

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
PRO REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
DEPARTAMENTO DE APOIO A PESQUISA
PROGRAMA INSTITUCIONAL DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA

ESTUDO DO MERCÚRIO EM AMOSTRAS DE SEDIMENTOS DE
LAGOS E IGARAPÉS DA AMAZÔNIA

Bolsista: Flavia Kamilla Aguiar Verçoza, UFAM

Manaus

2011

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
PRO REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
DEPARTAMENTO DE APOIO A PESQUISA
PROGRAMA INSTITUCIONAL DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA

PIB-E/0068/2010

ESTUDO DO MERCÚRIO EM AMOSTRAS DE SEDIMENTOS DE
LAGOS E IGARAPÉS DA AMAZÔNIA

Bolsista: Flavia Kamilla Aguiar Verçoza

Orientador: Prof. Dr. Genilson Pereira Santana

Manaus

2011

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	4
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
MÉTODOS UTILIZADOS.....	7
RESULTADOS E DISCUSSÃO	8
CONCLUSÕES	9
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	9
CRONOGRAMA DE EXECUÇÃO.....	11

INTRODUÇÃO

O mercúrio e seus compostos são algumas das espécies de metais mais danosas aos seres vivos e aos ecossistemas. Além de afetar negativamente as funções sistêmicas em seres humanos, a presença de mercúrio nos ecossistemas traz efeitos devastadores, sendo exemplos o retardo de atividade microbológica em solo, e bioacumulação nos organismos vivos.

A necessidade de desenvolver nosso conhecimento da mobilidade de espécies químicas no solo e a atividade fisiológica de elementos inorgânicos faz necessária não só a determinação do montante total destes elementos, mas também determinar a concentração de suas formas específicas (*Arabinda, 1995*). Isto ajudará a determinar o nível de degradação da área onde a amostra foi coletada.

Desta forma, a meta deste trabalho é: a) avaliar a concentração de Hg como forma de estabelecer os limites encontrados em algumas amostras de sedimento; b) estabelecer quais são as diferenças existentes entre os sedimentos de lago e de igarapés contaminados e não-contaminados; e c) avaliar a distribuição de Hg em amostras de sedimentos usando do método de extração seqüencial.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Uma das dificuldades para o estudo sequencial de amostras sedimentado é conhecer as diversas formas químicas dos mercúrio. Reconhecidamente, dentre os elementos os metais –o mercúrio em especial- tem um papel importante, pois esses elementos participam de inúmeros processos bioquímicos, biogeoquímicos, geoquímicos, etc. A maior ou menor participação do mercúrio dentro dos diversos processos ambientais dependem de sua forma química. Segundo, a literatura o seu estado de oxidação é uma consequência do potencial de oxi-redução, pH, quantidade de oxigênio, matéria orgânica, etc.

Dada essas características é muito difícil estudar os metais sob o ponto de vista do seu estado de oxidação, uma vez que os métodos analíticos determinam em sua maioria a concentração total. Infelizmente, a determinação da concentração total de metais traços não fornece informações sobre suas várias formas químicas. Por isso, muitos autores fazem recorrência a métodos de extração seqüencial para o estudo da distribuição de elementos traços nos sedimentos. O uso desses métodos pode fornecer informações detalhadas sobre a origem, modo de ocorrência, mobilização e transporte de metais traços mediante a extração, com reagentes específico.

A extração química seqüencial foi originalmente desenvolvida para prover informações sobre elementos potencialmente tóxicos na qualidade da água. Recentemente, métodos de extração química seletiva têm sido utilizados em estudos ecotoxicológicos, em comparações entre "antes e depois" de possíveis impactos (BACON e DAVIDSON, 2008) e na verificação de mudanças sazonais (PESTANA e FORMOSO, 2003) sobre o comportamento de metais pesados. Tais métodos foram desenvolvidos devido à especiação que os metais normalmente sofrem em matrizes sólidas (HLAVAY *et al.*, 2004), isto é, se associam às diferentes frações geoquímicas dos solos e sedimentos de acordo com as condições físico-químicas do ambiente (SYROVETNIK, 2005).

Os passos dos métodos de extração seqüencial tentam imitar mudanças nas condições ambientais como acidificação, redução e oxidação, processos muito recorrentes nos lagos de várzea amazônicos, como a entrada de água ácida pelas cabeceiras de água preta presentes nestes corpos de água (acidifi-

cação) e o acúmulo de sedimentos anóxicos no fundo dos mesmos (TUNDISI *et al.*, 1984). Em tais métodos, as frações são extraídas das amostras com soluções de polaridade crescente, sendo as primeiras frações obtidas consideradas as mais biodisponíveis (BACON e DAVIDSON, 2008).

O grande problema quanto aos métodos de extração seqüencial é a falta de uma padronização dos mesmos, impossibilitando comparações entre diferentes trabalhos. Dentre os métodos de extração seqüencial, os mais utilizados são os da Comunidade de Referência de Bureau (BCR), original e revisado, e o desenvolvido por TESSIER *et al.* (1979). O método de Tessier é o procedimento mais largamente utilizado em extração seqüencial (SYROVETNIK, 2005), sendo considerado adequado para o propósito deste trabalho. A única alteração ao mesmo foi feita em relação à temperatura de secagem das amostras. Sendo assim, a seletividade assumida para as cinco frações de partição dos metais foi:

- (1) Trocável / deslocada com sal,
- (2) Carbonácea / extraída com ácido / sorvida,
- (3) Oxídica / redutível / ligada a óxidos e hidróxidos de ferro e manganês,
- (4) Orgânica / oxidável / ligada à matéria orgânica e
- (5) Residual / silicato.

Na Amazônia, o primeiro estudo publicado sobre partição de metais-traço em sedimentos foi realizado por Nascimento e Fenzl (1997) em amostras do Rio Guamá, que banha o sul da cidade de Belém (estado do Pará), sendo este provavelmente impactado por banhar uma capital. Já o Lago do Parú, objeto deste estudo, é um lago considerado natural, ou seja, não-impactado por ações antrópicas de grande porte. Sendo assim, este estudo é apenas o começo de uma série de outros trabalhos que possam vir a contribuir para o conhecimento e posterior estabelecimento de padrões dos elementos-traço nos sedimentos de lagos de várzea do Rio Solimões.

MÉTODOS UTILIZADOS

As amostras foram coletadas das bacias do Tarumã-Açu, São Raimundo, no Pólo Industrial de Manaus e nos lagos Catalão, Tarumã e Carauari. Tais amostras passarão por processo de secagem à temperatura ambiente, desagregação (ou destorroamento) e peneiramento a seco. Em seguida, passará por um processo de secagem em estufa a 40°C, que será sucedido pela submissão das amostras ao método de extração sequencial proposto por Tessier *et.al* (1979).

EXTRAÇÃO

A tabela abaixo foi adaptada do estudo de Tessier *et al.* e especifica os reagentes utilizados no método de extração.

Fração Geoquímica	Soluções extratoras	pH
Trocável (A)	MgCl ₂ a 1,00 mol L ⁻¹	7,0
Carbonácea (B)	NaOAc a 1,00 mol L ⁻¹	5,0
Oxídica (C)	NH ₂ OH.HCl 0,04 mol L ⁻¹ em ácido acético a 25%	1,8
Orgânica (D)	D1) H ₂ O ₂ 30% + HNO ₃ 0,02 mol L ⁻¹ na proporção de 5:3	2,0
	D2) H ₂ O ₂ 30%	2,0
	D3) NH ₄ OAc 3,2 mol L ⁻¹ em HNO ₃ a 20%	
Residual	HClO ₄ + HNO ₃ + HF 48% (1:1:2)	

Procedimento para: 1,000 g de amostra SSA

Fração Trocável

- Secagem por 1h
- Transferência para um tubo de centrífuga
- Adição de 8mL de A), 25° e agitação por 1h. Centrifugação a 4.500 RPM por 10 minutos.
- Lavagem do resíduo e centrifugação a 4,550 RPM por 5 minutos.

Fração Carbonácea

- Adição de 8mL de B) a 25°
- Agitação por 2h e centrifugação a 4.500 RPM por 10 minutos.
- Lavagem do resíduo e centrifugação a 4.500 por 5 minutos.

Fração Óxido de Fe e Mn

- Adição de 20mL de C) a 25° e agitação por 5h.
- Centrifugação a 4.500 RPM por 10 minutos
- Lavagem e centrifugação a 4.500 RPM por 5 minutos

Fração Matéria Orgânica

- Adição de 8mL de D1) e aquecimento a 85° por 2h.
- Adição de 3mL de D2) e aquecimento a 85° por 3h depois resfriamento
- Adição de 5mL de D3) e agitação por 30 minutos
- Agitação por 30 minutos e centrifugação a 4.500 RPM por 10 minutos
- Lavagem e centrifugação a 4.500 RPM por 5 minutos
- Secagem a 100°

Fração residual

Pesagem de 0,100 re resíduo. Adição em cadinho de teflon, de 30 a 40 mL de E) com aquecimento a 150° por 1:30h.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Por uma série de problemas técnicos que ocorrem no equipamento não foi possível realizar os tratamentos químicos seletivos. Por outro lado a Tabela 1 mostra as quantidades totais encontradas na região onde foram coletadas as amostras de sedimento. Nota-se claramente que na bacia dos Educandos a quantidade de mercúrio é razoavelmente alta, bem como valores de desvio-

padrão altos. Esse comportamento conduz a sugerir que esse metal vem sendo despejado na bacia pelo Polo Industrial de Manaus com relativa frequência.

Tabela 1 – valores das quantidades de mercúrio detectadas na Bacia do Educandos.

Amostra	Conc. (mg Kg ⁻¹)
1	0,2177 (90)
2	0,1931 (41)
3	0,2941(41)
4	0,3075(117)

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos reforçam a necessidade de realizar um estudo baseado em frações seletivas como forma de descobrir se a quantidade de mercúrio encontrada está disponível em fixada nas frações mais estáveis do sedimento.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BACON, J.R.; DAVIDSON, C.M. 2008. Is there a future for sequential chemical extraction? *Analyst*, 133: 25-46.

DAS, A.K.; Chakraborty, R.; Cervera M.L.; De La Guardia, M. 1995 Metal speciation in solid matrices *Talanta* 42 p.1007-1030

HLAVAY, J.; PROHASKA, T.; WEISZ, M.; WENZEL, W.W.; Stingeder, G.J. 2004. Determination of trace elements bound to soils and sediment fractions. (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 76 (2): 415–442.

NASCIMENTO, F.; FENZL, N. 1997. Geoquímica de metais pesados em sedimentos do Rio Guamá e dos principais canais de drenagem de Belém, Pará, Brasil. *Acta Amazônica*, 27(4): 257-268.

PESTANA, M.H.D.; Formoso, M.L.L. 2003. Temporal evaluation of Cu, Mn, Pb and Zn potential mobilities in stream sediments of a copper mining area in South Brazil. *Journal de Physique IV France*, 107: 1049-1052.

SYROVETNIK, K. 2005. *Long-term metal retention processes in a peat bog: field studies, data and modelling*. Tese de Doutorado. Royal Institute of Technology. Stockholm, Sweden.

TESSIER, A.; CAMPBELL, P.G.C.; BISSON, M. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, 51: 844-850.

Tundisi, J.G.; Forsberg, B.R.; Devol, A.H.; Zaret, T.M.; Tundisi, T.M.; Santos, A.; Ribeiro, J.S.; Hardy, E. 1984. Mixing patterns in Amazon lakes. *Hidrobiologia*, 108 (1): 3-15.

CRONOGRAMA DE EXECUÇÃO

Nº	Descrição	2009					2010						
		Ago	Set	Out	Nov	Dez	Jan	Fev	Mar	Abr	Mai	Jun	Jul
1	Revisão Bibliográfica	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	
2	Coleta de amostras		X	X	X								
3	Tratamento químico seletivo			NR	NR	NR							
4	Análises química por absorção atômica					NR	X						
5	Análises Estatísticas dos Resultados				NR	NR	NR	NR	NR				
6	Apresentação parcial				R								
8	Relatório parcial						R						
9	Elaboração do Resumo e Relatório Final <i>(atividade obrigatória)</i>											R	
10	Preparação da Apresentação Final para o Congresso <i>(atividade obrigatória)</i>												R