do total das emissões antrópicas (UNEP Chemicals Branch, 2013).

As amostras foram coletadas em áreas distintas: quatro do Brasil, Manaus (Amazonas) sem atividade de garimpo, Descoberto, Quadrilátero Ferrífero (Antônio Pereira, Rio Gualaxo (2)), com histórico de atividade de garimpo, e uma amostra coletada na Colômbia no município de Pueblo Rico (Risaralda), com atividade recente de garimpo. Foram selecionadas estas localidades a fim de ter uma maior diferença nas características.

**FIGURA 1:** Área da Amazônia brasileira.



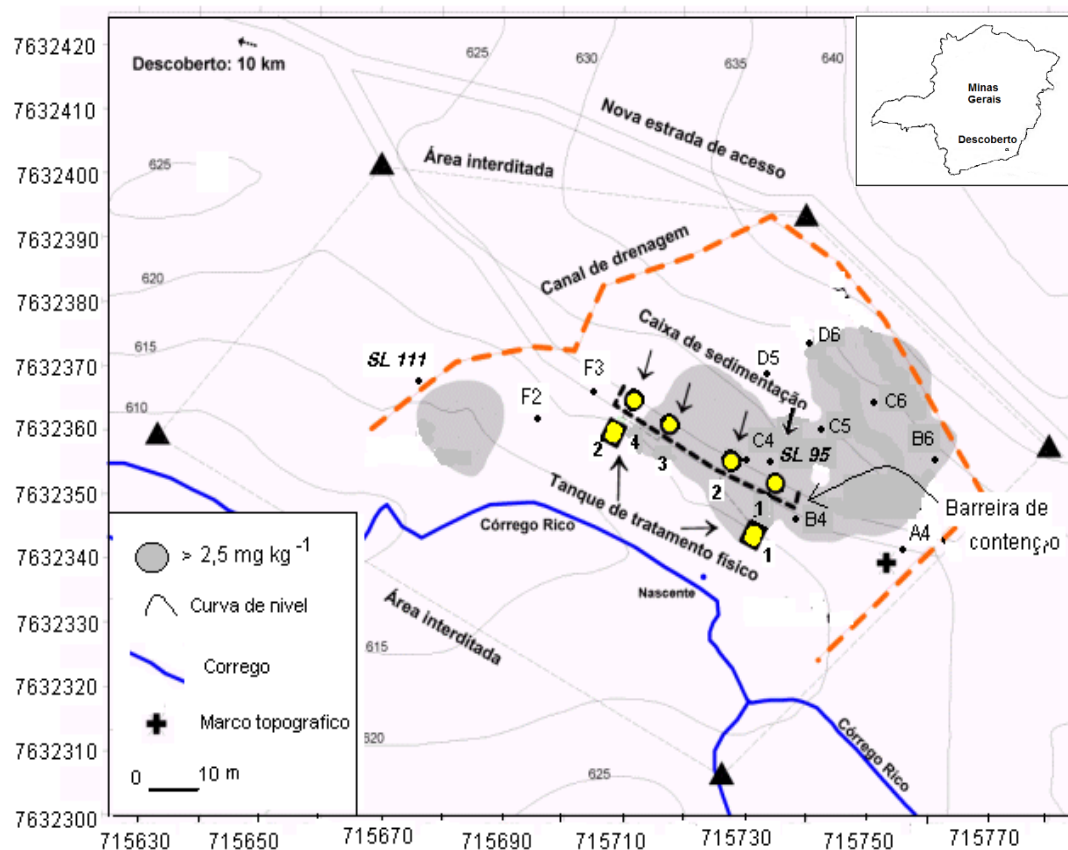
Fonte: Modificado de Dos Santos, 2002

Embora com pouca atividade humana, estudos de quantificação, especiação e comportamento redox do Hg em solos amazônicos (Figura 1) não influenciados pelo garimpo de ouro no AM, Brasil, (da Silva et al., 2009; Do Valle et al., 2006, 2005; Oliveira et al., 2007) mostraram que as concentrações de Hg são altas. Uma das fontes que contribui para essas altas concentrações pode ser o transporte atmosférico do metal a longas distâncias.

A diferença da Amazônia, o estado de Minas Gerais é tradicionalmente caracterizado pela extração de minérios e garimpo de ouro. Este último é, até hoje, muitas vezes, predatório ao meio ambiente e prejudicial à saúde dos trabalhadores e da população exposta, devido ao uso de mercúrio (Windmöller et al., 2007).

A Figura 2 mostra a área onde o afloramento de mercúrio metálico foi observado na área rural do município de Descoberto, uma pequena cidade no Estado de Minas Gerais (Brasil), em dezembro de 2002. Os habitantes relataram "bolas de prata" nesta área de garimpo de ouro abandonada. A região próxima Descoberto fazia parte da rota de exploração de ouro no século 19 (Durão Júnior et al., 2009).

**FIGURA 2:** Localização da cidade de descoberto e mapa da área contaminada de acordo com conteúdo de mercúrio em Minas Gerais, Brasil.

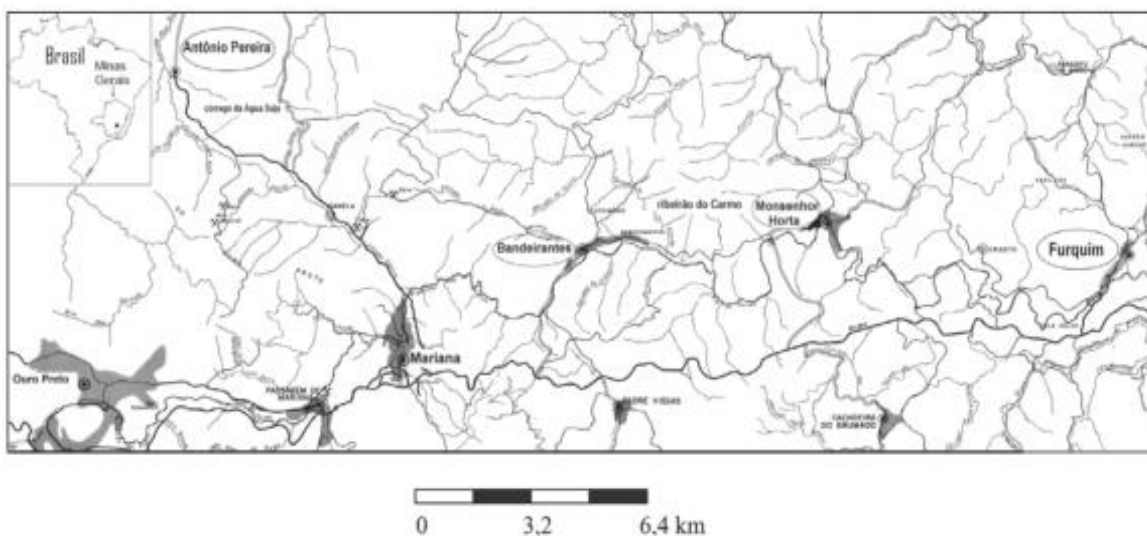


Adaptado de (DURÃO JÚNIOR ET AL., 2009)

Estudos que investigaram os processos de especiação redox de Hg em amostras de solo dessa área mostraram concentrações do metal nos solos na faixa de (0,0371-161)  $\text{mg kg}^{-1}$ , e a ocorrência da oxidação do Hg(0) (Durão Júnior et al., 2009; Tinôco et al., 2010; Windmöller et al., 2015).

Outra área de importância no Minas Gerais é o Quadrilátero Ferrífero destacado como uma das mais famosas regiões produtoras de ouro do Brasil, o rio Gualaxo do Norte, afluente da margem esquerda do ribeirão do Carmo, apresenta influência das antigas explorações auríferas, posicionadas no flanco norte do Anticlinal de Mariana, região de Antônio Pereira (Costa, 2010). A concentração e especiação de mercúrio nos sedimentos de dois locais diferentes do Quadrilátero Ferrífero apresentados na Figura 3 impactada pela atividade de garimpo de ouro foram determinadas. O teor de mercúrio de algumas amostras foi superior aos limites estabelecidos pela legislação (variando de 0,04 até 1,1 mg g<sup>-1</sup>) (Windmüller et al., 2007). Sabe-se que, embora ilegal, essa atividade ainda é realizada com muita frequência em várias áreas do Quadrilátero e a queima das amálgamas Au-Hg é feita a céu aberto, nas proximidades dos pontos de exploração.

**FIGURA 3:** Localização do Quadrilátero Ferrífero.



Fonte Windmüller et al., 2007

A Colômbia tem uma grande diversidade de ecossistemas, e uma de suas maiores riquezas são os recursos hídricos, um caso particular são os rios Magdalena e Cauca que formam um vasto complexo de zonas úmidas ricas em biodiversidade, mas ameaçada pelas atividades de garimpo de ouro artesanal (Pinedo-hernández et al., 2015). Apesar de artesanal, essa atividade ocorre em grande escala, principalmente no nordeste das áreas mineiras de Antioquia e Risaralda na Figura 4 são mostrados alguns pontos de mineração que ficam perto de um sistema hidrico, onde estima-se que 50.000 pessoas participam usando amálgama de mercúrio, que é queimada, e devido à falta de tecnologias para reduzir emissões de Hg e descargas, o metal é facilmente depositado

nos sedimentos de corpos de água, solos e vegetais próximos desses locais (Marrugo-Negrete et al., 2008).

**FIGURA 4:** Localização de Garimpo Pueblo Rico (Risaralda, Colombia).



Fonte: (Planeacion, 2014)

Pueblo Rico é uma localidade que tem uma grande riqueza hídrica, além do mais, é uma área de proteção indígena, porém, o garimpo artesanal do ouro é praticado por muitas comunidades ribeirinhas, e geralmente não usam substâncias químicas nocivas, apenas processos físicos. Mas nos últimos tempos tem sido usando o método de amalgamação e posterior queima do amálgama de Au-Hg a céu aberto ou pequenas casas de queima sem nenhuma tecnologia para evitar essas emissões. Essas comunidades usam este tipo de garimpo para complementar a agricultura e a pesca de subsistência (ABColumbia, 2012). Não há estudos nesta área sobre as concentrações de Hg nos solos, sedimentos, água e atmosfera.

Considerando que o Hg tem seu ciclo natural e as atividades de garimpo estão sendo realizadas com maior produção em locais com riqueza ecológica e perto de pequenas populações, os solos, que são componentes chave desse ciclo, foram escolhidos como matriz de estudo deste trabalho. Pretende-se trazer informações sobre o comportamento biogeoquímico do mercúrio em áreas contaminadas e outras sem uma contaminação antrópica evidente, mas que podem estar influenciadas por um transporte atmosférico do metal.

## 1.2. Objetivo

Estudar a adsorção de Hg elementar gasoso em solos de áreas estrategicamente importantes e com diferentes características físico-químicas.

### 1.2.1. Objetivos Específicos

- Determinar as características, físicas e químicas dos solos nos quais será estudada a adsorção do Hg(0). Foram feitas análises mineralógicas por difração de raios x, teor de alguns metais (principalmente Fe, Al e Mn) por fluorescência de raios x, teor de matéria orgânica, nitrogênio e enxofre pela técnica de CHNS.
- Realizar experimentos expondo as amostras de solo a Hg(0) gasoso e monitorando a adsorção do metal quantitativamente, fazendo análise de Hg total, e especiação química utilizando um equipamento de análise direta de Hg (DMA-80).
- Correlacionar os dados de caracterização dos solos com os dados de monitoramento de adsorção do Hg(0) gasoso usando métodos estatísticos (correlação de Pearson).

## CAPITULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

---

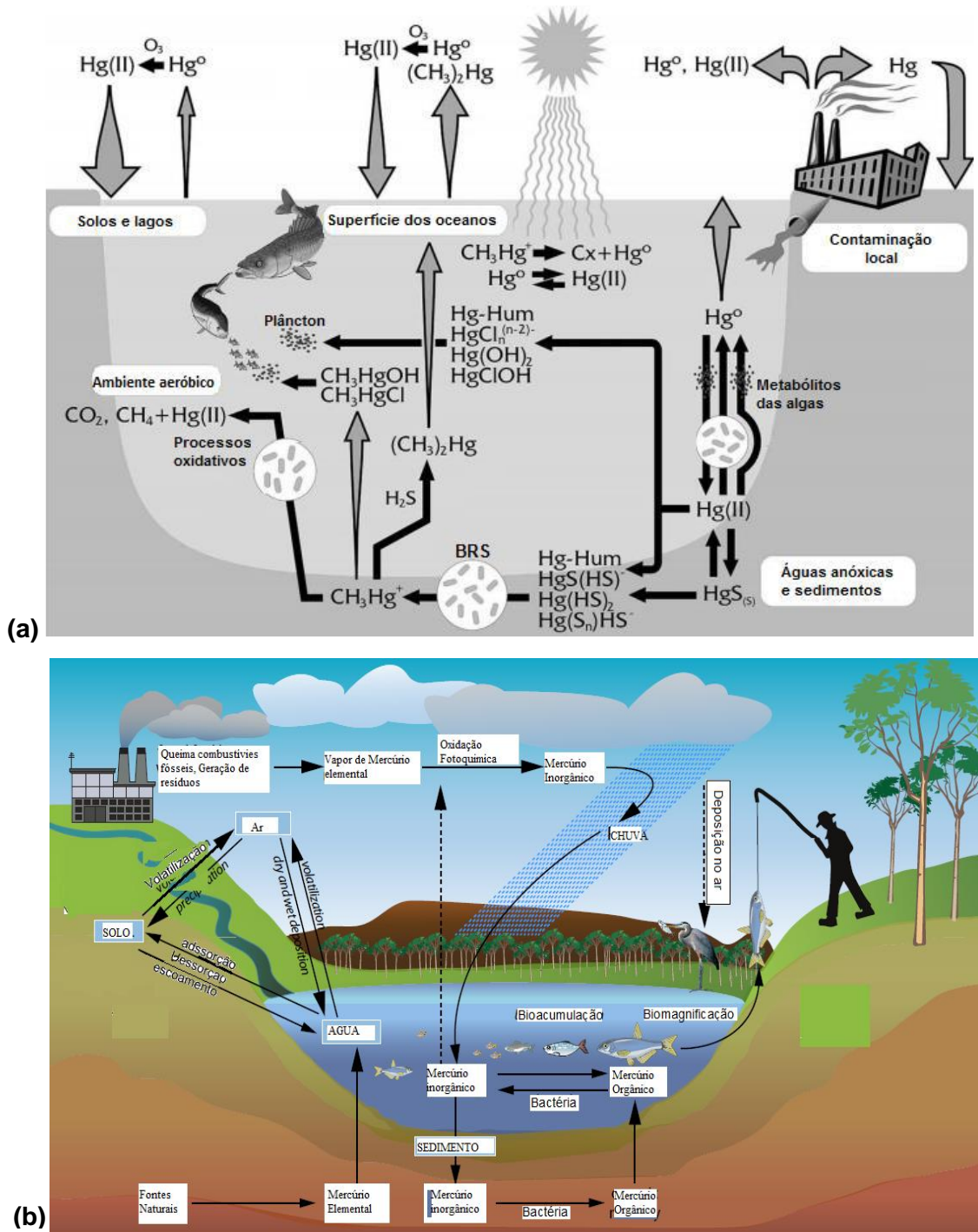
### 2.1. O Mercúrio no meio ambiente

Ao longo dos anos, o mercúrio ficou bastante conhecido como um poluente ecotoxicológico (Windmüller et al., 1996) e apresenta a maior volatilidade de qualquer metal sendo facilmente liberado para a atmosfera (Radojević and Bashkin, 1999). O mercúrio ocorre na crosta da Terra como mais de 20 minerais. Cinábrio (HgS) e mercúrio livre (Hg<sup>0</sup>) são as principais fontes de mercúrio natural. Nos solos e ambientes aquáticos, dependendo das condições redox, Hg inorgânico pode ocorrer em três estados diferentes, Hg(I), Hg(0), e Hg(II). Os dois últimos são normalmente encontrados no solo (Palmieri et al., 2006).

Além da origem natural, como atividade geotérmica e os vulcões, uma série de processos industriais utilizam Hg e seus compostos, e resíduos mercuriais são considerados como a principal fonte deste poluente. Fontes antrópicas de mercúrio incluem fábricas de cloro e álcalis, minas, fundições, fábricas de celulose (embora menos do que anteriormente), combustão do carvão, plásticos, fabricação de drogas, preservação de madeira, pesticidas, extração de ouro e prata, pilhas, instrumentação, pintura, amálgamas, catalisadores e lodo de esgoto (Radojević and Bashkin, 1999). As emissões antrópicas de mercúrio para a atmosfera em 2010 são estimadas em 1960 toneladas o que representa cerca de 30% do mercúrio total que foi emitido e reemitida a partir de fontes naturais e antrópicas nesse ano (UNEP Chemicals Branch, 2013).

O ciclo global de mercúrio é quimicamente e fisicamente complexo. Quando o mercúrio se desloca do ar para água e do solo, é, em geral, na forma gasosa ou aderido a partículas ou oxidado. Quando é reemitida para o ar está na forma de mercúrio elementar gasoso (Barkay et al., 2003a). Na Figura 5 são apresentados dos modelos do ciclo do mercúrio.

**FIGURA 5:** Dois ciclos do mercúrio na natureza, (a) distribuição das diferentes espécies de mercúrio através de processos químicos, físicos e biológicos, (b) modelo do ciclo do mercúrio por fontes antrópicas



Fontes: (a) (Barkay et al., 2003b) (b) UNEP Chemicals Branch, 2013

O solo desempenha um papel importante no ciclo biogeoquímico global de mercúrio, pois atua tanto como um reservatório como uma fonte deste metal para biota, atmosfera e compartimentos hidrológicos (Yin et al., 2013). A mobilização de Hg pode ocorrer por meio de reações de troca com ligantes contendo enxofre e íons cloreto,

levando a um aumento da solubilidade deste na solução do solo. As espécies como metil mercúrio ( $\text{MeHg}^+$ ), etil mercúrio ( $\text{EtHg}^+$ ), e espécies inorgânicas solúveis contribuem com esta mobilidade e dão um maior potencial de toxicidade no solo já as espécies do mercúrio como o sulfeto de mercúrio são quimicamente estáveis no solo ao longo período de tempo geológico e, por conseguinte, são espécies menos tóxicos do metal (Han et al., 2003).

As estimativas indicam que aproximadamente 95% do Hg emitido a partir de fontes antrópicas depositam nos solos terrestres (Biester et al., 2002). Processos bióticos e abióticos facilitam o ciclo do Hg nos solos e água para a atmosfera e de volta para a superfície por ambas formas de deposição seca e úmida. No Quadro 1 são apresentadas algumas transformações do ciclo biogeoquímico do Hg (Barkay et al., 2003a).

**QUADRO 1:** Transformações no ciclo biogeoquímico do Hg

| Transformação  | Processo | Mecanismo   |
|--|----------|---|
| <b>Metilação de <math>\text{Hg}^{2+}</math></b>            | Biótico  | Transferência de $\text{CH}_3$ mediada por metil-transferase de metil cobalamina através do acetil-Co A via bactérias redutoras de sulfato  |
|  | Abiótico | Metilação por ácidos fúlvicos e húmicos, ácidos carboxílicos e compostos metilados  |
| <b>Desmetilação do <math>\text{CH}_3\text{Hg}^+</math></b> | Biótico  | Desmetilação redutora resultando em $\text{CH}_4$ e $\text{Hg}(0)$ .<br>Desmetilação oxidativa por processo microbiano não caracterizado resultando em $\text{CO}_2$ e $\text{Hg}(0)$ . |
|  | Abiótico | Fotodegradação (200-400 nm).  |
| <b>Redução de <math>\text{Hg}^{2+}</math></b>              | Biótico  | Mercúrio redutase bacteriana e vias indefinidas por algas durante o crescimento claro e escuro  |
|  | Abiótico | Reações fotoquímicas por radicais livres orgânicos e inorgânicos. Desproporção: $2\text{Hg}^+ \rightarrow \text{Hg}^{2+} + \text{Hg}(0)$ .  |
| <b>Oxidação de Hg</b>                                      | Biótico  | Oxidação por peroxidases em microrganismos, plantas e animais.  |
|  | Abiótico | Foto oxidação por diversos agentes oxidantes e radicais livres.   |

Fonte: (Barkay et al., 2003a)

## 2.2. Toxicidade

O uso do mercúrio é conhecido amplamente de tempos antigos, ocasionando problemas na saúde dos trabalhadores expostos às formas do metal. Antes do século XX, sais de mercúrio foram usados durante muito tempo para a produção de chapéus de feltro. Trabalhadores eram expostos ao vapor de mercúrio gerado durante o processo, causando-lhes distúrbios neurológicos (Satoh, 2000).

Outros casos de contaminação envolvendo compostos de mercúrio é a Doença de Minamata. O nome é usado para descrever envenenamento por metil mercúrio, que ocorreu entre as pessoas que viveram ao longo da baía de Minamata em Kyushu, Japão, na década de 1950 e 60. A fonte de metil mercúrio foi efluente de um grupo químico, onde o mercúrio foi usado como um catalisador na produção de acetaldeído. O metil mercúrio se concentra na cadeia alimentar, resultando em altas concentrações na dieta básica dos moradores que era frutos do mar, causando envenenamento por mercúrio. O número de vítimas certificada com a doença de Minamata foi mais de 2200 (Morales Fuentes and Reyes Gil, 2003; Satoh, 2000).

Outra tragédia de intoxicação por mercúrio foi a do Iraque, em 1960, onde as pessoas foram envenenadas ao comer o pão que tinha sido preparado com sementes expostas a um fungicida contendo mercúrio (Morales Fuentes and Reyes Gil, 2003). O número total de vítimas foi de 6.530, incluindo 459 mortes (Satoh, 2000).

O Hg não tem nenhuma função essencial conhecida no organismo humano, entretanto, é facilmente acumulado na maioria dos organismos, é listado entre os elementos com altos índices de toxicidade para o homem e muitos animais, (Leopold et al., 2010; Tinôco et al., 2010). A toxicidade de Hg depende fortemente das suas espécies químicas sendo que as espécies mais tóxicas são compostos organo mercuriais de cadeia curta, uma vez que podem atravessar membranas celulares mais facilmente (Windmüller et al., 2015).

O metil-Hg é uma das espécies mais tóxicas, principalmente pela afinidade do metal com os grupos tiol das proteínas e co-factores enzimáticos, os íons do Hg ( $Hg^{2+}$ ) podem afetar as proteínas de três maneiras diferentes: (1) ligando-se às proteínas (por exemplo, aos grupos tiol) e alterar as suas funções, (2) substituindo elementos iônicos essenciais em proteínas ou (3) através da inibição do reenovelamento de proteínas desnaturadas (Rieder and Frey, 2013).

O vapor de mercúrio é absorvido em 80-90% pelo trato respiratório e atinge os alvéolos, entra na corrente sanguínea (Sato, 2000) provocando mercurialismo, que é uma doença caracterizada por tremores finos e eretismo (timidez, depressão, ressentimento a crítica, dores de cabeça, fadiga e insônia) (Morales Fuentes and Reyes Gil, 2003).

Uma das formas para determinar a concentração de mercúrio no corpo é pela concentração presente no cabelo (Hg microgramas / g de cabelo), que é maior do que a concentração de mercúrio no sangue (Hg microgramas / L de sangue) por 250 – 300 vezes. O mercúrio num fio de cabelo a partir do início do crescimento do cabelo é mantido durante a vida útil do crescimento do fio. Portanto, a concentração de mercúrio na raiz do cabelo recente indica a concentração de mercúrio no sangue e a distância a partir da raiz pode ser convertido para a duração do tempo de exposição (Morales Fuentes and Reyes Gil, 2003; Sato, 2000).

### **2.3. Legislação sobre o mercúrio**

A nível mundial, a Convenção de Minamata teve o objetivo de proteger a saúde humana e o ambiente das emissões antrópicas de mercúrio e compostos de mercúrio, e nela constam várias medidas para atingir esse objetivo. Entre essas medidas incluem o controle do fornecimento e comércio do metal, onde certas limitações são impostas às fontes de mercúrio, como extração primária do mineral. Entre outras medidas, os produtos nos quais o mercúrio é adicionado e processos de fabricação em que os compostos de mercúrio são utilizados são controlados, e também monitora a produção de ouro em pequena escala (United Nations Environment Programme, 2013).

No Brasil, o uso do mercúrio é controlado em diversos âmbitos. Em solos por meio do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA, na resolução nº 420, de 28 de dezembro de 2009, que dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas (Conama, 2009).

Na Colômbia, por meio dos Ministérios do Meio Ambiente e Desenvolvimento Sustentável; Minas e Energia; Saúde e Proteção Social e do Trabalho, estabelece as medidas regulamentares necessárias para reduzir e eliminar de maneira segura e sustentável, o uso de mercúrio em diversas atividades industriais do país, na lei N° 1658

de 15 Julho de 2013 são estabelecidos as disposições relativas à comercialização e utilização de mercúrio em diversas atividades industriais do país, requisitos e incentivos para a sua fixação, redução e eliminação e outras disposições (MinAmbiente, 2013).

#### **2.4. Concentrações de mercúrio em solos**

O solo é um componente essencial do meio em que se desenvolve a vida porque contém água e nutrientes que os seres vivos utilizam, e serve de suporte e fonte de alimentos para as plantas e outros organismos; é vulnerável, difícil e de longa recuperação (leva milhares a centenas de milhares de anos para se formar) e de forma limitada, por isso é considerado um recurso não renovável (Milena et al., 2009).

Maioria do Hg que é libertado para o solo é adsorvido na fase sólida de matéria orgânica e os minerais do solo, e os complexos organometálicos de mercúrio podem ser adsorvidos sobre a superfície de minerais argila, de ferro, alumínio e óxidos de manganês (Reis et al., 2012). Uma fração substancial, no entanto, sofre transformações físicas (lixiviação, erosão e volatilização) e bioquímicas (metilação, fotoquímica e redução biológica). Complexos de Hg-tiosulfato são móveis em solos e podem melhorar tanto a biodisponibilidade do Hg como absorção do metal pelas plantas no solo (Yin et al., 2013). Uma correlação estreita entre Hg e matéria orgânica no solo ácido foi mostrada, enquanto que em solos ligeiramente ácido e neutro ( $\text{pH} > 6$ ), a covariação entre Hg e Fe era mais forte do que aquela entre Hg e matéria orgânica. A formação de complexos de Hg orgânico é principalmente devido à afinidade de  $\text{Hg}^{2+}$  e seus compostos inorgânicos por grupos funcionais contendo enxofre (Palmieri et al., 2006).

Mercúrio total não é um indicador muito representativo para conhecer o impacto ecológico da contaminação por mercúrio no solo. A especiação e forma de interação das diferentes espécies com a matriz do solo causam mudanças na solubilidade, toxicidade e biodisponibilidade do metal (Yin et al., 2013). As espécies alquil do mercúrio com carga (tais como metil mercúrio ( $\text{MeHg}^+$ ) e etilmercurio ( $\text{EtHg}^+$ )) e espécies solúveis inorgânicas (como  $\text{HgCl}_2$ ) são mais móveis e contribuem com uma maior porção o potencial de toxicidade do metal no solo (Han et al., 2003).

Com o desenvolvimento de métodos analíticos, a geoquímica de isótopo estável de Hg tem sido usada como uma nova ferramenta para rastrear fontes e transformações de Hg no ambiente. O mercúrio tem sete isótopos estáveis com as seguintes abundâncias:  $^{196}\text{Hg}$  (0,155%),  $^{198}\text{Hg}$  (10,04%),  $^{199}\text{Hg}$  (16,94%),  $^{200}\text{Hg}$  (23,14%),  $^{201}\text{Hg}$

(13,17%),  $^{202}\text{Hg}$  (29,73%), e  $^{204}\text{Hg}$  (6,83%). Estudos mostraram que as razões entre os isótopos de Hg variam significativamente nas diferentes matrizes (Yin et al., 2013; Zambardi et al., 2009).

Dependendo do tipo de solo e pela variação das condições físico-químicas, o conteúdo do Hg pode variar (Do Valle et al., 2005). No meio ambiente são encontradas concentrações baixas de Hg em solos (valores entre 0,05 a 0,5  $\mu\text{g g}^{-1}$ ) (Satoh, 2000). Um grupo internacional de especialistas estabeleceu que o limite crítico para Hg total a prevenir os efeitos ecológicos de mercúrio em solos orgânicos têm sido entre 0,4  $\mu\text{g Hg g}^{-1}$  de solo seco está no âmbito da Convenção da UNECE sobre a Poluição Atmosférica Transfronteiras (Frey and Rieder, 2013).

Algumas concentrações de Hg total no solo de diferentes locais mostraram diferentes faixas, nos Estados Unidos a concentração do metal em um local considerado não impactado por grandes fontes de mercúrio é 9 – 160  $\mu\text{g kg}^{-1}$  (Miller et al., 2013). As concentrações de Hg na camada superior dos solos florestais na Suíça é encontrada entre 0,07 e 0,55  $\text{mg kg}^{-1}$  (Rieder and Frey, 2013), alguns solos caracterizados por baixas concentrações de matéria orgânica na região Amazônica, apresentaram teores do metal entre 0,017 - 0,279  $\mu\text{g g}^{-1}$  (Windmüller et al., 2007).

## 2.5. Determinação do mercúrio

O mercúrio é um dos elementos mais tóxicos que têm impacto sobre a saúde humana e dos ecossistemas e, portanto, é um dos poluentes ambientais mais estudados, por 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. A maioria dos compostos de mercúrio inorgânicos são pouco solúveis em água e, portanto, são encontrados principalmente nos solos e sedimentos.

Baseados nas propriedades das espécies do mercúrio são classificadas em três grupos, compostos voláteis, espécies reativas correspondentes às formas químicas mais biodisponíveis e tóxicas e espécies não reativas (Quadro 2).

**QUADRO 2:** Espécies principais do mercúrio no ciclo geoquímico (Issaro et al., 2009).

| Propriedade                   | Espécie química   |
|-------------------------------|---|
| <b>Compostos Voláteis</b>     | Hg(0); (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Hg   |
| <b>Espécies reativas.</b>     | Hg <sup>2+</sup> ; HgX <sub>2</sub> , HgX <sub>3</sub> <sup>-</sup> e HgX <sub>4</sub> <sup>2-</sup> com X=OH <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> e Br <sup>-</sup> ; HgO em partículas de aerossol, complexos Hg <sup>2+</sup> com ácidos orgânicos, metil mercúrio (CH <sub>3</sub> Hg <sup>+</sup> , CH <sub>3</sub> HgCl, CH <sub>3</sub> HgOH) e outros compostos organomercuriais. |
| <b>Espécies não reativas.</b> | Hg(CN) <sub>2</sub> ; HgS; ligação Hg <sup>2+</sup> com átomos de S em matéria úmida  |

De acordo com a natureza da amostra e o nível de concentração de mercúrio esperado é selecionado o método analítico para a determinação do metal. No **Quadro 3** são apresentados os principais métodos analíticos usados na determinação de mercúrio (Micaroni et al., 2000). No caso da especiação do Hg, em adição à exigência de alta sensibilidade, e a preservação da integridade da amostra e espécies de interesse de Hg durante a amostragem, o armazenamento e o pré-tratamento são cruciais. Isto exige procedimentos menos agressivos do que os usados em análise total de Hg (Leopold et al., 2010).

É bem conhecido que a determinação do mercúrio total é insuficiente para compreender seu ciclo biogeoquímico, isso pela falta de informação de sua reatividade (transformação/conversão), biodisponibilidade e toxicidade. Isso motivou o desenvolvimento de técnicas para a especiação do mercúrio o que proporciona uma maior informação e que implica na determinação de concentrações muito baixas (Ferlin et al., 2014; Leopold et al., 2010).

De acordo com a definição oficial da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), uma "espécie química" é uma forma específica de um elemento definido como a composição isotópica, estado eletrônico ou oxidação e / ou complexo ou uma estrutura molecular. Análise de especiação representa a atividade analítica para identificar e / ou medir quantidades de uma ou mais espécies químicas individuais numa amostra (Leopold et al., 2010).

Dependendo do procedimento analítico os limites de detecção podem variar. Os métodos químicos da especiação e fracionamento requerem procedimentos de pré-concentração eficazes e seletivos e podem envolver diferentes passos: a extração, a derivatização, purificação e análise para completar o processo. A extração é a etapa mais crítica e pode ser a mais difícil porque requer o isolamento quantitativo e seletivo de forma química definida. Técnicas de detecção altamente sensíveis estão disponíveis para a determinação do mercúrio por exemplo, espectrometria de fluorescência atômica por vapor frio, CVAFS; espectrometria de massa de plasma, o ICP-MS as quais são mais utilizadas (Issaro et al., 2009; Leopold et al., 2010).

**QUADRO 3:** Técnicas analíticas mais frequentes utilizadas para determinação de mercúrio total e espécies de mercúrio e seus respectivos limites de detecção (LD) (Micaroni et al., 2000).

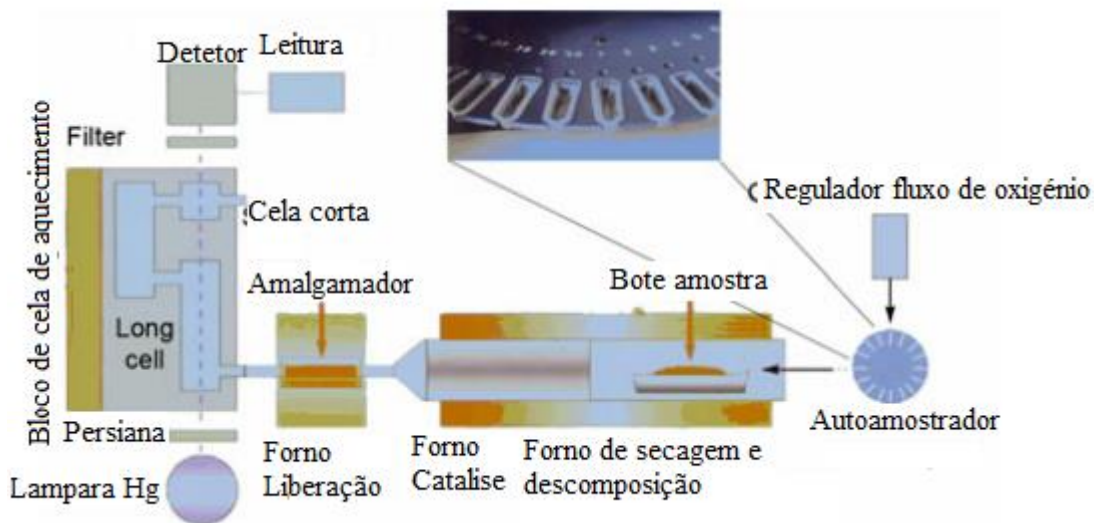
|   | <b>Método</b>   | <b>Limite de detecção.</b>   |
|---|---|--|
| <b>Espectroscopia de ultravioleta-visível</b>   | Método colorimétrico  | 0,01 – 0,1 $\mu\text{g g}^{-1}$  |
| <b>Espectrometria de Absorção Atômica</b>       | - Forno de grafite (GF/AAS).<br>- Vapor frio (CVAAS).<br>- Analisador Direto de Mercúrio (DMA).                   | 1 $\text{ng g}^{-1}$<br>0,01 – $\text{ng g}^{-1}$  |
| <b>Espectrometria de Florescência Atômica</b>   | - Vapor frio (CVAFS)  | 0,0001 – 0,01 $\text{ng g}^{-1}$   |
| <b>Análise por Ativação com Nêutrons</b>        | - Instrumental (INAA)<br>- Radio química (RNAA)   | 1 – 10 $\text{ng g}^{-1}$<br>0,01 – 1 $\text{ng g}^{-1}$   |
| <b>Cromatografia Gasosa</b>                     | - Detector de Captura Eletrônica<br>- Detector de Emissão Atômica<br>- Espectrometria de Massa<br>- CVAAS / CAVFS | 0,01 – 0,05 $\text{ng g}^{-1}$<br>~0,05 $\text{ng g}^{-1}$<br>0,1 $\text{ng g}^{-1}$<br>0,01 – 0,05 $\text{ng g}^{-1}$ |
| <b>Cromatografia Líquida de Alta Eficiência</b> | - Detector de Ultra-violeta<br>- CVAAS<br>- CVAFS<br>- Eletroquímica  | 1 $\text{ng mL}^{-1}$<br>0,5 $\text{ng mL}^{-1}$<br>0,08 $\text{ng mL}^{-1}$<br>0,1 – 1 $\text{ng mL}^{-1}$            |
| <b>Plasma Acoplado Indutivamente</b>            | - Espectrometria de Massa (ICP/MS).<br>- Espectrometria de Emissão Atômica (ICO/AES)                              | 0,01 $\text{ng mL}^{-1}$<br>2 $\text{ng mL}^{-1}$  |
| <b>Espectrometria Foto - Acústica</b>           |   | 0,05 $\text{ng}$   |
| <b>Fluorescência de Raios – X</b>               |   | 5 $\text{ng g}^{-1}$ – 1 $\mu\text{g g}^{-1}$  |
| <b>Métodos Eletroquímicos</b>                   |   | 0,1 – 1 $\mu\text{g g}^{-1}$   |
| <b>Analisador de Filme de Ouro</b>              |   | 0,05 $\mu\text{g g}^{-1}$  |

Há alguns anos, equipamentos foram permitindo a análise direta de mercúrio total em amostras sólidas e líquidas combinando a combustão da amostra e vaporização de Hg com espectroscopia de absorção atômica de vapor frio. Em comparação com o método de análise clássica, este método parece ser muito interessante, pois reduz significativamente o tempo de análise, pois precisa etapas mínimas de preparação de amostras (tais como moagem), e não gera resíduos químicos líquidos (Melendez-Perez and Fostier, 2013).

### 2.5.1. Análises Direta de Mercúrio (DMA)

O DMA – 80 Analisador direto de mercúrio (*Direct Mercury Analyser*) é um equipamento que é baseado nos princípios da decomposição térmica da amostra, amálgama de mercúrio e de detecção de absorção atômica. O DMA – 80 (Figura 6) é usado para análise das amostras sólidas e líquidas (Milestone, 2008). Normalmente este equipamento contém um amostrador automático, um forno de quartzo, um catalisador de óxido de cobalto – manganês, um amalgamador de areia revestido de ouro e uma detecção de absorção atômica com três comprimentos de caminho diferentes (165, 120 e 4 mm). A amostra é pesada em um barquinho de quartzo introduzido no forno, onde é aquecido a 200 ° C (temperatura de secagem) durante 60 s e 650 ° C (temperatura de calcinação, a temperatura máxima permitida pelo software de computador) para 105 s, o que permite a redução e volatilização de Hg, durante e depois da decomposição, todos os gases liberados são transportados por oxigênio, através do catalisador onde interferentes como compostos halogenados, óxidos de nitrogênio e óxidos de enxofre são retidos. Hg (0) é, em seguida, preso seletivamente no amalgamador, enquanto os gases de combustão são retirados a partir da célula de detecção. O mercúrio é então libertado do amalgamador por aquecimento a 850 ° C durante 3 s e é levado para o detector quando a absorção da radiação emitida por uma lâmpada de mercúrio a 253,7 nm é medida por qualquer dos três comprimentos de caminho óptico; o comprimento do caminho utilizado para a detecção em cada amostra é selecionado automaticamente, dependendo da concentração de Hg e a quantidade de amostra analisada. O maior comprimento do caminho (mais sensível) é selecionado para baixas quantidades de Hg (por exemplo, <5 ng), e o mais curta é selecionado para quantidades elevadas de Hg (por exemplo, > 20 ng). De acordo com as recomendações do fabricante até 100 mg de amostra pode ser introduzida no porta - amostra para a análise (Marie et al., 2014; Melendez-Perez and Fostier, 2013; Orecchio and Polizzotto, 2013).

**FIGURA 6:** Esquema DMA – 80 (Direct Mercury Analyser) (Marie et al., 2014).



Fonte: Modificado de (Marie et al., 2014)

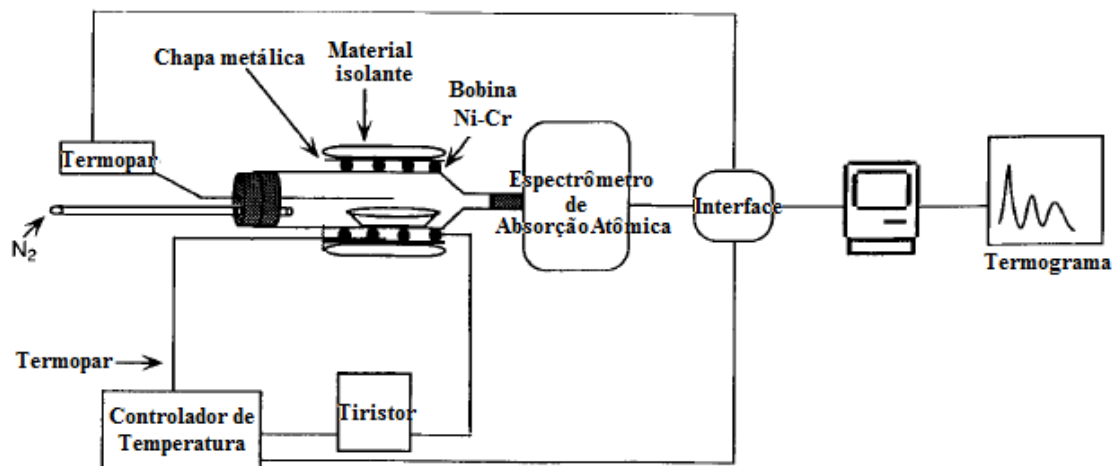
### 2.5.2. Termodesorção (TDAAS)

A técnica de Termodesorção /absorção atômica (TDAAS) tem sido usada desde 1904 nas minas de cinábrio, para determinar o mercúrio total nos minerais e prospecção geoquímica em amostras de solo, permitindo uma rápida quantificação das espécies de Hg em amostras de solo e sedimento (Reis et al., 2012). Baseia-se na decomposição de compostos de mercúrio, nos mais diferentes estados de oxidação, sob aquecimento, liberando 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 Hg (0) absorve parte da luz que é medida em um espectrômetro de absorção atômica acoplado ao forno (Soares, 2015).

O sistema de termodesorção (Figura 7) 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 absorbância é registrado em função da temperatura do forno. Alguns autores usaram esta técnica com diversos parâmetros de funcionamento, por exemplo, o tipo de aquecimento do gás de arraste (Ar ou N<sub>2</sub> ou O<sub>2</sub>) e evitar ou não a interferência causada por SO<sub>2</sub> e compostos orgânicos de mercúrio de detecção (Windmüller et al., 1996).

Alguns dos termogramas de padrões obtidos por diferentes autores usando a técnica de termodesorção mostram as diferentes faixas de temperatura.

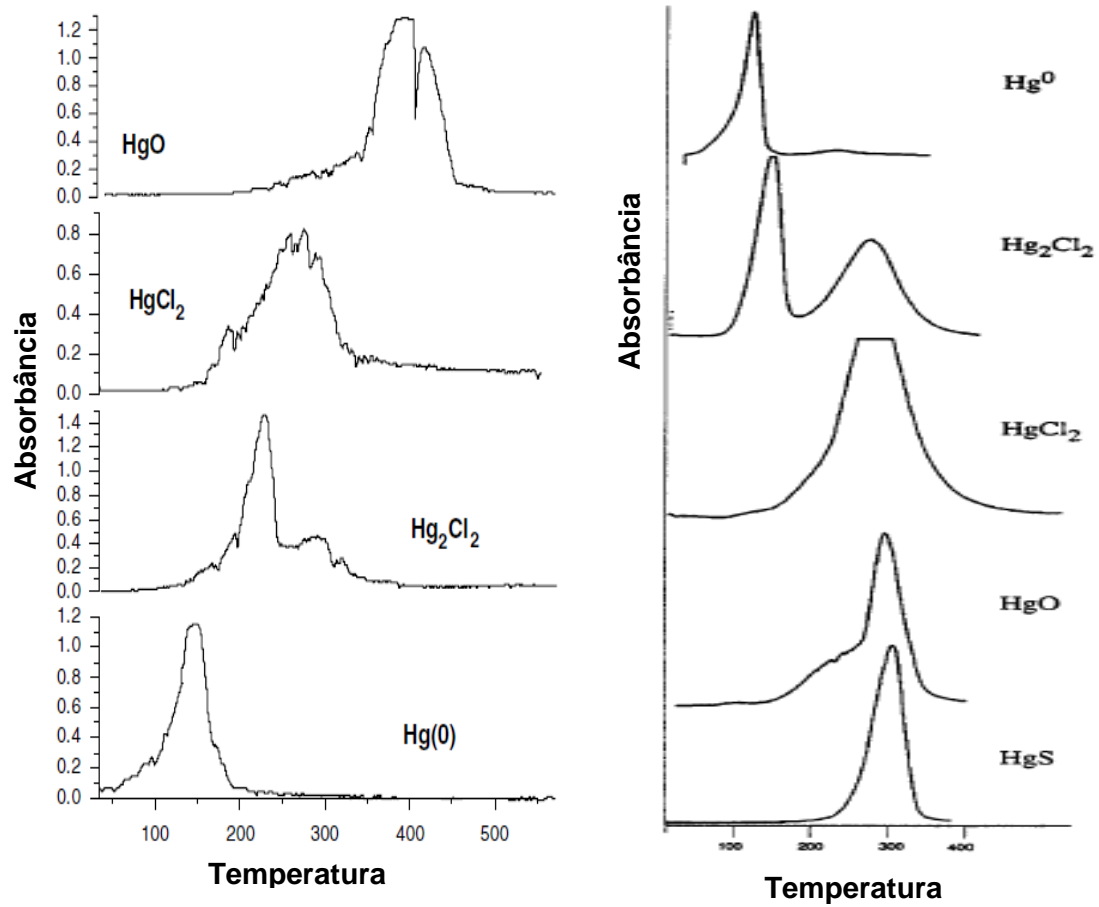
**FIGURA 7:** Termodesorção de mercúrio de matrizes sólidas por absorção atômica.



Fonte: (Windmüller et al., 1996)

Estudos têm mostrado que a técnica pode ser empregada na especificação de mercúrio no solo pois, dependendo do estado de oxidação e da fase mineral ou orgânica na qual o mercúrio está ligado, ele será termodesorvido em temperaturas distintas. Empregando-se a TDAAS, verificou-se que o mercúrio elementar é liberado a partir da temperatura ambiente até 180°C, com temperatura correspondente ao máximo de absorbância em 150°C. O íon Hg(I) é liberado um pouco depois, de 180°C até aproximadamente 240°C, sendo um sinal mais fino que os das ligações de Hg(II), as quais são termodesorvidas a temperaturas mais altas, acima de 200 °C (Do Valle et al., 2006; Windmüller et al., 2007)

A Figura 8 mostra dois termogramas de padrões obtidos por diferentes equipamentos usando a técnica de termodesorção, usando parâmetros operacionais muito semelhantes (razão de aquecimento de 33 °Cmin<sup>-1</sup> e 20 °C min<sup>-1</sup> respectivamente.

**FIGURA 8:** Termogramas de padrões de mercúrio

Fonte: (DO VALLE ET AL., 2006; WINDMÖLLER ET AL., 1996).

## CAPITULO 3 – MATERIAIS E METODOS

---

### 3.1. Localização geográfica e amostragem.

As áreas de estudo compreendem quatro locais no Brasil: Manaus (AM), Descoberto (MG), Rio Gualaxo (MG), Antônio Pereira (MG), e um local na Colômbia, Pueblo Rico (RDA). Com exceção da amostra de Manaus, os locais foram escolhidos segundo vulnerabilidade à contaminação por Hg devido à proximidade de atividade garimpeira e com o objetivo de se comparar diferenças nas características físico-químicas e localização geográfica (Figura 9). No caso da amostra de Manaus, esta foi escolhida devido à alta concentração do metal encontrada em trabalho anterior (Do Valle, 2005) e a não proximidade de garimpos, ou seja, uma provável deposição atmosférica de Hg transportado a longa distância (leste do Estado) onde há ocorrência de grandes áreas de garimpo.

Manaus tem uma localização geográfica ao leste do estado do Amazonas, e a maior extensão é coberta por Latossolos e por Argissolos, (Embrapa, 2006). Com a colaboração da professora Dr. Cláudia M. do Valle a amostra foi coletada perto da Rodovia BR 174, entre os municípios de Manaus e Presidente Figueiredo, nas margens existem espécies de vegetação, primária e secundária, o ponto foi selecionado onde o histórico da região quanto à possibilidade de contribuição antrópica próxima ao local no aporte de Hg é muito baixo ou inexistente.

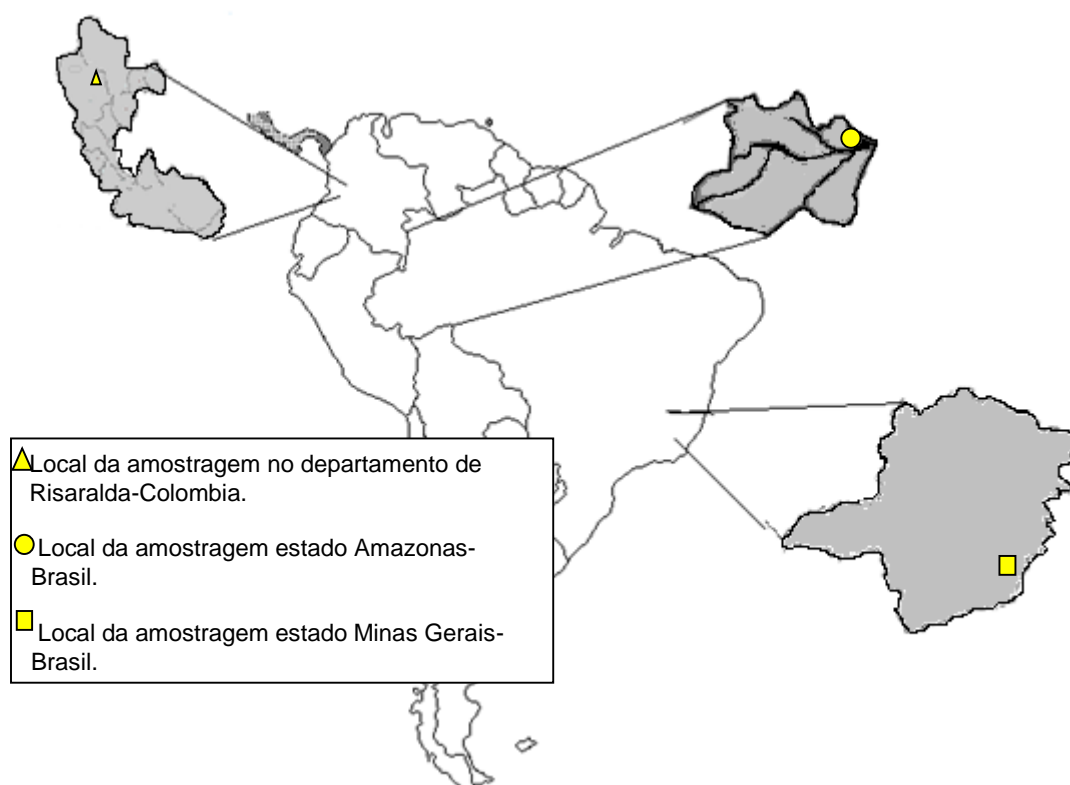
Descoberto (MG) situa-se a 379 km de Belo Horizonte. O local foi escolhido devido ao histórico da origem do metal relacionado com atividade de exploração do ouro que existiu no local no século XIX e trabalhos anteriores (Durão Júnior et al., 2009; Windmüller et al., 2015) do grupo na área confirmando a alta contaminação do local pelo metal.

Foram coletadas três amostras ao torno do Quadrilátero Ferrífero o qual tem anomalias geoquímicas e depósitos minerais. Duas amostras perto do Rio Gualaxo e uma no município de Antônio Pereira. O Quadrilátero Ferrífero é a maior região de mineração de ferro brasileiro. Ele também apresenta depósitos de manganês, ouro, bauxita e pedras preciosas como o topázio e esmeralda. Duas das bacias hidrográficas

mais importantes estão localizadas no estado de Minas Gerais, a bacia do Rio Doce e da bacia do Rio das Velhas (Soares et al., 2015).

Foi coletada mais uma amostra, no município de Pueblo Rico (Risaralda / Colômbia) perto do rio do Aguita, local próximo a garimpos ilegais de ouro, é uma região com uma diversidade natural grande e com diferentes tipos de solo.

**FIGURA 9:** Pontos de amostragem, no Amazonas (BR), Minas Gerais (BR) e Colômbia (CO).



Os solos foram coletados com ajuda de uma pá a uma profundidade de 20 a 30 cm, foram homogeneizadas e armazenadas em sacos plásticos para seu transporte no laboratório.

As coordenadas dos pontos de amostragem foram registradas por meio do dispositivo GPS (Global Positioning System) e são apresentados na Quadro 4.

**QUADRO 4:** Localização geográfica dos pontos de coleta.

| <b>Amostra</b>   | <b>Código</b> | <b>Coordenadas</b>          |
|--|---------------|-----------------------------|
| <b>Amazônia BR 174 - Km<br/>98</b>                                       | AM            | 02°06'00"S<br>60°02'1"W     |
| <b>Descoberto</b>  | DE            | 42°55'08"W,<br>21°23'53"S   |
| <b>Rio Gualaxo do Norte<br/>Ponto RGN - 11</b>                           | RG            | 43°25'52"W<br>20°16'35"S    |
| <b>Rio Gualaxo do Norte<br/>Ponto RGN - 11 (B) mais<br/>perto do Rio</b> | RP            | 43°25'52"W<br>20°16'35"S    |
| <b>Antonio Pereira Córrego<br/>agua suja</b>                             | AP            | 43°28'56"W<br>20°17'56"S    |
| <b>Colômbia</b>  | CO            | 5°22'06.4"N<br>76°06'17.1"W |

No laboratório as amostras foram secas à temperatura ambiente durante uma semana e subsequentemente peneiradas através de uma peneira de 2 mm e 0,063 mm, para obter uma boa homogeneidade com mínimo pré-tratamento (sem trituração ou moagem) depois amostras peneiradas foram armazenadas a -20 ° C no laboratório, análise de mercúrio total em ambas granulométricas foram realizados usando o DMA e TDAAS.

### 3.2. Equipamentos e Reagentes

O mercúrio total (HgT) e especiação de mercúrio das amostras secas em ambas granulometrias foram realizadas usando um analisador direto de Hg DMA 80 (Direct Mercury Analyzer) da Milestone, o qual foi descrito na seção 2.5.1 e termodessorção acoplado com um espectrômetro de absorção atômica (CG modelo Analytica GBC 932 AA) chamada (TDAAS), descrita na seção 2.5.2.

Os reagentes utilizados neste estudo foram de grau analítico: Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Merck, Darmstadt, Germany). Todas as soluções e as diluições foram preparadas utilizando água Milli-Q (resistividade de 18.2 MΩ cm, Millipore Direct-Q 3, Molsheim, France). As curvas de calibração foram preparadas com uma diluição adequada de uma solução

padrão com uma concentração de  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  (Merck, Darmstadt, Germany). O material de referência certificado utilizado foi sedimento de Rio (GBW08301).

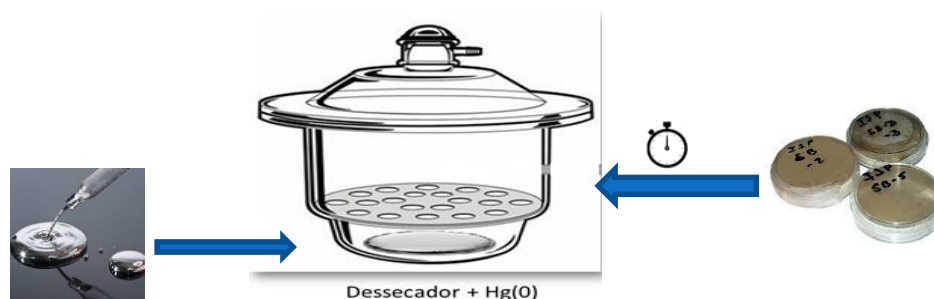
### 3.3. Ensaio de adsorção de Hg

Foram realizados os testes de adsorção em todas as amostras da fração 0,063 mm por diferentes períodos de tempo. A fração mais fina foi escolhida para ser possível a obtenção de uma precisão que viabilizasse a interpretação dos resultados, levando-se em conta que os processos físico químicos mais importantes ocorrem na fração mais fina do solo. Devido à quantidade de mercúrio adsorvida na maioria das amostras ter sido muito grande foram feitas diluições sólidas em uma matriz de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  previamente descontaminada por aquecimento durante cerca de 30 minutos a uma temperatura de  $600^\circ \text{C}$ .

#### 3.3.1. Dopagem das amostras

Colocou-se Hg líquido numa placa de Petri sob a placa de cerâmica de um dessecador (Figura 10). Durante dois dias, a atmosfera foi saturada com vapor de metal dentro do dessecador. Foram pesados aproximadamente 1,5 g de amostra de solo e colocadas na placa de Petri no interior do dessecador foram deixadas expostas ao vapor do metal por diferentes períodos de tempo até que se observasse pelos resultados de Hg total que havia ocorrido uma estabilização, ou seja, uma saturação da amostra com o metal (1 h, 24 h, 48 h, 96 h, 120 h, 144 h).

**FIGURA 10:** Forma da dopagem das amostras.



### 3.3.2. Mercúrio total (HgT) usando DMA

#### 3.3.2.1. Calibração do equipamento

Uma solução intermediária de  $1 \text{ mg L}^{-1}$  foi preparada a partir de uma solução de estoque de  $1,000 \text{ mg L}^{-1}$  de Hg. A partir desta solução, duas outras soluções foram preparadas,  $10$  e  $100 \text{ mg L}^{-1}$ . Volumes apropriados de estas soluções foram pipetados para analisar  $0.25$ ,  $0.50$ ,  $1.0$ ,  $2.0$ ,  $5.0$ ,  $10$ ,  $20$ ,  $40$ ,  $100$  e  $200 \text{ ng}$  absoluto do metal no equipamento analítico.

Com estes conteúdos Hg, o equipamento ajusta três curvas analíticas. A primeira curva de calibração foi gerada de  $0$  a  $10 \text{ ng}$ , a segunda de  $0$  a  $20 \text{ ng}$  e a terceira de  $40$  a  $200 \text{ ng}$  de Hg. As curvas foram avaliadas periodicamente com padrões de Hg.

Foi calculado o limite de detecção (LD) de mercúrio total utilizando  $LD = X + t.s$  onde,  $X$  é a média dos valores dos brancos da amostra;  $t$  é a abscissa da distribuição de Student, onde foram  $9$  os graus da liberdade. O limite de quantificação (LQ) foi calculado usando uma proporção de  $10$  vezes o desvio padrão de  $10$  medições de sinal em branco segundo norma IMETRO (INMETRO, 2007).

A exatidão foi avaliada usando o material de referência, GBW08301 (sedimento de rio).

#### 3.3.2.2. Análise das amostras

Foram pesadas  $100 \text{ mg}$  de amostra e analisadas em triplicata. O programa de aquecimento foi de  $30$  segundos até chegar  $200^\circ \text{C}$ ,  $30$  segundos a  $200^\circ \text{C}$ ,  $60$  segundos até chegar  $750^\circ \text{C}$  e  $90$  segundos a  $750^\circ \text{C}$ .

### 3.3.3. Especificação de Hg usando DMA

Uma programação de aquecimento diferente da usada na análise HgT foi utilizado. Patamares de temperaturas foram usados na especificação:  $50$ ,  $100$ ,  $150$ ,  $200$ ,  $250$ ,  $300$ ,  $400$ ,  $500$ ,  $600$ , e  $700^\circ \text{C}$ . Amostra foi aquecida em cada um desses patamares por  $3$  minutos e o Hg total foi determinado também em cada um deles. Foram feitos gráficos de concentração de Hg obtido em cada patamar Vs temperatura. Os registros

obtidos foram comparados com registros de padrões de Hg (Hg(0), Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, HgCl<sub>2</sub>, HgO, HgNO<sub>3</sub>) analisados nas mesmas condições, descritos em trabalho anterior (Windmüller et al., 2013).

### 3.4. Análise de caracterização química

As análises de caracterização química são rotineiras em análises de solos e possibilitam uma comparação entre amostras. Os dados obtidos dessas análises foram tratados estatisticamente utilizando correlação de Pearson.

#### 3.4.1. Análise de CHNS

As amostras de solo na fração <0,0063 mm secas ao ar foram maceradas e encaminhadas para análise de CHN, o qual foi efetuado pelo Analisador Elementar CHNS/O Perkin Elmer, PE2400, Serie II.

A amostra de solo é oxidada com O<sub>2</sub> a alta temperatura, e CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e N<sub>2</sub> são separados por coluna composta de CuO / Ag e vanadato e assim determinados.

#### 3.4.2. Difração de Raios X (DRX)

As medições de difracção de raios-X (DRX) foram realizadas nas amostras de solo na fração <0,0063 mm secas ao ar, utilizando um difractómetro SHIMADZU XRD-7000 X-RAY equipado com uma fonte de radiação Cu (30 kV - 30 mA) num ângulo de dispersão de teta-2-teta de 5 ° a 70 °, utilizando um contínuo digitalizar, a uma velocidade de varredura de 4 ° min<sup>-1</sup> da infra-estrutura do departamento de química.

#### 3.4.3. Fluorescência de raios X

Para caracterização mineralógica, as amostras de solo na fração <0,0063 mm secas ao ar foram analisadas no laboratório de Fluorescência de raios-X do Departamento de Geologia, Escola de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto, foi usado para as determinações dos metais Ca, Fe, Mn, Al e Mg. O equipamento utilizado foi Philips PW 2404 – Magix com amostrador automático Modelo PW2504 e tubo de Rh para 2,4kW.

#### 3.4.4. Determinação de enxofre

Para a determinação do teor de enxofre, as amostras de solo na fração <0,0063 mm secas ao ar foram analisadas no INCT - ACQUA Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia em Recursos Minerais, Água e Biodiversidade Laboratório de Análises Químicas/LAQ. O equipamento utilizado foi o Leco SC632 que utiliza a combustão de alta temperatura, seguido por detecção por infravermelho para determinar o teor de enxofre e de carbono em uma ampla variedade de materiais orgânicos e alguns materiais inorgânicos tais como o solo. Determinações de carbono e enxofre podem ser realizadas simultaneamente ou individualmente, na Tabela 1 são apresentados os valores certificados e obtidos para os materiais padrão.

**TABELA 1:** Valores certificadas para os materiais de referência e obtidos pelo Leco SC 632.

| <b>Padrão</b>  | <b>Valor certificado para %enxofre</b> | <b>Valores obtidos</b> |
|--|--|------------------------|
| <b>Padrão 502-309 lote 1006:<br/>Soil</b>                                  | 0,218±0,010                            | 0,18                   |
| <b>Padrão 502-318 lote 1009:<br/>Ore Tailings Calibration<br/>Material</b> | 3,22±0,08                              | 3,11                   |
| <b>Padrão 502-319 lote 1014:<br/>Ore Tailings Calibration<br/>Material</b> | 1,66±0,05                              | 1,57                   |
| <b>Padrão KZK: Acid Base<br/>Accounting material<br/>CANMET</b>            | 0,80±0,04                              | 0,75                   |

### **3.5. Tratamento estatístico**

Os resultados para cada amostra foram calculados como a média  $\pm$  desvio padrão de determinações em triplicata. O software OriginPro 8 SR0 v8.0724 foi utilizado para todos os gráficos de adsorção de mercúrio total em função do tempo e nos perfis da especiação de mercúrio.

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 adsorção do mercúrio no solo. As análises de correlação de Pearson foram efetuadas utilizando-se o programa *STATISTICA (data analysis software system), version 7*.

### **3.6. Ensaio de volatilização de Hg**

As amostras foram submetidas a o vapor de Hg durante 144 horas no dessecador e posteriormente deixadas numa capela, com o frasco aberto, durante 7 dias, à temperatura de aproximadamente 23 °C durante todo o tempo (sob ar condicionado). Após do tempo de liberação, foi medido o mercúrio total e a diferença obtida em relação com o mercúrio inicial é considerada a quantidade de mercúrio volatilizado.

## **CAPITULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO**

A apresentação dos resultados foi dividida em etapas. Na primeira, serão apresentados os resultados das características químicas das amostras; na segunda a caracterização mineralógica e na terceira os resultados dos ensaios de adsorção de Hg.

### **4.1. Caracterização química**

As caracterizações químicas das amostras de solo foram realizadas na fração de 0,0063 mm. Foram feitas análises de enxofre, relação carbono/nitrogênio (C/N), matéria orgânica (MO), e teores de Hg total nas frações de <2 mm e <0,0063 mm. O Hg total foi determinado utilizando um DMA e a especiação do mercúrio nos solos foi realizada empregando-se a técnica de termodessorção/absorção atômica (TDAAS) e o DMA.

**Tabela 2:** Características químicas das amostras sem dopagem

|                | Fração<br><2 mm                                  | Fração<br><0,063 mm                              | MO          | Enxofre         | Relação<br>C/N |
|----------------|--|--|-------------|-----------------|----------------|
| Amostra        | Hg Total<br>( $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) | Hg Total<br>( $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) | %X          | %X              | X              |
| <b>SOLO AM</b> | 119 ± 3  | 214 ± 5  | 3,20 ± 0,03 | 0,0119 ± 0,0011 | 3,6            |
| <b>SOLO DE</b> | 383 ± 9  | 590 ± 3  | 5,87 ± 0,02 | 0,0346 ± 0,0010 | 5,3            |
| <b>SOLO RG</b> | 156 ± 12   | 483 ± 11   | 23 ± 3      | 0,0395 ± 0,0021 | 24,8           |
| <b>SOLO RP</b> | 222 ± 7  | 419 ± 8  | 0,2 ± 0,1   | <LD             | 0,4            |
| <b>SOLO AP</b> | 413 ± 25   | 554 ± 52   | 0,4 ± 0,2   | 0,0166 ± 0,0006 | 0,6            |
| <b>SOLO CO</b> | 43 ± 2   | 144 ± 5  | 3,30 ± 0,04 | 0,0149 ± 0,0012 | 3,6            |

Medias de três repetições ± desvio padrão.

LD do enxofre 0,01%

Os dados obtidos são mostrados na Tabela 2. Os teores de matéria orgânica variaram 0,2 até 23%, solos minerais contêm geralmente entre 1% e 20% de matéria orgânica. O teor de matéria orgânica foi obtido multiplicando-se a concentração de C-orgânico por um fator de 1,724. Os valores obtidos concordam com os valores típicos em solos tropicais da América do Sul (0,5-21,7%). Os componentes de solo (minerais de argila, oxi-hidróxidos, matéria orgânica, etc.) são responsáveis pela retenção de Hg, dependendo do tipo de solo e do horizonte considerado (Alloway, 1995; Do Valle, 2005; Radojević and Bashkin, 1999). Segundo Reis et al.(2010), a presença de matéria orgânica no solo pode também levar à formação de complexos de mercúrio e inibir processos de biometilação do mercúrio.

O enxofre apresentou valores entre 0,01 e 0,0395 %. Radojevic e Bashkin (1999) consideram solos de caráter mineral apresentam normalmente 0,03% e 0,5% de S em base seca. As amostras com maiores teores de MO (5,87 e 23%) foram as que apresentaram teor de S nessa faixa. Enxofre contribui para a retenção de mercúrio na matriz do solo reduzindo a mobilidade do metal (Yin et al., 2013). O enxofre é onipresente no ambiente, que pode ser encontrado em quatro estados de oxidação diferentes: -2 em  $H_2S$ , 0 na S elementar,  $SO_2$  +4 e +6 em  $H_2SO_4$ . Depósitos de enxofre elementar, vários minerais de sulfureto e alguns sulfatos são industrialmente explorados. Sulfetos como  $H_2S$  pode-se formar em condições redutoras em solos, sedimentos, pântano e vários lodos. Íons de sulfato são facilmente disponíveis em ambientes oxidantes e têm uma forte ligação com Hg, portanto regem a mobilidade do metal (Do Valle, 2005; Radojević and Bashkin, 1999). O enxofre também está presente na MO presente no solo, podendo ter origem da degradação de proteínas contendo aminoácidos com enxofre, formando sítios de interação forte com o Hg. Por esta razão, a análise de S foi considerada muito importante.

A relação C/N é frequentemente usada como uma medida do grau de humificação da MO presente no solo. Substâncias húmicas podem atuar como agentes de complexação de metais pesados (Radojević and Bashkin, 1999). Quando a relação C/N for maior que 30, a decomposição do MO é pequena. Para valores na faixa 30 e 20 a decomposição é considerada intermediária, e para valores abaixo de 20 é considerada total (Jordão et al., 2000).

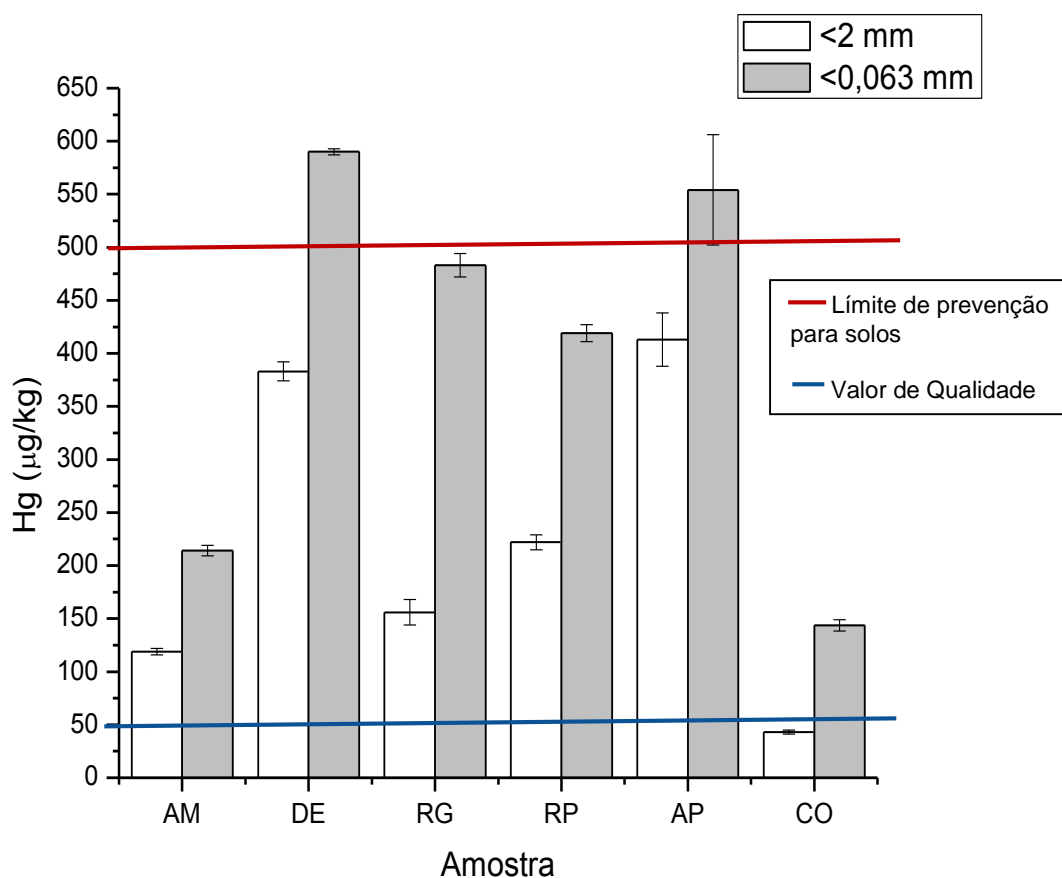
Os resultados da relação C/N mostram que na maioria dos solos a decomposição é total, só na amostra do solo RG a decomposição pode ser considerada intermédia.

Antes da determinação do mercúrio nas amostras, efetuou-se a análise do material de referência G River Sediment GBW-GBW 08301 RCV 8221 ( $220 \pm 40 \mu\text{g kg}^{-1}$ ) no DMA-80. Uma vez que o resultado obtido ( $243 \pm 29 \mu\text{g kg}^{-1}$ ) se situou dentro das faixas certificada, considerou-se a técnica exata e adequada para as análises.

Foi calculado o limite de detecção (LOD) de mercúrio total utilizando  $LD = X + t.s$  onde, X é a média dos valores dos brancos da amostra; t é a abscissa da distribuição de Student, onde foram 9 os graus da liberdade. O limite de quantificação (LQ) foi calculado usando uma proporção de 10 vezes o desvio padrão de 10 medições de sinal em branco segundo norma IMETRO (INMETRO, 2007). O LD obtido foi  $5,71 \mu\text{g kg}^{-1}$  e o valor de LQ foi de  $14,39 \mu\text{g kg}^{-1}$ .

Com o fim de avaliar o efeito da granulometria sobre a concentração do Hg no solo, foi realizado a determinação de mercúrio total em as duas frações  $<2 \text{ mm}$  e  $<0,0063 \text{ mm}$  (Tabela 6). Os teores totais de mercúrio nos solos estudados variam em uma ampla faixa,  $43 - 413 \mu\text{g kg}^{-1}$  na fração  $<2 \text{ mm}$  e  $146,3 - 590 \mu\text{g kg}^{-1}$  na fração  $<0,0063 \text{ mm}$  Figura 11. Observou-se um enriquecimento maior do teor de Hg na fração  $<0,0063 \text{ mm}$  em relação com o teor na fração  $<2 \text{ mm}$  (no máximo de 32 %), indicando que a concentração de Hg depende da distribuição de diferentes frações granulométricas do solo, onde os íons metálicos tendem a ficar retidos nas frações mais finas devido à sua alta superfície específica, o que já foi evidenciado por outros autores (Palmieri et al., 2006; Soares, 2015)

**FIGURA 11:** Hg total nas diferentes frações.



Todas as amostras estudadas da região de Minas Gerais (DE, RG, RP e AP) apresentam teores de mercúrio total na fração  $<2\text{ mm}$  abaixo do limite de prevenção para solos o qual corresponde a  $500\text{ }\mu\text{g kg}^{-1}$  (COPAM, 2011), mas, as amostras DE e AP na fração  $<0,0063\text{ mm}$  apresentam teores de mercúrio total maior que o limite de prevenção para solos. Vale observar que os teores obtidos estão acima do Valor de Referência de Qualidade, VRQ, para o estado de Minas Gerais, de  $50\text{ }\mu\text{g kg}^{-1}$  (COPAM, 2011). Os valores determinados estão dentro das faixas encontradas por outros estudos realizados no estado de Minas Gerais, Estação ecológica do Tripuí  $90 - 1230\text{ }\mu\text{g kg}^{-1}$  (Palmieri et al., 2006), Mariana e Ouro Preto  $40 - 1100\text{ }\mu\text{g kg}^{-1}$  (Windmüller et al., 2007), Descoberto  $260 - 550\text{ }\mu\text{g kg}^{-1}$  (Tinôco et al., 2010).

Os valores encontrados para a amostra AM foram de  $119 \pm 3\text{ }\mu\text{g kg}^{-1}$  na fração  $<2\text{ mm}$  e de  $214 \pm 5\text{ }\mu\text{g kg}^{-1}$  na fração  $<0,0063\text{ mm}$ , apresentando uma similaridade com os teores obtidos

na mesma região por outros trabalhos,  $< 25 - 764 \mu\text{g kg}^{-1}$  para a fração  $< 2 \text{ mm}$  e  $< 25-6760 \mu\text{g kg}^{-1}$  para a fração  $< 0,0063 \text{ mm}$  (Do Valle et al., 2005). A inexistência de atividades antrópicas emissoras do Hg como, por exemplo, o garimpo, sugere que esses valores na área são resultantes do transporte e deposição de mercúrio de mineração de ouro (Roulet et al., 1998b).

No entanto, os teores de mercúrio encontrados para todas as amostras do Brasil apresentam um maior valor que os Valores Orientadores de Referência de Qualidade, estabelecidos pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente, o qual é de  $50 \mu\text{g kg}^{-1}$  (CONAMA, 2009).

Para a amostra CO os teores obtidos são  $43 \pm 2 \mu\text{g kg}^{-1}$  para a fração de  $< 2 \text{ mm}$  e para a fração  $< 0,0063 \text{ mm}$  corresponde a  $144 \pm 5 \mu\text{g kg}^{-1}$ . Pode-se considerar o valor na fração  $< 2 \text{ mm}$  como nível natural ( $5 - 50 \mu\text{g kg}^{-1}$ ) (García, 2013). É claro que nenhuma conclusão pode ser feita referente aos solos da região em geral, pois apenas uma amostra foi coletada.

#### *4.1.1. Especificação de Hg por termodesorção usando TDAAS.*

Os termogramas gerados pelas análises por TDAAS das amostras sem dopagem na fração de  $< 0,0063 \text{ mm}$  são apresentados na Figura 13. A diferenciação entre Hg (0), Hg(II), e os possíveis tipos de ligação de Hg(II) presente nas amostras foi feito comparando os perfis de termodesorção das amostras aos de amostras padrão de compostos de mercúrio

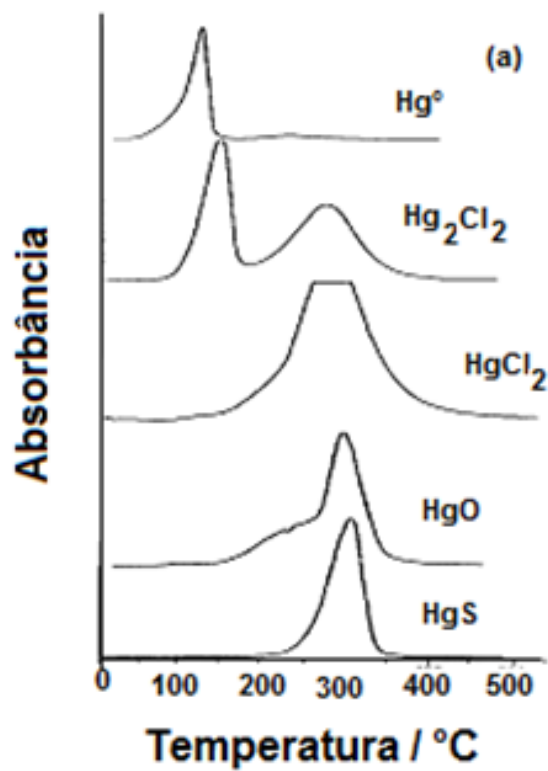
Em todos os termogramas foi possível observar a presença de pico, esse apareceu na região característica de  $\text{Hg}^{2+}$ , entre  $250$  e  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ , segundo (Do Valle, 2005; Do Valle et al., 2006).

Apenas o termograma da amostra AM mostrou dois picos claros de termodesorção, sendo um maior em  $365 \text{ }^\circ\text{C}$  e um de menor intensidade em  $289 \text{ }^\circ\text{C}$ . Os dois picos podem ser atribuídos a diferentes sítios de adsorção ou diferentes compostos de Hg(II). A identificação específica da espécie e/ou interação com a matriz é difícil de ser feito utilizando apenas dados de termodesorção do Hg. A maior potencialidade da técnica é diferenciar os estados de oxidação Hg(0) e Hg(II) (Windmüller et al., 2015). Para uma

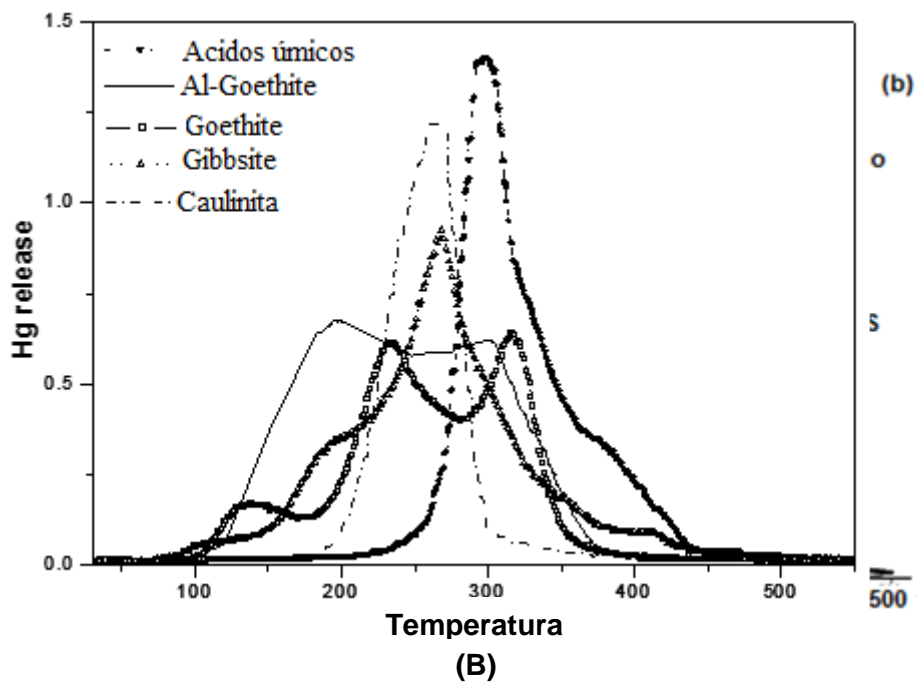
melhor interpretação geralmente são utilizadas análises de caracterização da amostra, como teor de MO e de Fe, Al e Mn. Porém, observando-se os padrões de Hg da Figura 12 pode-se ver uma semelhança entre a faixa de dessorção de Hg ligado a húmus e do sinal obtido para os termogramas com exceção da amostra AM. Embora as concentrações de MO de duas amostras tenha sido baixo (0,2% e 0,4% respectivamente) sabe-se que as concentrações de Hg são tão baixas ( $\mu\text{g Kg}^{-1}$ ) que poderiam ainda assim estar interagindo com uma MO não detectável pela técnica utilizada para sua determinação. Vale observar que as amostras RG e CO mostraram picos mais largos nos termogramas, o que é um indicativo da presença de mais de um tipo de interação do Hg com a matriz. Os dois picos da amostra AM poderiam ser atribuídos a Hg ligado a caulinita e Hg ligado a Húmus pela comparação com a Figura 12B sinais estes semelhantes aos encontrados em amostras também da Amazônia em Do Valle et al., 2005. Esses sinais também podem ser atribuídos a Hg ligado a goethita, como será visto a presença deste mineral no próximo item.

O mercúrio metálico é liberado abaixo de 200 °C (Durão Júnior et al., 2009), mas não foi detectado em amostras de solo estudadas como seria de esperar, no caso de deposição do metal pela atividade antrópica devido ao processo de amalgamação do ouro e posterior queima da amálgama.

FIGURA 12: Termogramas de padrões de mercúrio

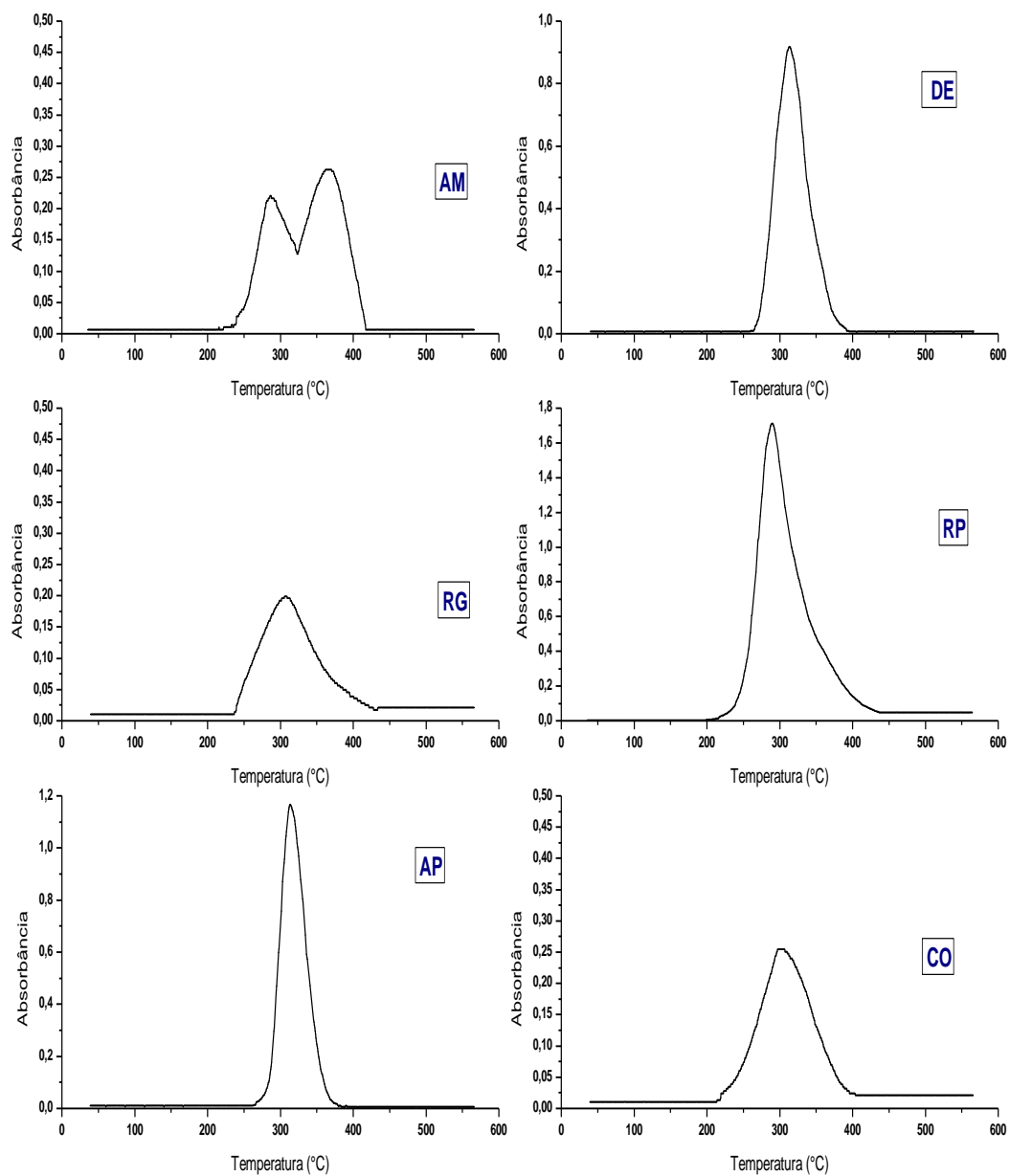


(A)



(B)

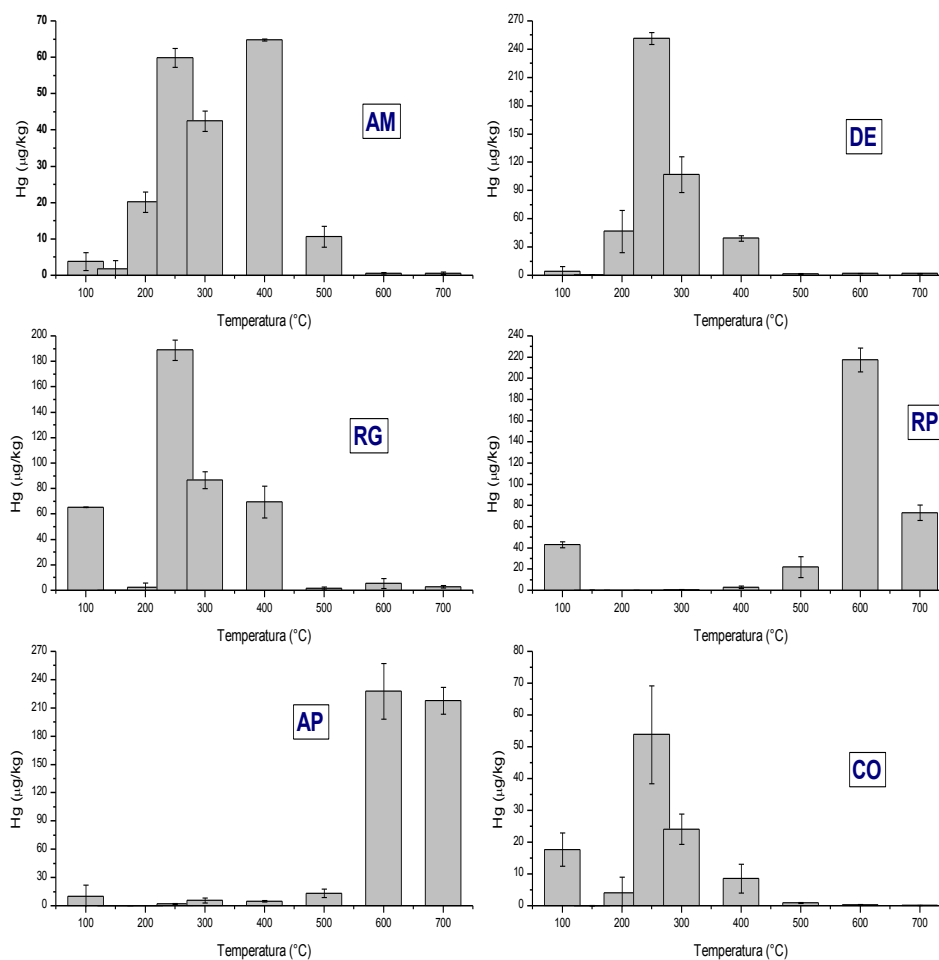
Fonte: (Windmüller et al., 1996(A))(Do Valle et al., 2005(B))

**FIGURA 13:** Termogramas obtidos pelo TDAAS das amostras sem dopagem.

#### 4.1.2. Especificação de Hg por termodessorção usando DMA.

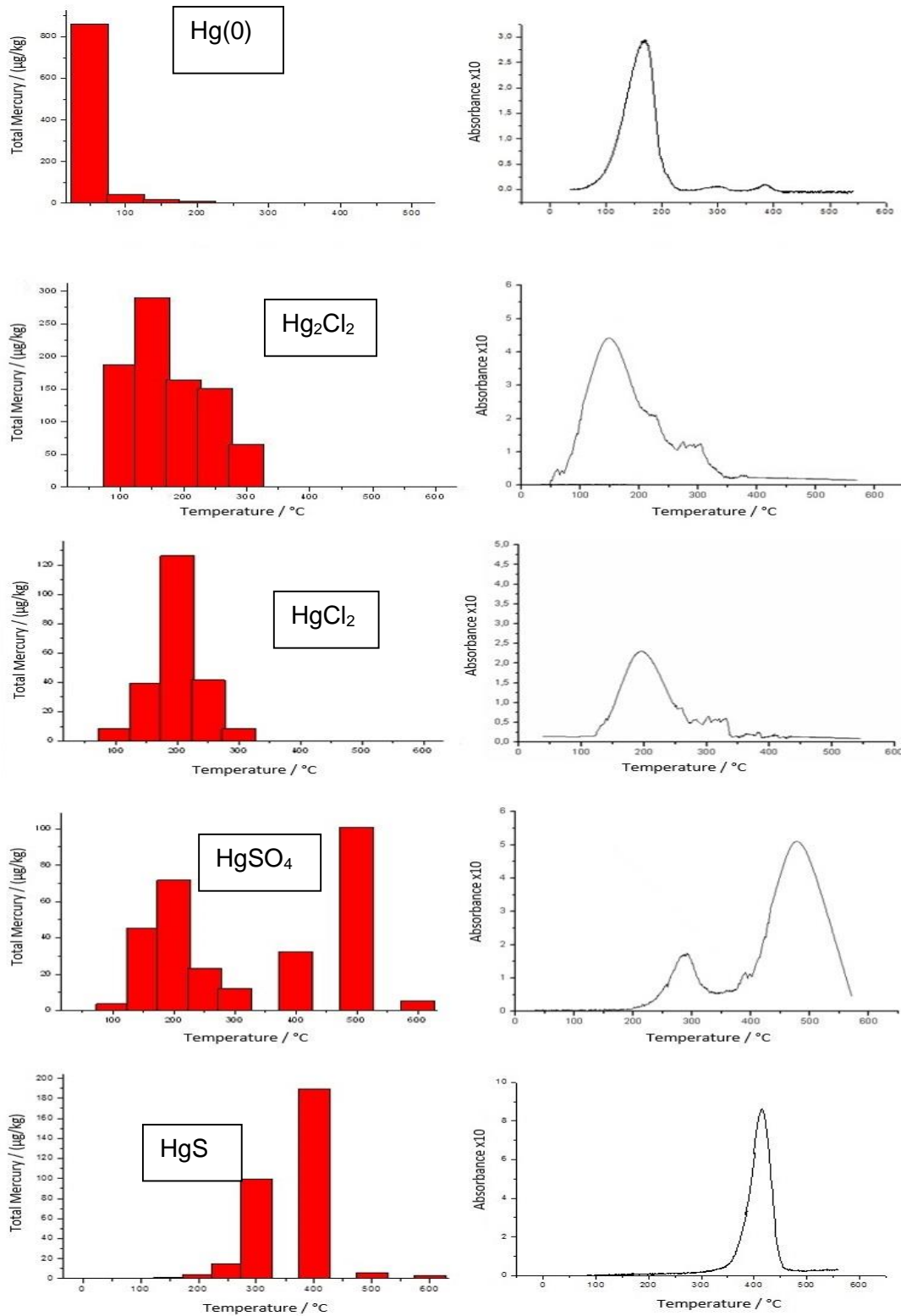
Também foi usado o DMA para análise de especificação por termodessorção, nesse caso foi possível fazer uma análise quantitativa das espécies de Hg. Os gráficos obtidos estão mostrados na Figura 14. Foram comparados com gráficos obtidos de padrões das diferentes espécies de Hg.

**FIGURA 14:** Perfil das espécies de Hg obtidos por termodessorção usando o DMA.



Uma das grandes vantagens do uso do DMA para especificação do Hg, comparado ao sistema TDAAS é o limite de detecção muito menor obtido com essa técnica. Para o sistema TDAAS estima-se um LD de  $200 \mu\text{g Kg}^{-1}$  para massas de amostras de pelo menos 1g. O LD do DMA é cerca de  $5 \mu\text{g Kg}^{-1}$  para 100 mg de amostra. O sinal de  $\text{Hg}^0$ , raramente observado com o sistema TDAAS pode ser visto no DMA. Os testes de otimização do sistema para o tempo de aquecimento em cada patamar de temperatura foram feitos por Windmüller et al., 2013 e as condições operacionais foram mantidas as mesmas aqui. A Figura 15 mostra os termogramas obtidos para padrões de Hg pelas duas técnicas (Windmüller et al., 2013).

**FIGURA 15:** Análise dos compostos de Hg usando termodesorção no DMA (esquerda) e termodesorção TDAAS (direita).



Fonte: (Windmüller et al., 2013)

Pode considerar-se dos perfis obtidos dos padrões (Figura 15) que até 150 °C as espécies identificadas são as formas reduzidas, tais como Hg(I) e Hg(0). Considera-se que acima de 200 °C as espécies correspondem às orgânicas e/ou inorgânicas de Hg(II). Para as seguintes temperaturas 300 °C e superiores são liberadas as espécies com ligações muito estáveis com o Hg, provavelmente ligações com íons de S. Na Tabela 3 são apresentados a porcentagem das espécies de mercúrio obtidas pelas somas dos sinais dos termogramas da Figura 14 como: % Hg reduzido (soma das concentrações do Hg até 150°C) e % de Hg oxidado (soma das concentrações das espécies a partir de 200 °C).

**TABELA 3:** Porcentagem das espécies de Hg reduzido e oxidado nas análises de termodesorção usando DMA.

| <b>Amostra</b> | <b>% Hg Reduzido</b> | <b>% Hg Oxidado</b> |
|----------------|----------------------|---------------------|
| <b>AM</b>      | 1,9                  | 98,1                |
| <b>DE</b>      | 1                    | 99                  |
| <b>RG</b>      | 15,5                 | 84,5                |
| <b>RP</b>      | 11,5                 | 82,5                |
| <b>AP</b>      | 4                    | 96                  |
| <b>CO</b>      | 16                   | 84                  |

Nas amostras de solo analisadas predominam as espécies de Hg<sup>2+</sup>. Nas amostras RP com 82,5% e AP com 96% do mercúrio total e considerado Hg oxidados, mas este foi liberado acima dos 300 °C, ou que pode atribuir-se ao Hg<sup>2+</sup> com ligações mais estáveis. Comparando os perfis obtidos para estas amostras usando TDAAS e o DMA, confirma-se que os perfis correspondem a espécies de Hg<sup>2+</sup> ligado a íons de S (HgS e HgSO<sub>4</sub>), já que os padrões usados nestas técnicas mostraram sinais a temperaturas mais altas.

Nas amostras DE, RG e CO é predominante as espécies de Hg<sup>2+</sup> liberadas na faixa de temperatura de 200 a 300 °C, com porcentagem de 99,1; 84,5 e 83,9 respectivamente do mercúrio total. As amostras RG e CO têm presença de espécie de Hg (0) com 15,5 e 16,1 % respectivamente do mercúrio total.

A amostra AM apresenta a liberação de espécies de mercúrio na faixa de 250 até 500 °C com uma porcentagem de 98,1% apresentando um perfil que pode ser visto como dois picos, da mesma forma que foi observado no TDAAS.

A presença no solo de agentes oxidantes como Fe e Mn podem ajudar no processo de oxidação das espécies do mercúrio. Trabalhos (Do Valle et al., 2005; Soares et al., 2015; Windmüller et al., 2015) mostraram a predominância dos processos de oxidação frente os processos de redução.

Pode-se considerar ao fazer uma comparação dos perfis obtidos das amostras pelo TDAAS e DMA, que apresentam uma similaridade nos perfis de cada amostra, mas evidencia-se que os sinais correspondentes as mesmas espécies do Hg no DMA são liberadas em temperaturas um pouco maiores que os sinais obtidos por TDAAS. Apresenta uma diferença considerável os perfis das amostras RP e AP, já que, no DMA os picos foram liberados nas temperaturas acima de 500 °C indicando a presença de espécies de mercúrio com ligações a S, e no TDAAS para as mesmas amostras são liberados nas temperaturas de 300 °C.

Optou-se por utilizar apenas a especiação por DMA uma vez que esta se mostrou vantajosa em relação à TDAAS principalmente devido à: possibilidade de quantificação (facilidade de construção de uma curva analítica), possibilidade de identificação de mais espécies de mercúrio e possibilidade de observação da presença de Hg(0) por seu limite de detecção menor. Nos testes de monitoramento de adsorção do Hg(0) um dos principais interesses é justamente o conhecimento das espécies em termos de estado de oxidação.

## 4.2. Caracterização Mineralógica

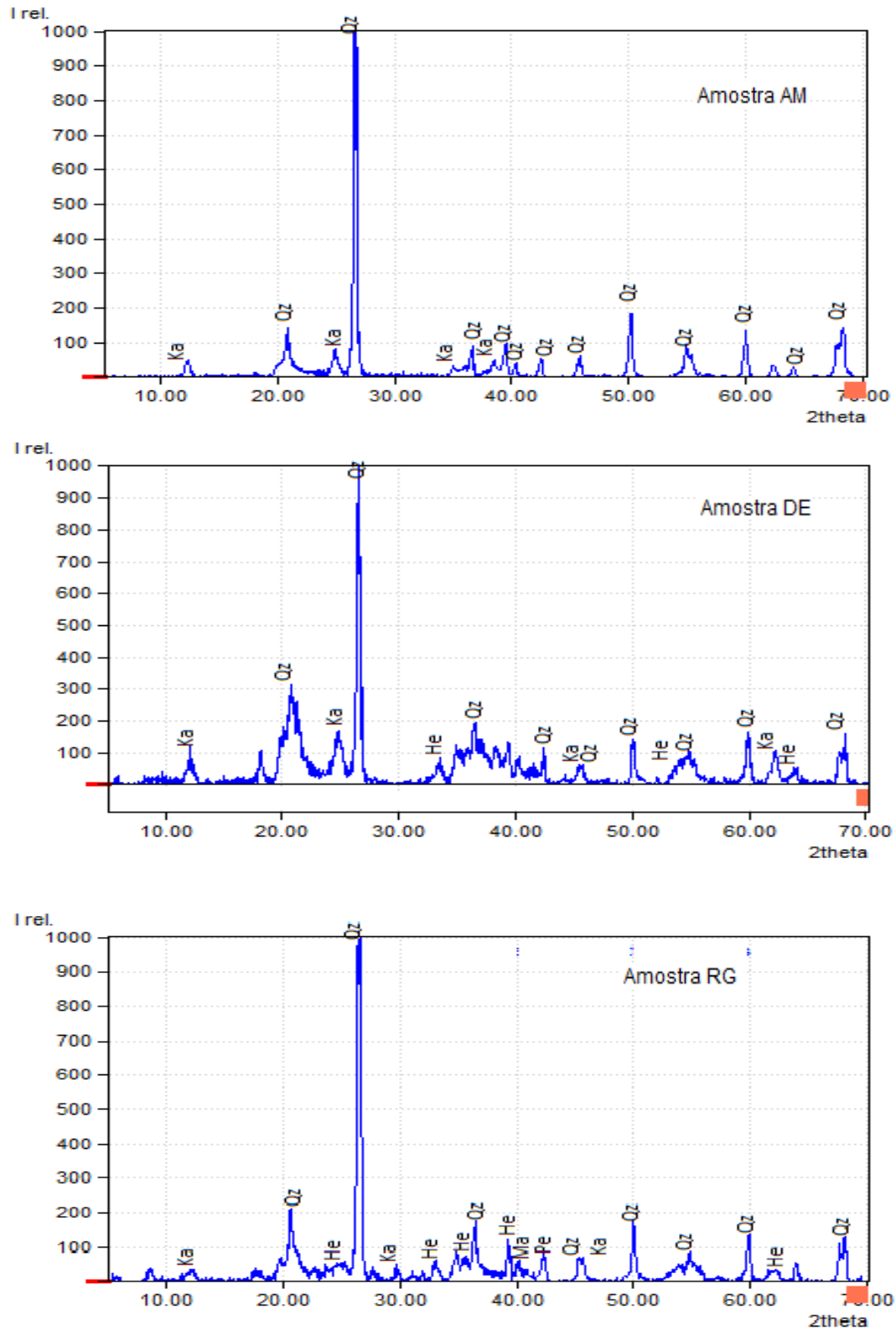
Realizou-se a caracterização mineralógica das amostras de solo através de análises de difratometria de raios-X em pó, com o fim de se identificar os minerais presentes, e a fluorescência de raios-X foi usada para determinar a concentração de metais maiores. Os resultados obtidos foram comparados com os espectros de difração de raios-X dos minerais do Ruff data base (Anexo 1) e Search Match.

Na Figura 16 e Figura 17 são apresentados os difratogramas de raios – X das amostras de solo coletadas. Pode-se observar que todas as amostras apresentaram principalmente Quartzo ( $\text{SiO}_3$ ), Caulinita ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ) e pequenas quantidades de Hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), Periclase ( $\text{MgO}$ ), Manganosite ( $\text{MnO}$ ), Anatase ( $\text{TiO}_2$ ). (Tabela 4)

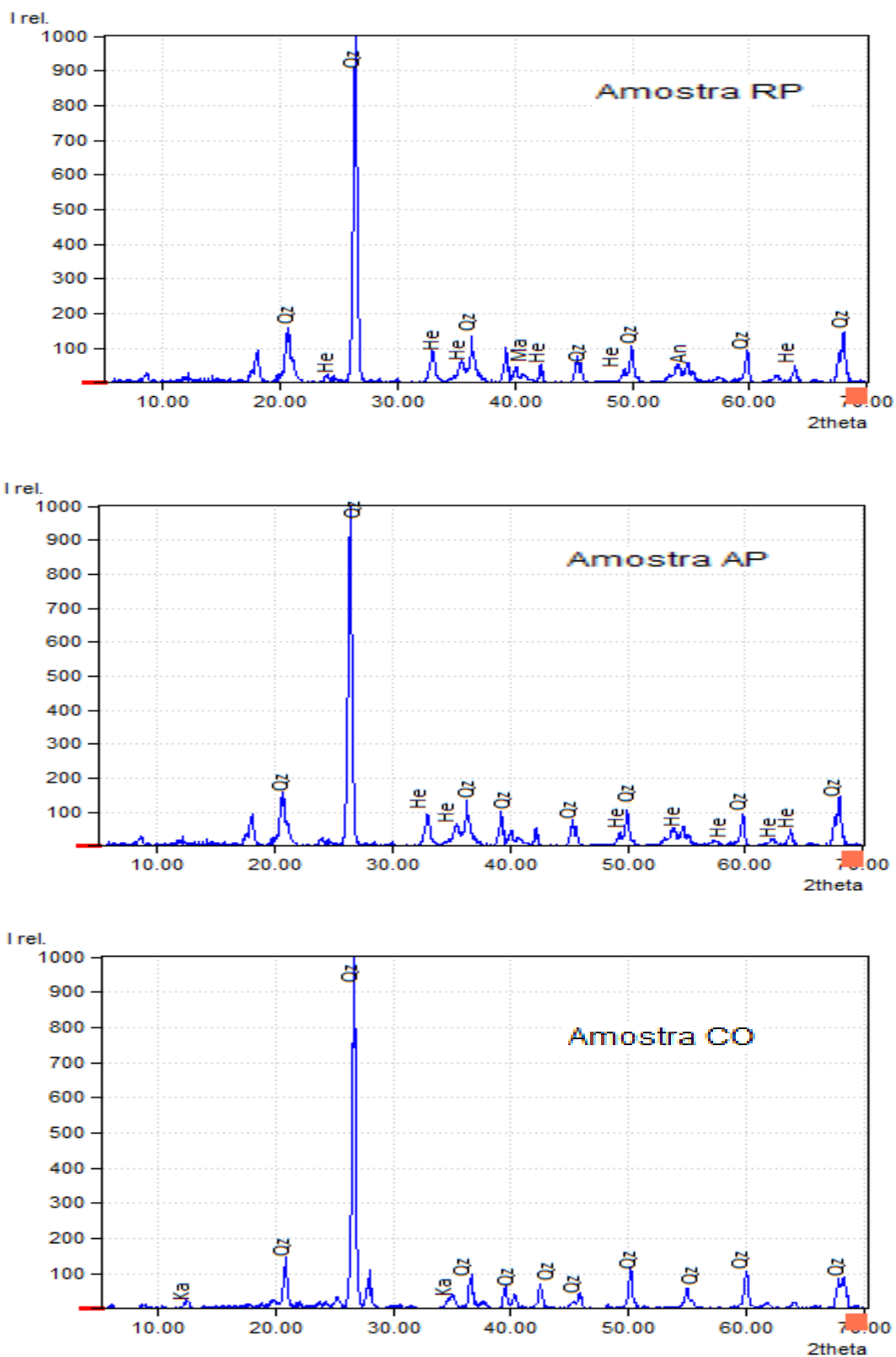
**TABELA 4:** Principais minerais identificados por difração de raios – x nas amostras de solos estudadas.

| Amostra | Principais minerais identificados  |
|---------|--|
| AM      | Quartzo ( $\text{SiO}_3$ ), Caulinita ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ),<br>Goethita $\text{FeO}(\text{OH})$ ,   |
| DE      | Quartzo ( $\text{SiO}_3$ ), Caulinita ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ),<br>Hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )   |
| RG      | Quartzo ( $\text{SiO}_3$ ), Caulinita ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ),<br>Hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), Periclase ( $\text{MgO}$ ),<br>Maganosite ( $\text{MnO}$ ), Anatase ( $\text{TiO}_2$ ) |
| RP      | Quartzo ( $\text{SiO}_3$ ), Caulinita ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ),<br>Hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), Periclase ( $\text{MgO}$ ),<br>Maganosite ( $\text{MnO}$ ), Anatase ( $\text{TiO}_2$ ) |
| AP      | Quartzo ( $\text{SiO}_3$ ), Caulinita ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ),<br>Hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )   |
| CO      | Quartzo ( $\text{SiO}_3$ ), Caulinita ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ),<br>Goethita $\text{FeO}(\text{OH})$ ,   |

**Figura 16:** Difratogramas de raios – x das amostras de solo AM, DE E RG. QZ= Quartzo, KA=Caulinita, HE=Hematita, PE= Periclase, MA= Maganosite, AN=Anatase.



**FIGURA 17:** Difratoogramas de raios – x das amostras de solo RP, AP e CO. Qz= Quartzo, Ka=Caulinita, He=Hematita, Pe= Periclase, Ma= Maganosite, An=Anatase.



Os picos de maior intensidade sobrepõem os de baixa, não sendo possível enxergar esses últimos nos difratogramas da Figura 17. Eles foram identificados pelo software Search March. Para as amostras AM e CO pode-se observar que predomina basicamente como fase mineral o quartzo com uma quantidade 78% seguida de caulinita, foi evidenciada a presença de goethita, mas a intensidade das reflexões foi muito pequena o que indica uma quantidade <1%. Essa composição é característica dos solos existentes na região Amazônica (Do Valle et al., 2005).

Estudos (CDTN/FEAM, 2006, 2005) utilizando difração de raios-X mostraram que os solos da área de Descoberto são compostos por misturas de quartzo e caulinita (>30%), caulinita, gibbsita e goethita (<30%), e gibbsita e ilmenite (<10%). A fase minoritária (<3%) consiste de magnetite, microcline, moscovita, hematita e monazita. Alguns destes minerais contem Si, Al e Fe em suas estruturas. A análise por difração de raios-x das amostras desta área apresenta quartzo como fase mineral principal, caulinita e hematita como compostos secundários.

Nas amostras do Quadrilátero Ferrífero pode-se notar a presença como fase mineral predominante o quartzo, mas comparando as três amostras coletadas na região, as duas amostras de Rio Gualaxo também apresentam manganosite, periclase e anatase, estes em menor quantidade. Outros trabalhos (Palmieri et al., 2006) também observaram a presença destes minerais nos solos do Quadrilátero Ferrífero, mas foram evidenciados a presença de moscovita ( $KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$ ) e em quantidades menores de hematita ( $Fe_2O_3$ ), gibbsita ( $\alpha-Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ ), magnetita ( $Fe_3O_4$ ), clorito ( $Mg_3(Si_4O_{10})(OH)_2 \cdot Mg_3(OH)_6$ ).

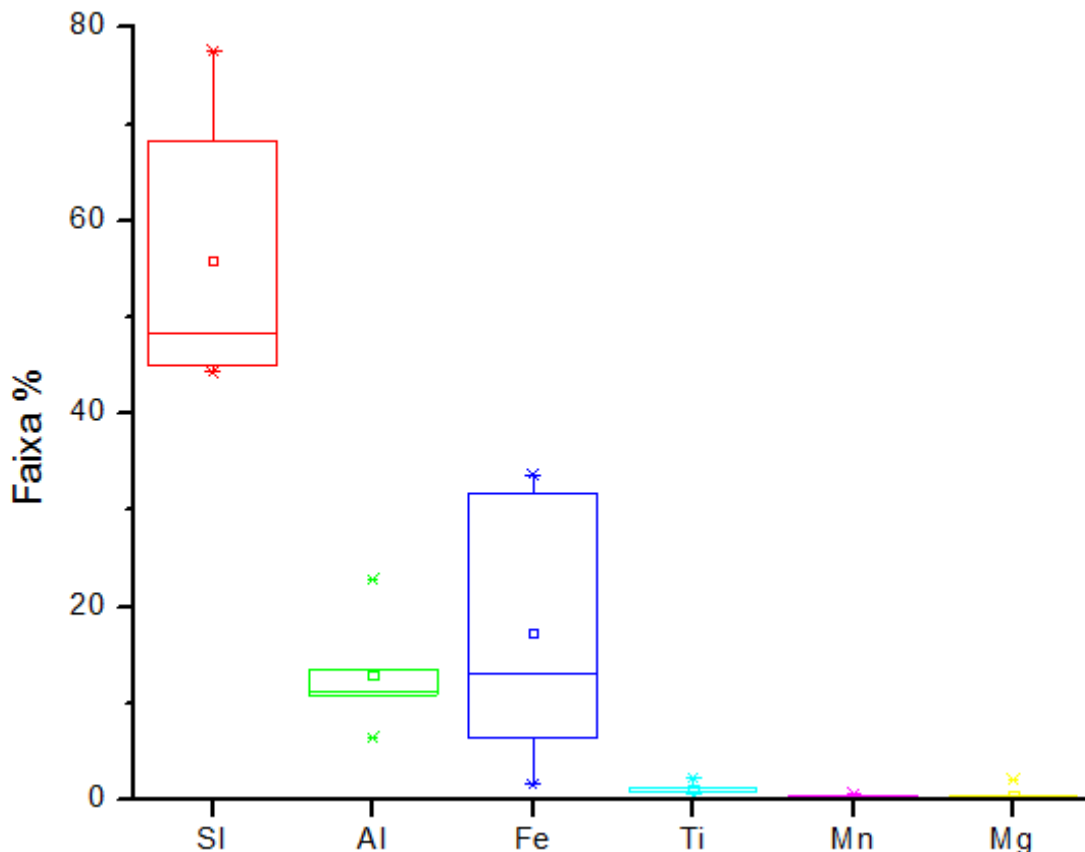
É importante salientar que mesmo os minerais presentes em concentrações muito baixas podem ser muito importantes ou até mesmo mais importantes que os encontrados em concentrações mais altas para a geoquímica do Hg. As concentrações de Hg são da ordem de  $\mu g Kg^{-1}$ , ou seja, da ordem de grandeza dos minerais em baixas concentrações. Isso significa que esses minerais estão em quantidade suficiente para interagir com o Hg presente.

Os resultados da análise da fluorescência de raios – X são mostrados na Tabela 5. Pode-se observar uma relação com os minerais observados na análise de raios – X.

**Tabela 5:** Análise da fluorescência das amostras de solo

| <b>Amostra</b>    | <b>SiO<sub>2</sub><br/>(%)</b> | <b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><br/>(%)</b> | <b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub><br/>(%)</b> | <b>TiO<sub>2</sub><br/>(%)</b> | <b>MnO<br/>(%)</b> | <b>MgO<br/>(%)</b> | <b>CaO<br/>(%)</b> | <b>Na<sub>2</sub>O<br/>(%)</b> | <b>K<sub>2</sub>O<br/>(%)</b> | <b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub><br/>(%)</b> | <b>PPC<br/>(%)</b> | <b>Total<br/>(%)</b> |
|-------------------|--------------------------------|--|--|--------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------------------|-------------------------------|---|--------------------|----------------------|
| <b>Amostra AM</b> | 77,6                           | 11,1                                       | 1,6  | 1,1                            | 0,0                | 0,0                | 0,0                | 0,0                            | 0,00                          | 0,0                                       | 7,9                | <b>99,3</b>          |
| <b>Amostra DE</b> | 44,3                           | 22,8                                       | 13,0                                       | 2,2                            | 0,0                | 0,2                | 0,1                | 0,0                            | 0,2                           | 0,2                                       | 17,0               | <b>100,0</b>         |
| <b>Amostra RG</b> | 48,4                           | 13,5                                       | 17,6                                       | 0,9                            | 0,4                | 0,4                | 0,5                | 0,1                            | 1,5                           | 0,2                                       | 15,7               | <b>99,1</b>          |
| <b>Amostra RP</b> | 51,8                           | 6,4  | 33,7                                       | 0,5                            | 0,5                | 0,1                | 0,0                | 0,0                            | 0,3                           | 0,1                                       | 5,6                | <b>99,1</b>          |
| <b>Amostra AP</b> | 44,9                           | 10,8                                       | 31,8                                       | 1,3                            | 0,60               | 0,2                | 0,5                | 0,1                            | 0,3                           | 0,1                                       | 8,9                | <b>99,0</b>          |
| <b>Amostra CO</b> | 68,3                           | 13,0                                       | 6,3  | 0,7                            | 0,1                | 2,1                | 0,7                | 1,2                            | 1,6                           | 0,1                                       | 5,6                | <b>99,8</b>          |

**FIGURA 18:** Faixas dos minerais encontrados no análises de fluorescência.



Em geral as faixas encontradas (Figura 18) são grandes para a maioria dos metais analisados o que é esperado devido à diferente procedência das amostras. A interpretação estatística desses resultados será feita no próximo item, porém pode-se observar que as amostras do Quadrilátero Ferrífero (RG, RP, AP) mostraram uma quantidade maior de MnO e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, em comparação com as amostras AM, DE e CO. Isto poderia indicar porque as amostras do Quadrilátero Ferrífero apresentaram maior quantidade de HgT em ambas frações. Muitos trabalhos de pesquisa atestam para a interação do Hg especialmente com esses tipos de minerais (Do Valle et al., 2005; Fernández-Martínez et al., 2015; Hylander et al., 2000), além de oxidróxidos de Fe e Al. Roulet et al., (1998a, 1998b) sugerem que, apesar de não serem tão abundantes em solos, os oxihidróxidos de Mn também tem a capacidade de adsorver metais pesados.

## 4.3. ANÁLISE ESTATÍSTICA

---

Com o objetivo de avaliar as correlações entre as concentrações de Hg e os parâmetros físico-químicos analisados, foi utilizado teste de coeficiente de correlação linear Pearson. A matriz de correlação obtida é apresentada na Tabela 6. As correlações em negrito são significativas a  $p < 0.05$ . Como pode ser visto na Tabela 6, HgT correlacionou-se fortemente com  $\text{SiO}_2$  ( $r = -0,94$ ) de uma forma inversa, da mesma forma que com  $\text{MgO}$  ( $r = -0,62$ ) o que indica que no momento que com o aumento da concentração de um a do outro tende a diminuir. Correlações positivas foram encontradas do Hg total com  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $r = 0,62$ ),  $\text{TiO}_2$  ( $r = 0,58$ ) e com o  $\text{MnO}$  ( $r = 0,53$ ), isso confirmaria o observado nos testes de quantificação do Hg difratometria e fluorescência de raios-x já que as amostras que apresentaram maior quantidade do metal mostraram concentrações de compostos de Fe e Mn no de solo. Chama a atenção a alta correlação de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{MnO}$  e a baixa correlação de Hg com %MO, ou seja, a principal interação do Hg parece ser com óxidos de Fe e Mn. Não é raro Hg total não correlacionar com MO e mesmo assim concluir-se que a interação entre os dois seja importante. Há trabalhos que essa correlação não aparece mas observa-se claramente que a maior concentração de Hg se encontra na amostra com maior teor de MO, o que não precisa necessariamente mostrar uma correlação estatisticamente importante. Aqui por exemplo a MO está correlacionando com %S ( $r = 0,79$ ), mas não com Hg. Porém os termogramas mostram para algumas amostras a possibilidade de interações no Hg com MO e com S.

**TABELA 6:** Coeficientes de correlação de Pearson entre o teor de mercúrio e as características físicas e químicas dos solos

|                                       | HgT<br><0,0063<br>mm | %MO         | %S          | SiO <sub>2</sub><br>(%) | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>(%) | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>(%) | TiO <sub>2</sub><br>(%) | MnO<br>(%) | MgO<br>(%) |
|---------------------------------------|----------------------|-------------|-------------|-------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|-------------------------|------------|------------|
| HgT<br><0,0063<br>mm                  | 1,00                 |             |             |                         |                                       |                                       |                         |            |            |
| %MO                                   | 0,18                 | 1,00        |             |                         |                                       |                                       |                         |            |            |
| %S                                    | 0,47                 | <b>0,79</b> | 1,00        |                         |                                       |                                       |                         |            |            |
| SiO <sub>2</sub><br>(%)               | <b>-0,94</b>         | -0,20       | -0,43       | 1,00                    |                                       |                                       |                         |            |            |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>(%) | 0,36                 | 0,28        | <b>0,76</b> | -0,28                   | 1,00                                  |                                       |                         |            |            |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>(%) | <b>0,62</b>          | -0,20       | -0,26       | <b>-0,72</b>            | -0,43                                 | 1,00                                  |                         |            |            |
| TiO <sub>2</sub><br>(%)               | <b>0,58</b>          | -0,03       | 0,56        | -0,40                   | <b>0,86</b>                           | -0,16                                 | 1,00                    |            |            |
| MnO<br>(%)                            | <b>0,53</b>          | 0,01        | -0,14       | -0,63                   | -0,53                                 | <b>0,91</b>                           | -0,30                   | 1,00       |            |
| MgO<br>(%)                            | <b>-0,62</b>         | 0,02        | -0,05       | 0,35                    | 0,03                                  | -0,37                                 | -0,36                   | -0,30      | 1,00       |

## 4.4. ESTUDO DE ADSORÇÃO DE MERCÚRIO EM SOLOS

---

### 4.4.1. Dopagem das amostras de solo com vapor Hg(0)

#### 4.4.1.1. Capacidade de adsorção do mercúrio em solos

O aumento das atividades antrópicas como queima de combustíveis fósseis, garimpos e várias outras que utilizam mercúrio causam uma maior liberação do metal para o ambiente, por tanto uma alteração do ciclo natural do metal em ambientes naturais, envolvendo a atmosfera, solos, sedimentos, sistemas hídricos e bióticos. Estudar o comportamento do Hg em solos, sua mobilidade e toxicidade é de muita importância para ter um conhecimento do seu ciclo biogeoquímico. Sabe-se que o transporte via atmosfera principalmente de Hg(0) a longas distâncias é muito importante em seu ciclo biogeoquímico. Estudos de adsorção de Hg são encontrados em literatura apenas em interfaces líquidas sólido, por isso a importância de estudos na interface gás/sólido

O objetivo foi por tanto estudar a adsorção de Hg elementar gasoso em solos de áreas estrategicamente importantes (com possibilidades de aporte de Hg gasoso) e com diferentes características físico-químicas, expondo as amostras de solo a Hg<sup>0</sup> gasoso e monitorando a adsorção do metal quantitativamente, fazendo análise de Hg total, e especiação química por termodesorção durante um período de tempo com o fim de obter informação de capacidade e possíveis mecanismos de retenção do Hg nessa matriz.

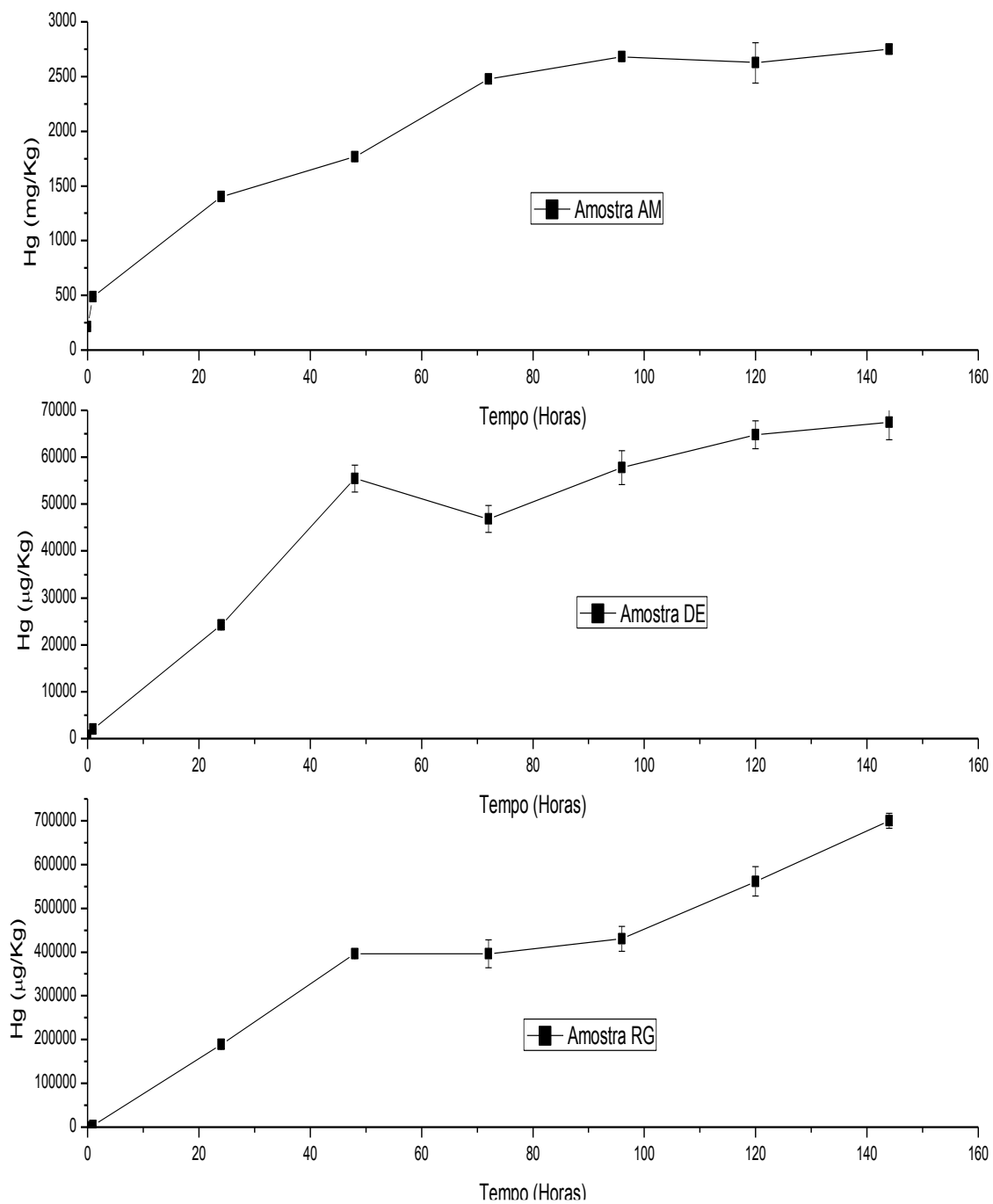
As amostras foram expostas a uma quantidade de mercúrio gasoso durante períodos de tempo diferentes (1,24, 48, 72, 96, 120, 144 horas) segundo descrito na metodologia. A quantidade de mercúrio retido em cada amostra de solo em cada período de exposição a altas concentrações de vapor de mercúrio poderia considerar-se como a capacidade de retenção de mercúrio nos solos para o período de tempo monitorado

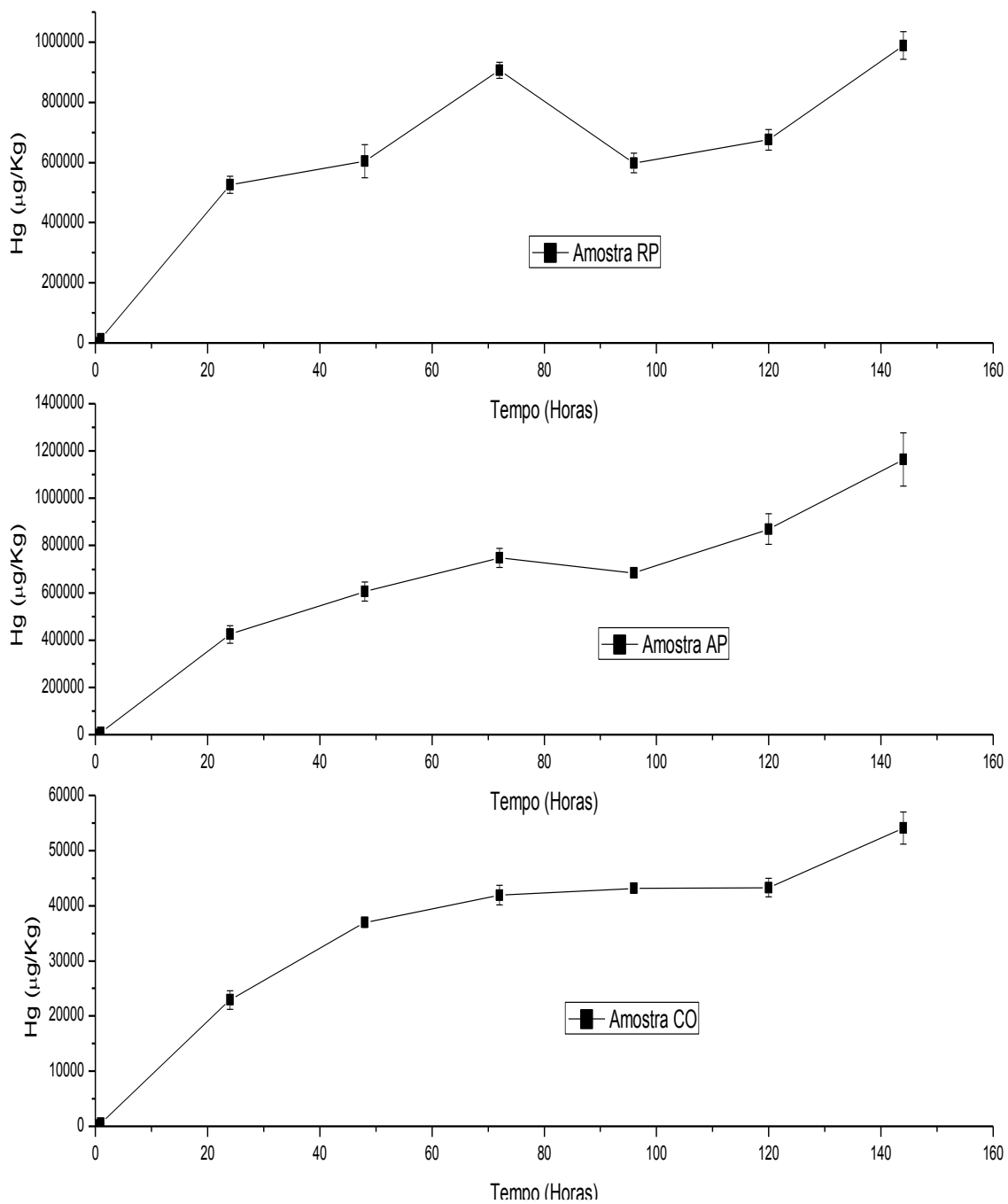
A Tabela 7 apresenta a quantidade de mercúrio das amostras sem dopagem e ao final do tempo da dopagem de 144 horas e o quanto representam em termos de porcentagem. Pode-se observar porcentagens muito altas e uma grande diferença entre as amostras estudadas.

**TABELA 7:** Porcentagem das espécies de Hg reduzido e oxidado depois da dopagem pela análise de termodessorção usando DMA.

| <b>Amostra</b>    | <b>HgT<sub>I(0h)</sub> µg Kg<sup>-1</sup></b> | <b>HgT<sub>F(144h)</sub> µg Kg<sup>-1</sup></b> | <b>Hg adsorvido (vezes)</b> |
|-------------------|---|---|-----------------------------|
| <b>Amostra AM</b> | 214,2   | 2747,9  | 13                          |
| <b>Amostra DE</b> | 590,3   | 67452,7   | 114                         |
| <b>Amostra RG</b> | 482,5   | 699581,5  | 1450                        |
| <b>Amostra RP</b> | 419,0   | 937059,2  | 2236                        |
| <b>Amostra AP</b> | 554,0   | 1164200,6                                       | 2101                        |
| <b>Amostra CO</b> | 143,6   | 54065,5   | 376                         |

Nas Figura 19 e Figura 20 são apresentados os gráficos das capacidades de adsorção de mercúrio pelos solos durante o monitoramento o qual foi realizado durante 144 horas. Observa-se claramente que todas as amostras tiveram uma alta capacidade de adsorção de mercúrio durante o tempo monitorado, com uma faixa de 13 vezes até 2236 vezes de mercúrio adsorvido em relação a mercúrio inicial ao final do monitoramento. Pode considerar-se que nas amostras AM e DE após de 144 horas foi alcançado o ponto de saturação já que iniciam a estabilização da adsorção. Nas demais amostras não fica tão evidente se ocorreu a saturação, seria necessário um monitoramento por mais tempo. Optou-se por um monitoramento igual para todas as amostras, de 144 horas por questões de viabilidade de análise.

**Figura 19:** Mercúrio adsorvido durante 144 horas das amostras AM, DE e RG.

**Figura 20:** Mercúrio adsorvido durante 144 horas das amostras RP, AP e CO

As amostras com a maior capacidade de adsorção do metal foram RG (1450 vezes), RP (2236 vezes) e AP (2101 vezes). Isso pode ser atribuído à presença de Mn e Fe que estão presentes nessas amostras na forma hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) e Manganosite ( $\text{MnO}$ ), os quais foram identificados nos difratogramas de raios X, resultados discutidos no item 4.2. Além disso a amostra RP apresentou uma quantidade considerável de MO (23%) o que poderia aumentar a capacidade de adsorção do mercúrio complexado com MO. O Mn e o Fe são conhecidos por serem fortemente influenciados pelo potencial redox e facilmente mobilizados em condições anóxicas (Hylander et al., 2000; Marrugo-Negrete et al., 2015). A alta retenção de Hg nos solos pela presença de compostos de Fe e Mn, também foi evidenciada em alguns estudos (Pinedo-hernández et al., 2015; Reis et al., 2010). Outros trabalhos (Artaxo et al., 2000; da Silva et al., 2009; Maurice-Bourgoin et al., 2003; Yin et al., 2013), sugerem que um mecanismo de formação de complexos organo-mineral é a responsável pela adsorção de cátions metálicos carregados positivamente como complexos orgânicos e pela superfície carregada negativamente de minerais argila, o que leva a imobilização do metal. Soares et al., (2015) também mencionam que os solos com alto teor de argila têm uma grande área superficial, permitindo que aconteça a adsorção física (adsorção não específica), além de conter minerais que possibilitam adsorção específica, tais como óxidos de ferro.

Além disso, Biester, Müller, & Schöler, (2002), que sugerem que retenção de Hg em solos pode não ser determinada principalmente pela quantidade de matéria orgânica, e que a lixiviação do Hg pode ser inibida em solos, com um alto teor de componentes argila através da formação de complexos organo-minerais.

Para as amostras AM, DE e CO pode-se evidenciar uma adsorção menor que as demais, RP, RG e AP. Considera-se que a pouca presença de oxihidróxidos de ferro e Manganês nos solos não têm uma forte influência na adsorção do metal e a menor quantidade de mercúrio adsorvido pelas amostras poderia também ser atribuída ao baixo teor de MO que estas amostras apresentaram. A estabilização nestas amostras ocorreu após 144 horas do monitoramento.

Apesar de todas as amostras foram submetidas às mesmas condições da dopagem, os resultados obtidos mostram que a adsorção do mercúrio depende das características físico-químicas do solo. Isso também foi evidenciado em trabalho recente de Soares et al.,

(2015), onde a capacidade máxima de adsorção variou de 8 vezes a 3419 vezes, ou seja, faixa de adsorção comparável a esta aqui obtida. Os autores concluíram naquele trabalho que a faixa de adsorção obtida variou de forma considerável indicando que a capacidade de adsorção do solo depende das características do mesmo, já que as amostras foram submetidas às mesmas condições da dopagem. Eles também observaram oxidação do metal adsorvido e afirmaram que a capacidade de adsorção está intimamente ligada ao conteúdo de matéria orgânica, que atua como oxidante e/ou complexante, estabilizando o Hg oxidado.

Esses valores altos de adsorção são muito importantes em termos de ciclo biogeoquímico do metal no meio ambiente. Um entendimento melhor de como ocorre o transporte a longas distâncias do metal é muito importante. No caso da Amazônia por exemplo, Hg elementar gasoso desprendido para a atmosfera devido à queimadas e/ou queima de amálgamas na exploração do ouro podem ser adsorvidos aparentemente com muita facilidade por solos expostos, sem vegetação. Dependendo da composição desse solo ele pode ser mais facilmente oxidado e complexado, ou não, pode ficar mais susceptível a uma revolatilização. O entendimento da importância dos fatores bióticos e abióticos precisa ser estudada para se conseguir um modelo mais preciso do ciclo do metal.

#### 4.4.2.1 Análises estatística

Avaliaram-se as correlações entre os parâmetros químicos analisados e a porcentagem de Hg adsorvido pelas amostras de solo. A correlação obtida é apresentada na Tabela 8. As correlações significativas são apresentadas em negrito. O Hg adsorvido correlacionou-se fortemente com o MnO ( $r = 0,97$ ) e  $Fe_2O_3$  ( $r = 0,94$ ), confirmando que a principal interação do Hg adsorvido parece ser com oxihidróxidos de ferro e Manganês o que foi evidenciado por trabalho descritos anteriormente. Após os testes da dopagem continua a baixa correlação de Hg com %MO e forte interação de HgT com  $Fe_2O_3$  e MnO.

**Tabela 8:** Coeficientes de correlação de pearson entre a porcentagem de mercúrio adsorvido e as características físicas e químicas dos solos

|                                    | %HgT144<br>Adsorvido | %MO         | %S    | SiO <sub>2</sub><br>(%) | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>(%) | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>(%) | TiO <sub>2</sub><br>(%) | MnO<br>(%) | MgO<br>(%) |
|------------------------------------|----------------------|-------------|-------|-------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|-------------------------|------------|------------|
| %HgT144<br>Adsorvido               | 1,00                 |             |       |                         |                                       |                                       |                         |            |            |
| %MO                                | -0,03                | 1,00        |       |                         |                                       |                                       |                         |            |            |
| %S                                 | -0,29                | <b>0,79</b> | 1,00  |                         |                                       |                                       |                         |            |            |
| SiO <sub>2</sub> (%)               | -0,57                | -0,23       | -0,43 | 1,00                    |                                       |                                       |                         |            |            |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%) | <b>-0,63</b>         | 0,27        | 0,76  | -0,28                   | 1,00                                  |                                       |                         |            |            |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%) | <b>0,94</b>          | -0,17       | -0,25 | -0,73                   | -0,42                                 | 1,00                                  |                         |            |            |
| TiO <sub>2</sub> (%)               | -0,43                | -0,03       | 0,56  | -0,40                   | <b>0,86</b>                           | -0,16                                 | 1,00                    |            |            |
| MnO (%)                            | <b>0,97</b>          | 0,04        | -0,14 | -0,63                   | -0,53                                 | <b>0,92</b>                           | -0,30                   | 1,00       |            |
| MgO (%)                            | -0,27                | -0,02       | -0,05 | 0,35                    | 0,03                                  | -0,37                                 | -0,36                   | -0,30      | 1,00       |

Soares et al., (2015) também evidenciou que a capacidade de retenção de mercúrio e teor de matéria orgânica de várias amostras de solo de Minas Gerais, não apresentaram correlação significativa, demonstrando que a adsorção do mercúrio nos solos não depende exclusivamente das reações redox ou de complexação da MO.

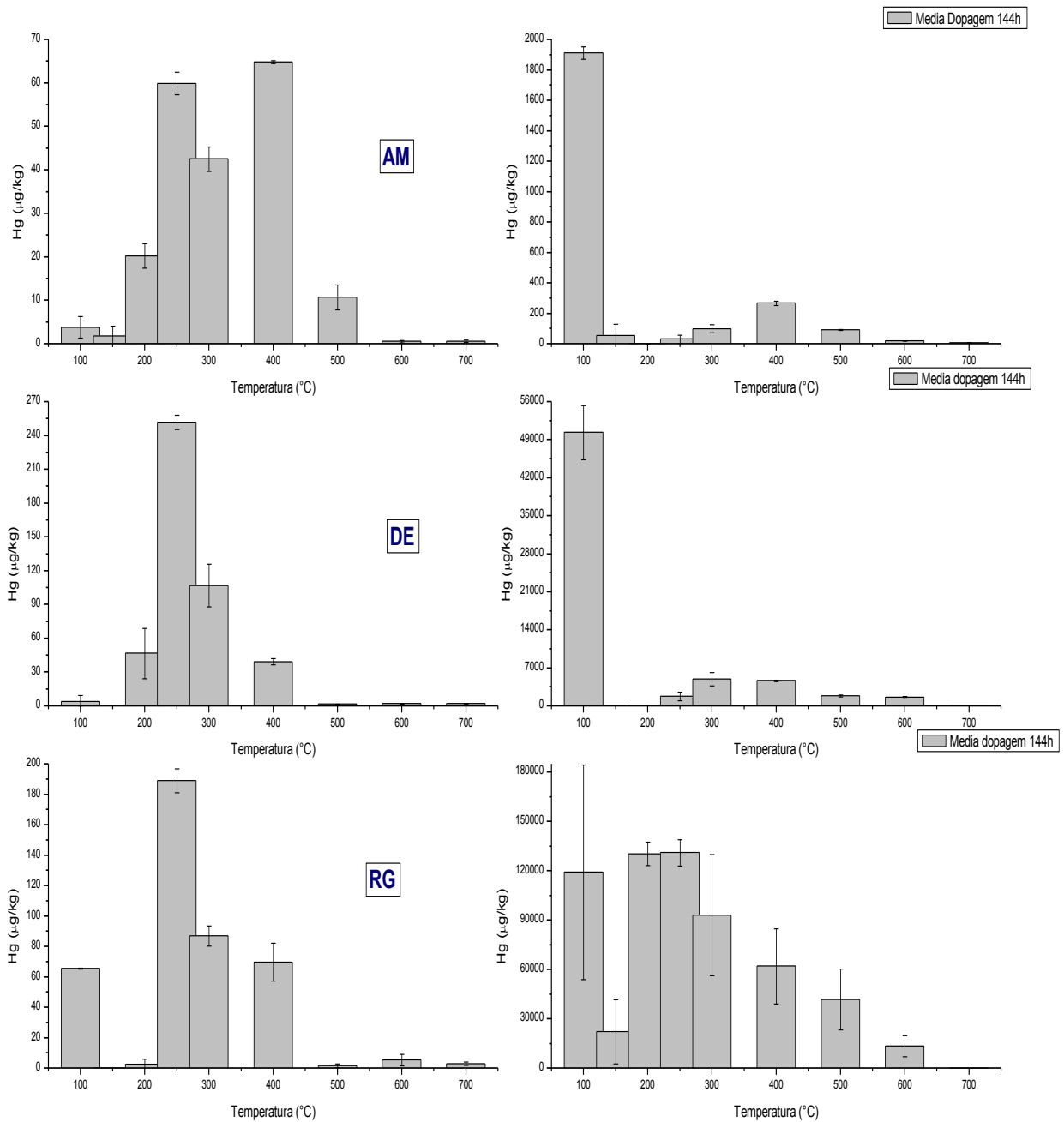
#### 4.4.2. Análise da termodessorção dos solos dopadas com vapor Hg(0)

A química do solo é muito importante já que este faz muitas vezes a comunicação elementos/substâncias químicas entre a atmosfera e os ecossistemas subterrâneos. Portanto, é importante ter as ferramentas que possibilitem explicar a retenção e a mobilidade do Hg no solo mediante o conhecimento da especiação química. Os processos de oxidação e redução são processos chave para uma melhor compreensão dos fenômenos ambientais que envolvem este elemento nos diferentes ecossistemas.

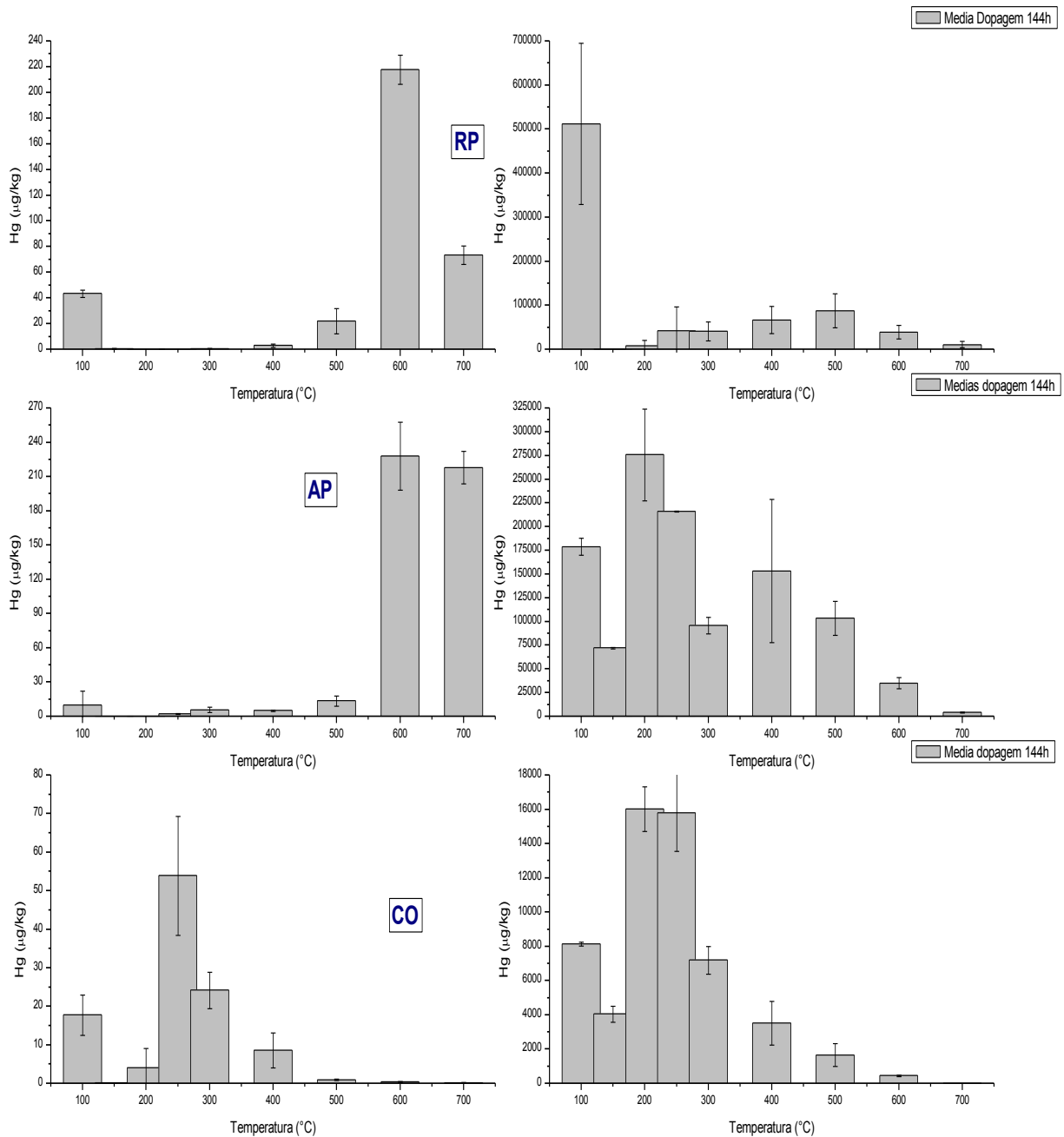
A interconversão entre os estados de oxidação de Hg é muito importante na química do solo. Os compostos orgânicos de mercúrio são os mais tóxicos porque apresentam facilidade de permear membranas celulares (mais lipofílicos). O processo de metilação do metal é também um processo chave do seu ciclo biogeoquímico, uma vez que a espécie metilada é muito mais facilmente bioacumulada que as demais e, portanto, sua presença favorece a bioacumulação e biomagnificação do metal na cadeia alimentar. As espécies metiladas são produzidas a partir do Hg oxidado ( $\text{Hg}^{2+}$ ). Uma vez emitido, o Hg(0) gasoso pode sofrer foto-oxidação e/ou ser foto-reduzido por reações com halogênio, na atmosfera, segundo Choi et al., (2013). Presume-se que essas foto-reações também sejam responsáveis por reações redox do mercúrio nos solos.

Com o fim de conhecer as espécies redox presentes após a adsorção do mercúrio nos solos, foi realizada a análise da especiação nas amostras em todo o monitoramento. A Figura 21 e a Figura 22 mostram os resultados apenas do início e do final do monitoramento, os demais registros obtidos, durante o monitoramento, estão mostrados no apêndice 1.

**Figura 21:** Termodesorção das amostras AM, DE e RG ao início e 144 h depois da dopagem com vapor Hg



**FIGURA 22:** Termodessorção das amostras RP, AP e CO ao início e 144 h depois da dopagem com vapor Hg.



Na Tabela 9 são mostradas as porcentagens de mercúrio oxidado e reduzido após 144 horas de dopagem em cada amostra de solo, obtidas dos gráficos das Figura 21 e Figura 22. Foi considerado como Hg reduzido a soma das concentrações obtidas até 100

°C e após essa temperatura Hg oxidado, conforme padrões mostrados na Figura 15. As diferenças de registros obtidos e de porcentagens de Hg oxidado e reduzido entre as amostras evidencia a importância das características do solo no favorecimento não só da adsorção como também da presença de espécies redox. Vale aqui ressaltar que as duas amostras que mostraram menores porcentagens de oxidação (AM e DE) foram as que mostraram menores quantidades de Hg adsorvido sugerindo que os processos de interação do Hg oxidado sejam mais eficientes que os do Hg reduzido.

**Tabela 9:** Porcentagem de mercúrio oxidado e reduzido após 144 horas da dopagem com vapor de Hg(0).

| <b>Amostra</b>    | <b>%Hg Reduzido</b> | <b>%Hg Oxidado</b> |
|-------------------|---------------------|--------------------|
| <b>Amostra AM</b> | 77,1                | 22,9               |
| <b>Amostra DE</b> | 77,4                | 22,6               |
| <b>Amostra RG</b> | 19,5                | 80,5               |
| <b>Amostra RP</b> | 63,8                | 36,2               |
| <b>Amostra AP</b> | 15,8                | 84,2               |
| <b>Amostra CO</b> | 14,4                | 85,6               |

Pode ser evidenciado que nas amostras AM, DE e RP, que tem maior proporção das espécies de mercúrio reduzidas, a similaridade do pico obtido com o padrão do Hg(0) mostrado na Figura 15. Trabalhos feitos na mesma área da amostra DE evidenciam a presença de Hg(II) (Durão Júnior et al., 2009). Os autores desse trabalho não estudaram a adsorção de Hg gasoso, mas sim qual a espécie do metal presente nas amostras de solo contaminadas com Hg metálico líquido, de origem de processos de extração de ouro ocorridos há mais de 100 anos no local. É de se esperar que tenham encontrado a predominância das espécies oxidadas do metal.

Do Valle et al., (2006) e Windmüller et al., (2015) realizaram estudos da oxidação e redução do Hg em amostras de solos da Amazônia. Nesse caso foram feitas dopagens de Hg na forma de Hg metálico líquido e de HgCl<sub>2</sub> sólido. Eles observaram que as amostras dopadas mostram muitas vezes o aparecimento e depois o desaparecimento do pico correspondente ao Hg reduzido, sugerindo a ocorrência também de volatilização do metal, principalmente na dopagem com Hg metálico. Neste trabalho, no caso da amostra AM, o monitoramento mostrou como sempre predominante as espécies reduzidas. Trabalho feito

por Rocha et al., (2003), com sedimentos do Rio Negro (AM) considerou que o grau de redução de Hg(II) é significativamente influenciado pela relação entre os grupos carboxílicos fenólicos, compostos de enxofre e HS, revelando uma forte competição entre a redução do Hg(II) e a formação de complexos. Vázquez-Rodríguez et al., 2015 revelam um novo caminho abiótico-biótico responsável pela transformação do Hg(II) como metacinnabar a Hg (0) e posterior volatilização, pela mediação pelas bactérias *Thiobacillus thioparus*. Observou-se que a volatilização é grandemente melhorada pela presença de tiosulfato que serviria para complexa com o Hg e fornece substrato metabólico adicional para a *Thiobacillus*.

Em trabalhos anteriores (Biester et al., 2002; Do Valle et al., 2006) foi revelado que a presença do Hg (II) é relacionada predominantemente com a ligação de compostos orgânicos. Mas no caso da amostra RP não contém uma quantidade considerável de MO e não é detectado presença de enxofre. Sabe-se que as substâncias húmicas (SH) presentes na MO pode ter uma antagonista competitividade de íons Hg (II) (Rocha et al., 2000). No caso da amostra RP a quantidade alta de Fe parece ser o fator mais importante. Em estudos das propriedades redox de padrões de ácidos húmicos feitos por Struyk and Sposito, (2001) mostrou que é possível os componentes inorgânicos em AH, tal como o teor de ferro, contribuir para as suas reações redox. Pode-se considerar que a presença de Fe na amostra RP não seja da decomposição da matéria orgânica ou ácido húmicos, mas sim relaciona-se à hematita que foi evidenciada nas análises de fluorescência de raios-X e difração de raios-x.

Para as amostras RG, AP e CO após do monitoramento da dopagem, as espécies predominantes foram as oxidadas. A identificação das espécies que afetam o processo de oxidação de mercúrio pode ser muito complexa em solos (Windmüller et al., 2007). O teor de MO para as amostras RG e CO foi de 23% e 3,3% respectivamente o que poderia indicar que as espécies oxidadas observadas no monitoramento poderiam ser atribuídas a conteúdo do MO já que ela pode ser uma fonte principal de cargas elétricas negativas no solo que poderiam contribuir para uma afinidade pelos cátions metálicos, o que poderia favorecer a oxidação do Hg(0) (Durão Júnior, 2010) por processos de complexação. No caso da amostra RG, ela apresentou maior quantidade de enxofre, que complexa fortemente com o Hg, reforçando a ideia de que a oxidação do metal fica favorecida.

Não se pode deixar de considerar a possibilidade de uma oxidação pela atividade microbiológica, já que mercúrio é metilado principalmente através de processos bióticos nos solos, envolvendo diferentes grupos de organismos, em que bactérias redutoras de sulfato (SRB) que vivem em condições anóxicas e que são consideradas os principais responsáveis pela metilação do Hg (Drott et al., 2007; Holloway et al., 2009; Rieder and Frey, 2013).

Windmüller et al., (2015), estudando processos redox em solos dopados com Hg metálico líquido e  $\text{HgCl}_2$  sólido, observaram que a oxidação foi mais favorável que a redução nas matrizes de solo. Os autores atribuíram à presença de oxidantes na matriz (como  $\text{Fe}^{3+}$ ) e ao Mn é uma das principais espécies responsáveis pelo processo de oxidação do Hg. A presença de outros componentes pode facilmente estabilizar Hg (II) como MO. As amostras RG, AP tem uma quantidade considerável de Fe e Mn o qual está na forma de hematita e Manganosite o que foi determinado pela análise da difração de raios-x. Podemos propor, portanto que além do Fe poderia considerar-se que o Mn seja uma das principais espécies responsáveis pelo processo de oxidação do Hg (Windmüller et al., 2015). Na amostra CO o conteúdo de Fe e Mn é de 6,32% e 0,070% respectivamente, ou seja, quantidades maiores que a maior quantidade de Hg adsorvida.

Do Valle, (2005) estudando componentes modelo dopados com  $\text{Hg}^{2+}$ , evidenciou que os materiais têm diversos sítios de adsorção e graus de afinidade de  $\text{Hg}^{2+}$ , e que a hematita é o componente que tem maior afinidade. Após a oxidação de  $\text{Hg}^{2+}$ , os fatores de retenção do metal que são muito importantes para a fixação do metal oxidado e/ou um deslocamento de equilíbrio da oxidação do Hg(0) no sentido da oxidação são: capacidade de troca catiônica (CTC), óxidos de ferro, minerais argila e teor de matéria orgânica.

Subir et al., (2012, 2011) indicam que o caminho da oxidação de mercúrio elementar gasoso na atmosfera envolve principalmente reações atmosféricas heterogêneas com ozônio, radical hidroxila ( $\text{OH} \bullet$ ),  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ , Cl, Br e BrO. Por reações diretas com ozônio na fase gasosa sabe-se que essas reações radicalares são importantes na atmosfera. Não se espera que essas reações ocorram de forma importante nos solos.

#### 4.4.2.1 *Análise estatística*

As correlações entre os parâmetros químicos analisados e a porcentagem de Hg adsorvido, oxidado e reduzido pelas amostras de solo são apresentadas na Tabela 10. As correlações significativas são apresentadas em negrito. A correlação obtida para MnO e o mercúrio adsorvido é ( $r= 0,97$ ) o que reforça a ideia que o MnO é um dos componentes da matriz que envolve de maior forma na adsorção do Hg o que é reforçado pela correlação positiva obtida entre MnO e Hg oxidado e a correlação negativa obtida entre mercúrio reduzido e o MnO ( $r=-0,5$ ).

**Tabela 10:** Coeficientes de correlação de Pearson entre a porcentagem de mercúrio adsorvido, oxidado e reduzido com as características físicas e químicas dos solos.

|  | %HgT144<br>Adsor | %Hg<br>Red | %Hg<br>Oxid | %MO   | %S    | SiO <sub>2</sub><br>(%) | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>(%) | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>(%) | TiO <sub>2</sub><br>(%) | MnO<br>(%) | MgO<br>(%) |
|--|------------------|------------|-------------|-------|-------|-------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|-------------------------|------------|------------|
| <b>%HgT144<br/>Adsor</b>               | 1,00             |            |             |       |       |                         |                                       |                                       |                         |            |            |
| <b>%Hg Red</b>                         | -0,39            | 1,0        |             |       |       |                         |                                       |                                       |                         |            |            |
| <b>%Hg Oxid</b>                        | 0,39             | -1,0       | 1,0         |       |       |                         |                                       |                                       |                         |            |            |
| <b>%MO</b>                             | -0,03            | -0,3       | 0,3         | 1,00  |       |                         |                                       |                                       |                         |            |            |
| <b>%S</b>                              | -0,29            | -0,2       | 0,2         | 0,79  | 1,00  |                         |                                       |                                       |                         |            |            |
| <b>SiO<sub>2</sub> (%)</b>             | -0,57            | 0,2        | -0,2        | -0,23 | -0,43 | 1,00                    |                                       |                                       |                         |            |            |
| <b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (%)</b> | -0,63            | 0,2        | -0,2        | 0,27  | 0,76  | -0,28                   | 1,00                                  |                                       |                         |            |            |
| <b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (%)</b> | <b>0,94</b>      | -0,2       | 0,2         | -0,17 | -0,25 | -0,73                   | -0,42                                 | 1,00                                  |                         |            |            |
| <b>TiO<sub>2</sub> (%)</b>             | -0,43            | 0,4        | -0,4        | -0,03 | 0,56  | -0,40                   | <b>0,86</b>                           | -0,16                                 | 1,00                    |            |            |
| <b>MnO (%)</b>                         | <b>0,97</b>      | -0,5       | 0,5         | 0,04  | -0,14 | -0,63                   | -0,53                                 | <b>0,92</b>                           | -0,30                   | 1,00       |            |
| <b>MgO (%)</b>                         | -0,27            | -0,6       | 0,6         | -0,02 | -0,05 | 0,35                    | 0,03                                  | -0,37                                 | -0,36                   | -0,30      | 1,00       |

No trabalho feito por Windmüller et al., (2015) também foi sugerido que a presença de Mn pode desempenhar um importante papel nos processos de oxidação do mercúrio.

Miller et al., (2015) realizaram experimentos para determinar qual mineral poderia ter maior importância no processo redox do mercúrio nos solos. Os autores testaram um solo não dopado e óxidos de Fe e Mn, caulinita e sílica deixados em contato (dopados) com Hg(0) por períodos específicos de tempo. Um dos testes foi feito em atmosfera sem presença de oxigênio e foi observado que ele não é essencial para a oxidação do Hg(0). No caso do MnO<sub>2</sub> e Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em contato com Hg(0) observou-se que as quantidades de mercúrio oxidado a Hg(II) formado para os tempos de 10 e 120 dias foi claramente maior com um aumento de 89 e 741 vezes que no solo não contaminado. O contato entre Hg(0) e a sílica, caulinita e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, mostrou um aumento do Hg(II) somente de 2 a 3 vezes maior. Os autores sugerem que a sílica tem uma capacidade de oxidação do Hg(0) muito menor do que a observada com minerais contendo Mn. Os autores especulam que a oxidação do Hg(0) poderia ser explicada pela formação de uma “amalgama” entre o Hg e o Mn. A formação dessa amalgama no solo seguida da transferência de elétrons de Hg(0) para o Mn(III/IV) poderia ser um mecanismo viável para a formação de HgO nos solos.

Os resultados apresentados por esses autores corroboram nosso trabalho, no qual foi possível evidenciar que as amostras com maior conteúdo de manganês adsorveram maior quantidade de Hg(0) gasoso e além disso, pela determinação por termodesorção foram identificadas maior quantidade das espécies de Hg(II).

Esses resultados indicam claramente o quão importante para os processos de adsorção/oxidação do Hg são os processos abióticos envolvendo os minerais contendo manganês e trazem uma contribuição muito importante para a elucidação do ciclo geoquímico do Hg, especificamente nas interfaces atmosfera/solo e ainda eventualmente Hg(0) líquido em contato com solos, o que é o caso dos garimpos de ouro. É claro que mais estudos são necessários para o entendimento dos mecanismos em que ocorrem esses processos mediados por manganês e ainda por outros possíveis agentes oxidantes, inclusive os bióticos.

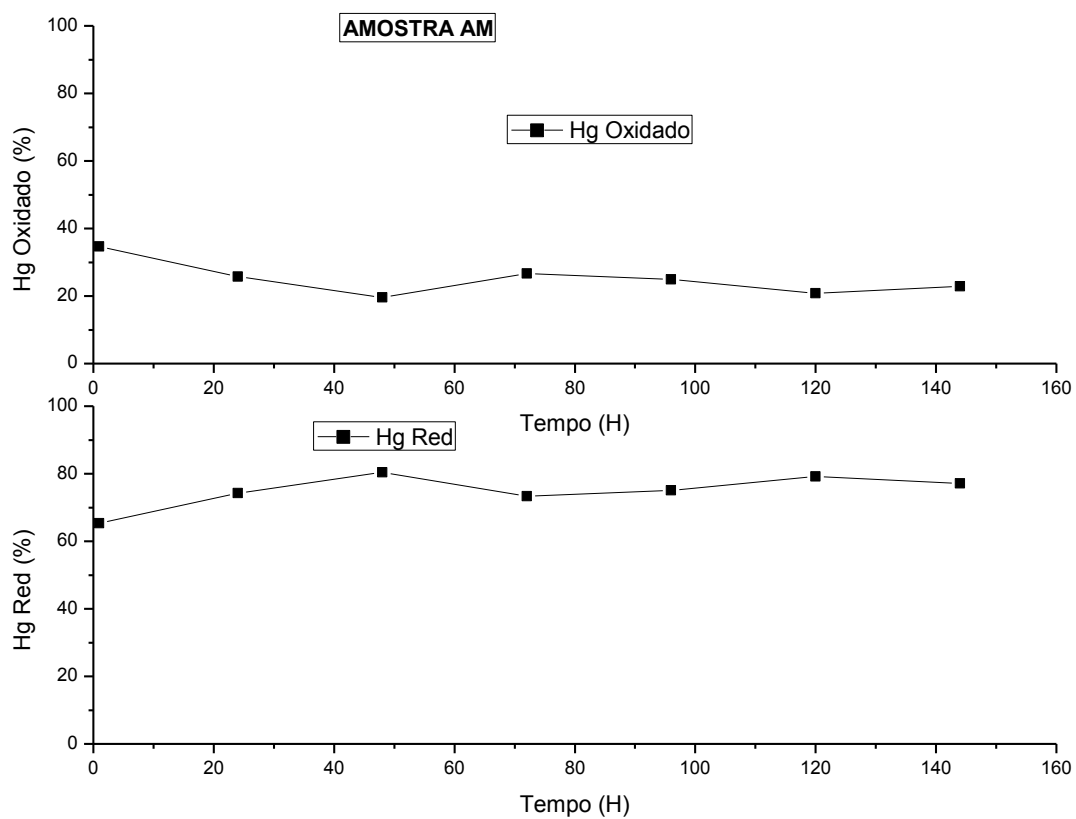
Outra evidência de que o Mn desempenha importante papel na oxidação do Hg em solos são estudos que mostram a potencialidade da utilização de compostos de Mn como

catalisadores na oxidação de Hg elementar gasoso. Dois trabalhos descrevem testes com efluentes gasosos contendo Hg elementar, (Scala and Cimino, (2014); Zhang et al., (2015)). Scala and Cimino,(2014) propõe um mecanismo de oxidação de Hg(0) para Hg(II) passando por Hg(I), assim como o proposto por Do Valle et al., (2006) e Windmöller et al., (2015).

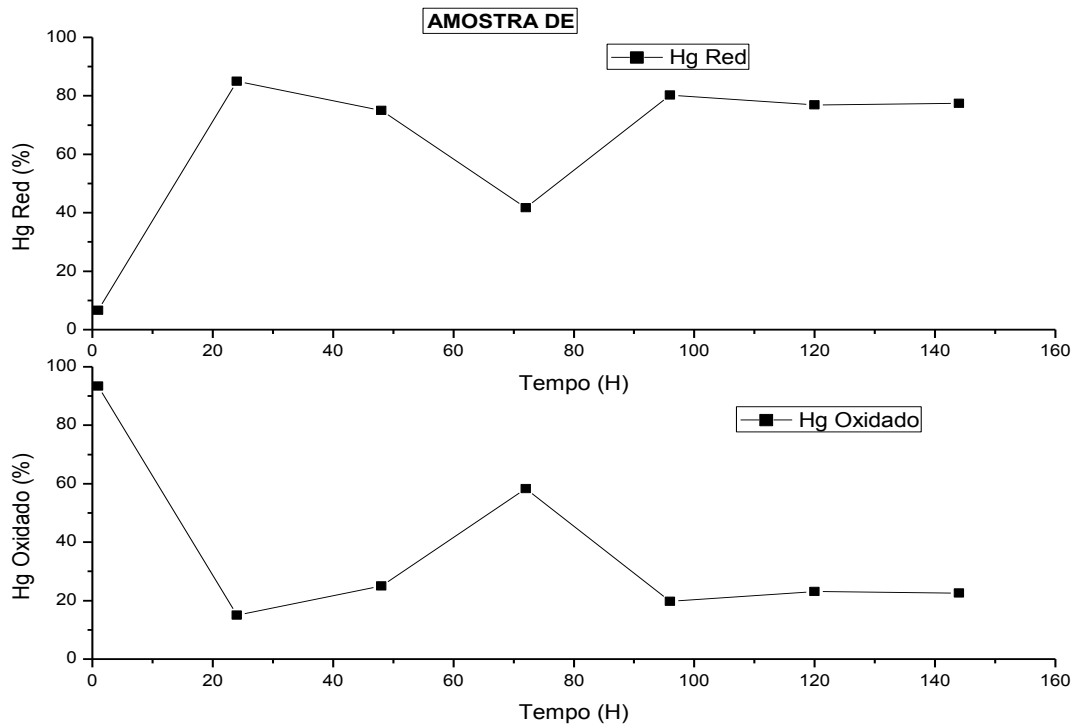
#### 4.4.2 Gráficos das porcentagens das espécies redox

Na Figura 23 são apresentadas as curvas da porcentagem das espécies redox em função do tempo com o fim de observar o comportamento destas espécies durante o processo da dopagem com vapor de Hg(0).

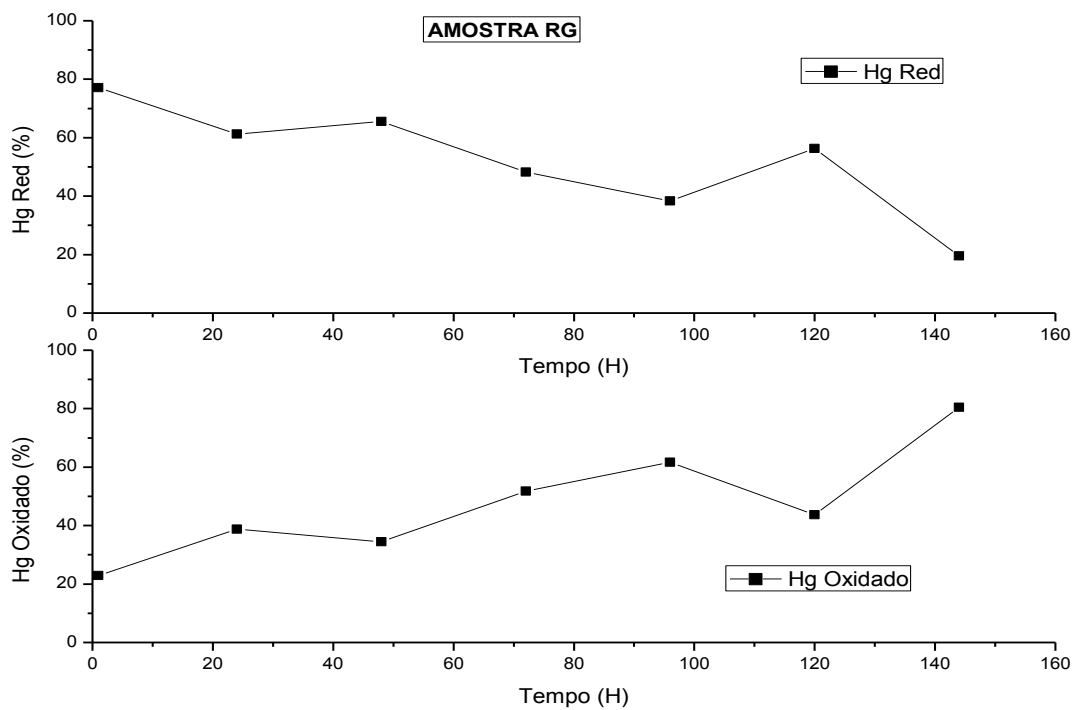
**FIGURA 23:** Porcentagem das espécies redox da amostra AM durante cada tempo da dopagem



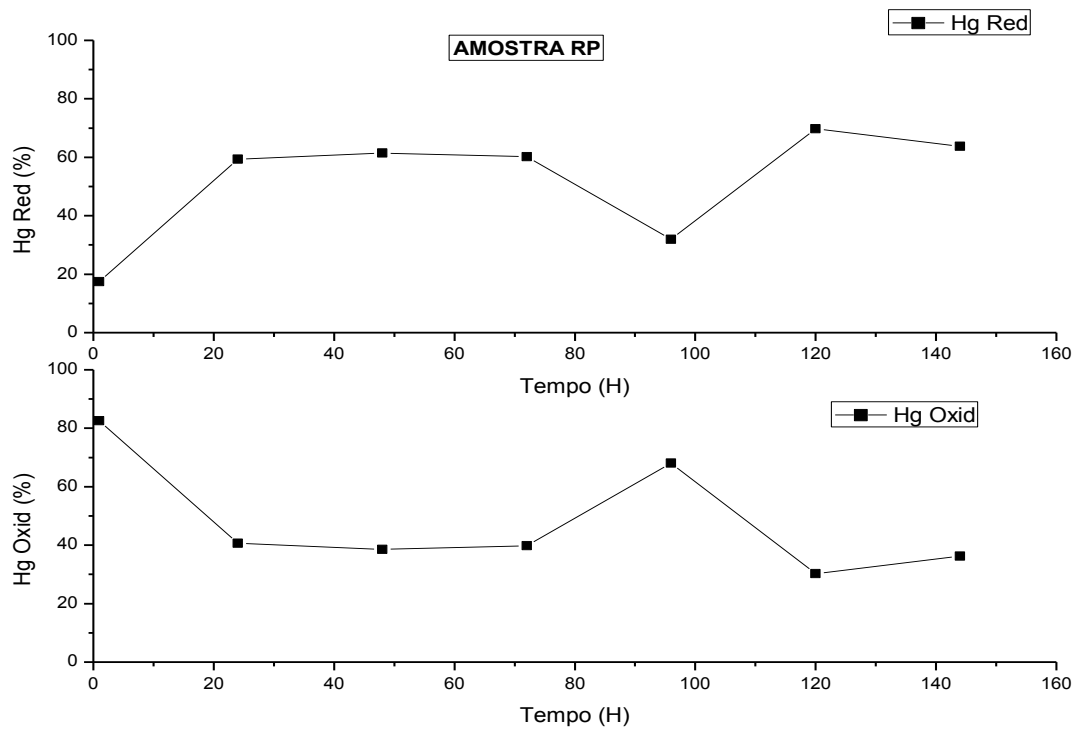
**FIGURA 24:** Porcentagem das espécies redox da amostra DE durante cada tempo da dopagem



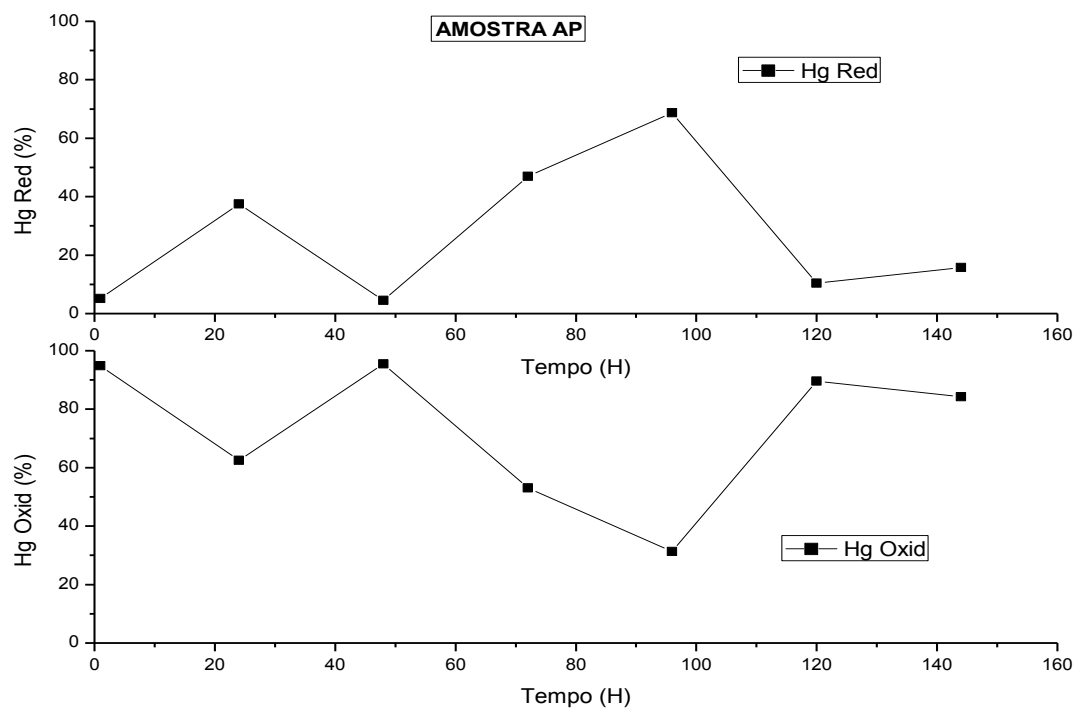
**FIGURA 25:** Porcentagem das espécies redox da amostra RG durante cada tempo da dopagem



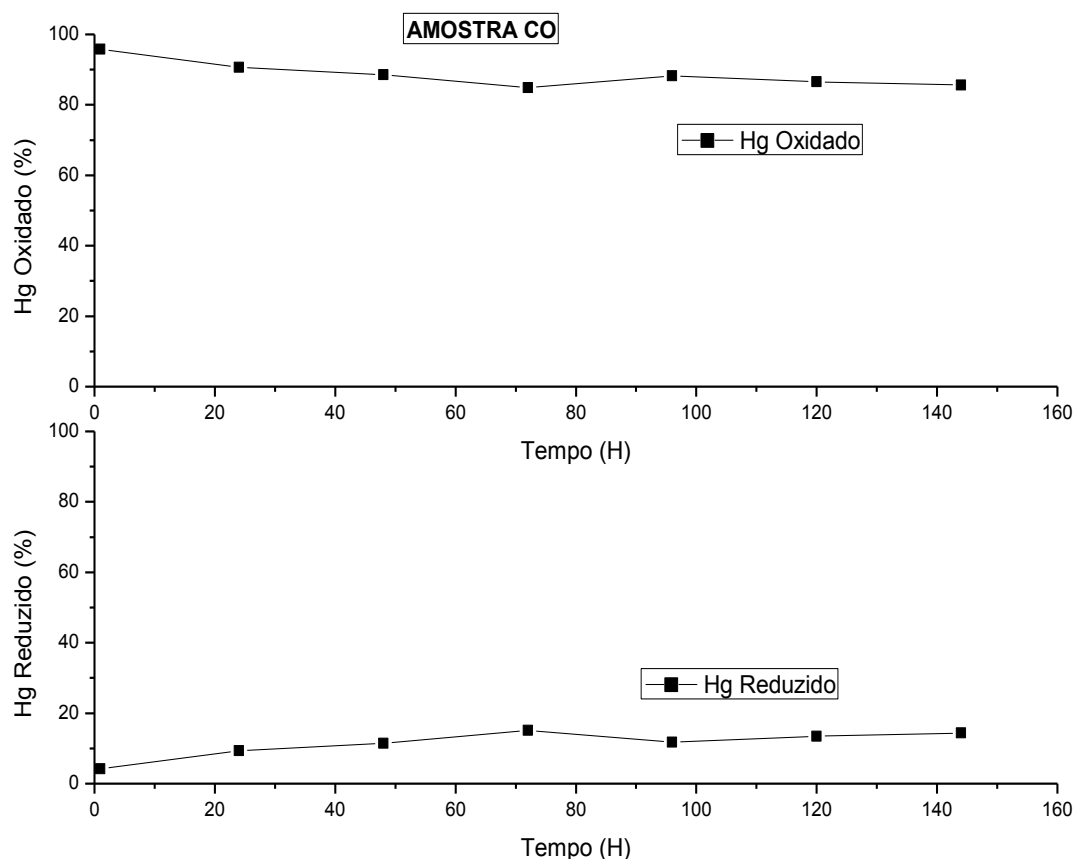
**FIGURA 26:** Porcentagem das espécies redox da amostra RP durante cada tempo da dopagem



**FIGURA 27:** Porcentagem das espécies redox da amostra AP durante cada tempo da dopagem



**FIGURA 28:** Porcentagem das espécies redox da amostra CO durante cada tempo da dopagem



Para algumas amostras pode-se observar que a partir das 20 horas as porcentagens de espécies redox ficaram constantes, embora a adsorção tenha continuado acontecendo. A amostra RG mostra uma tendência de diminuição das espécies reduzidas com o tempo e aumento das oxidadas. Algumas variações muito grandes observadas nos gráficos impossibilitam uma interpretação melhor desses resultados, possivelmente devido aos maiores desvios padrão obtidos na quantificação das espécies por termodesorção. De qualquer forma se observou para todas uma variação maior nas espécies encontradas entre o primeiro ponto de monitoramento e os demais. Para se obter informações de cinética nesse caso seria necessários novos testes com mais pontos no início do monitoramento. Certamente as concentrações de Fe e Al, Mn assim como a concentração de MO, pH e possivelmente as condições microbiológicas podem afetar a cinética de oxirredução do mercúrio (Magarelli and Fostier, 2005). Trabalhos anteriores (Do Valle et al., 2006; Windmüller et al., 2015), estudando dopagem sólida de solos, propuseram mecanismo de

oxidação do Hg em solos em duas etapas, uma rápida, de oxidação de Hg(0) para Hg(I) e outra lenta, para Hg(II). As amostras que eles estudaram mostraram diferenças no tempo de meia vida dessas etapas, indicando claramente que a composição das amostras é importante nesse processo.

#### 4.4.2.3 Teste de volatilização do mercúrio.

Foi realizada a avaliação do mercúrio que foi volatilizado após término do monitoramento das amostras dopadas, deixando-a sem frascos abertos a temperatura ambiente durante 7 dias. Depois desse tempo realizado a medição do mercúrio total. A concentração do mercúrio total na primeira medição considerou-se o 100% e a diferença obtida entre a primeira medição e medição após dos 7 dias foi considerado como mercúrio volatilizado.

**TABELA 11:** Porcentagem de mercúrio volatilizado após 7 dias na temperatura ambiente.

| AMOSTRA | Hg total adsorvido<br>144 h | Hg total após 7 dias | %Hg volatilizado |
|---------|-----------------------------|----------------------|------------------|
| AM      | 2747,94                     | 1415,94              | 48               |
| DE      | 67452,7                     | 29149,7              | 57               |
| RG      | 699581,5                    | 404846,5             | 42               |
| RP      | 937059,2                    | 696308,80            | 26               |
| AP      | 1164200,6                   | 1313900,06           | -13              |
| CO      | 54065,5                     | 68097,88             | -26              |

Considera-se que a maior parte do mercúrio volátil no solo corresponde ao Hg(0). O que pode ser evidenciado na Tabela 11, as amostras que apresentaram maior porcentagem de mercúrio volatilizado foram as AM, DE 48% e 57% respectivamente as quais pela especiação se determinou que tinham maior quantidade de mercúrio como Hg0. A temperatura é um dos fatores considerada importante para a influência nos processos de volatilização de Hg (Durão Júnior, 2010). Isso também foi observado por Choi et al., (2013) que observou que além das relações entre a radiação solar e a volatilização do mercúrio, altas temperaturas é o parâmetro que ajuda de formar mais importante para aumentar a volatilização do Hg. No caso desses testes, alterações de temperatura podem ser consideradas desprezíveis, uma vez que as amostras foram deixadas em repouso abertas protegidas contato direto com luz dentro de uma capela e analisadas na mesma semana.

## CAPITULO 5 - CONCLUSÕES

---

Em geral, os teores de matéria orgânica (MO) e enxofre obtidos para as amostras foi baixo, menor do 6% para a matéria orgânica exceto a amostra RG apresentou um teor de 23%. A faixa encontrada para teor de enxofre foi de 0,0119% - 0,0395 % e a forte correlação com MO mostrou ser esse enxofre de origem orgânica.

A caracterização mineralógica das amostras por difratometria de raios-X mostrou a predominância das fases minerais de Quartzo ( $\text{SiO}_3$ ) e Caulinita ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ) em todas as amostras e pequenas quantidades de hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), Periclase ( $\text{MgO}$ ), Maganosite ( $\text{MnO}$ ), Anatase ( $\text{TiO}_2$ ) nas amostras RG, RP e AP.

Com relação ao efeito da granulometria e o teor de Hg, foi encontrado na fração <0,0063 mm com um enriquecimento de 32 % em relação à fração <2 mm, o que é de esperar, já que as frações mais finas apresentam maior área superficial.

Os teores totais de mercúrio nos solos estudados variaram em uma ampla faixa, 43 – 413  $\mu\text{g kg}^{-1}$  na fração <2 mm e 146,3 – 590  $\mu\text{g kg}^{-1}$  na fração <0,0063 mm. Os teores obtidos estão acima do Valor de Referência de Qualidade (VRQ), de 50  $\mu\text{g kg}^{-1}$  estabelecido pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA, 2009), amostra CO foi a única que apresentou um teor menor ao VRQ.

As análises de especiação das amostras foram realizadas usando o TDAAS e o DMA. Os termogramas obtidos pelas análises de TDAAS mostraram que em todas as amostras o mercúrio este presente como Hg oxidado, e alguns picos sugerem diferentes interações do mercúrio com a matriz. Os perfis obtidos usando o DMA apresentam alguma similaridade com os perfis de cada amostra obtidos por TDAAS, porém com vantagens. Com o DMA foi possível realizar a calibração e análise quantitativa do Hg em cada faixa de temperatura analisada. A presença de Hg(0) e quantificação dessa espécie só foi possível com o DMA. Dessa forma as espécies oxidadas e reduzidas do Hg foram quantificadas, informação essencial para o monitoramento da adsorção do metal nos solos.

Todas as amostras mostraram uma alta capacidade de adsorção de mercúrio durante o tempo monitorado (144 horas), com uma faixa de 13 até 2236 vezes. As amostras com maior quantidade de Mn e Fe foram as que apresentaram maior capacidade de adsorção do metal, o que foi evidenciado com a correlação linear de Person. O Hg adsorvido se correlacionou fortemente com o MnO ( $r = 0,97$ ) e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $r = 0,94$ ).

A especiação usando o DMA mostrou em geral que tanto Hg oxidado como reduzido são adsorvidos pelas amostras de solo. Porém ficou evidente que no final do monitoramento as amostras AM, DE e RP apresentaram maior proporção das espécies de mercúrio reduzidas e as amostras RG, AP e CO, as espécies predominantes foram as oxidadas. Uma correlação não muito alta (0,5) porém positiva de Hg oxidado com MnO e concomitante com uma correlação negativa de Hg reduzido com o mesmo parâmetro indicam que o MnO foi um importante agente no processo de oxidação do Hg e que esse agente também atua na adsorção do Hg reduzido, uma vez que a correlação dele com Hg total adsorvido foi muito alta (0,97).

Esses resultados obtidos com este trabalho indicam claramente o quão importante para os processos de adsorção/oxidação do Hg são os processos abióticos envolvendo os minerais contendo manganês e trazem uma contribuição muito importante pra a elucidação do ciclo geoquímico do Hg, especificamente nas interfaces atmosfera/solo e ainda eventualmente  $\text{H}_2\text{O}$  líquido em contato com solos, o que é o caso dos garimpos de ouro. É claro que mais estudos são necessários para o entendimento dos mecanismos em que ocorrem esses processos mediados por manganês e ainda por outros possíveis agentes oxidantes, inclusive os bióticos.

Esses valores altos de adsorção são muito importantes em termos de ciclo biogeoquímico do metal no meio ambiente. Um entendimento melhor de como ocorre o transporte a longas distâncias do metal é muito importante. No caso da Amazônia por exemplo, Hg elementar gasoso desprendido para a atmosfera devido à queimadas e/ou queima de amálgamas na exploração do ouro podem ser adsorvidos aparentemente com muita facilidade por solos expostos, sem vegetação. Dependendo da composição desse solo ele pode ser mais facilmente oxidado e complexado, ou não, pode ficar mais

susceptível a uma revolatilização. O entendimento da importância dos fatores bióticos e abióticos precisa ser estudada para se conseguir um modelo mais preciso do ciclo do metal.

## CAPITULO 6 - REFERENCIAS

---

- ABColumbia, 2012. Giving It Away : The Consequences of an Unsustainable Mining.
- Alloway, B., 1995. Heavy metals in soils., 7th ed. Blackie Academic & Professional, LONDON.
- Artaxo, P., Calixto de Campos, R., Fernandes, E.T., V. Martins, J., Xiao, Z., Lindqvist, O., Fernández-Jiménez, M.T., Maenhaut, W., 2000. Large scale mercury and trace element measurements in the Amazon basin. *Atmos. Environ.* 34, 4085–4096.
- Barkay, T., Miller, S.M., Summers, A.O., 2003a. Bacterial mercury resistance from atoms to ecosystems. *FEMS Microbiol. Rev.* 27, 355–384.
- Barkay, T., Miller, S.M., Summers, A.O., 2003b. Bacterial mercury resistance from atoms to ecosystems. *FEMS Microbiol. Rev.* 27, 355–384.
- Biester, H., Müller, G., Schöler, H.F., 2002. Binding and mobility of mercury in soils contaminated by emissions from chlor-alkali plants. *Sci. Total Environ.* 284, 191–203.
- CDTN/FEAM, 2006. Diagnóstico da Contaminação Ambiental em Descoberto, Minas Gerais, em decorrência do afloramento de mercúrio em dezembro de 2002. Relatório Técnico Final. Belo Horizonte, Minas Gerais, Brazil.
- CDTN/FEAM, 2005. Diagnóstico da Contaminação Ambiental em Descoberto, Minas Gerais, em decorrência do afloramento de mercúrio em dezembro de 2002. Relatório Técnico. Belo Horizonte, Minas Gerais, Brazil.
- Choi, H.-D., Huang, J., Mondal, S., Holsen, T.M., 2013. Variation in concentrations of three mercury (Hg) forms at a rural and a suburban site in New York State. *Sci. Total Environ.* 448, 96–106.
- Conama, 2009. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE Nº 420, DE 28 DE DEZEMBRO DE 2009 alterada pela CONAMA nº 460/2013 2013, 81–84.
- CONAMA, 2009. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE Nº 420, DE 28 DE DEZEMBRO DE 2009 alterada pela CONAMA nº 460/2013.
- COPAM, C.E.D.P.A.-, 2011. Deliberação Normativa nº 166, de 29 de junho de 2011. Diário

do Executivo - "Minas Gerais", 27 jul. 2011.

- Costa, A.T., 2010. Geociências Análise estratigráfica e distribuição do arsênio em depósitos sedimentares quaternários da porção sudeste do Quadrilátero Ferrífero, bacia do Ribeirão do Carmo, MG Stratigraphic analysis and distribution of arsenic in quaternary.
- da Silva, G.S., Bisinoti, M.C., Fadini, P.S., Magarelli, G., Jardim, W.F., Fostier, a. H., 2009. Major aspects of the mercury cycle in the Negro river basin, Amazon. J. Braz. Chem. Soc. 20, 1127–1134.
- Do Valle, C.M., 2005. Especificação, Quantificação, Distribuição e Comportamento Redox do Mercúrio em alguns Solos da Regia de Manaus, AM. Universidad Federal de Minas Gerais.
- Do Valle, C.M., Santana, G.P., Augusti, R., Egreja Filho, F.B., Windmüller, C.C., 2005. Speciation and quantification of mercury in Oxisol, Ultisol, and Spodosol from Amazon (Manaus, Brazil). Chemosphere 58, 779–792.
- Do Valle, C.M., Santana, G.P., Windmüller, C.C., 2006. Mercury conversion processes in Amazon soils evaluated by thermodesorption analysis. Chemosphere 65, 1966–1975.
- Dos Santos, B.A., 2002. Recursos minerais da Amazônia. Estud. AVANÇADOS 16.
- Drott, A., Lambertsson, L., Björn, E., Skyllberg, U., 2007. Importance of Dissolved Neutral Mercury Sulfides for Methyl Mercury Production in Contaminated Sediments. Environ. Sci. Technol. 41, 2270–2276.
- Durão Júnior, W.A., 2010. Especificação, quantificação, distribuição e transporte de mercúrio em solos contaminados do município de Descoberto, Minas Gerais. Universidade Federal de Minas Gerais.
- Durão Júnior, W.A., Palmieri, H.E.L., Trindade, M.C., de Aquino Branco, O.E., Filho, C.A.C., Fleming, P.M., da Silva, J.B.B., Windmüller, C.C., 2009. Speciation, distribution, and transport of mercury in contaminated soils from Descoberto, Minas Gerais, Brazil. J. Environ. Monit. 11, 1056–1063.
- Embrapa, E.B.D.P.A., 2006. Sistema brasileiro de classificação de solos, Rio de Janeiro: Embrapa Solos.

- Ferlin, S., Fostier, A.H., Javier Melendez-Perez, J., 2014. A very simple and fast analytical method for atmospheric particulate-bound mercury determination. *Anal. Methods* 6, 4537.
- Fernández-Martínez, R., Larios, R., Gómez-Pinilla, I., Gómez-Mancebo, B., López-Andrés, S., Loredó, J., Ordóñez, A., Rucandio, I., 2015. Mercury accumulation and speciation in plants and soils from abandoned cinnabar mines. *Geoderma* 253-254, 30–38.
- Frey, B., Rieder, S.R., 2013. Response of forest soil bacterial communities to mercury chloride application. *Soil Biol. Biochem.* 65, 329–337.
- García, Á.G., 2013. Evaluación de la contaminación por vertimiento de mercurio en la zona minera, Pacarní - San Luis departamento del Huila. *J. Technol.* 12, 91–98.
- Han, Y., Kingston, H.M., Boylan, H.M., Rahman, G.M.M., Shah, S., Richter, R.C., Link, D.D., Bhandari, S., 2003. Speciation of mercury in soil and sediment by selective solvent and acid extraction. *Anal. Bioanal. Chem.* 375, 428–436.
- Holloway, J.M., Goldhaber, M.B., Scow, K.M., Drenovsky, R.E., 2009. Spatial and seasonal variations in mercury methylation and microbial community structure in a historic mercury mining area, Yolo County, California. *Chem. Geol.* 267, 85–95.
- Hylland, L.D., Meili, M., Oliveira, L.J., De Castro E Silva, E., Guimarães, J.R.D., Araujo, D.M., Neves, R.P., Stachiw, R., Barros, A.J.P., Silva, G.D., 2000. Relationship of mercury with aluminum, iron and manganese oxy-hydroxides in sediments from the Alto Pantanal, Brazil. *Sci. Total Environ.* 260, 97–107.
- INMETRO, 2007. Orientação sobre validação de métodos de ensaios Químicos, DOQ-CGCRE-008.
- Issaro, N., Abi-Ghanem, C., Bermond, a., 2009. Fractionation studies of mercury in soils and sediments: A review of the chemical reagents used for mercury extraction. *Anal. Chim. Acta* 631, 1–12.
- Jordão, C.P., Alves, N.M., Luiz, J., Roberto, C., V, V.H.A., 2000. ADSORÇÃO DE ÍONS  $\text{Cu}^{2+}$  EM LATOSSOLO VERMELHO-AMARELO HÚMICO. *Quim. Nova* 23, 5–11.
- Lafuente, B., Downs, R.T., Yang, H., Stone, N., 2015. RRUFF Project [WWW Document]. power databases RRUFF Proj. Highlights Mineral. *Crystallogr. T Armbruster R M*

- Danisi, eds. Berlin, Ger. W. Gruyter. URL <http://rruff.info/>
- Leopold, K., Foulkes, M., Worsfold, P., 2010. Methods for the determination and speciation of mercury in natural waters-A review. *Anal. Chim. Acta* 663, 127–138.
- Magarelli, G., Fostier, H., 2005. CÂMARA DE FLUXO DINÂMICA : APLICAÇÃO NA BACIA DO RIO NEGRO Artigo. *Quim. Nova* 28, 968–974.
- Marie, B., Marin, L., Cloquet, C., Martin, P., Carignan, J., 2014. Determination of Mercury in One Hundred and Sixteen Geological and Environmental Reference Materials Using a Direct Mercury Analyser 1–16.
- Marrugo-Negrete, J., Benitez, L.N., Olivero-Verbel, J., 2008. Distribution of mercury in several environmental compartments in an aquatic ecosystem impacted by gold mining in northern Colombia. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 55, 305–316.
- Marrugo-Negrete, J., Pinedo-Hernández, J., Díez, S., 2015. Geochemistry of mercury in tropical swamps impacted by gold mining. *Chemosphere* 134, 44–51.
- Maurice-Bourgoin, L., Quemerais, B., Moreira-Turcq, P., Seyler, P., 2003. Transport, distribution and speciation of mercury in the Amazon River at the confluence of black and white waters of the Negro and Solimões Rivers. *Hydrol. Process.* 17, 1405–1417.
- Melendez-Perez, J.J., Fostier, A.H., 2013. Assessment of direct Mercury Analyzer to quantify mercury in soils and leaf samples. *J. Braz. Chem. Soc.* 24, 1880–1886.
- Micaroni, R.C. da C., Maretti, M.I., De Figueiredo, W., 2000. Compostos de Mercúrio. Revisão de métodos de determinação, tratamento e descarte. *Quim. Nova* 23, 487 – 495.
- Milena, S., Arroyave, S., Javier, F., Restrepo, C., 2009. Análisis De La Contaminación Del Suelo : Revisión De La Normativa Y Posibilidades De Regulación Económica \* Soil Contamination Analysis : a Review of Norms and Economic Regulation Possibilities 13–34.
- Milestone, 2008. Milestone DMA-80.
- Miller, C.L., Watson, D.B., Lester, B.P., Howe, J.Y., Phillips, D.H., He, F., Liang, L., Pierce, E.M., 2015. Formation of Soluble Mercury Oxide Coatings: Transformation of Elemental Mercury in Soils. *Environ. Sci. Technol.* 49, 151006140035001.

- Miller, C.L., Watson, D.B., Lester, B.P., Lowe, K. a., Pierce, E.M., Liang, L., 2013. Characterization of soils from an industrial complex contaminated with elemental mercury. *Environ. Res.* 125, 20–29.
- MinAmbiente, 2013. Ley 1658 mercurio.
- Morales Fuentes, I., Reyes Gil, R., 2003. Mercury and health in the dental practice. *Rev. Saude Publica* 37, 266–272.
- Nriagu, J., Becker, C., 2003. Volcanic emissions of mercury to the atmosphere: Global and regional inventories. *Sci. Total Environ.* 304, 3–12.
- Oliveira, L.C. De, Serudo, R.L., Botero, W.G., Gustavo, A., Mendonça, R., Santos, A., Cesar, J., Carvalho, S., Araraquara, I.D.Q. De, Paulista, U.E., Sp, A., 2007. Distribuição de mercurio em diferentes solos da bacia do médio Rio Negro-Am: Influência da matéria orgânica no ciclo biogeoquímico do mercurio. *Quim. Nov.* 30, 274–280.
- Orecchio, S., Polizzotto, G., 2013. Fractionation of mercury in sediments during draining of Augusta (Italy) coastal area by modified Tessier method. *Microchem. J.* 110, 452–457.
- Palmieri, H.E.L., Nalini, H. a., Leonel, L. V., Windmüller, C.C., Santos, R.C., de Brito, W., 2006. Quantification and speciation of mercury in soils from the Tripuí Ecological Station, Minas Gerais, Brazil. *Sci. Total Environ.* 368, 69–78.
- Pietilä, H., Perämäki, P., Piispanen, J., Majuri, L., Starr, M., Nieminen, T., Kantola, M., Ukonmaanaho, L., 2014. Determination of methyl mercury in humic-rich natural water samples using N<sub>2</sub>-distillation with isotope dilution and on-line purge and trap GC-ICP-MS. *Microchem. J.* 112, 113–118.
- Pinedo-hernández, J., Marrugo-negrete, J., Díez, S., 2015. Speciation and bioavailability of mercury in sediments impacted by gold mining in Colombia. *Chemosphere* 119, 1289–1295.
- Pirrone, N., Cinnirella, S., Feng, X., Finkelman, R.B., Friedli, H.R., Leaner, J., Mason, R., Mukherjee, a. B., Stracher, G.B., Streets, D.G., Telmer, K., 2010. Global mercury emissions to the atmosphere from anthropogenic and natural sources. *Atmos. Chem. Phys.* 10, 5951–5964.

- Planeacion, D.N. de, 2014. No Title [WWW Document]. URL <http://maparegalias.sgr.gov.co/#/proyectos/?zoom=6&center=-0.31602742144841045,-72.993359375&topLeft=8.330035730282233,-87.813916015625&bottomRight=-8.962090573179054,-58.172802734375>
- Radojević, M., Bashkin, V.N., 1999. Practical Environmental Analysis. The Royal Society of Chemistry.
- Reis, a. T., Coelho, J.P., Rodrigues, S.M., Rocha, R., Davidson, C.M., Duarte, a. C., Pereira, E., 2012. Development and validation of a simple thermo-desorption technique for mercury speciation in soils and sediments. *Talanta* 99, 363–368.
- Reis, A.T., Rodrigues, S.M., Davidson, C.M., Pereira, E., Duarte, A.C., 2010. Extractability and mobility of mercury from agricultural soils surrounding industrial and mining contaminated areas. *Chemosphere* 81, 1369–1377.
- Rieder, S.R., Frey, B., 2013. Methyl-mercury affects microbial activity and biomass, bacterial community structure but rarely the fungal community structure. *Soil Biol. Biochem.* 64, 164–173.
- Rocha, J.C., Junior, É. S., Zara, L.F., Rosa, A.H., Dos Santos, A., Burba, P., 2000. Reduction of mercury(II) by tropical river humic substances (Rio Negro) - A possible process of the mercury cycle in Brazil. *Talanta* 53, 551–559.
- Rocha, J.C., Sargentini Jr. E., É., Zara, L.F., Rosa, A.H., Dos Santos, A., Burba, P., 2003. Reduction of mercury(II) by tropical river humic substances (Rio Negro) - Part II. Influence of structural features (molecular size, aromaticity, phenolic groups, organically bound sulfur). *Talanta* 61, 699–707.
- Roulet, M., Lucotte, M., Canuel, R., Rheault, I., Tran, S., De Freitas Gog, Y.G., Farella, N., Souza do Vale, C.J., Sousa Passos, R., De Jesus da Silva, E., Mergler, R., Amorim, M., 1998a. Distribution and partition of total mercury in waters of the Tapajós River Basin, Brazilian Amazon. *Sci. Total ...* 213, 203–211.
- Roulet, M., Lucotte, M., Saint-Aubin, a, Tran, S., Rhéault, I., Farella, N., De Jesus Da silva, E., Dezencourt, J., Sousa Passos, C.J., Santos Soares, G., Guimarães, J.R., Mergler, D., Amorim, M., 1998b. The geochemistry of mercury in central Amazonian soils developed on the Alter-do-Chão formation of the lower Tapajós River Valley, Pará

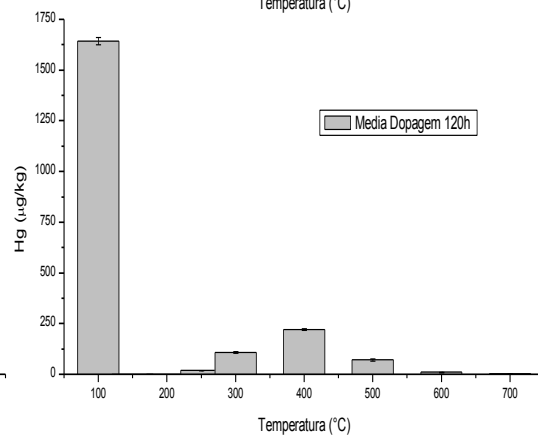
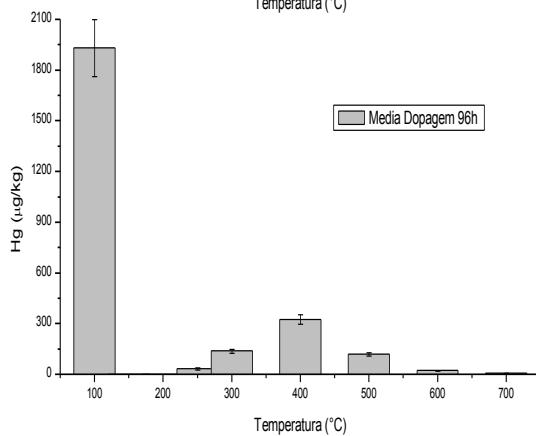
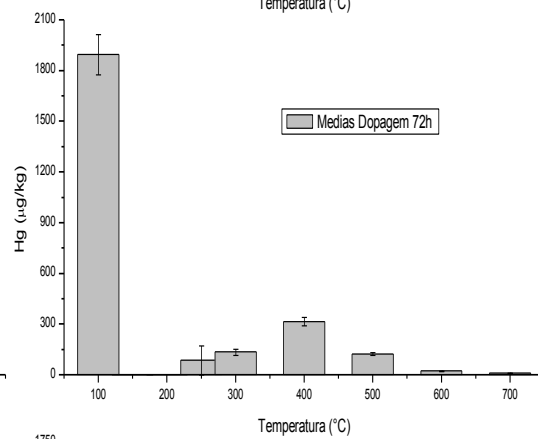
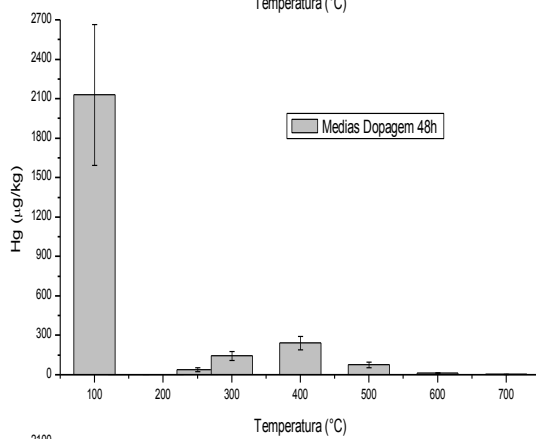
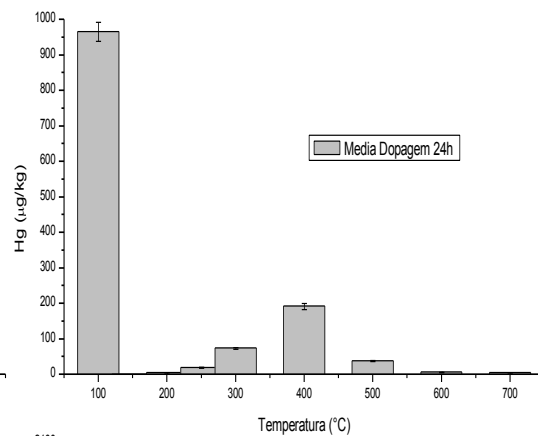
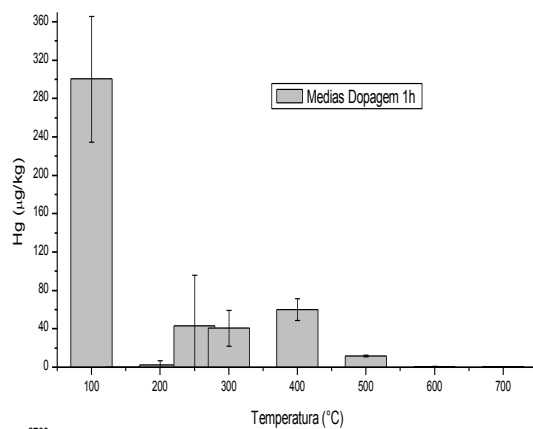
- state, Brazil. *Sci. Total Environ.* 223, 1–24.
- Satoh, H., 2000. Occupational and environmental toxicology of mercury and its compounds. *Ind. Health* 38, 153–164.
- Scala, F., Cimino, S., 2014. Elemental mercury capture and oxidation by a regenerable manganese-based sorbent: The effect of gas composition. *Chem. Eng. J.* 278, 134–139.
- Soares, L.C., 2015. Mercúrio em Solos do Sudeste Brasileiro: Interações e Avaliação da Vulnerabilidade Perante Mercúrio Elementar e Mercúrio (II). UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS.
- Soares, L.C., Egreja Filho, F.B., Linhares, L.A., Windmoller, C.C., Yoshida, M.I., 2015. Accumulation and oxidation of elemental mercury in tropical soils. *Chemosphere* 134, 181–191.
- Struyk, Z., Sposito, G., 2001. Redox properties of standard humic acids. *Geoderma* 102, 329–346.
- Subir, M., Ariya, P. a., Dastoor, A.P., 2012. A review of the sources of uncertainties in atmospheric mercury modeling II. Mercury surface and heterogeneous chemistry - A missing link. *Atmos. Environ.* 46, 1–10.
- Subir, M., Ariya, P. a., Dastoor, A.P., 2011. A review of uncertainties in atmospheric modeling of mercury chemistry I. Uncertainties in existing kinetic parameters e Fundamental limitations and the importance of heterogeneous chemistry. *Atmos. Environ.* 45, 5664–5676.
- Tinôco, A.A.P., Azevedo, I.C. d'Almeida D.D., Marques, E.A.G., Munteer, A.H., Martins, C.D.P., Nascentes, R., Reis, E.L., Natalino, R., 2010. Avaliação de contaminação por mercúrio em Descoberto, MG, Engenharia Sanitaria e Ambiental.
- UNEP Chemicals Branch, 2013. Global Mercury Assessment 2013: Sources, Emissions, Releases, and Environmental Transport, Unep. Geneva, Switzerland.
- United Nations Environment Programme, 2013. Proyecto de Convenio de Minamata sobre el Mercurio.
- Vázquez-Rodríguez, A.I., Hansel, C.M., Zhang, T., Lamborg, C.H., Santelli, C.M., Webb, S.M., Brooks, S.C., 2015. Microbial- and thiosulfate-mediated dissolution of mercury

- sulfide minerals and transformation to gaseous mercury. *Front. Microbiol.* 6, 1–11.
- Windmüller, C.C., Durão, W. a., de Oliveira, A., do Valle, C.M., 2015. The redox processes in Hg-contaminated soils from Descoberto (Minas Gerais, Brazil): Implications for the mercury cycle. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 112, 201–211.
- Windmüller, C.C., Santos, R.C., Athayde, M., Palmieri, H.E.L., 2007. Distribuição e especiação de mercúrio em sedimentos de áreas de garimpo de ouro do quadrilátero ferrífero (MG). *Quim. Nova* 30, 1088–1094.
- Windmüller, C.C., Silva, N, C., Moraes, P., Do Valle, C.M., 2013. Mercury speciation using a commercial direct mercury analyser., in: *The 11th International Congress on Mercury as a Global Pollutant*. Edimburgo.
- Windmüller, C.C., Wilken, R., Jardim, W., 1996. Mercury Speciation in Contaminated Soils By Thermal. *Measurement* 399–416.
- Yin, R., Feng, X., Wang, J., Bao, Z., Yu, B., Chen, J., 2013. Mercury isotope variations between bioavailable mercury fractions and total mercury in mercury contaminated soil in Wanshan Mercury Mine, SW China. *Chem. Geol.* 336, 80–86.
- Zambardi, T., Sonke, J.E., Toutain, J.P., Sortino, F., Shinohara, H., 2009. Mercury emissions and stable isotopic compositions at Vulcano Island (Italy). *Earth Planet. Sci. Lett.* 277, 236–243.
- Zhang, B., Liu, J., Yang, Y., Chang, M., 2015. Oxidation mechanism of elemental mercury by HCl over MnO<sub>2</sub> catalyst: Insights from first principles. *Chem. Eng. J.* 280, 354–362.

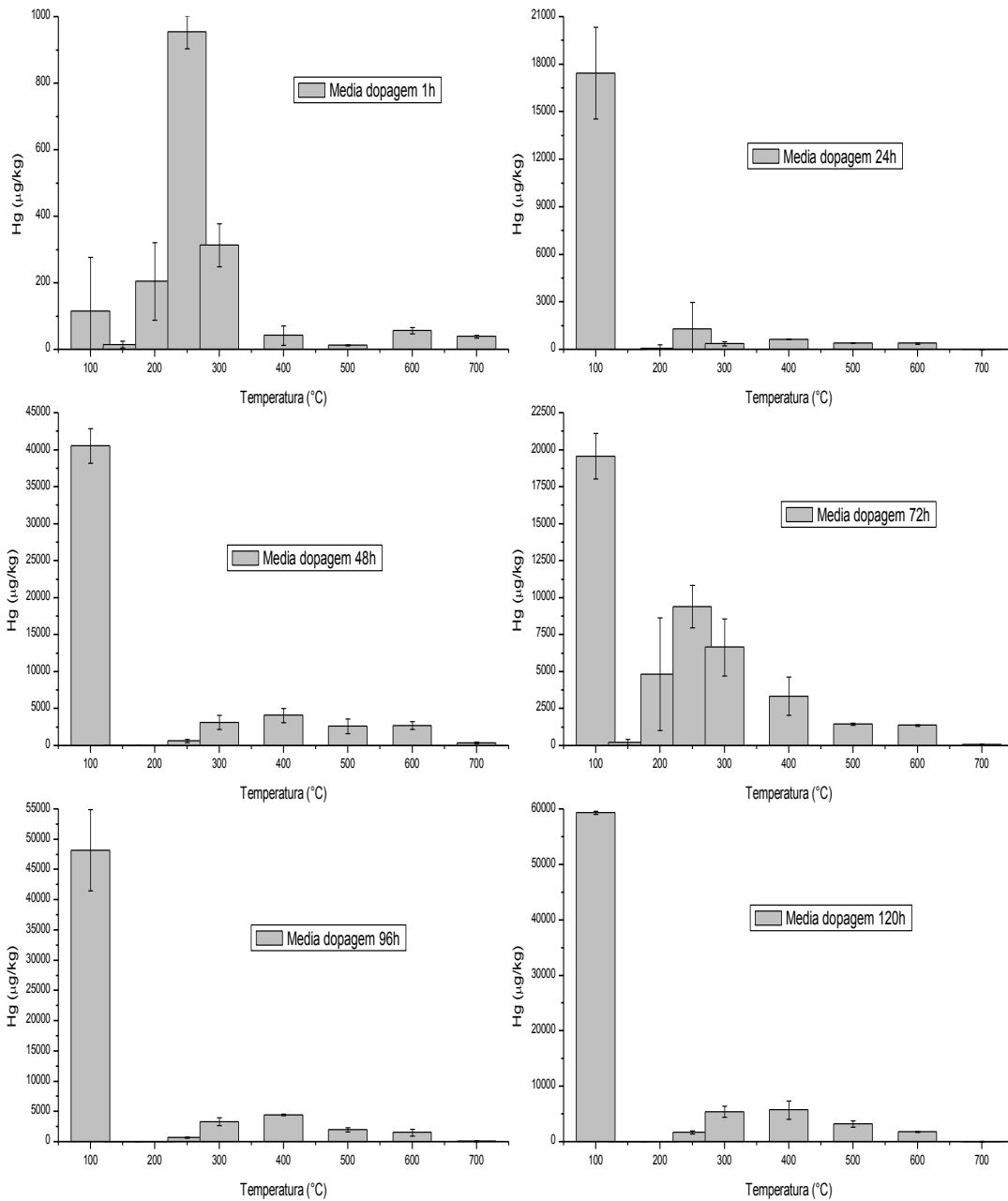
## APENDICE 1

São apresentadas as medias da termodessorção obtida para cada tempo de monitoramento de cada amostra de solo.

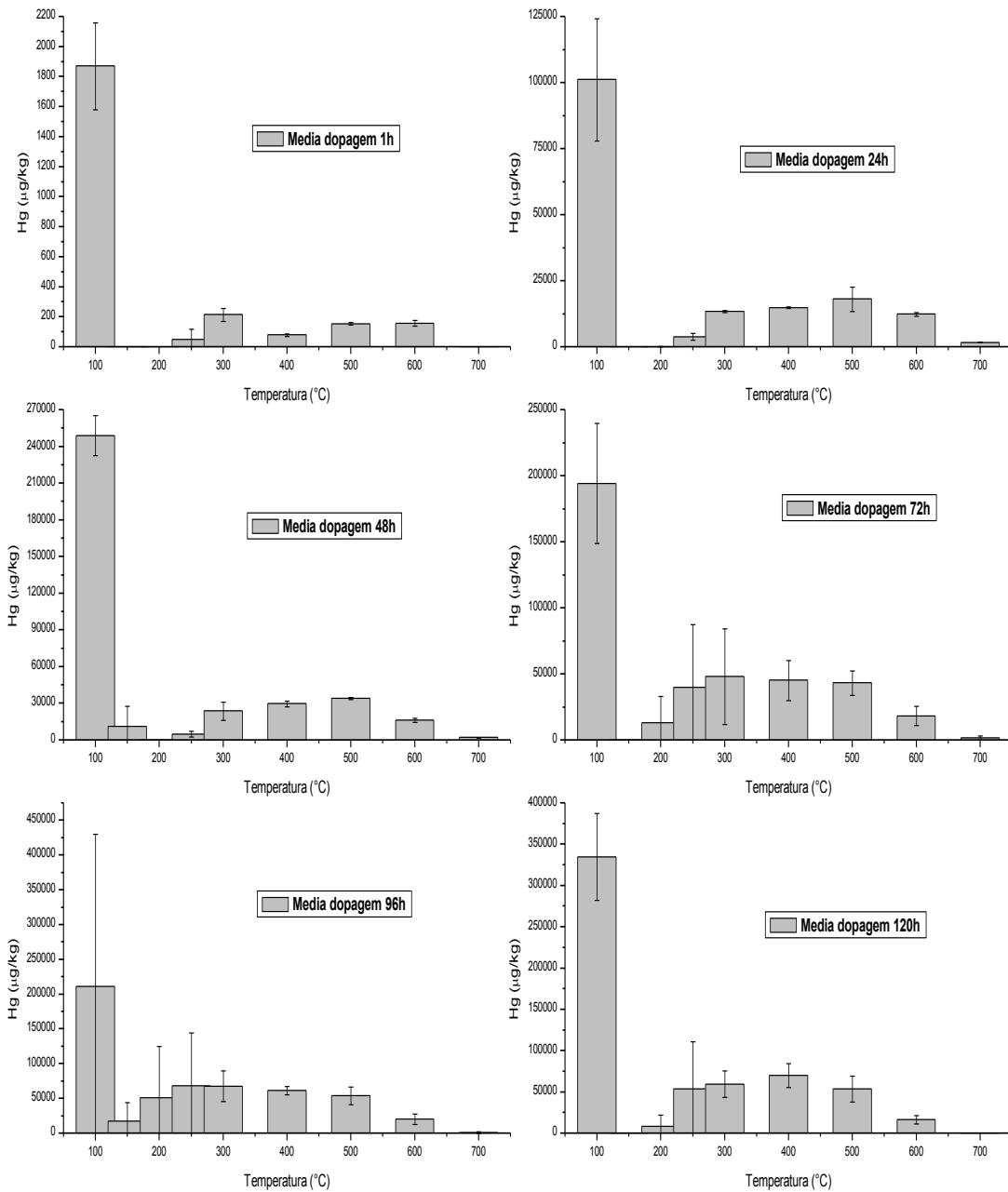
- **Amostra AM**



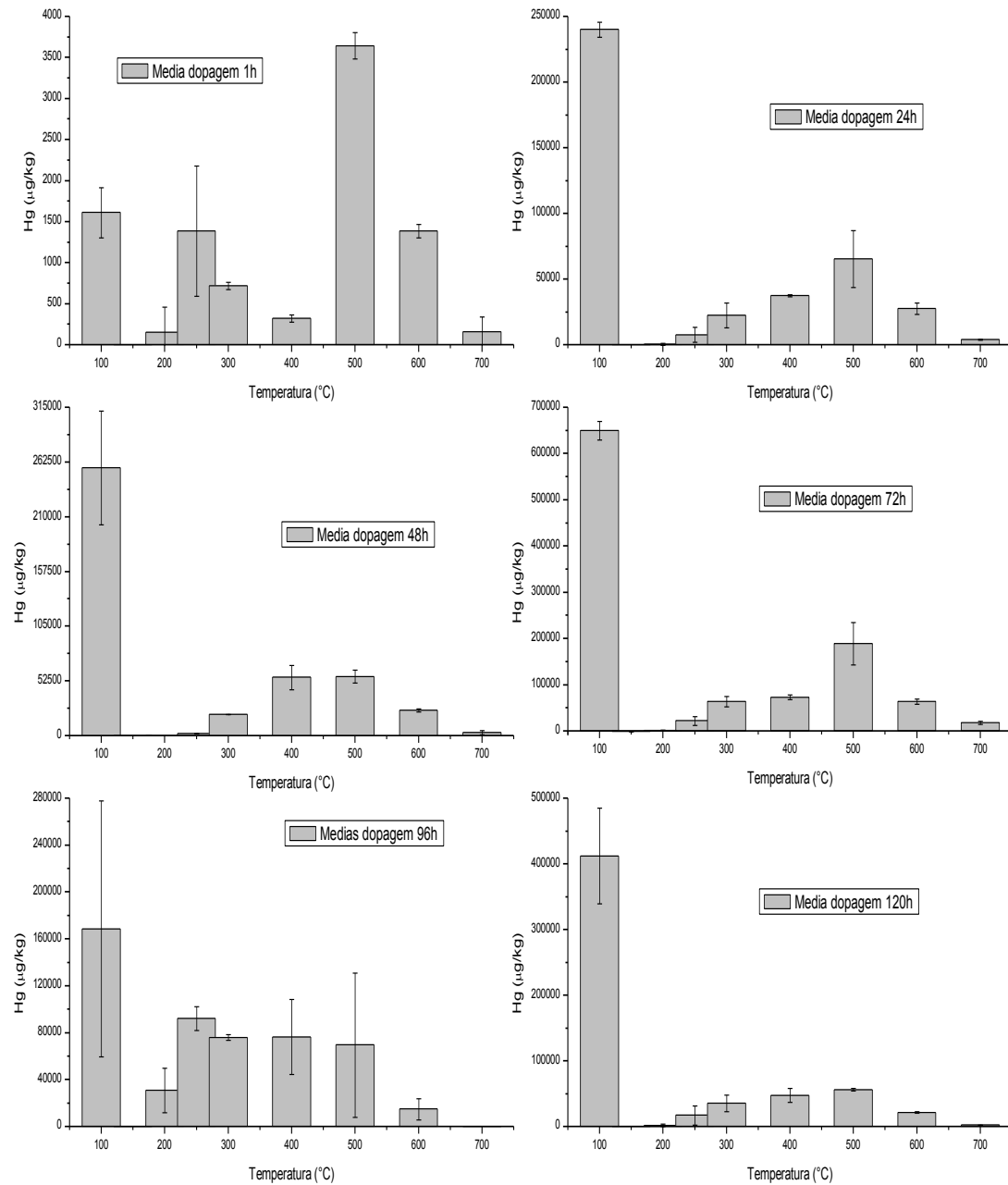
- Amostra DE



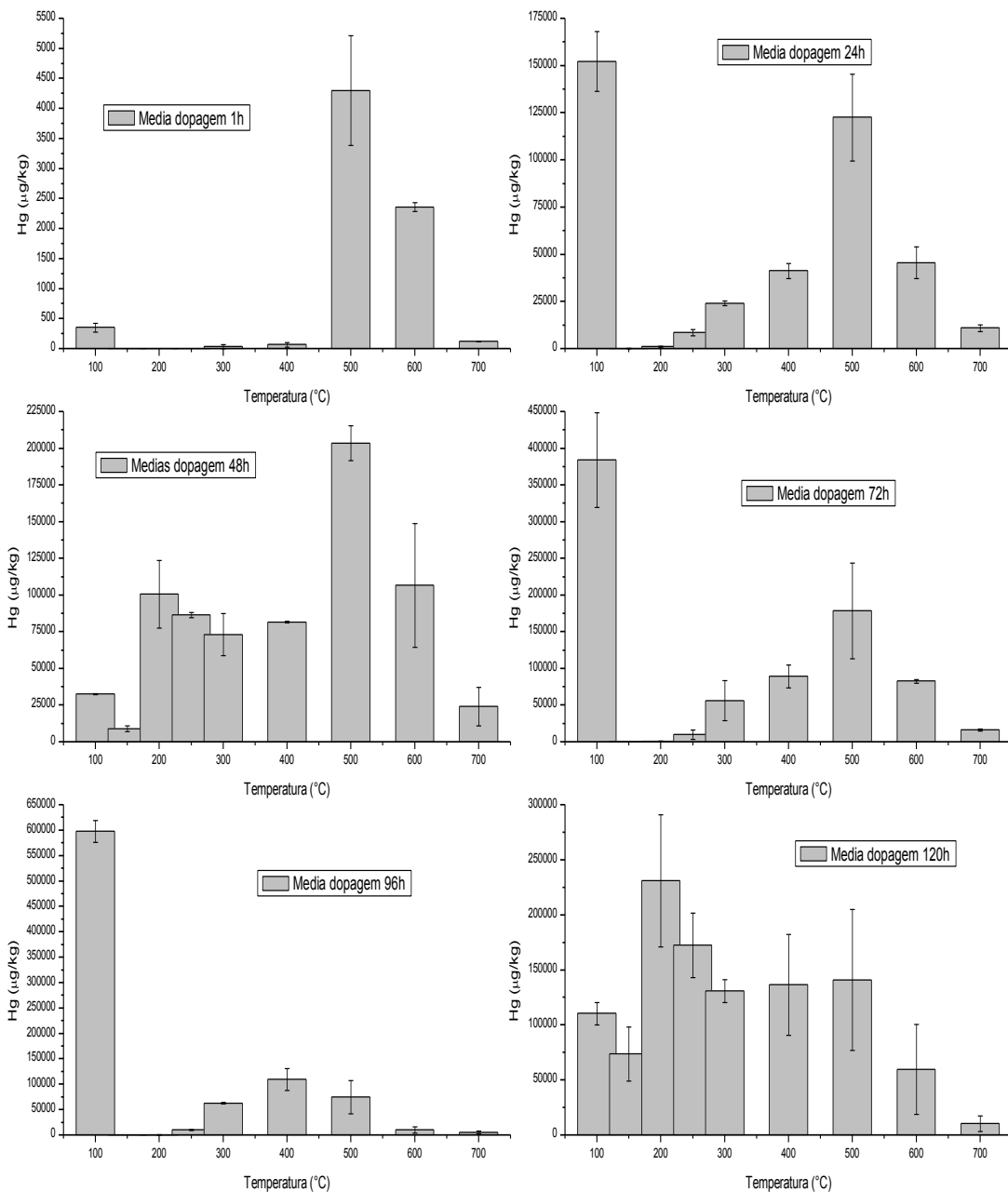
- Amostra RG



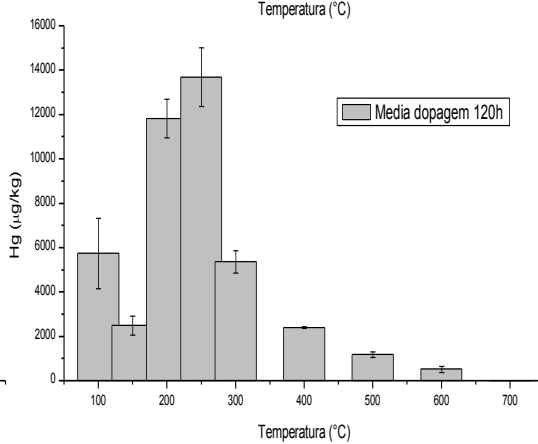
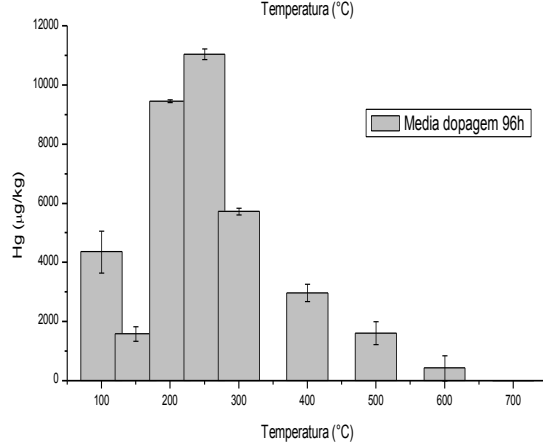
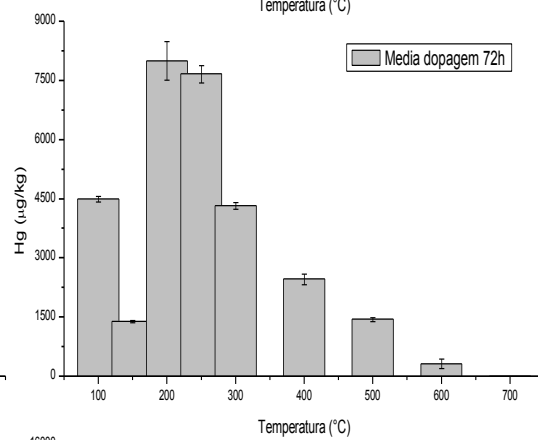
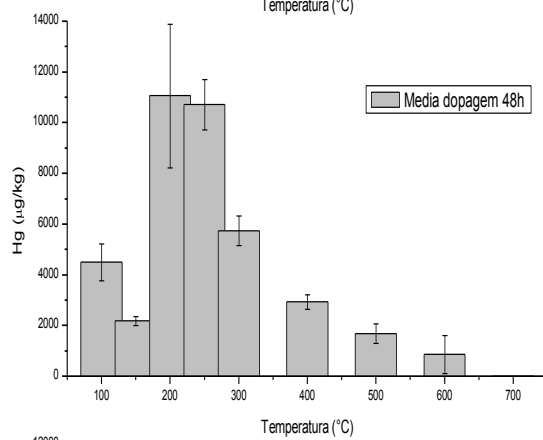
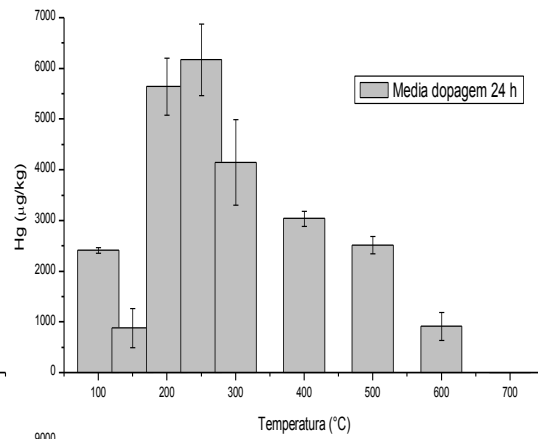
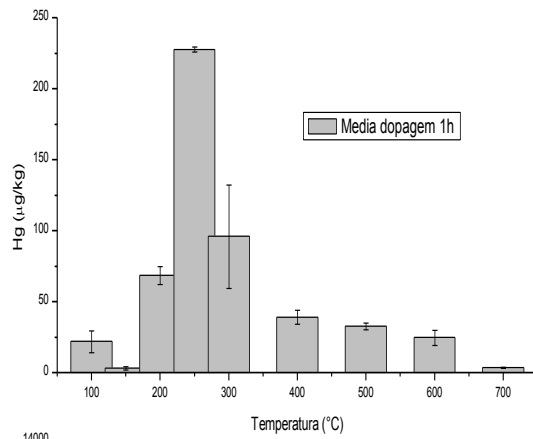
- Amostra RP



- Amostra AP



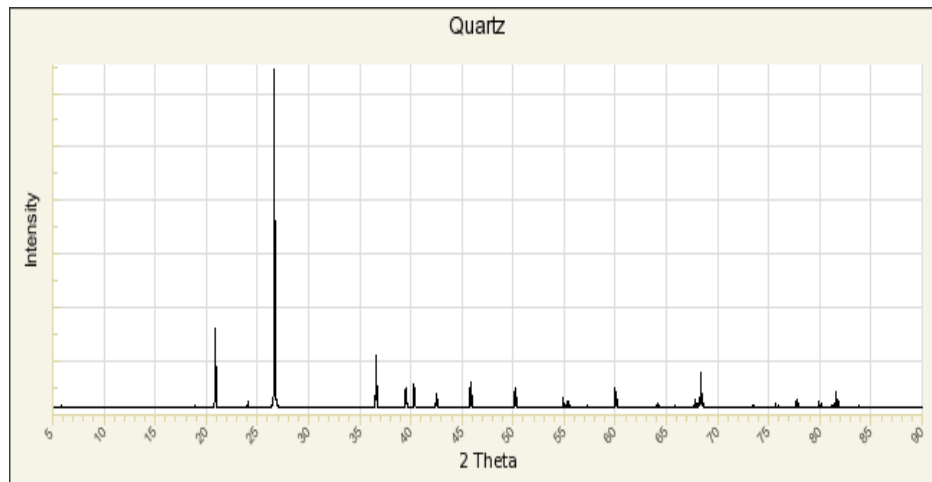
- Amostra CO.



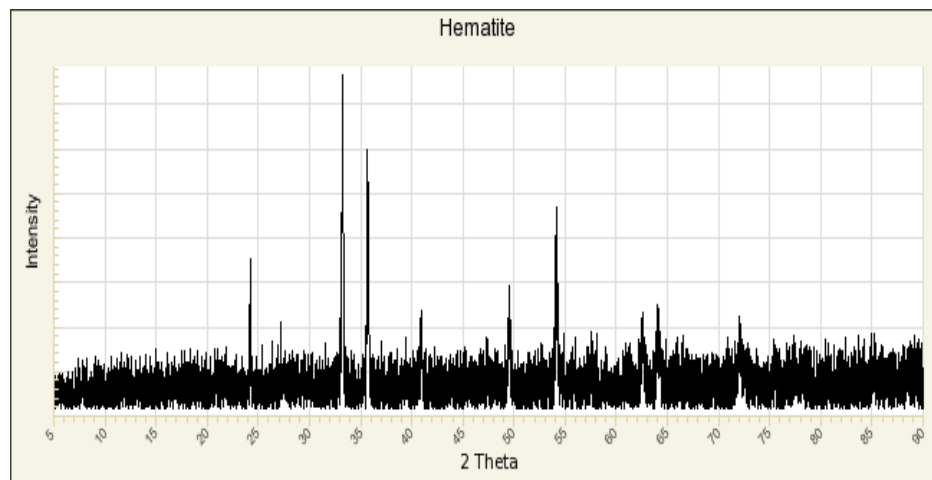
## ANEXO 1

Os espectros de difração de raios-X usados para a avaliação dos minerais presentes nas amostras foram obtidos do Ruffdata base (Lafuente et al., 2015).

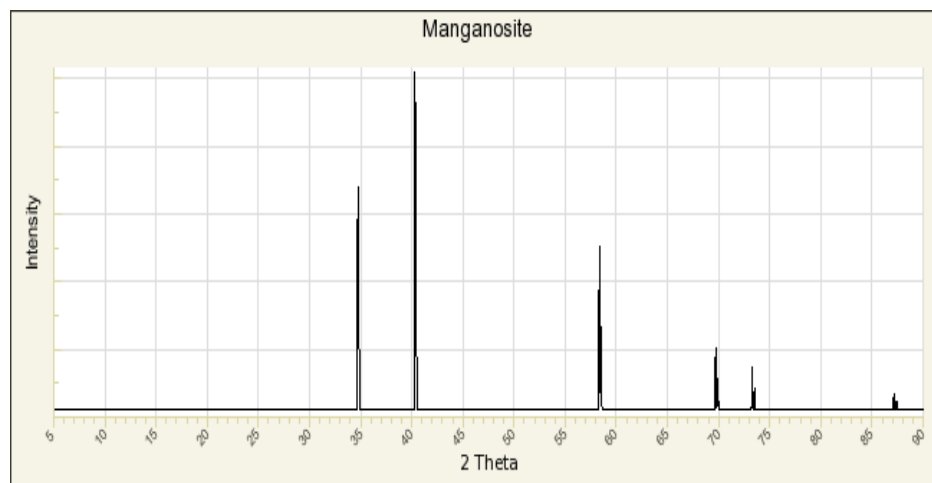
- **Difratograma Quartzo**



- **Difratograma Hematita**



- **Difratograma Maganosite**



- **Difratograma Anatase**

