

Correlação da textura e de algumas características químicas de amostras de solos de Minas Gerais com os teores naturais de mercúrio destes solos ⁽¹⁾.

Liliane Catone Soares⁽²⁾; Lucília Alves Linhares⁽³⁾; Fernando Barbosa Egreja Filho⁽⁴⁾, Cláudia Carvalhinho Windmoller⁽⁴⁾, Maria Irene Yoshida⁽⁴⁾

⁽¹⁾ Trabalho executado com recursos da CAPES/CNPq.

⁽²⁾ Estudante de pós-graduação, nível doutorado; Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte; Minas Gerais; liliane_catone@ufmg.br

⁽³⁾ Professor Adjunto Universidade Federal de Ouro Preto, João Monlevade; Minas Gerais.

⁽⁴⁾ Professor Associado Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte; Minas Gerais.

RESUMO: Este trabalho objetiva correlacionar o teor total natural de mercúrio com alguns parâmetros físicos e químicos de alguns solos do estado de Minas Gerais, horizontes A e B, representando as principais classes de solo do estado. Amostras de Terra Fina Seca ao Ar foram submetidas às seguintes análises: pH_{H2O}, pH_{KCl} análise textural; CTC; teor de carbono total por Walkley-Black e análise elementar (CHN), Fe_{DCB}, Fe_{Ox}, Al_{DCB} e Al_{Ox}. Os resultados foram correlacionados com o teor total natural de mercúrio. Verificou-se que o teor de mercúrio dos solos correlaciona-se principalmente com o pH e textura do solo. Para solos de mesma textura, a capacidade de troca catiônica (CTC) passa a ser uma variável importante.

Termos de indexação: pH, fração argila, metal pesado.

INTRODUÇÃO

O mercúrio é um metal presente naturalmente na crosta terrestre, na água, na biota e na atmosfera (ALLOWAY, 1990). Dentre as diferentes espécies químicas do mercúrio, o Hg⁰ (vapor), predominante na atmosfera, é a espécie de distribuição mais ampla; o Hg²⁺ é a espécie dominante em águas naturais e solos, e o metilmercúrio é a espécie de maior importância ambiental devido a sua elevada toxicidade a organismos superiores, particularmente mamíferos (LACERDA *et al.* 2007).

No Brasil o mercúrio tem sido largamente utilizado na mineração do ouro, especialmente em minas de baixos teores, como a maioria das contidas no estado de Minas Gerais. Segundo o relatório anual do Departamento Nacional de Produção Mineral, as reservas de ouro do Brasil são de 1568 toneladas, sendo 580 toneladas (37% do total) localizadas em Minas Gerais (DNPM, 2007). As reservas de Minas Gerais ficam atrás apenas das reservas do Pará, com 650 toneladas de ouro (41% do total). Apesar das emissões de mercúrio pela indústria de cloro/soda, pela queima de combustíveis fósseis,

dentre outras, no Brasil, a atividade garimpeira é a principal responsável pela disseminação do mercúrio nos diferentes compartimentos ambientais.

Além das contribuições antrópicas, os solos de Minas Gerais apresentam teores naturais de mercúrio muito variáveis, desde valores bem baixos, a valores extremamente altos (0,02 a 4,33 mg/kg), como verificou o grupo de trabalho, coordenado pela FEAM, que definiu os valores de referência de qualidade para os teores de metais pesados nos solos mineiros, no final de 2010 (dados não publicados). De acordo com os resultados dos teores de referência de mercúrio nos solos mineiros, verificaram-se altíssimas concentrações naturais em solos do Quadrilátero Ferrífero, chegando a valores de 4,33 mg/kg, que é quase nove vezes superior aos valores de prevenção deste metal para o estado de São Paulo.

A presença natural de mercúrio no solo está relacionada com seu material de origem e as características físicas e químicas do solo influenciam na mobilidade, reatividade e especiação do metal no solo. O conhecimento da correlação entre as características físicas e químicas do solo e o teor de mercúrio natural é importante para obtenção de maiores informações sobre os parâmetros que mais influenciam na retenção do mercúrio nesses solos, sua distribuição nos diversos compartimentos ambientais dos mesmos, buscando informações que subsidiem a elaboração de mapas de vulnerabilidade desses solos à contaminação por mercúrio.

MATERIAL E MÉTODOS

Tratamentos e amostragens

Os solos estudados no presente trabalho foram caracterizados segundo EMBRAPA (2009). Esses solos foram amostrados em dez cidades do estado de Minas Gerais, de mata natural, (Barbacena, Brasilândia de Minas, Conselheiro Lafaiete, Guiricema, João Pinheiro, Mariana, Nova Lima, Pedro Leopoldo e Viçosa,) e uma do estado do Rio de Janeiro (Itaperuna). Apesar da última amostra

não ter sido coletada no estado de Minas Gerais, ela é constituída de solo também presente em Minas e a sua escolha foi devida a critérios logísticos de amostragem em locais preservados de atividades antrópicas. Os parâmetros determinados foram: valores de pH em suspensões de terra fina seca ao ar (TFSA) em água ($\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$) e em solução de cloreto de potássio 1mol/L (pH_{KCl}); análise textural; capacidade de troca catiônica (CTC); teor de carbono total pelo método Walkley-Black e análise elementar (CHN) e teores de óxidos de ferro e alumínio cristalinos (DCB) e amorfos (Oxalato).

A quantificação do mercúrio foi realizada nas amostras sólidas, trituradas a 80 mesh, empregando-se o analisador direto de mercúrio DMA-80 (*Direct Mercury Analyzer*) da Milestone. A fonte de luz é uma lâmpada de vapor de mercúrio de baixa pressão e o comprimento de onda empregado é de 253,65 nm.

Estudos de correlação

As amostras foram classificadas quanto à concentração de mercúrio total e separadas em cinco grupos, de acordo com as faixas de concentração observadas (**Tabela 1**), com o objetivo de buscar similaridades na caracterização ou na região de origem da amostra dentro de cada grupo. As correlações foram feitas para o conjunto das 25 amostras; entre as amostras que consistiam horizontes A e B de um mesmo solo; e entre as amostras com teores mais altos de mercúrio (acima de 80 $\mu\text{g}/\text{kg}$). Todos os estudos de correlação foram realizados empregando-se o programa *StatSoft Statística 8.0* e o teste de significância foi realizado pelo teste *t* com 95% de confiança.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Todas as amostras analisadas apresentaram teores de mercúrio abaixo do limite de prevenção de 500 $\mu\text{g kg}^{-1}$ estabelecido pela resolução nº 420, de 28 de dezembro de 2009 do CONAMA para solos.

Das 25 amostras, 12 apresentaram teor de mercúrio abaixo de 50 $\mu\text{g}/\text{kg}$. Dessas, nove são oriundas do Planalto Central, dos municípios de João Pinheiro e Brasilândia. As amostras de Nova Lima, apesar de pertencerem ao Quadrilátero Ferrífero, apresentaram baixos teores de mercúrio. Esse resultado pode ser consequência do material de origem (itabirito) apresentar baixos teores naturais de mercúrio, ou pelo fato do solo latossolo perférico, um solo muito desenvolvido, além de apresentar baixos teores de argila, possuir mineralogia dominada por hematita primária, oriunda do itabirito e quartzo, de tamanho grosseiro

e baixa capacidade adsorviva. Portanto, ainda que o mercúrio tenha sido liberado pelo intemperismo ou proveniente de outras fontes, não houve condições propícias para o mercúrio concentrar-se no solo.

Dentre as amostras mais concentradas, encontram-se os solos eutróficos avermelhados e ricos em rochas máficas ou calcário. Os materiais de origem desses solos apresentam minerais que apresentam microelementos, como zinco e possivelmente mercúrio. Associado a isso, os maiores valores de pH e maiores teores de argila e matéria orgânica favorecem a manutenção desses metais no solo, após a sua liberação pelo intemperismo das rochas originais. De fato, nas amostras de nitossolo (NVef, horizontes A e B) e de cambissolo eutrófico (CXbe, horizontes A e B), observamos todos esses aspectos conjugados e, inclusive, maior concentração de mercúrio nos horizontes A, com teores de matéria orgânica superiores aos dos horizontes B dos solos. Nos casos onde não há grandes diferenças entre os teores de mercúrio dos horizontes A e B, com maiores teores no horizonte B, provavelmente o mercúrio esteja ainda em frações mais residuais, no próprio mineral original, pouco afetado pelo intemperismo.

Observando-se os valores de pH em água dos solos percebeu-se uma tendência de correlação entre os valores de pH e teor de mercúrio no solo. De fato, houve uma correlação positiva e significativa ($r = 0,66$, 95% de confiança) entre o teor de mercúrio dos solos e o pH dos mesmos, ou seja, solos com maiores valores de pH apresentam maiores concentrações de mercúrio total.

A correlação positiva do teor de mercúrio total natural com o pH pode estar relacionada com fatores pedológicos ou químicos. Normalmente, solos menos intemperizados são mais eutróficos e apresentam valores de pH mais elevados quando comparados aos solos de mesma origem, em processo de intemperismo mais avançado (McBRIDE, 1994). Dessa forma, solos com elevados valores de pH podem apresentar menores graus de intemperismo, preservando ainda minerais que podem contribuir com maiores teores de mercúrio, sem que esse tenha sido liberado pela intemperização do solo. Por outro lado, mesmo que o processo de intemperismo tenha disponibilizado mercúrio para a solução do solo, em ambientes mais alcalinos, a sua mobilidade será menor e existirá uma tendência de concentrar o mercúrio por adsorção, complexação ou precipitação. Neste caso, fatores que alterem o pH podem vir a disponibilizar o mercúrio para o ambiente.

Além da correlação significativa e positiva com o pH em água, o teor de mercúrio nos solos apresentou uma correlações significativas positiva

com o teor de argila ($r = 0,59$) e óxido de alumínio extraído por oxalato ($r = 0,45$) e uma correlação significativa negativa com o teor de areia do solo ($r = -0,53$). Esse comportamento é explicado pela tendência dos íons metálicos ficarem retidos nas frações mais finas do solo.

Comparou-se o teor de mercúrio das amostras que constituíam horizontes A e B do mesmo tipo de solo (**Figura 1**) e aplicaram-se os testes *F* e *t* para verificar se havia diferença significativa entre os teores de mercúrio dos horizontes A e B. Dos onze tipos de solos, houve diferença significativa entre os teores de mercúrio dos horizontes A e B nos solos: NVeF, CXbe, LVj, FFcd₂ e RQo. Dentre esses cinco tipos de solo, apenas o NVeF apresentou maior teor de mercúrio no horizonte A que no horizonte B.

Uma nova análise de correlação entre os teores de mercúrio apenas dos solos NVeF, CXbe, LVj, FFcd₂ e RQo (solos que apresentaram diferença significativa entre os teores de mercúrio dos horizontes A e B) e os seus parâmetros físicos e químicos foi realizada. Nesse grupo de amostras, o teor de carbono orgânico determinado pelo método Walkley Black ou pelo CHN não apresentou correlação com o teor de mercúrio do solo. Esses resultados sugerem que o teor de mercúrio em cada horizonte não está relacionado somente ao teor de matéria orgânica capaz de complexar o íon metálico, visto que, em todos os solos, o teor de carbono orgânico determinado pelo método Walkley Black é maior nos horizontes A do que nos horizontes B.

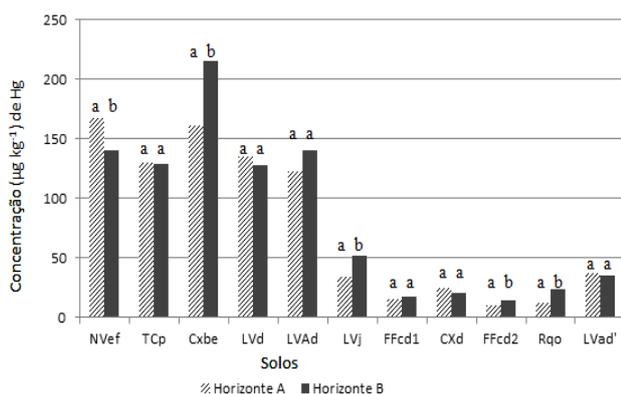


Figura 1 – Comparação entre as concentrações de mercúrio dos horizontes A e B dos solos. Barras com a mesma letra de um mesmo tipo de solo indicam que não há diferença significativa entre os teores de mercúrio dos horizontes A e B (teste *t*, 95% de confiança).

Analisando-se as características das amostras, verifica-se que, de um modo geral, os solos de textura argilosa apresentam maior teor de mercúrio

no horizonte A, enquanto que os solos de texturas arenosa e média apresentam maior teor de mercúrio no horizonte B. Esse comportamento é explicado pela mobilização do íon metálico para horizontes mais profundos em solos mais arenosos.

Nesse grupo de amostras, o teor de mercúrio apresenta correlação positiva significativa (95% de confiança) com o pH ($r = 0,81$), CTC ($r = 0,73$) e com o teor de argila ($r = 0,96$) e correlação negativa e significativa com o teor de areia ($r = -0,72$). Uma vez que, para esse grupo de solos existe uma correlação positiva e significativa do teor de matéria orgânica e CTC ($r = 0,72$), podemos inferir que, nesses solos, o mercúrio está retido por essas cargas negativas, sem uma afinidade específica com nenhuma fase mineral ou orgânica, dessa forma, a natureza das argilas e da matéria orgânica, associada aos teores desses dois constituintes, se complementam no sentido de fornecer os sítios de adsorção eletrostática para a retenção do mercúrio.

A fim de se verificar quais as características do solo que mais influenciam na concentração do mercúrio no mesmo, selecionaram-se as amostras com teor de mercúrio acima de $80 \mu\text{g kg}^{-1}$ e fez-se a correlação dos seus parâmetros físico-químicos com o teor de mercúrio. As amostras são: NVeF, horizontes A e B, TCp, horizontes A e B, CXbd (horizonte B), PVA (horizonte A), CXbe, horizontes A e B, LVd, horizontes A e B, LVAd, horizontes A e B. Nesse grupo de amostras, observou-se que o teor de mercúrio apresenta correlação positiva significativa apenas com o pH ($r = 0,77$) e a CTC ($r = 0,63$). Novamente obteve-se uma correlação positiva significativa entre o teor de mercúrio e o pH, sugerindo que amostras com maiores valores de pH apresentam maiores teores de mercúrio. Como as amostras com teores mais altos de mercúrio são todas argilosas, a textura não é capaz de diferenciar as amostras. Nesse caso, a CTC passa a ser um fator importante, amostras com maior CTC apresentam teores mais altos de mercúrio.

CONCLUSÕES

O teor de mercúrio natural dos solos está correlacionado principalmente com o pH e textura do solo. Para solos de mesma textura, a capacidade de troca catiônica (CTC) passa a ser uma variável importante. Apesar de haver uma tendência de aumento do teor de mercúrio com o aumento do pH, os limites inferior e superior de pH não correspondem aos teores mínimos e máximos de mercúrio natural do solo.

Todas as amostras analisadas apresentaram teor de mercúrio inferior ao limite de intervenção de 500µg/kg estabelecido pela CONAMA.

Quase metade das amostras analisadas apresentou teor de mercúrio total natural inferior a 50µg/kg. Dessas, a grande maioria é proveniente do Planalto Central, dos municípios de João Pinheiro e Brasilândia. As amostras de Nova Lima, apesar de pertencerem ao Quadrilátero Ferrífero, apresentaram baixos teores de mercúrio.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à CAPES e ao CNPQ e à PRPQ/UFMG, pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- ALLOWAY, B.J. Heavy metals in soils. New York: John Wiley & Sons, 1990. 339p.
- LACERDA, Luiz Drude de; SANTOS, Angelo Francisco; MARINS, Rozane Valente. Emissão de mercúrio para a atmosfera pela queima de gás natural no Brasil. Quím. Nova, v.30 (2), p. 366-369, 2007.
- CONAMA, Resolução nº 420, de 28 de dezembro de 2009.
- DNPM/Departamento Nacional de Produção Mineral. Anuário Mineral Brasileiro de 2007. Disponível em: <http://www.dnpm.gov.br>. Acesso em 10 jun. 2012.
- McBRIDE, M.B. Environmental chemistry of soils. New York: Oxford Press, 1994. 406p.

Tabela 1 – Características químicas e teor de argila dos solos estudados dentro dos grupos de concentração natural de mercúrio total natural.

Grupos teores de Hg (µg/kg)	Solo	Hz*	Teor de Hg (µg/kg)	pH em água	pH em KCl	CTC cmol _c /kg	COT/CHN (% m/m)	Fe _{DCB} (g/kg)	Fe _{ox} (g/kg)	Al _{DCB} (g/kg)	Al _{ox} (g/kg)	Argila (g/kg)
< 50	LVA	B	0,0001	5,27	5,53	5,18	0,525	83,6	0,44	15,9	1,63	659,1
	LVj	A	35	5,31	4,83	4,78	3,475	428,8	7,83	103	7,83	216,0
	FFcd ₂	A	10	5,61	4,48	3,36	1,845	18,1	1,04	3,65	0,89	147,1
	FFcd ₂	B	15	4,30	3,73	2,32	0,700	24,65	0,36	0	0,73	193,2
	FFcd ₁	A	16	5,45	4,32	6,56	2,460	23,15	1,48	3,73	0,96	114,2
	CXd	A	25	5,66	4,47	7,13	3,800	55,11	2,09	6,2	1,66	193,4
	CXd	B	20	5,05	3,91	2,94	0,655	36,76	1,10	0	1,38	285,6
	Rqo	A	13	4,49	3,68	1,30	0,550	2,73	0,20	0,92	0,73	110,1
	Rqo	B	24	4,71	3,91	1,12	0,455	2,17	0,18	0,71	0,48	148,5
	LVA _d	A	38	5,40	3,97	7,59	2,840	48,33	1,51	17,1	6,5	338,1
50 - 100	LVA _d	B	35	4,61	4,10	7,71	0,725	62,29	0,75	18,1	1,13	472,7
	FFcd ₁	B	92	4,88	4,32	2,42	0,735	23,05	0,47	0	0,91	221,7
	PVA	A	92	5,37	4,39	4,50	1,615	116,1	3,01	3,24	2,75	436,3
100 - 150	LVj	B	52	5,81	5,67	6,45	2,490	454,9	8,17	123	3,27	250,3
	Nvef	B	141	5,44	4,41	9,56	0,370	181,1	5,70	19,9	2,55	542,4
	TCp	A	130	6,13	5,32	6,29	2,920	72,12	1,10	5,18	1,34	418,1
	TCp	B	129	6,10	5,65	5,81	0,595	79,82	1,14	7,06	1,03	619,5
	LVd	A	135	5,10	4,20	3,09	3,020	182,9	2,51	17,2	10,4	454,5
	LVd	B	135	4,98	5,42	2,35	1,825	155,8	2,54	31,5	3,83	633,3
	LVA _d	A	123	5,24	4,55	2,16	2,405	31,65	2,66	6,93	7,68	551,8
150 - 200	LVA _d	B	140	6,22	5,48	4,17	0,430	33,04	0,71	0	1,62	484,5
	Cxbd	B	158	5,20	4,36	1,58	0,750	5,56	1,62	5,07	2,72	185,2
	Nvef	A	168	6,17	5,12	7,98	1,505	90,18	2,65	11,1	2,76	413,9
> 200	Cxbe	A	162	7,52	6,85	12,19	0,930	68,62	1,73	13,4	13,1	524,4
	Cxbe	B	215	6,91	6,29	5,52	3,220	64,09	1,08	10,1	2,49	703,5

*Hz = Horizonte