

#### UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS

## PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO

## DEPARTAMENTO DE APOIO À PESQUISA

## PROGRAMA INSTITUCIONAL DE BOLSA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA

DETERMINAÇÃO DE MERCÚRIO TOTAL EM LATOSSOLOS E TERRA PRETA DE ÍNDIO

NA REGIÃO DE MANAUS

Bolsista: Marlon Marques V. de Melo Filho, CNPq

Manaus - AM



# UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS

## PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO

#### DEPARTAMENTO DE APOIO À PESQUISA

## PROGRAMA INSTITUCIONAL DE BOLSA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA

# DETERMINAÇÃO DE MERCÚRIO TOTAL EM LATOSSOLOS E TERRA PRETA DE ÍNDIO NA REGIÃO DE MANAUS

#### PIB-E/0022/2009

Bolsista: Marlon Marques V. de Melo Filho

Orientador: Profo Dro Genilson Pereira Santana

#### Resumo

O problema da contaminação mercurial na Amazônia brasileira tornou-se notícia no mundo em 1985, quando o renomado cientista Jacques Cousteau, encontrou peixes contaminados com Hg nas áreas de atividades de mineração de ouro no Rio Madeira. No caso de solos superficiais, a deposição atmosférica é também outra fonte de Hg, que com a contribuição crescente das atividades antrópicas, se tornou muito significativa. No caso de solos agrícolas, o uso de fertilizantes (adubos sintéticos e dejetos de esgoto) e calcário contendo Hg, que às vezes, podem aumentar substancialmente a concentração desse metal. As principais formas iônicas de mercúrio são Hg<sup>2+</sup> e CH<sub>3</sub>Hg<sup>+</sup>, fortemente complexadas por ácidos húmicos, fúlvicos e outras moléculas orgânicas presentes nos ecossistemas naturais. Solos ricos em materiais húmicos, localizados em regiões alagáveis, têm concentrações médias de mercúrio com fatores entre 1,5 a 2,8 vezes maiores que aquelas de regiões não-alagáveis. Infelizmente, não existem muitos trabalhos de especiação de mercúrio na Amazônia, o que dificulta o entendimento da sua distribuição e mobilidade pelos diversos sistemas aquáticos da região. Este trabalho tem como objetivo quantificar o mercúrio total em diferentes solos da região de Manaus e avaliar a interação do Hg<sup>2+</sup> com substâncias húmicas encontradas nos solos. Para a analise dessas interações foi realizada a extração do solo que foi coletada na Universidade Federal do Amazonas, com profundidade de 0-20 cm. Foram secas ao ar, em local seco e protegido da poeira, sendo posteriormente desagregadas manualmente e peneiradas em malha de 0,053 mm. A fração < 0,053 mm foi tratada com hidróxido de sódio e após um dia em repouso a amostra foi submetida a uma filtração. Em seguida a amostra filtrada foi tratada com ácido clorídrico e separada dela foi retirado o acido húmico. Com o acido húmico foram realizados os infravermelho e Raman.

Os resultados foram significativos?

# SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	5
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
3. MATERIAIS E MÉTODOS	Erro! Indicador não definido
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	10
<u>5.</u> CONCLUSÃO	Erro! Indicador não definido
6. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA	Erro! Indicador não definido
7. CRONOGRAMA DE ATIVIDADES	Erro! Indicador não definido

#### 1. Introdução

O problema da contaminação mercurial na Amazônia brasileira tornou-se notícia no mundo em 1985, quando um pesquisador, que acompanha uma expedição do renomado cientista Jacques Cousteau, encontrou peixes contaminados com Hg nas áreas de atividades de mineração de ouro no Rio Madeira (Zeidemann, 1998). Relatórios de níveis elevados de Hg em outros tipos de peixe (Martinelli et al., 1988; Pfeiffer et al., 1989; Malm et al., 1990; Padovani et al., 1995), cabelo humano, e outras amostras biológicas (Lebel et al., 1997; Malm et al., 1997; Roulet et al. 1998a) são encontrados na literatura.

O Hg ocorre comumente associado com outros elementos químicos na natureza, sendo que o mais comum é o enxofre, com quem forma o minério cinábrio (HgS) (Bateman, 1978). As fontes de Hg primárias, comuns a todos os solos, são os minerais que formam o material de origem do solo. No caso de solos superficiais, a deposição atmosférica é também outra fonte de Hg, que com a contribuição crescente das atividades antrópicas, se tornou muito significativa. No caso de solos agrícolas, o uso de fertilizantes (adubos sintéticos e dejetos de esgoto) e calcário contendo Hg, que às vezes, podem aumentar substancialmente a concentração desse metal (McBride, 1994).

Os solos da Amazônia são muitas vezes altamente concentrados em Hg, incluindo áreas longes de fontes antrópicas (Roulet et al., 1998; Lechler et al., 2000; Fadini e Jardim, 2001), e a sua erosão devido ao desmatamento ou outros usos da terra, portanto, representam um grave risco para os ecossistemas e saúde pública (Roulet et al. 1999, Bastos et al., 2006). No entanto, o teor de Hg é altamente variável entre os solos nas proximidades, apesar do desenvolvimento sobre a mesma rocha, e receber a mesma entrada atmosférica. O tipo de solo parece ser um fator determinante (Roulet et al., 1998; do Valle et al., 2005).

O Hg tem sido encontrado em altas concentrações em peixes, cabelo humano, água e solos muito longe das regiões de atividade de mineração de ouro na Amazônia (Zeidemann, 1998; Silva - Forsberg et al., 1999). Estudos indicam que o solo é o maior reservatório de Hg nesta região (Fadini e Jardim, 2001). Uma vez depositados em água ou solo, a dinâmica do Hg parece estar associada à matéria orgânica e outros componentes do solo. A matéria orgânica interage com o mercúrio de diversas formas, afetando o transporte, especiação e biodisponibilidade do mercúrio nos ambientes aquáticos. Uma das reações mais importantes é a formação de ligações iônicas extremamente fortes entre o mercúrio e os grupos funcionais que contem enxofre reduzido presentes no solo e na matéria orgânica (Ravichandran, 2004).

#### 2. Revisão bibliográfica

#### 2.1. O mercúrio no solo

O solo é um compartimento essencial do ciclo biogeoquímico do mercúrio (Hg), onde ele pode agir, alternativamente, como uma pia ou uma fonte (STEIN et al., 1996). O mercúrio no solo tem duas origens naturais. A fração de Hg (Hglitogênico) que se acumula no solo devido à liberação dos elementos mais móveis durante o intemperismo de rochas de origem. A outra fração, denotada Hgatmosférico, é resultado da desgaseificação da crosta terrestre através dos oceanos e vulcões, e é depositado no chão na superfície do solo (MASON et al., 1994). Durante os últimos séculos, insumos antropogênicos, principalmente relacionadas à mineração e atividades industriais, têm aumentado a entrada difusa do Hgatmosférico (MASON et al., 1994, ARTAXO et al., 2000). Hglitogênico ou Hgatmosférico armazenado no solo, principalmente na forma divalente (Hg2+) (SCHUSTER, 1991). Isto mobiliza apenas uma pequena proporção, pela transformação de Hg (II) em Hg elementar (Hg0), que se volatiliza. Por outro lado, à erosão dos solos podem embarcar enormes quantidades de Hg 2+ associados a partículas, que são transportados para a baixada e rios, onde as condições biogeoquímicas favorecem a sua metilação levando à contaminação da cadeia alimentar (MOREL et al., 1998; ULLRICH et al., 2001; BOUDOU, 2002).

Segundo Artaxo et al. (2000) uma média de 63% das concentrações de Hg presente na região amazônica está associado com atividades envolvendo mineração de ouro e 31% das concentrações de Hg é associada com a biomassa de queima componente; poeira do solo correspondem a 4%, e o NaCl componente para 2,1% das concentrações no ar de Hg. A alta associação entre Hg e queima de biomassa pode ser causada por, pelo menos, três mecanismos: (i) adsorção de Hg gasoso existente na queima de partículas de biomassa, (ii) a liberação direta de Hg da vegetação para a atmosfera durante a queima da floresta, (iii) evaporação de Hg do solo durante a queima da floresta. A análise da trajetória tridimensional da massa de ar de longo alcance mostra a possibilidade do Hg saí da Bacia Amazônica pelos dois eixos principais: o Atlântico Sul e Tropical Pacífico, ao longo dos Andes.

A concentração de Hg em solos pode ser explicada pela abundância de componentes que apresentam uma forte afinidade por Hg<sup>2+</sup>. Três tipos de abordagem tentam mostrar o papel destes componentes. A primeira abordagem é baseada na extração seletiva (WALLSCHLAGER et al., 1996; BLOOM et al., 2003; BELDOWSKI e PEMPKOWIAK, 2007) e a segunda nos experimentos de adsorção (JEAN e BANCROFT, 1986; BARROW e COX, 1992; HINTELMANN et al., 1995; YIN et al., 1996; BONNISSEL-GISSINGER et al., 1999; SARKAR et al., 2000; MIRETZKY et al., 2005). A terceira abordagem envolve a procura de correlações entre as várias variáveis da composição dos solos e o seu teor de Hg. Em solos da Amazônia central, Roulet e Lucotte (1995), assim, mostram uma ligação entre a abundância de Al-substituídos e oxihidróxidos Fe e [Hg]. Este link é apoiado por boas

correlações entre Fe total, o conteúdo de Al e teor de Hg obtidos por Fadini e Jardim (2001). O Hg parece estar associado com matéria orgânica em alguns solos tropicais (do VALLE et al., 2005; PALMIERI et al., 2006) como em regiões temperadas (HISSLER e PROBST, 2006), mas não em outros solos estudados (ROULET e LUCOTTE, 1995; ROULET et al., 1998; FADINI e JARDIM, 2001). Apesar dos minerais de argila ser considerados como tendo um efeito menor sobre Hg em solos tropicais, que são predominantemente compostos de caulinita com baixa capacidade de troca, estas fases podem, no entanto, tornar-se mais ativa quando associada com ácidos húmicos (ARIAS et al., 2004). A correlação entre a [Hg] e a abundância de fração de argila pode ser explicada por uma grande bolsa superficial da área ou a presença preferencial de uma fase de Hg movimentado nesta fração.

Os componentes do solo (minerais de argila, oxihidróxidos, matéria orgânica, etc) são responsáveis pela retenção de Hg, dependendo do tipo de solo e do horizonte considerado (ANDERSSON, 1979). Manganês, ferro, alumínio, e oxihidróxidos de silício são considerados importantes agentes adsorventes de Hg no solo (SCHUSTER, 1991; BARROW e COX, 1992; ROULET e LUCOTTE, 1995). A matéria orgânica forma complexos com Hg, controlando a sua distribuição e dinâmica no solo (MIERLE e INGRAM, 1991). A afinidade do Hg para os ácidos húmicos e fúlvicos é especialmente forte (XU e ALLARD, 1991). Correlações entre o metilmercúrio rácio de mercúrio total e da relação entre solos hidromórficos e Espodossolo Hidromórfico foram observados, sugerindo que o Hg acumulado nestes solos é biometilado. O fato poderia explicar os elevados níveis de Hg observados nos peixes e nos pêlos humanos da região do Alto Rio Negro (SILVA-FORSBERG et al. 1999). Outro processo importante é Podzolização, que, aparentemente, controla a liberação e transporte de complexos organometálicos, bem como de Hg para as bacias de drenagem (BRAVARD e RIGHI, 1989; RIGHI et al., 1990; ROULET et al., 1998b).

No entanto, existe uma grande diversidade de acordo com diferentes solos. Este dispositivo pode ser explicado pela mistura variável de Hg em diferentes fases coexistentes no solo, ou por suas não limitações da natureza. Após uma revisão de diversos estudos sobre Hg em solos Amazônicos, Wasserman et. al (2003) salienta que "os esforços devem ser direcionados para uma melhor descrição (física e química) e classificação de confiança dos solos estudados" e especula sobre a existência de outros controles geoquímicos para explicar a retenção de Hg em solos tropicais.

#### 3. Matérias e métodos utilizados

#### 3.1. Coleta das amostras de solo e fracionamento do acido húmico.

Amostras de solo foram coletadas na profundidade de 00-20 com auxilio de um trado holandês no campus da Universidade Federal do Amazonas - UFAM. As amostras de solo foram secas ao ar, peneiradas em peneira de 0,053 mm e secas novamente ao ar. Posteriormente a fração < 0,053 mm foi tratada com hidróxido de sódio e deixada um dia em repouso. Em seguida, após o repouso, a amostra filtrada foi tratada com ácido clorídrico e assim fracionando-se o ácido fúlvico do ácido húmico. O ácido húmico foi separado, lavado com água deionizada para a retirada do excesso de cloreto. A confirmação foi feita com a utilização de nitrato de prata.

#### 3.2 Determinação da composição mineralógica por infravermelho (IR)

Os espectros de IV-TF das amostras de ácidos húmicos e fúlvicos foram obtidos no intervalo de comprimento de onda de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup> em um espectrômetro de IV-TF Perkin Elmer-modelo Spectrum 2000. As pastilhas de foram feitas na razão de 1:200 (amostra: KBr). Para isso, o KBr foi previamente seco a 300 °C em estufa por 2 horas para eliminar a umidade.

#### 4. Resultados e discussões

O espectro de IV-TF da amostra de solo mostra bandas de vibrações assimétricas de grupos O-H, Si-O-Si, Al-O-H, Al-O-Si e Si-O (Figura 1). É na região de 3700 a 3620 cm<sup>-1</sup> que estão bandas O-H referente à caulinita que são mais sensíveis às mudanças estruturais. Nesta região existem quatro bandas de estiramentos axiais de grupos O-H em 3700, 3669, 3652 e 3620 cm<sup>-1</sup>. As bandas em 3700, 3669, 3652 cm<sup>-1</sup> são atribuídas às vibrações O-H localizadas na superfície externa da folha octaédrica entre camadas, chamadas de hidróxidos externos ou hidróxidos superfície interna. A quarta banda em 3620 cm<sup>-1</sup> é atribuída à vibração do grupo O-H interno, que se localiza no plano comum dos oxigênios da folha tetraédrica e octaédrica,

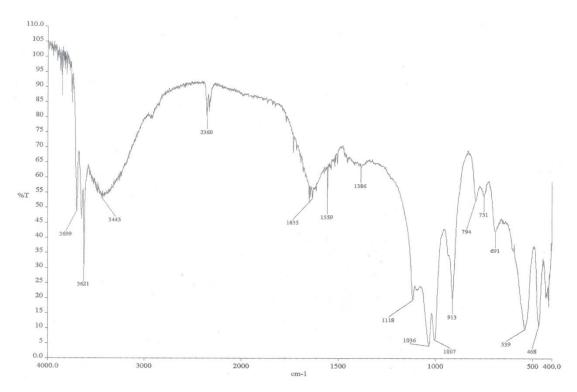


Figura 1. Infravermelho do solo

Na região de 900-700 cm<sup>-1</sup> existem quatro bandas de vibrações O-H da caulinita, sendo duas provenientes de deformações angulares em 938 e 914 cm<sup>-1</sup> (Al-O-H) e duas de deformações translacionais em 795 e 755 cm<sup>-1</sup> (-O-H). A banda de deformação angular em 938 cm<sup>-1</sup> corresponde a vibrações de O-H de superfície externa da folha octaédrica e a banda de deformação angular 914 cm<sup>-1</sup> a vibração de O-H interna da caulinita.

Contudo as mesmas bandas na região 3716-3318 cm<sup>-1</sup> e 1784-400 cm<sup>-1</sup> revelam bandas de estiramento e/ou deformação relativas a caulinita, ocorrendo também bandas nas regiões de 1635, 1559 e 1386 cm<sup>-1</sup> típicas de matéria orgânica.

Após a extração e tratamento com HF, o IV-TF mostra banda na região de 2925 e 1715 cm⁻¹ de grupamento de COO de acido carboxílico (Figura 2). Na região de 2358, 1558 e 1237 cm⁻¹ existem bandas de estiramento de grupamentos nitrila (C≡N), um grupo nitro (NO₂) e um grupo Alquil Amina, respectivamente.

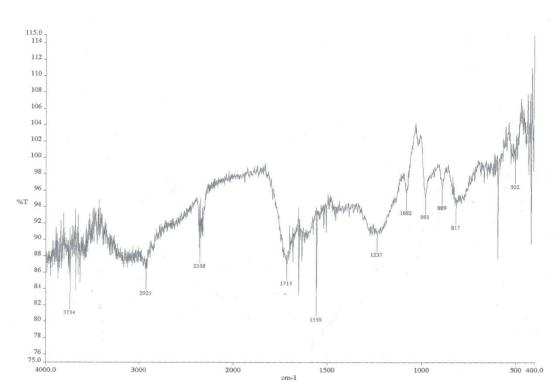


Figura 2 infravermelho do acido humico

#### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Baird, C. **Química Ambiental**. Tradução de Maria Angeles Lobo Recio e Luiz Carlos Marques Carrera. 2 ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. 622p.

Barbosa, A.C.; Garcia, A.M.; Souza, J.R. 1997. Mercury contamination in hair of riverine populations of Apiacás Reserve in the Brasilian Amazon. **Walter, Air, Soil Pollut.** 97(1/2): 1-8.

Bastos, W.R.; Almeida, R. 2007. Annual flooding and fish-mercury bioaccumulation in the environmentally impacted Rio Madeira (Amazon). *Ecotoxocolgy*.16:341-346.

Bateman, A.M.1978. **Yacimentos minerals de rendimento econômico**. Barcelona: Omega, 746p.

Bisinoti, M.C.; Sargentini, E.; Jardim, W.F. 2007. Seasonal behavior of Mercury species in Waters and sediments from the Negro River Basin, Amazon, Brazil. *J. Braz. Chem. Soc.* 18(3):554-553.

Boischio, A.A.P.; Henshel, D.; Barbosa, A.C. 1995. Mercury exposure through consumption by the upper Madeira River population, Brazil – 1991. **Ecosystem Health**. 1: 177-192.

Dolbec, J.; Mergler, D., Souza, P.C.J.; Sousa, M.S., Lebel, J., 2000. Methylmercury exposure affects motor performance of a riverine population of the Tapajos River, Brazilian Amazon. *Int. Arch. Occup. Environ. Health*. 73(3):195-203.

Dorea, J.G. 2003. Fish are central in the diet of Amazonian riparians: Should we worry about their Mercury concentrations? *Environmental Research*. 92:232-244.

Dorea, J.G.; Barbosa, A.C. 2007. Anthropogenic impact of Mercury accumulation in fish from the Rio Madeira and Rio Negro Rivers (Amazônia). Biol Tr El Res (in press).

Embrapa, 1999a. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solo**. Rio de Janeiro: Centro Nacional de Pesquisa do Solo, 412p.

Embrapa, 1999b. *In:* Silva, F.C.(Org). **Manual de Análises Químicas de Solo, Plantas e Fertilizantes**. Rio de Janeiro: Centro Nacional de Pesquisa do Solo, 370p.

Environmental Protection Agency. (EPA), 2001. Mercury update: impact on fish advisories.

Fadini, P.1999. Comportamento do ciclo biogeoquímico do mercúrio na bacia do Rio Negro (AM). 103p. Tese(Doutorado em Química) Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas/SP.

Fadini, P.S.; Jardim, W.F. 2001. Is the Negro River Basin (Amazon) impacted by naturally occurring mercury? **Sci. Total Environ**. 275, 71-82.

Forsberg, B.R.; Forsberg, M.C.S.; Padovani, C.R.; Sargentini, E.; Malm, O. 1995. High levels of Mercury in fish and human hair from the Rio Negro Basin (Brasilian Amazon): Natural background or antropogenic contamination? *In:* Kato, H.; Pfeiffer, W.C. (Eds). **Proceedings of the International Workshop on Environmental Mercury Pollution and its healfh effects in the Amazon River Basin**. Nat. Inst. Minamata Disease/UFRJ.

Malm, O.; Pfeifer, W.C.; Souza, C.M.; Reuther, R. 1990. Mercury Pollution Due to Gold Mining in the Madeira River Basin, Brazil. **Ambio**, 119(1): 11-15.

Malm, O.; Pfeiffer, W.C.; Souza, C.M.; Reuther, R. 1990. Mercury Pollution due to gold Mining in the Madeira River Basin, Brazil. **Ambio**, 119(1): 11-15.

Martinelli, L.A.; Ferreira, J.R.; Forsberg, B.R.; Victoria, R.L. 1998. Mercury contamination in the Amazon: A goldrush consequence. **Ambio**, 17: 252-254.

McBride, M.B. 1994. **Environmental Chemistry of Soils**. Oxford: University Press. New York, 406p.

Miretzky, P.; Bisinoti, M.; Jardim, W. F.; *Chemosphere* . 2005. Sorptions of Mercury (II) in Amazon Soils from column studies. **Chemosphere**, 60(11): 1583-1589.

Oliveira, L.C.; Serudo, R.C.; Botero, W.G.; Mendonça, A.G.R.; Santos, A.; Rocha, J.C.; Neto, F.S.C. 2007. Distribuition of Mercury indifferent soil of Amazonia's mid-Negro River basin: Influence of organic matter on mercury's biogeochemical cycle. Química Nova,30(2):274-280.

Padberg, S. 1990. **Mercury determination in samples from Tapajós (Itaituba)**. Internet Bericht Institut Angewandte Physikalische chemie, Julich, Germany. 13p.

Padovani, R.C.; Forsberg, B.R.; Pimentel, T.P. 1995. Contaminação mercurial em peixes do rio Madeira: Resultados e recomendação para consumo humano. **Acta Amazon**. 25(1/2):127-136.

Pfeiffer, W.C.; Lacerda, L.D.; Malm, O.; Souza, C.M.M.; Silveira, E.G.; Bastos, W.R. 1989. Mercury concentracion in inland Waters of goldmining áreas in Rondonia, Brazil. **Sci. Total Enviroment**. 87/88: 233-240,

Pfeiffer, W.C.; Malm, O.; Souza, C.M.M.; Lacerda, L.D.; Silveira, E.G.; Bastos, W.R. 1991. Mercury in the Madeira River ecosystem, Rondonia, Brazil. **For. Ecol. Manage. J.** 38: 239-245.

Ravichandran, M. 2004. Interactions between mercury and dissolved organic matter - a review. **Chemosphere**, 55:319-331.

Rocha, J. C.; Sargentini, E.; Zara, L. F.; Rosa, A. H.; Santos, A.; Burba, P. 2000. Reduction of Mercury (II) by tropical River humic substances (Rio Negro) – A possible processo of the mercury cicle in Brasil. **Talanta**, 53:551-559.

Roulet, M.; Lucotte, M.; Rhéault, I.; Tran, S.; Farella, N.; Canue, R.; Mergler, D.; Amorim, M. 1996. **Mercury in Amazonian soils: accumulation and release**. *In*: Proceedings of the fourth International Symposium on the Geochemistry of the Earth's Surface. (Ed) Bottrell, S.H. 22-28 July, Ilkley, UK. 453-457.

Shuster, E.1991. The behavior of Mercury in the soil with special emphasis on complexation and adsorption process – a review of the literature. **Water Air Soil Pollut.** 56: 667-680.

Silva-Forsberb, M.C.; Forsberg, B.R.; Zeidemann, V.K. 1999. Mercury contamination in humans linked to river chemistry in the Amazon Basin. **Ambio**, 28(6); 519-521.

Steinners, E. 1997. Mercury. *In*: Alloway, B.J. (ED). **Heavy Metals in Soils.** 2<sup>nd</sup> London: Blackie Academic & Professional, Cap.11, p.245-259.

Zeidmann, V.K. 1998. A geoquímica de mercúrio em solos da bacia do rio Negro e sua influência no ciclo regional do mercúrio. 85p. Dissertação (Mestrado em Ecologia) Instituto Nacional de Pesquisa da Amazônia/Universidade Federal do Amazonas, Manaus/AM.