

ANA AMÉLIA PAULINO TINÔCO

**AVALIAÇÃO DE CONTAMINAÇÃO POR MERCÚRIO EM
DESCOBERTO - MG**

Dissertação apresentada à
Universidade Federal de Viçosa, como
parte das exigências do Programa de
Pós-Graduação em Engenharia Civil,
para obtenção do título de *Magister
Scientiae*.

**VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2008**

**Ficha catalográfica preparada pela Seção de Catalogação e
Classificação da Biblioteca Central da UFV**

T

T594a
2008

Tinôco, Ana Amélia Paulino, 1977-

Avaliação de contaminação por mercúrio em Descoberto-
MG / Ana Amélia Paulino Tinôco. – Viçosa, MG, 2008.
xiii, 89f.: il. (algumas col.) ; 29cm.

Inclui anexos.

Orientador: Izabel Christina d'A. Duarte de Azevedo.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.

Referências bibliográficas: f. 68-74.

1. Solos - Poluição. 2. Mercúrio - Contaminação.
3. Poluição - Aspectos ambientais. 4. Meio ambiente.
I. Universidade Federal de Viçosa. II. Título.

CDD 22.ed. 628.55

ANA AMÉLIA PAULINO TINÔCO

**AVALIAÇÃO DE CONTAMINAÇÃO POR MERCÚRIO EM
DESCOBERTO - MG**

Dissertação apresentada à
Universidade Federal de Viçosa, como
parte das exigências do Programa de
Pós-graduação em Engenharia Civil,
para obtenção do título de *Magister
Scientiae*.

APROVADA: 22 de fevereiro de 2008.

Prof. Eduardo Antonio Gomes Marques
Co-orientador

Prof^a. Ann Honor Munteer
Co-orientadora

Pesq. Luis Gonzaga Santos Sobral

Prof. Antônio Teixeira de Matos

Prof^a. Izabel Christina d'A. Duarte de Azevedo
Orientadora

Dedico a toda minha família e amigos, em especial:
Ao meu amado Reginaldo pelo incentivo, paciência e companheirismo.
Aos meus pais, Jailton e Natividade e meus irmãos, Ana Flávia e
Marcel, pelo carinho e apoio durante todos esses anos.
Ao tio Luís, tia Luíza e vovó Ivonete pela atenção e carinho.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho. Em especial:

À Universidade Federal de Viçosa e ao Departamento de Engenharia Civil, pela oportunidade de realizar o curso de mestrado.

A CAPES, pela concessão da bolsa de mestrado.

À Professora Izabel pela competente orientação e valiosa colaboração em todos os momentos dessa trajetória, demonstrando sempre muito carinho e amizade.

Ao Professor Eduardo Antonio Gomes Marques que, com muita atenção e disposição, contribuiu muito para a concretização dessa dissertação.

A Professora Ann Honor Mounteer pela sua colaboração para a melhoria dessa dissertação.

A Professora Rejane Nascentes, pela amizade e contribuição para melhoria desse trabalho.

Ao Professor Antônio Teixeira de Matos pela atenção dispensada sempre que solicitada.

Aos Alunos de graduação Ana Paula, Felipe, Fernando, Geraldo, Leonardo, Marcos e Thatiany pela grande colaboração nas atividades de campo.

Aos laboratoristas, Capelão do Laboratório de Geotecnia (DEC), Chico do Laboratório de Mineralogia dos solos (DPS) e Ricardo do Laboratório de Instrumentação e Quimiometria (DEQ).

Aos funcionários e amigos do departamento de Engenharia Civil. Em especial às secretarias da pós-graduação e graduação, Cristina Beatriz Costa e Cristina Figueiredo, pela ajuda e amizade.

Aos colegas de curso, pelo companheirismo e pelos grandes momentos compartilhados.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	vii
LISTA DE TABELAS.....	viii
SÍMBOLOS, SIGLAS E ABREVIATURAS.....	ix
RESUMO.....	x
ABSTRACT.....	xii
1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Aspectos gerais.....	1
1.2 Justificativas e objetivos.....	3
1.3 Estrutura da dissertação.....	4
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1 Aspectos gerais.....	5
2.2 Breve histórico.....	6
2.3 Aspecto, formas e propriedades físico-químicas do mercúrio.....	7
2.4 Ciclo biogeoquímico do mercúrio.....	8
2.4.1 A metilação do mercúrio.....	10
2.4.2 Bioacumulação e biomagnificação.....	11
2.5 Contaminação dos ecossistemas aquáticos.....	12
2.6 Contaminação dos ecossistemas terrestres.....	13
2.7 Utilização de mercúrio elementar (Hg^0) no garimpo de ouro.....	13
2.8 Legislação.....	14
2.9 Qualidade da água, solo e sedimentos.....	17
2.10 Afloramento de mercúrio elementar no caso do Município de Descoberto, MG.....	19

2.10.1 Contextualização.....	19
2.10.2 A exploração de ouro na região de Descoberto.....	22
2.10.3 Outros estudos realizados no Município de Descoberto, MG.....	26
3 MATERIAL E MÉTODOS.....	30
3.1 Seleção das áreas de interesse e levantamento topográfico..	30
3.2 Procedimentos de campo.....	34
3.2.1 Campanhas de amostragem.....	34
3.2.2 Substratos amostrados.....	35
3.2.3 Coleta e preservação das amostras.....	36
3.2.4 Variáveis físicas e químicas da água.....	38
3.3 Procedimentos de laboratório.....	38
3.3.1 Determinação de mercúrio total em amostras de água, sedimentos, solo, material particulado e peixes.....	39
3.3.2 Composição iônica da água em pontos da rede de distribuição.....	44
3.3.3 Caracterização química e físico-química do solo e sedimentos.....	44
3.3.4 Granulometria e mineralogia dos sedimentos e solo.....	44
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	46
4.1 Características físicas e químicas, granulometria e mineralogia das amostras de solo e sedimentos.....	46
4.2 Análise de mercúrio total e variáveis físicas e químicas medidas na água <i>in situ</i>	51
4.3 Análise de mercúrio total em sedimentos.....	57
4.4 Análise de mercúrio total no solo.....	61
4.5 Análise de mercúrio total no material particulado.....	62

4.6 Análise de mercúrio total em peixes.....	63
5 CONCLUSÕES.....	65
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	68
ANEXOS.....	75

LISTA DE FIGURAS

2.1 O Ciclo do mercúrio.	10
2.2 Localização do Município de Descoberto no de Estado de Minas Gerais.	20
2.3 (a) Local onde ocorreu afloramento de mercúrio elementar na zona rural de Descoberto; (b) Detalhe do mercúrio no solo.	20
2.4 <i>Caminho velho</i> que liga Ouro Preto a Parati e <i>Caminho Novo</i> que liga Ouro Preto ao Rio de Janeiro.	23
2.5 Localização do aqueduto, levantamento de campo do ponto de captação da água até a área contaminada onde, no passado, existiu garimpo de ouro.	25
2.6 Detalhe dos pontos de amostragem de água e sedimentos estudados por Alexandre (2006).	28
2.7 Área do detalhamento a jusante do local do afloramento, em que se coletaram amostras de solo e água.	29
3.1 Vista do trecho da calha Ribeirão do Grama em estudo – Área A	32
3.2 Vista panorâmica da propriedade particular estudada – Área B	32
3.3 Área represada do Ribeirão do Ronca – Área C.	32
3.4 Mapa de localização das áreas estudadas.	34
3.5 Frascos de polietileno e haste coletora.	36
3.6 Amostragem de sedimentos com espátula de teflon.	38
3.7 Trado de aço manual para coletar amostras de solo, respectivamente.	38
3.8 Espectrofotômetro de absorção atômica, acoplado a um gerador de hidretos.	40
4.1 Mineralogia da fração argila da amostra de solo A ₃ .	50
4.2 Mineralogia da fração argila da amostra de solo B ₅ .	50
4.3 Mineralogia da fração argila da amostra de solo C ₁ .	50
4.4 Concentração de mercúrio em água: Alexandre (2006) e Contraprova.	50
4.5 Resumo das concentrações de Hg total nos sedimentos.	59
4.6 Concentração de mercúrio em sedimentos: Alexandre (2006) e Contraprova.	59

LISTA DE TABELAS

2.1. Propriedades físico-químicas do mercúrio.	7
2.2 Principais espécies de mercúrio em amostras ambientais e biológicas.	8
2.3 Classificação das águas doces quanto ao uso preponderante, bem como as concentrações máximas de mercúrio permitidas por classe.	15
2.4 Valores orientadores para solo e águas subterrâneas relativos ao mercúrio no Estado de São Paulo.	17
3.1 Coordenadas geográficas em UTM dos pontos de coleta.	33
4.1 Características físicas e químicas determinadas em laboratório nas amostras de sedimentos e solo.	47
4.2 Caracterização granulométrica de algumas amostras de solo e sedimentos.	49
4.3 Concentração de Hg total em amostras de água e variáveis físicas e químicas medidas na água <i>in situ</i> (Áreas A e B - 1ª campanha).	52
4.4 Concentração de Hg total em amostras de água e variáveis físicas e químicas medidas na água <i>in situ</i> (contraprova e Área C - 2ª campanha).	53
4.5 Concentração de Hg total em amostras de água e variáveis físicas e químicas medidas na água <i>in situ</i> (Área C - 3ª campanha).	54
4.6 Concentração de Hg total em amostras de água e variáveis físicas e químicas medidas na água <i>in situ</i> (Áreas A , B e C ; mina - 4ª campanha).	55
4.7 Composição de alguns íons presentes na água em amostras coletadas em dois estabelecimentos comerciais servidos pela rede de distribuição municipal.	57
4.8 Concentração de Hg total em sedimentos (Áreas A , B e C e contraprova).	58
4.9 Valores citados na literatura para concentração de mercúrio em sedimentos de rio.	60
4.10 Concentração de Hg total no solo (Áreas A , B e C).	62
4.11 Concentração de Hg total em material particulado (3ª Campanha).	62
4.12 Concentração de mercúrio total em peixes (Área C - 2ª e 4ª campanhas).	63

SÍMBOLOS, SIGLAS E ABREVIATURAS

ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
Au	Ouro
CSFMG	Comissão de Fertilidade dos Solos do Estado de Minas Gerais
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
COPASA	Companhia de Saneamento de Minas Gerais
CVAAS	Espectrofotometria de absorção atômica – vapor frio
EPA	Environmental Protection Agency
ETA	Estação de tratamento de água
FEAM	Fundação Estadual do Meio Ambiente
Hg	Mercúrio
Hg ⁰	Mercúrio elementar
Hg ²⁺	Íon mercúrico
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico
H ₂ O ₂	Peróxido de hidrogênio
HCl	Ácido clorídrico
HNO ₃	Ácido nítrico
KMnO ₄	Permanganato de potássio
K ₂ S ₂ O ₈	Persulfato de potássio
< LD	Menor que o limite de detecção
NaBH ₄	Boroidreto de sódio
NaOH	Hidróxido de sódio
ND	Não detectado
NH ₂ OH.HCl	Cloridrato de hidroxilamina
UNEP	United Nations Environment Program
UTM	Projeção Universal Transversal de Mercator
WHO	World Health Organization

RESUMO

TINÔCO, Ana Amélia Paulino, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2008. **Avaliação de contaminação por mercúrio em Descoberto - MG.** Orientador: Izabel Christina d'A. Duarte de Azevedo. Co-orientadores: Ann Honor Mounteer, Eduardo Antonio Gomes Marques e Rejane Nascentes.

Aspectos relacionados à contaminação por mercúrio têm despertado o interesse da comunidade científica em função de seu elevado potencial tóxico e a importância do conhecimento de seu ciclo biogeoquímico. O mercúrio é um elemento químico considerado não essencial a qualquer processo metabólico, porém, é facilmente acumulado na maioria dos organismos. Ocorre naturalmente em formas orgânicas e inorgânicas, não só no estado sólido ou dissolvido, mas também na fase gasosa. Conseqüentemente, seu ciclo biogeoquímico, envolve processos que ocorrem no solo, na água e na atmosfera. No Brasil, a questão da contaminação do meio ambiente é mais preocupante nas áreas de garimpo de ouro, atividade que representa uma das fontes emissoras de mercúrio antrópicas mais impactantes. Em 2002, foi encontrado mercúrio elementar no Município de Descoberto, situado a 370 km de Belo Horizonte, na Zona da Mata do Estado de Minas Gerais, cuja origem parece estar ligada à exploração de ouro que existiu na região no século XIX. Moradores da área rural perceberam a presença desse elemento quando foi realizado um corte em um terreno, para abertura de uma estrada de acesso a uma propriedade particular, após período chuvoso, que provocou o afloramento do mercúrio em sua forma líquida. Com base em estudos anteriores, os objetivos do presente trabalho foram: identificar a concentração de mercúrio em amostras de água, material particulado, solo, sedimento e peixes em novas áreas, potencialmente contaminadas, da Bacia do Ribeirão do Grama; estabelecer valores de referência local (*background*) em amostras de solo e sedimentos; e estabelecer contraprova de resultados obtidos anteriormente na região, utilizando metodologia de análise química com maior sensibilidade de detecção de mercúrio em água. Definiram-se duas áreas de estudo e uma para estabelecer referências locais, porém, na área definida como referência,

verificaram-se concentrações de mercúrio significativas no solo e nos sedimentos em diferentes pontos desta área, o que dificultou a identificação de focos de poluição no local. Esses pontos foram, então, incluídos como de interesse para o estudo. Com base nos resultados obtidos, pode-se confirmar a ocorrência de poluição por mercúrio no solo, sedimentos e água, na região em estudo, que pode estar associado à exploração de ouro ocorrida no passado.

ABSTRACT

TINÔCO, Ana Amélia Paulino, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, February 2008. **Evaluation of mercury contamination in Descoberto – MG.** Advisor: Izabel Christina d'A. Duarte de Azevedo. Co-Advisors: Ann Honor Mounteer, Eduardo Antonio Gomes Marques and Rejane Nascentes.

Aspects related to mercury contamination have attracted the scientific community's attention because of its high potential toxicity and the importance of its biogeochemical cycle. Mercury is a chemical element considered unessential to any metabolic process, however, it is easily accumulated in most organisms. It is found naturally in both organic and inorganic forms in solid, liquid and gaseous states. Consequently, its biochemical cycle involves processes that occurring in soil, water and the atmosphere. The main concern in Brazil is environmental contamination by mercury in gold mining areas, which represents one of the most considerable sources of anthropogenic mercury. In 2002 elementary mercury was found in the city of Descoberto, located in the Zona da Mata of Minas Gerais State, situated 370 Km of Belo Horizonte whose origin may be related to the gold mining in this region in the nineteenth century. Residents of the rural area noticed the presence of this element when a slope was cut to open an access road to a private property after a long rain period that provoked the emergence of liquid mercury. Based on previous studies, the aims of this work were to i) analyze the concentration of mercury in samples of water, particulate material, soil, sediment and fishes in new, potentially contaminated areas of the Bacia do Ribeirão do Grama; ii) establish local reference (background) values in samples of soil and sediments; and iii) establish counterevidence of the data previously obtained in this region using a more sensitive detection method for mercury in water. Two study areas and one area to establish local reference values were defined; however, significant mercury concentrations were found in soil and sediment sample, in the reference area, which may difficult the identification of sources of pollution at the site. These data were therefore included in the study areas. Based on our data, it was possible to verify the existence of pollution by mercury in soil,

sediments and water in the study region that may be associated to past gold mining activities.

INTRODUÇÃO

1.1 Aspectos gerais

Na última década do Século XX, aspectos relacionados à contaminação por mercúrio despertaram o interesse da comunidade científica, em função de seu elevado potencial tóxico e a importância do conhecimento de seu ciclo biogeoquímico, que envolve os processos de distribuição, bioacumulação, biomagnificação, transformação e transporte desse elemento no ambiente.

O mercúrio ocorre, normalmente, em pequenas concentrações nos vários compartimentos ambientais: hidrosfera, litosfera, atmosfera e biosfera. Pode ser encontrado sob diversas formas: mercúrio elementar e como compostos de mercúrio inorgânico e orgânico (EPA, 2007). Raramente é encontrado como elemento livre na natureza, estando amplamente distribuído em baixas concentrações, por toda crosta terrestre (Azevedo, 2003).

Dentre as principais fontes de emissão antrópicas de mercúrio podem-se citar a exploração mineral e o refino do metal, fábricas de cloro-álcali, indústrias de polpa, papel, plástico, medicamentos e eletrônica, além de pesticidas agrícolas e medicamentos e insumos hospitalares. Parte do mercúrio descartado no meio ambiente por essas atividades vem se incorporando aos ciclos biogeoquímicos e às cadeias tróficas, elevando sua concentração nos ecossistemas, podendo vir a tornar-se uma ameaça aos animais, vegetais e ao próprio homem.

Na superfície terrestre, o mercúrio pode se depositar no solo e em ambientes aquáticos. No solo, o tempo de retenção é longo, resultando em acúmulo desse elemento que pode implicar em seu lançamento para as águas, por meio de escoamento superficial e erosão do solo. No meio aquático, o mercúrio pode ser encontrado na água propriamente dita e nos sedimentos. Ao atingir os

ambientes aquáticos, as espécies inorgânicas do mercúrio podem sofrer reações mediadas, principalmente, por microrganismos que alteram seu estado inicial, resultando em compostos organomercuriais, como o metilmercúrio, mais tóxico que as espécies inorgânicas. O metilmercúrio é facilmente absorvido por peixes e outros animais aquáticos, levando à deposição dessa substância nos tecidos desses animais e acumulando-se ao longo do tempo atingindo, na cadeia biológica, concentrações bem maiores do que as encontradas nas águas e sedimentos (Azevedo, 2003).

A presença de mercúrio no corpo humano pode ocasionar grandes danos à saúde. Devido à sua acumulação progressiva e irreversível, esse elemento fica retido nos tecidos, causando lesões graves, principalmente nos rins, fígado, aparelho digestivo e sistema nervoso central.

O primeiro caso de repercussão mundial, que expôs o risco eminente do mercúrio, ocorreu por volta de 1953, na Baía de Minamata, sudoeste do Japão. Efluentes contendo altas concentrações de mercúrio, de uma fábrica de acetaldeído contaminaram a biota marinha e águas da sua vizinhança, chegando à população por meio da ingestão de peixes e frutos do mar. A *Doença de Minamata* foi oficialmente descoberta em 1956, sendo que até 1997 o número de vítimas fatais já havia chegado a 887 e mais de 2209 casos da doença já haviam sido registrados (Micaroni et al., 2000).

Outros acidentes no Irã, Paquistão e Guatemala, causados pelo uso de metilmercúrio como fungicida para tratamento de sementes de grãos, permitem confirmar o problema do uso intensivo do mercúrio, principalmente na forma de compostos organomercuriais (EPA, 2007).

A importância do conhecimento do ciclo do mercúrio no meio-ambiente pode ainda ser verificada por vários estudos que têm sido desenvolvidos em vários países e pela Avaliação Global do Mercúrio que vem sendo realizada pela United Nations Environment Program desde 2002.

No Brasil, a questão da contaminação do meio ambiente é mais preocupante nas áreas de garimpo de ouro, atividade que representa uma das fontes emissoras de mercúrio antrópicas mais impactantes. Essa atividade, que utiliza mercúrio elementar (líquido) na amalgamação do ouro, tem ocorrido

intensamente em vários estados do país e tem sido objeto e motivo de muitos trabalhos de investigação, denúncias e matérias jornalísticas.

Em 2002, foi encontrado mercúrio elementar no Município de Descoberto, situado a 370 km de Belo Horizonte, na Zona da Mata do Estado de Minas Gerais, cuja origem parece estar ligada à exploração de ouro que existiu, na região, no século XIX. Moradores da área rural perceberam a presença desse elemento quando foi realizado um corte em um terreno para abertura de uma estrada de acesso a uma propriedade particular, após período chuvoso, que provocou o afloramento do mercúrio em sua forma líquida (Marques, 2007).

1.2 Justificativas e objetivos

Em razão da descoberta de mercúrio elementar na zona rural do Município de Descoberto, vários estudos foram e têm sido desenvolvidos na área do afloramento e proximidades, com o intuito de dimensionar a contaminação ambiental no local. Os resultados obtidos até então (Alexandre, 2006; FEAM, 2005) confirmam a existência de concentrações significativas de mercúrio nas águas do Ribeirão do Grama, bem como nos solos e sedimentos desta micro-bacia, de modo que os objetivos dessa dissertação consistem em:

- o Identificar a concentração de mercúrio em amostras de água, material particulado, solo, sedimento e de peixes, em novas áreas, potencialmente contaminadas, do Município de Descoberto;
- o Estabelecer valores de referência local (*background*) em amostras de solo e sedimentos da região;
- o Estabelecer contraprova de resultados obtidos por Alexandre (2006), utilizando metodologia de análise química com maior sensibilidade de detecção de mercúrio em água.

Espera-se, com isso, gerar subsídios que possam contribuir significativamente para a formulação de estratégias de monitoramento e proposição de medidas de controle, gerenciamento e manipulação ambiental da área afetada, melhorando sua qualidade e com o intuito de prevenir danos à população exposta.

1.3 Estrutura da dissertação

A dissertação foi dividida em cinco capítulos, incluído este de Introdução.

No Capítulo 2 apresenta-se uma breve revisão bibliográfica sobre o mercúrio, que inclui seu ciclo biogeoquímico, metilação, sua utilização no garimpo de ouro, a legislação pertinente, bem como a contextualização do surgimento de mercúrio elementar no Município de Descoberto – MG.

No Capítulo 3 descrevem-se os materiais e equipamentos utilizados, os procedimentos de campo seguidos e as análises realizadas em laboratório.

No Capítulo 4 apresentam-se e discutem-se os resultados das medições de campo e das análises laboratoriais.

No Capítulo 5 apresentam-se as conclusões extraídas desse trabalho.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Aspectos gerais

O contato humano com mercúrio remonta às civilizações orientais antigas, que já manipulavam esse elemento. Anterior à era cristã, os chineses usavam o sulfeto de mercúrio na produção de tintas e pinturas, dominando o processo da redução do sulfeto ao elemento. O advento da Revolução Industrial, em fins do século XVIII, e a difusão do uso do mercúrio em várias atividades humanas, provocou-se um grande aumento nos níveis desse elemento no meio ambiente global.

O mercúrio é um elemento químico considerado não essencial a qualquer processo metabólico, entretanto, é facilmente acumulado na maioria dos organismos. Ocorre naturalmente em formas orgânicas e inorgânicas, não só no estado sólido ou dissolvido, mas também na fase gasosa. Conseqüentemente, seu ciclo biogeoquímico envolve processos que ocorrem no solo, na água e na atmosfera (Windmöller et al., 2007).

Comparativamente a outros, o mercúrio é um elemento químico raro, estando situado em décimo sexto lugar no conjunto dos elementos, com base em sua ocorrência na Terra. Suas reservas são avaliadas em cerca de 30 bilhões de toneladas, das quais a principal fonte é o sulfeto de mercúrio (HgS), mineral denominado cinábrio, extraído principalmente de rochas próximas a atividades vulcânicas recentes, por processos de mineração de depósitos subterrâneos de baixa profundidade. Importantes depósitos de cinábrio se localizam nas Minas de Almadém, na Espanha, que se encontram em funcionamento há mais de dois mil anos, ativas desde 200 a.C. (Araújo, 2003; Azevedo, 2003).

Segundo a Organização Mundial de Saúde (WHO, 1991), calcula-se que a emissão natural de mercúrio para o meio ambiente seja de 2.700 a 6.000 t/ano.

Essa emissão tem origem nos compostos contendo mercúrio presentes na crosta terrestre, nos vulcões e no transporte para a atmosfera durante a evaporação de rios, lagos e oceanos. Por sua vez, as emissões de origem antrópica são estimadas em 10.000 t/ano, sendo provenientes de perdas para o ambiente durante a extração do elemento, queima de combustíveis fósseis, garimpo e refino de ouro, produção de cimento, incineração de lixo, produção eletrolítica de cloro-soda e outras aplicações industriais do mercúrio.

No Brasil, estimativas da emissão de mercúrio para a atmosfera por diferentes fontes antrópicas mostram que, apesar da redução da atividade garimpeira na Amazônia nos últimos anos, esta fonte ainda responde por cerca de 30% das emissões totais desse elemento para a atmosfera (cerca de 20 t ano⁻¹), seguido pela indústria de cloro-soda que emite cerca de 17 t ano⁻¹ (25%) (Lacerda, 2007).

2.2 Breve histórico

O nome mercúrio é uma homenagem ao planeta Mercúrio. Os gregos chamaram o elemento de *Hidrargiro*, palavra introduzida por Aristóteles, do grego hydro = água, mais árgyros = prata. Já os romanos transcreveram essa expressão para o latim como *Hidrargyrum* (Azevedo, 2003).

Há evidências arqueológicas de que o mercúrio é conhecido e usado pela humanidade há pelo menos 3500 anos. Desde o século VI a.C., o mercúrio elementar e o cinábrio (HgS) eram utilizados como medicamento na China e na Índia. Os gregos eram familiarizados com as técnicas de extração do mercúrio como minério e com o uso do elemento para fins medicinais. Os romanos herdaram a maioria dos conhecimentos e as aplicações comerciais desse elemento. Desde o Império Romano, o consumo de mercúrio era restrito principalmente ao uso medicinal e farmacêutico até a invenção dos instrumentos científicos, como o barômetro por Torricelli, em 1643, e o termômetro por Fahrenheit, em 1720, implicando na introdução do mercúrio na pesquisa científica (Alloway, 1995).

2.3 Aspecto, formas e propriedades físicas e químicas do mercúrio

O mercúrio é o único elemento que se mantém em estado líquido e é volátil à temperatura ambiente, sendo seu ponto de fusão $-38,87^{\circ}\text{C}$. É também o único elemento, além dos gases nobres, cujo vapor é monoatômico à temperatura ambiente. O mercúrio sólido é mole e dúctil. O elemento químico mercúrio tem número atômico 80, é representado pelo símbolo Hg e encontra-se no grupo II B da Tabela Periódica. A 350°C oxida-se rapidamente, produzindo óxido mercúrico (HgO – vermelho). Dissolve facilmente o ouro, a prata, o chumbo e os metais alcalinos, formando ligas relativamente consistentes (amalgamas) (UNEP, 2002; Azevedo, 2003). Na Tabela 2.1 apresentam-se algumas de suas principais propriedades físicas e químicas.

Tabela 2.1. Propriedades físicas e químicas do mercúrio.

Propriedade	Valor
Densidade	$13,534 \text{ g cm}^{-3}$ (25°C)
Dureza do mineral	1,5
Rede cristalina	Hexagonal de empacotamento compacto
Cor	Prata branca (liq.)
Peso molecular	200,59 uma
Ponto de fusão	$-38,87^{\circ}\text{C}$ (234 K)
Ponto de ebulição	$356,72^{\circ}\text{C}$ (630K)
Estado físico	Líquido às CNTP
Condutividade térmica (300K)	$8,34 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Condutividade elétrica (298K)	$1,06 \times 10^6 \text{ Ohm}^{-1} \text{ m}^{-1}$
Resistência elétrica	$96 \mu \Omega \cdot \text{cm}$
Pressão de vapor a 25°C	$2 \cdot 10^{-3} \text{ mm Hg}$
Valência	$1^{+}, 2^{+}$

Fonte: Adaptado de Azevedo (2003).

Além de seu estado elementar, o mercúrio pode existir em duas formas oxidadas: 1^{+} (íon mercuroso, Hg_2^{2+}) e 2^{+} (íon mercúrico, Hg^{2+}). Na forma orgânica, o Hg^{2+} , apresenta-se ligado covalentemente a um ou dois radicais

orgânicos, sendo o metilmercúrio (HgCH_3^+) e o dimetilmercúrio ($\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$) os mais comuns.

De acordo com a Environmental Protection Agency – EPA (2007), as diferentes formas do mercúrio são designadas por espécies ou especiação: mercúrio elementar, compostos (ou espécies) de mercúrio orgânico e compostos de mercúrio inorgânico (Tabela 2.2).

Tabela 2.2 Principais espécies de mercúrio em amostras ambientais e biológicas.

Mercúrio elementar		Hg°
Espécie inorgânica	Sulfeto de mercúrio	HgS
Espécies orgânicas	Metilmercúrio	CH_3Hg^+
	Etilmercúrio	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Hg}^+$
	Fenilmercúrio	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Hg}^+$
	Dimetilmercúrio	$(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$

Fonte: Morita et al. (1998), adaptada por Alexandre (2006).

2.4 Ciclo biogeoquímico do mercúrio

De acordo com Azevedo (2003), existem dois ciclos que realizam o transporte e distribuição do mercúrio no ambiente, um global e outro local. O ciclo de alcance global envolve a evaporação do mercúrio pela desgaseificação da crosta terrestre (incluindo áreas de terra e de água como rios e oceanos), a circulação atmosférica de seus vapores e sua precipitação com as chuvas, retornando ao solo e às águas. O ciclo local é favorecido pelas fontes antropogênicas de emissão e depende da metilação do mercúrio inorgânico.

Tanto o mercúrio proveniente das fontes naturais como o liberado por fontes antropogênicas podem sofrer transformações e transporte no meio ambiente, que os distribuem pelos ecossistemas terrestre, aquático e atmosférico. Dois tipos principais de reação, oxidação-redução e metilação-desmetilação, convertem o mercúrio em suas diversas formas.

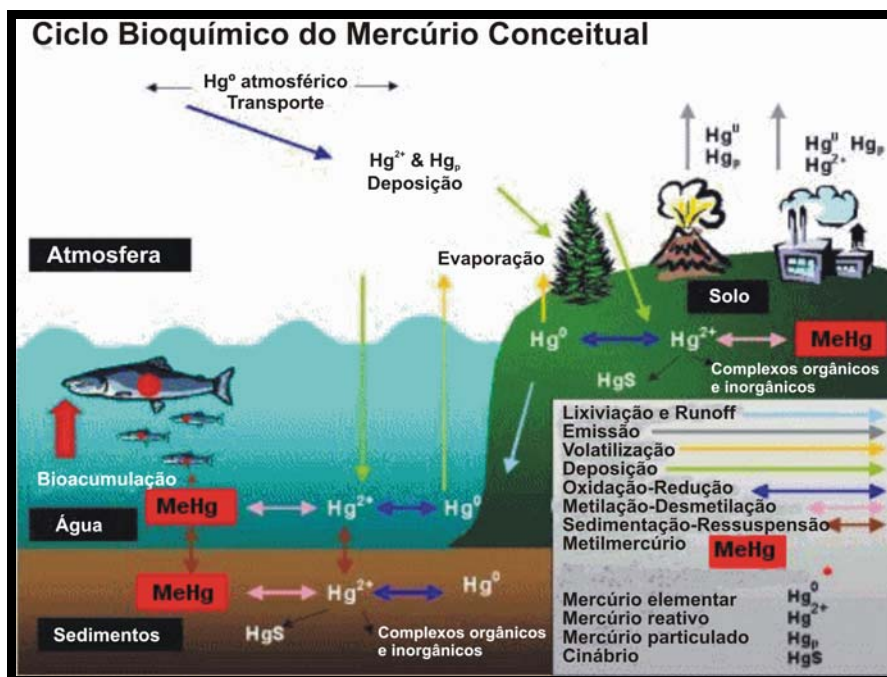
Na Figura 2.1 apresenta-se um esquema do ciclo do mercúrio na natureza, indicando as principais transformações que podem ocorrer nos diversos compartimentos: água, ar, solo e sedimentos.

Na atmosfera, a espécie dominante é o mercúrio elementar (Hg^0), enquanto que nos sedimentos, água e solo o íon mercúrico (Hg^{2+}) é a espécie mais abundante (Bisinoti, 2005). O mercúrio elementar pode ser facilmente volatilizado e emitido para a atmosfera onde pode ser transportado por correntes de ar por longos períodos e, conseqüentemente, por longas distâncias (Micaroni et al., 2000). Em contraste, o Hg^{2+} tem um tempo de residência curto na atmosfera, devido à sua solubilidade em água, baixa volatilização e capacidade de reação (Environment Canadá, 2007). Dessa forma, a oxidação do mercúrio elementar na atmosfera é um importante mecanismo que implica na deposição de mercúrio no solo e na água. Assim, quando o Hg^0 é convertido a Hg^{2+} , pode ser rapidamente precipitado nas águas das chuvas ou adsorvido em pequenas partículas, depositando-se nos solos e corpos de águas.

Nos ambientes aquáticos, principalmente, mas também no solo, sob determinadas condições físico-químicas, ou pela ação de microrganismos, os íons de mercúrio dos compostos inorgânicos podem se ligar a grupos orgânicos, transformando-se em compostos orgânicos de mercúrio, como o metilmercúrio e o dimetilmercúrio.

Parte do mercúrio depositado no solo e na água pode ser transformada lentamente em espécies voláteis e reemitidas para a atmosfera, principalmente como mercúrio elementar e dimetil-mercúrio, podendo ambos ser formados por processos bioquímicos (Alloway, 1995).

Essas transformações, e diversas outras, envolvem uma série de reações químicas, em que compostos de mercúrio e o mercúrio elementar são interconvertidos nos sistemas atmosféricos, aquáticos e terrestres. A conversão entre as diferentes espécies é a base do complexo padrão de distribuição do elemento em ciclos locais e globais e de seu enriquecimento para a atmosfera.



Fonte: Environment Canada, 2007.

Figura 2. 1 - O Ciclo do mercúrio.

2.4.1 A metilação do mercúrio

A metilação do mercúrio inorgânico, isto é, a formação do metil ou dimetilmercúrio com interconversões correspondentes, constitui a etapa chave do ciclo do mercúrio em sistemas aquáticos e é de extrema importância em ambientes remotos e contaminados (Azevedo, 2003; Bisinoti, 2002).

O mercúrio inorgânico pode ser metilado, principalmente, por dois mecanismos: biológico (microrganismos e fungos) e químico ou abiótico. A metilação por microrganismos pode se dar pelas vias aeróbia e anaeróbia. A metilação é influenciada pela temperatura, concentração de bactérias presentes no meio, pH, tipo de solo ou sedimento, concentração de sulfeto e condições de oxidação-redução do meio e variações sazonais (Azevedo, 2003).

Dentre as espécies de mercúrio, o metilmercúrio é a mais tóxica e o interesse em seu estudo se deve principalmente à capacidade de ser bioacumulado pela adsorção em material particulado e ingestão de alimentos, principalmente de peixes.

Nos sedimentos, o metilmercúrio é consideravelmente mais tóxico que o mercúrio inorgânico, apesar de representar, em média, apenas 1,5% do estoque de mercúrio total. As bactérias presentes nos sedimentos podem atuar na metilação do mercúrio, como também desmetilar o metilmercúrio, via reação inversa. O balanço das reações de metilação e desmetilação determina se um ambiente atuará como fonte ou sumidouro de metilmercúrio (Vásquez et al., 1999 citado por Bisinoti e Jardim, 2004). Uma vez formado, o metilmercúrio entra na cadeia alimentar pela rápida difusão e forte ligação com proteínas da biota aquática, atingindo concentração máxima em tecidos de peixes que ocupam o topo da cadeia alimentar, em decorrência da biomagnificação (Micaroni et al., 2000).

2.4.2 Bioacumulação e biomagnificação

A bioacumulação e a biomagnificação são processos extremamente complexos, que envolvem a biogeoquímica e interações ecológicas. Muitos fatores no ambiente aquático influenciam a metilação do mercúrio e, conseqüentemente, sua biomagnificação.

A bioacumulação é o processo em que substâncias químicas provenientes do ambiente são assimiladas e retidas pelos organismos, incluindo a absorção a partir de todas as vias de exposição (respiração, nutrição e epiderme) e compartimentos em que os contaminantes estejam presentes no meio aquático (água, sedimento e outros organismos) (Zaggato e Bertoletti, 2006).

Segundo Azevedo (2003), todas as formas do mercúrio podem se bioacumular. Entretanto, o metilmercúrio se acumula em maior extensão quando comparado com as outras espécies desse elemento. Dessa forma, o mercúrio inorgânico ao sofrer o processo de alquilação ou metilação, ganha lipossolubilidade, condição indispensável para o fácil transporte através das membranas celulares, podendo se depositar nos tecidos de um organismo. Esse fenômeno ocorre em invertebrados, peixes e mamíferos, podendo ocorrer em plantas aquáticas.

Na biomagnificação, quando um organismo contaminado por mercúrio ocupa um nível inferior na cadeia alimentar, seu predador absorverá o mercúrio

orgânico, mas revelará concentrações relativamente aumentadas. Nesse processo, os contaminantes são transferidos de um nível ao outro, exibindo o aumento da concentração à medida que passam para níveis tróficos mais elevados (Zaggato e Bertolotti, 2006).

2.5 Contaminação dos ecossistemas aquáticos

Ao se tratar da presença de mercúrio no meio aquático tem-se, na realidade, que imaginar dois sistemas distintos, separados, mas que interagem profundamente: a água propriamente dita (fase líquida) e os sedimentos (fase sólida) (Azevedo, 2003).

A contaminação por mercúrio dos ecossistemas aquáticos é resultado de emissões pontuais diretas, deposição atmosférica, erosão do solo e lixiviação, sendo que a distribuição das diversas espécies de mercúrio que entram no sistema aquático é regulada por processos físicos, químicos e biológicos, que ocorrem na interface ar/água e água/sedimento (Alexandre, 2006).

Em águas contaminadas, o mercúrio encontra-se predominantemente ligado à matéria fina em suspensão, que tem grande capacidade de adsorvê-lo (Azevedo, 2003). Já os sedimentos de fundo, desempenham um papel muito importante na avaliação da contaminação de corpos hídricos, pois refletem a qualidade atual do sistema aquático e podem ser utilizados para detectar a presença de contaminantes, que permanecem insolúveis após lançamentos nas águas superficiais, funcionando como verdadeiros depósitos. Assim, os sedimentos de rios, lagos e oceanos contaminados por mercúrio são perigosos porque o mercúrio confinado pode permanecer ativo como substrato para a metilação por vários anos, mesmo quando a fonte poluidora é eliminada (Bisinoti e Jardim, 2004).

Todas as espécies de mercúrio são absorvidas diretamente das águas, dos alimentos ou da ingestão de sedimentos pelos organismos aquáticos, porém o metilmercúrio acumula-se de forma mais eficiente na maioria dos organismos, adquirindo maiores concentrações em peixes de topo de cadeia pela biomagnificação, resultando em risco para o homem, principalmente pelo consumo de peixes e frutos do mar de águas contaminadas.

2.6 Contaminação dos ecossistemas terrestres

A poluição dos ecossistemas terrestres por mercúrio tem origem, em maior escala, na utilização industrial desse elemento e de seus compostos.

Em relação às camadas superficiais do solo, uma das mais significantes fontes de contaminação por esse elemento é a deposição atmosférica, que vem ganhando importância devido ao aumento da quantidade emitida para a atmosfera pelas atividades antropogênicas. No caso dos solos agrícolas, o uso de fertilizantes e fungicidas contendo mercúrio, pode aumentar substancialmente a concentração desse metal nesse meio (Alloway, 1995). Todavia, essas fontes são válidas para um quadro geral de contaminação ambiental. Em situações locais, uma única fonte pode ser responsável por um quadro de poluição, como é o caso, no Brasil, de diversos ecossistemas terrestres e aquáticos, altamente poluídos por esse metal com resultado apenas de seu uso no garimpo de ouro.

Processos naturais como a ressuspensão de partículas do solo pelos ventos, emissões vulcânicas, queimadas de florestas e emissões do solo podem contribuir para as emissões naturais de mercúrio. O intemperismo também pode disponibilizar o mercúrio contido nas rochas, apesar de no Brasil não serem conhecidas regiões de mineralização desse elemento, com exceção de uma pequena área próxima a Ouro Preto (Sobreira et al., 1987 citado por Marins et al., 2004).

2.7 Utilização de mercúrio elementar (Hg^0) no garimpo de ouro

A exploração aurífera, com o uso extensivo de mercúrio elementar (Hg^0) no processo de recuperação do ouro, tem contribuído de forma significativa para a dispersão daquele elemento nos ambientes atmosférico, aquático e terrestre.

A utilização do mercúrio elementar (Hg^0) na recuperação do ouro se deve à grande afinidade existente entre esses metais que se amalgamam, formando compostos intermetálicos como AuHg_2 , Au_2Hg e AuHg (Melamed e Bôas, 2002). O mercúrio é introduzido na fase de beneficiamento do ouro, quando a polpa é processada em caixas concentradoras, calhas, placas amalgamadoras, concentradores hidrogravíticos e no bateamento. Em geral, a fase de

beneficiamento é conduzida em circuito aberto, sem a devida contenção de rejeitos em áreas isoladas do sistema hídrico. Aproximadamente de 20 a 25% do mercúrio emitido ao meio ambiente é proveniente dos rejeitos de amalgamação (Silva et al., 1995 citado por Melamed e Bôas, 2002).

Na fase final do beneficiamento, a decomposição do amálgama pode ser feita química ou termicamente. A grande maioria dos mineiros artesanais (garimpeiros) emprega a decomposição térmica utilizando tochas de acetileno ou propano para volatilizar o mercúrio em panelas, pás e tigelas para se obter uma esponja de ouro, o que implica em emissões para a atmosfera, sendo parte absorvida pelos pulmões dos trabalhadores causando sérios problemas de saúde (Veiga et al., 2002).

No Brasil, apesar de o uso de mercúrio na mineração ser ilegal, a intensa atividade garimpeira, principalmente nas regiões norte e centro-oeste, tem causado, além de contaminação, a destruição da coluna sedimentar, o acúmulo de rejeitos, o assoreamento e o aumento do material particulado em suspensão nos rios, que modifica os índices de turbidez das águas, interferindo no ciclo biológico, além de ser um dos principais meios de transporte desse elemento. Por não ser produtor de mercúrio primário, o país importa o mercúrio para uso industrial (lâmpadas fluorescentes, fábricas de cloro-soda, etc.) e dentário. Estima-se que, em 1989, mais de 170 toneladas de um total de 337 toneladas de mercúrio foram importadas e desviadas para o garimpo (Ferreira e Appel, 1991 citado por Veiga et al., 2002).

2.8 Legislação

Com relação à legislação para controle dos níveis de mercúrio, o Brasil possui algumas portarias e resoluções que estabelecem limites máximos para esse elemento em alguns compartimentos ambientais.

A Resolução nº. 357/05 do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para seu enquadramento e estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes. São definidas treze classes, de acordo com o uso predominante a que as águas se destinam. As águas doces, em particular, são distribuídas em

cinco classes. Os corpos de água não enquadrados, enquanto não aprovados os respectivos enquadramentos, serão considerados Classe 2. A classificação quanto ao uso preponderante, bem como as concentrações máximas de mercúrio permitidas por classe estão apresentadas na Tabela 2.3.

Tabela 2.3: Classificação das águas doces quanto ao uso preponderante, bem como as concentrações máximas de mercúrio permitidas por classe.

Classificação	Águas destinadas:	Concentração Hg ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Águas doces		
Classe especial	ao abastecimento para consumo humano, com desinfecção; à preservação do equilíbrio natural das comunidades aquáticas; e à preservação dos ambientes aquáticos em unidades de conservação de proteção integral.	Devem ser mantidas as condições naturais do corpo de água
Classe 1	ao abastecimento para consumo humano, após tratamento simplificado; à proteção das comunidades aquáticas; à recreação de contato primário, tais como natação, esqui aquático e mergulho; à irrigação de hortaliças que são consumidas cruas e de frutas que se desenvolvam rentes ao solo e que sejam ingeridas cruas sem remoção de película; e à proteção das comunidades aquáticas em Terras Indígenas.	0,2
Classe 2	ao abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional; à proteção das comunidades aquáticas; à recreação de contato primário, tais como natação, esqui aquático e mergulho; à irrigação de hortaliças, plantas frutíferas e de parques, jardins, campos de esporte e lazer, com os quais o público possa vir a ter contato direto; e à aquicultura e à atividade de pesca.	0,2
Classe 3	ao abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional ou avançado; à irrigação de culturas arbóreas, cerealíferas e forrageiras; à pesca amadora; à recreação de contato secundário; e dessedentação de animais.	2
Classe 4	à navegação; e à harmonia paisagística.	Não estabelecido

Fonte: Resolução CONAMA n°. 357/05.

De acordo com a Portaria nº 518, do Ministério da Saúde, de 25 de março de 2004, o valor máximo permitido para mercúrio em águas com qualidade adequada para consumo humano (água potável) é de $1 \mu\text{g L}^{-1}$.

Para a avaliação da contaminação de sedimentos, é necessário estabelecer diretrizes para determinar até que nível os mesmos podem ser considerados não contaminados e, portanto, adequados para a proteção da vida aquática; ou contaminados o suficiente para que se justifiquem medidas e ações que promovam a recuperação do ecossistema (Zaggato e Bertoletti, 2006).

Um dos critérios para a avaliação da qualidade dos sedimentos utilizados pela Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo – CETESB (2006) é o grau de contaminação química, com vistas à proteção da vida aquática, classificado de acordo com os valores estabelecidos pelo Conselho Canadense de Ministérios de Meio Ambiente (Canadian Council of Ministers of the Environment, 2001). Esses mesmos critérios foram adotados pela Resolução CONAMA 344/04 que estabelecem diretrizes e procedimentos mínimos para avaliação do material dragado.

Desse modo, para avaliar o teor de mercúrio nos sedimentos, com base em concentrações totais e na probabilidade de efeito deletério sobre a biota, definem-se duas concentrações limites: $0,17 \text{ mg kg}^{-1}$, concentração abaixo da qual raramente são esperados efeitos adversos à biota; e $0,486 \text{ mg kg}^{-1}$, concentração acima da qual, freqüentemente, esses efeitos são observados. Na faixa entre os dois limites, ocasionalmente, esperam-se efeitos adversos.

A CETESB publicou, em 2001, o *Relatório de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo* no qual apresentou uma lista preliminar de valores orientadores para proteção da qualidade de solos e águas subterrâneas, valores estes que foram reformulados em 2005 e apresentados pela DECISÃO DE DIRETORIA Nº. 195/2005 (CETESB, 2005). Na Tabela 2.4 estão descritos os valores orientadores para mercúrio nos solos e nas águas subterrâneas.

Tabela 2.4: Valores orientadores para solo e águas subterrâneas relativos ao mercúrio no Estado de São Paulo.

Referência de qualidade	Solo (mg kg ⁻¹)			Água subterrânea (µg L ⁻¹)
	Prevenção	Intervenção		
		Agrícola	Residencial	Industrial
0,05	0,5	12	36	70

Fonte: CETESB (2005).

De acordo com a Organização Mundial de Saúde (WHO, 1990), pescados com até 0,30 mg kg⁻¹ de mercúrio podem ser consumidos diariamente, enquanto os que contêm 0,5 mg kg⁻¹ poderão ser consumidos eventualmente. Por outro lado a Portaria da Agência Nacional de Vigilância Sanitária - ANVISA 685/1998 permite a comercialização de pescado não predador com até 0,5 mg kg⁻¹ e com até 1mg kg⁻¹ para pescado predador.

2.9 Qualidade da água, solo e sedimentos

O monitoramento da qualidade da água em micro-bacias hidrográficas constitui-se em uma ferramenta básica para se avaliar alterações ambientais causadas pela ação humana ou pelo próprio ambiente, uma vez que a maior parte das ações desenvolvidas sobre o ambiente acaba se refletindo na qualidade dos cursos de água.

Características físicas, químicas, bioquímicas e microbiológicas têm sido utilizadas para caracterizar a qualidade da água.

Dentre as características físicas da água podem-se citar a temperatura, sabor, odor, cor, turbidez e condutividade elétrica. A temperatura é uma variável de grande importância, uma vez que sua elevação aumenta a taxa de reações químicas e bioquímicas, diminui a solubilidade de gases, como o oxigênio dissolvido, causando danos aos organismos (Matos, 2004). Já a condutividade elétrica representa a capacidade de transmitir corrente elétrica em função da presença de substâncias dissolvidas, principalmente inorgânicas, que se

dissociam em cátions e ânions. De modo simplificado, essa variável é um indicativo da concentração total de substâncias ionizadas em solução na água ou, de outra forma, de sua salinidade. A condutividade elétrica indica a quantidade de sais existentes na coluna de água, além de variações de pH e, portanto, representa uma medida indireta da concentração de poluentes (CETESB, 2002).

Dentre as variáveis químicas da água podem-se citar o pH, alcalinidade, acidez, dureza, concentração de carbônico orgânico total, ferro, manganês, oxigênio dissolvido e nutrientes. A influência do pH sobre os ecossistemas aquáticos naturais se dá diretamente, devido a seus efeitos sobre a fisiologia das diversas espécies. O efeito indireto também é muito importante, já que determinadas condições de pH podem contribuir para a precipitação de elementos químicos tóxicos como metais pesados (CETESB, 2006). O valor de pH influi na solubilidade de diversas substâncias, na distribuição das espécies iônicas de compostos químicos e em sua toxicidade.

Sedimentos são camadas de partículas minerais e orgânicas, freqüentemente com granulação fina, em contato com a porção inferior dos corpos de água naturais. Têm grande importância ambiental, por acumularem diversas substâncias, especialmente metais pesados e compostos orgânicos, constituindo, assim, grandes reservatórios desses materiais (Ramos, 2005). Além disso, podem agir também como fontes de poluição, disponibilizando metais pesados, em decorrência de variações nas condições ambientais, como mudanças de pH, potencial redox ou presença de quelantes orgânicos (Lemes et al., 2003). Por isso, a proteção da qualidade dos sedimentos é um componente de gerenciamento global da água. A determinação de características físicas, químicas e físico-químicas dos sedimentos, pH, teor de matéria orgânica, capacidade de troca catiônica, condutividade elétrica, dentre outras, além da granulometria e mineralogia, auxiliam a investigação da contaminação desse meio.

Quanto ao solo, estudos recentes indicam que esse material exerce importante função no ciclo biogeoquímico do mercúrio, como reservatório e emissor desse elemento para a atmosfera e hidrosfera. Para auxiliar a compreensão da dinâmica do mercúrio é necessário investigar diferentes variáveis que

influenciam a mobilidade e fixação desse metal no solo e sua lixiviação para o sistema aquático. Dentre as características do solo que influenciam as reações de metais e sua mobilidade no solo incluem-se: superfície específica, textura, temperatura, pH, capacidade de troca catiônica, quantidade de matéria orgânica e quantidade e o tipo de minerais da fração argila (Matos, 1995).

2.10 Afloramento de mercúrio elementar no caso do Município de Descoberto, MG

2.10.1 Contextualização

Em vinte de dezembro de 2002, foi observado o afloramento de mercúrio elementar na localidade denominada Serra da Grama, zona rural do Município de Descoberto, situado a, aproximadamente, 370 km de Belo Horizonte e 65 km de Juiz de Fora, Zona da Mata, MG (Figura 2.2).

Segundo relatos de moradores, esse elemento surgiu no local após longo período chuvoso, quando foram realizadas correções por retro-escavadeira na estrada de acesso à propriedade do Sr. Antônio Carlos da Silva. O local do afloramento encontra-se a, aproximadamente, 20m do Córrego Rico, que deságua no Ribeirão do Grama, pertencente à sub-bacia do Rio Pomba, afluente da bacia do Paraíba do Sul (FEAM, 2005) (Figura 2.3).

Na região afetada moram cerca de 70 famílias, totalizando aproximadamente 300 pessoas. A área no entorno do foco, ocupa cerca de 450 ha e é constituída por mata natural, com cachoeiras e diversas espécies de fauna e flora.

Na localidade, as águas da bacia do Ribeirão do Grama são utilizadas para recreação, natação, pesca e dessedentação de animais, principalmente de gado bovino. Além disso, o Ribeirão do Grama era o principal manancial de abastecimento para o núcleo urbano de Descoberto e parte do Município de São João Nepomuceno. Segundo a Fundação Estadual do Meio Ambiente - FEAM, desde dezembro de 2002, quando foram informadas sobre o afloramento de mercúrio próximo a um afluente da bacia, após análise da concentração de mercúrio total em amostras de água da captação que constatou elevada concentração ($2,4 \mu\text{g L}^{-1}$), a Prefeitura Municipal e a Companhia de Saneamento do Estado de Minas Gerais - COPASA

interromperam a utilização das águas do Ribeirão da Grama para abastecimento da população.

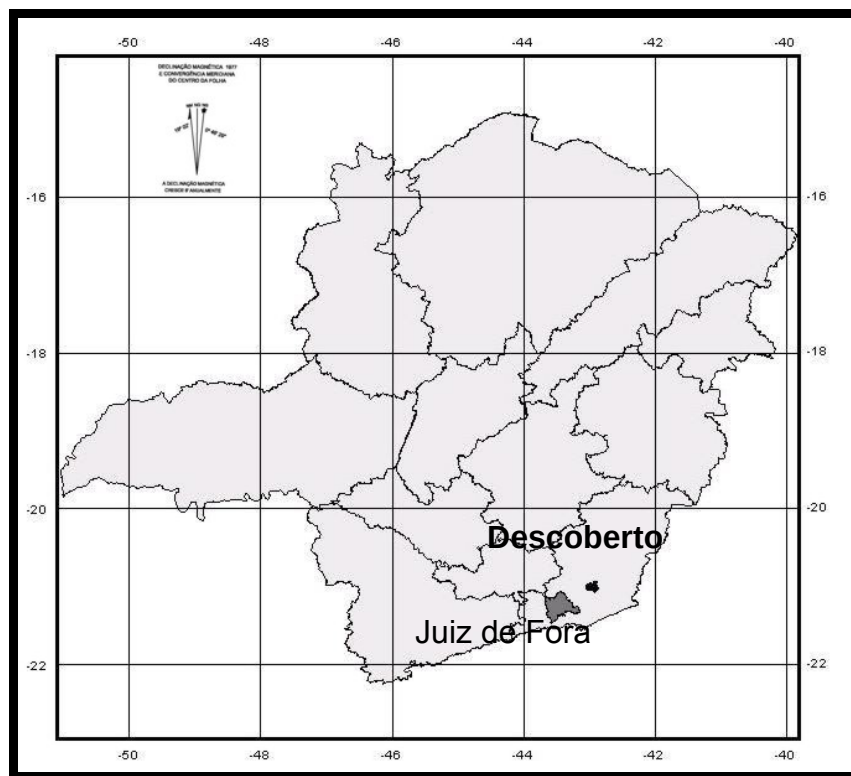


Figura 2.2 - Localização do Município de Descoberto no de Estado de Minas Gerais.

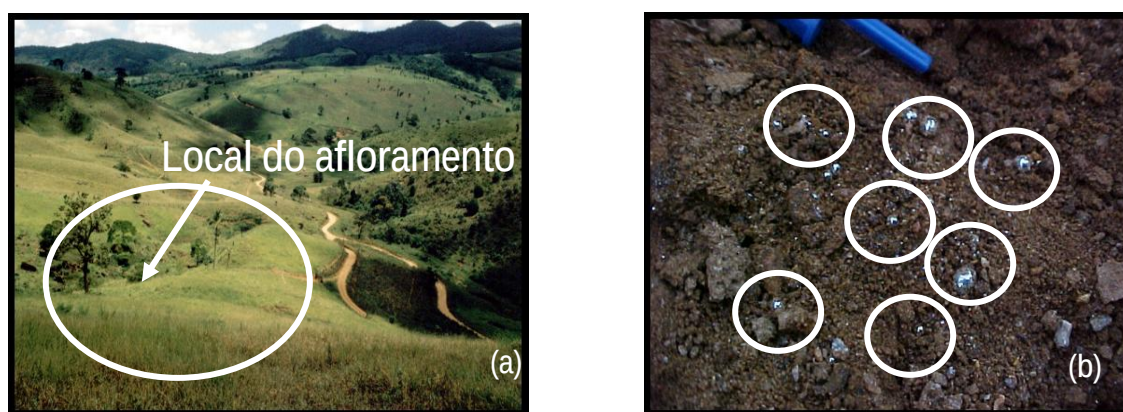


Figura 2.3 – (a) Local onde ocorreu afloramento de mercúrio elementar na zona rural de Descoberto; (b) Detalhe do mercúrio no solo.

O texto a seguir foi publicado no *Jornal Tribuna de Minas*, em vinte de março de 2003 e descreve, sucintamente, o ocorrido:

Segundo registros históricos, o local foi cobiçado por garimpeiros que descobriram ouro na serra, que, mais tarde deu origem à cidade de Descoberto. Uma empresa inglesa explorou minas de ouro, na região, até 1892, com a utilização de mercúrio no processo de apuração deste metal.

Os moradores realizaram uma coleta do material exposto, perfazendo um total de cerca de 600 gramas. Este material foi enviado ao Ministério Público de São João Nepomuceno e à COPASA concessionária da exploração da bacia hidrográfica local.

No dia 21 de fevereiro de 2003 o Secretário Municipal de Descoberto acionou a Vigilância Ambiental da Diretoria Regional de Saúde de Juiz de Fora que foi ao local e elaborou um relatório da situação atual. Relatório este que serviu para acionar os órgãos ambientais tais como FEAM, Secretaria Estadual de Saúde e Vigilância Sanitária, FUNASA, etc.

Hoje, existe uma comissão formada entre os municípios de São João Nepomuceno e de Descoberto e os órgãos ambientais pertinentes, visando elaborar um sistema de gerenciamento da área contaminada e sua possível remediação.

Profissionais de saúde pública investigam se há correlação de casos de anomalias com mercurialismo – intoxicação por mercúrio. Haja vista a existência de um Relatório preliminar de Vigilância Epidemiológica que aponta mortes por insuficiência renal crônica e neoplasias, e fetos com anencefalia (ausência total ou parcial de cérebro), entre 2000 e 2002. Há, ainda, registro de criança com focomelia (atrofia ou ausência de braços e pernas).

As anomalias foram detectadas na população que mora na área contaminada. O relatório não é conclusivo e a investigação prossegue.

A prefeitura de Descoberto reforça o pedido de apoio feito à Secretaria de Estado de Saúde e admite que não tem recursos para assumir ações de prevenção, investigação e correção do problema.

A inclusão deste tema nos programas de vigilância visa atender aos critérios recomendados pela Organização Mundial da Saúde, segundo os quais o mercúrio elementar constitui substância química prioritária para atividades de vigilância.

Esses critérios referem-se à gravidade dos efeitos de uma substância sobre o organismo humano, localização e concentração do agente no ambiente, persistência no meio ambiente, transformação ambiental e características da população exposta.

2.10.2 A exploração de ouro na região de Descoberto

Documentos que relatam especificamente a exploração de ouro na região de Descoberto são raros e para que se compreenda, de modo geral, o cenário em que essa exploração ocorreu na região, apresenta-se um breve resumo, com base em um relatório da FEAM (2005).

Em meados do século XVII, por determinação do governo, todo ouro, diamante e mercadorias deveriam ser transportadas pelo chamado *Caminho Novo* (Figura 2.4) que ligava a região das minas ao Rio de Janeiro, visando com isso garantir o pagamento de impostos e encargos. A região situada a leste do *Caminho Novo*, compreendendo boa parte da atual Zona da Mata mineira, era conhecida como *Sertões Proibidos do Leste*. Essa região, com o esgotamento das minas auríferas da Província de Minas Gerais, passou a ser cobiçada, na esperança de novas descobertas de ouro.

Em julho de 1824, o alemão Grigory Ivanovitch Langsdorff, expedicionário e Cônsul-geral da Rússia no Brasil, esteve na região que atualmente é a cidade de Descoberto, dois a quatro meses após a descoberta de ouro no local. Em seus diários, Langsdorff cita que o ouro foi encontrado pela primeira vez por um agricultor, num pequeno riacho, em sua propriedade. A notícia espalhou-se em pouco tempo, trazendo para o local pessoas dos cantos mais remotos da província de Minas Gerais. No relato do cônsul, sobre o aparecimento de ouro na região, consta que “... o ouro aparecia no sopé das montanhas altas, onde a água, em grandes inundações, de repente, depara-se com grandes rochas e tem que escoar para uma região mais baixa, adquirindo assim um fluxo mais forte”. A descrição de Langsdorff retrata aspectos da geomorfologia da região da bacia do Ribeirão do Grama, especialmente de algumas sub-bacias dos afluentes desse ribeirão. O expedicionário em nenhum momento faz menção à utilização de mercúrio na apuração do ouro, nem cita como isso era realizado. No entanto, ele afirma que o minerador decidiria o momento em que o ouro, concentrado após lavagem do cascalho, seria lavrado de forma especial.



Fonte: www.espeschit.com.br.

Figura 2.4 - *Caminho velho* que liga Ouro Preto a Parati e *Caminho Novo* que liga Ouro Preto ao Rio de Janeiro.

Outro documento, um artigo sobre a História de Descoberto, publicado na Folha Especial, um jornal promocional do município, registra que uma empresa inglesa, de nome H. Miliet, explorou ouro na região. A autora Lima (2000) descreve no artigo:

Analisando o aspecto histórico, tem-se a impressão que toda história de Descoberto começou a partir da Região da Grama, com o ciclo do ouro. Esgotada essa fase, saturada com a exploração da Companhia Inglesa H. Miliet em 1892, o homem foi procurar na lavoura o sustento para sua família.

Segundo relatos dos moradores da região do Grama, antigos mineradores fixados no córrego Rico, local onde existe, atualmente, contaminação por mercúrio, captavam água do córrego do Realengo, afluente do Ribeirão do Grama. Para a condução da água do ponto de captação até o local da apuração do ouro, abriram um canal com cerca de 2 km de extensão e 50 m de queda altimétrica. A água escoava por gravidade até desembocar em um ponto

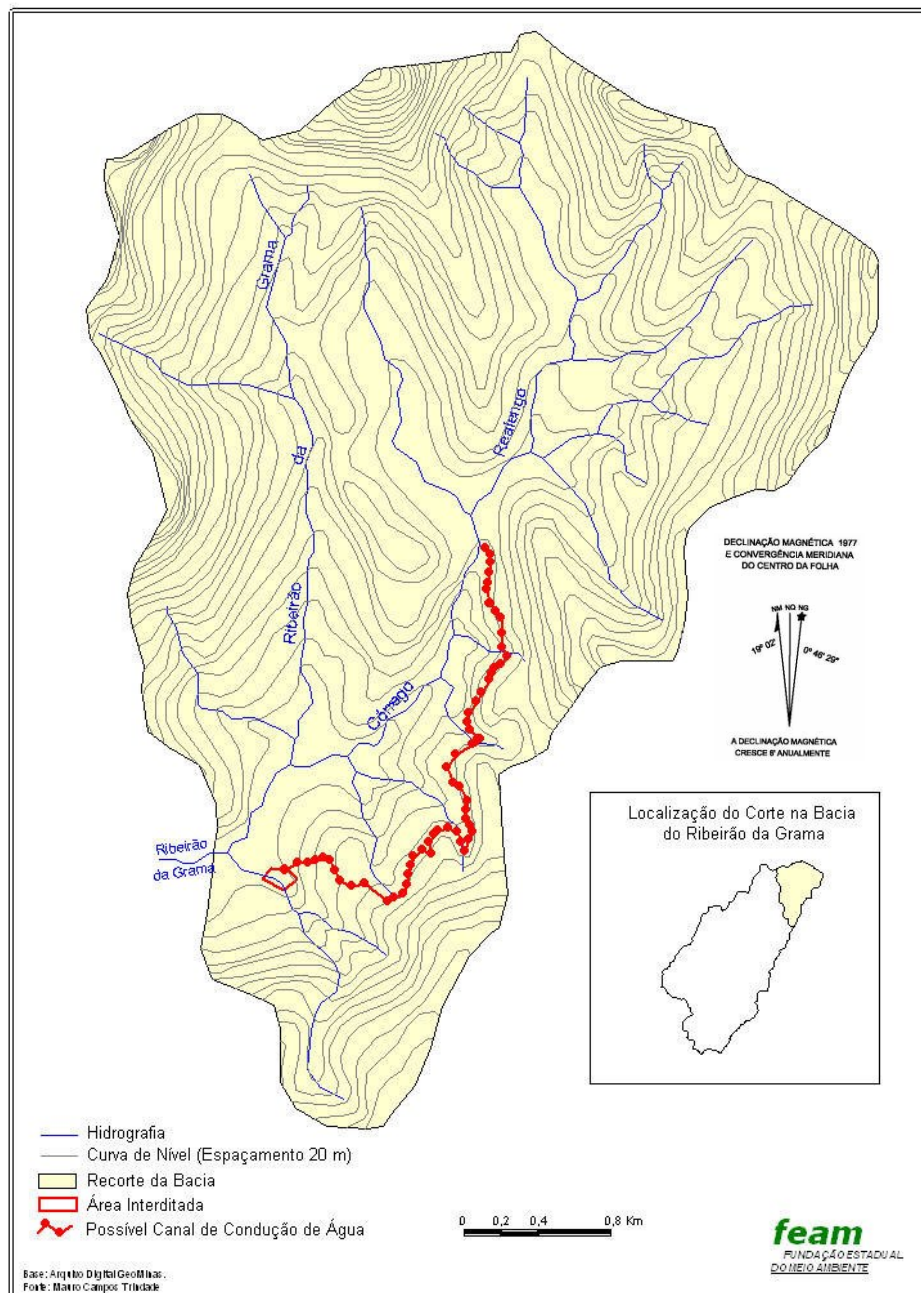
topograficamente acima da área contaminada. Na Figura 2.5 apresenta-se o percurso do antigo canal definido com base em pesquisas no local (FEAM, 2005).

De acordo com o relatório da Fundação Estadual do Meio Ambiente do Estado de Minas Gerais - FEAM (2005) existem evidências que, em algum momento, os mineradores utilizaram a amalgamação, com uso de mercúrio elementar, no processo de apuração do ouro.

O modo de ocorrência do mercúrio na localidade está associado ao cascalho concentrado ao longo das canoas, estruturas que consistiam de um fosso pouco profundo, feito no solo, no lugar em que o minério era lavado sucessivamente com forte corrente de água, possibilitando a exclusão das porções mais lamacentas e retendo a porção mais densa, rica em ouro (FEAM, 2005). Segundo o mesmo relatório, dois cenários são possíveis para a contaminação por mercúrio na área rural do Município de Descoberto:

- o A apuração do ouro era feita nas bateias e o mercúrio empregado na amalgamação (ou mesmo recuperado) foi armazenado em recipientes que foram abandonados no terreno. Com o passar do tempo, o mercúrio escoou desses recipientes, espalhando-se pelo subsolo e escoando pelas antigas canoas;
- o Na recuperação da porção fina do ouro, o mercúrio foi lançado diretamente nas canoas junto com as águas que lavavam os cascalhos.

Nesse contexto, no primeiro cenário, a presença do mercúrio no solo teria origem acidental; no segundo, a presença desse elemento ao longo das canoas, junto ao cascalho, seria parte do processo de apuração do ouro empregado na área.



Fonte: FEAM, 2005.

Figura 2.5 - Localização do aqueduto, levantamento de campo do ponto de captação da água até a área contaminada onde, no passado, existiu garimpo de ouro.

2.10.3 Outros estudos realizados no Município de Descoberto, MG

Desde o afloramento de mercúrio elementar, em dezembro de 2002, vários estudos têm sido realizados na Bacia do Ribeirão do Grama.

A FEAM (2005) analisou a concentração de mercúrio em alguns compartimentos como solo, água, sedimentos, dentre outros, em área próxima ao Córrego Rico, na vizinhança do foco inicial da contaminação, e no Ribeirão do Grama.

De acordo com relatório apresentado pela FEAM (2005), em relação à presença de mercúrio nas águas, de um total de sessenta e três amostras, apenas amostragens realizadas em dezembro de 2002 (COPASA) e em março de 2004 (FEAM/CETEC/CDTN) indicaram concentrações anormais desse elemento de $2,4 \mu\text{g L}^{-1}$ e $0,3 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente, no ponto de captação das águas do Ribeirão do Grama para abastecimento.

Nos sedimentos, a análise foi realizada em seis pontos, quatro no Córrego Rico, próximo ao local do afloramento, e dois no Ribeirão do Grama. Determinaram-se concentrações de mercúrio entre $0,18$ e $0,46 \text{ mg kg}^{-1}$ nas amostras coletadas no Córrego Rico, e entre $0,0566$ e $0,0607 \text{ mg kg}^{-1}$ naquelas do Ribeirão do Grama. No relatório da FEAM (2005) consta que a contaminação dos sedimentos da região parece estar restrita às proximidades do local do afloramento, considerando que a presença de mercúrio na área investigada remonta, pelo menos, a setenta anos e que as concentrações nos sedimentos do Ribeirão do Grama estão próximas aos valores naturais. Entretanto, no mesmo relatório, com base em levantamentos históricos, ressalta-se a possibilidade de que existam outros locais contaminados por mercúrio na região, inclusive na bacia hidrográfica do Ribeirão do Grama, e afirma-se serem necessários estudos em outros trechos dessa bacia.

No solo, foram avaliadas sessenta e uma amostras, em que se detectaram valores mínimo e máximo, respectivamente, de $0,196 \text{ mg kg}^{-1}$ e $8825,8 \text{ mg kg}^{-1}$, com mediana igual a $1,86 \text{ mg kg}^{-1}$, sendo que 93% (57 amostras) dos resultados superaram o valor de referência (*background*) de $0,30 \text{ mg kg}^{-1}$. Novos afloramentos foram observados durante a coleta de amostras na área do afloramento, tendo-se constatado visualmente que o mercúrio estava em um

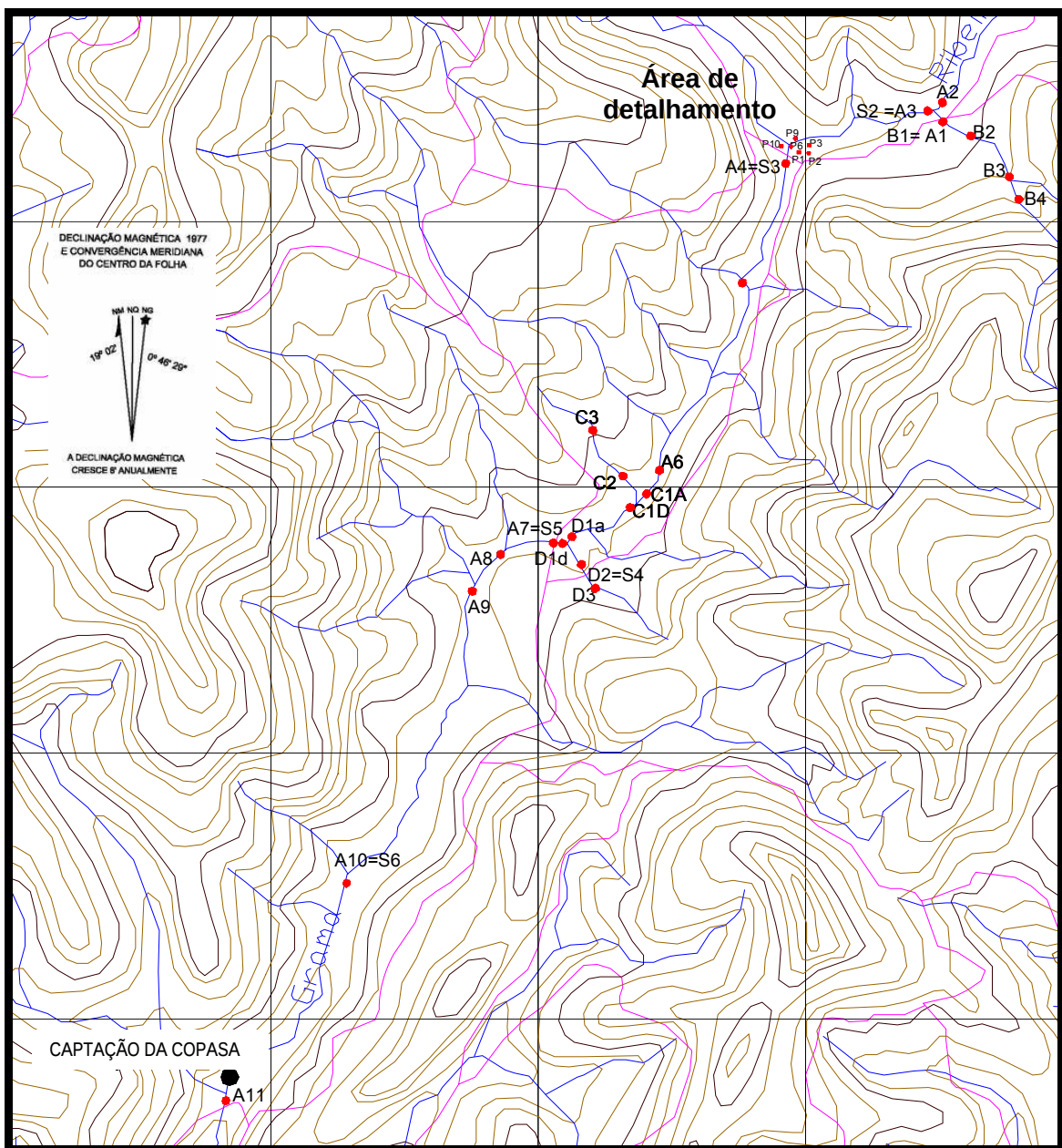
compartimento de cascalho (conduto) que fazia parte do processo de concentração de ouro utilizado durante o período de lavra desse metal.

Alexandre (2006) analisou vinte e três amostras de água não-filtrada, em três campanhas de coleta, duas no período chuvoso e uma no período seco. A concentração máxima de mercúrio encontrada foi de $4,3 \mu\text{g L}^{-1}$, no ponto A_7 (Figura 2.6), no período chuvoso. Na amostra coletada no ponto de captação de água da COPASA, no Ribeirão do Grama (A_{11}), a concentração detectada foi de $2,8 \mu\text{g L}^{-1}$.

O plano de amostragem dos sedimentos consistiu em analisar o nível de mercúrio em seis pontos, em diversas profundidades, tendo-se obtido concentrações variando entre $0,03$ e $0,51 \text{ mg kg}^{-1}$.

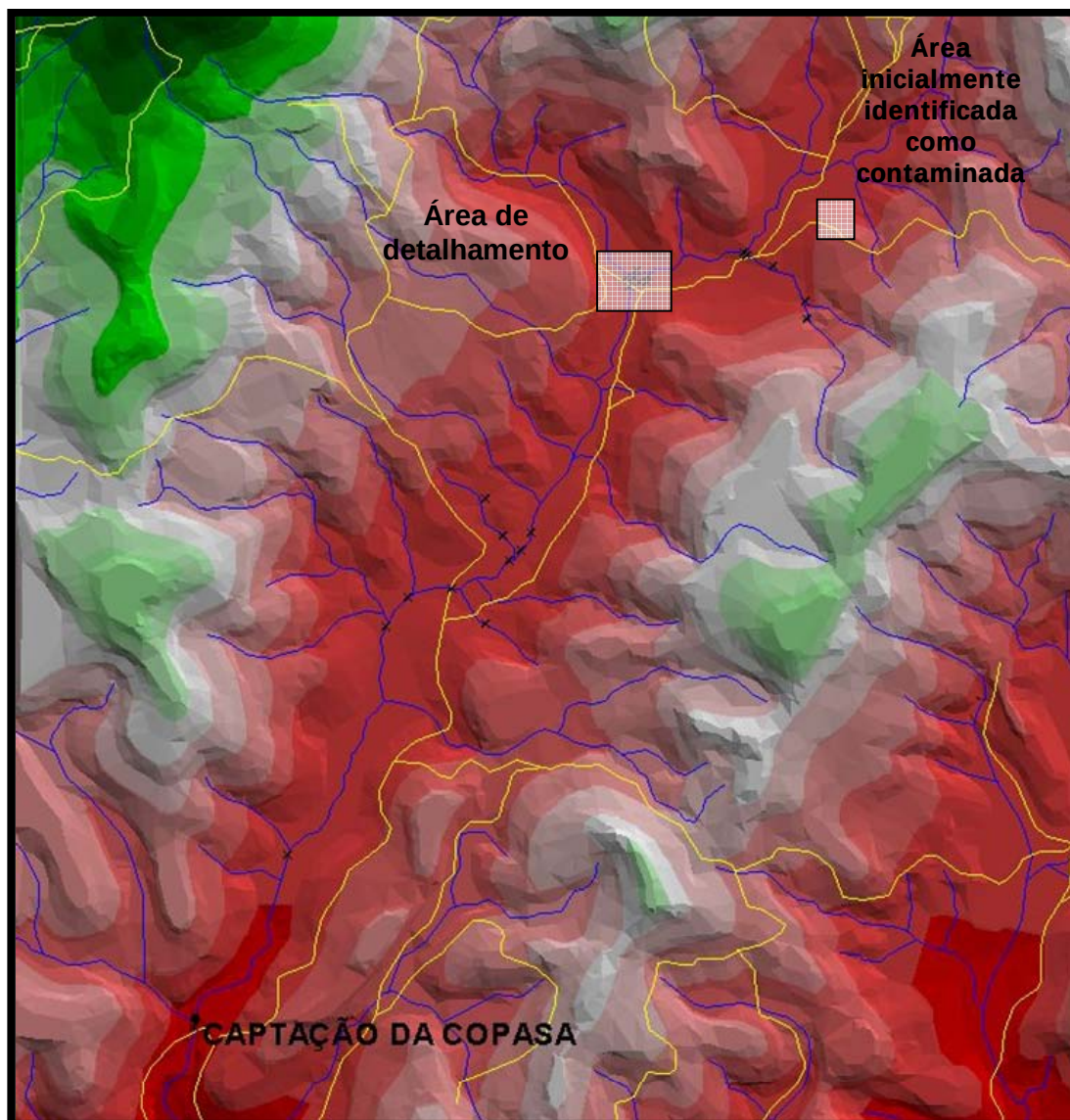
No solo, as amostras foram coletadas em uma área a jusante do foco inicial do afloramento que, segundo moradores da região, era local onde houve garimpagem de ouro. As análises, realizadas em quinze pontos (Figura 2.7), em diversas profundidades, apresentaram concentrações máximas de $0,346 \text{ mg kg}^{-1}$.

Os pontos de amostragem de água e sedimentos estudados por Alexandre (2006) estão apresentados na Figura 2.6.



Fonte: Alexandre (2006).

Figura 2.6 – Detalhe dos pontos de amostragem de água e sedimentos estudados por Alexandre (2006).



Fonte: Alexandre (2006).

Figura 2.7 – Área do detalhamento a jusante do local do afloramento, em que se coletaram amostras de solo e água.

MATERIAL E MÉTODOS

Nesse capítulo, apresenta-se a descrição das atividades experimentais e de campo desenvolvidas, bem como as metodologias adotadas nas análises das amostras.

3.1 Seleção das áreas de interesse e levantamento topográfico.

A seleção das áreas de interesse foi definida com base em resultados obtidos por Alexandre (2006), levantamentos de dados existentes, visitas de campo, entrevistas com moradores da região e em discussões nas *Reuniões técnicas referentes ao afloramento de mercúrio em Descoberto - MG*, realizadas em Juiz de Fora - MG, com a presença de técnicos da FEAM, da Prefeitura do Município de Descoberto e da Gerência Regional de Saúde de Juiz de Fora, além do Promotor de Justiça da Comarca de São João Nepomuceno – MG.

Inicialmente, definiram-se duas áreas. A primeira, denominada **A**, na calha do Ribeirão do Grama, posicionada a jusante da área onde houve afloramento de mercúrio em 2002, e a montante da captação da COPASA (Figura 3.1). A segunda (Figura 3.2), **B**, é uma propriedade particular, não estudada anteriormente, próxima ao perímetro urbano e cortada pelo Córrego Rico que deságua no Córrego das Pedras, afluente do Ribeirão do Grama. Segundo seu proprietário, de acordo com relatos de seus antepassados, houve exploração de ouro nessa área até, aproximadamente, cinquenta anos atrás. Nas duas áreas realizou-se levantamento topográfico que possibilitou a definição inicial dos pontos de amostragem de água e sedimentos (*Anexos I e II*).

Adicionalmente, durante a execução das atividades de campo, selecionou-se uma nova área, **C**, com o intuito de estabelecer uma referência local (*background*) para o solo, água e sedimentos. No entanto, verificaram-se

concentrações significantes de mercúrio nos pontos analisados nessa área, impossibilitando que os mesmos pudessem ser considerados como referência. Esses pontos foram, então, incluídos como de interesse para o estudo. Essa nova área situa-se nas proximidades do Ribeirão do Ronca e faz parte da Bacia do Ribeirão do Grama (Figura 3.3).



Figura 3.1 - Vista do trecho da calha Ribeirão do Grama em estudo – Área A.



Figura 3.2 - Vista panorâmica da propriedade particular estudada – Área B.



Figura 3.3 - Área represada do Ribeirão do Ronca – Área C.

Com o auxílio de um GPS foram determinadas as coordenadas geográficas (UTM) dos pontos em que foram coletadas as amostras nas Áreas **A**, **B** e **C**; e na contraprova, que estão apresentadas na Tabela 3.1. Na Figura 3.4 apresenta-se o mapa de localização das áreas estudadas.

Tabela 3.1. Coordenadas geográficas em UTM dos pontos de coleta.

Amostra	Coordenadas ^(a)	Amostra	Coordenadas
A ₁	E 714.140 N 7.630.879	B ₇	E 7120.63 N 7.625.650
A ₂	E 714.125 N 7.630.877	C ₁	E 714.329 N 7.629.599
A ₃	E 714.107 N 7.630.843	C ₂	E 713.759 N 7.628.831
B ₁	E 711.927 N 7.625.788	C ₃	E 714.409 N 7.629.562
B ₂	E 711.952 N 7.625.801	C ₄	E 714.347 N 7.629.568
B ₃	E 711.986 N 7.625.824	CP ₁	E 715.431 N 7.632.403
B ₄	E 712.023 N 7.625.828	CP ₂	E 714.107 N 7.630.843
B ₅	E 712.011 N 7.625.795	CP ₃	E 712.841 N 7.628.760
B ₆	E 712.051 N 7.625.728	CP ₄	E 712.834 N 7.628.746

^(a) E – Leste e N – Norte

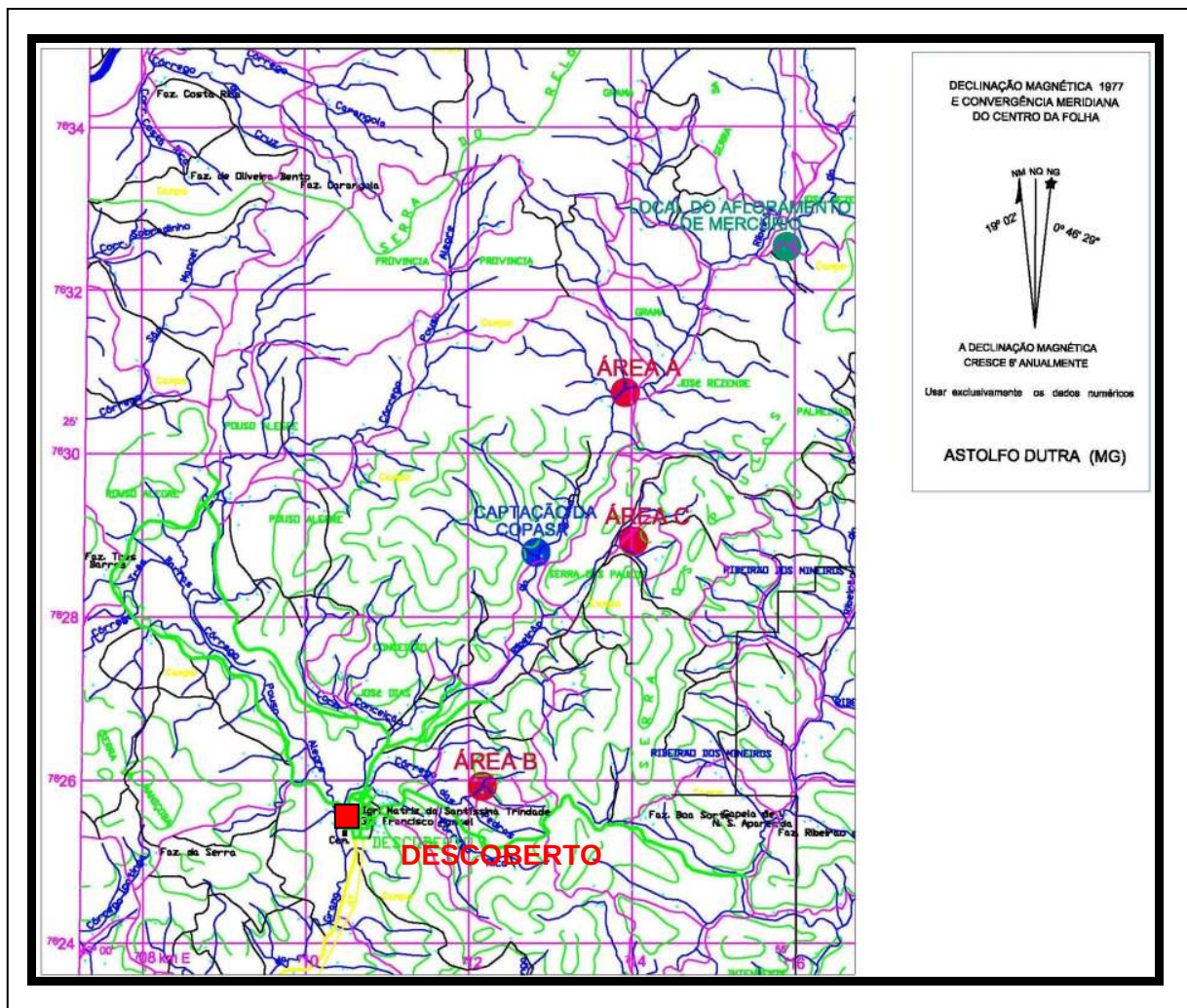


Figura 3.4 - Mapa de localização das áreas estudadas.

3.2 Procedimentos de campo

3.2.1 Campanhas de amostragem

Foram realizadas quatro campanhas de amostragem, conforme descritas a seguir:

- 1ª campanha (22 de março de 2007).
 - o amostras de água e sedimentos nas Áreas A e B;
 - o amostras de água da rede de distribuição em estabelecimentos comerciais do município;

- 2ª campanha (23 de maio de 2007).
 - o amostras de água e sedimentos em pontos específicos da calha do Ribeirão do Grama, para servirem como contraprova dos resultados obtidos por Alexandre (2006);
 - o amostras de água e sedimentos no Ribeirão do Ronca (**Área C**) para estabelecer referências locais,
 - o amostras de peixes (Lambari e Acará).
- 3ª campanha (31 de agosto de 2007).
 - o amostra de material particulado na área da calha do Ribeirão do Grama (**Área A**) e amostras de água, sedimentos, solo e material particulado na área do Ribeirão do Ronca (**Área C**), devido às significativas concentrações de mercúrio encontradas por ocasião da realização da campanha anterior;
 - o amostras de água e material particulado na Estação de Tratamento de Água da COPASA, situada na zona urbana do Município;
 - o amostras de água consumida pelos moradores, captada em uma mina situada na área urbana do Município;
- 4ª campanha (14 de dezembro de 2007).
 - o amostras de água, sedimentos e solos nas Áreas **A, B e C**;
 - o amostras de água consumida pelos moradores, captada em uma mina situada na área urbana do Município;
 - o amostras de peixes (Lambari, Acará e Traíra).

3.2.2 Substratos amostrados

Foram coletadas, inicialmente, amostras de sedimentos e água para a realização das análises de mercúrio total. Posteriormente, em função dos resultados obtidos, definiram-se os pontos de coletas de amostras de solos, amostras biológicas (peixes), além de material particulado na água.

3.2.3 Coleta e preservação das amostras

➤ Água superficial

As amostras de água foram coletadas manualmente com auxílio de uma haste coletora, a profundidades entre 15 e 30 cm, e transferidas para frascos de polietileno com capacidade de 500 mL, devidamente etiquetados, tampados e previamente descontaminados em laboratório com solução HNO_3 a 10%, água deionizada e ambientados com água do próprio local de coleta. Foram coletadas três amostras por ponto de amostragem. Na Figura 3.5 apresentam-se detalhes dos frascos e da haste coletora.

Para fins de preservação, as amostras foram acidificadas com HNO_3 para se atingir um valor de pH menor do que dois (APHA, 1995), mantidas sob resfriamento em gelo, em caixas térmicas, até chegada ao laboratório, onde foram acondicionadas em geladeira a 4° C e, posteriormente, encaminhadas para análise (Marins et al., 1992).



Figuras 3.5 - Frascos de polietileno e haste coletora.

➤ Material particulado

Para o material particulado, foram coletadas amostras de água no leito dos rios, manualmente, com haste coletora, a profundidades entre 15 e 30 cm, que foram acondicionadas em recipientes de polietileno etiquetados, tampados e previamente descontaminados em laboratório com solução HNO_3 a 10%, água deionizada e ambientados com água do próprio local de coleta. Em cada ponto de amostragem foi necessário coletar 80 L de água distribuídos em recipientes

de 20 L, para se obter quantidade de material particulado suficiente para análise.

No laboratório, as amostras foram armazenadas em geladeira a 4° C e, posteriormente, encaminhadas para análise.

➤ Peixes

Pescaram-se alguns exemplares das espécies *Astyanax scabripinnis* (Lambari), *Geophagus brasiliensis* (Acará) e *Hoplias malabaricus* (Traíra), em uma represa situada na área C (Sítio Bem-te-vi) para análise de mercúrio total. O transporte para o laboratório foi feito em sacos plásticos e, para fins de preservação das amostras, as mesmas foram mantidas sobre resfriamento com gelo, em caixas térmicas, até chegada ao laboratório e encaminhadas para análise.

➤ Sedimentos

As amostras de sedimentos foram coletadas no leito dos rios, manualmente, com espátula de teflon (Figura 3.6), a profundidades entre 0 e 10 cm, transferidas para sacos plásticos etiquetados, mantidas sob resfriamento em gelo, em caixas térmicas, até chegada ao laboratório, onde foram armazenadas em geladeira a 4° C e, posteriormente, encaminhadas para análise. Coletaram-se as amostras, preferencialmente, em locais de pouca profundidade e menor velocidade de fluxo, onde ocorre a sedimentação do material em suspensão.

➤ Solo

A amostragem de solo foi realizada nas camadas superficiais, com trado de aço (Figura 3.7), em profundidades entre 0 e 20 cm. O mesmo procedimento empregado para os sedimentos foi utilizado para acondicionar, transportar e guardar as amostras de solo.



Figuras 3.6 - Amostragem de sedimentos com espátula de teflon.



Figura 3.7 - Trado de aço manual para coletar amostras de solo.

3.2.4 Variáveis físicas e químicas da água

Para caracterização da qualidade da água algumas variáveis físicas e químicas como condutividade elétrica, pH e temperatura foram determinados *in situ* utilizando-se um medidor de campo modelo pH/CON/T°C 10 meter WATERPROOF.

Em data anterior ao uso do equipamento, realizou-se a calibração de pH e condutividade elétrica com solução padrão de calibração próprio do medidor, seguindo as orientações contidas no manual do equipamento.

3.3 Procedimentos de laboratório

As análises de mercúrio total e a caracterização química, físico-química, mineralógica e granulométrica das amostras foram realizadas nos laboratórios dos Departamentos de Química, Solos e Engenharia Civil da Universidade Federal de Viçosa, empregando-se metodologias analíticas compatíveis com as características das amostras. Esses laboratórios possuem equipamentos adequados para atender os limites de detecção requeridos, além de realizar controle de qualidade aceitável em suas análises.

3.3.1 Determinação de mercúrio total em amostras de água, sedimentos, solo, material particulado e peixes

A determinação de mercúrio total nas amostras de água, solo, sedimentos, material particulado e peixes foi realizada no Laboratório de Instrumentação e Quimiometria do Departamento de Química da UFV.

A principal preocupação em relação a essas análises diz respeito ao protocolo de coleta e preservação das amostras (citado no item 3.2.3) e ao procedimento analítico, a fim de se obter resultados confiáveis. Além de todos os cuidados no procedimento de coleta, é de fundamental importância a descontaminação de todo o material envolvido na análise.

➤ Materiais

(A) Reagentes

1. Solução estoque de mercúrio, Spectrum, 1000 mg L⁻¹;
2. Ácido sulfúrico, H₂SO₄, concentrado;
3. Ácido nítrico, HNO₃, concentrado;
4. Solução de permanganato de potássio: dissolver 5 g de KMnO₄ em água e diluir para 100 mL;
5. Solução de persulfato de potássio: Dissolver 5g de K₂S₂O₈ em água e diluir para 100 mL;
6. Solução de cloridrato de hidroxilamina: Dissolver 5 g de NH₂OH.HCl em água e diluir para 100mL;
7. Solução de cloridrato de hidroxilamina: Dissolver 12 g de NH₂OH.HCl em água e diluir para 100 mL;
8. Peróxido de hidrogênio: Diluir 30 mL de H₂O₂ (100%) em 100 mL de água;
9. Solução de ácido clorídrico 5 mol L⁻¹;
10. Boroidreto de sódio: Dissolver 0,3 g de NaBH₄ em água e diluir para 100 mL;
11. Hidróxido de sódio: Dissolver 0,5 g de NaOH em água e diluir para 100 mL.

No preparo das soluções, foi usada água deionizada e todos os reagentes foram de grau de pureza para análise. As análises foram realizadas em

triplicatas, incluindo um branco de reagentes, para evitar possíveis contaminações.

(B) Equipamentos e acessórios

Nas análises de mercúrio total foi utilizado um espectrofotômetro de absorção atômica (modelo EspectrAA-200), acoplado a um gerador de vapor a frio (CVAAS) (modelo VGA77), ambos de fabricação Varian (Figura 3.8), utilizando-se boroidreto de sódio como redutor. Foram consideradas as seguintes condições de operação:

- comprimento de onda 253,7 nm
- abertura da fenda 0,5 nm
- faixa ótima de concentração 2 - 400 $\mu\text{g mL}^{-1}$
- corrente de lâmpada 4 mA
- gás de arraste N_2 5.0

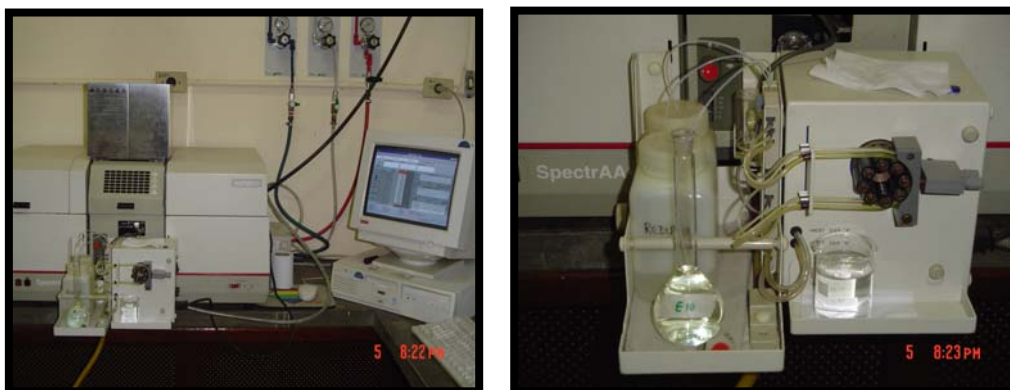


Figura 3.8 - Espectrofotômetro de absorção atômica, acoplado a um gerador de hidretos.

(C) Vidraria

Foi utilizada vidraria comum de laboratório, após prévio tratamento para descontaminação para metais, que consiste em imersão por no mínimo 24 h em banho de ácidos (ácido nítrico concentrado, ácido clorídrico concentrado,

água deionizada, na proporção 1:1:3 e em seguida lavado abundantemente com água deionizada.

➤ Métodos

(A) Mercúrio total em água

Como a água utilizada para consumo doméstico, dessedentação de animais e irrigação na zona rural do município não sofre tratamento, a população ingere, provavelmente, uma quantidade de mercúrio adsorvida ao material particulado, podendo ficar exposta à contaminação. Daí a importância em se quantificar a concentração total desse metal em amostras não-filtradas na zona rural do município.

Nas duas campanhas iniciais, as análises de mercúrio na água foram realizadas de duas formas: utilizando filtração com membrana de acetato de celulose (antes de acidificar a amostra), com porosidade 0,45 μm ; e sem filtração, analisando-se respectivamente, a concentração de mercúrio total em solução na água (amostra filtrada) e a concentração do mercúrio total na amostra não-filtrada, ou *in natura*.

Considerou-se como mercúrio total em solução na água, a fração dissolvida do elemento mais o material particulado que eventualmente passou na filtração com membrana de 0,45 μm .

O procedimento consistiu em:

- o Pipetar 100 mL da amostra;
- o Colocar em banho de gelo e adicionar 10 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4);
- o Adicionar 2 mL de permanganato de potássio (KMnO_4) a 5% (m/v);
- o Colocar em banho maria a 95 °C por 1 hora;
- o Adicionar 1 mL de persulfato de potássio ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) em banho de gelo;

- o Após esfriar, filtrar;
- o Adicionar 5 mL de cloridrato de hidroxilamina ($\text{NH}_2\text{OH}.\text{HCl}$) a 5 % (m/v) no momento de fazer a leitura no espectrofotômetro de absorção atômica.

(B) Mercúrio total em sedimentos, solo e material particulado

As amostras de material particulado em suspensão correspondem ao material resultante da filtração das amostras de água em membrana filtrante, com porosidade de 0,45 μm Millipore®, e são submetidas ao mesmo procedimento de análise empregado para as amostras de sedimentos e solo (VIEIRA et al., 1996).

O procedimento, adaptado de MALM (1989), é descrito como:

- o Pesar cerca de 1 g da amostra;
- o Colocar em banho de gelo (para evitar a volatilização do mercúrio) 15 mL de uma mistura de ácido sulfúrico e ácido nítrico ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$) (2:1) (v/v). Caso a amostra apresente alto teor de matéria orgânica, adicionar mais 10 mL da mesma mistura;
- o Colocar em banho maria a 60 °C até obter uma suspensão clara (30 min);
- o Adicionar em banho de gelo cerca de 15 mL de permanganato de potássio (KMnO_4) a 5% (m/v) com leve agitação e deixar em repouso por 15 minutos;
- o Adicionar 5 mL de persulfato de potássio ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) a 5% (m/v) e colocar em banho maria por 2 horas a 95 °C;
- o Deixar esfriar, filtrar e adicionar 6 mL de cloridrato de hidroxilamina ($\text{NH}_2\text{OH}.\text{HCl}$) a 5% (m/v) no momento de fazer a leitura no espectrofotômetro de absorção atômica.

(C) Mercúrio total em peixes

O procedimento para análise de mercúrio em peixe, adaptado de MALM (1989), consistiu em:

- o Pesar 2 g da amostra seca a 60°C;
- o Adicionar 2 mL de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) a 30% em duas etapas (1 + 1);
- o Após 10 minutos, colocar em banho de gelo e adicionar 15 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) em duas etapas (7,5 mL + 7,5 mL);
- o Aquecer por 15 minutos a 60 °C e esfriar em banho de gelo;
- o Adicionar 30 mL de permanganato de potássio (KMnO_4) a 5%;
- o Aquecer em banho de água (60 °C) por 30 minutos;
- o Deixar esfriar e adicionar 40 mL de persulfato de potássio ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) a 5%.
- o Deixar em repouso por uma noite, adicionar 5 mL de cloridrato de hidroxilamina ($\text{NH}_2\text{OH}.\text{HCl}$) a 12% para proceder a leitura.

(D) Preparo da curva padrão

O preparo da curva padrão para análise das amostras foi adaptada de MALM (1989) e do catálogo do espectrofotômetro de absorção atômica. A mesma curva foi utilizada nas análises das diversas matrizes.

Partindo-se de uma solução de 1000 mg L^{-1} prepara-se uma curva padrão com os seguintes pontos: 0,5; 1; 2; 5; 10; 30 $\mu\text{g L}^{-1}$. A curva analítica é preparada em ácido clorídrico (HCl) 10% (v/v).

No momento de fazer a leitura é necessário utilizar ácido clorídrico (HCl) 5 mol L^{-1} e Boroidreto de sódio (NaBH_4) 0,3% em hidróxido de sódio (NaOH) 0,5%.

3.3.2 Composição iônica da água em pontos da rede de distribuição

A quantificação da concentração iônica (Mn, Cr, Zn, Pb, Ni, Cd, Cu, Al, Fe, Mg, Ca, K, Na e P) de algumas amostras de água de pontos da rede de distribuição foi realizada por espectrofotometria de absorção atômica no Laboratório de Absorção Atômica do Departamento de Solos da Universidade Federal de Viçosa.

3.3.3 Caracterização química e físico-química do solo e sedimentos

Foram determinadas as seguintes características:

- pH em água e KCl;
- Condutividade elétrica;
- CTC efetiva;
- CTC potencial;
- Teor de matéria orgânica.

As metodologias utilizadas nessas análises estão descritas no *Anexo III* (Embrapa, 1999; CSFMEG, 1999; Defelipo et al., 1997; Raji et al., 2001; Tomé, 1997).

3.3.4 Granulometria e mineralogia dos sedimentos e solo

➤ Granulometria conjunta

Os ensaios de granulometria conjunta e determinação da massa específica dos sólidos foram realizados de acordo com as normas técnicas ABNT NBR-7181/84 e ABNT NBR-6508/84, respectivamente, no Laboratório do Departamento de Engenharia Civil da Universidade Federal de Viçosa.

➤ Mineralogia

Foram realizadas análises de raios-X na fração argila em cinco amostras de sedimentos e três de solos. Esse ensaio foi realizado no Laboratório de Mineralogia do Departamento de Solos da Universidade Federal de Viçosa,

utilizando-se um difratômetro de raio-X modelo Rigaku D-Max, com tubo de cobalto e monocromador de grafite curvo para obtenção da radiação Co-K, operando com 40KV e 30mA.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesse capítulo apresentam-se e discutem-se os resultados das medições de campo e das análises laboratoriais.

4.1 Características físicas e químicas, granulometria e mineralogia das amostras de solo e sedimentos

Na Tabela 4.1 apresentam-se as características físicas e químicas das amostras de solo e sedimentos.

De acordo com a classificação química da Comissão de Fertilidade do Solo do Estado de Minas Gerais - CFSEMG (1999), para uso agrícola dos solos, observa-se na Tabela 4.1, que o pH das amostras de sedimentos variou de fraco (6,1 a 6,9) a medianamente (5,1 a 6,0) ácido. Nos solos, a acidez variou de média à elevada (4,5 a 5,0). Verifica-se, ainda, de acordo com os valores estabelecidos pela CFSEMG (1999), baixa (0,81 a 2,30 $\text{cmol}_C \text{ dm}^{-3}$) e média (2,31 a 4,6 $\text{cmol}_C \text{ dm}^{-3}$) capacidades de troca catiônica efetiva (CTC_t) na maioria das amostras, característica normalmente encontrada em solos mais intemperizados. Apenas as amostras da Área B apresentaram CTC_t considerada boa (4,61 a 8,0 $\text{cmol}_C \text{ dm}^{-3}$), provavelmente pela presença de minerais silicatados do tipo 2:1, detectados nas análises de raios-X da fração argila, que o caracteriza como um solo menos intemperizado do que os das Áreas A e C.

A determinação do ΔpH , apesar de não estabelecer a quantidade de cargas negativas ou positivas, possibilita identificar a carga líquida predominante na amostra (Matos, 2004). O valor de ΔpH negativo, determinado em todas as

amostras de solo e sedimentos, demonstra a predominância de cargas negativas no solo, que adsorve maior quantidade de cátions que de ânions.

Tabela 4.1: Características físicas e químicas determinadas em laboratório nas amostras de sedimentos e solo.

Tipo de amostra	Amostras	pH		ΔpH	CTC_t ($cmol_c\ dm^{-3}$)	CTC_T ($cmol_c\ dm^{-3}$)	MO ($dag\ kg^{-1}$)	CE ($dS\ m^{-1}$)
		H ₂ O	KCl					
Sedimentos	A ₁	6,13	5,28	-0,85	1,19	3,59	1,04	0,048
	A ₂	6,15	5,45	-0,70	0,80	2,70	0,91	0,047
	A ₃	6,24	5,42	-0,82	0,80	2,70	0,91	0,036
	B ₁	5,89	5,59	-0,3	5,65	7,85	2,87	0,160
	B ₂	5,89	5,02	-0,89	3,00	7,30	2,87	0,065
	B ₃	6,06	5,39	-3,67	4,06	7,06	2,48	0,072
	B ₄	6,18	5,44	-0,74	3,22	5,42	1,57	0,065
	B ₅	5,62	4,78	-0,84	1,96	9,96	7,70	0,080
	B ₆	6,10	5,12	-0,98	2,29	5,49	1,83	0,044
	B ₇	5,59	5,21	-0,38	2,98	6,28	3,13	0,053
	C ₁	6,13	5,44	-0,69	2,21	6,81	3,52	0,040
	C ₂	5,90	5,84	-0,06	1,14	3,54	2,01	0,046
	C ₃	6,18	5,08	-1,1	1,66	8,66	4,56	0,050
	C ₄	6,64	5,49	-1,15	2,22	6,72	3,66	0,060
	CP ₁	5,48	5,05	-0,43	1,19	3,39	1,30	0,024
	CP ₂	5,85	5,20	-0,65	1,72	4,22	1,70	0,027
	CP ₃	6,07	5,29	-0,78	2,79	5,49	2,74	0,052
Solo	A ₃	4,64	4,06	-0,58	3,42	7,45	8,06	0,085
	B ₅	4,77	4,08	-0,69	6,21	13,19	8,60	0,066
	C ₁	5,49	4,91	-0,58	1,14	7,94	4,05	0,114

CTC_t: capacidade de troca catiônica efetiva;

CTC_T: Capacidade de troca catiônica em pH 7,0;

CE: Condutividade elétrica no extrato de saturação (1:1);

MO: teor de matéria orgânica

ΔpH : Diferença do valor de pH na amostra com KCl e o valor do pH determinado com água destilada.

Na maioria dos solos, o teor de matéria orgânica varia de 0,5% a 5% nos horizontes minerais superficiais (Meurer, 2000). Nas amostras analisadas, o teor de matéria orgânica variou entre 0,91 e 8,60 dag kg⁻¹. Algumas amostras apresentaram valores considerados baixos, entre 0,41 e 1,16 dag. kg⁻¹, e outros muito bons (>7,0 dag kg⁻¹), de acordo com a classificação da CFSEMG (1999).

Na Tabela 4.2 apresentam-se os resultados do ensaio de granulometria conjunta. As curvas granulométricas encontram-se apresentadas no Anexo IV.

Nos difratogramas da fração argila (Figuras 4.1, 4.2 e 4.3) nota-se a presença de vários picos que permitem identificar a predominância dos minerais caulinita (Ct), gibbsita (Gb) e goethita (Gt). A ocorrência desses minerais é típica de ambientes que sofreram intenso intemperismo químico. Em alguns casos, visualiza-se também a hematita (Hm), mineral que tem um alto poder pigmentante e mesmo em baixas concentrações consegue imprimir sua cor característica vermelha nos solos (Fontes, 2006). Assim, apesar do pico característico da hematita não ser identificado em todas as amostras, sua presença pode ser inferida pela cor.

Na Figura 4.1 demonstra-se a presença de caulinita, gibbsita, goethita e hematita nas amostras coletadas na Área **A**, sendo a proporção de caulinita maior em relação à gibbsita. O inverso é notado na Área **C** (Figuras 4.3), em que a gibbsita é o mineral dominante. Já nas amostras provenientes da Área **B** (Figuras 4.2) detectou-se a presença de picos característicos de minerais de argila silicatados do tipo 2:1 (2θ no intervalo entre 5 e 10), e novamente maior proporção da caulinita em relação à gibbsita.

A presença de picos característicos de minerais de argila silicatados do tipo 2:1 no solo **B**, é um indicativo de que este seja menos intemperizado que os outros, uma vez que os difratogramas dos solos **A** e **C** detectaram a presença apenas de minerais de argila 1:1 e oxi-hidróxidos de ferro e alumínio. No solo **C**, a predominância da gibbsita em comparação à caulinita, permite inferir que o mesmo é pedogeneticamente mais evoluído dos três analisados, uma vez que a gibbsita, assim como os óxidos de ferro, é um produto final de intemperismo avançado dos solos (Fontes, 2006).

Os constituintes do solo que se comportam como adsorventes são os minerais de argila, oxi-hidróxidos de ferro e alumínio e as substâncias orgânicas (húmicas), que são colóides negativos, isto é, tem carga superficial negativa capaz de fixar e trocar cátions (Nascentes, 2006). Assim, o considerável percentual da fração argila encontrado em grande parte das amostras, aliado à composição mineralógica dessa fração e a um teor significativo de matéria orgânica, provavelmente influencia de forma positiva na capacidade de retenção de mercúrio no solo, ou pelo menos no retardamento de sua migração.

Os difratogramas da fração argila dos sedimentos estão apresentados no *Anexo IV*.

Tabela 4.2: Caracterização granulométrica de algumas amostras de solo e sedimentos.

Tipo de amostra	Amostra	Frações (%)			
		Argila	Silte	Areia	Pedregulho
Solo	A ₃	25	21	53	1
	B ₅	37	26	34	3
	C ₁	13	13	48	26
Sedimentos	A ₃	2	6	65	27
	B ₅	12	12	50	26
	B ₇	32	15	43	10
	C ₁	24	25	46	5
	C ₂	36	14	37	13
	C ₃	26	25	38	11

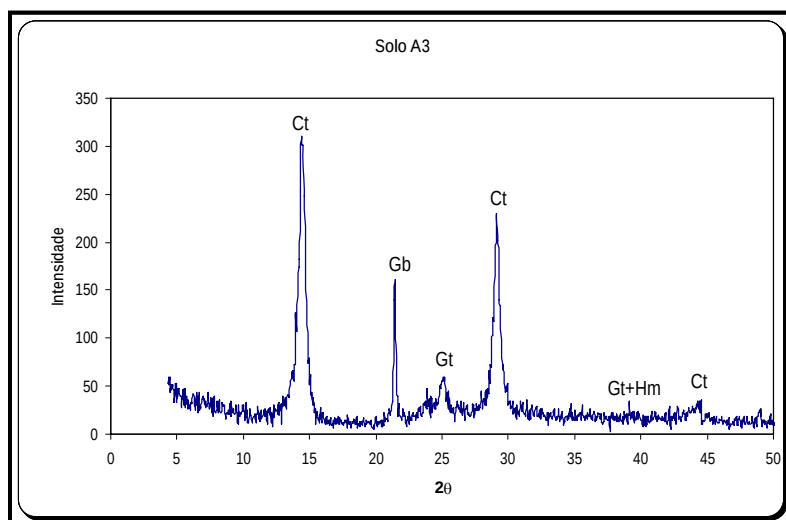


Figura 4.1 - Mineralogia da fração argila da amostra de solo A₃.

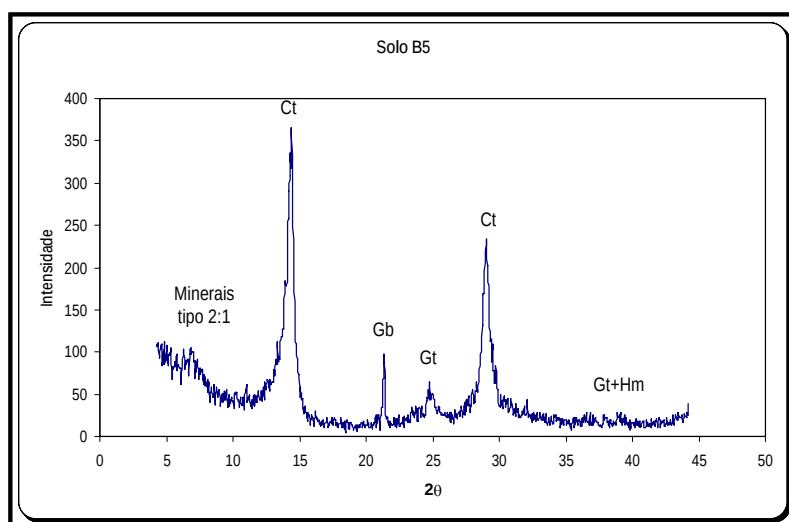


Figura 4.2 - Mineralogia da fração argila da amostra de solo B₅.

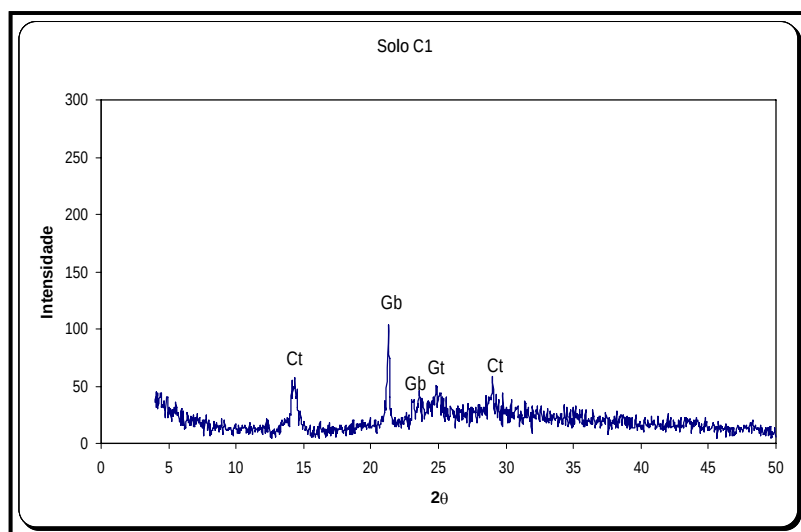


Figura 4.3 - Mineralogia da fração argila da amostra de solo C₁.

4.2 Análise de mercúrio total e variáveis físicas e químicas medidas na água *in situ*

Apresentam-se os resultados das análises de mercúrio total em amostras de água coletadas nas Áreas **A**, **B** e **C**, na campanha de contraprova, em pontos da rede de abastecimento, na ETA e na mina e as variáveis físicas e químicas medidas na água no momento da coleta. Os resultados, dispostos em ordem cronológica, foram agrupados em tabelas.

Nas Tabelas 4.3 e 4.4 apresentam-se a concentração de mercúrio total e as variáveis físicas e químicas medidas *in situ*, nas amostras da primeira e segunda campanha, respectivamente.

Na Figura 4.4, apresenta-se um gráfico de barras das concentrações de mercúrio relatadas por Alexandre (2006), que detectou concentrações desse elemento, em amostras não-filtradas, variando entre 2,8 a 4,3 $\mu\text{g L}^{-1}$, utilizando o Método da Ditizona (APHA, 1995), geralmente indicado para altos níveis desse elemento ($> 2 \mu\text{g L}^{-1}$), e as determinadas na contraprova (Tabela 4.4).

Os resultados da contraprova nas amostras não-filtradas foram superiores aos obtidos por Alexandre (2006), fato que merece atenção devido ao uso dessa água na zona rural para diversos fins, sem tratamento prévio.

De acordo com o relatório da FEAM (2005), em dezembro de 2002, em amostras coletadas no ponto CP₃ (ponto de captação de água para abastecimento dos municípios de Descoberto e São João Nepomuceno até 2002), foi constatada a concentração de mercúrio total na água de 2,4 $\mu\text{g L}^{-1}$, valor que não foi confirmado pelo resultado da contraprova. Contudo, pelos resultados expostos na Figura 4.4, é relevante o fato de que nessa localidade, nas amostras não-filtradas, detectaram-se concentrações de 2,80 $\mu\text{g L}^{-1}$ (novembro/2005) e 3,34 $\mu\text{g L}^{-1}$ (maio de 2007), demonstrando, mais uma vez, a presença de mercúrio nos sólidos em suspensão total nas águas do Ribeirão do Grama.

Nas amostras de água da rede de abastecimento, coletadas em estabelecimentos comerciais do município, não se detectou a presença de Hg (Tabela 4.3).

Na Área C, escolhida inicialmente para servir de referência local (*background*) para o solo e sedimentos, verificaram-se, na segunda campanha, concentrações elevadas de mercúrio em solução na água no ponto C₁ (Tabela 4.4). Por esse motivo, repetiu-se a coleta nessa área na terceira campanha, ampliando-se os pontos de amostragem.

Na Tabela 4.5 listam-se as concentrações de mercúrio total e as variáveis físicas e químicas medidas na água *in situ* nas amostras coletadas na Área C, na ETA e na mina.

Tabela 4.3: Concentração de Hg total em amostras de água e variáveis físicas e químicas medidas na água *in situ* (Áreas A e B - 1ª campanha).

Amostras	Concentração de Hg na água ($\mu\text{g L}^{-1}$) ^(f)		pH	CE ^(e) (dS m^{-1})	Temperatura (°C)
	Não-filtrada	Filtrada			
A ₁ ^(a)	1,13 ± 0,03	< LD	6,7	0,025	26,5
A ₂	< LD ^(c)	< LD	6,7	0,025	26,6
A ₃	< LD	< LD	6,7	0,025	26,5
B ₁ ^(b)	3,46 ± 0,23	< LD	7,0	0,042	24,9
B ₂	3,58 ± 0,36	0,49 ± 0,1	7,0	0,042	24,7
B ₃	2,84 ± 0,30	< LD	7,3	0,039	23,9
B ₄	2,67 ± 0,40	< LD	7,2	0,039	23,7
B ₅	3,20 ± 0,10	< LD	7,0	0,038	25,1
B ₆	2,61 ± 0,03	< LD	7,0	0,041	23,5
B ₇	3,62 ± 0,20	< LD	7,0	0,044	23,2
Bar	< LD	< LD	7,5	0,036	25,5
Padaria ^(d)	< LD	< LD	7,8	0,152	27,3
Restaurante	< LD	< LD	7,7	0,157	28,9

(a) A₁ à A₃: Amostras coletadas na área A;

(b) B₁ à B₇: Amostras coletadas na área B;

(c) < LD: Indica o limite de detecção do método ($0,2 \mu\text{g L}^{-1}$);

(d) Amostras de água coletadas em estabelecimentos públicos da cidade (padaria e restaurante) e da zona rural (bar).

(e) CE: Condutividade elétrica

(f) Média de três repetições ± desvio padrão.

Tabela 4.4: Concentração de Hg total em amostras de água e variáveis físicas e químicas medidas na água *in situ* (contraprova e Área C - 2ª campanha).

Amostras	Concentração de Hg na água ($\mu\text{g L}^{-1}$)		pH	CE ^(e) (dS m^{-1})	Temperatura (°C)
	Não-filtrada	Filtrada			
CP ₁ ^(a)	5,40 ± 0,80	< LD ^(d)	6,9	0,022	22,2
CP ₂ ^(b)	2,57 ± 0,35	< LD	7,6	0,033	22,4
CP ₃ ^(c)	3,34 ± 0,27	< LD	7,5	0,030	20,9
CP ₄ ^(c)	4,20 ± 0,17	< LD	7,4	0,018	19,4
C ₁	1,65 ± 0,04	0,93 ± 0,3	7,6	0,027	19,5
C ₂	0,89 ± 0,03	< LD	7,6	0,031	22,9

(a) CP₁: Contraprova da amostra de água A₃ (Alexandre, 2006);

(b) CP₂: Contraprova da amostra de água A₇ (Alexandre, 2006);

(c) CP₃ e CP₄: Contraprova da amostra de água A₁₁ e A₁₂, respectivamente, localizados na captação da COPASA (Alexandre, 2006);

(d) < LD: Indica o limite de detecção do método ($0,2 \mu\text{g L}^{-1}$);

(e) CE: Condutividade elétrica;

(f) Média de três repetições ± desvio padrão.

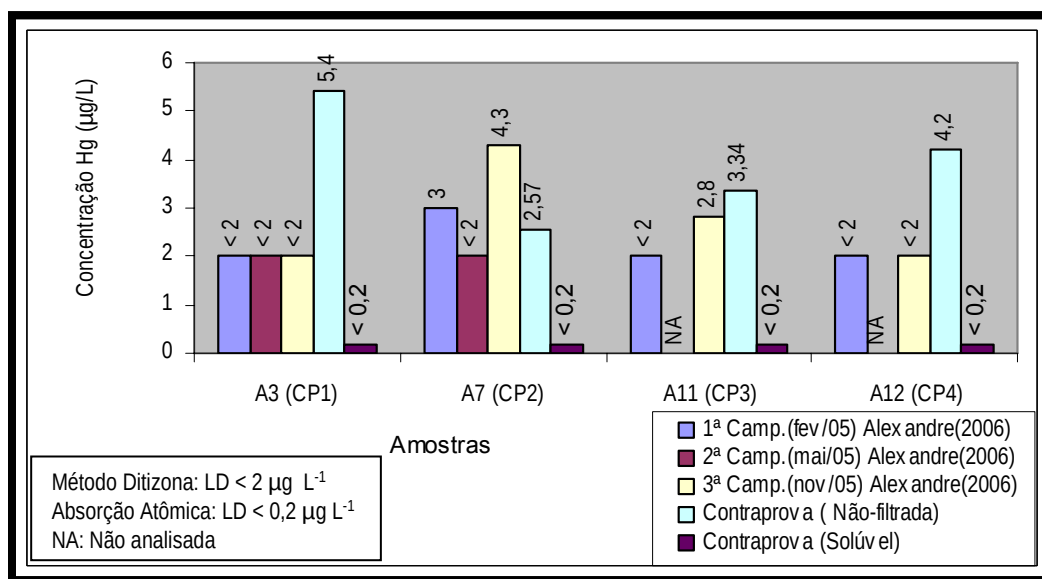


Figura 4.4 - Concentração de mercúrio em água: Alexandre (2006) e Contraprova.

Tabela 4.5: Concentração de Hg total em amostras de água e variáveis físicas e químicas medidas na água *in situ* (Área C - 3ª campanha).

Amostras	Concentração de Hg ^(f) na água ($\mu\text{g L}^{-1}$)		pH	CE (dS m^{-1}) ^(d)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
	Não-filtrada	Filtrada			
C ₁ ^(a)	-	< LD	7,9	0,025	26,5
C ₂	-	0,35 $\pm$ 0,04	7,1	0,025	26,6
C ₃	-	< LD	7,5	0,025	26,5
C ₄	-	2,10 $\pm$ 0,28	7,6	0,042	24,9
ETA (bruta) ^(c)	-	< LD ^(b)	7,9	0,042	22,6
ETA (Tratada)	-	< LD	7,5	0,175	22,2
Mina	0,45 $\pm$ 0,16	< LD	5,6	0,032	25,6

(a) C₁ a C₄: Amostras coletadas na área C;

(b) < LD: Indica o limite de detecção do método ($0,2 \mu\text{g L}^{-1}$);

(c) ETA: Ponto de coleta na estação de tratamento de água do município, amostras de água bruta e tratada;

(d) CE: Condutividade elétrica;

(f) Média de três repetições $\pm$ desvio padrão.

Na quarta campanha, não foi possível coletar amostras de água em todos os pontos das Áreas **A** e **B** devido ao excesso de chuvas, que tornou os pontos B₁, B₂ e B₃ inacessíveis. Coletaram-se amostras nos pontos C₁ e C₂ e na mina localizada na zona urbana. Na Tabela 4.6 encontram-se apresentados os resultados das concentrações de Hg e das variáveis físicas e químicas medidas nestes pontos.

Tabela 4.6: Concentração de Hg total em amostras de água e variáveis físicas e químicas medidas na água *in situ* (Áreas A, B e C; mina - 4ª campanha).

Amostras	Concentração de Hg ^(f) na água ($\mu\text{g L}^{-1}$)		pH	CE (dS m^{-1}) ^(e)	Temperatura (°C)
	Não-filtrada	Filtrada			
A ₁ ^(a)	-	0,37 ± 0,19	6,7	0,028	23,1
A ₂	-	0,30 ± 0,15	7,0	0,029	23,1
A ₃	-	< LD	7,0	0,024	23,8
B ₄ ^(b)	-	< LD	7,5	0,056	23,8
B ₅	-	0,76 ± 0,14	7,1	0,052	25,1
B ₆	-	0,43 ± 0,14	7,3	0,057	23,5
B ₇	-	0,50 ± 0,18	7,3	0,064	24,5
C ₁ ^(c)	-	< LD	7,3	0,021	23,3
C ₂	-	0,61 ± 0,21	7,0	0,038	26,6
Mina	< LD ^(d)	< LD	5,6	0,043	27,0

(a) A₁ à A₃: Amostras coletadas na área A;

(b) B₄ à B₇: Amostras coletadas na área B;

(c) C₁ e C₂: Amostras coletadas na área C;

(d) < LD: Indica o limite de detecção do método ($0,2 \mu\text{g L}^{-1}$);

(e) CE: Condutividade elétrica;

(f) Média de três repetições ± desvio padrão.

A Resolução CONAMA N° 357/ 2005 estabelece o valor máximo permitido para corpos de água Classe 2, classe em que se encontram os corpos de água, tal como o em estudo ainda não enquadrados, de $0,2 \mu\text{g L}^{-1}$.

Com base nas análises realizadas nas quatro campanhas de amostragem, observou-se que as concentrações de mercúrio em solução na água variaram de menor que $0,2$ a $2,10 \mu\text{g L}^{-1}$. Na quarta campanha, os pontos A₁, A₂, B₅, B₆, B₇ e C₂ apresentaram concentrações acima do estabelecido na Resolução CONAMA N° 357/ 2005.

A elevação das concentrações na quarta campanha pode estar relacionada ao período de chuvas e, conseqüentemente, ao maior volume de água percolado que pode provocar maior lixiviação do mercúrio presente no solo e quantidade de material em suspensão na coluna de água. Não se podem descartar, também, possíveis erros na metodologia seguida para coleta, preservação e análise das amostras, apesar dos cuidados tomados em todas as etapas, criteriosamente executadas. Além disso, valores das leituras das amostras

nesta campanha podem não refletir os níveis de mercúrio em solução, tendo em vista os valores de desvio padrão elevados.

De modo geral, as concentrações de mercúrio oscilaram nas campanhas, uma vez que os níveis de metais dissolvidos na água são extremamente variáveis. A avaliação dessa variável isoladamente fornece pouca informação sobre a contaminação do ambiente (Tomazelli, 2003). Desse modo, é essencial avaliar esses resultados relacionando-os com os obtidos em outras matrizes, como por exemplo, os sedimentos.

No que se refere às variáveis físicas e químicas, não se verificaram grandes variações nas medições realizadas *in situ* nos corpos de água estudados, nas quatro campanhas.

Com a exceção das amostras coletadas na mina nas terceira e quarta campanhas em que o pH medido foi de 5,6, os valores medidos de pH, entre 6,0 e 9,0, encontram-se dentro dos limites estabelecidos pela Resolução CONAMA 357/05 para águas de Classe 2.

As variações de temperatura fazem parte do regime climático normal e os corpos de água naturais apresentam variações sazonais e diurnas, bem como estratificação vertical, sendo a temperatura superficial influenciada por fatores como latitude, estação do ano, período do dia e vazão (Lima, 2005). Nos pontos de amostragem não houve grandes variações na temperatura, apenas oscilações que podem ser justificadas pelo fato de as amostras terem sido coletadas em épocas distintas do ano e em diferentes períodos do dia.

Em águas naturais podem-se encontrar faixas de condutividade elétrica na ordem de 0,01 e 0,1 dS m⁻¹. A condutividade elétrica medida nas amostras coletadas na ETA e na rede de distribuição (bar e restaurante) foi elevada e, por isso, determinou-se a composição de alguns íons presentes na água em amostras coletadas em dois estabelecimentos comerciais, estando os resultados apresentados na Tabela 4.7.

Com base nos valores apresentados na Tabela 4.7, a concentração de cálcio nas amostras analisadas, parece ter contribuído para elevação da condutividade elétrica nessas amostras. Parte dessa concentração é

proveniente da cal hidratada utilizada na regularização do pH durante o tratamento físico-químico a que a água é submetida antes de sua distribuição.

Tabela 4.7: Composição de alguns íons presentes na água em amostras coletadas em dois estabelecimentos comerciais servidos pela rede de distribuição municipal.

Íons	Amostras	
	Restaurante	Padaria
Concentração dos íons (mg L ⁻¹)		
Manganês	0,028	0,041
Crômio	0,033	0,038
Zinco	ND ^(a)	ND
Chumbo	0,096	0,098
Níquel	ND	ND
Cádmio	0,029	0,036
Cobre	ND	ND
Alumínio	ND	ND
Ferro	ND	ND
Magnésio	0,475	0,557
Cálcio	20,47	19,53
Potássio	ND	ND
Sódio	ND	ND
Fósforo	ND	ND

(a) ND: Não detectado.

4.3 Análise de mercúrio total em sedimentos

As amostras de sedimentos foram coletadas nas Áreas **A**, **B** e **C**, nas quatro campanhas, segundo o mesmo plano de amostragem da água. As concentrações determinadas nas amostras estão apresentadas na Tabela 4.8 e ilustradas na Figura 4.5.

A concentração de mercúrio total nos sedimentos variou entre 0,13 e 0,61 mg kg⁻¹. Como mencionado anteriormente, para os sedimentos, os valores estabelecidos pela Legislação Canadense e adotados pela Resolução CONAMA 344/2004 definem duas concentrações limites: 0,17 mg kg⁻¹, concentração abaixo da qual raramente são esperados efeitos adversos à biota; e 0,486 mg kg⁻¹, acima da qual esses efeitos são freqüentemente observados. Verifica-se que a concentração de Hg na maioria das amostras (Figura 4.5) situa-se na faixa definida entre os dois limites estabelecidos, no intervalo em que, ocasionalmente, esperam-se efeitos adversos aos

organismos. Apenas nas amostras do ponto C₁ encontraram-se concentrações acima do limite em que freqüentemente ocorrem efeitos adversos à biota. Em vista disso, essa área foi descartada como referência local e incluída como de interesse no estudo.

Na campanha de contraprova, em maio de 2007, as concentrações de mercúrio encontradas foram superiores às obtidas por Alexandre (2006), em novembro de 2005 (Figura 4.6). Essa diferença, entretanto, não é significativa, já que, nas duas campanhas, os valores encontrados situam-se na faixa em que ocasionalmente podem ocorrer efeitos adversos à biota.

Tabela 4.8: Concentração de Hg total em sedimentos (Áreas A, B e C e contraprova).

Amostras	Concentração de Hg nos sedimentos (mg kg ⁻¹) ^(f)			
	1ª campanha	2ª campanha	3ª campanha	4ª campanha
A ₁ ^(a)	0,20 ± 0,01	-	-	0,37 ± 0,02
A ₂	0,21 ± 0,02	-	-	0,33 ± 0,01
A ₃	0,22 ± 0,01	-	-	0,25 ± 0,01
B ₁ ^(b)	0,14 ± 0,01	-	-	-
B ₂	0,13 ± 0,02	-	-	-
B ₃	0,14 ± 0,01	-	-	-
B ₄	0,18 ± 0,01	-	-	0,36 ± 0,1
B ₅	0,38 ± 0,09	-	-	0,42 ± 0,01
B ₆	0,29 ± 0,01	-	-	0,33 ± 0,01
B ₇ ^(c)	0,29 ± 0,07	-	-	0,35 ± 0,03
C ₁	-	0,31 ± 0,02	0,52 ± 0,01	0,61 ± 0,03
C ₂	-	0,43 ± 0,08	0,32 ± 0,02	0,43 ± 0,01
C ₃	-	-	0,37 ± 0,02	-
C ₄	-	-	0,37 ± 0,02	-
CP ₁	-	0,28 ± 0,01	-	-
CP ₂	-	0,26 ± 0,04	-	-
CP ₃	-	0,15 ± 0,07	-	-

(a) A₁ à A₃: Amostras coletadas na área A;

(b) B₁ à B₇: Amostras coletadas na área B;

(c) C₁ à C₄: Amostras coletadas na área C;

(d) CP₁: Contraprova da amostra de sedimento S2 (Alexandre, 2006);

(e) CP₂: Contraprova da amostra de sedimento S5 (Alexandre, 2006);

(f) Média de três repetições ± desvio padrão.

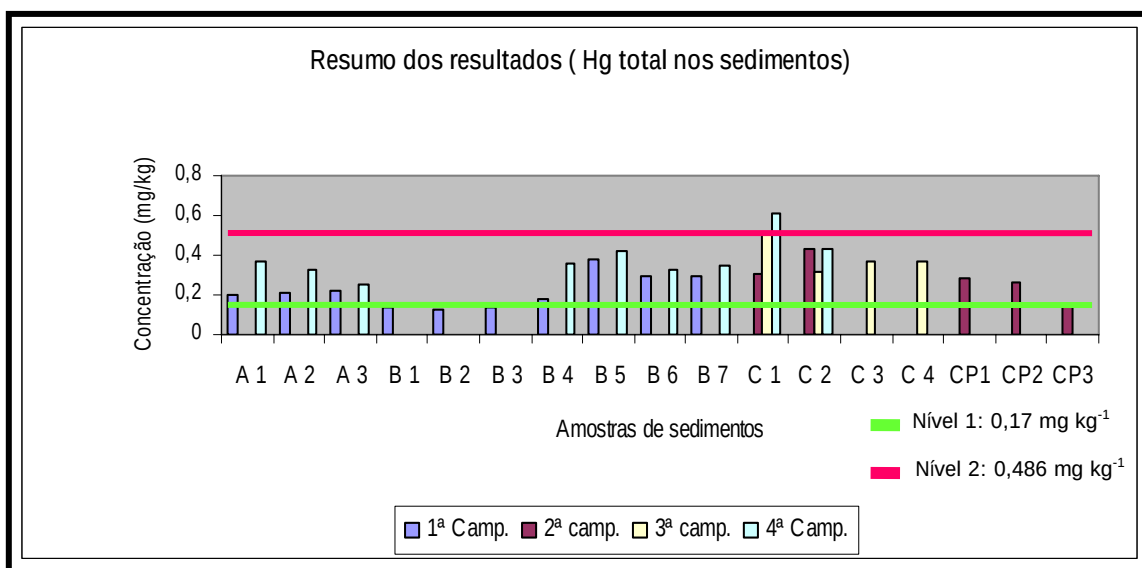


Figura 4.5 - Resumo das concentrações de Hg total nos sedimentos.

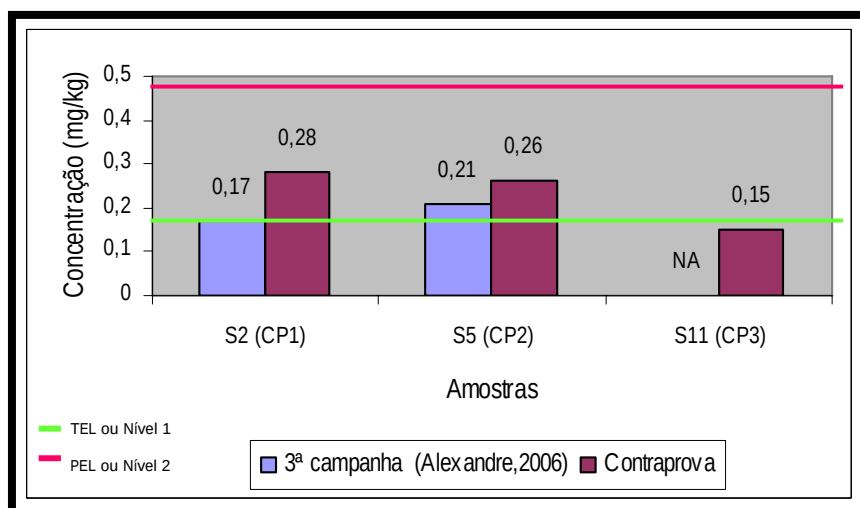


Figura 4.6 - Concentração de mercúrio em sedimentos: Alexandre (2006) e Contraprova.

No Estado de Minas Gerais, alguns estudos relacionados à contaminação por mercúrio (Ramos e Filho, 1996; FEAM, 1998; Windmöller et al., 2007; Matos, 2007; FEAM, 2005) vêm sendo realizados, sobretudo em áreas de garimpo de ouro ativas ou inativas. Como não existe um valor de referência (*background*) local para a concentração desse metal em sedimentos na Bacia do Ribeirão do Grama, utilizaram-se alguns valores listados na Tabela 4.9, em áreas com e sem interferência antrópica, para fins de comparação. Nota-se que os valores encontrados são compatíveis com os detectados na maioria dos locais onde houve interferência antrópica.

Tabela 4.9: Valores citados na literatura para concentração de mercúrio em sedimentos de rio.

Local	Hg total (mg kg ⁻¹)	Característica	Referência
Rio Preto/ Bacia Paraíba do Sul (MG)	0,12	Área não contaminada	Ramos e Filho, 1996
Rio Preto/ Bacia do Paraíba do Sul (MG)	0,65	Contaminação por atividade de garimpo	Ramos e Filho, 1996
Córrego Tripuí / Bacia do Rio Doce (MG) *	0,14	Área não contaminada	FEAM, 1998
Rio do Carmo/ Bacia do Rio Doce (MG) *	0,20	Contaminação por atividade de garimpo	FEAM, 1998
Córrego Tripuí / Bacia do Rio Doce (MG) *	0,28	Não contaminada, presença de cinábrio	Cruz, 2002
Monsenhor Horta / Mariana (MG)	0,06-0,47	Área de garimpo abandonada e ativa	Windmöller et al., 2007
Antônio Pereira/ Ouro Preto (MG)	0,09-1,1	Área de garimpo, incluindo garimpo legal	Windmöller et al., 2007
Furquim/ Mariana (MG)	0,05-0,09	Área de garimpo desativado	Windmöller et al., 2007
Bandeirantes / Mariana (MG)	0,05-0,11	Área de garimpo abandonada e ativa	Windmöller et al., 2007
Quadrilátero ferrífero (MG)	0,16-4,6	Ribeirões do Carmo, Tripuí e do Funil; Rio Gualaxo do Sul.	Ramos, 2005
Rio Piracicaba (MG)	0,07-0,37	Área sob influência de mineração	Matos, 2007
Lagoa do Santarém (MG)	0,21-1,1	Área sob influência de mineração	Matos, 2007
Rio Matipó (MG)	0,007-0,33	Área sem interferência antrópica	Matos, 2007
<i>Córr. Rico / Descoberto (MG)</i>	<i>0,18-0,46</i>	<i>Área próxima ao afloramento de mercúrio elementar</i>	<i>FEAM, 2005</i>
<i>Ribeirão do Grama / Descoberto (MG)</i>	<i>0,06</i>	<i>Área a jusante do afloramento de mercúrio e aparentemente não contaminada (FEAM, 2005)</i>	<i>FEAM, 2005</i>
<i>Ribeirão do Grama / Descoberto (MG)</i>	<i>0,02-0,51</i>	<i>Área a jusante do afloramento de mercúrio, distante do afloramento de mercúrio</i>	<i>Alexandre (2006)</i>

Fonte: Adaptada de FEAM (2005).

* mediana

Os resultados dessa dissertação também comprovam que as relativamente elevadas concentrações de mercúrio nos sedimentos na Bacia do Ribeirão do Grama não estão restritas à área em que ocorreu o afloramento, uma vez que as áreas estudadas estão distantes do foco inicial da contaminação. Assim, confirmou-se a existência de níveis consideráveis desse elemento em sedimentos em outros pontos da bacia.

A justificativa de que a contaminação dos sedimentos por mercúrio tenha sido causada pelo processo de beneficiamento do ouro desenvolvido no local até início do século passado, apesar do tempo decorrido desde sua interrupção, é aceitável, pois quando uma atividade antrópica transfere-se de local ou se encerra, o mercúrio acumulado em sua decorrência continuará presente por muitos anos. Assim, os efeitos associados a essa acumulação nos organismos também se arrastarão por longos períodos (Azevedo, 2003).

Provavelmente, a dispersão de mercúrio por fontes difusas não-pontuais, como por exemplo, a deposição atmosférica, também contribuiu para a elevação da concentração desse elemento nos sedimentos. A importância dessas fontes no ambiente aquático tem sido cada vez mais enfatizada por pesquisadores (Lacerda e Marins, 1997), uma vez que a atmosfera desempenha importante papel de corpo receptor desse metal, tanto das emissões naturais como antrópicas (Marins et al., 2004).

Entretanto há de se considerar, com base nos valores encontrados em áreas semelhantes na Zona da Mata Mineira, não submetidas a interferências antrópicas, que pelos valores encontrados, a contaminação por mercúrio nos sedimentos não se encontra em níveis alarmantes.

4.4 Análise de mercúrio total no solo

No solo, a amostragem foi realizada apenas nas terceira e quarta campanhas. Na terceira coletou-se uma amostra na Área C e, na quarta, coletaram-se amostras nas três áreas de estudos. Na Tabela 4.10 apresentam-se os resultados das análises nessas amostras.

Tabela 4.10: Concentração de Hg total no solo (Áreas A, B e C).

Amostras	Concentração de Hg nos sedimentos (mg kg ⁻¹) ^(d)	
	3ª campanha	4ª campanha
A ₃ ^(a)	-	0,33 ± 0,01
B ₅ ^(b)	-	0,26 ± 0,02
C ₁ ^(c)	0,40 ± 0,04	0,55 ± 0,03

(a) A₃: Amostra coletada na área A;

(b) B₅: Amostra coletada na área B;

(c) C₁: Amostras coletadas na área C;

(d) Média de três repetições ± desvio padrão.

A avaliação da contaminação do solo indicou presença de mercúrio nas áreas A, B e C, com concentrações superiores aos *valores de referência de qualidade* (0,05 mg kg⁻¹) propostos pela CETESB, mas abaixo dos *valores de prevenção* (0,5 mg kg⁻¹), exceto no ponto C₁, em que se detectou, na quarta campanha, concentração de 0,55 mg kg⁻¹. Considerando o valor de referência local (*background*) estabelecido pela FEAM (2005) para a região (0,3 mg kg⁻¹), com exceção do ponto B₅, todas as concentrações foram superiores àquele.

4.5 Análise de mercúrio total no material particulado

Na Tabela 4.11 apresentam-se os resultados das concentrações de mercúrio em material particulado contido nas amostras de água.

Tabela 4.11: Concentração de Hg total em material particulado contido nas amostras de água (3ª Campanha).

Amostras	Concentração de Hg no material particulado (mg kg ⁻¹) ^(c)
A ₃ ^(a)	Volume da amostra insuficiente para análise
C ₁ ^(b)	Volume da amostra insuficiente para análise
Rejeito da ETA	6,78 ± 0,02

(a) A₃: Amostra coletada na área A;

(b) C₁: Amostras coletadas na área C;

(c) Média de três repetições ± desvio padrão.

Não foi possível determinar as concentrações de mercúrio em material particulado em amostras dos pontos A₃ e C₁. No ponto A₃ foram coletados 120 L de água, volume que se mostrou insuficiente para a realização do experimento, pois o material sólido em suspensão retido na membrana foi inferior à quantidade necessária para três repetições. Como os pontos eram, geralmente, de difícil acesso e como o material tinha que ser transportado para o laboratório, a coleta de um grande volume de água tornou-se inviável. Dessa forma, essa análise foi realizada apenas no material de rejeito da ETA, que apresentou alta concentração de mercúrio, como esperado, já que esse rejeito é formado pelo material particulado acumulado após o tratamento da água.

4.6 Análise de mercúrio total em peixes

As concentrações de mercúrio total nas amostras de peixes coletadas na segunda e na quarta campanhas estão apresentadas na Tabela 4.12.

As concentrações de mercúrio em peixes mantiveram-se abaixo do limite máximo estabelecido pela Portaria ANVISA 685/1998 (0,5 mg kg⁻¹ para não predadores e 1,0 mg kg⁻¹ para predadores) e abaixo do limite estabelecido pela WHO (1990) para consumo freqüente (0,30 mg kg⁻¹).

Tabela 4.12: Concentração de mercúrio total em peixes (Área C - 2^a e 4^a campanhas).

Campanha	Nome popular	Nome científico	Nível trófico	massa (g)	Comprimento (cm)	Mercúrio total (mg kg ⁻¹) ^(a)
2 ^a campanha	Acará	<i>Geophagus brasiliensis</i>	Onívoro	10,5	8,2	0,15 ± 0,02
	Lambari	<i>Astyanax scabripinnis</i>	Onívoro	12,0	8,5	0,04 ± 0,01
4 ^a campanha	Acará	<i>Geophagus brasiliensis</i>	Onívoro	12,7	8,8	0,15 ± 0,01
	Lambari	<i>Astyanax scabripinnis</i>	Onívoro	12,2	8,9	0,05 ± 0,01
	Traíra	<i>Hoplias malabaricus</i>	Carnívoro	174,3	25	0,08 ± 0,01

(a) Média de três repetições ± desvio padrão.

Entre as espécies onívoras, nas amostras de *Geophagus brasiliensis* (Acará) encontraram-se as maiores concentrações de mercúrio, possivelmente devido a alguns hábitos dessa espécie que podem ter contribuído para a acumulação desse elemento. Esse peixe tem preferência por remansos ou margens com vegetação abundante e ingerem ampla variedade de alimentos no fundo de rio. Como o comprimento máximo que essa espécie pode atingir é de trinta centímetros (Cicco, 2008) e o maior comprimento das amostras analisadas foi de oito e meio centímetros, possivelmente concentrações mais acentuadas seriam detectadas em peixes maiores, uma vez que a concentração de mercúrio em peixes aumenta com a idade, o que pode ser avaliado pelo seu comprimento (Azevedo, 2003).

A maior parte do mercúrio presente nos seres humanos encontra-se na forma metilada e quase todo ele procede do peixe que compõe a nossa dieta alimentar. Pelo menos 80% do mercúrio contido no peixe estão na forma de metilmercúrio. As espécies não-carnívoras não acumulam muito mercúrio, pois a biomagnificação proveniente da cadeia alimentar opera numa extensão muito menor que nos carnívoros (Baird, 2002).

Para essa dissertação, as amostras foram pescadas de acordo com a disponibilidade. O exemplar da espécie carnívora, *Hoplias malabaricus* (Traíra), selecionado com o intuito de verificar a biomagnificação, tinha pequenas dimensões e baixo peso comparados aos valores máximos que a espécie pode atingir. Espécimes mais desenvolvidos permitiriam verificar a máxima biomagnificação e biodisponibilidade nos peixes desse ecossistema.

CONCLUSÕES

Fatos históricos indicam que as atividades de exploração de ouro no Município de Descoberto, na Zona da Mata do Estado de Minas Gerais, foram desenvolvidas com o uso de amalgamação do ouro, que resulta em perdas elevadas de mercúrio para o meio ambiente e que, provavelmente, deu origem à contaminação da Bacia do Ribeirão do Grama.

Em vista disso, e com base em estudos anteriores, os objetivos do presente trabalho foram identificar a concentração de mercúrio em amostras de água, material particulado, solo, sedimento e peixes em áreas potencialmente contaminadas, estabelecer valores de referência local (background) em amostras de solo e sedimentos, e estabelecer contraprova de resultados obtidos anteriormente na região utilizando metodologia de análise química com maior sensibilidade de detecção de mercúrio em água.

Como conclusão geral desse trabalho pode-se afirmar, com base nos resultados das análises realizadas nas áreas selecionadas, que existe poluição por mercúrio nos solos (0,26 a 0,55 mg kg⁻¹) e sedimentos (0,13 a 0,61 mg kg⁻¹), em valores não alarmantes; em solução na água (< 0,2 a 2,10 µg L⁻¹) e na água *in natura* (< 0,2 a 5,40 µg L⁻¹).

As conclusões específicas são resumidas a seguir:

- A metodologia adotada na coleta, preservação e análise das amostras foi adequada e permitiu detectar níveis significativos de mercúrio na água, no solo e sedimentos;
- Os níveis de mercúrio encontrados em suspensão e em solução na água variaram nas campanhas, provavelmente em função de mudanças no regime hídrico.

- Em relação à contraprova, os resultados de mercúrio total na água em amostras não-filtradas, apesar de mais elevados, foram semelhantes aos obtidos por Alexandre (2006). Contudo, nas análises de mercúrio em solução na água (amostras filtradas) não se detectou, em amostra da contraprova, concentração de mercúrio total acima do permitido pela legislação (CONAMA 357/2005). Nos sedimentos não se observaram grandes diferenças nas concentrações do elemento nos dois estudos;
- Não foi possível verificar a presença de mercúrio no material particulado devido à dificuldade em se armazenar e transportar a quantidade de água necessária para essa análise, uma vez que 120 litros de água por amostra foram insuficientes;
- Não foi possível estabelecer valores de referência local (*background*) para a Bacia do Ribeirão do Grama, já que se verificaram elevadas concentrações de mercúrio no solo e sedimentos na área selecionada como referência;
- Nas análises em amostras de peixes não se detectaram concentrações acima do permitido pela Legislação brasileira (ANVISA 685/1998).

Por fim, como sugestão para prosseguimento da pesquisa recomenda-se:

- Continuar a monitorar a concentração de mercúrio nos corpos de água, solo e sedimentos da Bacia do Ribeirão do Grama para verificar se as concentrações de mercúrio se mantêm estáveis no decorrer dos anos;
- Estabelecer valores de referência para os sedimentos e solos da região;
- Realizar análises de mercúrio em espécimes de peixes mais desenvolvidos;
- Realizar extração sequencial nos sedimentos, para verificar a espécie de mercúrio predominante;
- Avaliar os níveis de mercúrio no ar e o regime de ventos na área, principalmente no entorno do ponto de afloramento desse elemento, inicialmente conhecido, pois não pode ser descartada a possibilidade de parte do mercúrio disponível nas áreas de estudo ter resultado de processo de deposição atmosférica.

- Verificar a possibilidade de outros focos de contaminação na região devido aos indícios de que a atividade de garimpo na região ocorreu em diversos pontos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Alexandre, S.C. *Caracterização de Área Contaminada por Mercúrio em Descoberto – Minas Gerais*. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Viçosa: Viçosa, 53p., 2006.

Alloway, B.J. *Heavy metals in Soils*. Black Academic Professional. Second Edition, 1995.

Alvarez V.; V.H.; Novais, R.F.; Dias, L.E.; Oliveira, J.A. *Determinação e uso do fósforo remanescente*. *Boletim Informativo – SBCS*. Universidade Federal de Viçosa: Viçosa - MG. Vol.25, n.1, p.27-32, 2000.

Alvarez V.V.H.; Dias, L.E.; Ribeiro JR. E.S.; Souza, R.B.; Fonseca, C.A. *Métodos de análises de enxofre em solos e plantas*. Universidade Federal de Viçosa: Viçosa – MG, 131p., 2001.

American Public Health Association - *Standard methods for the examination of water and wastewater*- 19º ed. New York, APHA, AWWA, WPCR, 1995.

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. *Portaria 685 de 27 de agosto de /1998*. Disponível em: http://www.anvisa.gov.br/legis/portarias/685_98.htm . Acesso em: maio de 2006.

Araújo, P.H.L. *A contaminação mercurial dos rios brasileiros e o direito da população à saúde e a um meio ambiente equilibrado*. Monografia final de curso. FIOCRUZ - Fundação Osvaldo Cruz: Brasília, 62 p., 2003.

Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT. NBR 7181/84 *Solo: análise granulométrica conjunta*. Rio de Janeiro, 13 p., 1984.

Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT. NBR 6508/84. *Solo: Determinação da massa específica aparente*. Rio de Janeiro, 8 p. 1984.

Azevedo, F.A. *Toxicologia do mercúrio*. São Carlos: RIMA, 292 p., 2003.

Baird, C. *Química ambiental*. Porto Alegre: Editora Bookman, 2ª Edição, 598p., 2002.

Bisinoti, M.C. *Biogeoquímica aquática do mercúrio orgânico na Bacia do Ro Negro, Amazônia*. Tese de doutorado, Universidade Estadual de Campinas: Campinas, 169p., 2005.

Bisinoti, M.C., Jardim, W.F. *O comportamento do metilmercúrio (metilHg) no ambiente*. Química Nova, Vol. 27, Nº. 4, 593-600, 2004.

Bisinoti, M.C. *Produção de mercúrio orgânico em sedimentos tropicais a partir de Hg⁰: Experimentos em microcosmos*. Dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Campinas: Campinas, 133p., 2002.

Braga, J.M.; Defelipo, B.V. *Determinação espectrofotométrica de fósforo em extratos de solos e plantas*. Rev. Ceres, Vol.21, n.113, p.73-85, 1974.

Canadian Council of Ministers of the Environmental. *Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life – summary tables*. Winnipeg, 2001.

CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental - Decisão de Diretoria Nº. 195de2005, de 23 de novembro de 2005. *Dispõe sobre a aprovação dos Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo – 2005, em substituição aos Valores Orientadores de 2001*. Disponível em: http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/relatorios/tabela_valores_2005.pdf. Acesso em: maio de 2007.

CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. *Relatório de qualidade das águas litorâneas no Estado de São Paulo balneabilidade das praias*. São Paulo: CESTESB, 2006.

CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. *Relatório de qualidade das águas interiores do Estado de São Paulo*. São Paulo: CESTESB, 2002.

CICCO, L.H.S. *Acará (Geophagus brasiliensis)*. Disponível em: <http://www.saudeanimal.com.br/peix20.htm> . Acesso em: janeiro de 2008.

CFSEMG - Comissão de Fertilidade do Solo do Estado de Minas Gerais. *Recomendações para uso de corretivos e fertilizantes em Minas Gerais – 5ª aproximação*. Viçosa, 359p.,1999.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente, Resolução N^o. 344, de 25 de março de 2004. *Estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos mínimos para a avaliação do material a ser dragado em águas jurisdicionais brasileiras, e dá outras providências*. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res04/res34404.xml>. Acesso em: junho de 2007.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente, Resolução N^o. 357, DE 17 de março de 2005. *Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências*. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/conama/res/res05/res35705.pdf>. Acesso em: junho de 2007.

Cruz, L.V. *Avaliação geoquímica ambiental da Estação Ecológica do Tripuí e adjacências, sudeste do quadrilátero ferrífero – MG*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Ouro Preto: Ouro Preto, 147p., 2002.

Defelipo, B.V; Ribeiro, A.C. *Análise química do solo (metodologia)*., 26p, 2. Ed. Viçosa, MG: UFV. (Boletim de extensão 29), 1997.

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - Embrapa. *Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes*. Brasília, 370p.,1999.

ENVIRONMENT CANADÁ. *Mercury and the environment*. Disponível em: <http://www.ec.gc.ca/MERCURY/EH/EN/eh-b.cfm>. Acesso em: novembro de 2007.

EPA. U.S. *Environmental Protection Agency*. Disponível em: <http://www.epa.gov/mercury/about.htm>. Acesso em: junho de 2007.

Espeschit. *O caminho novo*. Disponível em: www.espeschit.com.br . Acesso em: dezembro de 2007.

FEAM – Fundação Estadual do Meio Ambiente. *Diagnóstico da contaminação ambiental em Descoberto, Minas Gerais, em decorrência do afloramento de mercúrio em dezembro de 2002 - Relatório de progresso*. Julho de 2005.

FEAM - Fundação Estadual do Meio Ambiente. *Pesquisa da contaminação por mercúrio em garimpo do Estado de Minas Gerais, seu impacto na saúde e no meio ambiente – Relatório Técnico Final*. Belo Horizonte, FAPEMIG, vol.1, 1998.

Fontes, M.P.F. *Mineralogia dos solos*. Notas de aula, Universidade Federal de Viçosa, 2006.

Jornal Tribuna de Minas. *Descoberto está sob alerta para conter contaminação*. Caderno Geral, p. 03. Juiz de Fora, 29 de março de 2003.

Lacerda, L.D.; Santos, A.F.; Marins, R.V. *Emissão de mercúrio para a atmosfera pela queima de gás natural no Brasil*. Química Nova, vol. 30, Nº. 2, p. 366- 369, 2007.

Lacerda, L.D.; Marins, R.V. Anthropogenic mercury emissions to the atmosphere in Brazil: the impact of gold mining. *Journal of Geochemical Exploration*, vol. 58, p. 223-229, 1997.

Lemes, M.J.L.; Filho, P.M.F.;Pires, M.A.F. *Influência da mineralogia dos sedimentos das bacias hidrográficas dos rios Mogiguaçu e Pardo na composição química das águas de abastecimento público*. Química Nova, vol. 26, Nº. 1, p. 13- 20, 2003.

Lima, A.C.G. *Monitoramento da qualidade das águas na Bacia do Rio Botafogo, em Pernambuco, com ênfase para a concentração de mercúrio total*

em águas e sedimentos. Dissertação de mestrado, 93p. 131p., Universidade Federal de Pernambuco: Recife, 2005.

Lima, M.M.A. *História de Descoberto*. Folha Especial: Folha da cidade em Homenagem a Descoberto, 2000.

Malm, O.; Pfeiffer, W.C.; Bastos, W.R.; Sousa, C.M.M. *Utilização do acessório de geração de vapor frio para a análise de mercúrio em investigações ambientais por espectrofotometria de absorção atômica*. Revista Ciência e Cultura, Nº. 41, v. 1, p. 88-92, 1989.

Marins, R.V.; Paula Filho, J.; Maia, S.R.R.; Lacerda, L.D.; Marques, W.S. *Distribuição de mercúrio total como indicador de poluição urbana e industrial na costa brasileira*. Química Nova, Vol.27, Nº.5, p.763-770, 2004.

Marins, R.V.; Paraquetti, H.H.M.; Ayres, G.A. *Alternativa analítica para especiação físico-química de mercúrio em águas costeiras tropicais*. Química Nova, Vol.25, Nº.3, p. 372-378, 2002.

Marques, E.A.G. *Relatório de projeto de pesquisa - Caracterização de área contaminada por mercúrio no Município de Descoberto-MG*. 2007.

Matos, A.T. *Relatório técnico executado para a Empresa Samarco Mineração*, 2007.

Matos, A.T. *Qualidade do meio físico ambiental*. Caderno didático nº 33, ENG 647. Departamento de Engenharia Agrícola e Ambiental. Universidade Federal de Viçosa: Viçosa, 167p., 2004.

Matos, A.T. *Correlação entre fatores de retardamento e coeficientes de dispersão-difusão do zinco, cádmio, cobre e chumbo e algumas propriedades físicas dos solos*. Revista Engenharia na Agricultura, Vol. 6, Nº 4, Departamento de Engenharia Agrícola e Associação dos Engenheiros Agrícolas de Minas Gerais. Universidade Federal de Viçosa: Viçosa, 1998.

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

Meurer, E. J. *Fundamentos de química do solo*. Porto Alegre: Gênese, 1ª edição, 173p., 2000.

Micaroni, R.C.C.M.; Bueno, M.I.M.S.; Jardim, W.F. *Compostos de mercúrio. Revisão de métodos de determinação, tratamento e descarte*. Química Nova, 23(4), p. 487- 495, 2000.

Ministério da Saúde, Portaria Nº. 518, 25 de março de 2004. *Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativas ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências*.

Nascentes, R. *Estudo da mobilidade de metais pesados em um solo residual compactado*. Tese de doutorado, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 153p., 2006.

Raij, B. Van; de Andrade J.C.; Cantarella, H. ; Quaggio, J.A.. *Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais*. 285p., Instituto Agrônomo: Campinas, 2001.

Ramos, W.E.S. *Contaminação por mercúrio e arsênio em ribeirões do quadrilátero ferrífero – MG, em áreas de mineração e atividades garimpeiras*. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 107p., 2005.

Ramos, A.J.L.A. e Filho, S.R.P. *Diagnóstico preliminar da área submetidas à garimpagem de ouro em Rio Preto - MG*. Rio de Janeiro: CETEM/CNPQ, 31p., 1996.

Tomazelli, A.C; *Estudo comparativo das concentrações de cádmio, chumbo e mercúrio em seis bacias hidrográficas do Estado de São Paulo*. Tese de doutorado, Universidade de São Paulo, São Paulo, 122p., 2003.

UNEP - United Nations Environment Programme: Chemicals. *Global Mercury Assessment*, 2002. Genebra, 2002.

Veiga, M.M.; Silva, A.R.B., Hinton, J.J. *O Garimpo na Amazônia: Aspectos Tecnológicos, Ambientais e Sociais*. Em: Trindade, R.B.E; Barbosa Filho, O. *Extração de ouro – Princípios, tecnologia e meio ambiente*. Capítulo 11, p. 267-295, Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2002.

Vieira, J.L.V.; Passarelli, M.M. *Determinação de mercúrio total em amostras de água, sedimentos e sólidos em suspensão de corpos aquáticos por espectrofotometria de absorção atômica com gerador de vapor a frio*. Revista Saúde Pública, Nº.30 (3), p. 256-260, 1996.

Windmöller, C.C.; Santos, R.C.; Athayde, M.; Palmiere, H.E.L. *Distribuição e especiação de mercúrio em sedimentos de áreas de garimpo de ouro do Quadrilátero Ferrífero (MG)*. Química Nova, v.30, n.5, p. 1088-1094, 2007.

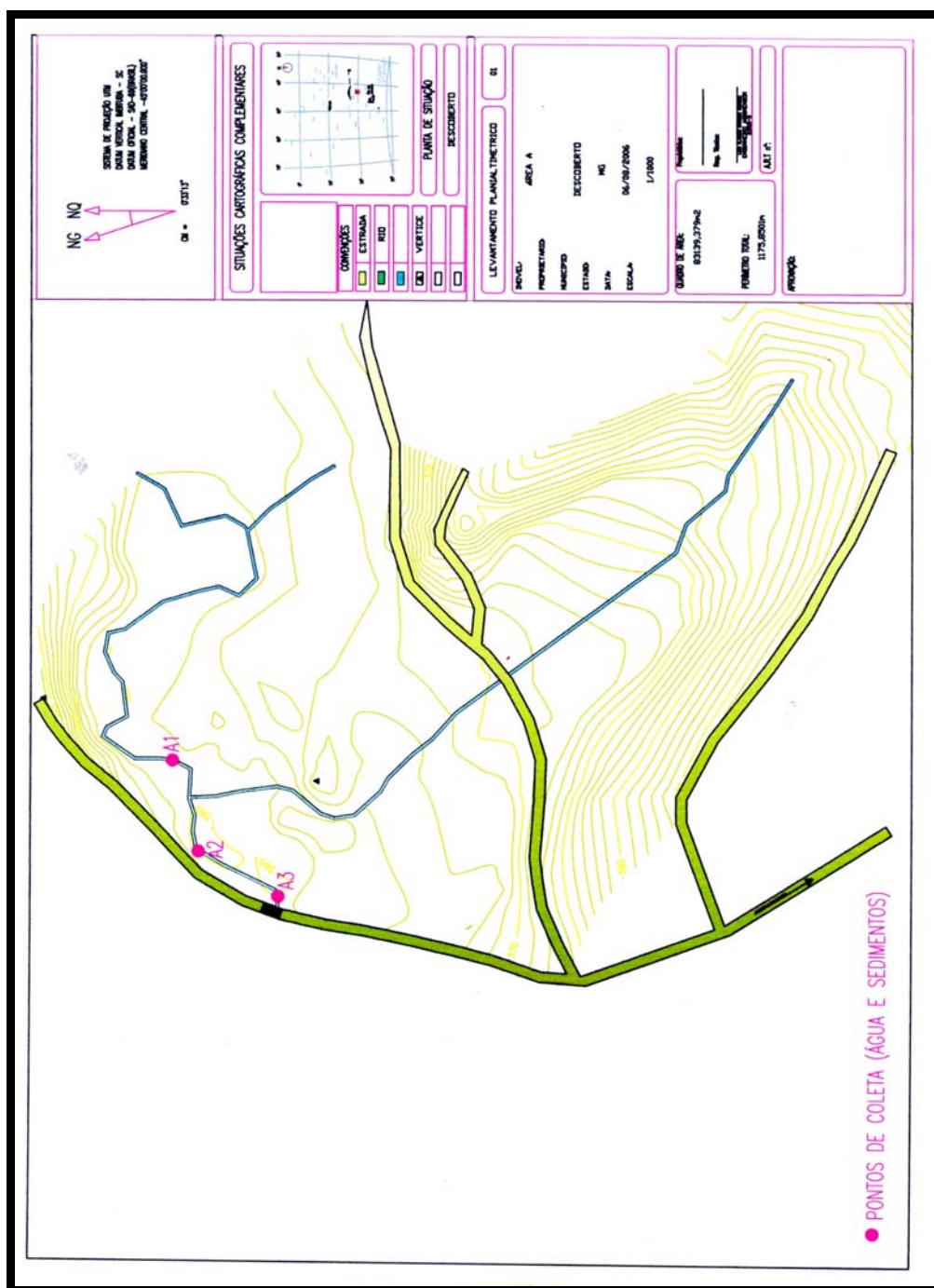
WHO - World Health Organization. *Inorganic mercury*. . Environmental Health Criteria 118, 168 p, Geneva, 1991.

WHO - World Health Organization. *Environmental health criteria for methyl mercury*. Geneve, International Programme on Chemical Safety, 144p., 1990.

Zagatto, P.A.; Bertolotti, E. *Ecotoxicologia Aquática. Princípios e aplicações*. São Carlos: Rima, 2006.

ANEXOS

Anexos I e II – Levantamento topográfico das Áreas A e B.



Anexo III - Metodologias utilizadas na caracterização do solo e dos sedimentos

1. Preparo das Amostras

1. Colocar a amostra identificada espalhada sobre uma folha de papel em uma bancada e destorroar, manualmente, os torrões existentes;
2. Efetuar a completa secagem da amostra ao ar em ambiente ventilado, ou em estufa com circulação forçada, à temperatura de 40 °C;
3. Proceder ao destorroamento com um rolo de madeira. Evitar quebrar pedras ou concreções;
4. Passar a amostra através de peneira com malha de 2 mm. Descartar a parte da amostra retida na peneira. Transferir a terra fina seca ao ar (TFSA) para o recipiente apropriado, devidamente identificado.

Observações:

É incorreto descartar parte da amostra antes da obtenção da TFSA, mesmo que o volume da amostra seja muito grande. O correto é obter a TFSA, homogeneizar e somente depois descartar o excedente.

A amostra pode ser preparada em moinhos especiais, desde que não contenha pedras ou concreções. No caso de se pretender determinar, nas amostras, os teores de micronutrientes e /ou metais pesados, deve-se evitar o uso de folhas de jornal, peneiras, trado e outros materiais cuja fabricação possa conter os elementos a serem analisados. Deve-se dar preferência a peneiras de náilon.

2. pH

2.1 - pH em água

Colocar 10 cm³ de TFSA num frasco de 50 mL e adicionar 25,0 mL de H₂O. Agitar a amostra com bastão de vidro por 1,0 min ou usar o agitador horizontal por 5,0 min a 200 rpm. Deixar em repouso por 30 a 60 min. Agitar cada amostra antes de mergulhar o eletrodo na suspensão homogeneizada e proceder a leitura do pH em potenciômetro devidamente calibrado com soluções-padrão de pH 4,0 e 7,0.

2.2 - pH em KCl 1,0 mol/L

Proceder da mesma maneira descrita em 1.1, substituindo a água pela solução de KCl 1,0 mol/L (74,6 g/L).

3. Fósforo

3.1 - Extração

Colocar 5,0 cm³ de TFSA em erlenmeyer de 125 mL e adicionar 50mL de extrator Mehlich-1. Agitar por 5 min em agitador circular horizontal a 200 rpm, deixando em repouso por $\pm$ 16 h.

3.2 - Dosagem

Pipetar 5,0 mL do sobrenadante e adicionar 5,0 mL de reagente de trabalho (RT). Após 30 min, fazer a leitura no espectrofotômetro de absorção molecular, utilizando o comprimento de onda de 725 nm.

3.3 - Curva de calibração do espectrofotômetro de absorção molecular para leitura de P em extratos de Mehlich-1 na relação solo: extrator 1:10.

Concentração de P ⁽¹⁾	Alíquota				
	SP (2)	H ₂ O	M-1 (2x) ⁽³⁾	RT ⁽⁴⁾	Total
mg/L	mL				
0,0	0,0	2,5	2,5	5,0	10,0
0,4	0,5	2,0	2,5	5,0	10,0
0,8	1,0	1,5	2,5	5,0	10,0
1,2	1,5	1,0	2,5	5,0	10,0
1,6	2,0	0,5	2,5	5,0	10,0
2,0	2,5	0,0	2,5	5,0	10,0

(1) Concentração da solução de leitura; (2) Solução padrão contendo 8,0 mg/L de P; (3) Extrator Mehlich-1 com o dobro da concentração; (4) Reagente de trabalho para 10 mL de solução de leitura: 1,6 g de Vitamina C e 200 mL de solução 725 para 1 L (Braga ; Defelipo, 1974)

3.4 - Diluição

Caso haja necessidade de diluir a solução de leitura, tomar uma alíquota menor que 5,0 mL, completar os 5 mL com extrator Mehlich-1 e adicionar mais 5,0 mL de RT. O fator de diluição (f) será calculado da seguinte forma:

$$f = x \text{ mL de extrato} + (5 - x \text{ mL}) \text{ de extrato, de extrator} / x \text{ mL de extrato}$$

3.5 - Soluções

3.5.1 - Mehlich-1 (0,05 mol/L de HCl + 0,0125 mol/L de H₂SO₄)

Adicionar 43 mL de HCl p.a., d = 1,19, mais 6,9 mL de H₂SO₄ p.a., d = 1,84, em um recipiente de 10 L, completando o volume com água destilada e homogeneizando a solução.

3.5.2 - Reagente de trabalho (RT), para 10 mL de solução de leitura

Em um balão volumétrico de 1000 mL, adicionar 200 mL de solução 725 mais 1,6 g de ácido ascórbico (vitamina C). Completar o volume do balão com água destilada e homogeneizar a solução.

3.5.3 - Solução 725

Em balão volumétrico de 1000 mL, adicionar 1 g de subcarbonato de bismuto e, em seguida, 138 mL de H₂SO₄ concentrado. Em copo separado, dissolver em água 20 g de molibdato de amônio p.a. e adicionar ao balão contendo subcarbonato de bismuto e H₂SO₄, completando o volume do balão com água destilada, homogeneizando a solução (Braga e Defelipo, 1974). Esta solução deve ser guardada em frasco escuro bem vedado.

3.5.4 - Solução-padrão de 1.000 mg/L de P:

Pesar 4,3903 g de KH₂PO₄, dissolver em água destilada e completar para 1.000 mL, em balão volumétrico.

3.5.5 - Solução-padrão de 8,0 mg/L de P:

Retirar uma alíquota de 4,0 mL da solução-padrão de 1.000 mg/L e completar, em balão volumétrico de 500 mL, com água destilada.

4. Potássio e sódio

4.1 - Extração (ver item 2.1)

4.2 - Dosagem

Pipetar ± 10 mL do sobrenadante em um becker e fazer a leitura diretamente no extrato, utilizando um espectrofotômetro de emissão em chama.

4.3 - Curva de calibração do fotômetro de chama para leitura de K e Na em extratos de Mehlich-1, na relação solo: extrator 1:10.

Concentração de K e Na ⁽¹⁾	Alíquota			
	SP ⁽²⁾	H ₂ O	Ext (2x) ⁽³⁾	Total
mg/L	-----mL-----			
0,0	0,0	5,0	5,0	10,0
4,0	1,0	4,0	5,0	10,0
8,0	2,0	3,0	5,0	10,0
12,0	3,0	2,0	5,0	10,0
16,0	4,0	1,0	5,0	10,0
20,0	5,0	0,0	5,0	10,0

(1) Concentração da solução de leitura; (2) Solução padrão contendo 40,0 mg/L de K e 40 mg/L de Na;

(3) Extrator Mehlich-1 com o dobro da concentração.

4.4 – Diluição

Caso haja necessidade de diluir a solução de leitura, observar a fórmula abaixo para calcular o fator de diluição.

$$f = x \text{ mL de extrato} + y \text{ mL de extrator} / x \text{ mL de extrato}$$

4.5 - Soluções

4.5.1 - Mehlich-1 (ver item 2.5.1)

4.5.2 - Solução-padrão de 1.000 mg/L de K e Na:

Pesar 1,9066 g de KCl e 2,5424 g de NaCl, dissolver em água destilada e completar para 1.000 mL, em balão volumétrico.

4.5.3 - Solução-padrão de 40,0 mg/L de K e 40,0 mg/L de Na:

Retirar uma alíquota de 20,0 mL da solução-padrão de 1.000 mg/L de K e Na e completar, em balão volumétrico de 500 mL, com água destilada.

5. Cálcio e Magnésio

5.1 - Extração

Medir 10 cm³ de TFSA em erlenmeyer de 125 mL e adicionar 100 mL de extrator KCl 1,0 mol/L. Agitar por 5 min em agitador circular horizontal a 200 rpm e deixar em repouso por $\pm$ 16 h.

5.2 - Dosagem

Retirar uma alíquota de 0,5 mL e colocá-la em tubo de ensaio, adicionando 10 mL da solução de SrCl₂ contendo 1.680 mg/L de Sr. Agitar o tubo de ensaio e fazer a leitura em espectrofotômetro de absorção atômica devidamente calibrado

5.3 - Curva de calibração do espectrofotômetro de absorção atômica para leitura de Ca e Mg em extratos de KCl 1,0 mol/L, na relação solo:extrator

Concentração ⁽¹⁾ de		Alíquota			RT ⁽⁴⁾	Total
Ca	Mg	SP ⁽²⁾	H ₂ O	Ext (2x) ⁽³⁾		
mg/L		-----mL-----				
0,0	0,0	0,0	0,5	0,5	20,0	21,0
0,9	0,2	0,1	0,4	0,5	20,0	21,0
1,8	0,4	0,2	0,3	0,5	20,0	21,0
2,7	0,6	0,3	0,2	0,5	20,0	21,0
3,5	0,8	0,4	0,1	0,5	20,0	21,0
4,5	1,0	0,5	0,0	0,5	20,0	21,0

(1) Concentração da solução de leitura; (2) Solução padrão contendo 189,0 mg/L de Ca e 42,0 mg/L de Mg; (3) Extrator KCl 2,0 mol/L; (4) Solução de SrCl₂ com 1.680 mg/L de Sr.

5.4 - Diluição

Caso haja necessidade de diluir a solução de leitura, tomar uma alíquota menor que 0,5 mL, completar o 0,5 mL com extrator KCl 1,0 mol/L e adicionar mais 10,0 mL de RT. O fator de diluição (f) será calculado da seguinte forma:

$$f = x \text{ mL de extrato} + (0,5 - x \text{ mL}) \text{ de extrato, de extrator} / x \text{ mL de extrato}$$

5.5 – Soluções

5.5.1 – KCl 1,0 mol/L

Dissolver 746 g de KCl p.a. em recipiente de 10 L, completando o volume com água destilada.

5.5.2 – Solução de SrCl₂ para 10,5 mL de solução de leitura:

Em um balão volumétrico de 1.000 mL, adicionar 5,1120 g de SrCl₂ .6H₂O. Completar o volume do balão com água destilada e homogeneizar a solução.

5.5.3 - Solução-padrão de 1.000 mg/L de Ca:

Pesar 5,8920 g de Ca(NO₃)₂+4H₂O, dissolver em água destilada e completar para 1.000 mL, em balão volumétrico.

5.5.4 - Solução-padrão de 1.000 mg/L de Mg:

Pesar 10,5475 g de Mg(NO₃)₂+6H₂O, dissolver em água destilada e completar para 1.000 mL, em balão volumétrico.

5.5.5 - Solução-padrão de 189,0 mg/L de Ca e 42,0 mg/L de Mg:

Retirar uma alíquota de 18,9 mL da solução-padrão de 1.000 mg/L de Ca e uma alíquota de 4,2 mL da solução-padrão de 1.000 mg/L de Mg e completar, em balão volumétrico de 100 mL, com água destilada.

6. Alumínio Trocável

6.1 – Extração (Ver item 4.1)

Medir 10 cm³ de TFSA em erlenmeyer de 125 mL e adicionar 100mL de extrator KCl 1,0 mol/L. Agitar por 5 min em agitador circular horizontal a 200 rpm e deixar em repouso por $\pm$ 16 h.

6.2 - Dosagem

Retirar uma alíquota de 25 mL do sobrenadante e colocá-la em erlenmeyer de 125 mL, adicionar três gotas de indicador azul de bromotimol a 1 % e titular com NaOH 0,025 mol/L. Padronizar a solução de NaOH e fazer prova em branco. A viragem da cor é de amarelo para azul.

6.3 - Soluções

6.3.1 - KCl 1,0 mol/L (Ver item 4.5.1)

Dissolver 746 g de KCl p.a. em recipiente de 10 L, completando o volume com água destilada.

6.3.2 - NaOH 1,0 mol/L

Dissolver 40,0 g de NaOH p.a. em água destilada e completar o volume para 1.000 mL.

6.3.3 - NaOH 0,1 mol/L

Pipetar 10 mL da solução NaOH 1,0 mol/L em balão volumétrico de 100 mL e completar o volume com água destilada.

6.3.4 - NaOH 0,025 mol/L

Pipetar 25 mL da solução de NaOH 1,0 mol/L para balão volumétrico de 1.000 mL, completando o volume com água destilada. Padronizar esta solução usando 20 mL de solução de biftalato de potássio (KHC₈H₄O₄) padrão primário. Secar o sal em estufa a 80-100 °C, pesar 0,2041 g e transferir com água destilada. Pipetar 20 mL da solução para erlenmeyer de 125 mL, adicionar 2 gotas de fenolftaleína solução alcoólica a 1 % e titular com o NaOH 0,025 mol/L. A viragem é de incolor para róseo.

Calcula-se o fator de correção (f) da seguinte maneira:

$f = (20 \times 0,01)/(V \times 0,025)$, onde V corresponde ao volume gasto de NaOH.

6.3.5 - Fenolftaleína solução alcoólica 1 %

Pesar 1,0 g de fenolftaleína e dissolver em 100 mL de álcool absoluto.

6.3.6 - Indicador azul de bromotimol

Pesar 0,1 g do indicador, colocar em almofariz de ágata ou gral de porcelana e adicionar 1,6 mL de NaOH 0,1 mol/L. Triturar até a dissolução completa, adicionar mais algumas gotas de NaOH 0,1 mol/L e passar o resíduo (com água destilada) para balão de 100 mL, completando o volume.

7. H + Al

7.1 - Extração

Medir 5,0 cm³ de TFSA em erlenmeyer de 125mL e adicionar 75,0mL de acetato de cálcio 0,5 mol/L a pH 7,0. Agitar durante 10 min e deixar em repouso por $\pm$ 16 h.

7.2 - Dosagem

Pipetar 25,0 mL do extrato em um erlenmeyer de 125 mL, adicionar 2 gotas de fenolftaleína e titular com solução padronizada de NaOH 0,025 mol/L. A viragem é de incolor para róseo. Fazer prova em branco.

7.3 - Soluções

7.3.1 - Acetato de cálcio 0,5 mol/L, pH 7,0:

Pesar 88,0 g de acetato de cálcio monoidratado e dissolver em aproximadamente 800 mL de água destilada. Levar ao potenciômetro e ajustar o pH a 7,0 adicionando ácido acético ou hidróxido de cálcio. Transferir para balão de 1.000 mL e completar o volume.

7.3.2 - NaOH 0,025 mol/L (ver item 5.3.4)

7.3.3 - Fenolftaleína (ver item 5.3.5)

8. Carbono orgânico

8.1 - Oxidação

Colocar em erlenmeyer de 125 mL, 0,5 g de amostra de solo triturada em gral de porcelana. Adicionar 10 mL de solução 1/6 mol/L de K₂Cr₂O₇, misturando solo-solução. Adicionar 20 mL de H₂SO₄ concentrado, agitando o erlenmeyer para garantir a mistura íntima do solo com os reagentes. Deixar em repouso por 20 a 30 minutos, dentro da capela. Fazer prova em branco.

8.2 - Dosagem

Adicionar aproximadamente 40 mL de H₂O, 10 mL de H₃PO₄, 0,2g de NaF e cinco gotas de difenilamina. Titular com FeSO₄. O final da titulação é atingido quando a coloração escura se altera para verde.

8.3 - Soluções

8.3.1 - K₂Cr₂O₇ 1/6 mol/L

Pesar 49,04 g de K₂Cr₂O₇, dissolver em água destilada e completar o volume para 1.000 mL.

8.3.2 - H₃PO₄

Utilizar reagente p.a. com, no mínimo, 85 % de H₃PO₄.

8.3.3 - H₂SO₄

Utilizar reagente concentrado com, no mínimo, 96 % de H₂SO₄.

8.3.4 - Difenilamina

Dissolver 0,5 g do indicador em 20 mL de água e 100 mL de H₂SO₄ concentrado.

8.3.5 - FeSO₄ 0,5 mol/L

Dissolver 139,0 g de FeSO₄ 7H₂O em 800mL de água destilada que contenha 15 mL de H₂SO₄ concentrado. Completar o volume para 1.000mL.

9. Condutividade elétrica (extrato de saturação 1:1).

Uma quantidade conhecida de terra fina seca ao ar é lentamente molhada com água destilada, enquanto se faz uma mistura com uma espátula de aço, até que a amostra fique saturada.

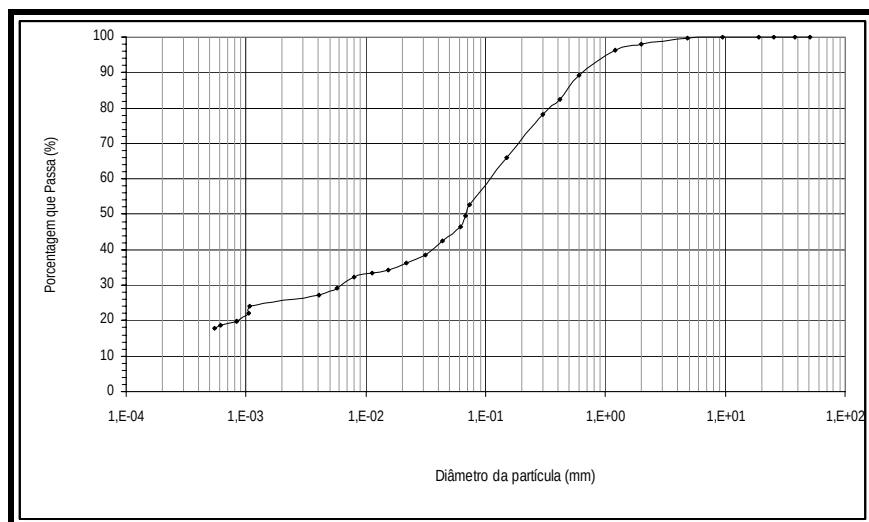
Uma vez saturada com água, a amostra é colocada em um funil apropriado, que permite adaptação de papel filtro, e submetida à sucção num aparato que recolhe a solução extraída.

A condutividade elétrica é determinada por leitura direta num condutivímetro.

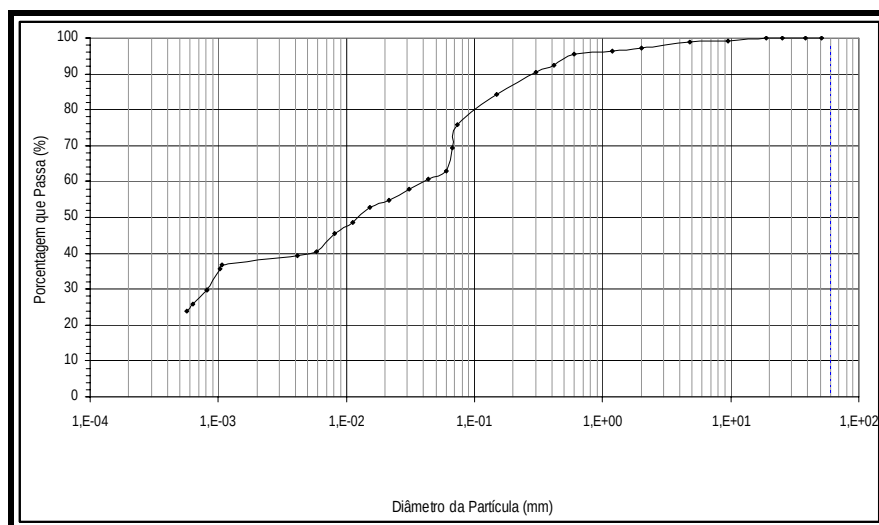
Anexo IV – Granulometria e mineralogia da fração argila.

Granulometria

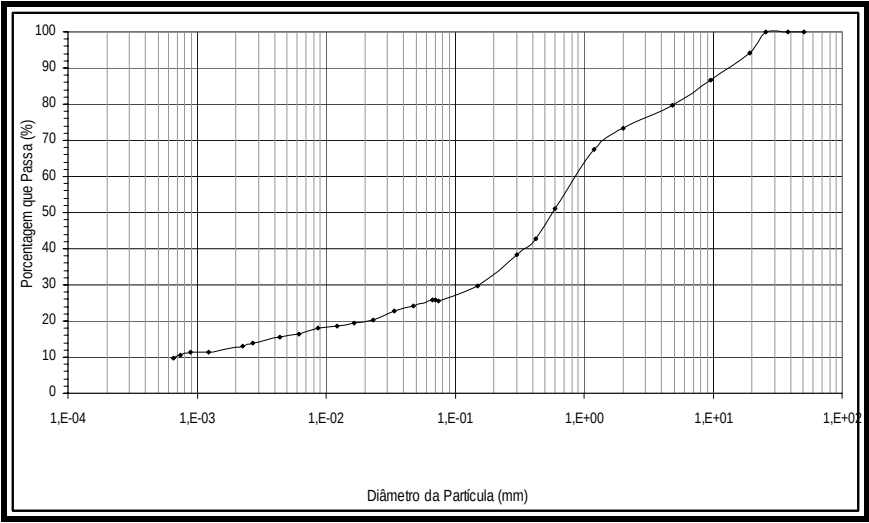
Solo A₃



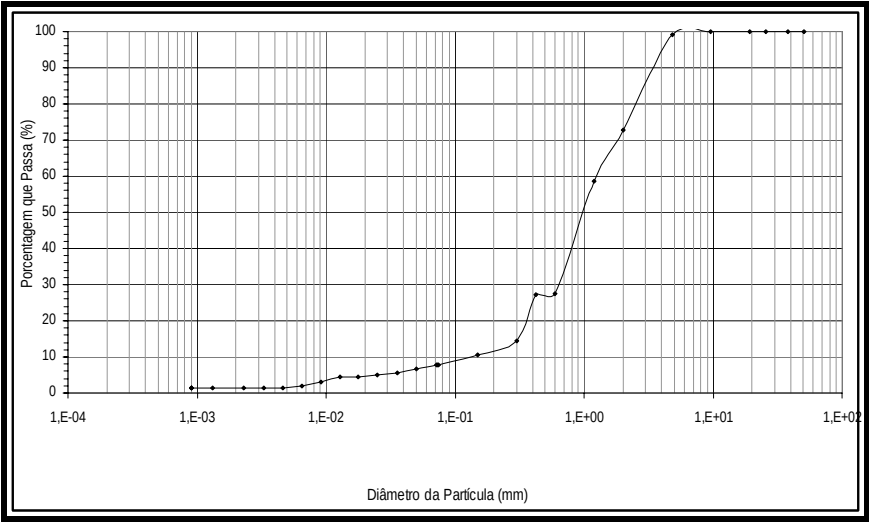
Solo B₅



Solo C₁



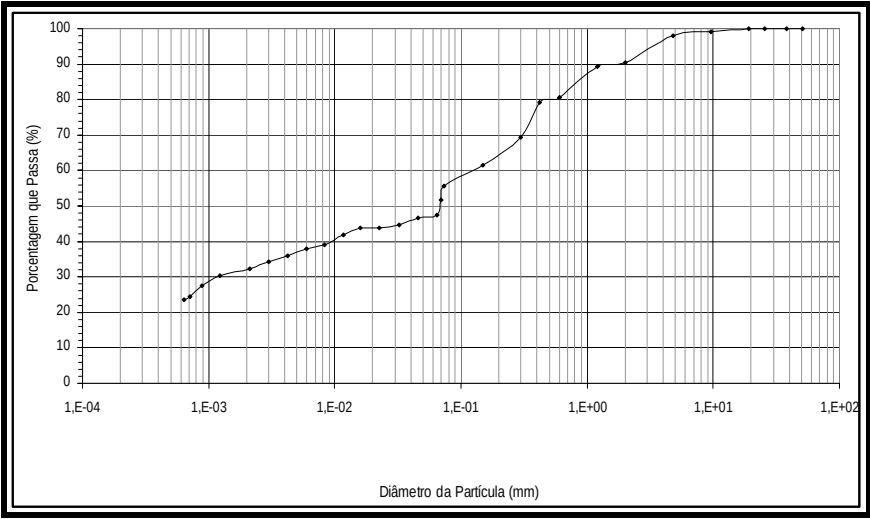
Sedimentos A₃



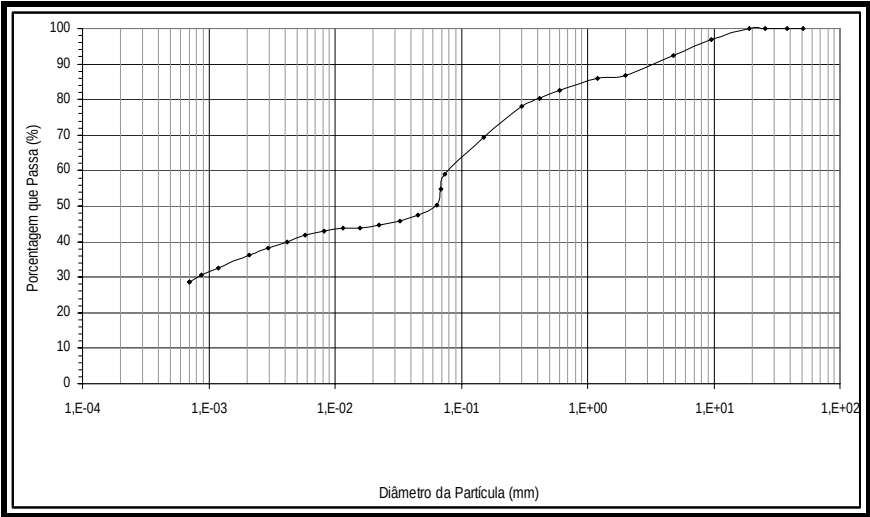
Sedimentos B₅



Sedimentos B₇



Sedimentos C₂



Sedimentos C₃



Mineralogia da fração argila

