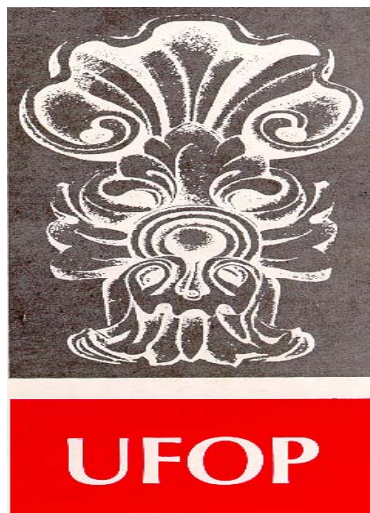


**DISTRIBUIÇÃO, ESPECIAÇÃO E TRANSFERÊNCIA DE Hg
E As PARA A BIOTA EM ÁREAS DO SUDESTE DO
QUADRILÁTERO FERRÍFERO, MG**

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.



FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO

Reitor

João Luiz Martins

Vice-Reitor

Antenor Barbosa Júnior

Pró-Reitor de Pesquisa e Pós-Graduação

Tanus Jorge Nagem

ESCOLA DE MINAS

Diretor

José Geraldo Arantes de Azevedo Brito

Vice-Diretor

Marco Túlio Ribeiro Evangelista

DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA

Chefe

César Augusto Chicarino Varajão



EVOLUÇÃO CRUSTAL E RECURSOS NATURAIS

CONTRIBUIÇÕES ÀS CIÊNCIAS DA TERRA – VOL. 17

TESE DE DOUTORAMENTO

Nº 25/2006

**DISTRIBUIÇÃO, ESPECIAÇÃO E TRANSFERÊNCIA DE Hg
E As PARA A BIOTA EM ÁREAS DO SUDESTE DO
QUADRILÁTERO FERRÍFERO, MG**

Helena Eugênia Leonhardt Palmieri

Orientador

Hermínio Arias Nalini Jr.

Co-orientador

Kurt Friese

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Evolução Crustal e Recursos Naturais do Departamento de Geologia da Escola de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto como requisito parcial à obtenção do Título de Doutor em Ciências Naturais; Área de Concentração: Geologia Ambiental e Conservação de Recursos Naturais.

OURO PRETO

2006

Universidade Federal de Ouro Preto – <http://www.ufop.br>
Escola de Minas - <http://www.em.ufop.br>
Departamento de Geologia - <http://www.degeo.ufop.br/>
Programa de Pós-Graduação em Evolução Crustal e Recursos Naturais
Campus Morro do Cruzeiro s/n - Bauxita
35.400-000 Ouro Preto, Minas Gerais
Tel. (31) 3559-1600, Fax: (31) 3559-1606 e-mail: pgrad@degeo.ufop.br

Os direitos de tradução e reprodução reservados.

Nenhuma parte desta publicação poderá ser gravada, armazenada em sistemas eletrônicos, fotocopiada ou reproduzida por meios mecânicos ou eletrônicos ou utilizada sem a observância das normas de direito autoral.

ISSN 85-230-0108-6
Depósito Legal na Biblioteca Nacional
Edição 1ª

Catálogo elaborado pela Biblioteca Prof. Luciano Jacques de Moraes do
Sistema de Bibliotecas e Informação – SISBIN – sisbin@sisbin.ufop.br
Universidade Federal de Ouro Preto

P179d Palmieri, Helena Eugênia Leonhardt.
Distribuição, especiação e transferência de Hg e As para a biota em áreas do Sudeste do Quadrilátero Ferrífero, MG [manuscrito]. / Helena Eugênia Leonhardt Palmieri. – 2006.
xxii, 172f.: il. color., graf. , tabs; mapas.
Orientador: Prof. Dr. Hermínio Arias Nalini Jr.
Co-orientador: Prof. Dr. Kurt Friese.
Área de concentração: Geologia Ambiental e Conservação de Recursos Naturais.
Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Ouro Preto. Escola de Minas.
Departamento de Geologia. Programa de Pós-Graduação em Evolução Crustal e Recursos Naturais.

1. Estação Ecológica do Tripuí (MG) - Teses. 2. Metais - Teses. 3. Briófitas - Teses. 4. Quadrilátero Ferrífero (MG) - Teses. I. Universidade Federal de Ouro Preto. Escola de Minas. Departamento de Geologia. II. Título.

CDU: 551(815.1)

<http://www.sibin.ufop.br>

DEDICATÓRIA

Aos meus pais Littia Laure Leonhardt e Arthur Adolpho Leonhardt (*in memoriam*), ao meu esposo Elcio Tadeu e aos meus filhos Gustavo, Marina e Bruno.

Agradecimentos

Este trabalho não teria sido realizado se não fosse possível contar com a colaboração de um grande número de pessoas, seja no suporte técnico ou logístico, no apoio e no incentivo. Assim, a todas essas pessoas que participaram deste trabalho direto ou indiretamente, minha profunda gratidão.

Ao Prof. Dr. Hermínio Arias Nalini Jr., pelas sugestões, orientação, amizade e confiança a mim dados e ao Prof. Dr. Kurt Friese pelas idéias iniciais deste trabalho.

Ao Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN/CNEN), através dos Chefes João B. S. Barbosa, Dr. Roberto P.G. Monteiro e do diretor Dr. Sergio Filgueiras pela permissão, incentivo e apoio tanto financeiro quanto laboratorial na realização de todas as etapas deste trabalho e ao PPG-ECRN do DEGEO/UFOP pelo apoio logístico necessário ao desenvolvimento deste trabalho.

Ao Instituto Estadual de Florestas do Estado de Minas Gerais, por permitir das coletas das amostras na Estação Ecológica do Tripuí. Ao CNPq/DLR e ao Centro de Pesquisas Ambientais (UFZ), Leipzig, Alemanha, nas pessoas do Dr. Wolger Weiss, Dr. Reiner Wennrich e da Dra. Birgit Daus, pela implementação e participação no projeto de cooperação internacional DLR (WTZ 99/008)/CNPq (690018/01), cujos resultados analíticos foram usados neste trabalho. Ao Dr. Rubens Martins Moreira por ter aceitado o desafio de coordenar e por ter acreditado na aprovação deste projeto.

À Dra. Denise Costa do Instituto de Pesquisas do Jardim Botânico (RJ) pela identificação das amostras de briófitas. Ao biólogo Aristides S. G. Neto pela coleta e identificação das amostras de peixes e anfíbios. À Prof^a. Dra. Cláudia C. Windmöller pela colaboração na realização das coletas de solo, análises e sugestões. Ao Prof. Álvaro L. M. Guimarães pela correção e ‘endireitamento’ gramatical.

Às colegas do DEGEO/UFOP Luciana V. Cruz e Miriam B. Rochel e ao Jorge Luiz da Silva (ICEB/UFOP), pela colaboração na coleta e identificação inicial das briófitas e samambaias.

À Liliam V. Leonel e ao Regis C. Santos, bolsista (PCI/CNPq), pela grande colaboração e dedicação no desenvolvimento de várias etapas deste trabalho.

Aos amigos e colegas de trabalho do CDTN pela contribuição e apoio no desenvolvimento deste trabalho: Maria A. B. C. Menezes, Marta M. Avelar, Lúcia M. Souza, Lúcia M. L. A. Auler George Uemura, Oliene R Fagundes, Geraldo V. Andrade, Sebastião P. Pimenta, Robson C. Oliveira, Walter de Brito, Aimoré D. Neto, Max P. Ferreira, Milton B. Franco, Eliana A. Nonato, Juliana B. Silva, Zildete Rocha, Renato C. S. Furtado, José S. J. Pereira, Zilmar L. Lula, Ângela M. Amaral, Namir S. Vieira, Dovenir Francisco, Lenira L. S. P. Ferreira, Nívia A. Lima, Virgínia L. Rodrigues.

Ao Elcio Tadeu Palmieri pela formatação geral deste trabalho e pelo apoio constante. Aos meus familiares e amigos pela força e incentivo.

Sumário

AGRADECIMENTOS.....	IX
SUMÁRIO	XI
LISTA DE FIGURAS	XIII
LISTA DE TABELAS.....	XV
RESUMO	XIX
ABSTRACT	XXI
CAPÍTULO 1 INTRODUÇÃO	1
1.1 ESTADO DA ARTE	1
1.2 OBJETIVOS	2
1.3 ÁREAS DE ESTUDO	2
CAPÍTULO 2 ASPECTOS DA QUÍMICA E GEOQUÍMICA DO MERCÚRIO E DO ARSÊNIO.....	9
2.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS	9
2.2 ASPECTOS DA QUÍMICA E GEOQUÍMICA DO MERCÚRIO	9
2.2.1 Liberação de Mercúrio para o Meio Ambiente	11
2.2.2 Dinâmica do Mercúrio no Meio Ambiente	14
2.3 ASPECTOS DA QUÍMICA E GEOQUÍMICA DO ARSÊNIO.....	19
2.3.1 Dinâmica do Arsênio no Meio Ambiente.....	21
2.3.2 Alguns Casos de Contaminação por Arsênio	25
2.4 METAIS NO SISTEMA SOLO-PLANTA	26
2.4.1 Assimilação e Acumulação de Hg e As em Plantas	30
2.4.2 Bioindicação usando Briófitas.....	33
CAPÍTULO 3 AMOSTRAGEM E MÉTODOS ANALÍTICOS.....	35
3.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS	35
3.2 AMOSTRAGEM E PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	35
3.2.1 Solo e Sedimento.....	36
3.2.2 Plantas	39
3.2.3 Peixes e anfíbios.....	41
3.2.4 Águas.....	44
3.3 MÉTODOS ANALÍTICOS	45
3.3.1 Otimização e Validação da Metodologia para Determinação de Mercúrio Total ...	47
3.3.2 Determinação de Metilmercúrio (MeHg) por Cromatografia Gasosa Acoplada a Detector de Emissão Atômica (GC-AED)	54
CAPÍTULO 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	59
4.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS	59
4.2 SOLO, SEDIMENTO E ÁGUA.....	59
4.2.1 Hg em Solos da Estação Ecológica do Tripuí	59
4.2.2 Hg, As e Sb em Sedimentos do Ribeirão do Carmo e do Córrego Tripuí (EET)....	72

4.2.3	Parâmetros Físico-químicos, Hg, As e Sb em Amostras de Água do Ribeirão do Carmo e do Córrego Tripuí.....	74
4.3	PLANTAS	76
4.3.1	Samambaias	76
4.3.2	Briófitas	86
4.4	PEIXES E ANFÍBIOS	102
4.4.1	Bioacumulação de Hg Total, MeHg, As, Sb e Se em Peixes.....	102
4.4.2	Bioacumulação de Hg Total, MeHg, As, Sb e Se em Anfíbios	108
CAPÍTULO 5 CONCLUSÕES.....		113
REFERÊNCIAS		117
ANEXO I – UMIDADE E PERDA DE ÁGUA.....		127
1	Umidade (%) de Amostras de Solo Coletadas em Profundidade (Frações: 2,0-0,59 mm; 0,59-0,062 mm; <0,062 mm)	129
2	Umidade (%) de Amostras de Solo Agregado às Samambaias (fração <0,062 mm).....	129
3	Umidade (%) das Amostras de Solo Agregado às Briófitas (fração <0,062 mm)	129
4	Perda de Água (%) das Amostras de Samambaias com o Processo de Liofilização.....	130
5	Perda de Água (%) das Amostras de Briófitas com o Processo de Liofilização	130
ANEXO II – METODOLOGIAS ANALÍTICAS.....		131
1	Determinação de Al, Cr, Cu, Ni, Zn, Fe, Mn e V por Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-AES)	133
2	Determinação de Zn, As, Pb, Rb, Sr, Y, Zr, Sb, Ba, La, Ce e Zr por Espectrometria de Energia de raios X (EEX)	134
3	Determinação de Al, Pb, Cr, Cu, Ni, Zn, Fe, Mn e V por Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (AAS)	134
4	Determinação de Al, As, Ba, Cd, Ce, Cr, Cu, Fe, K, La, Mn, Nd, Rb, Sb, Sr, Th, U, V, Zn e Zr por Ativação Neutrônica Instrumental/Método k_0	135
5	Difratometria de Raios X (DRX).....	136
6	Fluorescência de Raios X (FRX)	137
7	Especiação de Hg em Amostras Sólidas pela Técnica de Termodesorção Acoplada à Espectrometria de Absorção Atômica (TDAAS).....	137
ANEXO III - PUBLICAÇÕES.....		139
1.	Mercury Assessment in Plants from Tripuí Ecological Station, Minas Gerais, Brazil... 141	
2.	Speciation and Quantification of Mercury in Soils from the Tripuí Ecological Station, Minas Gerais, Brazil	145
3.	Arsenic Accumulation by Ferns from the Iron Quadrangle, Minas Gerais, Brazil	149
4.	Arsenic Speciation in Plant Samples from the Iron Quadrangle, Minas Gerais, Brazil	153
5.	Quantification and Speciation of Mercury in Soils from the Tripuí Ecological Station, Minas Gerais, Brazil	159
6.	Briófitas como Bioindicadores de Hg, As, Sb e Elementos Terras Raras na Estação Ecológica do Tripuí, Ouro Preto, Minas Gerais.....	169
FICHA DE APROVAÇÃO		171

Lista de Figuras

Figura 1.1 - Mapa da região estudada com as principais cidades, distritos, rios e córregos e a localização dos pontos de amostragem (adaptado de Buscher 1992).....	3
Figura 1.2 – Mapa da Estação Ecológica do Tripuí e adjacências (Ouro Preto, MG), com os principais córregos e locais de amostragem (adaptado de Cruz 2002).	6
Figura 2.1 – Transformações biológicas e químicas do mercúrio em solos. As setas interrompidas denotam a perda de formas voláteis de mercúrio para a atmosfera (adaptado de McBride 1994). 15	
Figura 2.2 - Ciclo do mercúrio na hidrosfera, a = pH baixo; b = bactéria; ba = pH alto; c = químico; hv = radiação; o = oxidação aeróbica; r = redução anaeróbica; s = H ₂ S; org = matéria orgânica. Fonte: Fergusson (1982).....	17
Figura 2.3 - Diagrama Eh-pH das espécies de As em meio aquoso, no sistema As-O ₂ -H ₂ O a 25 °C e 1 bar de pressão total (adaptado de Smedley & Kinniburgh 2002).....	24
Figura 3.1 – Fotos dos seguintes locais de coleta: (a) MH-01- ribeirão do Carmo em Monsenhor Horta, (b) MH-02- cava resultante do garimpo às margens do ribeirão do Carmo/Monsenhor Horta, (c) TP-10- afluente do córrego Botafogo (debaixo da ponte construída “nos 1700”), (d) TP-18- córrego Tripuí na EET (e) TP-25- lago dos Fortes na EET, (f) MC-01- ribeirão do Carmo à juzante da cidade de Mariana.	38
Figura 3.2 – Espécies de plantas coletadas: (a) <i>Pteris vittata</i> em Mariana (MC-01) e (b) Briófitas no córrego Botafogo (TP-09).	41
Figura 3.3 – (a)- reator de pesquisa TRIGA MARK I IPR-R1 do CDTN (b) - sistema de detecção gama.	47
Figura 3.4 - Gráfico de correlação da intercomparação de Hg total (CDTN x UFZ) das amostras descritas na Tabela 3.11. A linha pontilhada representa a linha teórica de correlação ideal.....	54
Figura 3.5 – Principais etapas da determinação de metilmercúrio em tecido de peixe.	55
Figura 3.6 – Cromatogramas dos materiais de referência certificados: (a) Tort-2, (b) Dorm-2.....	56
Figura 4.1 – Concentrações de Hg (µg/g, peso seco) nas amostras fracionadas dos seis pontos de coleta da EET.....	63
Figura 4.2 – Análise granulométrica das amostras de solo da EET	63

Figura 4.3 – Difratoograma das amostras SA1d, SE2h, SF2d, e SD1h. Picos dos minerais: M (moscovita); C (caolinita); A (albita); L (clorita); G (gibbsita); Q (quartzo); O (goethita); H (hematita); T (turmalina); K (microclina); I (ilmenita); F (magnetita).....	64
Figura 4.4 – Perfis da concentração de Hg em 3 profundidades (30, 60, 90 cm) em cada fração granulométrica: (a) fração (0,2-0,59 mm), (b) fração (0,59-0,062 mm), (c) fração (<0,062 mm), nos 6 locais amostrados.....	67
Figura 4.5 – Comparação das curvas de termodesorção de padrões de Hg.....	69
Figura 4.6 – Curvas de termodesorção de Hg de amostras do solo e sedimento da EET: (a) diferentes frações da amostra SA2; (b) cinábrio natural da EET, sedimento de inundação (SDTh), e amostra de solo (SD1h); (c) diferentes frações da amostra SE2 (TP-25).....	70
Figura 4.7 - (a) distribuição das concentrações de As nas folhas e rizomas em amostras de <i>Pteris vittata</i> e do solo correspondente, (b) fatores de bioacumulação (BF) e de deslocamento para As das amostras de <i>Pteris vittata</i> nos diversos locais amostrados.....	80
Figura 4.8 – Cromatogramas com as identificações dos picos de MeHg das seguintes amostras de peixes: (a) <i>Geophagus brasiliensis</i> (AP), (b) <i>Cichlasoma sp.</i> (AV), (c) <i>Astyanax sp.</i> (PC2), (d) <i>Astyanax sp.</i> (LB), (e) <i>Hoplias malabaricus</i> (TR), (f) <i>Trichomycterus brasiliensis</i> (TBA).	107
Figura 4.9 – Cromatogramas com as identificações dos picos de MeHg das seguintes amostras de anfíbios: (a) e (b) <i>Leptodactylus ocellatus</i> (LO1 e LO3), (c) (d) <i>Hyla faber</i> (HJA e HJB), (e) <i>Hyla albopunctata</i> (HAA), (f) <i>Bufo Crucifer</i> (BC).....	112

Lista de Tabelas

Tabela 2.1 - Intervalo normal de concentrações de metais em solos ($\mu\text{g/g}$, peso seco) e em plantas ($\mu\text{g/g}$, peso seco) e a concentração crítica em solos e plantas.....	30
Tabela 3.1 - Relação das amostras coletadas com as respectivas identificações e coordenadas UTM dos locais de amostragem	37
Tabela 3.2 – Local de coleta e identificação das amostras e das famílias e espécies dos musgos e das briófitas hepáticas.....	40
Tabela 3.3 - Local de coleta e identificação das amostras e das espécies das samambaias e do solo agregado coletados	40
Tabela 3.4 – Nomes populares e das espécies, identificação, comprimento, peso, hábitos e local de coleta das amostras de peixe	42
Tabela 3.5 - Nomes populares e das espécies, identificação, peso, hábitos, local e data de coleta das amostras de anfíbios.....	43
Tabela 3.6 - Relação de elementos e respectivas técnicas (matriz) cujas metodologias foram validadas	46
Tabela 3.7 - Condições otimizadas de acordo com a matriz na determinação de Hg total e respectivos limites de quantificação (LQ).....	48
Tabela 3.8 - Desvios padrão obtidos com os pontos da curva de calibração	49
Tabela 3.9 - Descrição das amostras de referência	50
Tabela 3.10 - Valores certificados e resultados obtidos para as amostras de referência com as respectivas taxas de recuperação (Recup.) e desvios padrão relativos (RSD)	51
Tabela 3.11 - Sumário dos dados da intercomparação (CDTN x UFZ) da concentração de Hg total em amostras de sedimento, solo, planta, peixe e anfíbio	53
Tabela 4.1 – Local de coleta, relação das amostras de solo fracionadas, intervalo de pH, porcentagem em peso de cada fração (PF), distribuição das concentrações de Hg ($\mu\text{g/g}$, peso seco) e carbono orgânico (Corg, %) em 3 frações granulométricas (FG) e em 3 profundidades.....	61
Tabela 4.2 – Local de coleta e distribuição das concentrações de Al (%), Fe (%) e S ($\mu\text{g/g}$) em 3 frações granulométricas (FG) e em 3 profundidades	62
Tabela 4.3 – Resultados da correlação de Pearson entre os parâmetros analisados nas amostras de solo a três profundidades (n=15, $p < 0,05$)	65

Tabela 4.4 – Mobilidade relativa de alguns elementos pesados em solo	66
Tabela 4.5 – Resultados da análise granulométrica (% de cada fração) e das concentrações de Hg (µg/g), As (µg/g) e Sb (µg/g) em cada fração das amostras de sedimento	73
Tabela 4.6 – Medidas de pH, condutividade, sólidos totais dissolvidos (STD), Eh e concentrações de Hg, As e Sb em amostras de água do ribeirão do Carmo e do córrego Tripuí	74
Tabela 4.7 - Caracterização química das samambaias coletadas (resultados em µg/g, peso úmido) e do solo agregado (µg/g, peso seco), os fatores de bioacumulação (BF) e de deslocamento (TF) das espécies <i>Pteris vittata</i> e <i>Pityrogramma calomelanos</i>	78
Tabela 4.8 – Coeficientes de correlação de Pearson entre as concentrações dos elementos analisados nos solos agregados (s) às samambaias das amostras de <i>Pteris vittata</i> (N=5, p<0,05)	82
Tabela 4.9 - Coeficientes de correlação de Pearson entre os elementos presentes nas folhas (f) e os elementos presentes no solo agregado (s) das amostras de <i>Pteris vittata</i> (N=5, p<0,05)	83
Tabela 4.10 – Correlações interelementos nas folhas das amostras de <i>Pteris vittata</i> (N=5, p <0,05) ...	84
Tabela 4.11 - Resultados da especiação de arsênio em extratos aquosos de amostras das samambaias <i>Pteris vittata</i> e <i>Pityrogramma calomelanos</i> , comparados com a determinação da concentração total	85
Tabela 4.12 - Caracterizações químicas das briófitas coletadas (resultados em µg/g, peso seco), do solo agregado às mesmas (resultados em µg/g, peso seco), da água dos córregos correspondentes (resultados µg/l)	87
Tabela 4.13 – Correlações de Pearson entre as concentrações dos elementos analisados em água (a), em cinco pontos de coleta da Estação Ecológica do Tripuí (N=5, p<0,05)	90
Tabela 4.14 – Correlações de Pearson entre as concentrações dos elementos analisados no substrato (solo) em cinco pontos de coleta da Estação Ecológica do Tripuí (N=5, p<0,05)	91
Tabela 4.15 - Coeficientes de correlação entre as concentrações dos elementos nos musgos da espécie <i>Leucobryum martianum</i> e as concentrações dos elementos nos solos agregados e entre as concentrações dos elementos nas hepáticas da espécie <i>Noteroclada confluens</i> e as concentrações dos elementos nos solos agregados	93
Tabela 4.16 - Coeficientes de correlação entre as concentrações dos elementos no musgo <i>Leucobryum martianum</i> e as concentrações dos elementos analisados em água e entre as concentrações dos elementos na hepática <i>Noteroclada confluens</i> versus elementos analisados em água dos córregos onde foram coletadas as amostras	93

Tabela 4.17 - Agrupamento das briófitas por espécies e respectivas concentrações dos elementos ($\mu\text{g/g}$, peso seco), com os resultados dos valores de background relativos (BGR) para o musgo <i>Leucobryum martianum</i> e a hepática <i>Noteroclada confluens</i> e os resultados dos fatores de intensidade de concentração (FIC) para cada amostra de briófitas no respectivo local de coleta ...	96
Tabela 4.18 – Comparação das concentrações de background, BG, (intervalo ou média \pm SD) de elementos em briófitas de diferentes regiões, com o intervalo de concentrações ($\mu\text{g/g}$, peso seco) das briófitas <i>Leucobryum Martianum</i> e <i>Noteroclada confluens</i> coletadas na EET	100
Tabela 4.19 - Resultados de Hg total (peso seco), umidade (%), Hg total (peso úmido), MeHg (peso úmido), razão MeHg/Hg (%), As, Sb e Se em peixes	103
Tabela 4.20 – Correlações de Pearson entre as concentrações de Hg, Se, peso e comprimento em quatro amostras do peixe cambeva (<i>Trichomycterus brasiliensis</i>) capturadas na EET (N=4, $p<0,05$)	105
Tabela 4.21 - Resultados de Hg total (peso seco), umidade (%), Hg total (peso úmido), MeHg (peso úmido), razão MeHg/Hg (%), As, Sb e Se em anfíbios	110

Resumo

A Estação Ecológica do Tripuí (EET), atualmente uma região preservada de ações antrópicas, a planície aluvionar do ribeirão do Carmo, em Mariana e Monsenhor Horta e o córrego Água Suja em Antônio Pereira foram as áreas selecionadas para este estudo. Os ecossistemas dessa região vêm sendo explorados há mais de 300 anos, devido a sua riqueza mineral - em especial o ouro de aluvião, a bauxita, os minérios de Fe e Mn, e as gemas. Associados à presença de depósitos minerais, à exploração e ao processamento desses minérios, vários metais pesados e metalóides, incluindo Hg, As e Sb, vêm sendo liberados para o meio ambiente. Por essas razões, pode-se supor que ocorra um incremento significativo da concentração de Hg, As, Sb e outros metais nos diversos compartimentos desses ecossistemas.

O objetivo deste trabalho foi avaliar a presença, a distribuição geoquímica, a disponibilidade do Hg e do As em solos e sedimentos e a transferência desses elementos para plantas, peixes e anfíbios das áreas selecionadas.

Os solos estudados da Estação Ecológica do Tripuí apresentaram predominantemente textura arenosa média e fina (0,59-0,062 mm), caráter ácido e concentrações de Hg variando entre 0,09 e 1,23 µg/g. O mercúrio no solo ocorreu predominantemente na forma de Hg²⁺ ligado a componentes orgânicos e, possivelmente, ao enxofre presente na matéria orgânica em grande parte das amostras de solo coletadas da EET. Em algumas amostras, o Hg²⁺ apresentou-se na forma de cinábrio (HgS). Os resultados desse estudo sugerem que o mercúrio presente na EET tenha origens mais provavelmente naturais, provenientes do processo de erosão e intemperismo da ocorrência de cinábrio situada à montante da EET, do que origens antrópicas resultantes de atividades de mineração do ouro ocorridas no passado.

Pelos resultados das concentrações de Hg em algumas amostras de peixe da EET e do ribeirão do Carmo, pode-se concluir que o Hg tornou-se biodisponível, foi biometilado e bioacumulado por algumas espécies nesses locais. Embora tenha ocorrido transferência de Hg para os anfíbios da EET, não se verificou tendência de ele se bioacumular em qualquer das espécies capturadas.

Quanto à presença de elementos em plantas, verificou-se que em todas as espécies de briófitas coletadas ocorreu a transferência de Hg, As, Sb, Al, Ba, Ca, Co, Cr, Cu, Mg, Mn, Ni, Pb, Rb, Sr, V, Zn, Zr, Th, U, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er e Yb do solo e da água para essas plantas. Essas briófitas apresentaram diferentes capacidades de acumulação dos elementos, sendo as hepáticas (*Noteroclada confluens* e *Dumortiera hirsuta*) mais eficientes na acumulação do que os musgos (*Leucobryum martianum*, *Vesicularia vesicularis*, *Pyrrhobryum spiniforme* e *Sematophyllum subsimplex*).

Com relação às samambaias analisadas, a *Pteris vittata* e a *Pityrogramma calomelanos* foram as espécies que apresentaram acumulação de arsênio nas folhas e rizomas com concentrações mais altas nas folhas (17-2295 µg/g) do que nos rizomas (25-139 µg/g). As principais espécies desse elemento encontradas nas amostras de folhas e rizomas foram o arsenito (As III), a forma mais abundante e mais tóxica, e o arsenato (As V), e nenhuma forma orgânica de As.

Observou-se também que a acumulação de As pelas samambaias da espécie *Pteris vittata* está relacionada à disponibilidade do As no solo e que essa disponibilidade está, por sua vez, relacionada à presença de óxidos de Mn e Fe nos solos, evidenciando a adsorção significativa do As nesses óxidos e, conseqüentemente, a redução de sua biodisponibilidade no solo.

Em síntese, os elementos em estudo, liberados ou naturalmente presentes no meio ambiente, nos locais estudados, tornaram-se biodisponíveis e acumulados preferencialmente em determinadas espécies: o Hg pelo peixe *Trichomycterus brasiliensis*, o As pelas samambaias das espécies *Pteris vittata* e *Pityrogramma calomelanos* e o Hg, As, Sb, Al, Ba, Ca, Co, Cr, Cu, Mg, Mn, Ni, Pb, Rb, Sr, V, Zn, Zr, Th, U e os elementos terras raras (Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb) pelas briófitas hepáticas *Noteroclada confluens* e *Dumortiera hirsuta*.

Além de essas espécies poderem ser usadas como bioindicadoras da presença desses elementos em locais onde são encontradas, observou-se que ambas as samambaias das espécies *Pteris vittata* e a *Pityrogramma calomelanos*, comumente encontradas no Quadrilátero Ferrífero, apresentam potencial sem precedentes para a fitoremediação de solos contaminados por arsênio nessa região.

Abstract

The Tripuí Ecological Station (EET), now an area preserved of anthropogenic actions, the alluvium plain of the Carmo River in Mariana and Monsenhor Horta and the Stream Água Suja in Antônio Pereira were the areas selected for this study. The ecosystems of these areas have been explored for more than 300 years, due to their mineral resource, especially alluvium gold, bauxite, iron and manganese ores and gems. Due to the presence of mineral deposits, the exploitation and the processing of these ores, several metals and metalloids, including Hg, As and Sb, are constantly released into the environment. Therefore, a significant increase of the Hg, As, Sb concentrations as well as of other metals in the compartments of these ecosystems may occur.

This work aimed at evaluating the presence, the geochemistry distribution, the availability of Hg and As in soils and sediments as well as the transference of these elements into plants, fish and amphibians of the selected areas.

The soils studied presented predominantly medium and fine sand texture (0,59-0,062 mm), acid character and Hg contents ranging from 0,09 to 1,23 $\mu\text{g/g}$. Hg thermal desorption curves revealed the presence of mercury in the form of Hg^{2+} bound to organic components in most of the samples as well as presence of red cinnabar in some others. The results suggest that mercury has been introduced into the soils along the years mainly via erosion process in the abandoned cinnabar mine rather than anthropogenic origin.

Due to the Hg concentrations found in some fish samples from the EET and Carmo River, it may be concluded that Hg became bioavailable, biomethylated and accumulated by some fish species at these places. Although Hg transfer to the amphibians of the EET occurred, no tendency of bioaccumulation in the captured species was verified.

It was observed that in all the collected bryophyte species Hg, As, Sb, Al, Ba, Ca, Co, Cr, Cu, Mg, Mn, Ni, Pb, Rb, Sr, V, Zn, Zr, Th, U, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Me, Gd, Tb, Dy, Ho, Er and Yb were transferred from the soil and water to such plants. These bryophytes presented different accumulation capacities of the elements, being the liverworts (*Noteroclada confluens* and *Dumortiera hirsute*) more efficient in the accumulation than the mosses (*Leucobryum martianum*, *Vesicularia vesicularis*, *Pyrrhobryum spiniforme* and *Sematophyllum subsimplex*).

As to the analyzed ferns, *Pteris vittata* and *Pityrogramma calomelanos* were the species that presented arsenic accumulation in the leaves and also in the rhizomes with higher concentrations in the leaves (17-2295 $\mu\text{g/g}$) than in the rhizomes (25-139 $\mu\text{g/g}$). The main species found in leaves and rhizomes were As (III) and As (V) and no organic form of arsenic.

It was also noted that the accumulation of arsenic by the *Pteris vittata* ferns is related to the arsenic availability in the soil. The As adsorption process by Fe and Mn oxyhydroxides contributed to the As immobilization in soil and consequently to the reduction of its bioavailability.

In conclusion, the elements studied, released or naturally present in the environment, became bioavailable and were accumulated preferentially in certain species: mercury by the fish specie *Trichomycterus brasiliensis*, arsenic by the fern species *Pteris vittata* and *Pityrogramma calomelanos* and Hg, As, Sb, Al, Ba, Ca, Co, Cr, Cu, Mg, Mn, Ni, Pb, Rb, Sr, V, Zn, Zr, Th, U as well as the rare earths (Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Me, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb) by the hepatic bryophytes *Noteroclada confluens* and *Dumortiera hirsuta*. Therefore, these species may be used as bioindicators of presence of these elements in places where they can be found.

Moreover, it was concluded that both fern species *Pteris vittata* and *Pityrogramma calomelanos*, commonly found in the Iron Quadrangle, have great potential as phytoremediators of arsenic contaminated soils in this area.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1 ESTADO DA ARTE

Metais e metalóides têm sido, desde longa data, explorados industrialmente, processados e usados em numerosas aplicações. Isto tem acarretado, especialmente desde a revolução industrial e durante o século XX, em um incremento significativo da concentração desses elementos na camada superior da crosta terrestre. Estudos detalhados do destino e do teor desses elementos em vários compartimentos ambientais têm-se tornado um contínuo desafio para pesquisadores da área do meio ambiente (Stoeppler 1992).

Por mais de duas décadas tem havido também uma abordagem crescente da importância da especiação química - especiação é a determinação da concentração das diferentes formas químicas de um elemento numa matriz, sendo que essas espécies juntas constituem a concentração total de um dado elemento na amostra - e da mobilidade ambiental de metais e compostos metálicos em sedimentos e solos (Stoeppler 1992). Embora o conhecimento da concentração total de um elemento ainda seja muito útil, é de fundamental importância a determinação das espécies químicas no qual este elemento está distribuído, especialmente no estudo de seu comportamento no meio ambiente e nos danos que pode causar à saúde. As propriedades físicas, químicas e biológicas são dependentes da espécie química em que o elemento está presente.

Monitoramento de compostos organometálicos de fonte antrópica e dos elementos tóxicos nos estados de oxidação (Sb(III), Cr(VI), As(III), As(V)), em diferentes compartimentos ambientais (ar, água, solos, sedimentos e biota), tem sido uma das áreas de grande interesse na química ambiental. Muita atenção tem sido dada à biometilação de metais (especialmente de Hg) desde que as formas resultantes têm níveis de toxicidade diferentes das espécies de origem (Szpunar e Lobinski 1999).

O gerenciamento e a remediação de solos e de depósitos de rejeitos (incluindo rejeitos nucleares) são dependentes do entendimento da biogeoquímica de um contaminante; conseqüentemente um número grande de pesquisas tem-se dedicado aos mecanismos geoquímicos de transporte e interações de matéria orgânica dissolvida com metais pesados e da transição em águas naturais, solos e sedimentos.

A toxicidade e os efeitos deletérios do mercúrio e do arsênio no meio ambiente e na saúde humana têm levado pesquisadores a checar a qualidade da água e dos sedimentos em vários locais do Quadrilátero Ferrífero, MG. Um levantamento realizado por Matschullat *et al.* (2000) constatou elevados teores de arsênio em água de superfície, sedimentos, solo e urina de crianças em locais das cidades de Nova Lima e Santa Bárbara.

Outros trabalhos realizados em rios e córregos das regiões de Ouro Preto e Mariana (Buscher 1992, Zeferino *et al.* 1996, Eleutério 1997, FEAM 1998) constataram contaminação de mercúrio e outros metais pesados desde a nascente do ribeirão do Carmo, no córrego Tripuí, município de Ouro Preto até o distrito de Monsenhor Horta, município de Mariana, como também na região garimpeira de Antônio Pereira.

1.2 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho foi avaliar a presença, a distribuição geoquímica, a disponibilidade do Hg e do As em solos e sedimentos e a transferência desses elementos para plantas, peixes e anfíbios, em locais que reconhecidamente sofreram impacto, devido às mineralizações auríferas de Ouro Preto-Mariana, Antônio Pereira e na Estação Ecológica do Tripuí (EET) - Ouro Preto, com os seguintes objetivos específicos:

(1) selecionar as metodologias adequadas e disponíveis no CDTN para as determinações dos elementos propostos nas matrizes especificadas através de um programa de intercomparação de resultados de análise; otimizar e validar as metodologias para a determinação de Hg total em amostras de água, solo, sedimento, planta e peixe;

(2) avaliar a presença e a distribuição geoquímica do Hg e suas espécies em solos da Estação Ecológica do Tripuí e as suas características físico-químicas, numa tentativa de elucidar a origem do mercúrio presente na Estação Ecológica;

(3) estimar a acumulação de As total, As (III) e As(V) em folhas e rizomas de espécies nativas de samambaias e avaliar a biodisponibilidade do As nos solos onde foram coletadas essas plantas;

(4) averiguar o uso de musgos e briófitas hepáticas como bioindicadores dos elementos presentes no solo e água da EET;

(5) estimar a bioacumulação de Hg, MeHg, As, Sb e Se em peixes da EET e do ribeirão do Carmo e através da presença do mercúrio nesses peixes, avaliar a biodisponibilidade do Hg nos sistemas aquáticos desses locais;

(6) estimar a bioacumulação de Hg, MeHg, As e Sb em anfíbios da EET.

1.3 ÁREAS DE ESTUDO

As áreas estudadas, ou seja, a Estação Ecológica do Tripuí, a planície aluvionar do ribeirão do Carmo em Mariana e Monsenhor Horta e o córrego Água Suja em Antonio Pereira, estão geologicamente inseridas no sudeste do Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais.

A Figura 1.1 mostra o mapa da região estudada com as principais cidades, distritos, rios e córregos e a localização dos pontos de amostragem.

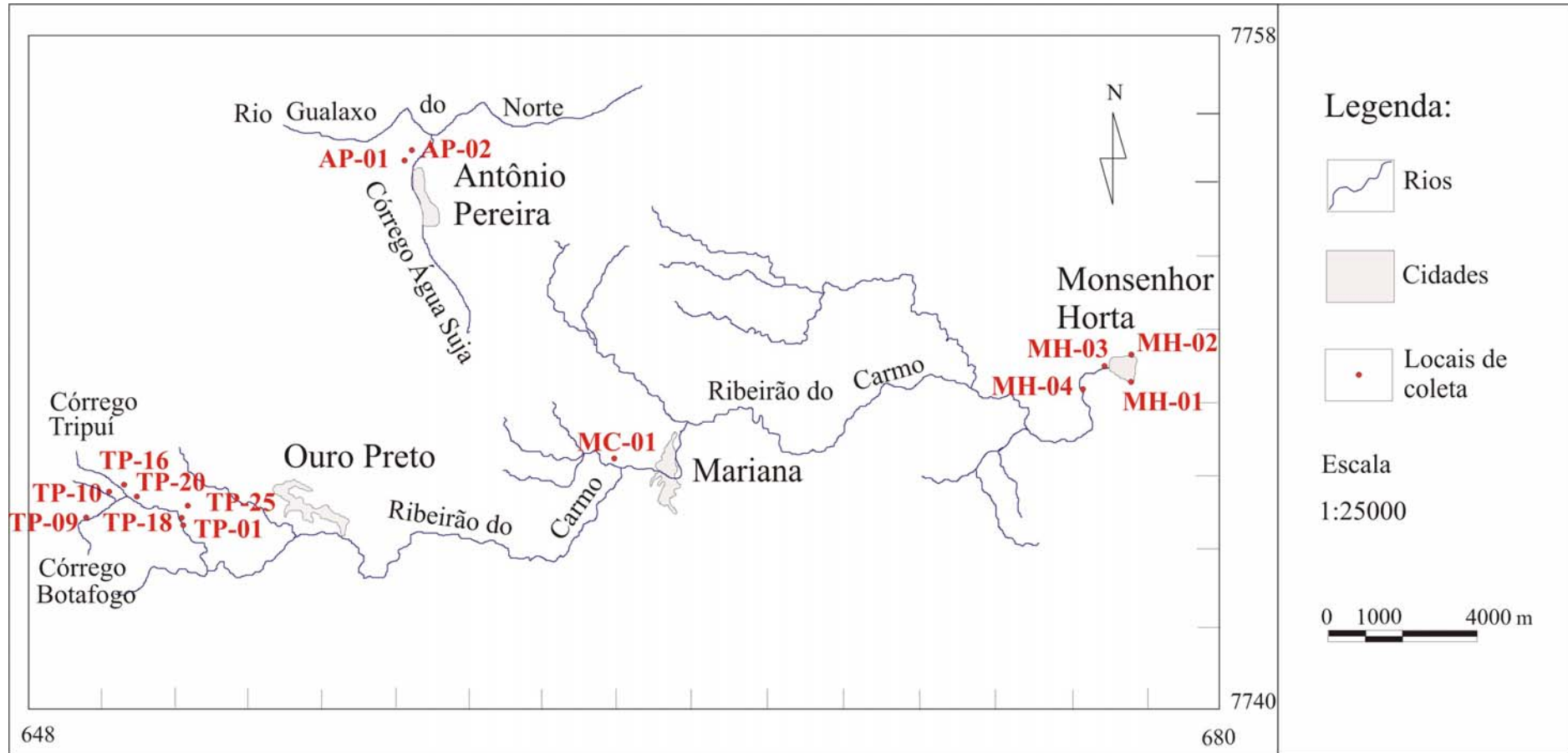


Figura 1.1 - Mapa da região estudada com as principais cidades, distritos, rios e córregos e a localização dos pontos de amostragem (adaptado de Buscher 1992).

O ribeirão do Carmo é formado no município de Ouro Preto e se junta ao rio Gualaxo do Sul para formar o rio do Carmo, no limite a leste do município de Mariana, próximo à divisa com o município de Acaiaca (mais precisamente no distrito de Furquim). O rio do Carmo, por sua vez, conflui com o rio Piranga no município de Barra Longa, formando o rio Doce. Nos limites a oeste do município de Ouro Preto, o ribeirão do Carmo tem o nome de córrego do Funil sendo, contudo, seu formador principal o córrego Tripuí. Efetivamente, na maior parte do percurso, o rio está encaixado em vales muito estreitos, entre encostas extremamente íngremes que limitam as áreas de práticas de garimpo. A altitude da região oscila em torno de 650 m, mas o relevo é muito acidentado, apresentando picos com cotas acima de 1000 m (FEAM 1998).

O distrito de Monsenhor Horta surgiu há mais de 300 anos com a descoberta do ouro e fica situado a cerca de 20 Km de Mariana. Além do garimpo, na zona rural são praticadas atividades agrícolas e pastoris, porém com reduzida expressão.

Em Ouro Preto e Monsenhor Horta o desflorestamento vem ocorrendo de forma ascendente. A cobertura vegetal é rasteira, entremeada de poucas capoeiras, quando não se têm rochas nuas; mas, a jusante de Monsenhor Horta, o ribeirão do Carmo é cercado por abundante vegetação de matas naturais. O curso d'água ainda a montante do trecho de garimpo já se encontra bastante poluído por receber as descargas de esgoto das cidades de Ouro Preto e Mariana. Em Ouro Preto praticam-se atividades de mineração e metalurgia (alumínio).

Merecem destaque os primórdios da Companhia Mineira de Passagem, quando os bandeirantes, em 1719, localizaram ouro aluvionar abundante e as jazidas de ouro primário de Passagem, ao longo do ribeirão do Carmo. Os rejeitos da mineração da mina de Passagem Mariana eram lançados diretamente no ribeirão do Carmo (Suszczyński 1978), até a sua paralisação em 1984, por isso seu leito tem sido revirado pelos garimpeiros até os dias de hoje (Borba 2002). Os impactos do garimpo - desmontes, revolvimento do fundo, despejo de cascalho nas margens, assoreamento - contribuem significativamente para o estado precário das águas do ribeirão do Carmo.

O distrito de Antônio Pereira está localizado na encosta da Serra Geral a 14 km de Ouro Preto, com população de aproximadamente 3500 habitantes. A região é de grande beleza natural, cercada por montanhas e cachoeiras. Depois da descoberta, em 1984, de grandes jazidas de minério de ferro, três grandes empresas instalaram-se no local: Samarco, Samitri, C.V.R.D. Atualmente foi criado o polo industrial de Antônio Pereira para atrair indústrias de pequeno e médio porte, com tendência de se tornar um dos distritos mais desenvolvidos de Ouro Preto. A atividade garimpeira neste distrito está praticamente restrita ao córrego Água Suja, cuja bacia é relativamente pequena, indo confluir ao norte com o rio Gualaxo do Norte.

A atividade garimpeira nos locais citados, onde a faiscação de ouro ocorre desde o século XVIII, apresenta um relativo decréscimo quando comparada ao seu desenvolvimento no período de 1980 a 1985. Além do esgotamento progressivo de recursos naturais e do aumento dos custos de operação, a exploração aurífera ainda é fortalecida em várias regiões pela necessidade de trabalho, que não exige mão de obra qualificada, chegando a ser, em determinados casos, a única forma de trabalho possível. A atividade garimpeira na região de estudo teve períodos de maior e menor intensidade. Entretanto, pelo menos nos últimos quarenta anos, nunca foi totalmente interrompida (FEAM 1998).

A micro-bacia do córrego Tripuí tem entre seus tributários principais o córrego Botafogo, que é uma de suas nascentes, e o córrego Marzagão. O córrego Botafogo possui um curso de escoamento rápido sendo bem entalhado e com muitos blocos e matacões, além da vegetação relativamente densa. Esse córrego recebe já em sua nascente, o afluente que drena a área da antiga mina de cinábrio- o córrego Cinábrio (Cruz 2002). A Figura 1.2 mostra o mapa da Estação Ecológica do Tripuí e adjacências, com os principais córregos e locais de amostragem. A região estudada está compreendida entre as coordenadas UTM "23 K; 648000/653000 E e 7743500/7747500 N" com uma área de aproximadamente 7 km².

O córrego Tripuí também possui um escoamento rápido em todo o seu curso. Ele é bem entalhado e com muitos blocos, matacões e vegetação relativamente densa no seu alto curso e apresenta-se um pouco mais largo e com menos blocos, matacões e vegetação no seu médio curso. O alto curso do córrego Tripuí, antes da confluência com o córrego Botafogo, é atravessado pela rodovia MG-356, e por uma estrada de terra, além de drenar a área do Hotel Estalagem das Minas.

No médio curso do córrego Tripuí, está localizada a Estação Ecológica com cerca de 20 casas, localizadas à margem esquerda desse córrego. Dois afluentes dessa margem possuem captação de água para a população local e um outro foi represado, formando o lago dos Fortes, que serve como área de lazer local (Cruz 2002).

A Estação Ecológica do Tripuí, criada pelo decreto 19.157 de 24 de abril de 1978, localiza-se no município de Ouro Preto, a 3 km da cidade de Ouro Preto e apresenta uma área de aproximadamente 337 ha. O que tornou possível a criação da EET foi a descoberta em 1954 do *Peripatus acacioi*, invertebrado pertencente à Classe dos Onicóforos, que habita cavidades naturais do solo onde predomina grande umidade. Tal espécie possui importância por ser considerado um “elo perdido”, um ancestral mais provável dos anelídeos (minhocas e sanguessugas) e dos artrópodes (insetos, aracnídeos e crustáceos). O acesso à estação é feito por estrada não pavimentada que se liga à BR-356, próximo ao trevo de Ouro Preto (Cruz 2002).

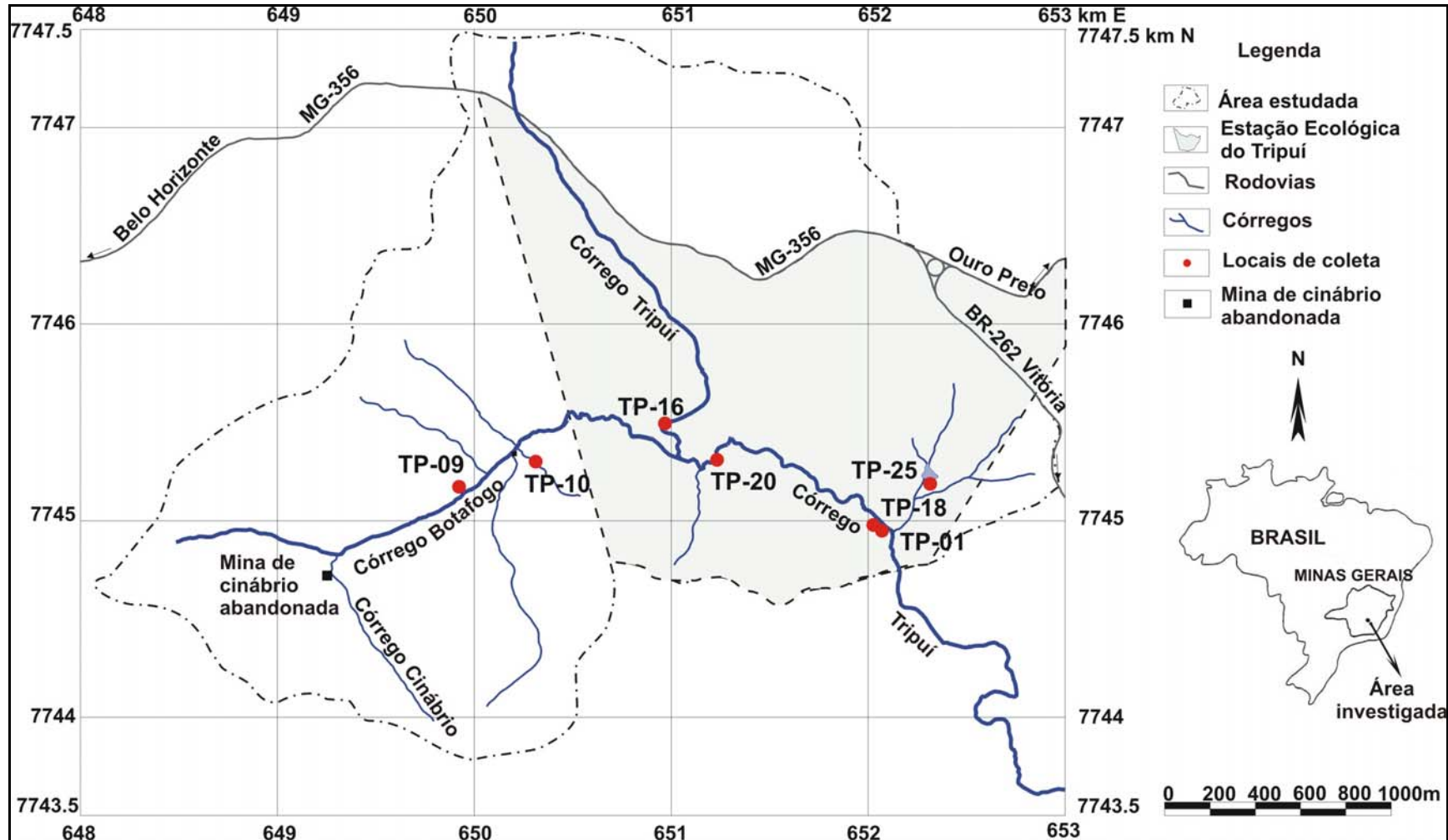


Figura 1.2 – Mapa da Estação Ecológica do Tripuí e adjacências (Ouro Preto, MG), com os principais córregos e locais de amostragem (adaptado de Cruz 2002).

Com relação às ocorrências minerais, dentro dos limites da Estação Ecológica do Tripuí não existe nenhuma ocorrência de interesse econômico. Porém, nas adjacências, são encontrados alguns depósitos e/ou ocorrências minerais, sendo a principal delas uma antiga mina de cinábrio (HgS) na região da Fazenda de Três Cruzes, que se encontra a cerca de 6 km a oeste da EET. Tal ocorrência foi mapeada em escala de detalhe (1:2000) por Sobreira *et al.* (1987) para, possivelmente, correlacionar presença da rocha matriz do cinábrio ao horizonte mineralizado em topázio do Distrito de Ouro Preto, o BT (brown terrena) de Olsen (1971).

Segundo Fernandes *et al.* (1991), na EET ocorrem os seguintes tipos de coberturas superficiais: latossolos, neossolos (litossolos) e coberturas aluvionares e coluvionares. Os latossolos, que cobrem a maior parte da área, possuem o horizonte A variando de 0,2 a 0,4 m de espessura, de coloração escura e com grande quantidade de matéria orgânica onde a vegetação é mais desenvolvida. Já o horizonte B latossólico é profundo, variando de 0,8 a 1,0 m de espessura. Os neossolos ocorrem associados aos latossolos. Apresentam-se pouco desenvolvidos e rasos com espessura variando de 5 a 15 cm. As coberturas coluvionares são constituídas de seixos angulosos de quartzo, filitos, xistos e quartzitos transportados das altas vertentes. Apresentam-se de forma porosa, desagregada, heterogênea e com espessura variando de 0,6 a 1,0 m. As coberturas aluvionares, que ocupam as partes mais baixas do vale do Tripuí, são de granulometria areno-argilosa e de composição decorrente dos diversos tipos litológicos.

De acordo com a classificação climática de Köppen, o clima da EET é do tipo Cwb, ou seja, clima temperado úmido com inverno seco e verão chuvoso, com precipitação pluviométrica média anual variando de 1400 a 2000 mm e temperatura média anual oscilando entre 14 e 19 °C (Antunes 1986).

A fauna da Estação Ecológica do Tripuí é bem variada, sendo registradas 197 espécies de aves, anfíbios, répteis e diversos mamíferos. Entre esses, ocorrem várias espécies ameaçadas de extinção, como o lobo-guará (*Chrysocyon brachyurus*), a lontra (*Lutra longicaudis*), o macaco-sauá (*Callicebus personatus*), o pavó (*Pyroderus scutatus*) e a tesourinha (*Phibalura flavirostris*) (Cruz 2002). Conforme Guimarães Neto (1999), os anfíbios perfazem 24 espécies registradas, sendo 3 da família *Bufo*idae, 10 da família *Hyla*idae e 11 da família *Leptodactylidae*. Os répteis registrados chegam a 24 espécies pertencentes a 8 famílias, sendo: 3 *Teiidae*, 2 *Iguanidae*, 1 *Anguillidae*, 1 *Amphisbaenidae*, 13 *Colubridae*, 1 *Leptotyphlopidae*, 1 *Elapidae* e 2 *Viperidae*.

CAPÍTULO 2

ASPECTOS DA QUÍMICA E GEOQUÍMICA DO MERCÚRIO E DO ARSÊNIO

2.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

Atualmente, como resultado da atividade humana, os seres vivos estão expostos mais que no passado a quantidades enormes de substâncias potencialmente danosas. Entre a grande variedade de compostos e elementos que entram no solo, no ar, nas águas continentais e nos oceanos, destacam-se o mercúrio e o arsênio além de outros metais pesados que podem criar sérios problemas ao meio ambiente a longo prazo. Isso ocorre não somente porque se acumulam nos organismos e dessa forma percorrem as cadeias tróficas, mas também por esses metais permanecerem nos ecossistemas em concentrações perigosas por um longo período, principalmente nos solos e sedimentos.

A toxicidade, a biodisponibilidade e a mobilidade do arsênio e do mercúrio no meio ambiente são altamente dependentes dos seus estados de oxidação e de suas diferentes espécies químicas. Para a compreensão da dinâmica desses metais nos diversos compartimentos da biosfera da região estudada, realizou-se previamente uma extensa pesquisa bibliográfica sobre a química e a geoquímica desses elementos, suas principais espécies, mecanismos e reações possíveis nos diversos meios, bem como os principais processos envolvidos na assimilação e na acumulação desses metais no sistema solo-planta.

2.2 ASPECTOS DA QUÍMICA E GEOQUÍMICA DO MERCÚRIO

O mercúrio (Hg), elemento químico de número atômico 80, encontra-se no grupo II B da Tabela Periódica de classificação dos elementos juntamente com o zinco e o cádmio. Possui 18 isótopos, sendo sete naturais, com as respectivas abundâncias: 202 (29,8%), 200 (23,13%), 199 (16,84%), 201 (13,22 %), 198 (10,02%), 204 (6,85 %) e 196 (0,14 %), com peso atômico médio de 200,61. Além de inodoro, o mercúrio é o único metal conhecido que se apresenta no estado líquido em temperatura ambiente e a zero °C. É também o único elemento, além dos gases nobres, cujo vapor é monoatômico à temperatura ambiente. Sua pressão de vapor a 25 °C (2×10^{-3} mmHg) é suficientemente alta para produzir concentrações perigosas na atmosfera (HSDB 2000). O mercúrio sólido é mole e dúctil.

As propriedades físico-químicas pouco comuns do mercúrio metálico fazem com que este metal apresente uma grande variedade de aplicações. Sua fluidez a temperatura ambiente, elevada tensão superficial, alta condutividade térmica e elétrica, o fazem um bom material refrigerante ou condutor; sua expansão de volume ao longo de uma ampla faixa de temperatura e elevada densidade ($13,6 \text{ g/cm}^3$) torna o elemento ideal para a fabricação de instrumentos para medidas físicas, sistemas elétricos de pequeno porte, baterias ou lâmpadas a gás.

A essas propriedades pode ainda ser acrescentada a alta capacidade catalítica de vários compostos mercuriais, tais como óxidos, cloretos, ou sulfetos, em reações orgânicas para produção de polímeros sintéticos. Suas propriedades tóxicas têm sido exploradas na fabricação de medicamentos e fungicidas para controle biológico de pragas (Chaphekar & Mhatre 1982). O mercúrio, devido ao seu estado líquido normal, tem a capacidade exclusiva de formar amálgama ou ligar-se com a maioria dos metais exceto ferro e platina. Esta característica é responsável por uma das causas de contaminação ambiental desse elemento (HSDB 2000).

O número de aplicações do Hg é superior a três mil. Um terço da produção mundial é empregada na forma metálica enquanto dois terços como compostos de mercúrio (Lindqvist 1985). As categorias industriais que mais consomem Hg (nos EUA) são as fábricas de cloro-soda e subprodutos, e a produção de baterias. Estas categorias são responsáveis por mais de 60 % dos usos, a primeira apresentando um decréscimo rápido nos países ricos, enquanto a segunda apresentou produção crescente até 1984 (Steinnes 1995). A estas seguem a utilização em tintas e instrumentos e o uso em amálgamas dentárias, que é ainda motivo de muita discussão, mostrando tendência a um decréscimo (Malm 1991).

As aplicações na indústria farmacêutica, agricultura e em práticas gerais de laboratório também têm sofrido declínio nos últimos 30 anos. O mercúrio deixou de ser usado, ou teve seu uso banido, como desinfetante em sementes de alimentos, como biocida, em pinturas como antidesfolhante, em camada de revestimento em espelhos, na produção de alguns tipos de vidros, no tratamento de feltro e como fungicida em papéis, devido aos seus efeitos nocivos em trabalhadores expostos e à população passível de exposição (Devito 1995, Azevedo *et al.* 2003).

O mercúrio inorgânico pode ocorrer em três diferentes estados de oxidação (0, I e II), ou seja, como Hg^0 , Hg_2^{2+} e Hg^{2+} sendo os compostos químicos do Hg^{2+} mais numerosos que os do Hg_2^{2+} . Em adição aos sais mais simples, tais como cloreto, nitrato e sulfato, o Hg^{2+} forma uma importante classe de compostos organometálicos. Estes são caracterizados pela ligação do mercúrio a pelo menos um átomo de carbono originando compostos do tipo $RHgX$ e $RHgR'$, onde R e R' representam radicais orgânicos e X uma variedade de ânions. A ligação Hg-C é quimicamente estável e não se rompe em meio aquoso contendo ácidos e bases fracos. Os R e R' são frequentemente radicais alquila, fenila e metoxietila (WHO 1989).

Algumas vezes, o termo genérico metilmercúrio (MeHg) é usado para representar os compostos monometilmercuriais. Em alguns casos, a identidade exata destes compostos não é conhecida, exceto que contém o cátion metilmercúrio (CH_3Hg^+), associado tanto a um simples ânion como o cloreto, ou a moléculas de alto peso molecular, tais como proteínas, com cargas negativas ou positivas (WHO 1990).

O mercúrio está entre os elementos que apresentam maior toxicidade para o homem e muitos animais superiores. Todos os compostos químicos de Hg são tóxicos aos humanos, embora o mercúrio elementar Hg^0 tenha de ser oxidado para a forma iônica para apresentar seus efeitos tóxicos (Steinnes 1995). Os sais de mercúrio mostram toxicidade aguda, com uma variedade de sintomas e danos. Os compostos organomercuriais ligados aos radicais alquilas de cadeia curta são considerados os mais perigosos aos humanos por causa de sua toxicidade crônica com relação a vários, e muitas vezes irreversível, problemas no sistema nervoso. Existem evidências de que o MeHg apresente fortes efeitos teratogênicos como também efeitos carcinogênicos e mutagênicos.

A principal forma de exposição do homem ao MeHg dá-se através da dieta, principalmente nas baseadas em peixes, frutos do mar e derivados. De acordo com Lacerda *et al.* (1994), mais do que 85% do estoque total de mercúrio na biota de água doce estão na forma de metilmercúrio. No entanto, o ar e a água, dependendo do nível de concentração, podem contribuir para o aumento do nível de Hg total no organismo humano. No corpo humano o MeHg é absorvido rapidamente e eliminado lentamente, se comparado às outras formas mercuriais, com um tempo de meia-vida biológico relativamente longo, de 44 a 80 dias. Sua excreção ocorre via fezes, leite materno e urina (WHO 1990, EPA 1997).

O mercúrio ocorre na crosta terrestre como complexos de sulfeto com Zn, Fe e outros metais, mas somente em pequena quantidade como o metal nativo. Embora haja mais que 20 importantes minerais de Hg na natureza, a produção comercial do Hg é obtida praticamente através do cinábrio, HgS . Em todo o planeta, aproximadamente um milhão de toneladas de Hg metálico foram extraídos do cinábrio e outros minerais durante os últimos 500 anos. Essa intensa atividade mineradora está hoje concentrada no Mediterrâneo ocidental e a Ásia central (Hylander & Meili 2003).

O Brasil não é produtor de mercúrio devido à ausência de minas de cinábrio, sendo importada a totalidade do mercúrio empregado no país. Segundo o relatório nacional de gestão de substância química do Ministério do Meio Ambiente (MMA 2003), o Brasil importou 62,5 toneladas de mercúrio em 2001, sendo as principais aplicações: garimpo (49%), revendedores (23%), tintas e vernizes (10%), indústria de cloro-soda (8%), indústria farmacêutica (3%), indústria química (3%), lâmpadas (3%) e odontológica (1%) (UNEP 2001).

2.2.1 Liberação de Mercúrio para o Meio Ambiente

Contribuições antrópicas ao aporte de mercúrio no meio ambiente começaram a se intensificar a partir da primeira revolução industrial, quando o mercúrio começou a ser utilizado em uma série de aplicações. De acordo com Steinnes (1995), as atividades antrópicas que mais contribuem para a liberação de Hg para o solo, água e ar são as seguintes:

- Mineração e fundição de minérios, em particular a fundição de Cu e Zn;

- Queima de combustíveis fósseis, principalmente carvão;
- Processos de produção industrial, em particular da indústria de cloro-soda, onde o mercúrio é usado como catodo em célula eletrolítica;
- Descargas associadas ao uso, incluindo incineração, de lixos contaminados.

O total de liberação de Hg devido às atividades antrópicas, embora difícil de ser avaliado com precisão, foi estimado numa base global em 3×10^6 kg para o ano de 1990, e de três vezes mais este valor nos anos de 1970. Em torno de 45 % foram liberados para o ar, 7 % para a água e 48 % para a terra (WHO 1991).

Fonte natural muito importante é a desgaseificação do Hg elementar de rochas crustais, como também o Hg gasoso proveniente de emissões vulcânicas, da vegetação e dos oceanos (Steinnes 1995).

Mesmo com os esforços de alguns países em restringir o uso do mercúrio, assim como em estimular a sua substituição, este elemento ainda constitui um sério problema ambiental (Gustafsson 1995). Regiões remotas do globo, como as regiões árticas e subárticas, têm apresentado níveis significativos de concentração de Hg em diferentes compartimentos, sendo o mesmo proveniente de fontes localizadas na Europa, Estados Unidos e Canadá (Pacyna & Keller 1995). Essa constatação revela a característica da dinâmica deste elemento no ambiente, em função de sua persistência e capacidade de ser transportado a longas distâncias pela atmosfera (Schroeder & Schneeberger 1996).

O processo de amalgamação do ouro em garimpos também ainda representa um grave problema ambiental e de exposição ocupacional em muitos países, principalmente da América Latina, África e Ásia. Embora o uso do Hg no processamento do ouro seja ilegal na maioria dos países, a amalgamação é o método preferido empregado por garimpeiros.

De acordo com Veiga (1997), a maioria das companhias de mineração de ouro mais organizadas abandonou a prática da amalgamação, mas, infelizmente, é ainda o principal processo usado por garimpeiros em países em desenvolvimento. Entre as razões pelas quais se opta pelo uso do Hg citam-se o baixo custo, a disponibilidade e a facilidade de uso.

A mineração de ouro artesanal (garimpagem) e em pequena escala é uma atividade essencial em muitos países em desenvolvimento pelo fato de ser uma importante fonte de renda. Isso se dá particularmente em regiões rurais, onde as atividades econômicas são limitadas. Estima-se que o número de mineradores artesanais de ouro esteja entre 10 e 15 milhões de pessoas em todo mundo, podendo o número de mulheres e crianças empregadas alcançar 4,5 milhões e 300.000 respectivamente (Veiga & Baker 2004).

O processo de amalgamação ocasiona duas formas de aporte de mercúrio no ambiente: lançamento na coluna d'água e na atmosfera. Do total de mercúrio lançado no ambiente, 45% tem como destino imediato a água e 55 % a atmosfera (Pfeiffer & Lacerda 1988). Infelizmente a maioria das pessoas envolvidas neste processo raramente está ciente ou desconsidera os riscos associados ao manuseio de Hg. A exposição de pessoas ao Hg que moram em regiões próximas a locais de mineração de ouro dá-se principalmente via dois caminhos: exposição do vapor de Hg devido à queima do amálgama ou pela fusão do ouro e de metilmercúrio de fontes alimentares, principalmente peixe.

Desde 1998 a produção anual de ouro proveniente da mineração artesanal e em pequena escala foi de 20% a 30% num total de 500 a 800 toneladas (MMSD 2002). Com base na produção oficial do ouro e assumindo a razão de Hg perdido/Au igual a um, Lacerda & Marins (1997) estimou que a emissão de Hg em 1996, no Brasil, devido à mineração do ouro foi de aproximadamente 78 toneladas. Lacerda (1997) estimou que a quantidade de Hg emitido, também devido à mineração do ouro em todo o mundo, foi de 460 toneladas somente em 1996.

Conforme Veiga & Baker (2004), a emissão de Hg na América Latina tem diminuído devido à redução do minério de ouro facilmente explorável, como também ao aumento dos custos de operação. Entretanto, o gradual aumento do preço do ouro está motivando mineradores a re-trabalhar depósitos abandonados. Há relatos que menciona a presença de mineradores artesanais de ouro em mais de 50 países.

De acordo com Malm (1991), estudos revelam existirem cerca de dois mil focos de garimpo no Brasil sendo que na região amazônica estão localizados 75 % destes, dos quais provém cerca de 90 % da atual produção de ouro brasileira.

A poluição da Amazônia em termos de mercúrio representa um grave problema ambiental, pois de 70 a 170 toneladas de Hg vêm sendo lançadas anualmente no meio ambiente em virtude das atividades informais de mineração de ouro, além das queimadas, em que a vegetação constitui igualmente uma fonte primária de emissões de Hg (Meech *et al.* 1997).

No Brasil não se tem notícia do uso do mercúrio no primeiro ciclo do ouro, terminado por volta de 1850. Este ciclo foi marcado pela ação dos bandeirantes minerando o ouro aluvionar e laterítico (pepitas) em equipamentos gravíticos rudimentares (FEAM 1998).

A partir de 1950, o mercúrio teve seu uso bastante ampliado no país devido ao acelerado processo industrial brasileiro e ao advento da agroindústria. Até o final da década de 70, o mercúrio era usado principalmente na produção de cloro. A partir daí o consumo de mercúrio no Brasil praticamente dobrou em função da grande demanda da atividade garimpeira de ouro, particularmente nos estados do Pará, Rondônia e Mato Grosso (Malm 1991).

2.2.2 Dinâmica do Mercúrio no Meio Ambiente

O ciclo global do mercúrio envolve principalmente a sua volatilização da crosta terrestre, evaporação de corpos hídricos, transporte atmosférico e, novamente, deposição sobre a vegetação, solos e águas sendo drenado na sua forma inorgânica, geralmente associada a partículas ou matéria orgânica, para os corpos d'água. Este ciclo é, pois, o resultado de vários processos físicos, químicos e bioquímicos, que produzem padrões de distribuição no ambiente extremamente complexo, alguns ainda não conhecidos, principalmente em ambientes tropicais (Malm 1991).

O tempo de residência do mercúrio em diversos compartimentos ambientais é dependente de sua mobilidade que, por sua vez, vai depender da forma química em que se encontra. As espécies químicas de Hg mais significantes que participam do ciclo geoquímico deste elemento foram classificadas (WHO 1991) da seguinte forma:

- Compostos voláteis: Hg^0 ; $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$;
- Espécies reativas: Hg^{2+} ; HgX_2 , HgX_3^- e HgX_4^{2-} com $\text{X} = \text{OH}^-$, Cl^- e Br^- ; HgO em partículas de aerossóis; complexos de Hg^{2+} com ácidos orgânicos;
- Espécies não reativas: metilmercúrio (CH_3Hg^+ , CH_3HgCl , CH_3HgOH) e outros compostos organomercuriais; $\text{Hg}(\text{CN})_3$; HgS ; Hg^{2+} ligado a átomos de S em material húmico.

Hg em Solos

O cinábrio (HgS) e o mercúrio metálico (Hg^0) são as principais fontes naturais de mercúrio em solos e em ambientes aquáticos (Salomons *et al.* 1995). No caso de solos de superfície, a deposição atmosférica do Hg tem se tornado uma fonte muito importante devido ao incremento da contribuição do Hg atmosférico pelas atividades antrópicas. Fertilizantes e fungicidas contendo Hg usados na agricultura podem algumas vezes aumentar substancialmente a quantidade de Hg nos solos.

Dependendo da condição redox, o Hg inorgânico pode ocorrer no solo em três diferentes estados de oxidação (0, I e II), ou seja, como Hg_2^{2+} , Hg^0 e Hg^{2+} , sendo os dois últimos as formas predominantes, uma vez que o estado de oxidação reduzido (+1) é considerado ter estabilidade muito baixa (Steinnes 1995).

A mobilidade e a fixação do mercúrio no solo são governadas principalmente pela associação deste com átomos de enxofre e ácidos húmicos e fúlvicos. Os solos possuem uma elevada capacidade de reter e armazenar mercúrio, devido à forte complexação com o material orgânico (Bisinoti & Jardim 2004).

Sob condições anaeróbicas, as bactérias do solo metilam o mercúrio, formando compostos organomercuriais voláteis que são biodisponíveis e apresentam riscos à saúde. Além do potencial redox, a formação do MeHg no solo pode ser influenciada pela porcentagem de carbono orgânico, pH, temperatura, quantidade de bactérias e a forma de mercúrio (Anderson *et al.* 1990).

Ao mesmo tempo, também sob condições anaeróbicas, o Hg^{2+} pode ser convertido no sulfeto insolúvel, HgS (McBride 1994). As mais importantes transformações do Hg em solos estão sumarizadas na Figura 2.1.

De acordo com Horvat (1996) a presença de metilmercúrio em solos e sedimentos não ultrapassa 1,5 % do teor total de mercúrio presente e que esse valor é o resultado aproximado do equilíbrio entre formação e remoção de metilmercúrio nesses compartimentos.

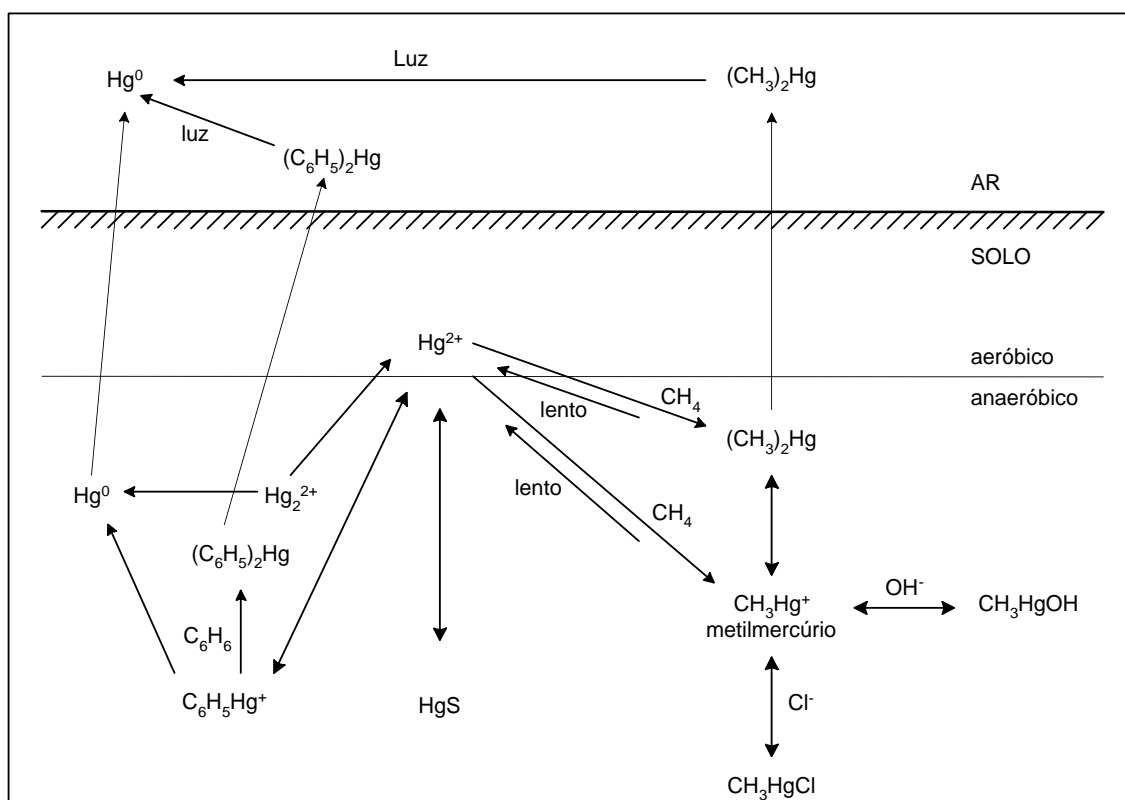


Figura 2.1 – Transformações biológicas e químicas do mercúrio em solos. As setas interrompidas denotam a perda de formas voláteis de mercúrio para a atmosfera (adaptado de McBride 1994).

Hg na Atmosfera

A forma metálica sem carga (Hg^0) predomina na atmosfera (> 80 %). Devido ao fato de ser pouco solúvel em água, ela pode ter um tempo de residência longo tanto quanto um ano. Isto permite a sua distribuição e deposição global, conferindo a esta forma uma potencialidade de contaminação de áreas distantes da fonte de emissão (Gustin *et al.* 1996).

O Hg^0 pode ser oxidado a Hg^{2+} através de reações mediadas por ozônio, energia solar e vapor d'água, sofrer reações de complexação com ligantes disponíveis na atmosfera, e ser removido da atmosfera para a superfície do solo e das águas.

Hg^0 e $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ formadas pelo processo biogeoquímico nas águas e no solo são as espécies voláteis principais emitidas para a atmosfera. De acordo com estudos de Lindqvist (1985) uma quantidade razoável de $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ é emitida do solo, mas é rapidamente degradada a Hg^0 . Medidas recentes de MeHg no ar indicam que esta espécie compõe de 0,3-1,0 % da quantidade de mercúrio gasoso total (Lee *et al.* 2003).

Hg no Sistema aquático

No ambiente aquático, as espécies químicas controladoras da concentração do íon Hg^{2+} na coluna d'água e na água intersticial incluem: HgCl_2 , HgCl^+ , HgOHCl , $\text{Hg}(\text{OH})_2$, HgHS_2 , $\text{Hg}(\text{HS})_2$, HgS_2^- , HgS e Hg-humatos. São considerados, ainda, os complexos de metil-Hg com Cl^- , OH^- , S^{2-} e grupos tióis em ácidos húmicos (Harris *et al.* 1993).

Em águas bem aeradas ($E_h > 0,5 \text{ V}$) a forma divalente predominará como cloreto, com quem forma a mais forte ligação covalente na maioria dos corpos d'água e no mar o complexo aniônico HgCl_4^{2-} pode ser a forma principal (Lindqvist 1985).

Metilação e Desmetilação do Mercúrio

Até o final dos anos 60 era geralmente aceito que os compostos de mercúrio e especialmente o Hg elementar liberado eram simplesmente assimilados pelo ambiente sem causar problemas. Jensen & Jernelov (1969) demonstraram que o Hg inorgânico podia ser metilado no sedimento de água doce, formando mono e dimetilmercúrio. O metilmercúrio é bastante estável em ambientes aquáticos, tem grande afinidade tanto por lipídios como por grupos sulfidrilos com os quais forma fortes ligações covalentes, sendo rapidamente acumulado, mas lentamente eliminado de organismos biológicos.

O interesse no entendimento do ciclo do mercúrio surgiu após o incidente de Minamata, Japão, devido à elevada toxicidade do metilmercúrio (MeHg) para os seres humanos e animais, seu acúmulo na biota e sua biomagnificação na cadeia alimentar aquática.

O ciclo do mercúrio inorgânico/orgânico na hidrosfera, proposto por Fergusson (1982), é apresentado na Figura 2.2, com algumas modificações. É interessante salientar a grande influência de bactérias e da luz solar, caracterizando as transformações $\text{Hg}^0 \Leftrightarrow \text{Hg}^{2+} \Leftrightarrow \text{CH}_3 \text{Hg}^+$.

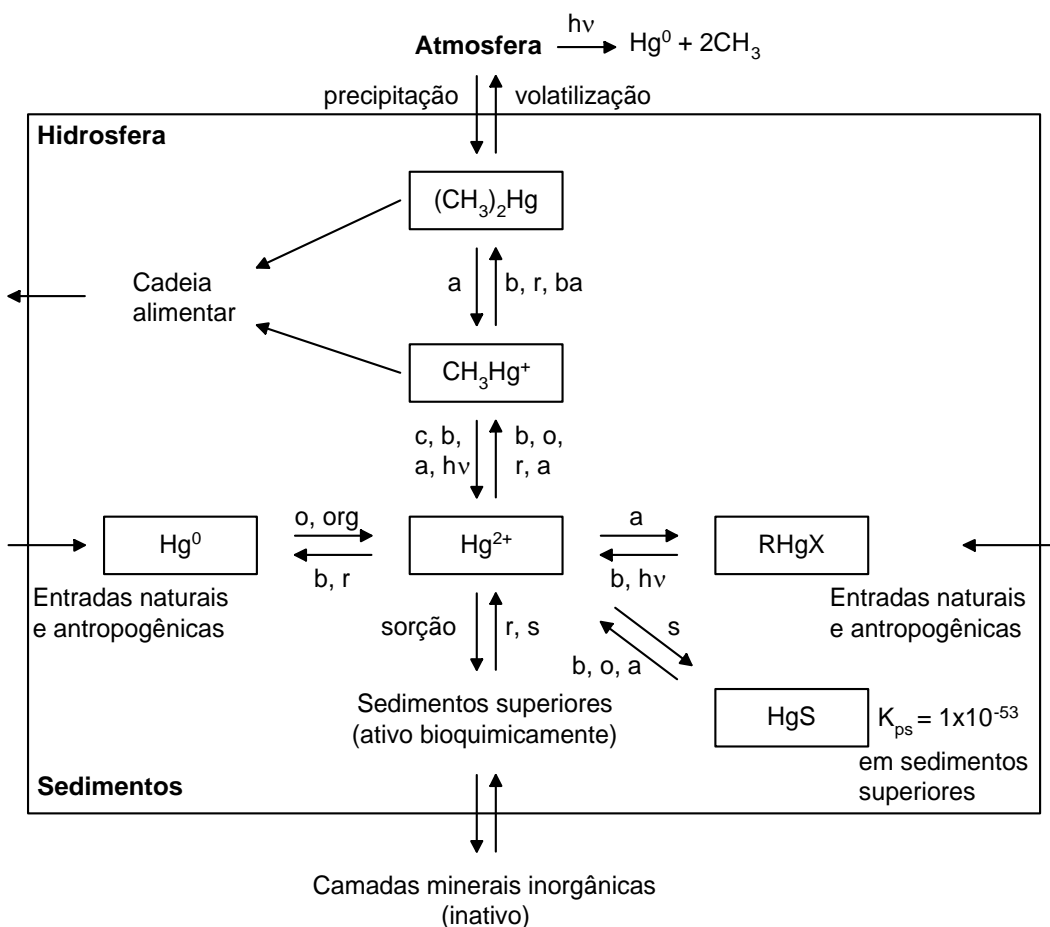


Figura 2.2 - Ciclo do mercúrio na hidrosfera, a = pH baixo; b = bactéria; ba = pH alto; c = químico; hv = radiação; o = oxidação aeróbica; r = redução anaeróbica; s = H_2S ; org = matéria orgânica. Fonte: Fergusson (1982).

A presença de íons mercúricos (Hg^{2+}) é geralmente necessária para que ocorra a metilação biológica. Frequentemente os compostos de mercúrio lançados no ambiente não estão nesta forma (D'Itri 1990). O Hg^0 proveniente de atividade natural ou antrópica em ambiente aeróbico pode ser oxidado por matéria orgânica a Hg^{2+} , enquanto o processo inverso é observado em ambientes anaeróbicos e, especialmente, na presença de ácido húmico.

O processo de metilação pode ocorrer em condições aeróbicas e anaeróbicas por dois mecanismos distintos: o biológico, mediado por microorganismos e fungos, principalmente pela reação com a metilcobalamina, e o químico ou abiótico. A metilcobalamina ou vitamina B_{12} é uma coenzima produzida por bactérias capaz de transferir o grupo metila para o Hg^{2+} , produzindo metilmercúrio e dimetilmercúrio. Essas bactérias associadas à metilação do mercúrio estão presentes em sedimentos de fundo de rio, estuários e oceanos, em intestinos e fezes e em solos e leveduras.

Os dois principais processos da metilação abiótica são via reação de transmetilação (um grupo metila é transferido de um metal para o outro) e em menor extensão a da radiação ultravioleta na presença de compostos orgânicos doadores do grupo metila (Fergusson 1990).

De acordo com Bisinoti & Jardim (2004) o MeHg é majoritariamente formado através de processos bióticos, sendo que em ambientes ricos em matéria orgânica predomina a metilação abiótica. Esta formação pode ocorrer sob condições aeróbicas e anaeróbicas sendo a primeira mais intensa, tanto a partir de mercúrio inorgânico quanto do mercúrio metálico após a sua oxidação, indicando que o Hg^0 proveniente da atividade garimpeira pode ser um bom substrato para a formação do MeHg.

A formação do MeHg (CH_3Hg^+) depende de uma série de fatores tais como temperatura, concentrações do mercúrio e de bactérias, pH e tipos de solo e sedimento, concentração de sulfeto, condições de oxiredução do meio, além de variações sazonais (Driscoll *et al.* 1995, Silva-Forsberg *et al.* 1999). Condições ácidas, com baixos valores de potencial redox e concentração de matéria orgânica elevada são favoráveis à formação do MeHg. A metilação máxima em sedimentos acontece na faixa de E_H de +100 a + 200 mV, sendo o MeHg mais estável em condições neutras a ácidas e o dimetil-Hg em condições básicas.

A metilação é normalmente mediada por bactérias e ocorre preferencialmente em ambientes com alta concentração de material orgânico e elevadas taxas de decomposição, sendo favorecida por águas ácidas e ricas em carbono orgânico dissolvido (Rocha *et al.* 2000).

Forsberg *et al.* (1994) verificaram que as concentrações de mercúrio em peixes do rio Negro e seus tributários eram bem maiores que as encontradas em peixes de outras regiões da Amazônia sem contaminação antrópica. Acredita-se que esses níveis altos de mercúrio sejam conseqüências dos valores muito baixos de pH e condutividade das águas, além de altas concentrações de matéria orgânica dissolvida (MOD). Complexos de Hg com MOD facilitam seu transporte e acúmulo no ecossistema.

Simultaneamente no meio ambiente existem também as reações de decomposição do MeHg ou desmetilação, que podem ocorrer tanto biótica quanto abioticamente. A degradação do MeHg em água e sedimento pode, como na metilação, ser mediada microbiologicamente por bactérias aeróbicas e anaeróbicas. Os principais produtos desta degradação são o Hg^0 e o metano (Guimarães *et al.* 2000, Sellers *et al.* 1996). A decomposição fotolítica aparece como a principal via de decomposição abiótica.

Foi demonstrado por Sellers *et al.* (1996) que o processo de fotodegradação do MeHg é abiótico e de primeira ordem com relação à concentração do MeHg e a intensidade da luz solar, podendo ou não produzir Hg^0 . A luz no comprimento de onda de 290-400 nm pode ser absorvida por muitos compostos orgânicos encontrados nas águas, incluindo ácidos húmicos e fúlvicos e proteínas, podendo transformar o MeHg em Hg^{2+} e Hg^0 ou o Hg^{2+} em Hg^0 . Bisinoti & Jardim (2003) observaram o mesmo comportamento nas águas brancas e negras da Bacia do Médio Rio Negro.

Assume-se que as reações de metilação e desmetilação ocorram em todos os compartimentos ambientais, sendo que cada ecossistema atinge seu próprio estado de equilíbrio com respeito às espécies individuais de mercúrio. No entanto, devido à bioacumulação de metilmercúrio, a metilação prevalece sobre a desmetilação em ambientes aquáticos (Micaroni *et al.* 2000).

O metilmercúrio responde por 0,1-1,5% do mercúrio total em sedimentos, aproximadamente 2% do mercúrio total em água do mar sendo que em peixes este valor é sempre maior que 80% do mercúrio total. Também conforme Fergusson (1990), ainda não foi definido se o CH_3Hg^+ é ingerido pelos peixes através da água ou formado dentro deles. Evidências sugerem o primeiro caso. Entretanto, em peixes em estado de deterioração ocorre formação de $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$. Em mariscos a espécie encontrada é $\text{CH}_3\text{HgSCH}_3$.

Mais do que 85 % do estoque de mercúrio na biota de água doce estão na forma de metilmercúrio sendo, portanto, o consumo de peixes e crustáceos contaminados, um grande risco para os seres humanos e animais superiores (Lacerda *et al.* 1994, Steinnes 1995).

2.3 ASPECTOS DA QUÍMICA E GEOQUÍMICA DO ARSÊNIO

O arsênio (As) é um elemento reativo transicional que se encontra no grupo VA da Tabela Periódica de classificação dos elementos, com número atômico 33 e massa atômica 74,9216. Apresenta três estados alotrópicos, cinza ou metálico, amarelo e negro (ATSDR 2000).

O arsênio ocorre naturalmente em compostos inorgânicos e orgânicos em diversos estados de oxidação: arsenato (+5), arsenito (+3), arsina (-3) e o metal (0). O óxido de arsênio (+3) em solução básica forma as espécies $\text{As}(\text{OH})_3$, $\text{AsO}(\text{OH})_2^-$, $\text{AsO}_2(\text{OH})^{2-}$ e o oxiânion arsenito, AsO_3^{3-} (Fergusson 1990).

O óxido de arsênio (+5) em solução aquosa forma o oxiânion arsenato, AsO_4^{3-} , que pode ser isolado como ácido arsênico e sais de arsenato. A maioria dos sais de arsênio (+5) tem baixa solubilidade em água e, devido a esta característica, os arsenato cúprico e crômico são usados como conservante da madeira (Fergusson 1990). Arsenito e arsenato são os compostos de arsênio mais comuns no meio ambiente.

O As está sujeito ao ciclo biogeoquímico e à conversão para as espécies organo-arseniais por processos de metilação e reação redox (Fergusson 1990). As formas metiladas incluem o ácido monometilarsônico, (MMA; $\text{CH}_3\text{AsO}(\text{OH})_2$), o ácido dimetilarsênico, (DMA; $(\text{CH}_3)_2\text{AsO}(\text{OH})$) e o íon tetrametilarsônio, (TMA, $(\text{CH}_3)_4\text{As}^+$). A metilação reduz a toxicidade do As, mas o DMA ainda é considerado um composto mutagênico.

De acordo com Kohlmeier *et al.* (2002), mais de 25 espécies orgânicas e inorgânicas de As estão presentes em ambiente marinho. Dentre esses compostos estão a arsenobetaina (AsB; $(\text{CH}_3)_3\text{As}^+\text{CH}_2\text{COO}^-$), não tóxica, a arsenocolina (AsC; $(\text{CH}_3)\text{As}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) e outros arseno-açúcares. AsB é usada como indicador de ingestão de arsênio em organismos marinhos.

O arsênio ocorre na natureza como constituinte principal em mais de 200 espécies minerais incluindo arsenatos (60%), sulfetos e sulfoarsenatos (20%), arsenatos, arsenitos, óxidos e arsênio elementar (20%). Normalmente esses minerais ocorrem em áreas mineralizadas e são encontrados em associação com os metais de transição Cd, Pb, Ag, Au, Sb, P, W e Mo. O mais abundante mineral de As é a arsenopirita, FeAsS. Embora frequentemente presente em depósitos minerais, a arsenopirita é muito menos abundante que a pirita rica em arsênio ($\text{Fe}(\text{S},\text{As})_2$), a qual é provavelmente a fonte mais importante de As em regiões de mineração (Nordstrom 2000).

Apesar de o As ser o constituinte principal de arsenopirita e dos minerais pigmento ouro (As_2S_3), realgar (AsS) e enargita (Cu_3AsS_4), atualmente o arsênio é obtido como subproduto do tratamento de minérios de cobre, chumbo, cobalto, manganês e ouro. Os principais recursos mundiais de arsênio ocorrem nos minérios de cobre localizados no norte do Peru e nas Filipinas, nos minérios de cobre-ouro do Chile e nos minérios de ouro do Canadá.

A produção mundial de trióxido de arsênio no ano de 2000 foi estimada em 33900 toneladas, sendo a China a maior produtora (40%) e os Estados Unidos o maior consumidor, principalmente para a fabricação de conservantes para madeiras (Sakuma *et al.* 2003). Os outros principais produtores de trióxido de arsênio, além da China, são: Chile, Gana, México e França.

A produção de arsênio é bastante limitada quando comparada à de outros materiais, porque as suas aplicações também são limitadas. O arsênio é utilizado na produção de vidros, ligas não ferrosas, produtos eletrônicos, conservação de madeiras, na agricultura em praguicidas e em promotores de crescimento em rações para aves e suínos (WHO 2001).

A utilização de compostos de arsênio como medicamento é muito antiga. Os compostos inorgânicos de arsênio foram muito utilizados até a metade do século XX para o tratamento de leucemia, psoríase e asma crônica. A partir de 1970, o seu uso foi praticamente abolido na medicina ocidental (ATSDR 2000).

Até muito recentemente, os efeitos tóxicos do arsênio eram discutidos em termos de arsênio total. Tal generalização não pode ser feita (Stoeppler 1992). Quando se faz a avaliação dos riscos toxicológicos de arsênio, a determinação de arsênio total precisa ser complementada com determinações das espécies individuais e seus compostos. Cada um desses compostos tem propriedades e efeitos biológicos próprio.

A toxicidade dos compostos arseniais diminui da seguinte forma: arsina (-3), derivados orgânicos da arsina, arsênio inorgânico (+3), arsênio orgânico (+3), arsênio inorgânico (+5), compostos orgânicos pentavalentes (+5), compostos de arsênio e arsênio elementar (Viraraghavan *et al.* 1999).

2.3.1 Dinâmica do Arsênio no Meio Ambiente

O arsênio é um elemento ubíquo encontrado na atmosfera, nos solos e rochas, nas águas naturais e nos organismos. Ele é mobilizado através de uma combinação de processos naturais como o intemperismo, atividade biológica, emissões vulcânicas como também através da atividade antrópica. A maior parte dos problemas de As no meio ambiente são resultado da mobilização sobre condições naturais (Smedley & Kinniburgh 2002).

Entretanto, o homem tem gerado um importante impacto através das atividades de mineração, da combustão de fósseis ou carvão, do uso de pesticidas e herbicidas arseniais, etc. Apesar de o uso de produtos arseniais destinados à agricultura haverem decrescido significativamente nas últimas décadas, o seu uso na conservação da madeira é ainda comum. O impacto do uso desses compostos, pelo menos localmente, permanecerá por muitos anos (Smedley & Kinniburgh 2002).

Uma importante fonte natural de As para a natureza é a oxidação de sulfetos de As da crosta terrestre, como arsenopirita (FeAsS), e pirita rica em As. Os minerais podem ser oxidados por O₂, Fe³⁺, NO₃⁻. Nas condições ambientais, a lenta oxidação inorgânica dos sulfetos é acelerada com a participação de bactérias.

Em experimentos, McGuire *et al.* (2001) determinaram que a participação das bactérias acelera em 2,5 vezes a oxidação da arsenopirita. Dentre as inúmeras espécies de bactérias que participam da oxidação de sulfetos, as da espécie *Thiobacillus ferrooxidans* são as encontradas com maior frequência (Nordstrom & Southam 1997). Dependendo das condições do ambiente, o arsênio liberado pode levar à formação de novos compostos ou ser transportado em solução para águas superficiais ou subterrâneas.

As na Atmosfera

O arsênio entra na atmosfera através da erosão causada pelos ventos, das emissões vulcânicas, da volatilização dos solos, dos aerossóis marinhos e da poluição. O fluxo de massa de arsênio na atmosfera tem estimativas de emissões de 31.000 t/a (incluindo tanto as fontes naturais como as antrópicas) contra uma taxa de remoção de 30.000-50.000 t/a (WHO 2001).

De acordo com Tamaki & Frankenberger (1992), do total de arsênio lançado à atmosfera 60% seriam devido à atividade antrópica e 40% devido a causas naturais. Dentre as fontes antrópicas, 60% podem ser atribuídas à queima de carvão e fundições de cobre (Matschullat 2000).

Na atmosfera o arsênio existe, sobretudo, na forma de compostos inorgânicos agregados principalmente ao material particulado de tamanho $< 2,5 \mu\text{m}$, conforme estudos de Rabano *et al.* (1989), e Coles *et al.* (1979). De acordo com Tamaki & Frankenberger (1992), compostos metilados voláteis de arsênio produzidos pela biometilação e redução microbiana a arsina também contribuem para a carga de arsênio na atmosfera.

A poeira é o principal meio de transporte para as emissões de arsênio metálico, seus sulfetos e óxidos, sendo de 7 a 10 dias o seu tempo de retenção na atmosfera (Matschullat 2000). Após este tempo o arsênio retorna à superfície aquática e terrestre por deposição seca ou por precipitações úmidas.

As em Solos

De acordo com McBride (1994) o intervalo médio das concentrações de As em solos em todo o planeta varia de 2,2 a 25 mg/kg, sendo as concentrações mais baixas observadas em solos arenosos derivados de granitos e as mais altas em solos aluviais e orgânicos. Altos níveis de arsênio em solos têm sido encontrados associados principalmente às indústrias do processamento do metal, ao uso de pesticidas a base de arsênio e a mineração de minérios de arsênio. Níveis de até 600 $\mu\text{g/g}$ não são incomuns em solos tratados com pesticidas (Fergusson 1990).

Contaminações do solo devido a minerações de arsênio freqüentemente exibem um amplo efeito halo, isto é, a contaminação restringe-se a uma área ao redor das minerações, diminuindo com a distância. Este mesmo efeito foi observado em solos nos arredores de pilhas de rejeitos (O'Neill 1995).

Os estados de oxidação mais prováveis do As no solo são +3 e +5, embora os estados -3 e 0 sejam também possíveis em solos e sedimentos fortemente redutores. Arsenito (+3) é o mais provável de ser encontrado em solos anaeróbicos e o arsenato (+5) o estado oxidado, é estável em solos aeróbicos.

O arsenato, AsO_4^{3-} , tem comportamento químico semelhante ao fosfato em solos; ele é sorvido por óxidos de Fe e Al, aluminossilicatos não cristalinos e em menor grau em camadas de argilas silicatadas (McBride 1994). De acordo com Sung & Morgan (1981), a superfície de oxihidróxidos de Fe e Mn é fonte e depósitos de As e outros elementos traços.

A fração de arsenato adsorvida no solo está fortemente relacionada ao pH do solo, ao potencial redox (E_h), ao teor de ferro e manganês e ao tipo de solo. Arsenatos adsorvem mais efetivamente a baixos valores de pH e, conseqüentemente, sua mobilidade diminui em solos ácidos e com alto teor de óxidos e argila. Arsenatos de Fe e Al (AlAsO_4 , FeAsO_4) são as formas dominantes em solos ácidos e são menos solúveis que arsenato de cálcio $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$, que é a principal forma em solos calcáreos.

Estudos realizados por Deschamps *et al.* (2003) demonstraram que a presença natural de óxidos de manganês em solos do Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, promove a oxidação do As (+3) para As(+5) e que esses óxidos apresentam significativa adsorção de As(+3) e As(+5). Afirmam também que a diminuição do As(+3) por oxidação associada à adsorção em óxidos de Mn e Fe pode contribuir efetivamente para a redução da concentração de As em águas.

A mobilidade do arsênio em solos aumenta em condições redutoras, tal como em solos inundados, devido ao aumento da proporção do arsenito, que é estimado ser de 5 a 10 vezes mais solúvel que o arsenato correspondente. Infelizmente o As(+3) é muito mais tóxico e mais móvel que o arsênio (+5). Vários processos estão evidentemente envolvidos quando os solos permanecem em condições anaeróbicas por longos períodos. A presença de sulfeto em condições redutoras pode levar à precipitação de As_2S_3 .

Compostos de arsênio alquilados voláteis também podem ser formados, em condições fortemente redutoras, ocorrendo a liberação de As do solo. O arsênio pode ser biometilado na interface solo-água, sedimento-água, através da atividade de bactérias (*Escherichia coli*, *Flavobacterium sp*, *Methanobacterium sp*) e fungos (*Aspergillus glaucus*, *Cândida humicola*), produzindo óxido de trimetilarsina ($(CH)_3As=O$), MMA e DMA. (Fergusson 1990).

As no Sistema Aquático

Em águas naturais o arsênio é encontrado principalmente nas formas inorgânicas como oxianions do arsenito trivalente ou do arsenato pentavalente. A distribuição das espécies é controlada pelo potencial redox (Eh) e pH do meio ambiente. O diagrama Eh-pH das espécies de As em meio aquoso é mostrado na Figura 2.3.

O ácido arsenioso, H_3AsO_3 , é um ácido fraco com pK_a (9,22; 12,13; 13,4). Portanto, em meio aquoso, sob condições redutoras e pH menor que 9,2, a espécie arsenito não dissociada, H_3AsO_3 , será a predominante.

O ácido arsênico, H_3AsO_4 , com valores de pK_a (2,20, 6,97, e 11,53), é comparável em força ao ácido fosfórico. Sob condições oxidantes a espécie ($H_2AsO_4^-$) é a dominante a baixo pH (< 6,9) enquanto que para alto valor de pH, a espécie ($HAsO_4^{2-}$) torna-se dominante. O H_3AsO_4 e AsO_4^{3-} podem estar presentes em condições de extrema acidez e alcalinidade, respectivamente.

A distribuição das espécies de As no sistema aquoso é definida pelo pH do meio, potencial redox e também pela presença de íons que podem ser precipitados como compostos insolúveis. Na presença de altas concentrações de enxofre no estado reduzido, espécies de As-sulfeto podem ser significantes.

Condições ácidas e redutoras favorecem a precipitação de pigmento ouro (As_2S_3), realgar (AsS) ou outros minerais sulfetados contendo As coprecipitado (Cullen & Reimer 1989). Portanto, águas com baixa concentração de As são esperadas quando há no meio, alta concentração de sulfeto livre.

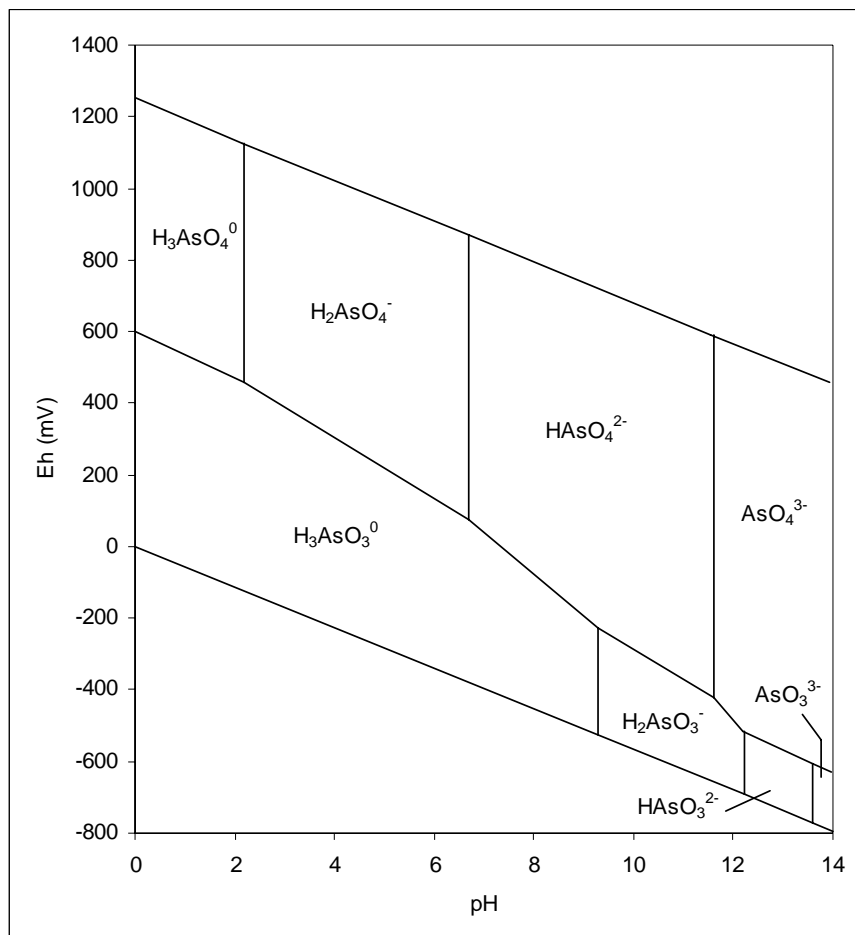


Figura 2.3 - Diagrama Eh-pH das espécies de As em meio aquoso, no sistema As- O_2 - H_2O a 25 °C e 1 bar de pressão total (adaptado de Smedley & Kinniburgh 2002).

A presença de altas concentrações de arsênio em águas de algumas áreas pode ocorrer como resultado do ambiente geoquímico como sedimentos, depósitos vulcânicos, resíduos de mineração e outros (Jain & Ali 2000).

O arsênio é talvez o único elemento entre os metalóides e entre os elementos que formam oxiânions (As, Se, Sb, Mo, V, Cr, U, Re) suscetível a mobilização em valores de pH tipicamente encontrados em águas subterrâneas (pH 6,5-8,5) e em ampla faixa de condições redox.

Sendo relativamente móvel sob condições redutoras, o arsênio é um dos elementos mais problemáticos no meio ambiente. Ele pode ser encontrado em concentrações a níveis de mg/l, enquanto os outros elementos que formam oxiânions estão presentes somente a níveis de $\mu\text{g/l}$ (Smedley & Kinniburgh 2002).

A concentração de arsênio em águas naturais não poluídas varia de 1- 10 µg/l. Não muito freqüentemente, altas concentrações são encontradas em águas subterrâneas, sendo o intervalo de concentrações, em condição natural, bastante amplo (< 0,5 a 5000 µg/l).

Normalmente a água do mar contém de 1 a 8 µg/l de As, com presença de arsenatos, arsenitos, MMA e DMA. Somente uma pequena fração do As total permanece em solução nos oceanos; a maior parte encontra-se adsorvida no material particulado em suspensão.

2.3.2 Alguns Casos de Contaminação por Arsênio

Exposições devido ao arsênio podem ser de fontes naturais, como a contaminação de águas subterrâneas, de fontes industriais e de alimentos e bebidas. Atualmente a principal causa de intoxicação crônica por arsênio inorgânico é a ingestão de água subterrânea contaminada. Valores de As acima do permissível têm sido encontrados em águas subterrâneas dos USA, Canadá, México, Argentina, Chile, Hungria, Índia, Bangladesh, Tailândia, Míamar, Nepal, China, Taiwan e Vietnam, entre outros.

Estima-se que mais que 30 milhões de pessoas podem estar expostos a águas subterrâneas contaminadas por As e aproximadamente 250 mil pessoas já apresentam os sintomas crônicos evidentes de exposição por arsênio em pelo menos cinco países do sudeste da Ásia: Bangladesh (mais afetado), Índia, Míamar, Nepal e Tailândia (Caussy 2003).

As regiões com os problemas mais críticos de contaminação de água subterrânea tendem a ser encontradas em dois tipos de ambiente: bacias fechadas, em áreas áridas ou semi-áridas, e aquíferos fortemente redutores, freqüentemente derivados de aluviões. De acordo com Smedley & Kinniburgh (2002), o teor de As nos materiais dos aquíferos com os maiores problemas não são excepcionalmente altos (1-20 mg/kg) e existem duas causas distintas que engatilham a liberação de As em grande escala.

A primeira é o desenvolvimento de condições de altos valores de pH (> 8,5) em ambientes áridos e semi-áridos como resultado combinado do intemperismo mineral e das altas taxas de evaporação. Esta mudança do pH leva a desorção do As adsorvido, especialmente as espécies de As (+5), ou impede que ele seja adsorvido. No segundo caso, o aquífero está hospedado em sedimentos deltaicos holocênicos ricos em matéria orgânica cuja degradação produz condições redutoras e valores de pH próximos do neutro acarretando a desorção do As dos óxidos minerais e também a dissolução redutiva dos óxidos de Fe e Mn, que também contribui para a liberação do As.

Águas subterrâneas ricas em As também são encontradas em áreas geotermais e, numa escala mais localizada, em áreas de mineração onde ocorreram oxidação e lixiviação de minerais sulfetados.

De acordo com Deschamps *et al.* (2002), solos e sedimentos ao redor dos depósitos auríferos e de sítios de mineração localizados no Quadrilátero Ferrífero, M. Gerais, apresentam concentrações anômalas de As (conc. média > 100 mg/kg), e amplas faixas de concentração (<20 a >2000 mg/kg) mesmo em áreas de elevada densidade populacional. Deschamps *et al.* (2002) afirmam também que essas anomalias podem estar relacionadas aos depósitos minerais hidrotermais e à contínua exploração desses depósitos auríferos nos últimos três séculos.

Entre os depósitos auríferos destacam-se os de Morro Velho, Raposos, Cuiabá e São Bento, localizados nos distritos de Nova Lima e Santa Bárbara. Outro importante depósito de ouro é o de Passagem Mariana, localizado no distrito de Ouro Preto-Mariana. O minério de ouro dessa região, muito rico em arsenopirita, ocorre em rochas e veios com carbonatos. A grande quantidade de As presente nos rejeitos dos minérios motivou a abertura de duas fábricas de trióxido de As, uma em Nova Lima, fechada em 1976 e outra em Passagem Mariana, que teria funcionado até a década de 30.

Apesar das minerações atuais não mais contribuírem significativamente para a contaminação de solos e sedimentos, existem riscos em potencial de intoxicação por As induzida pela dispersão de antigas pilhas de rejeitos, ocupação humana de solos poluídos e consumo de água subterrânea e de superfície contaminada com As (Deschamps *et al.* 2002, Borba *et al.* 2000).

Estudos realizados por Matschullat *et al.* (2000), na região de mineração de Nova Lima e Santa Bárbara, constataram a presença de As em urina de 126 crianças de 7 a 14 anos, sendo que 20% delas apresentaram concentrações acima de 40 µg/L. Em paralelo revelaram também altas concentrações em águas de superfície, solo, sedimento e em pilhas de rejeitos e numa área de mineração ativa em Nova Lima. Não foram encontradas correlações entre os níveis de As urinário e a dieta das crianças, sendo a contaminação atribuída à poeira do solo e à água de beber.

2.4 METAIS NO SISTEMA SOLO-PLANTA

Uma das propostas deste trabalho de tese foi avaliar o comportamento geoquímico do Hg e do As em solos, as suas disponibilidades e a transferência para algumas espécies de plantas. A composição dos elementos traço no solo pode significativamente influenciar na composição da vegetação, a qual por sua vez influencia nos tecidos ou fluidos animais ou humanos via cadeia alimentar.

Os minerais constituintes do solo são normalmente relacionados à rocha mãe e ao tipo do processo de intemperismo. Os principais componentes do solo são os materiais inorgânicos: areia, silte e argila. Outros importantes minerais do solo são os óxidos e hidróxidos de Fe e Mn (determinam a cor de muitos solos e têm uma grande capacidade de sorção de elementos traço); carbonatos, especialmente calcita, que têm importante influência no pH do solo; e, em alguns casos, fosfatos, sulfetos, sulfatos e cloretos.

A matéria orgânica, compreendendo 2-5% da massa total do solo, é de fundamental importância na retenção da água, na capacidade de troca iônica, e na ligação de íons metálicos, nesse meio. Os compostos mais estáveis no solo são os ácidos húmicos e fúlvicos, que têm grande afinidade por íons metálicos. O espaço intersticial entre as partículas do solo contém a água do solo, da qual as plantas obtêm seus nutrientes: especialmente os elementos traços e água. Uma das propriedades mais importantes do solo e da solução do solo é o pH, que influencia na fertilidade do solo e na disponibilidade de nutrientes para as plantas (Ward 1997).

Nos sistemas biológicos os elementos químicos podem ser agrupados em 3 categorias. Elementos maiores, consistindo de C, H, N e O; elementos menores, compreendendo Ca, Cl, Mg, P, K, Na; sendo o restante referido como os elementos traço. O termo elemento traço basicamente correspondente a concentrações de elementos presentes no intervalo de 0,01 mg/kg a 100 mg/kg.

Os elementos maiores atuam como componentes estruturais dos sistemas biológicos, enquanto os elementos menores mantêm o processo do balanço eletrolítico. Muitos dos elementos traço são importantes para o crescimento, desenvolvimento e saúde dos organismos vivos. Do ponto de vista biológico, os elementos traço são mais convenientemente classificados em três grupos: essenciais, não tóxicos e tóxicos (Ward 1997).

Os elementos traço essenciais para as plantas são elementos que não podem ser substituídos por outros em seu específico papel biogeoquímico. Elementos traço essenciais são frequentemente referidos como micronutrientes. Em geral B, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Si e Zn são conhecidos como sendo essenciais para as plantas, enquanto Al, As, Br, F, I, Li, Ni, Rb, Se, Sr, Ti e V são conhecidos como essenciais para algumas espécies ou grupos, mas ainda há necessidade de confirmação da evidência (Ward 1997). A deficiência ou o excesso dos elementos essenciais pode provocar desordem metabólica nas plantas.

Os elementos As, Cd, Hg e Pb são os mais importantes a serem considerados em termos de contaminação da cadeia alimentar. Simultaneamente alguns micronutrientes (ex: Cu, Cr, Ni, Zn) podem ser tóxicos a animais e plantas, quando presentes em altas concentrações (McLaughlin *et al.* 1999). A transferência excessiva de íons metálicos de solos contaminados para a cadeia alimentar é controlada pela barreira solo-planta que, algumas vezes, deixa de atuar. Mais da metade do Pb absorvido pelo homem é através da contribuição de alimentos provenientes de plantas (Dudka & Miller 1999).

Plantas utilizadas na alimentação, que toleram concentrações relativamente altas de metais potencialmente perigosos, provavelmente criam um risco maior à saúde humana do que aquelas que são mais sensíveis e mostram sintomas definidos de toxicidade (Patra *et al.* 2004). As ervas tendem a acumular mais metais que as gramíneas e os vegetais de folhas verdes (Azevedo *et al.* 2002).

Normalmente a acumulação de metais nos vários tecidos das plantas apresenta a seguinte ordem decrescente: raízes > caule > folhas > frutos > sementes quando a fonte dos metais pesados é proveniente do solo. A absorção devido à deposição foliar pode mudar essa ordem, especialmente para Pb. O deslocamento do mercúrio é relativamente rápido em certos tipos de plantas e menor em outras. O movimento do Hg é maior quando o metal entra na planta pelas folhas e caule. Como para o Cd, a formação da ligação Hg-S, pode restringir o movimento dos elementos na planta (Fergusson 1990).

Os metais tóxicos entram nas células das plantas por meio do mesmo processo de absorção que move os íons metálicos micronutrientes essenciais: os metais do grupo A (ex: K, Ca, Mg), preferencialmente ligados a grupos ricos em oxigênio (como o grupo carboxílico); os metais do grupo B (ex: Hg, Pb, Pt, Au), ligados preferencialmente com ligantes ricos em enxofre e nitrogênio (como os aminoácidos) e os metais (ex: Cd, Cu, Zn), que mostram preferências intermediárias, com tendência para as características do grupo B (Nieboer & Richardson 1980).

A quantidade de metal absorvido pela planta depende da concentração e especiação do metal na solução do solo; do movimento do metal do solo para a superfície da raiz; do transporte da superfície da raiz para dentro da raiz e do deslocamento da raiz para o broto (Wild 1988). Mudanças evolucionárias resultaram em espécies de plantas capazes de tolerar e acumular altas concentrações de metais específicos (As, Ni, Zn, Cr, Co, Se, Cu).

A absorção de um metal presente no solo pela planta (uptake) pode ser estimada pelo coeficiente de absorção biológico (BAC) (Fergusson 1990).

$$BAC = \frac{[M_p]}{[M_s]}$$

Onde $[M_p]$ é a concentração do elemento na planta e $[M_s]$ é a concentração do elemento no solo.

BAC é um dos importantes parâmetros biogeoquímicos usados na exploração mineral (Brooks 1983). Alloway *et al.* (1988) definiu-o como coeficiente de acumulação biológico enfatizando que a absorção do elemento pela planta pode ser avaliada usando esse coeficiente. Além disso, eles sugeriram que a fração do metal solúvel na água do solo, provavelmente representa a fração do metal disponível para a absorção pela planta.

Com relação a qualquer metal, as plantas podem ser classificadas como acumuladoras, indicadoras e excludentes do elemento (Brooks 1983). Plantas acumuladoras têm a habilidade de absorver altas concentrações de certos metais sem efeitos tóxicos para elas. Plantas indicadoras são aquelas cuja absorção é proporcional à quantidade do metal no solo, podendo ser usadas como indicadoras da fonte e da intensidade de concentração no solo (Fergusson 1990).

A habilidade da planta em restringir a absorção de um elemento tóxico, qualquer que seja a sua quantidade no solo é conhecido como mecanismo de exclusão (Brooks 1998). Esse mecanismo pode operar na interface solo-raiz, dentro das raízes ou em outro nível mais alto da planta.

Plantas que acumulam metais em altas concentrações são tidas como hiperacumuladoras. Esse termo foi usado pela primeira vez por Brooks *et al.* (1977) para descrever plantas que absorvem e acumulam mais que 1000 µg do metal por g, massa seca.

De acordo com Visoottiviseth *et al.* (2002), a capacidade de ambas as espécies de samambaias *Pityrogramma calomelanos* e *Pteris vittata* crescerem saudavelmente em locais contaminados e de hiperacumularem arsênio indica os seus potenciais, sem precedentes, para a fitoremediação de solos contaminados por arsênio.

O termo fitoremediação aplica-se à utilização de plantas com a finalidade de remover ou minimizar substâncias tóxicas do ambiente. As tecnologias de fitoremediação podem ser desenvolvidas para diferentes aplicações na remediação do meio ambiente e são classificadas nos seguintes tipos: fito extração, fito estabilização, rizofiltração e fito degradação.

A fito extração, também chamada de fito acumulação, refere-se à absorção e ao deslocamento de contaminantes metálicos do solo pelas raízes da planta para as partes que crescem acima do solo (EPA 1998). A seleção de plantas para fito extração do As deve atender a critérios como tolerância a altas concentrações desse elemento, alto fator de bioacumulação, tempo de vida curto, alta taxa de propagação, larga distribuição e alta biomassa (Visoottiviseth *et al.* 2002).

Estudos realizados por Tu *et al.* (2004), em fitoremediação de água subterrânea contaminada por As usando a samambaia *P. vittata*, mostraram que essa samambaia foi eficiente na absorção de As da água contaminada e capaz de reduzir as concentrações de As na água a níveis abaixo de 10 µg/g, em 3 dias.

Conforme Luongo & Ma (2005), a implementação efetiva da técnica de fitoremediação utilizando samambaias hiperacumuladoras requer entendimento dos mecanismos de tolerância do As, acumulação e transporte nestas plantas. Afirmam também que, apesar de muita pesquisa já ter sido conduzida para entender os mecanismos da detoxificação e hiperacumulação de As na *P. vittata*, ainda não foi esclarecido por que a *P. vittata* é tão eficiente na acumulação do As.

Concentrações de Metais Pesados em Solos e Plantas

Diferentes fatores como o tipo de planta, o tecido da planta, o nível do elemento no solo, a disponibilidade do elemento no solo, a distância entre a planta e a fonte do elemento, a estação do ano, as condições climáticas e a absorção através das folhas, influenciam o nível real de um elemento encontrado em uma planta. Devido a esses fatores, a concentração dos elementos pesados em plantas varia bastante (Fergusson 1990).

A Tabela 2.1 apresenta o intervalo normal de concentrações de metais em solos ($\mu\text{g/g}$, peso seco) e em plantas ($\mu\text{g/g}$, peso seco) (Bowen 1979, Alloway 1995) e a concentração crítica em solos e plantas. A concentração total crítica no solo é o intervalo de valores cuja toxicidade é considerada possível. A concentração crítica em plantas é o nível cujos efeitos de toxicidade são prováveis (Kabata-Pendias & Pendias, 1984).

Tabela 2.1 - Intervalo normal de concentrações de metais em solos ($\mu\text{g/g}$, peso seco) e em plantas ($\mu\text{g/g}$, peso seco) e a concentração crítica em solos e plantas

Elemento	Intervalo normal em solos *	Concentração total crítica em solos +	Intervalo normal em plantas *	Concentração crítica em plantas ++	
	$\mu\text{g/g}$	$\mu\text{g/g}$	$\mu\text{g/g}$	<i>a</i>	<i>b</i>
Ag	0,01–8	2	0,1–0,8	–	1–4
Al	5000–45000		6–3500		
As	0,1–40	20–50	0,02–7	5–20	1–20
Au	0,001–0,02	–	$< 0,0017$	–	< 1
Cd	0,01–2,0	3–8	0,1–2,4	5–30	4–200
Co	0,5–65	25–50	0,02–1	15–50	4–40
Cr	5–1500	75–100	0,03–14	5–30	2–18
Cu	2–250	60–125	5–20	20–100	5–64
Fe	30000->100000		30–920		
Hg	0,01–0,5	0,3–5	0,005–0,17	1–3	1–8
I	0,1–16		0,03–12		
Mn	20–10000	1500–3000	20–1000	300–500	100–7000
Mo	0,1–40	2–10	0,03–5	10–50	–
Ni	2–750	100	0,02–5	10–100	8–220
Pb	2–300	100–400	0,2–20	30–300	–
Rb	< 20 –140		44–130		
Sb	0,2–10	5–10	0,0001–0,2	–	1–2
Se	0,1–5	5–10	0,001–2	5–30	3–40
Sn	1–200	50	0,2–6,8	60	63
Sr	10–3500		6–1500		
Tl	0,1–0,8	1	0,03–3	20	–
U	0,7–9	–	0,005–0,06	–	–
V	3–500	50–100	0,001–1,5	5–10	1–13
W	0,5–83	–	0,005–0,15	–	–
Zn	1–900	70–400	1–400	100–400	100–900

Fontes e notas:

* Dados principalmente de Bowen 1979.

+ A concentração total crítica no solo é o intervalo de valores acima cuja toxicidade é considerada possível (Kabata-Pendias & Pendias 1992).

++ A concentração crítica em plantas é o nível acima cujos efeitos da toxicidade são prováveis. *a*, dados de Kabata-Pendias & Pendias (1992); *b*, valores prováveis que podem causar 10% de enfraquecimento na vitalidade da planta no campo; dados de McNichol & Beckett (1985).

2.4.1 Assimilação e Acumulação de Hg e As em Plantas

Mercúrio em Plantas

Informações sobre a absorção e o metabolismo do Hg em plantas são escassas devido ao fato de o Hg não apresentar fito toxicidade nos níveis normalmente encontrados nos solos. Em geral, a disponibilidade do Hg do solo para as plantas é baixa e as raízes servem como uma barreira para a absorção do Hg (Lindberg *et al.* 1979).

As concentrações de Hg nas partes da planta que se encontram acima do solo são basicamente dependentes da absorção de Hg⁰ proveniente do ar através das folhas. O deslocamento do mercúrio dentro da planta é relativamente mais reduzido do que para os outros metais. Entretanto, resíduos de pesticidas/fungicidas contendo Hg, aplicados na forma de spray, podem, em alguns casos, ser absorvido por plantas (ex: arroz) e deslocados para as partes comestíveis (Patra *et al.* 2004). De acordo com Mosbaek *et al.* (1988) o mercúrio presente no ar contribui significativamente para o teor de Hg em grãos e conseqüentemente para o homem.

Uma parte do mercúrio emitido por determinada fonte na atmosfera é absorvida pelas folhas das plantas e migra para o húmus através da queda das folhas. Conseqüentemente, as folhas das plantas podem ser usadas como um indicador para a avaliação do Hg geralmente presente no ar (Patra & Sharma 2000).

A absorção de Hg tem sido observada em plantas específicas como briófitas, líquens, plantas de regiões pantanosas e grãos. Plantas aquáticas, em geral, são espécies bioacumuladoras de Hg (Patra *et al.* 2004). Os mais altos valores de Hg encontrados em plantas do rio Madeira, na bacia Amazônica, foram de 0,91 e 1,04 µg/g para a *Victoria amazônica* e *Erchornia crassipes*, respectivamente (Martinelli *et al.* 1988).

Os possíveis mecanismos que causam a fito toxicidade ao Hg são: (a) Mudanças na permeabilidade da membrana da célula; (b) reações com o grupo sulfidril (-SH) e, conseqüentemente, perturbação de qualquer função em que proteínas estejam envolvidas; (c) afinidade e reação com grupos fosfatos e ativação dos grupos ADP ou ATP; (d) troca de íons essenciais por mercúrio. A substituição dos átomos de magnésio presentes na clorofila por átomos mercúrio impede a fase clara e escura da fotossíntese. O mercúrio, em baixas concentrações, apresenta efeito tóxico em microrganismos presentes no solo (Patra & Sharma 2000).

Arsênio em Plantas

Em comum com a maioria dos elementos, o grau de absorção de arsênio do solo pelas plantas varia bastante entre as diferentes espécies de plantas. Diferente de alguns organismos marinhos e de água doce, nos quais altas concentrações têm sido encontradas (acima de 1000 mg As/kg peso fresco, em algumas macrófitas, similar ao encontrado nos sedimentos), o nível de As em plantas terrestres permanece bem abaixo do nível encontrado no solo (O'Neill 1995).

É raro encontrar em plantas terrestres acumulação de arsênio que possa alcançar níveis (> 1mg/kg, peso fresco) que sejam prejudiciais a animais e ao homem (Dudka & Miller 1999). Em geral, as raízes contêm níveis mais elevados de As que o caule, folhas ou frutos.

Devido ao fato de a concentração de As em plantas terrestres ser geralmente baixa, a absorção de As provenientes desta fonte por animais é também baixa. Um estudo realizado por Thornton & Abrahams (1983) revela que a ingestão de As de solos pode ser a principal fonte para o caso de contaminação de animais de criação que se alimentam em pastos. A quantidade de solo ingerido varia com a estação, sendo menor na estação em que o pasto está bem desenvolvido.

Larsen *et al.* 1992, encontrou níveis significativos de As em vegetais e em grãos comestíveis cultivados em solos contaminados com arsênio. Quantidades significativas de arsênio também foram encontradas em cenouras (*Daucus carota L.*) e outros vegetais cultivados em solos contaminados (Pyles & Woolson 1982; Helgessen & Larsen 1998).

O arsênio, nas formas inorgânicas e orgânicas, usado como pesticida, desfolhante de plantas e herbicidas, pode acumular-se nos solos e nas plantas. A absorção, neste caso, ocorre principalmente através das folhas. Os resíduos da aplicação desses compostos podem levar a alto nível de As no solo e os efeitos da fito toxicidade permanecem por longos períodos, mesmo depois de a aplicação ter cessado (O'Neill 1995).

O As disponível no solo é melhor indicador de fito toxicidade que a concentração de As total. A quantidade de As, solúvel ou potencialmente solúvel, no solo varia largamente com o pH do solo, Eh e a presença de outros componentes como Fe, Al, matéria orgânica e os minerais presentes nas argilas. Em geral, há um incremento nos efeitos da toxicidade em plantas quando os solos tornam-se mais ácidos, particularmente na ocorrência de valores de pH abaixo de 5, quando as espécies ligadas ao As, como os oxicompostos de Fe e Al tornam-se mais solúveis. Entretanto, de acordo com Campbell *et al.* (1985), a absorção de As por plantas também apresenta significativo incremento em solos calcáreos (pH 8).

A fito toxicidade do arsênio é dependente de suas espécies; o arsenito, As(III), é muito mais fito tóxico que o arsenato, As(V) (Burlo *et al.* 1999). O arsênio inorgânico inibe a atividade enzimática e o arsênio inorgânico trivalente reage com os grupos sulfidrilas das proteínas afetando muitas enzimas que contêm tais grupos. Em virtude da variedade de reações que envolvem os grupos sulfidrilas e fósforo, o arsenito e o arsenato podem interferir em vários processos fisiológicos e bioquímicos da planta.

O As compete com a absorção de P, causando deficiência desse elemento, resultando na aparência vermelho escura das folhas (Otte & Ernst 1994). Outros principais caracteres afetados nas plantas devido à toxicidade do arsênio são: a altura da planta, o número de folhas, o número de vagens e o comprimento dos legumes, a inibição do crescimento do broto (em cereais) e a produção da massa seca.

2.4.2 Bioindicação usando Briófitas

As briófitas constituem um grupo de plantas verdes, sem raízes, mas com um rizóide composto por pêlos absorventes. São também desprovidas de verdadeiro caule e folhas e não apresentam um sistema vascular. Por isso desenvolvem-se preferencialmente em locais úmidos e protegidos da luz direta do sol, como faces protegidas de pedras e falésias e ramos de árvores. No entanto, algumas espécies de musgos também são encontradas em desertos relativamente secos e em grandes áreas ao norte do Círculo Ártico.

Por serem avasculares, o transporte de nutrientes é feito por difusão, o que implica no tamanho minúsculo dessas plantas. Formam um grupo pioneiro: as mais simples e primitivas plantas terrestres, as quais habitaram a terra após a migração dos ambientes aquáticos. Essa adaptação ao meio terrestre é parcial, já que necessitam de umidade suficiente para crescimento vegetativo, maturação dos órgãos sexuais e fertilização.

As briófitas são agrupadas em três filós: *Hepaticophyta* (as hepáticas), *Anthocerotophyta* (os antóceros) e *Bryophyta* (musgos) (Portal da Escola 2005). Os musgos são as briófitas mais comuns, o que faz desse grupo o terceiro mais diversificado entre as plantas verdes. As colônias de musgos são um importante elemento em muitos ecossistemas, desde a tundra à floresta tropical: elas reduzem a erosão dos solos, servem de reservatórios de água e nutrientes, fornecem abrigo à micro fauna e funcionam como viveiros para outras plantas em processos de sucessão e regeneração.

As briófitas hepáticas apresentam geralmente hábito prostrado e achatado, crescem rente a solos úmidos como em barrancos sombreados e, em alguns casos, em superfícies de águas paradas. Os musgos têm estruturas parecidas com minúsculas folhas eretas, arrançadas em forma de espirais. As briófitas possuem alta capacidade de acumular contaminantes de soluções devido à ausência de película em seus tecidos e abundância de sítios de troca catiônica nas paredes de suas células (Gerdol *et al.* 2000).

Existem vários métodos que permitem avaliar a concentração e os efeitos de contaminantes no meio ambiente. Um dos métodos mais usados nas últimas décadas tem sido a bioindicação (Villares *et al.* 2001). Existem duas categorias de organismos na bioindicação, a dos biosensores e a dos bioacumuladores (Ardnt *et al.* 1995, Debenay & Beckeichler 1996).

O biosensor ou indicador de efeito ou indicador de reação (Ardnt *et al.* 1995) ou ainda indicador de resposta caracteriza-se pelas reações bioquímicas, fisiológicas ou ecológicas que manifesta frente à ação de um agente estressor. O estresse fisiológico é evidenciado, por exemplo, pela redução na taxa de crescimento, na capacidade reprodutiva ou na modificação do comportamento.

O bioacumulador ou indicador de acumulação caracteriza-se por um aumento na concentração de um poluente em seus tecidos, refletindo os níveis de concentração dessas substâncias no ambiente e o grau de exposição dos organismos às mesmas sem, contudo, mostrar danos passíveis de serem reconhecidos em um curto espaço de tempo.

Para um organismo ser considerado um bom bioindicador, ele tem de preencher uma série de pré-requisitos (Phillips 1980). As briófitas possuem certas características que fazem delas excelentes bioindicadores: estão fixas em um lugar, não têm raízes, têm ampla distribuição geográfica e alta capacidade de acumular contaminantes, aumentando consideravelmente o nível de detecção do elemento.

Conforme Klein *et al.* (1991), a análise de metais em água revela o estado de poluição do vetor contaminante primário, fornecendo somente uma descrição momentânea e sujeito a dificuldades de análise, devido aos baixos níveis de metais, geralmente encontrados em águas. Outra maneira de se obter a descrição do nível de poluição da água é através da análise de sistemas que estejam em contato direto com a água e que sejam capazes de interagir com a poluição metálica num espaço de tempo, como sedimentos e musgos aquáticos.

As briófitas têm sido largamente usadas em estudos para monitorar poluentes do ar como metais traço e radionuclídeos e na localização de fontes de poluição (Ross 1990, Giovani *et al.* 1994; Zechmeister 2001). Também podem ser usadas na prospecção biogeoquímica de minerais, pois concentra muitos metais que estão em excesso no solo ou em outros substratos (Samecka-Cymerman & Kempers 1992, 1993).

De acordo com Nimis *et al.* (2002), nos últimos anos as briófitas também têm sido usadas para monitorar a poluição em ambientes aquáticos como córregos e lagos. Transplantes de briófitas têm sido usados em rios com escassa ou esporádica vegetação dessas plantas para monitorar os efeitos de descargas industriais, mineração de metais e mobilização de metais traço em córregos acidificados (Benson-Evans & Williams 1976, Ramussen & Andersen 1999, Mersch *et al.* 1993, etc.).

CAPÍTULO 3

AMOSTRAGEM E MÉTODOS ANALÍTICOS

3.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

Para a amostragem, estabeleceu-se inicialmente um plano de coleta baseado em estudos anteriores (Cruz 2002, Buscher 1992, Zeferino *et al.* 1996, Eleutério 1997, FEAM 1998), os quais já haviam detectado a presença de Hg, As e outros metais em água, sedimento, solos e rochas da região. Peixes e anfíbios, amostras de plantas, amplamente distribuídas na região incluindo musgos e briófitas hepáticas, diversos tipos de samambaias foram coletadas com o intuito de avaliar a bioacumulação de Hg e As e outros metais nestas espécies.

Coincidentemente à realização deste trabalho de tese foi aprovado o projeto de cooperação internacional CNPq-690018/01-0, entre o Serviço de Química e Radioquímica (TR2) do CDTN/CNEN e o setor analítico do Umweltforschungszentrum (UFZ), Leipzig, Alemanha. Como metas comuns, desse projeto e do trabalho de tese, constavam o exercício de intra e intercomparação de resultados de análise de vários elementos em amostras ambientais e a otimização e a validação da metodologia para a determinação de Hg total. Ressalta-se, portanto, da importância da participação neste programa de intra e intercomparação por agregar qualidade e confiabilidade aos resultados analíticos gerados.

Este capítulo relata as técnicas/metodologias selecionadas, através desta intra e intercomparação laboratorial, que foram usadas neste trabalho como também a otimização e a validação da metodologia para a determinação de Hg total em amostras ambientais. Além da descrição da amostragem, este capítulo também aborda a preparação das amostras coletadas e as técnicas de preservação usadas.

3.2 AMOSTRAGEM E PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostragens estenderam-se ao longo dos principais córregos da Estação Ecológica do Tripuí (EET) e adjacências, no ribeirão do Carmo na cidade de Mariana e no distrito de Monsenhor Horta e no córrego Água Suja, em Antônio Pereira (Figura 1.1 e Figura 1.2).

O plano de coleta para a EET foi o mesmo estabelecido por Cruz (2002), no qual se tentou coletar as amostras antes e após a confluência das principais drenagens, permitindo conhecer a contribuição geoquímica de cada drenagem (Figura 1.2), adotando inclusive a mesma codificação dos pontos de amostragem. Para os outros locais mostrados na Figura 1.1, o plano de amostragem foi baseado em estudos anteriores (Buscher 1992, Eleutério *et al.* 1997, FEAM 1998, Borba 2002), cujos locais apresentaram contaminação por Hg, As e outros metais pesados conjugada com a presença de espécies nativas de samambaias.

Para as coletas, duas campanhas foram realizadas: em julho de 2002 e em fevereiro e março de 2003. A primeira campanha foi realizada com o objetivo de reconhecimento das áreas, averiguação da flora, como também a coleta de algumas amostras de sedimento, solo, diversos tipos de samambaias, água, briófitas e peixes da Estação Ecológica do Tripuí e do ribeirão do Carmo, em Monsenhor Horta.

Na segunda campanha, foram coletadas as seguintes amostras: briófitas; samambaias das espécies *Pteris vittata* e *Pityrogramma calomelanos*, as quais são citadas na literatura como hiperacumuladoras de arsênio e uma amostra da samambaia da espécie *Pteridium aquilinum*, cujo broto é usado como alimento; o solo agregado às raízes dessas plantas; diferentes espécies de peixe e algumas espécies de rã e sapo.

A relação de amostras com as respectivas identificações e coordenadas UTM dos locais de amostragem estão descritas na Tabela 3.1 e as fotos de alguns locais de coleta (MH-01, MH-02, TP-10, TP-18, TP-25 e MC-01) estão mostradas na Figura 3.1.

3.2.1 Solo e Sedimento

As amostras de solo foram coletadas adotando os seguintes procedimentos: para a verificação do teor de Hg com a profundidade, foi coletado aproximadamente 0,5 kg de solo nas profundidades 30, 60 e 90 cm usando um amostrador manual de profundidade (JMC back saver handle); o solo agregado às raízes das samambaias foi retirado sacudindo as raízes dentro de um saco plástico e o solo agregado às briófitas usando-se uma espátula. Para as coletas das amostras de sedimento de fundo (SD1 e SD3) e dos sedimentos de planície de inundação (SD2, SDT) utilizou-se uma pá de plástico e sacos plásticos de polietileno para o acondicionamento das amostras.

Uma vez no laboratório, as amostras de solo e sedimento foram secas à temperatura ambiente em bandejas de aço inox e quarteadas. Um terço de cada amostra foi guardado e os dois terços restantes de cada amostra passaram por duas etapas de peneiramento. Na primeira etapa, as amostras foram peneiradas em duas frações granulométricas (>2 mm e <2 mm).

Com a fração <2 mm das amostras da primeira coleta executou-se o segundo peneiramento obtendo cinco frações granulométricas (2,0–0,59; 0,59–0,21; 0,21–0,149; 0,149–0,062; <0,062 mm). Na segunda coleta, somente três frações foram preparadas (2,0–0,59; 0,59–0,062; <0,062 mm) tendo como base o tratamento estatístico realizado pelo setor analítico do Umweltforschungszentrum (UFZ), no qual se concluiu que esse número de frações era suficiente para a avaliação dos resultados (Palmieri & Moreira 2004). Cada fração foi pesada e o peso em percentagem de cada fração foi calculado, obtendo-se assim uma estimativa da análise granulométrica das amostras.

Tabela 3.1 - Relação das amostras coletadas com as respectivas identificações e coordenadas UTM dos locais de amostragem

Ponto (data coleta)	Coordenadas UTM	Descrição do local	Tipo amostra (Identificação das amostras)
MH-01 (2/07/02)	678 304 7 749 282	Ribeirão do Carmo - Monsenhor Horta	Água (MH-01), Sedimento (SD1) Samambaia/solo (SBC)/SM1
MH-02 (2/07/02)	677 419 7 749 099	Ribeirão do Carmo – Monsenhor Horta	Água (MH-02) Sedimento (SD2)
TP-01 (2/07/02)	652 087 7 744 917	Córrego Tripuí (debaixo da estrada de ferro)	Água (TP-01), Sedimento (SD3) Samambaias/solo (SBT1-SBT2)/SSBT1 Samambaia/solo (SBT3)/SSBT3
TP-09 13/02/03	649 928 7 745 120	Córrego Botafogo	Água (TP-09), Sedimento de inundação (SDT) Briófitas/solo (AM1TP09-AM2TP09-AM3TP09- AM4TP09)/SB9 Solo em 3 profundidades (SA1- SA2- SA3) Samambaia (broto, caule e folha) (BSC-CSC-FSC)
TP-10 13/02/03	650 242 7 745.315	Afluente do córrego Botafogo (debaixo da ponte de 1700)	Água (TP-10) Briófitas/solo (AM1TP10-AM5TP10-AM6TP10)/SB10 Solo em 3 profundidades (SB1-SB2-SB3)
TP-16 13/02/03	650.967 7 745 494	Córrego Tripuí (antes da confluência com o córrego Botafogo)	Água (TP-16) Briófitas/solo (AM1TP16-AM7TP16-AM8TP16)/SB16 Solo em 3 profundidades (SC1-SC2-SC3)
TP-18 (13/02/03)	652 101 7 744 961	Córrego Tripuí (depois da confluência com o córrego Botafogo)	Água (TP-18), Briófitas/solo (AM8TP18- AM78TP18)/SB18 Solo em 3 profundidades (SF1-SF2-SF3) <i>Pteris vittata</i> (folhas-rizoides)/solo (PVTP18 – RPVTP18)/ SPV18
TP-20 (13/02/03)	651 237 7 745 313	Córrego Tripuí (depois da confluência com o córrego Botafogo)	Água (TP-20) Briófitas/solo (AM1TP20-AM4TP20-AM8TP20)/SB20 Solo em 3 profundidades (SD1-SD2-SD3) <i>Pteris vittata</i> (folhas)/solo (PVTP20)/SPV20
TP-25 (13/02/03)	652 306 7 745 215	Lago dos Fortes - (Estação Ecológica do Tripuí)	Água (TP-25), Solo em 3 profundidades (SE1-SE2-SE3) Anfíbios
MH-03 (26/03/03)	676 762 7 749 122	Ribeirão do Carmo Monsenhor Horta	<i>Pteris vittata</i> (folhas-rizoides)/solo (PMH1- RPMH1)/SPH1
MH-04 (26/03/03)	676 291' 7 748 956	Ribeirão do Carmo - Monsenhor Horta	<i>Pteris vittata</i> (folhas-rizoides)/solo (PMH2- RPMH2)/SPH2
AP-01 (26/03/03)	658 496 7 755 080	Córrego Água Suja – Antônio Pereira	<i>Pteris vittata</i> (folhas-rizoides)/solo (PAP1- RPAP1)/SPP1
AP-02 (26/03/03)	658 395 7 755 080	Córrego Água Suja – Antônio Pereira	<i>Pteris vittata</i> (folhas-rizoides)/solo (PAP2-RPAP2)/ SPP2
MC-01 (26/03/03)	663 945 7 746 302	Ribeirão do Carmo - Mariana	<i>Pteris vittata</i> (folhas)/solo (PMC)/SPMC <i>Pityrogramma calomelanos</i> (folhas) (CMC)

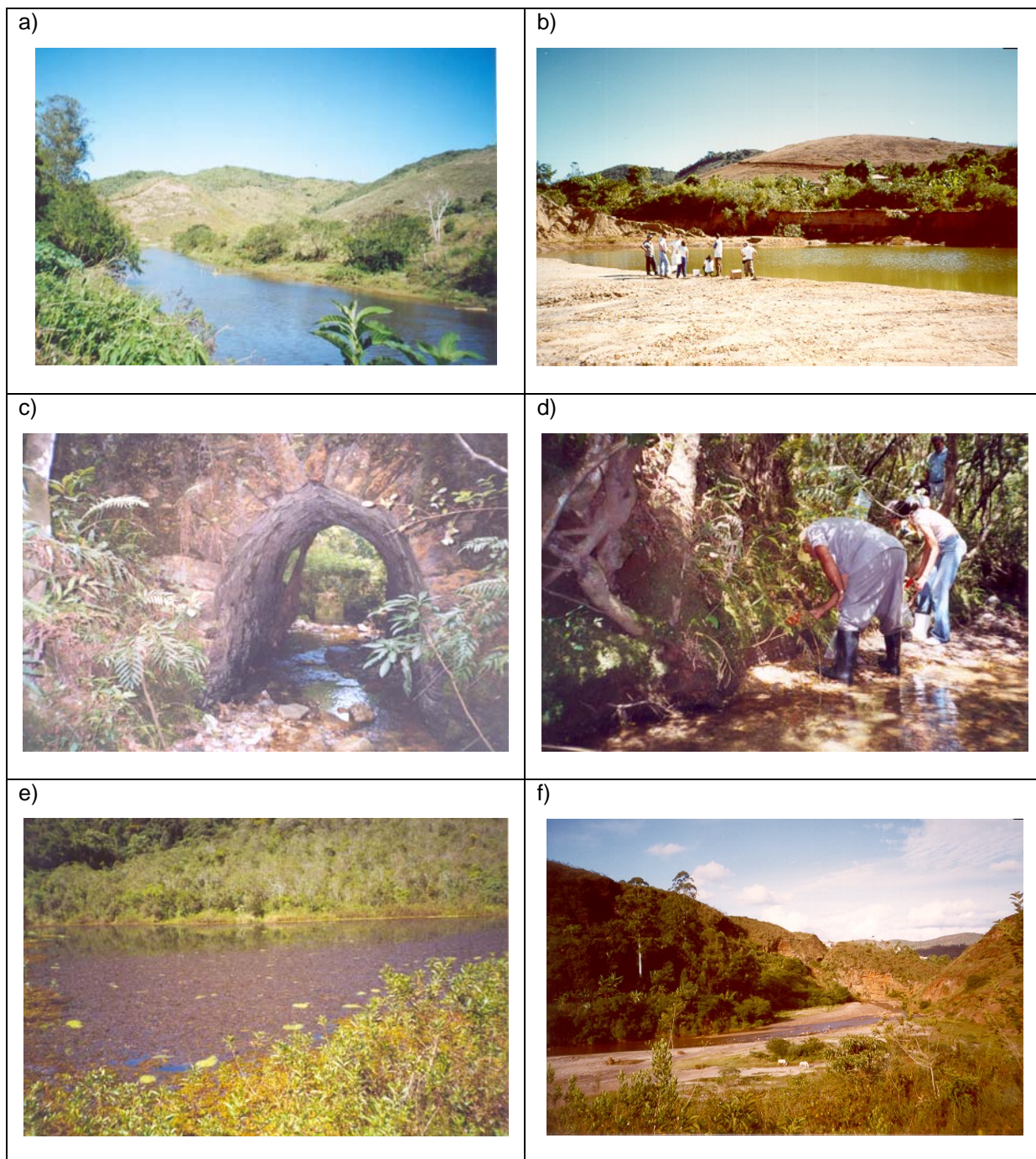


Figura 3.1 – Fotos dos seguintes locais de coleta: (a) MH-01- ribeirão do Carmo em Monsenhor Horta, (b) MH-02- cava resultante do garimpo às margens do ribeirão do Carmo/Monsenhor Horta, (c) TP-10- afluyente do córrego Botafogo (debaixo da ponte construída “nos 1700”), (d) TP-18- córrego Tripuí na EET (e) TP-25- lago dos Fortes na EET, (f) MC-01- ribeirão do Carmo à juzante da cidade de Mariana.

As análises das amostras de solo e sedimento foram feitas nas amostras secas à temperatura ambiente. Para a obtenção dos resultados dos diversos elementos nessas amostras na base seca foi necessária à determinação da umidade de cada amostra e, a seguir, fez-se a correção dos resultados. A umidade da amostra de sedimento foi determinada através da diferença de peso entre a amostra seca à temperatura ambiente e depois de seca a 105 °C, até peso constante, em estufa com temperatura controlada. Para as amostras de solo a umidade foi determinada a 110 °C por 4 horas. No ANEXO I estão apresentados os teores de umidade (%) das amostras de solo e sedimento.

3.2.2 Plantas

Materiais botânicos tais como briófitas, samambaias, líquens, folhas de plantas superiores, etc., vêm sendo usados desde 1950 para biomonitorar metais pesados. Nesse sentido, foram coletadas as seguintes amostras: briófitas hepáticas, musgos e samambaias.

As briófitas foram coletadas nas margens dos córregos, próximo ao nível d'água, em cinco pontos da EET. Tentou-se no campo coletar as diferentes espécies separadamente, sendo que no laboratório foi feita nova triagem com a assistência de Miriam Borba Roschel, especialista em botânica. Uma pequena porção de cada espécie de amostra foi enviada ao Instituto de Pesquisas do Jardim Botânico do Rio de Janeiro, onde as diferentes espécies de briófitas foram identificadas pela pesquisadora Dra. Denise Costa, especialista em briófitas.

Na preparação das amostras de briófitas procedeu-se inicialmente, em cada uma das amostras, à retirada do excesso do solo agregado com uma espátula e a seguir à exaustiva lavagem com água de torneira para a completa remoção do solo. Então, realizaram-se outras lavagens com água destilada e deionizada, sendo o excesso de água restante na amostra retirado usando-se papel toalha como mata borrão e fluxo de ar de uma capela com exaustão. Após esta etapa, as amostras foram armazenadas em sacos plásticos e mantidas em freezer até serem liofilizadas.

Com relação às samambaias, tentou-se sempre que possível coletar as amostras dessas plantas com as respectivas raízes. Após a separação das folhas das raízes, essas amostras foram também lavadas com água de torneira, água destilada e deionizada sendo o excesso de água final retirado como nas briófitas. Da amostra da samambaia *Pteridium aquilinum* foram separados os brotos do caule e da folha, tornando-se amostras distintas. Em seguida, as folhas e rizomas das samambaias foram picadas, armazenadas em sacos plásticos e mantidas em freezer até serem liofilizadas.

Na Tabela 3.2 estão descritos os locais de coleta, a identificação das amostras e das famílias e espécies de briófitas hepáticas e musgos coletados e na Tabela 3.3 estão descritas as espécies das samambaias coletadas, o local da coleta e a identificação das partes das samambaias analisadas (folha e rizoma) e do solo agregado.

Tabela 3.2 – Local de coleta e identificação das amostras e das famílias e espécies dos musgos e das briófitas hepáticas

Local coleta	Amostra	Tipo amostra (família)	Espécie
TP-09	AM1	Musgo (Leucobryaceae)	<i>Leucobryum martianum</i> (Hornsh.) Hampe
	AM2	Musgo (Hypnaceae)	<i>Vesicularia vesicularis</i> (Schwaegr.) Broth.
	AM3 (Am. composta)	1) Musgo (Hypnaceae) 2) Hepática (Lejeuneaceae)	1) <i>Isopterygium subbrevisetum</i> (Hampe) Broth. 2) <i>Calypogeia laxa</i> (Gottsche&Lindenb.)
	AM4	Hepática (Marchantiaceae)	<i>Dumortiera hirsuta</i> (Sw.) Nees
TP-10	AM1	Musgo (Leucobryaceae)	<i>Leucobryum martianum</i> (Hornsh.) Hampe
	AM5	Musgo (Rhizogoniaceae)	<i>Pyrrhobryum spiniforme</i> (Hedw.) Mitt.
	AM6	Musgo (Sematophyllaceae)	<i>Sematophyllum subsimplex</i> (Hedw.) Mitt.
TP-16	AM1	Musgo (Leucobryaceae)	<i>Leucobryum martianum</i> (Hornsh.) Hampe
	AM7 (am. composta)	1) Hepática (Marchantiaceae) 2) Hepática (Monocleaceae)	1) <i>Marchantia chenopoda</i> (Lindenb.) 2) <i>Monoclea gottschei</i> (Lindenb.)
	AM8	Hepática (Pelliaceae)	<i>Noteroclada confluens</i> (Tayl.)
TP-18	AM8	Hepática (Pelliaceae)	<i>Noteroclada confluens</i> (Tayl.)
	AM78 (am. composta)	1) Hepática (Marchantiaceae) 2) Hepática (Monocleaceae) 3) Hepática (Pelliaceae)	1) <i>Marchantia chenopoda</i> (Lindenb.) 2) <i>Monoclea gottschei</i> (Lindenb.) 3) <i>Noteroclada confluens</i> (Tayl.)
	AM8	Hepática (Pelliaceae)	<i>Noteroclada confluens</i> (Tayl.)
TP-20	AM1	Musgo (Leucobryaceae)	<i>Leucobryum martianum</i> (Hornsh.) Hampe
	AM4	Hepática (Marchantiaceae)	<i>Dumortiera hirsuta</i> (Sw.) Nees
	AM8	Hepática (Pelliaceae)	<i>Noteroclada confluens</i> (Tayl.)

Tabela 3.3 - Local de coleta e identificação das amostras e das espécies das samambaias e do solo agregado coletados

Local de coleta	Espécie da samambaia (parte analisada)	Identificação das amostras de samambaia	Identificação das amostras de solo
MH-01	<i>Thelypteris sp</i> (folhas)	SBC	SM1
TP-01	<i>Thelypteris sp.</i> (folhas)	SBT1	SSBT1
TP-01	<i>Pteris vittata</i> (folhas)	SBT2	SSBT1
TP-01	<i>Blechnum sp.</i> (folhas)	SBT3	SSBT3
TP-09	<i>Pteridium aquilinum</i> (broto/caule/folha)	BSC/CSC/FSC	-
TP-18	<i>Pteris vittata</i> (folhas/rizoma)	PVTP18/ RPVTP18	SPV18
TP-20	<i>Pteris vittata</i> (folhas)	PVTP20	SPV20
MH-03	<i>Pteris vittata</i> (folhas/rizoma)	PMH1/RPMH1	SPH1
AP-01	<i>Pteris vittata</i> (folhas/rizoma)	PAP1/RPAP1	SPP1
AP-02	<i>Pteris vittata</i> (folhas/rizoma)	PAP2/RPAP2	SPP2
MC-01	<i>Pteris vittata</i> (folhas)	PMC	SPMC
MC-01	<i>Pityrogramma calomelanos</i> (folhas)	CMC	SPMC

Na Figura 3.2 estão mostradas as fotos de uma samambaia da espécie *Pteris vittata* e de parte de uma lateral do córrego Botafogo onde pode-se ver a presença de uma espécie de briófitas coletada.

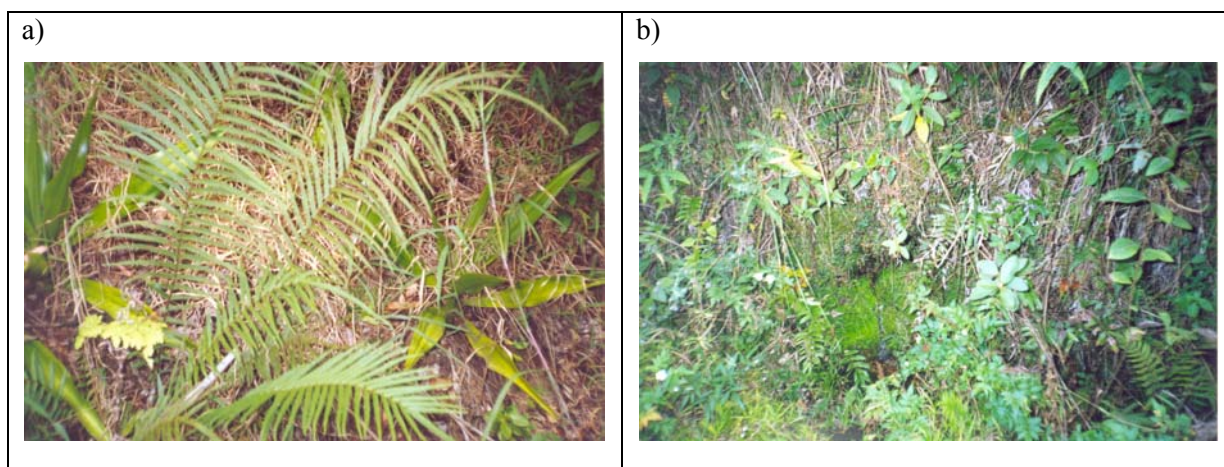


Figura 3.2 – Espécies de plantas coletadas: (a) *Pteris vittata* em Mariana (MC-01) e (b) Briófitas no córrego Botafogo (TP-09).

Para a conservação das amostras de planta, peixe e anfíbio foi usada a técnica de liofilização ou *freeze drying*, indispensável para a estocagem dessas amostras biológicas, devido à completa eliminação da água presente na amostra. Essa técnica, pelo fato de não ser destrutiva, também é de fundamental importância quando se necessitam da determinação de elementos voláteis como mercúrio e arsênio. Além da desidratação, a liofilização promove a concentração dos elementos traço na amostra, condição que melhora significativamente a determinação desses elementos em amostras ambientais.

O processo de liofilização foi conduzido a $-48\text{ }^{\circ}\text{C}$ e vácuo $<133 \times 10^{-3}$ mBar, usando o equipamento Freeze Dry System Modelo 77520 da LABCONCO. A seguir, as amostras foram moídas usando o moinho da marca GlenMills MHM4, tomando-se o cuidado de sempre limpar o moinho ao trocar de amostra e descartar a primeira alíquota da amostra seguinte. Após o peneiramento (0,149 mm), as amostras foram transferidas para frascos de polietileno e estocadas em dessecadores para evitar absorção da umidade do ar.

3.2.3 Peixes e anfíbios

Os peixes provenientes do ribeirão do Carmo foram pescados por caniço e anzol, imediatamente acondicionados em sacos plásticos e gelo ($4\text{ }^{\circ}\text{C}$) e transportados em recipientes refrigerados até o laboratório. Os peixes e anfíbios da EET foram capturados e identificados pelo biólogo Aristides S. Guimarães Neto, gerente da EET na época da coleta. Na Tabela 3.4 estão descritos os nomes populares e das espécies, identificação das amostras, comprimento, peso, hábitos e local de coleta das amostras de peixe e na Tabela 3.5 estão descritos os nomes populares e das espécies, identificação das amostras, peso, hábitos, local e data de coleta das amostras de anfíbios.

Tabela 3.4 – Nomes populares e das espécies, identificação, comprimento, peso, hábitos e local de coleta das amostras de peixe

Nome popular	Identificação amostra ()*	Comprimento (média), cm	Peso (média), g	Local e data coleta	Espécie	Hábito
Lambari	PC1 (4)	10,3	17,0	R. do Carmo (M.Horta) julho/2002	<i>Astyanax sp.</i>	Onívoro
	PC2 (4)	9,1	10,7			
Lambari	LB (8)	8,3	7,9	R. do Carmo (M. Horta) março/2003	<i>Astyanax sp.</i>	
Cambeva	PT1 (2)	11,5	11,4	Córrego Tripuí (EET) julho/2002	<i>Trichomycterus brasiliensis</i>	Bentônico, detritívoro
	PT2 (3 filhotes)	3,7	0,41			
Cambeva	TB (1)	10,0	5,7	Córrego Tripuí (EET) nov/2002	<i>Trichomycterus brasiliensis</i>	
Cambeva	TBA (4)	8,0	4,4	Córrego Tripuí (EET) fev./2003	<i>Trichomycterus brasiliensis</i>	
	TBB (4)	7,4	2,9			
Cascudo	PT3 (2)	2,8	0,28	Córrego Tripuí (EET) julho/2002	<i>Hypostomus sp.</i>	Onívoro
Acará	AV (8)	7,8	8,8	R. do Carmo (M. Horta) março/2003	<i>Cichlasoma sp</i>	Onívoro
Acará (papa-terra)	AP (9)	7,1	7,1	R. do Carmo (M. Horta) março/2003	<i>Geophagus brasiliensis</i>	Iliófago
Traíra	TR (1)	15,0	32,8	R. do Carmo (M. Horta) março/2003	<i>Hoplias malabaricus</i>	Piscívoro
Tilápia	TF**			Faz. Cachoeira, Poté/MG	<i>Tilápia nigra</i>	Onívoro

() * - Número de unidades coletadas

** - Amostra coletada fora da área de garimpo

Tabela 3.5 - Nomes populares e das espécies, identificação, peso, hábitos, local e data de coleta das amostras de anfíbios

Nome popular	Identificação Amostra (*)	Peso (g)	Local e data coleta	Espécie	Hábitos
Perereca	HA (1)	10,4	Lagoa dos Fortes (EET) nov./2002	<i>Hyla albopunctata</i>	Arborícola e insetívoro
Perereca	HAA (2) HAB (3)	7,8 5,3	Lagoa dos Fortes (EET) fev./2003	<i>Hyla albopunctata</i>	
Perereca + rãs	CS (5) Am. composta	1,2	Lagoa dos Fortes/córrego Botafogo (EET) nov./2002	<i>Hyla minuta</i> + <i>Scinax sp.</i> + <i>Physalaemus cuvieri</i>	-
Rã comum, jia	LO1 (1)	71,9	Lagoa dos Fortes (EET)	<i>Leptodactylus ocellatus</i>	Início de evolução na água, conserva vida aquática, vivendo à beira de lagos, rios e pantanais. Insetívoro.
	LO2 (1)	73,5	fev./2003		
	LO3 (1)	124,6			
Sapo amarelo	BC (1)	46,6	Lagoa dos Fortes (EET) nov./2002	<i>Bufo crucifer</i>	Desenvolve-se na água e na fase adulta apresenta hábito terrestre. Insetívoro.
Sapo-ferreiro	HJA (1)	38,9	Lagoa dos Fortes (EET)	<i>Hyla faber</i>	Arborícola e insetívoro
	HJB (1)	54,6	fev./2003		

(*) * - Número de unidades coletadas

No laboratório, os peixes foram medidos e pesados e os anfíbios, somente pesados. A seguir, foram retiradas as vísceras e as amostras resultantes foram liofilizadas a $-48\text{ }^{\circ}\text{C}$ e vácuo $<133 \times 10^{-3}$ mBar, moídas e peneiradas (0,149mm). Devido ao fato da grande perda de água (75-80%) com o processo de liofilização, as amostras de peixes e anfíbios da mesma espécie e com pesos menores que 10 g tornaram-se uma única amostra, ou seja, uma amostra composta.

Para as amostras de plantas e peixes calculou-se a perda de água (%) de cada uma com o processo de liofilização. Esses valores foram usados para o cálculo dos resultados correspondentes nas amostras no peso fresco (peso úmido). No ANEXO I estão apresentados os valores da perda de água (%) das amostras das samambaias e das briófitas com o processo de liofilização e nas Tabelas 4.19 e 4.21 estão apresentados os valores com a perda de água ou umidade (%) das amostras de peixes e anfíbios, respectivamente.

3.2.4 Águas

A amostragem de águas naturais requer procedimentos adequados e cuidadosos porque, em geral, a maioria dos elementos presentes está em níveis de traços e ultratraços ($\mu\text{g/l}$ ou ng/l). Os procedimentos adotados foram baseados nos recomendados por Greenberg *et al.* (1995) e Fifield & Haines (1997). Para o armazenamento das amostras foram utilizados frascos de polietileno, por terem menor adsorção de íons de metais, serem leves, resistentes à ruptura e de baixo custo. Apesar de novos, os frascos foram previamente imersos em solução de HNO_3 5% por dois dias, para garantia de total descontaminação e, a seguir enxaguados quatro vezes com água destilada e deionizada.

Para a coleta das amostras para a determinação de Hg total, As e Sb procederam-se a lavagem dos frascos e da tampa com a água do próprio local e depois coletou-se a amostra dispendo a boca do frasco contra a corrente, evitando a presença de folhas, detritos ou de qualquer outro tipo de material. A seguir foram acidificadas, ainda no campo, com HNO_3 (2ml/l de amostra) com baixo teor de Hg. A acidificação foi realizada com o intuito de reduzir ou mesmo eliminar a adsorção e a hidrólise dos elementos traços. Hg total foi determinado pela técnica de absorção atômica com geração de vapor frio e As e Sb foram determinadas pela técnica de ativação neutrônica.

Para a análise dos outros metais (Ba, Mn, Zn, Al, Ca, Mg, Na, K, Fe, Cu, Ni, Be, Ti, V, Co, Sr, Mo, Cd, Sn, e Pb), as amostras de água depois de coletadas foram filtradas ($0,45\ \mu\text{m}$), também no campo. Após a coleta, as amostras foram colocadas e transportadas em isopor com gelo até o laboratório, onde foram mantidas sob refrigeração ($4\text{ }^{\circ}\text{C}$) até a análise. Esses elementos foram determinados por espectrometria de emissão atômica por plasma indutivamente acoplado (ICP-AES), usando-se o equipamento Spectro Cirrus CCD do Laboratório de Geoquímica Ambiental (LGqA) do Departamento de Geologia (DEGEO) da UFOP.

As medidas de pH, Eh, STD e condutividade foram feitas, *in situ*, com o medidor de campo Ultrameter Miron L. Company também do DEGEO.

3.3 MÉTODOS ANALÍTICOS

No decorrer do desenvolvimento deste trabalho, foi aprovado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e pelo Deutsche Forschungsanstalt für Luft- and Raumfahrt (DLR) o projeto de cooperação internacional "Validação de Métodos para Análise de Metais Pesados e Metalóides em Amostras Ambientais" entre o Serviço de Química e Radioquímica do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN/CNEN), Belo Horizonte/MG, e o setor analítico do Umweltforschungszentrum (UFZ), Leipzig, Alemanha, sob o processo de número 690018/01-0, com vigência de abril de 2002 a dezembro de 2003.

Este projeto de cooperação internacional teve como propósito promover um programa de intercomparação de resultados de análise de traços (0,01-100 µg/g) com foco especial nos metais pesados e metalóides, espécies de arsênio e de mercúrio.

Como principal objetivo, foi proposto identificar e validar as metodologias de análise química para a determinação dos elementos traços citados, em amostras ambientais tais como: sedimento, solo, plantas e peixes. Comparar resultados de análise emitidos por diferentes laboratórios, notadamente de distintas instituições é um dos requisitos indispensáveis na validação de metodologias. Nesse contexto, realizou-se um exercício de intracomparação, utilizando-se diferentes técnicas analíticas do CDTN, e um exercício de intercomparação, por intermédio da parceria constituída com o setor analítico do UFZ.

Uma grande parte das amostras de sedimento, solo, plantas, peixes e anfíbios coletados para o trabalho desta tese foi usada neste projeto de intra e intercomparação. Com isto, além de arsênio (As), e mercúrio (Hg), propostos neste trabalho também foram selecionadas as melhores técnicas para as determinações dos seguintes elementos: alumínio (Al), antimônio (Sb), bário (Ba), cálcio (Ca), cério (Ce), chumbo (Pb), cobre (Cu), cromo (Cr), estrôncio (Sr), ferro (Fe), ítrio (Y), lantânio (La), magnésio (Mg), manganês (Mn), neodímio (Nd), níquel (Ni), potássio (K), rubídio (Rb), selênio (Se), tório (Th), urânio (U), vanádio (V), zinco (Zn) e zircônio (Zr). A inclusão desses elementos contribuiu significativamente para o enriquecimento deste trabalho.

Foram utilizadas as seguintes técnicas no CDTN: Espectrometria de Energia de Raios X (EEX); Ativação Neutrônica Instrumental (INAA-k0); Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-AES); Espectrometria de Absorção Atômica (AAS); Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Vapor Frio (CVAAS).

No UFZ, foram aplicadas: Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX); Espectrometria de Massa por Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS); Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-AES); Espectrometria de Absorção Atômica (AAS); Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Vapor Frio (CVAAS).

Através da intracomparação das técnicas do CDTN e da intercomparação com os resultados do UFZ, pôde-se avaliar e selecionar as melhores técnicas para as análises das amostras ambientais coletadas. Os resultados desta intra e intercomparação foram consolidados por Palmieri & Moreira (2004). Na Tabela 3.6, apresenta-se a relação dos elementos e respectivas técnicas e matrizes cujas metodologias foram validadas e conseqüentemente usadas neste trabalho. De acordo com a concentração encontrada nas amostras, os elementos constituintes foram classificados em maiores e menores ($> 100 \mu\text{g/g}$), elementos traços ($0,01-100 \mu\text{g/g}$) e ultratraços ($< 0,01 \mu\text{g/g}$).

Salienta-se que na determinação de alguns elementos em níveis de traços e de ultratraços não foram usadas as técnicas do CDTN por não atingirem os limites de quantificação necessários para as análises destas amostras ambientais. Neste caso, usaram-se os resultados obtidos através da técnica de ICP-MS (UFZ).

Tabela 3.6 - Relação de elementos e respectivas técnicas (matriz) cujas metodologias foram validadas

Elemento	Técnica (matriz)
Al ^{1,2}	ICP-AES (solo/sed.); AAS (solo/sed [*] .)
As ^{1,2}	INAA (solo/sed. /biol.); EEX (solo/sed/biol. ^{**})
Ba ^{1,2}	EEX (solo/sed/biol.); INAA (solo/sed.)
Ce ^{1,2}	EEX (solo/sed/biol.); INAA (solo/sed.)
Cr ¹	ICP-AES (solo/sed. /biol.); INAA (solo/sed.)
Cu ²	ICP-AES (solo/sed. /biol.); AAS (solo/sed.)
Fe ¹	ICP-AES (solo/sed.); AAS (solo/sed.)
La ^{1,2}	INAA (solo/sed. /biol.); EEX (solo/sed./biol.)
Mn ^{1,2}	ICP-AES (solo/sed. /biol.); AAS (solo/sed.); INAA (biol.)
Nd ²	EEX (biol.)
Ni ²	ICP-AES (biol.)
Rb ²	EEX (solo/sed.)
Sb ²	INAA (solo/sed.)
Sr ²	EEX (solo/sed/biol.)
Th ²	EEX (solo/sed); INAA (solo/sed.)
U ²	INAA (solo/sed.)
V ^{1,2}	ICP-AES (solo/sed./biol.)
Y ²	EEX (solo/sed.)
Zn ^{1,2}	ICP-AES (biol.); INAA (solo/sed.)
Zr ²	EEX (solo/sed.)

¹Elementos analisados em níveis maiores e menores ($> 100 \mu\text{g/g}$)

²Elementos analisados em níveis de traços ($0,01-100 \mu\text{g/g}$)

* amostra de solo e sedimento

** amostra biológica

As metodologias de análise, usadas na determinação dos elementos citados na Tabela 3.6, estão descritas, resumidamente, no ANEXO II.

O reator de pesquisa TRIGA MARK I IPR-R1 e o sistema de detecção gama, usados no CDTN na análise por ativação neutrônica, são mostrados na Figura 3.3. Salienta-se da importância dessa técnica na determinação de As e de Sb, dentre outros elementos, nos diferentes tipos de amostras analisados.

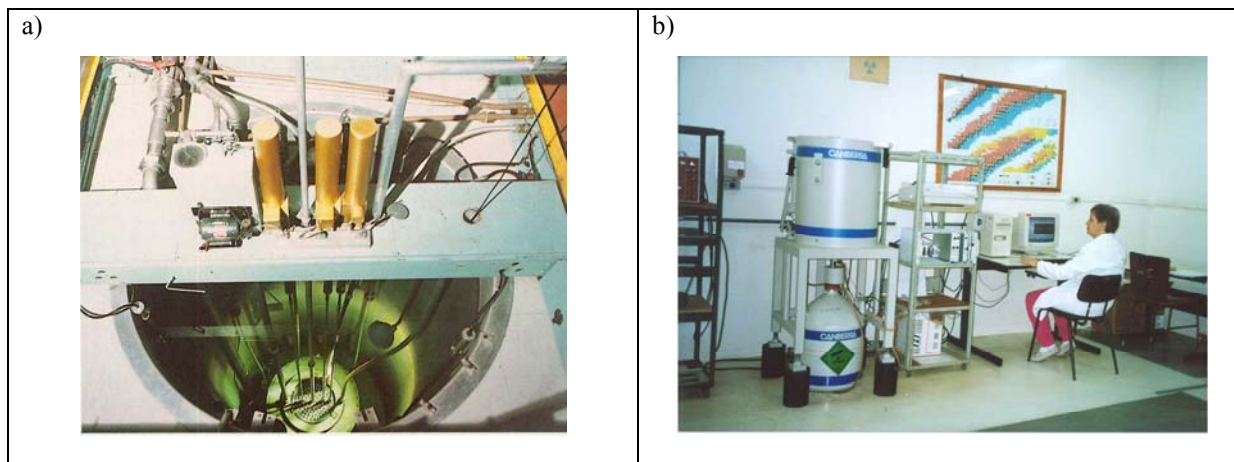


Figura 3.3 – (a)- reator de pesquisa TRIGA MARK I IPR-R1 do CDTN (b) - sistema de detecção gama.

3.3.1 Otimização e Validação da Metodologia para Determinação de Mercúrio Total

Previamente às análises de Hg total nas amostras coletadas, realizou-se a otimização das metodologias específicas para cada matriz (água, sedimento, solo, planta, peixe e anfíbio) e conseqüente validação. O mercúrio, por ser volátil em algumas de suas formas orgânicas e inorgânicas, sempre representou um desafio para químicos analíticos e técnicos em poluição ambiental.

O Hg total foi determinado no CDTN usando a técnica de espectrometria de absorção atômica com geração de vapor frio (CVAAS) com um sistema de injeção em fluxo (FIMS 400) da Perkin Elmer. Essa técnica requer que todo o mercúrio presente na amostra esteja como mercúrio inorgânico e no estado de oxidação (Hg^{2+}), em solução aquosa ácida. No momento da análise, todo o mercúrio inorgânico (Hg^{2+}) é reduzido, gerando vapor de mercúrio metálico que é então medido, à temperatura ambiente ou levemente superior, em célula de quartzo inserida na trajetória de um feixe de radiação de comprimento de onda específico (lâmpada de mercúrio, $\lambda = 253,7 \text{ nm}$).

Extensa revisão bibliográfica com relação à metodologia de análise de Hg total em amostras ambientais foi realizada (Iskandar 1972, Akagi 1997, ASTM 1996, Horvat 1996, Gnamus *et al.* 2000, Micaroni *et al.* 2000, Segade & Tyson 2003, etc.).

Após inúmeros testes otimizou-se, às condições do laboratório do CDTN, a seguinte metodologia para amostras sólidas: após pesagem da amostra (~ 0,2000 g) em frasco de Teflon PFA de 30ml, provido de tampa, adiciona-se uma mistura ácida (HNO₃:H₂SO₄), agita-se e leva-se à estufa (75 °C) por 4 horas. Após resfriamento, adicionam-se solução de permanganato de potássio 5% e solução de persulfato de potássio 5%. Leva-se novamente à estufa por uma noite para completa oxidação do mercúrio a Hg²⁺. Antes da transferência da amostra para balão volumétrico, o excesso de permanganato é eliminado com 1,0 ml de solução de cloridrato de hidroxilamina 20%.

Os volumes dos ácidos e reagentes necessários para a completa liberação do mercúrio da matriz obtida com as otimizações realizadas, estão descritos na Tabela 3.7.

Tabela 3.7 - Condições otimizadas de acordo com a matriz na determinação de Hg total e respectivos limites de quantificação (LQ)

Matriz	H ₂ O (ml)	HNO ₃ (ml)	H ₂ SO ₄ (ml)	KMnO ₄ (ml)	K ₂ S ₂ O ₈ (ml)	Condições/volume final	LQ
Solo	1,0	1,5	3,0	3,0	2,0	Pré-digestão amostra c/ mistura ácida (1 h), estufa 75 °C (4h), KMnO ₄ e K ₂ S ₂ O ₈ , estufa 75 °C, 1 noite/50 ml	0,025 µg/g
Sedimento	1,0	2,5	5,0	3,0	1,0		
Planta	–	6,0	2,0	8,0	2,0	Agitação amostra com mistura ácida (45 min), estufa 75 °C (4h), KMnO ₄ e K ₂ S ₂ O ₈ , estufa 75 °C, 1 noite/100 ml	0,050 µg/g
Peixe e anfíbio	–	3,0	3,0	8,0	4,0		
Água		0,5	1,0	3,0	1,5	20 ml de amostra, adição de ácidos, KMnO ₄ e K ₂ S ₂ O ₈ , banho areia 97 °C (2 h)/27 ml	0,1 µg/l

Argônio (99,996%), como gás de arraste, solução redutora (1,1 % (m/v) de SnCl₂ em HCl 3% (v/v)) e solução carreadora (3% (v/v) da mistura H₂SO₄/HNO₃ (2:1)) são usadas nas análises com o sistema para mercúrio por injeção em fluxo (FIMS 400).

Determinações em duplicata, brancos, materiais certificados e curvas de calibração foram incluídos em todos os lotes de amostras analisados. Curvas de calibração (1,0 a 5,0 ng/ml) são preparadas a partir de uma solução padrão certificada de 1000 µg/ml de Hg da Merck, sendo os padrões medidos nas mesmas condições das amostras. Em todas as curvas de calibração faz-se a análise de regressão usando o

Modelo linear $y = ax$

Variável dependente (y): altura do pico de absorvância do padrão de Hg

Variável independente (x): concentração do padrão em ng/ml.

As amostras são quantificadas interpolando-se os valores das alturas dos picos de absorvâncias relativas aos picos, na curva de calibração, obtendo-se as respectivas concentrações das amostras.

Além da otimização das condições de análise, foi realizada em paralelo a validação destas metodologias. O objetivo principal de uma validação é demonstrar que o desempenho do método é adequado e satisfatório para resolver um determinado problema analítico, de forma a agregar confiabilidade e qualidade aos resultados obtidos usando aquele método.

Para a maioria dos problemas analíticos, comuns na área ambiental e na análise de traços, a validação pode ser atingida pela determinação dos seguintes parâmetros: especificidade, linearidade, faixa de trabalho, limite de detecção, limite de quantificação, precisão, exatidão e robustez (Eurachem Guide, 1988). Leonel *et al.* (2001) analisaram e discutiram esses parâmetros como também as propostas para determiná-los, disponibilizando uma ampla revisão bibliográfica sobre validação de métodos analíticos.

Faixa de Trabalho, Limite de Detecção e Limite de Quantificação

Para verificar a faixa de trabalho, usou-se uma solução padrão de Hg da Perkin Elmer de 10 µg/ml para o preparo, em diferentes dias, de quatro curvas de calibração (0,05; 0,1; 0,2; 0,4; 0,8; 1,6; 2,5 e 5 ng/ml). Os padrões foram preparados em triplicata para avaliar a variabilidade das alturas dos picos de absorvância dos pontos da curva de calibração (Tabela 3.8).

Tabela 3.8 - Desvios padrão obtidos com os pontos da curva de calibração

Padrões (ng/ml)	0,05	0,1	0,2	0,4	0,8	1,6	2,5	5,0
Desvio padrão (%)	27	14	3,0	0,8	1,3	3,4	0,6	1,9

O limite de detecção (LD) foi estabelecido como a concentração do analito correspondente ao sinal de $3s/S$ onde s é o desvio padrão de seis brancos e S a inclinação da curva de calibração. O valor obtido foi de 0,02 ng de Hg por ml de solução.

O limite de quantificação LQ ($10s/S$) inicialmente obtido foi de 0,06 ng/ml. Devido ao alto valor do desvio padrão (27%) obtido para o padrão de 0,05 ng/ml, preferiu-se assumir por garantia o valor de 0,1 ng/ml. Com isto estabeleceu-se esse mesmo valor para o início da faixa de trabalho. A concentração 0,1 ng/ml corresponde a 0,025 µg/g de Hg numa amostra real sólida (0,2 g de amostra diluída para 50 ml) possível de ser determinado.

Salienta-se que a pureza dos reagentes (baixo teor em Hg) e a descontaminação do material de laboratório utilizados nas análises são de fundamental importância para a obtenção de baixos valores de limite de detecção e quantificação.

Exatidão

A exatidão é o grau de aproximação entre a média de um conjunto de resultados obtidos experimentalmente e o valor verdadeiro ou reconhecido como tal, sendo avaliada através da taxa de recuperação.

Preferencialmente, a taxa de recuperação deve ser obtida usando material de referência certificado cuja matriz seja similar à matriz das amostras reais para garantir que os efeitos de matriz, se presentes, sejam constantes (ICH Q2A 1995, ICH Q2B 1997). A taxa de recuperação é obtida através da seguinte equação:

$$\% \text{ recuperação} = \frac{\bar{X}}{\mu} \cdot 100$$

Sendo \bar{X} o valor médio de n determinações na amostra de referência e μ o valor de referência certificado.

Para verificar se existe diferença entre o valor obtido e o valor certificado, no nível de confiança especificado, testa-se a hipótese $H_0: \mu_d = \mu$, calculando o valor da estatística t ,

$$t = \frac{\bar{X} - \mu}{s / \sqrt{n}}$$

Onde,

μ_d = média das determinações do método

s = desvio padrão amostral

n = número de replicatas

Rejeita-se a hipótese H_0 se $t > t_{n-1, \alpha}$ onde α é o nível de significância fixado pelo analista e $t_{n-1, \alpha}$ é obtido em tabela de distribuição de Student.

As amostras de referência usadas para o cálculo da exatidão estão descritas na Tabela 3.9 e resultados obtidos foram relatados na Tabela 3.10. A taxa de recuperação em porcentagem foi calculada tomando-se um número de replicatas igual a seis ($n=6$). Testando a hipótese descrita acima, verifica-se que não existe diferença entre o valor obtido e o valor certificado, no nível de confiança de 95 %.

Tabela 3.9 - Descrição das amostras de referência

Amostra	Tipo	Órgão certificador
CRM 320	Sedimento de rio	Community Bureau of Reference-BCR /European Commission
GBW 07305	Sedimento de córrego	MC- National Research Centre for CRM's (China)
Tort2	Lagosta (hepatopancreas)	National Research Council Canada -NRCC
BCR 62	Folhas de oliva	Community Bureau of Reference- BCR /European Commission
GBW 07404	Solo	MC- National Research Centre for CRM's (China)
GBW 07411	Solo	MC- National Research Centre for CRM's (China)

Tabela 3.10 - Valores certificados e resultados obtidos para as amostras de referência com as respectivas taxas de recuperação (Recup.) e desvios padrão relativos (RSD)

Amostra	Hg certificado ($\mu\text{g/g}$)	Hg obtido ($\mu\text{g/g}$)	Recup. %	RSD %
<i>GBW 07404</i>	$0,590 \pm 0,034$	$0,58 \pm 0,05$	98	7,9
<i>GBW 07411</i>	$0,150 \pm 0,022$	$0,17 \pm 0,02$	112	7,9
<i>GBW 07305</i>	$0,10 \pm 0,02$	$0,10 \pm 0,01$	102	7,7
<i>BCR 320</i>	$1,03 \pm 0,13$	$1,02 \pm 0,06$	99	5,3
<i>Tort 2</i>	$0,27 \pm 0,06$	$0,26 \pm 0,02$	98	5,9
<i>BCR 62</i>	$0,28 \pm 0,02$	$0,27 \pm 0,02$	98	4,1

Idealmente, percentagens de recuperação deveriam ser 100 %. Entretanto, valores aceitáveis variam de acordo com a matriz e o analito. De acordo com Veiga e Baker (2004), para essa faixa de concentrações, recuperações de 80 a 120 % são aceitáveis com o objetivo de qualidade para a exatidão na determinação de Hg.

Precisão

A precisão é o grau de dispersão dos resultados, obtidos sob condições especificadas, em torno do valor médio. Existem três medidas de precisão mais comuns que variam de acordo com as condições na qual o método é aplicado: a repetitividade (*r*), a precisão intermediária (*i*) e a reprodutibilidade (*R*) (ICH Q2A 1995).

A repetitividade representa a variabilidade obtida pelo mesmo analista, aplicando o mesmo método, no mesmo dia, em replicatas da mesma amostra. Em muitos casos, é desejável obter-se uma medida de precisão que avalie, dentro do mesmo laboratório, a variabilidade devida ao uso de diferentes equipamentos, ao trabalho de diferentes analistas, em dias diferentes (precisão intermediária). Se a mesma amostra é analisada por laboratórios diferentes, a medida de precisão recebe o nome de reprodutibilidade.

Como todos os outros parâmetros de desempenho de um método, a precisão deve ser avaliada em condições as mais próximas das condições de rotina. Rotinas analíticas são normalmente executadas usando o mesmo equipamento, analistas e dias diferentes, e duplicatas de amostra. Neste trabalho, usou-se a precisão intermediária como precisão simplesmente.

Todas as medidas de precisão são expressas em termos do desvio padrão (SD) ou do desvio padrão relativo (RSD (%)). O RSD (%) para três ou mais replicatas é calculado usando a equação:

$$\text{RSD (\%)} = \frac{s}{\bar{X}} \cdot 100$$

Onde: *s* = desvio padrão e \bar{X} = média das replicatas.

Os desvios padrão relativos obtidos para as amostras descritas na Tabela 3.9 estão relatados na Tabela 3.10. Valores de RSD% ($n=3$) ≤ 15 , são aceitáveis como critério de desempenho para a grande maioria das metodologias analíticas (INMETRO 2003).

Os resultados das amostras (\bar{X}) foram transcritos na forma de um intervalo de confiança definido pela equação (Fifield & Haines, 1997):

$$\bar{X} \pm \frac{t.s}{\sqrt{n}}$$

Onde s é o desvio padrão, t o estatístico obtido em tabela de distribuição de Student para $(n-1)$ graus de liberdade e nível de confiança de 95 %.

A reprodutibilidade de resultados de Hg de algumas amostras (Tabela 3.11) foi verificada através da intercomparação laboratorial realizada com o setor analítico do Umweltforschungszentrum (UFZ), Leipzig, Alemanha. Para avaliar a qualidade da intercomparação laboratorial, calculou-se a diferença relativa percentual (DRP) entre os resultados gerados pelas duas instituições através da seguinte equação (May *et al.* 2000):

$$DRP (\%) = \frac{(A - B)}{((A + B)/2)} \cdot 100$$

Onde A e B são os dois resultados que estão sendo comparados. Os valores da DRP podem ser positivos ou negativos, ambos indicando variabilidade dos resultados para mais ou para menos. De acordo com May *et al.* (2000), valores de DRP menores que 30 % são considerados aceitáveis para este tipo de comparação.

Na Tabela 3.11 estão apresentados os resultados da DRP entre os resultados do UFZ e os do CDTN. A maioria dos resultados das DRP apresentou valores aceitáveis; 1 das 28 comparações teve DRP maior que $\pm 30\%$ e 4 das 28 apresentaram valores de DRP maiores que $\pm 20\%$. A média aritmética dos valores de DRP em valores absolutos foi de 10,5 %.

O gráfico de correlação dos resultados de Hg da intercomparação (CDTNxUFZ, Figura 3.4) indicou boa correlação (0,94) entre os resultados de um laboratório em relação ao outro. Através desses resultados podem-se garantir confiabilidade e qualidade aos resultados de Hg gerados neste estudo em amostras de sedimento, solo, planta, peixe e anfíbio.

Tabela 3.11 - Sumário dos dados da intercomparação (CDTN x UFZ) da concentração de Hg total em amostras de sedimento, solo, planta, peixe e anfíbio

Amostra	Tipo de amostra	Hg total (UFZ) µg/g (peso seco)	Hg total (CDTN) µg/g (peso seco)	DRP (%)
SDT	Sedimento	0,755 ± 0,022	0,63 ± 0,06	18,6
SB9	Solo	1,090 ± 0,032	0,81 ± 0,08	29,8
SB10	Solo	0,355 ± 0,011	0,29 ± 0,03	19,0
SPV18	Solo	0,372 ± 0,011	0,38 ± 0,04	-1,4
SB20	Solo	0,605 ± 0,018	0,67 ± 0,07	-10,7
SPV20	Solo	0,364 ± 0,011	0,35 ± 0,04	2,8
SPH1	Solo	0,295 ± 0,009	0,25 ± 0,02	17,5
SPH2	Solo	0,159 ± 0,005	0,23 ± 0,02	-34,7
SPP1	Solo	0,798 ± 0,024	0,71 ± 0,07	10,9
SPP2	Solo	0,738 ± 0,022	0,70 ± 0,07	5,6
SPMC	Solo	0,639 ± 0,019	0,65 ± 0,06	-1,1
SCAP	Solo	0,180 ± 0,005	0,17 ± 0,02	5,7
CMC	Samambaia	0,075 ± 0,003	0,067 ± 0,013	11,3
PMH1	Samambaia	0,074 ± 0,003	0,074 ± 0,015	0,0
RPMH1	Raiz samambaia	0,041 ± 0,002	0,041 ± 0,008	0,0
PMH2	Samambaia	0,035 ± 0,001	0,037 ± 0,007	-5,6
RPMH2	Raiz samambaia	0,021 ± 0,001	0,019 ± 0,004	10,0
PAP1	Samambaia	0,142 ± 0,006	0,13 ± 0,06	11,2
RPAP1	Raiz samambaia	0,211 ± 0,008	0,22 ± 0,02	-5,5
PAP2	Samambaia	0,892 ± 0,036	0,76 ± 0,08	16,1
RPAP2	Raiz samambaia	0,496 ± 0,020	0,61 ± 0,06	-20,5
LO1	Anfíbio	0,658 ± 0,026	0,64 ± 0,06	2,8
LO2	Anfíbio	0,798 ± 0,032	0,62 ± 0,06	25,1
LO3	Anfíbio	0,892 ± 0,036	0,86 ± 0,09	3,7
TR	Peixe	1,430 ± 0,057	1,37 ± 0,14	4,3
LB	Peixe	0,932 ± 0,035	1,11 ± 0,11	-17,4
AV	Peixe	1,190 ± 0,048	0,95 ± 0,10	22,4
AP	Peixe	0,713 ± 0,029	0,72 ± 0,07	-1,0

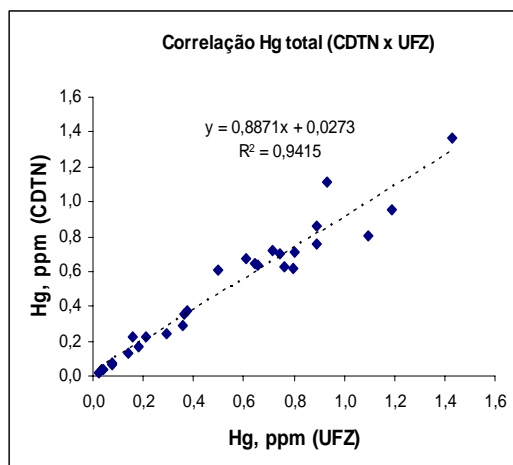


Figura 3.4 - Gráfico de correlação da intercomparação de Hg total (CDTN x UFZ) das amostras descritas na Tabela 3.11. A linha pontilhada representa a linha teórica de correlação ideal.

3.3.2 Determinação de Metilmercúrio (MeHg) por Cromatografia Gasosa Acoplada a Detector de Emissão Atômica (GC-AED)

Além da determinação de Hg total, foi feita também a determinação de MeHg, com o intuito de avaliar a porcentagem de MeHg nas espécies capturadas e, portanto, do risco associado ao seu consumo.

Para o entendimento do comportamento biogeoquímico do mercúrio, informações sobre a concentração total de Hg também são insuficientes, tornando-se necessário distinguir as várias formas de ocorrência. Isto exige métodos, geralmente restritos a poucos laboratórios, capazes de informar as concentrações de cada espécie orgânica e inorgânica (análise de especificação).

A implantação da metodologia para determinação de metilmercúrio (MeHg) no CDTN foi decorrente da participação de uma equipe deste Centro no projeto "Mercúrio em Garimpo" financiado pela FAPEMIG, no período compreendido entre 1995 a 1999, tendo como organização gestora a Fundação Estadual do Meio Ambiente (FEAM).

Utilizou-se a técnica de cromatografia em fase gasosa com um detector de emissão atômica (GC-AED) usando os seguintes equipamentos: cromatógrafo 5890 Series II Plus (Hewlett-Packard); detector de emissão atômica 5921A; sistema de aquisição e processamento de dados 3592A (Hewlett-Packard).

Optou-se, inicialmente, pela determinação de metilmercúrio em peixe porque é um bom indicador da contaminação do sistema aquático - principal fonte de metilmercúrio para o homem - e também devido à elevada porcentagem de metilmercúrio (60 a 95%) em relação ao mercúrio total no tecido de peixe contaminado.

Após a liberação total do metilmercúrio da matriz, através da digestão alcalina com KOH/metanol, o MeHg^+ é extraído da amostra de tecido de peixe com diclorometano. Não sendo possível a injeção direta de MeHg^+ no cromatógrafo, é necessário fazer a transformação desta espécie em um composto volátil, e termicamente estável, capaz de ser separado por cromatografia. Nessa etapa de derivação, o MeHg^+ é convertido em metilfenilmercúrio (MePhHg).

A metodologia completa foi descrita por Palmieri & Leonel (1998, 2000) e encontra-se resumizada na Figura 3.5.

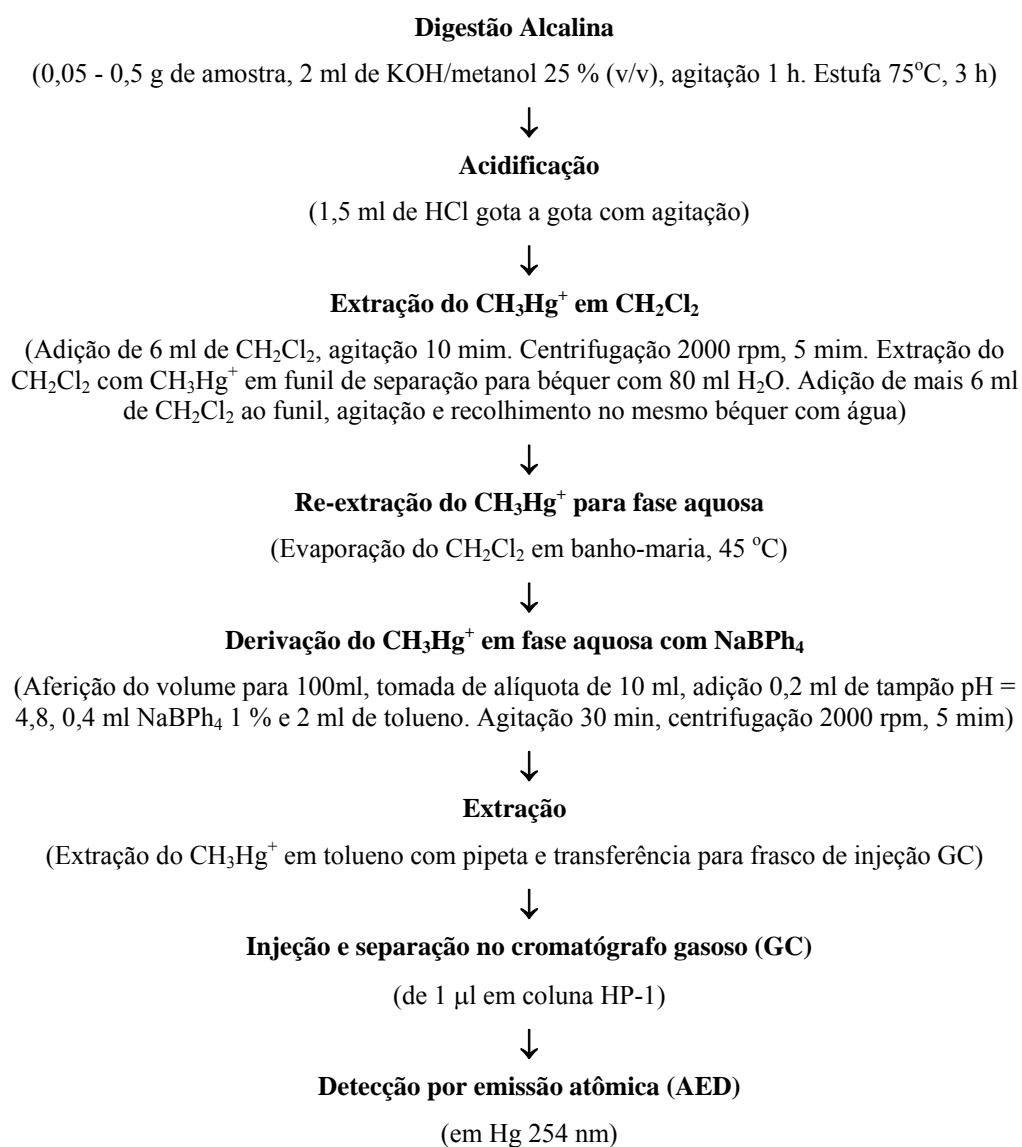


Figura 3.5 – Principais etapas da determinação de metilmercúrio em tecido de peixe.

Sendo esta análise comparativa, faz-se necessária a preparação de curvas de calibração em todo lote de amostras analisado. As soluções padrão aquosas são preparadas a partir de cloreto de metilmercúrio, CH_3HgCl (sólido), e são submetidas ao mesmo processo de derivação das amostras. Ressalta-se que o metilmercúrio quantificado por esse método é detectado como Hg, uma vez que o detector de emissão atômica detecta o Hg.

As amostras são quantificadas interpolando-se os valores das áreas relativas aos picos do MeHg^+ na curva de calibração, obtendo as respectivas concentrações. Brancos, análise em duplicata, e materiais de referência certificados (CRM) são incluídos em todo lote de amostras analisado.

A exatidão da metodologia foi checada no lote de amostras analisadas neste trabalho pela análise em paralelo das seguintes amostras de referência certificadas (CRM): a Tort-2 (hepatopâncreas de lagosta) com teor certificado ($\text{Hg total} = 0,27 \pm 0,06 \mu\text{g/g}$ e $\text{MeHg} = 0,152 \pm 0,013 \mu\text{g/g}$) e a Dorm-2 (músculo de peixe cachorro) com teor certificado ($\text{Hg total} = 4,64 \pm 0,26 \mu\text{g/g}$ e $\text{MeHg} = 4,47 \pm 0,32 \mu\text{g/g}$), ambos provenientes do National Research Council Canadá-NRCC.

Os resultados encontrados para a Tort-2 ($\text{Hg total} = 0,26 \pm 0,02 \mu\text{g/g}$ e $\text{MeHg} = 0,15 \pm 0,03 \mu\text{g/g}$) e para Dorm-2 ($\text{Hg total} = 4,27 \pm 0,42 \mu\text{g/g}$ e $\text{MeHg} = 4,44 \pm 0,90 \mu\text{g/g}$) estão dentro das incertezas estabelecidas nos teores certificados.

Na Figura 3.6 (a) e (b) estão mostrados os cromatogramas obtidos das amostras Tort-2 e Dorm-2. O pico de Hg, que corresponde ao MeHg é identificado por seu tempo de retenção (tr); no caso o tr para o Hg na Tort-2 é igual a 3,179 e na amostra Dorm-2, o tr é igual a 3,101.

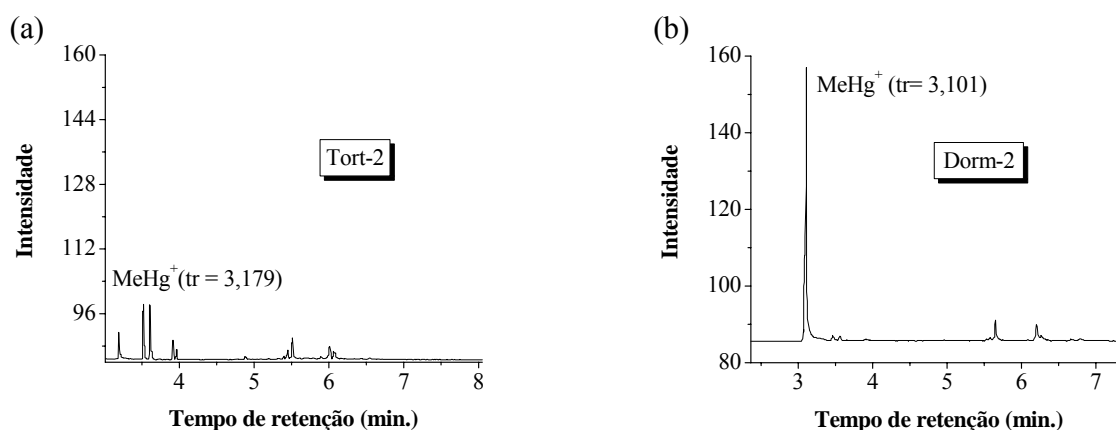


Figura 3.6 – Cromatogramas dos materiais de referência certificados: (a)Tort-2, (b) Dorm-2.

Observa-se que a intensidade dos picos de MeHg nos cromatogramas obtidos está de acordo com as porcentagens de MeHg nas amostras Tort-2 e Dorm-2 (56,3 e 96,34% respectivamente). Sendo a amostra Dorm-2, (Figura 3.6 b), músculo de peixe, todo o Hg presente está praticamente na forma de MeHg (96,34%), enquanto que na amostra Tort-2 (Figura 3.6 a), hepatopâncreas de lagosta, somente 56,30% do Hg estão na forma de MeHg, obtendo além do pico referente ao MeHg ($t_r=3,179$) outros picos que não foram identificados.

O método implementado apresenta um limite de detecção de 0,1 μg de MeHg por g de tecido de peixe úmido. Este limite é menor que a concentração máxima de Hg total permitida no Brasil para peixes e produtos de pesca (0,5 $\mu\text{g/g}$ de Hg) e peixes predadores (1,0 $\mu\text{g/g}$ de Hg), conforme Portaria número 685 de 27/08/98 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária em alimentos (ANVISA).

Em virtude do baixo teor de metilmercúrio em amostras de sedimentos e solos, menor que 2% do teor de Hg total (Horvat 1996), não foi possível detectar MeHg nesses tipos de amostra usando a metodologia desenvolvida.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

Os resultados deste trabalho foram apresentados e discutidos, de acordo com os objetivos propostos, em três itens: solo, sedimento e água, plantas, peixes e anfíbios.

No primeiro item são avaliados os resultados da distribuição geoquímica do Hg em solos da Estação Ecológica do Tripuí, bem como as suas características físico-químicas, numa tentativa de elucidar a origem do mercúrio presente nessa área. A seguir examinaram-se os resultados de Hg, As e Sb em algumas amostras de sedimentos de fundo e águas do ribeirão do Carmo e do córrego Tripuí.

No item seguinte, avaliou-se a transferência dos elementos em estudo do solo e da água e a bioacumulação desses elementos por algumas espécies nativas de samambaias e briófitas coletadas.

No terceiro item, estimou-se a bioacumulação de Hg, MeHg, As, Sb e Se em amostras de peixes e anfíbios e através desses resultados avaliou-se a biodisponibilidade desses elementos no sistema aquático, onde foram coletadas as amostras.

4.2 SOLO, SEDIMENTO E ÁGUA

4.2.1 Hg em Solos da Estação Ecológica do Tripuí

A Estação Ecológica do Tripuí (EET) foi a área selecionada para a avaliação da distribuição e do comportamento do Hg em solos. Além da contaminação antrópica por mercúrio, provavelmente ocorrida nesta região, a EET pode estar sofrendo contaminação natural de Hg devido ao intemperismo e erosão de uma ocorrência de cinábrio, situada à montante da EET na região de Dom Bosco. Análises de rochas provenientes do Sinclinal Dom Bosco, onde está inserida a região da EET, realizadas por Cruz (2002) constataram que as maiores concentrações de mercúrio foram encontradas nas alterações de mármore, brown terrena ou “borras de café”, da localidade de Dom Bosco, também conhecida pela ocorrência de cinábrio, com valores variando de 27,8 a 90,1 mg/kg.

Para a realização deste estudo, foram coletadas amostras de solo em três profundidades (30, 60 e 90 cm) em cinco pontos nas laterais dos principais córregos da EET e uma na barragem do lago dos Fortes, conforme descrito na Tabela 3.1. Uma amostra de sedimento de inundação (SDT) também foi incluída neste estudo.

Teores de mercúrio total, carbono orgânico, enxofre, ferro, alumínio, pH, tamanho de grão e a mineralogia foram usados junto com a técnica de especiação por dessorção térmica de Hg e a análise estatística dos dados para avaliar a presença, a distribuição e o comportamento geoquímico do Hg nos solos da EET.

Caracterização das Amostras de Solo

Os locais de coleta, a relação das amostras de solo fracionadas, o intervalo de pH, a porcentagem em peso de cada fração (PF), a distribuição das concentrações de Hg ($\mu\text{g/g}$), carbono orgânico (Corg, %), Al (%), Fe (%) e S ($\mu\text{g/g}$) em 3 frações granulométricas (FG) e em 3 profundidades estão relacionadas nas Tabelas 4.1 e 4.2. Os resultados das concentrações dos elementos estão expressos na base seca.

Mercúrio total foi determinado por absorção atômica com geração de vapor frio e enxofre, ferro e alumínio foram determinados por espectrometria de fluorescência de raios X.

De acordo com Alloway (1995), a faixa de concentração de Hg normalmente encontrada em solos varia de 0,01 a 0,5 $\mu\text{g/g}$. Pode-se observar pela Figura 4.1 e Tabela 4.1 que as maiores concentrações de Hg foram encontradas nas amostras dos pontos TP-09 (A1, A2, A3), TP-18 (F1, F2, F3) e TP-25 (E1, E2, E3) com valores próximos ou maiores que o máximo estabelecido (0,5 $\mu\text{g/g}$). A amostra do sedimento de inundação, SDT, (fração $<0,062$ mm), apresentou valor (0,62 $\mu\text{g/g}$), superior ao valor de background estipulado para mercúrio (0,5 $\mu\text{g/g}$) em sedimento (Ramos 1992).

O nível de matéria orgânica nos solos foi avaliado pela medida de carbono orgânico em todas as amostras. O carbono orgânico foi determinado pelo método Walkley-Black (EMBRAPA 1997). Esse método baseia-se na oxidação do carbono em amostras trituradas e peneiradas (80 mesh) com dicromato de potássio em meio ácido e, a seguir, titulação do excesso dessa solução, com solução padrão de sulfato ferroso amoniacal.

A matéria orgânica (MO) contém aproximadamente 58-60% de carbono orgânico (Corg), ou seja, $\% \text{Corg} \times 1,67 = \% \text{MO}$, (Alloway 1995). Todos os resultados encontram-se dentro do valor típico de matéria orgânica para solos minerais (até 30%), (EMBRAPA 1997).

Para as determinações de pH, as amostras de solo seco foram misturadas com 1-2,5 vezes seu peso em água e agitadas. As medidas foram realizadas na solução em suspensão 60 min após o seu preparo (Alloway 1995). Verifica-se (Tabela 4.1) que os solos da EET apresentam caráter ácido (pH entre 5-6).

De acordo com Brady (1984), solos de regiões úmidas normalmente apresentam valores de pH entre 5-7 e solos de regiões áridas pH entre 7-9. A lixiviação dos solos provocada pelo clima úmido tende a produzir argilas protonadas, as quais abaixam o pH (Fergusson 1990).

Tabela 4.1 – Local de coleta, relação das amostras de solo fracionadas, intervalo de pH, porcentagem em peso de cada fração (PF), distribuição das concentrações de Hg ($\mu\text{g/g}$, peso seco) e carbono orgânico (Corg, %) em 3 frações granulométricas (FG) e em 3 profundidades

Local de coleta	Intervalo pH	FG (mm)	Profundidade (30 cm)			Profundidade (60 cm)			Profundidade (90 cm)					
			Amostra	PF (%)	Hg ($\mu\text{g/g}$)	Corg (%)	Amostra	PF (%)	Hg ($\mu\text{g/g}$)	Corg (%)	Amostra	PF (%)	Hg ($\mu\text{g/g}$)	Corg (%)
TP-09	5,1–5,6	2,0 – 0,59	SA1d	22	$1,08 \pm 0,12$	$5,0 \pm 0,2$	SA2d	13	$1,23 \pm 0,12$	$2,6 \pm 0,1$	SA3d	13	$0,62 \pm 0,06$	$3,8 \pm 0,2$
		0,59 – 0,062	SA1g	61	$0,91 \pm 0,09$	$4,6 \pm 0,2$	SA2g	71	$0,48 \pm 0,05$	$2,0 \pm 0,1$	SA3g	72	$0,39 \pm 0,04$	$2,0 \pm 0,1$
		< 0,062	SA1h	17	$1,18 \pm 0,12$	$5,3 \pm 0,2$	SA2h	16	$0,94 \pm 0,09$	$2,7 \pm 0,1$	SA3h	15	$0,79 \pm 0,08$	$2,8 \pm 0,1$
TP-10	5,0–5,2	2,0 – 0,59	SB1d	24	$0,21 \pm 0,02$	$3,3 \pm 0,2$	SB2d	28	$0,11 \pm 0,01$	$1,0 \pm 0,1$	SB3d	23	$0,09 \pm 0,02$	$1,8 \pm 0,1$
		0,59 – 0,062	SB1g	51	$0,17 \pm 0,02$	$3,1 \pm 0,2$	SB2g	40	$0,15 \pm 0,01$	$1,7 \pm 0,1$	SB3g	55	$0,11 \pm 0,01$	$2,1 \pm 0,1$
		< 0,062	SB1h	25	$0,23 \pm 0,02$	$3,5 \pm 0,2$	SB2h	32	$0,17 \pm 0,02$	$1,4 \pm 0,1$	SB3h	22	$0,11 \pm 0,01$	$1,4 \pm 0,1$
TP-16	5,1–5,7	2,0 – 0,59	SC1d	5	$0,16 \pm 0,02$	$6,8 \pm 0,2$	SC2d	12	$0,28 \pm 0,03$	$3,4 \pm 0,2$	SC3d	5	$0,18 \pm 0,02$	$4,6 \pm 0,2$
		0,59 – 0,062	SC1g	68	$0,12 \pm 0,01$	$2,0 \pm 0,1$	SC2g	62	$0,15 \pm 0,01$	$1,9 \pm 0,1$	SC3g	57	$0,12 \pm 0,01$	$1,7 \pm 0,1$
		< 0,062	SC1h	27	$0,16 \pm 0,02$	$1,7 \pm 0,1$	SC2h	26	$0,27 \pm 0,03$	$2,1 \pm 0,1$	SC3h	38	$0,25 \pm 0,02$	$1,7 \pm 0,1$
TP-18	5,3–5,7	2,0 – 0,59	SF1d	12	$0,27 \pm 0,03$	$12,0 \pm 0,3$	SF2d	14	$0,67 \pm 0,07$	$4,8 \pm 0,2$	SF3d	24	$0,70 \pm 0,07$	$5,8 \pm 0,2$
		0,59 – 0,062	SF1g	52	$0,38 \pm 0,04$	$3,9 \pm 0,2$	SF2g	42	$0,55 \pm 0,05$	$2,7 \pm 0,1$	SF3g	50	$0,47 \pm 0,05$	$2,9 \pm 0,1$
		< 0,062	SF1h	36	$0,60 \pm 0,06$	$3,5 \pm 0,2$	SF2h	44	$0,75 \pm 0,07$	$1,9 \pm 0,1$	SF3h	26	$0,63 \pm 0,06$	$2,4 \pm 0,1$
TP-20	5,2–5,7	2,0 – 0,59	SD1d	7	$0,29 \pm 0,03$	$2,7 \pm 0,1$	SD2d	10	$0,22 \pm 0,02$	$1,3 \pm 0,1$	SD3d	16	$0,28 \pm 0,03$	$0,8 \pm 0,1$
		0,59 – 0,062	SD1g	80	$0,22 \pm 0,02$	$1,0 \pm 0,1$	SD2g	77	$0,21 \pm 0,02$	$0,8 \pm 0,1$	SD3g	75	$0,24 \pm 0,02$	$0,4 \pm 0,1$
		< 0,062	SD1h	13	$0,37 \pm 0,04$	$2,3 \pm 0,1$	SD2h	13	$0,43 \pm 0,04$	$1,6 \pm 0,1$	SD3h	9	$0,39 \pm 0,04$	$1,3 \pm 0,1$
TP-25	5,7 – 6,0	2,0 – 0,59	SE1d	9	$0,76 \pm 0,08$	$3,4 \pm 0,2$	SE2d	10	$0,88 \pm 0,09$	$2,7 \pm 0,1$	SE3d	10	$0,88 \pm 0,09$	$2,3 \pm 0,1$
		0,59 – 0,062	SE1g	40	$0,38 \pm 0,04$	$1,4 \pm 0,1$	SE2g	40	$0,53 \pm 0,05$	$0,7 \pm 0,1$	SE3g	41	$0,58 \pm 0,06$	$1,2 \pm 0,1$
		< 0,062	SE1h	51	$0,51 \pm 0,05$	< 0,1	SE2h	50	$0,77 \pm 0,08$	< 0,1	SE3h	49	$0,83 \pm 0,08$	< 0,1

Tabela 4.2 – Local de coleta e distribuição das concentrações de Al (%), Fe (%) e S ($\mu\text{g/g}$) em 3 frações granulométricas (FG) e em 3 profundidades

Local de coleta	FG (mm)	Profundidade (30 cm)			Profundidade (60 cm)			Profundidade (90 cm)					
		Amostra	Al (%)	Fe (%)	S ($\mu\text{g/g}$)	Amostra	Al (%)	Fe (%)	S ($\mu\text{g/g}$)	Amostra	Al (%)	Fe (%)	S ($\mu\text{g/g}$)
TP-09	2,0-0,59	SA1d	6,1 \pm 0,6	12,4 \pm 1,2	490 \pm 50	SA2d	6,2 \pm 0,6	11,7 \pm 1,2	240 \pm 20	SA3d	5,5 \pm 0,5	11,1 \pm 1,1	260 \pm 30
	0,59-0,062	SA1g	6,1 \pm 0,6	11,1 \pm 1,0	490 \pm 50	SA2g	5,3 \pm 0,5	8,4 \pm 0,8	200 \pm 20	SA3g	4,6 \pm 0,5	7,8 \pm 0,8	190 \pm 20
	< 0,062	SA1h	6,6 \pm 0,7	12,3 \pm 1,2	520 \pm 50	SA2h	8,1 \pm 0,8	12,2 \pm 1,2	260 \pm 30	SA3h	7,5 \pm 0,7	11,5 \pm 1,2	240 \pm 20
TP-10	2,0-0,59	SB1d	10,1 \pm 1,0	6,1 \pm 0,6	180 \pm 20	SB2d	12,6 \pm 1,3	5,2 \pm 0,5	< 100	SB3d	11,9 \pm 1,2	6,0 \pm 0,6	140 \pm 10
	0,59-0,062	SB1g	8,1 \pm 0,8	4,6 \pm 0,5	190 \pm 20	SB2g	10,1 \pm 1,0	4,4 \pm 0,4	120 \pm 10	SB3g	10,4 \pm 1,0	4,7 \pm 0,5	170 \pm 20
	< 0,062	SB1h	10,8 \pm 1,0	6,9 \pm 0,7	210 \pm 20	SB2h	11,7 \pm 1,2	6,0 \pm 0,6	< 100	SB3h	11,7 \pm 1,2	6,5 \pm 0,6	130 \pm 10
TP-16	2,0-0,59	SC1d	6,2 \pm 0,6	13,2 \pm 1,3	450 \pm 40	SC2d	7,7 \pm 0,8	11,5 \pm 1,2	260 \pm 30	SC3d	7,1 \pm 0,7	12,7 \pm 1,3	250 \pm 20
	0,59-0,062	SC1g	4,0 \pm 0,4	9,6 \pm 1,0	160 \pm 20	SC2g	5,8 \pm 0,6	9,0 \pm 0,9	200 \pm 20	SC3g	4,8 \pm 0,5	8,7 \pm 0,9	140 \pm 10
	< 0,062	SC1h	7,7 \pm 0,8	18,8 \pm 1,9	200 \pm 20	SC2h	8,9 \pm 0,9	15,3 \pm 1,5	230 \pm 20	SC3h	9,2 \pm 0,9	14,8 \pm 1,5	180 \pm 20
TP-18	2,0-0,59	SF1d	8,9 \pm 0,9	8,4 \pm 0,8	1370 \pm 140	SF2d	9,7 \pm 1,0	9,2 \pm 0,9	500 \pm 50	SF3d	9,2 \pm 0,9	8,4 \pm 0,8	600 \pm 60
	0,59-0,062	SF1g	6,2 \pm 0,6	5,5 \pm 0,5	380 \pm 40	SF2g	8,6 \pm 0,9	6,7 \pm 0,7	250 \pm 20	SF3g	8,0 \pm 0,8	6,9 \pm 0,7	300 \pm 30
	< 0,062	SF1h	9,4 \pm 0,9	10,1 \pm 1,0	280 \pm 30	SF2h	10,0 \pm 1,0	9,4 \pm 0,9	140 \pm 10	SF3h	10,0 \pm 1,0	9,3 \pm 0,9	220 \pm 20
TP-20	2,0-0,59	SD1d	6,2 \pm 0,6	21,2 \pm 2,1	220 \pm 20	SD2d	8,4 \pm 0,8	14,2 \pm 1,4	< 100	SD3d	3,3 \pm 0,3	14,8 \pm 1,5	< 100
	0,59-0,062	SD1g	3,7 \pm 0,4	11,8 \pm 1,2	< 100	SD2g	8,3 \pm 0,8	14,1 \pm 1,4	< 100	SD3g	4,1 \pm 0,4	15,2 \pm 1,5	< 100
	< 0,062	SD1h	6,7 \pm 0,7	18,7 \pm 1,9	180 \pm 20	SD2h	9,0 \pm 0,9	19,2 \pm 1,9	110 \pm 10	SD3h	9,5 \pm 0,9	13,7 \pm 1,4	120 \pm 10
TP-25	2,0-0,59	SE1d	8,6 \pm 0,9	6,7 \pm 0,7	< 100	SE2d	8,3 \pm 0,8	6,6 \pm 0,7	120 \pm 10	SE3d	8,6 \pm 0,9	6,6 \pm 0,7	< 100
	0,59-0,062	SE1g	6,2 \pm 0,6	3,7 \pm 0,4	< 100	SE2g	6,6 \pm 0,7	3,4 \pm 0,3	< 100	SE3g	6,5 \pm 0,6	3,7 \pm 0,4	< 100
	< 0,062	SE1h	9,6 \pm 1,0	6,7 \pm 0,7	< 100	SE2h	9,8 \pm 1,0	6,6 \pm 0,7	< 100	SE3h	10,2 \pm 1,0	6,8 \pm 0,7	< 100

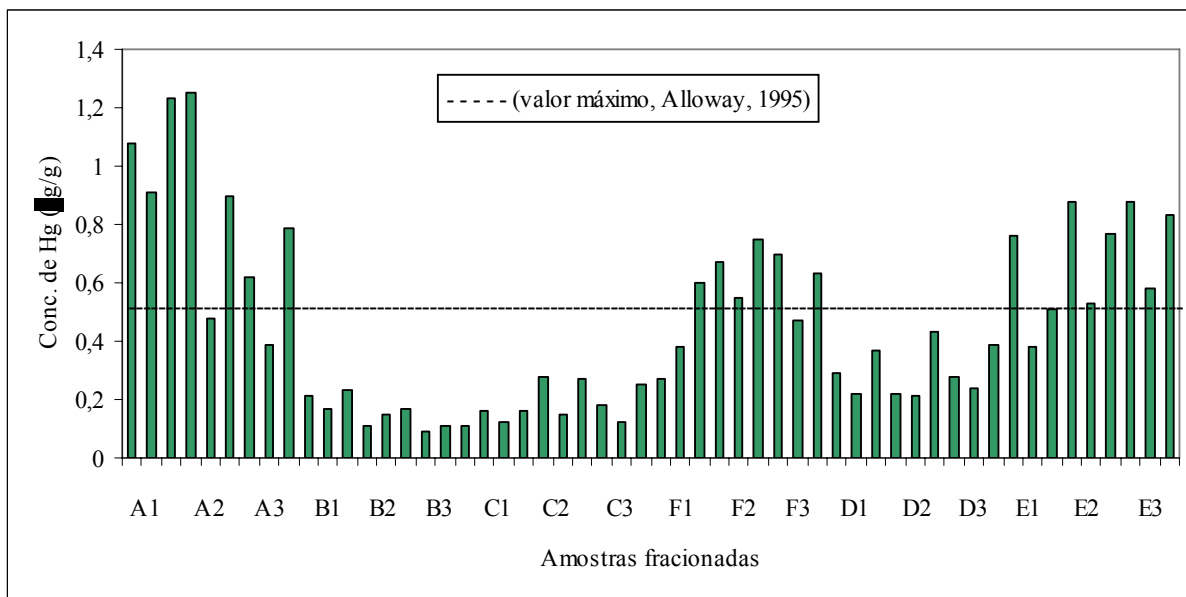


Figura 4.1 – Concentrações de Hg ($\mu\text{g/g}$, peso seco) nas amostras fracionadas dos seis pontos de coleta da EET.

As amostras de solo foram peneiradas em três frações (2,0-0,59 mm; 0,59-0,062 mm; <0,062 mm) com o intuito de avaliar a relação entre tamanho de partícula e retenção do Hg. Cada fração foi pesada e o peso em percentagem de cada fração (PF) foi calculado, obtendo-se assim uma estimativa da análise granulométrica das amostras de solo (Tabela 4.1 e Figura 4.2).

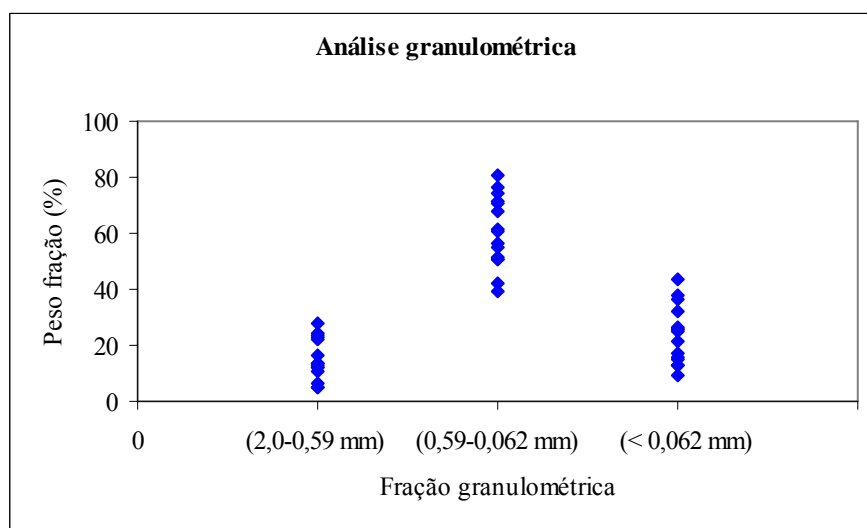


Figura 4.2 – Análise granulométrica das amostras de solo da EET

Observa-se que nas amostras de solo predomina a fração de areia fina e média (0,59- 0,062 mm). Na amostra de solo proveniente do lago dos Fortes (TP-25) ocorreu predominância da fração (< 0,062 mm). Essa amostra foi coletada no aterramento da barragem dessa lagoa onde, com o decorrer do tempo, vem sendo depositado bastante material fino, daí a predominância da fração silte + argila.

Pela Tabela 4.1 verifica-se que as maiores concentrações de Hg foram encontradas nas frações de areia grossa (2,0-0,59 mm) e silte+argila (<0,062 mm) e que na maior parte das amostras as concentrações de Hg foram similares em ambas as frações. O mesmo foi observado para o Al e o Fe. A associação com a fração mais fina no solo é um comportamento do Hg que já foi observado em estudos anteriores (Leoni & Sartori 1997). Busher (1992) encontrou concentrações mais altas de Hg na fração silte+argila em amostras de sedimento do córrego Água Suja (Antônio Pereira) e do rio do Carmo, e observou que nas amostras do córrego Tripuí os teores mais altos de Hg foram encontrados na fração correspondente à areia.

A análise mineralógica realizada por difratometria de raios-X nas amostras de solo (fração <0,062 mm) revelou de uma maneira geral que as amostras consistiram principalmente dos minerais quartzo (SiO₂), moscovita (KAl₂(AlSi₃O₁₀)(OH)₂) e caolinita (Al₂Si₂O₅(OH)₄) acompanhados de goethita (FeO.OH), hematita (Fe₂O₃) e gibsitita (α-Al₂O₃.3H₂O). Em TP-09 ocorreu predominância de quartzo e goethita e nos demais pontos, quartzo, moscovita e caolinita. Os difratogramas das amostras SA1d, SE2h, SF2d e SD1h são mostrados na Figura 4.3.

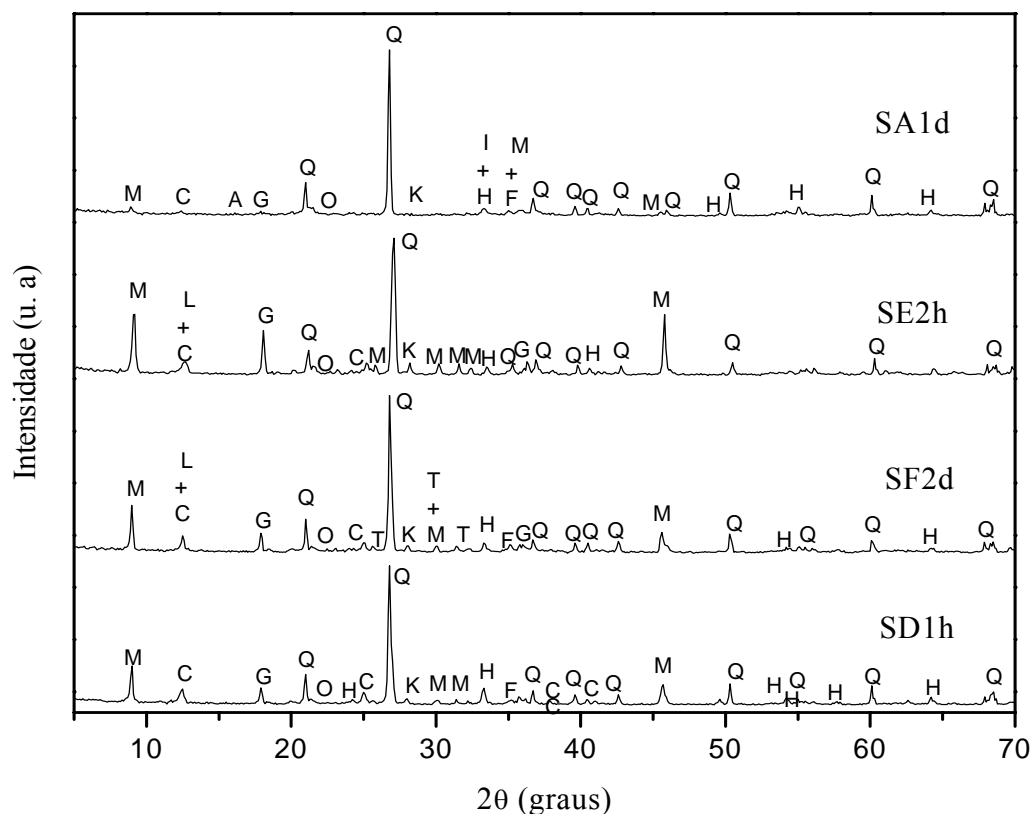


Figura 4.3 – Difratograma das amostras SA1d, SE2h, SF2d, e SD1h. Picos dos minerais: M (moscovita); C (caolinita); A (albita); L (clorita); G (gibsitita); Q (quartzo); O (goethita); H (hematita); T (turmalina); K (microclina); I (ilmenita); F (magnetita).

Análise Estatística dos Dados

Os parâmetros físico-químicos e os teores de Hg foram analisados usando o software STATISTICA (versão 6.0) para estudos de correlação de Pearson. O ponto TP-25 (lago dos Fortes) não foi incluído devido à sua característica artificial.

Os dados obtidos pela correlação de Pearson (Tabela 4.3) mostraram correlação significativa e positiva de Hg/Corg ($r=0,64$), Hg/S ($r=0,77$) e Corg/S ($r=0,88$). Verifica-se (Tabela 4.2) que as amostras de solo não contêm quantidade significativa de enxofre, mas observa-se que as concentrações mais altas de enxofre corresponderam às concentrações mais altas de carbono orgânico (TP-09 e TP-18). Então, provavelmente o S estará associado às moléculas orgânicas do solo.

De acordo com Schuster (1991), o mercúrio exibe uma grande afinidade por matéria orgânica em solos e sedimentos devido à forte afinidade aos grupos funcionais contendo S, frequentemente encontrados em moléculas orgânicas.

Tabela 4.3 – Resultados da correlação de Pearson entre os parâmetros analisados nas amostras de solo a três profundidades ($n=15$, $p < 0,05$)

	Profund.	Hg	C org.	pH	Al	Fe	S
Profund.	1,00						
Hg	-0,14	1,00					
C org	-0,42	0,64	1,00				
pH	0,28	0,28	0,22	1,00			
Al	0,13	-0,16	0,11	-0,03	1,00		
Fe	-0,05	0,01	-0,39	-0,06	-0,74	1,00	
S	-0,27	0,77	0,88	0,45	-0,12	-0,10	1,00

Correlações significativas ($r > 0,52$) em negrito

Através dos resultados da correlação de Hg/Corg ($r=0,64$), Hg/S ($r=0,77$) e Corg/S ($r=0,88$) e do pH ácido pode-se concluir que o Hg nos solos da EET apresenta-se em grande parte adsorvido à matéria orgânica, pois como descrito por Anderson (1979), em solos com pH abaixo de 5,5, a matéria orgânica será principalmente responsável pela sorção do Hg.

Como também há ocorrências de minerais contendo o íon sulfeto na EET, principalmente pirita (Busher 1992), uma parte do S detectado pode estar relacionada a esses minerais. Busher (1992) concluiu que o Hg em sedimentos da EET apresenta-se fortemente associado ao Fe, principalmente ao mineral hematita e goethita e, em parte, à matéria orgânica presente nos sedimentos.

De acordo com Steinnes (1995), devido à forte tendência em formar complexos, o Hg^{2+} raramente ocorre na forma iônica livre sob condições naturais. Em soluções ácidas, Hg^{2+} é estável em potencial redox acima de 0,4 V, e normalmente ocorre como o complexo $HgCl_2$. Como $HgCl_2$ é fracamente retido por matéria mineral pode-se assumir que o Hg^{2+} seja atraído principalmente por matéria orgânica em solos ácidos, enquanto em solos neutros e levemente alcalinos os compostos minerais são também efetivos.

Portanto, devido à forte afinidade do Hg^{2+} por matéria orgânica e por minerais, a taxa de lixiviação é muito baixa e normalmente associada com matéria orgânica dissolvida (Schuster 1991).

Distribuição do Mercúrio com a Profundidade

De acordo com Steinnes (1995) a amostragem de solos em profundidade é importante, porque em grande parte dos solos o teor de Hg varia com a profundidade, especialmente em solos virgens.

Fergusson (1990) relata que, diferentemente do perfil da água e sedimentos, o perfil dos metais pesados em solos depende de uma série de fatores: a natureza do material de origem, o processo de formação do solo, o teor de matéria orgânica e argila, o pH, a proporção dos minerais contendo ferro, a quantidade de chuva, a atividade microbiológica e o nível de poluição. A relevância desses fatores variará de local para local.

A mobilidade dos elementos nos solos é um dos parâmetros chave que determina a sua concentração e posição em um perfil de solo (Fergusson 1990). A Tabela 4.4 mostra um sumário da mobilidade relativa de alguns elementos (Kabata-Pendias & Pendias 1984). Esses autores concluem que entre os mais móveis dos dez elementos no solo destacam-se o Se e o Hg, seguido de Cd, As e Tl (dependendo das condições) e entre os menos móveis o Sb, Tl, Te, In e Pb.

Tabela 4.4 – Mobilidade relativa de alguns elementos pesados em solo

Mobilidade relativa	Condições			
	Oxidante	Ácida	Neutra a alcalina	Redutora
Muito alta			Se	
Alta	Se	Se, Hg		
Média	Hg, As, Cd	As, Cd	As, Cd	
Baixa	Pb, As, Sb, Tl	Pb, Bi, Sb, Tl	Pb, Bi, Sb, Tl, In	
Muito baixa a imóvel	Te	Te	Te, Hg	Te, Se, Hg, As, Cd, Pb, Bi, Tl

Fonte de dados: Kabata-Pendias & Pendias (1984)

Os perfis das concentrações de Hg com a profundidade (30, 60, 90 cm) em cada fração granulométrica nos seis locais amostrados estão mostrados na Figura 4.4. a, b e c.

Observa-se pela Figura 4.4 a, b e c, que os perfis da concentração de Hg com a profundidade nas três frações granulométricas e nos seis pontos amostrados apresentaram similaridade, com algumas variações nas concentrações de Hg nas três frações.

As concentrações de Hg nos pontos TP-10, TP-16 e TP-20 foram praticamente homogêneas pela profundidade nas três frações estudadas, enquanto que nos pontos TP-18, TP-25 e TP-09 houve uma variação maior do teor de Hg pela profundidade, principalmente na fração mais grossa (2,0-0,59mm).

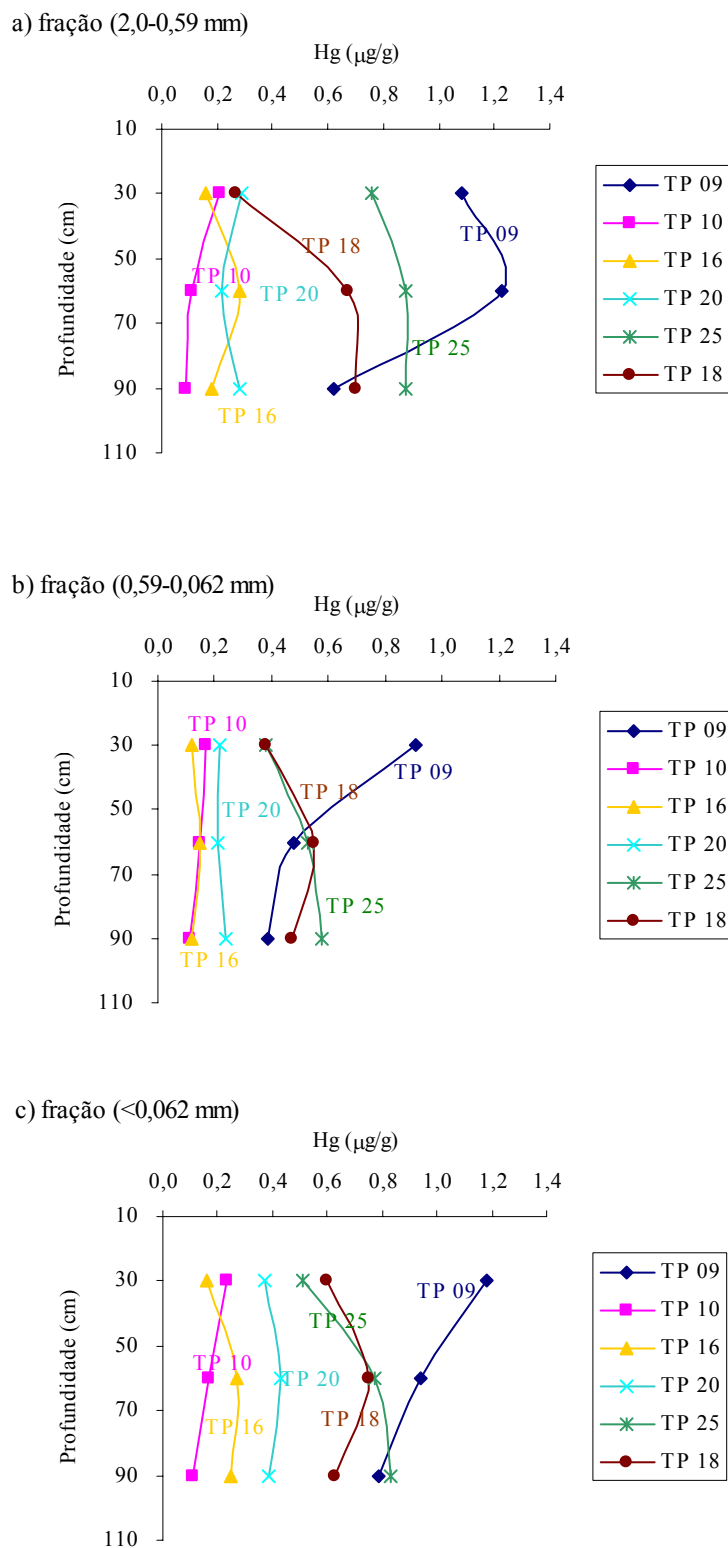


Figura 4.4 – Perfis da concentração de Hg em 3 profundidades (30, 60, 90 cm) em cada fração granulométrica: (a) fração (0,2-0,59 mm), (b) fração (0,59-0,062 mm), (c) fração (<0,062 mm), nos 6 locais amostrados.

Os mais altos teores de Hg foram encontrados nas frações (0,2-0,59 mm) e (<0,062mm) e nas profundidades de 30 e 60 cm do ponto TP-09, observando-se também neste ponto um decréscimo da concentração de Hg com a profundidade. Supõe-se que o alto teor de Hg no solo deste ponto seja devido à influência da ocorrência de cinábrio situada à montante dessa área, já que esse ponto é o primeiro desse estudo a receber tal influência (Figura 1.1). Uma explicação para os mais altos teores do Hg nas camadas de 30 e 60 cm em TP-09 seria a sua retenção pela presença de razoável quantidade de matéria orgânica nesse ponto.

O ponto TP-18 apresentou um perfil variável, com concentração de Hg mais alta à 60 cm na fração (<0,062mm) e concentração mais baixa à 30 cm na fração (2,0-0,59mm). No ponto TP-25 observou-se uma tendência de aumento da concentração de Hg com a profundidade nas três frações. O baixo teor de carbono orgânico, o pH ácido e as condições oxidantes do local de coleta podem explicar a mobilidade e presença de concentração maior de Hg na camada mais profunda do ponto TP-25.

Nos perfis do solo, o teor de carbono orgânico, e conseqüentemente a matéria orgânica, foi mais alto na camada superficial e as concentrações de Al e Fe foram quase sempre homogeneamente distribuídas nas três profundidades estudadas.

Espécies de mercúrio por Termodesorção/Absorção Atômica

Dependendo da condição redox, o Hg inorgânico pode ocorrer no solo em três diferentes estados, Hg_2^{2+} , Hg^0 , e Hg^{2+} , sendo os dois últimos as formas predominantes. O conhecimento da especiação e das reações de transformação do Hg são dados importantes para explicar a retenção e mobilidade desse metal no solo, equilíbrio entre as fases sólidas e a solução no solo, e a disponibilidade para a absorção pelas plantas (Steinnes 1995).

A determinação de Hg pela técnica de termodesorção acoplada a um espectrofotômetro de absorção atômica (TDAAS) foi inicialmente aplicada na prospecção geoquímica (Azzaria & Webber 1969) e atualmente tem sido usada para distinguir as diferentes formas de ligação do Hg em função de suas características térmicas. Diferentes espécies de Hg são liberadas da matriz sólida, por aquecimento, em diferentes faixas de temperatura (Windmüller *et al.* 1996, Biester *et al.* 2000, Higuera *et al.* 2003).

As curvas de termodesorção (TDCs) das amostras de solo foram obtidas de acordo com a metodologia descrita por Windmüller *et al.* (1996). Essas curvas mostram a liberação de Hg versus temperatura. Nas condições operacionais dessa metodologia, o mercúrio elementar (Hg^0) é liberado a partir da temperatura ambiente até a temperatura máxima de 180 °C. O íon Hg_2^{2+} é liberado numa faixa de temperatura de 180 °C até aproximadamente 240 °C e as espécies de Hg^{2+} são termodesorvidas a temperaturas acima de 200 °C.

Na Figura 4.5 estão dispostas as TDCs de alguns compostos de Hg que potencialmente poderiam ocorrer nos solos da EET (Hg^0 , Hg^{2+} e o cinábrio vermelho natural, HgS). Sulfeto mercúrico vermelho (99 %, Fluka) e cinábrio, proveniente da região estudada, foram usados como padrões para a obtenção das TDCs de cinábrio vermelho sintético (HgS) e cinábrio vermelho natural. Os padrões foram preparados por diluição sólida com quartzo em pó.

Curvas de padrão de Hg^0 (Raposo *et al.* 2003) e de padrão de Hg em ácido húmico (Valle 2005) também foram obtidas no mesmo sistema de TDAAS e nas mesmas condições de operação do equipamento.

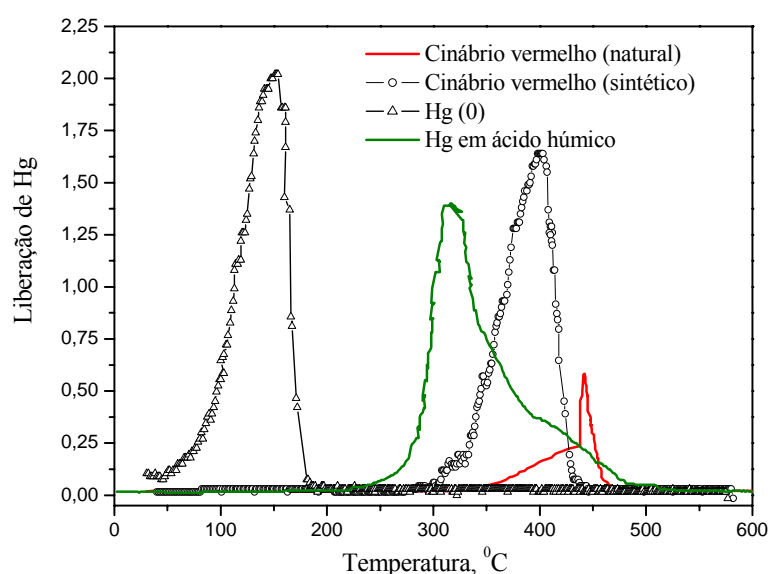


Figura 4.5 – Comparação das curvas de termodesorção de padrões de Hg.

A análise por termodesorção/absorção atômica (TDAAS) foi realizada em todas as amostras de solo coletadas em profundidade e na amostra de sedimento de inundação, SDTh. Na maior parte das análises foram obtidas curvas com características padrão definidas por picos com um máximo entre 280 °C e 380 °C (Figura 4.6 a), sugerindo a presença de Hg^{2+} ligado à matéria orgânica, de acordo com a curva padrão de Hg em ácido húmico (Figura 4.5). Curvas de termodesorção de amostras de sedimento do ribeirão do Carmo (FEAM *et al.* 1999) também apresentaram picos característicos de Hg ligado a ácidos húmicos.

Em algumas amostras da camada superficial dos pontos TP-20 e TP-18 e na amostra de sedimento de inundação, SDTh (TP-09), as curvas de termodesorção apresentaram um padrão bimodal com picos entre 280-380 °C e entre 400-500 °C (Figura 4.6 b). O primeiro pico (280-380 °C) sugere a presença de Hg ligado à matéria orgânica e o segundo pico (400-500 °C) a existência de cinábrio vermelho como mostrado na curva de cinábrio natural proveniente do córrego Tripuí (Figura 4.5 e Figura 4.6 b).

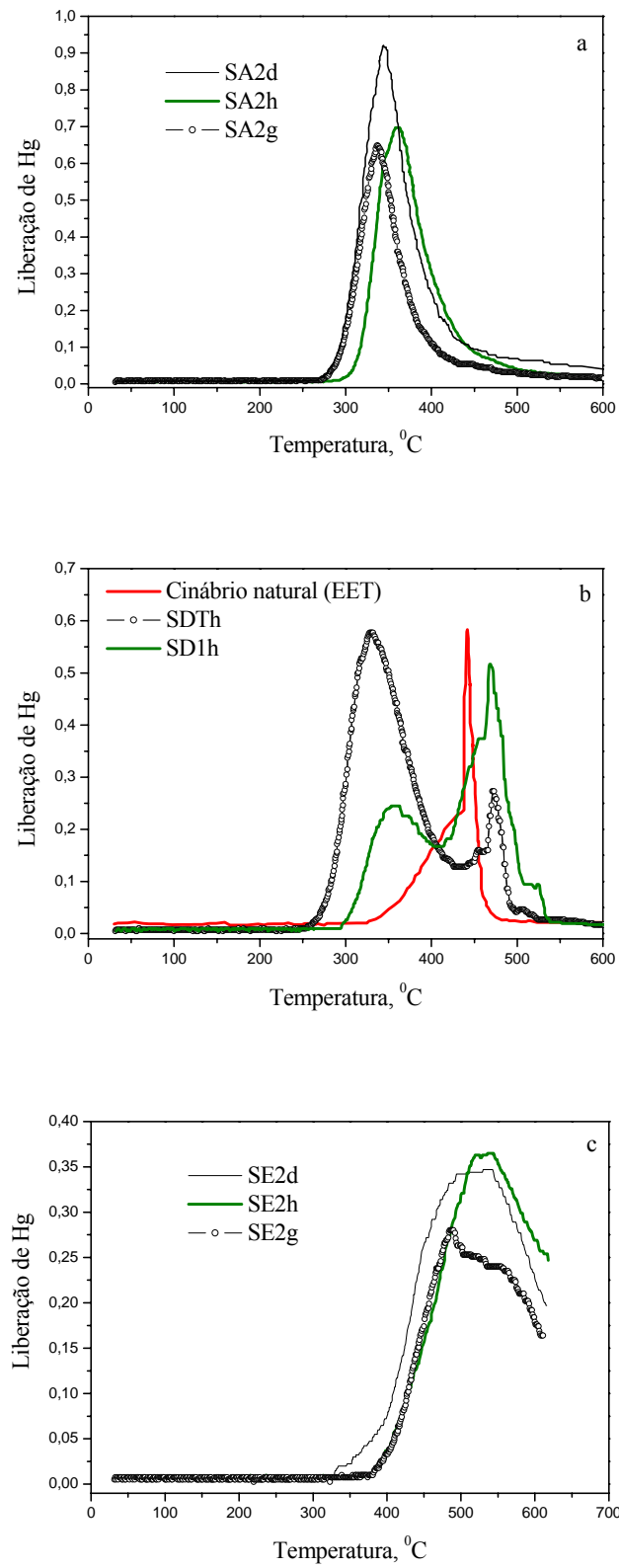


Figura 4.6 – Curvas de termodesorção de Hg de amostras do solo e sedimento da EET: (a) diferentes frações da amostra SA2; (b) cinábrio natural da EET, sedimento de inundação (SDTh), e amostra de solo (SD1h); (c) diferentes frações da amostra SE2 (TP-25).

De acordo com Biester *et al.* (2000), a decomposição térmica do cinábrio vermelho mostra picos agudos devido à quebra da rede cristalina, causando uma liberação brusca de altas quantidades de Hg metálico. Constatou-se também que a liberação do Hg varia com a cristalinidade do material e com o tamanho de grão. O cinábrio sintético (Figura 4.5) mostra temperatura de liberação do Hg mais baixa que o cinábrio natural.

Observa-se através das curvas das Figuras 4.6 a e 4.6 c que a temperatura de liberação do Hg variou com a fração granulométrica, indicando uma interação levemente mais forte do Hg presente na fração < 0,062 mm, silte+argila (amostras SA2h e SE2h).

Observou-se que a amostra de solo SD1h (Figura 4.6 b) e outras que apresentaram picos similares, são da camada superficial do solo, indicando possibilidade de origem detrítica do cinábrio. Sendo o cinábrio resistente ao processo normal de oxidação e intemperismo, ele entra no ciclo geoquímico principalmente na forma de material particulado degradado mecanicamente (Alloway, 1995).

As curvas das amostras do ponto TP-25 (Figura 4.6 c) apresentaram padrão diferente com temperaturas de liberação de Hg maiores que 400 °C, indicando que nessas amostras o mercúrio está fortemente ligado à matriz. Essa alta temperatura é comparável com a de Hg ligado a ferridrita (Valle, 2005). Devido a sua baixa cristalinidade, esse mineral apresenta área de superfície grande e alta reatividade. Essa hipótese é razoável apesar da predominância no ponto TP-25 dos minerais, quartzo, caulinita e muscovita e, em menor quantidade, de hematita, goethita e gibsitita.

O mercúrio metálico, Hg^0 , não foi detectado em nenhuma das amostras estudadas. Sua liberação ocorre em temperaturas abaixo de 200 °C (Figura 4.5). Conclui-se, portanto, que se o mercúrio metálico foi introduzido devido ao processo de amalgamação do ouro, ele foi oxidado a Hg^{2+} e adsorvido aos componentes do solo.

O mais alto teor de Hg foi encontrado no ponto de amostragem que mais se aproxima da ocorrência de cinábrio na região, TP-09 (córrego Botafogo) e nos pontos TP-18 e TP-20 (córrego Tripuí depois da confluência com o Botafogo), que também podem estar sofrendo essa influência através do córrego Botafogo. Esse córrego tem como afluente, já em sua nascente, o córrego Cinábrio, que drena a área de ocorrência de cinábrio (Figura 1.2).

Esses resultados sugerem que o mercúrio presente nos solos próximo aos principais córregos (Botafogo e Tripuí) na EET, provavelmente, tenha origens naturais, provenientes do processo de erosão e intemperismo da ocorrência de cinábrio, mais do que origem antrópica ocorrida no passado, advinda do processo de amalgamação do ouro.

4.2.2 Hg, As e Sb em Sedimentos do Ribeirão do Carmo e do Córrego Tripuí (EET)

O sedimento pode ser considerado como o resultado da integração de todos os processos que ocorrem em um sistema aquático. Nele ocorrem processos biológicos, físicos e/ou químicos, que influenciam o metabolismo de todo o sistema. Além disso, o sedimento, através de sua composição química e biológica, é de fundamental importância na avaliação da intensidade e forma de impactos a que os ecossistemas aquáticos estão ou estiveram submetidos (Esteves 1988).

A maior parte dos elementos normalmente encontrados em quantidades significantes em sedimentos (Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni e Pb) encontra-se sorvido em argilas e óxidos hidratados de Mn(IV) ou Fe(III), ou ocorrem como complexos orgânicos de baixa solubilidade. As bactérias na interface sedimento-água podem fortemente influenciar na forma química e na toxicidade dos elementos presentes (Ward 1997). Como já dito anteriormente, o processo de biometilação pode converter Hg^{2+} ou AsO_4^{3-} (arsenato) em CH_3Hg^+ , $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ ou $\text{CH}_3\text{AsO}(\text{OH})_2$ (ácido metilarsênico), $(\text{CH}_3)_2\text{AsO}(\text{OH})$ (ácido dimetilarsênico), os quais podem acumular em peixes e, portanto, entrar na cadeia alimentar.

Com o intuito de avaliar a fração que melhor representasse os teores de Hg, As e Sb nos sedimentos coletados, executou-se o peneiramento das amostras (SD1, SD2 e SD3) em cinco frações granulométricas (2,0-0,59; 0,59-0,21; 0,21-0,149; 0,149-0,062; e <0,062 mm). As amostras SD1 e SD3 são sedimentos de fundo do ribeirão do Carmo e do córrego Tripuí, respectivamente. O sedimento SD2 foi coletado às margens de uma cava aberta por garimpeiros, próximo ao ribeirão do Carmo em Monsenhor Horta. Na Tabela 4.5 estão descritos os resultados das concentrações de Hg, As, Sb nas amostras fracionadas de sedimento, como também os resultados da análise granulométrica das mesmas.

Pelas percentagens das frações da análise granulométrica das amostras de sedimento, Tabela 4.5, observa-se que a amostra SD2 apresenta característica arenosa, a amostra SD3, característica arenosa a silto-argilosa, e na amostra SD1, há predominância de areia grossa e pedregulhos (61,8 % da fração > 2 mm). Verificou-se também a tendência do Hg, As, e Sb de estarem associados à fração mais grossa (2,0-0,59 mm) e à fração mais fina (<0,062 mm). Neste trabalho optou-se por usar os resultados da fração silte+argila (<0,062 mm).

Ramos & Pereira Filho (1996) adotaram a fração < 0,074 mm no diagnóstico ambiental de áreas submetidas à garimpo de ouro em Rio Preto, MG. De acordo com Salomons & Förstner (1984), a fração silto-argilosa é a fração que mais representa os processos de interação sólido-líquido, envolvendo metais pesados. Outros autores (Lacerda *et al.* 1991; Pfeiffer *et al.* 1991) também usaram essa fração em estudos de avaliação da contaminação por metais pesados em meio hídrico.

Tabela 4.5 – Resultados da análise granulométrica (% de cada fração) e das concentrações de Hg ($\mu\text{g/g}$), As ($\mu\text{g/g}$) e Sb ($\mu\text{g/g}$) em cada fração das amostras de sedimento

Amostra	Fração	% fração	Hg $\mu\text{g/g}$	As $\mu\text{g/g}$	Sb $\mu\text{g/g}$
SD1	> 2 mm (+ 9 mesh)	61,8			
	-9 mesh + 28 mesh (0,59 mm)	18,4	0,12	614	7
	-28 mesh + 65 mesh (0,210 mm)	14,5	0,05	376	4
	-65 mesh + 100 mesh (0,149 mm)	3,1	0,05	518	5
	-100 mesh + 250 mesh (0,062 mm)	1,8	0,11	680	5
	- 250 mesh (< 0,062 mm)	0,2	0,62	-	-
SD2	> 2 mm (+ 9 mesh)	2,0			
	-9 mesh + 28 mesh (0,59 mm)	2,3	0,10	169	3
	-28 mesh + 65 mesh (0,210 mm)	36,5	0,03	87	2
	-65 mesh + 100 mesh (0,149 mm)	29,2	0,03	98	2
	-100 mesh + 250 mesh (0,062 mm)	23,4	0,04	155	2
	-250 mesh (< 0,062 mm)	6,4	0,13	308	7
SD3	> 2 mm (+ 9 mesh)	12,2			
	-9 mesh + 28 mesh (0,59 mm)	9,9	0,51	57	10
	-28 mesh + 65 mesh (0,210 mm)	16,5	0,20	23	7
	-65 mesh + 100 mesh (0,149 mm)	17,1	0,10	14	3
	-100 mesh + 250 mesh (0,062 mm)	30,8	0,11	11	6
	- 250 mesh (< 0,062 mm)	13,2	0,52	28	12

De acordo com relatórios do Centro de Tecnologia Mineral (CETEM 1989 e 1992), o valor do background de Hg em sedimentos de fundo varia de 0,1 a 0,3 $\mu\text{g/g}$ na fração <0,074 mm. Valores maiores estão relacionados a sedimentos com teores altos de matéria orgânica, enquanto valores intermediários foram observados em sedimentos ricos em óxidos de ferro.

Os resultados de Hg encontrados nas amostras de sedimento do ribeirão do Carmo (0,62 $\mu\text{g/g}$, fração <0,062 mm) e do córrego Tripuí (0,52 $\mu\text{g/g}$, fração <0,062 mm) estão acima dos valores de background e a amostra SD2 (0,13 $\mu\text{g/g}$, fração <0,062 mm), dentro dos limites de background.

Trabalhos realizados por Busher (1992) e Cruz (2002) também encontraram valores de Hg acima dos níveis normais de background em sedimentos dos córregos da Estação Ecológica do Tripuí e Eleutério (1997) e FEAM (1998) constataram teores altos de Hg em sedimentos do ribeirão do Carmo, desde a sua nascente, no município de Ouro Preto, até o distrito de Monsenhor Horta, no município de Mariana.

Nos sedimentos amostrados (Tabela 4.5), observa-se que as concentrações de As ultrapassaram o teor permissível para arsênio em sedimento, 8 $\mu\text{g/g}$ (CETESB 1988). Esses altos valores de As nos sedimentos do ribeirão do Carmo devem-se à dispersão de rejeitos de mineração de ouro, como a de Passagem Mariana, cujos minérios são ricos em arsenopirita (FeAsS) e pirita rica em arsênio (Fe(S,As)_2) (Deschamps *et al.* 2002, Borba *et al.* 2000).

A mais alta concentração de antimônio foi encontrada no sedimento do córrego Tripuí na EET. Atribuem-se tais concentrações à ocorrência de minerais de Sb (lewisita, derbylita e tripuíta) na EET (Cruz 2002).

4.2.3 Parâmetros Físico-químicos, Hg, As e Sb em Amostras de Água do Ribeirão do Carmo e do Córrego Tripuí

Na Tabela 4.6 estão descritos os resultados das concentrações de Hg, As, Sb, potencial hidrogeniônico (pH), condutividade, sólidos totais dissolvidos (STD), e o potencial de oxidação e redução (Eh) nas amostras de água, coletadas nos mesmos locais das amostras de sedimento (Tabela 4.5) e onde também foram capturadas as amostras de peixe.

Tabela 4.6 – Medidas de pH, condutividade, sólidos totais dissolvidos (STD), Eh e concentrações de Hg, As e Sb em amostras de água do ribeirão do Carmo e do córrego Tripuí

Amostras Água	Hg µg/l	As µg/l	Sb µg/l	pH	Condutividade µgS/cm	STD mg/l	Eh mV
MH-01 (rib. do Carmo)	<0,05	<5	<4	6,52	185,6	121,8	265
MH-02 (cava de garimpo)	<0,05	<5	<4	7,05	72,4	46,7	202
TP-01 (córrego Tripuí)	<0,05	<5	<4	6,47	66,1	42,9	225

A condutividade, expressa em µS/cm ou µmho/cm, representa a capacidade que a água apresenta de conduzir corrente elétrica, apresentando relação proporcional à concentração dos sólidos totais dissolvidos (STD), expressos em mg/l, que representam os materiais dissolvidos e coloidais, voláteis ou não voláteis, com ou sem conteúdo orgânico (Santos 1997, Mestrinho 1999). Os parâmetros condutividade e STD dependem da concentração total, mobilidade e valência dos íons e da temperatura da água no momento da medição (Greenberg *et al.* 1995).

Os maiores valores da condutividade elétrica e, conseqüentemente dos sólidos totais dissolvidos foram encontrados no ribeirão do Carmo (MH-01). Isso já era esperado, uma vez que nesse córrego são lançados despejos do garimpo e esgoto doméstico do distrito de Monsenhor Horta. Por se tratar de um local onde provavelmente não ocorre nenhuma ação antrópica, a amostra de água do córrego Tripuí (TP-01) apresentou o valor mais baixo de condutividade e, conseqüentemente, de STD.

O potencial de oxidação e redução (Eh) é definido como o logaritmo negativo da concentração efetiva (atividade) de elétrons na água, ou seja, $Eh = -\log[a_e]$, não significando, porém, que os elétrons existam livres em solução, mas indicando a capacidade que esses elétrons, fortemente associado às espécies solvente e soluto, têm de interagir com o meio (Baird 1999). Então, baixos valores de Eh significam que os elétrons das substâncias dissolvidas/precipitadas estão facilmente disponíveis na água, sendo o meio redutor.

Já valores elevados significam que poucos elétrons estão disponíveis para redução, sendo o meio oxidante. As condições de oxidação e redução influenciam no comportamento de muitos constituintes químicos de águas potáveis, residuais e de processos na maioria dos compartimentos aquáticos, nas reatividades e mobilidades de importantes elementos (Fe, S, N, C) dos sistemas biológicos, assim como outros elementos metálicos (Greenberg et al. 1995). Os resultados de Eh obtidos nas amostras de água (Tabela 4.6) indicam águas levemente oxidantes.

O pH determina, em grande parte, a capacidade agressora da água para atacar precipitados (minerais), lixiviando seus constituintes. Geralmente, em baixos valores de pH, os metais tendem a ser solubilizados, podendo aumentar a toxicidade das águas, enquanto que, em altos valores de pH, os metais tendem a ser precipitados como óxidos, hidróxidos, carbonatos e sulfetos, dependendo das condições oxi-redutoras, melhorando a autodepuração das águas (Bourg 1995, Mestrinho 1999).

O pH das amostras de água coletadas situou-se próximo ao neutro (Tabela 4.6), com o mais baixo valor encontrado na EET (6,47).

Observa-se que, apesar das concentrações de Hg, As e Sb nessas amostras de água cair abaixo dos limites de detecção das técnicas utilizadas, os resultados nas amostras de sedimento correspondentes (SD1 e SD3, Tabela 4.5) apresentaram valores de Hg (0,62 µg/g e 0,52 µg/g) e As (680 µg/g e 28 µg/g) relativamente maiores.

De acordo com Jardim (1988), o principal fator de controle de solubilidade, do tempo de residência e, portanto, do potencial tóxico do mercúrio em sistemas aquáticos é a sua interação com o material particulado. Vários estudos mostram que a remoção do mercúrio elementar e dos íons Hg^{2+} por material particulado é extremamente rápida, ocorrendo em questão de minutos. Favorecendo a precipitação e incorporação do mercúrio nos sedimentos, essa adsorção diminui a disponibilidade do metal em água.

A capacidade de adsorção do mercúrio é exponencialmente proporcional à média da área superficial específica das partículas em suspensão com tamanho menor que 60 µm (D'Itri 1990).

A solubilidade esperada para o Hg^0 , à 25 °C, é de 60 µg/l. Em ambientes oxigenados, a oxidação do Hg^0 a Hg^{2+} pode aumentar a solubilidade do metal para valores acima de 100 ppm (Jardim 1988). Contudo a literatura mostra que, mesmo em regiões muito contaminadas a concentração do mercúrio em água, raramente ultrapassa 30 ppb.

Existem vários estudos sobre a presença de arsênio em águas e sedimentos provenientes de atividade de mineração, incluindo de pilhas de rejeitos e de rejeitos da mineração descartados no meio ambiente. Williams *et al.* (1996) e Smedley *et al.* (1996) verificaram alta concentração de As (200-300 µg/L) em águas de superfície afetadas por atividades de mineração de Sn e Au, respectivamente.

Embora frequentemente envolvendo notáveis incrementos além dos valores normais, essas anomalias tendem a ser relativamente localizada ao redor da fonte de poluição, principalmente devido a afinidade de adsorção de As por óxidos minerais, especialmente óxido de Fe em condições oxidantes e pH neutro a levemente alcalino (Smedley & Kinniburgh 2002). Supõe-se ser essa a razão para o baixo teor de As encontrado na amostra de água do local MH-01.

O valor máximo para As em água potável estabelecido pela Organização Mundial de Saúde (WHO) é de 10 µg/l. De acordo com a Resolução CONAMA N^o 020, de 18/06/1986 os teores máximos permissíveis de As e Hg para águas de Classe 1 são de 50 µg/l e 0,2 µg/l, respectivamente.

Águas de Classe 1 são águas destinadas: ao abastecimento doméstico após tratamento simplificado; à proteção das comunidades aquáticas; à recreação de contato primário; à irrigação de hortaliças que são consumidas cruas e de frutas que se desenvolvem rentes ao solo e que sejam ingeridas cruas sem remoção de película; à criação natural e/ou intensiva (aquicultura) de espécies destinadas à alimentação humana.

4.3 PLANTAS

Diversos tipos de samambaias e de briófitas foram coletadas com a finalidade de avaliar a presença e acumulação de Hg e As e diversos outros elementos nessas espécies de plantas.

Sabe-se que as briófitas têm se revelado um importante indicador na medida de poluição aquática e atmosférica. Elas também podem ser usadas na pesquisa de elementos minerais, pois concentram muitos deles que estão em excesso no solo ou em outros substratos.

Além da *Pteris vittata*, vários outros tipos de samambaias têm sido identificadas como hiperacumuladoras de As incluindo a *Pityrogramma calomelanos* (Francesconi *et al.* 2002), *Pteris cretica* (Ma *et al.* 2001b, Zhao *et al.* 2002), *Pteris longifolia* e *Pteris umbrosa* (Meharg 2003, Zhao *et al.* 2002).

4.3.1 Samambaias

A hiperacumulação de arsênio pela samambaia da espécie *Pteris vittata* foi verificada pela primeira vez na Flórida Central (Komar *et al.* 1998, Ma *et al.* 2001a) em um local contaminado por arsenato de cobre cromatado (CCA), composto muito usado na conservação de madeira. De acordo com os autores, essa samambaia pode tolerar concentrações de As tão altas quanto 1500 µg/g no solo, podendo a concentração, na planta, alcançar até 2,3 % (peso seco) como também produzir grande quantidade de biomassa (atinge até 1,7 m de altura).

Após o conhecimento da publicação de Ma *et al.* (2001a), decidiu-se neste trabalho verificar a acumulação de As em várias espécies de samambaias nativas nas regiões em estudo incluindo a *Pteris vittata*, muito comum no sudeste do Quadrilátero Ferrífero. Além das samambaias coletou-se o solo agregado às mesmas com o intuito de avaliar a presença e a disponibilidade do As no solo e a acumulação por essas plantas.

Caracterização das Amostras de Samambaias e do Solo Agregado

Na Tabela 3.3 estão descritas as espécies das samambaias coletadas, o local da coleta e a identificação das partes das samambaias analisadas (folha e rizoma) e do solo agregado. Na Tabela 4.7 estão dispostos os resultados das análises de As e outros elementos químicos nas diferentes partes das samambaias como também os resultados de análise do solo agregado, os fatores de bioacumulação (BF) e de deslocamento (TF) para o As.

O termo BF, definido como a razão entre a concentração do metal na biomassa (folhas e caule) da planta e no solo, tem sido usado para determinar a efetividade da planta em remover metais do solo. O termo TF, definido como a razão da concentração do metal nas folhas da planta e nas raízes, tem sido usado para determinar a efetividade das plantas em deslocar o metal das raízes para as folhas.

As análises do solo foram realizadas nas amostras secas à temperatura ambiente e na fração mais fina (< 0,062 mm) e as de plantas foram realizadas nas amostras liofilizadas (secas) e moídas. Os resultados das amostras (Tabela 4.7) de solo estão expressos na base seca e os das samambaias, em peso úmido.

De acordo com Alloway (1995), o intervalo normal de concentrações de As em solos varia de 0,1-40 µg/g. Quatro dos dez pontos amostrados apresentaram concentrações acima dessa faixa. O mais alto valor foi encontrado no ponto MC-01 (966 µg/g). Esse local serviu de depósito para rejeitos da mina de ouro de Passagem Mariana. O solo do ponto MH-01 (250 µg/g) também caracterizou-se por uma alta concentração de As. As maiores concentrações de Hg foram encontradas nos pontos AP-01, AP-02 e MC-01, ultrapassando o intervalo normal de concentrações para Hg em solos (0,01-0,5 µg/g), Tabela 2.1.

Nos pontos coletados em Antônio Pereira (AP-01 e AP-02) e em alguns pontos da EET (TP-01, TP-18, TP-20), obtiveram-se os mais altos valores de Sb, ultrapassando-se a concentração crítica para Sb em solos (5-10 µg/g). A concentração crítica no solo (CCS) é o intervalo de valores cuja toxicidade do elemento é considerada possível. Os resultados das concentrações dos elementos Cu, Mn, Pb, Rb, Sr, V e Zn em todos os pontos encontraram-se no intervalo aceitável de concentração desses elementos em solos (Tabela 2.1).

Tabela 4.7 - Caracterização química das samambaias coletadas (resultados em µg/g, peso úmido) e do solo agregado (µg/g, peso seco), os fatores de bioacumulação (BF) e de deslocamento (TF) das espécies *Pteris vittata* e *Pityrogramma calomelanos*

Local	Elemento Amostra	As	BF	TF	Al	Fe	K	Mg	Ca	P	Ba	Cu	Hg	Mn	Pb	Rb	Sb	Sr	V	Zn
MH-01	SBC (folha)	0,8			329	646	4423	1077	3000		21	5,4	0,02	42	0,39		0,2	15	0,71	24
	SM1 (solo)	250			62500	243600						54	0,2	5364	59		12		126	64
TP-01	SBT1 (folha)	0,1			61	214	3459	528	2569		4,0	2,3	0,01	8,6	0,11		0,1	10	0,18	11
	SSBT1 (solo)	27			65000	190100						38	0,29	2934	55		12		127	70
	SBT2 (folha)	17	0,6		102	310	4445	880	1695		8,0	4,1	0,01	25	0,49		0,2	13	0,32	13
	SSBT1 (solo)	27			65000	190100						38	0,29	2934	55		12		127	70
	SBT3 (folha)	< 0,1			100	144	6230	1069	3227		84	4,2	0,01	19	0,42		0,2	21	0,19	8,0
	SSBT3 (solo)	20			105000	26000						87	0,06	252	67		6,1		245	33
TP-09	BSC (broto)	< 0,1			0,8	5,0	2491	123	131		2,0	1,2	< 0,01	2,0		3,6	< 0,1		< 1	5,0
	CSC (caule)	< 0,1			1,7	6,0	4616	194	86		4,0	1,9	< 0,01	5,0		3,9	< 0,1		< 1	4,0
	FSC (folha)	< 0,1			10,3	38	6979	384	384		7,0	3,0	< 0,01	5,0		10	< 0,1		< 1	15
TP-18	PVTP18 (folha)	128	2,6	1,7	184	461	13626	1408	2480	536	< 5	7,1	0,04	54	0,52	67	< 0,1	7,3	0,28	109
	RPVTP18 (riz.)	77			479	2744	3664	400	562	131	12	4,4	0,02	75	0,83	12	0,2	3,2	2,7	59
	SPV18 (solo)	49			81000	222000	15200	3629	4184	1071	1018	55	0,38	12014	42	78	10	62	135	209
TP-20	PVTP20 (folha)	137	7,6		36	106	11714	1202	1865	327	< 5	9,8	0,02	37	0,16	43	< 0,1	7,6	0,02	54
	SPV20 (solo)	18			46000	264000	17600	4129	5247	410	222	19	0,35	2938	18	65	12	44	158	46
MH-03	PMH1 (folha)	91	7,0	3,6	124	169	20424	1900	2620	746	23	8,4	0,07	29	0,19	56	< 0,4	4,8	0,07	63
	RPMH1 (riz.)	25			347	183	5484	909	1663	242	26	4,2	0,02	6,0	0,29	9,0	< 0,2	5,0	0,27	36
	SPH1 (solo)	13			197000	53000	6000	2508	3710	558	248	30	0,25	344	17	25	1,0	23	96	70
AP-01	PAP1 (folha)	329	27,4	2,4	442	1854	16777	1272	3603	592	19	6,2	0,11	58	0,75	51	0,6	35	1,1	52
	RPAP1 (riz.)	139			829	4646	5808	480	2888	190	39	3,9	0,12	116	1,06	13	1,1	28	2,1	74
	SPP1 (solo)	12			81000	294000	33400	4318	7723	325	765	21	0,71	1143	21	106	53	81	144	30
AP-02	PAP2 (folha)	180	1,8	2,4	1458	5423	8890	1805	3876	765	15	7,2	0,67	293	1,24	75	< 0,5	15	2,8	52
	RPAP2 (riz.)	76			1931	7781	7128	1063	4170	564	19	5,4	0,36	451	1,13	25	1,1	13	3,3	43
	SPP2 (solo)	101			44000	457000	2500	8328	13048	728	293	26	0,70	6753	24	10	23	22	85	38
MC-01	PMC (folha)	2295	2,4		107	204	444	1785	2282	444	< 5	7,7	0,03	75	0,28	107	< 0,4	4,2	0,16	83
	SPMC (solo)	966			56000	326000	5900	2678	807	515	313	33	0,65	3754	10	24	6,0	18	110	46
	CMC (folha)	1744	1,8		122	320	27601	1592	2572	688	66	11,3	0,06	47	0,21	141	< 0,1	4,2	0,12	55

Avaliando as amostras de *Pteris vittata*, em que foram analisados as folhas e rizomas (TP-18, MH-03, AP-01 e AP-02), Tabela 4.7, verifica-se que os elementos (Al, Fe, Ba, Mn, Pb, Sb e V) apresentaram concentrações maiores no rizoma do que nas folhas, enquanto os elementos (As, K, Mg, Ca, P, Cu, Hg, Rb, Sr e Zn) apresentaram concentrações maiores nas folhas. Normalmente a acumulação de metais nos vários tecidos da planta apresenta a ordem decrescente: raízes > caule > folhas > frutos > sementes, quando a absorção é proveniente do solo. De acordo com Fergusson (1990), cada tipo de planta apresenta mecanismos próprios para acumulação ou restrição aos diversos elementos presentes no solo.

Avaliando os resultados da caracterização química das samambaias das espécies *Thelypteris sp.*, *Blechnum sp.* e da *Pteridium aquilinum* (Tabelas 4.7 e 3.3), verifica-se que não houve acumulação significativa de nenhum dos elementos analisados (As, Al, Fe, Ba, Cu, Hg, Pb, Rb, Sb, Sr, V e Zn). Com relação à *Pteridium aquilinum*, as concentrações dos elementos Al, Fe, K, Mg, Ca, Ba, Cu, Rb e Zn foram maiores nas folhas (FSC) dessa samambaia.

Acumulação de As nas Samambaias Pteris vittata e Pityrogramma calomelanos

Como mostrado na Tabela 4.7, acentuadas concentrações de As foram detectadas nas folhas e rizomas das samambaias das espécies *Pteris vittata* e *Pityrogramma calomelanos*, com mais altas concentrações nas folhas do que nos rizomas, sendo que na amostra da espécie *P. calomelanos* foi avaliada somente a bioacumulação nas folhas. Esses resultados estão de acordo com os obtidos por Ma *et al.* (2001) e Francesconi *et al.* (2002), que verificaram serem as samambaias das espécies *Pteris vittata* e *Pityrogramma calomelanos*, plantas que toleram e acumulam arsênio do solo.

Ma *et al.* (2001b) definem plantas hiperacumuladoras de arsênio como aquelas que apresentam fator de bioacumulação (BF>1), fator de deslocamento (TF>1) e que acumulam mais que 1000 µg/g de arsênio na biomassa da planta.

Na Tabela 4.7 são mostrados os valores obtidos de BF e TF das espécies *P. vittata* e *P. calomelanos*. Comparados com dados da literatura (Cao *et al.* 2004, Ma *et al.* 2001b, Francesconi *et al.* 2002), os resultados de BF desse estudo apresentaram baixos valores de enriquecimento (0,63-27,4). Entretanto, deve-se levar em consideração que não existe nenhum dado a respeito da idade e condições de crescimento das samambaias nativas coletadas.

Somente as amostras PMC (*Pteris vittata*) e CMC (*Pityrogramma calomelanos*) do ponto MC-01, atenderam 2 requisitos para serem consideradas plantas hiperacumuladoras (BF>1 e concentrações nas folhas >1000 µg/g As). O fator TF não foi calculado devido a dificuldades de amostragem do rizoma dessas amostras.

Verificou-se também que, além do As, ocorreu em algumas amostras de *Pteris vittata* acumulação de Rb (BF variando de 0,5 a 7,5) e Zn (BF variando de 0,5 a 1,8). De acordo com Campbell *et al.* (2005), o rubídio, um metal alcalino raramente estudado, pode ser um elemento ultratraço essencial para os seres humanos e outros organismos. Além disso, eles também concluíram que o Rb deve ser incluído junto com o Hg e o Cs como metais que biomagnificam em diversas cadeias alimentares e deve ser considerado em estudos multi-elementares de biomagnificação.

A Figura 4.7(a) mostra o gráfico da distribuição das concentrações de As nas folhas, nos rizomas e no solo e a Figura 4.7(b) o gráfico dos fatores de bioacumulação (BF) e de deslocamento (TF) nos diversos locais amostrados.

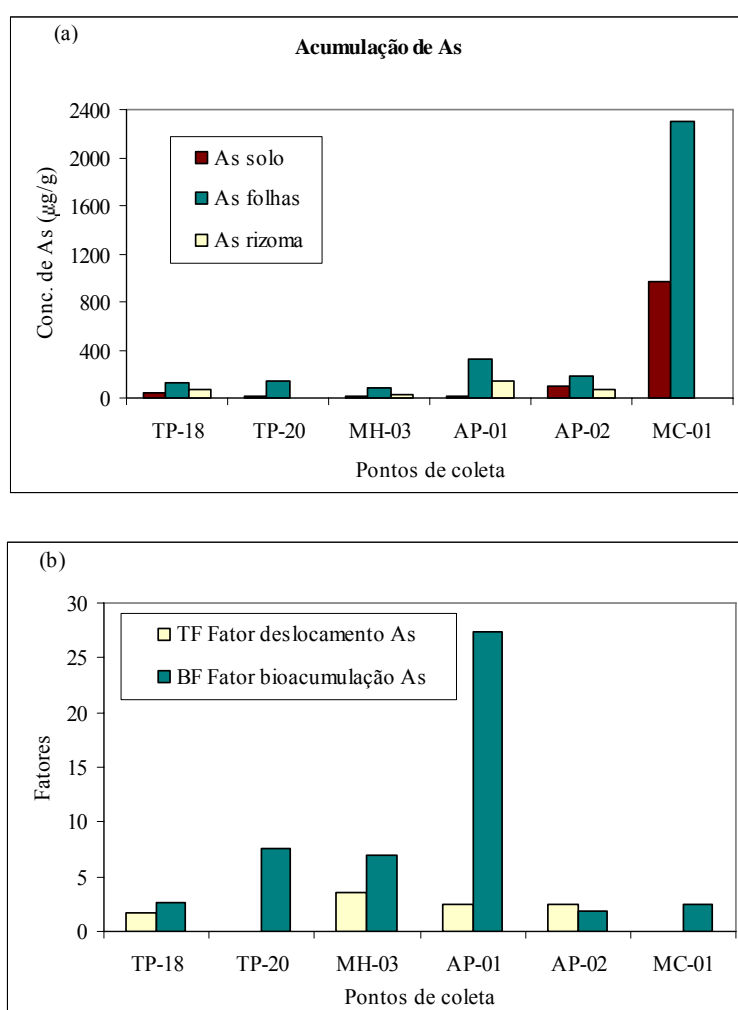


Figura 4.7 - (a) distribuição das concentrações de As nas folhas e rizomas em amostras de *Pteris vittata* e do solo correspondente, (b) fatores de bioacumulação (BF) e de deslocamento para As das amostras de *Pteris vittata* nos diversos locais amostrados.

Através desses gráficos, verifica-se que nem sempre altas concentrações de As no solo correspondem a altos valores de BF. Essa variabilidade na absorção do As pode estar relacionada com a disponibilidade do As no solo nesses locais. Como pode ser visto na Figura 4.7 (b) e Tabela 4.7, os mais altos valores de BF foram obtidos nos pontos TP-20, MH-03 e AP-01, onde as concentrações de Mn e Fe no solo foram menores, comparadas com os outros locais.

De acordo com Kabata-Pendias & Pendias (1984), óxidos de ferro no solo têm forte influência negativa na disponibilidade do As e isto pode ser explicado pela forte adsorção de As pelo ferro. Também foi demonstrado por Deschamps *et al.* (2003) que solos enriquecidos em minerais de Mn e Fe do Quadrilátero Ferrífero apresentaram adsorção significativa de ambos os estados de oxidação trivalente e pentavalente do arsênio, contribuindo para a redução da concentração em águas e conseqüentemente sua biodisponibilidade.

Também ficou evidenciado que a presença de P no solo pode competir com a absorção de As pela planta. De acordo com Peterson *et al.* (1981), baixos níveis de fosfatos contribuem para o deslocamento do As das partículas presentes no solo, aumentando a absorção, enquanto grandes quantidades de fosfato no solo competem com o As na superfície das raízes, diminuindo a absorção. No ponto AP-01, onde ocorre a mais baixa concentração de P obteve-se o mais alto valor para o BF (27,4).

Correlações Entre os Diferentes Elementos Analisados

A análise de correlação foi realizada com os dados da Tabela 4.7 para verificar as características comuns (comportamento, origem etc.) dos elementos analisados nas amostras das samambaias da espécie *Pteris vittata* e do solo agregado.

Os coeficientes de correlação de Pearson entre as concentrações dos elementos analisados nos solos agregados às samambaias das amostras de *Pteris vittata* estão mostrados na Tabela 4.8.

Correlações significativas foram obtidas entre Mg/Ca, Mg/Fe, Ca/Fe. Entre as fontes naturais de magnésio incluem-se os minerais magnesita ($MgCO_3$), dolomita ($CaMg(CO_3)_2$), biotita, granada, piroxênio, clorita, etc., (Cruz 2002), justificando as correlações obtidas.

Também verificaram-se correlações significativas entre Rb/Sr, Rb/K e Sr/K. O Rb normalmente apresenta-se associado com o K e o Cs em minerais distribuídos por todos os solos do globo terrestre devido à similaridade do seu raio iônico com esses elementos (Jones 1992).

Apesar de as correlações do As com o Fe e o Mn no solo ($r=0,73$ e $r=0,61$) (Tabela 4.8) não terem sido significativas para $p<0,05$, esses valores refletem a afinidade geoquímica desses elementos com o As no solo, conforme descrito anteriormente. A não significância das correlações atribui-se ao fato de os solos serem provenientes de 3 locais diferentes (Estação Ecológica do Tripuí, Monsenhor Horta e Antônio Pereira).

Tabela 4.8 – Coeficientes de correlação de Pearson entre as concentrações dos elementos analisados nos solos agregados (s) às samambaias das amostras de *Pteris vittata* (N=5, p<0,05)

	As s	Al s	Fe s	K s	Mg s	Ca s	P s	Ba s	Cu s
As s	1,00								
Al s	-0,48	1,00							
Fe s	0,73	-0,86	1,00						
K s	-0,59	-0,22	0,00	1,00					
Mg s	0,87	-0,66	0,93	-0,32	1,00				
Ca s	0,77	-0,56	0,90	-0,20	0,97	1,00			
P s	0,56	-0,05	0,04	-0,47	0,11	-0,06	1,00		
Ba s	-0,04	-0,14	0,00	0,52	-0,22	-0,22	0,48	1,00	
Cu s	0,22	0,14	-0,25	-0,20	-0,25	-0,37	0,92	0,69	1,00
Hg s	0,47	-0,57	0,83	0,31	0,74	0,85	-0,19	0,19	-0,33
Mn s	0,61	-0,43	0,32	-0,24	0,27	0,09	0,92	0,58	0,81
Pb s	0,37	-0,24	0,11	-0,01	0,01	-0,12	0,89	0,81	0,92
Rb s	-0,56	-0,23	-0,08	0,95	-0,42	-0,36	-0,21	0,70	0,08
Sb s	-0,05	-0,40	0,51	0,74	0,31	0,47	-0,46	0,34	-0,40
Sr s	-0,42	-0,27	0,04	0,94	-0,29	-0,22	-0,13	0,79	0,14
V s	-0,59	-0,38	-0,08	0,79	-0,43	-0,46	-0,28	0,37	-0,07
Zn s	0,09	0,09	-0,30	-0,10	-0,35	-0,49	0,86	0,69	0,98

Correlações significativas ($r>0,88$) em negrito.

Tabela 4.8 - Continuação

	Hg s	Mn s	Pb s	Rb s	Sb s	Sr s	V s	Zn s
Hg s	1,00							
Mn s	0,03	1,00						
Pb s	-0,01	0,93	1,00					
Rb s	0,15	0,01	0,25	1,00				
Sb s	0,86	-0,23	-0,12	0,57	1,00			
Sr s	0,31	0,10	0,34	0,98	0,67	1,00		
V s	-0,11	-0,01	0,10	0,85	0,27	0,74	1,00	
Zn s	-0,43	0,80	0,90	0,20	-0,43	0,21	0,13	1,00

Correlações significativas ($r>0,88$) em negrito.

Verifica-se também que, apesar de não ser significativa, a correlação do Fe (s)/Hg (s), $r=0,83$, reflete a afinidade do Hg pelos óxidos/hidróxidos de Fe nesses solos. Buscher (1992) concluiu, em estudos nesses mesmos locais, que, em sedimentos com presença de ambos os óxidos/hidróxidos de Fe e de materiais argilosos, o Hg normalmente associa-se ao composto que se apresenta em maior quantidade.

Outras importantes correlações também foram obtidas entre P/Cu, P/Mn, P/Pb, Cu/Pb, Cu/Zn, Mn/Pb, Pb/Zn nas amostras de solo. Conforme Alloway (1995), os metais pesados Cu, Pb e Zn normalmente encontram-se associados aos minérios de ZnS.

Avaliando os resultados das correlações entre as concentrações dos elementos presentes nas folhas das amostras de *Pteris vittata* e os mesmos elementos correspondentes no solo (valores sombreados, Tabela 4.9), verifica-se que correlação significativa foi obtida somente entre o zinco na folha (f) e o zinco no solo ($r=1,00$), evidenciando que a absorção do Zn pela planta é proporcional à concentração do Zn no solo.

Tabela 4.9 - Coeficientes de correlação de Pearson entre os elementos presentes nas folhas (f) e os elementos presentes no solo agregado (s) das amostras de *Pteris vittata* (N=5, $p<0,05$)

	As f	Al f	Fe f	K f	Mg f	Ca f	P f	Ba f	Cu f
As s	-0,09	0,87	0,84	-0,76	0,42	0,52	0,43	-0,16	-0,28
Al s	-0,37	-0,41	-0,45	0,89	0,57	-0,15	0,46	0,64	0,07
Fe s	0,47	0,81	0,84	-0,86	-0,15	0,59	0,03	-0,23	-0,33
K s	0,76	-0,39	-0,32	0,24	-0,81	0,01	-0,49	-0,06	-0,33
Mg s	0,26	0,95	0,95	-0,80	0,21	0,67	0,32	-0,03	-0,27
Ca s	0,43	0,97	0,98	-0,65	0,24	0,81	0,43	0,18	-0,39
P s	-0,48	0,14	0,09	-0,28	0,26	-0,06	0,19	-0,43	-0,22
Ba s	0,35	-0,18	-0,17	0,09	-0,42	0,10	-0,12	-0,27	-0,68
Cu s	-0,40	-0,18	-0,23	0,04	0,10	-0,19	0,08	-0,37	-0,28
Hg s	0,83	0,76	0,80	-0,43	-0,11	0,87	0,28	0,22	-0,70
Mn s	-0,25	0,20	0,17	-0,55	-0,07	-0,03	-0,08	-0,66	-0,25
Pb s	-0,13	0,00	-0,02	-0,26	-0,16	-0,04	-0,07	-0,55	-0,42
Rb s	0,60	-0,51	-0,45	0,21	-0,86	-0,15	-0,59	-0,27	-0,31
Sb s	1,00	0,32	0,39	-0,07	-0,43	0,65	0,02	0,26	-0,67
Sr s	0,69	-0,34	-0,28	0,15	-0,79	0,04	-0,44	-0,21	-0,50
V s	0,29	-0,64	-0,59	-0,01	-0,97	-0,53	-0,92	-0,58	0,20
Zn s	-0,43	-0,34	-0,38	0,03	-0,07	-0,37	-0,13	-0,52	-0,14

Tabela 4.9 - Continuação

	Hg f	Mn f	Pb f	Rb f	Sb f	Sr f	V f	Zn f
As s	0,89	0,93	0,81	0,88	0,11	-0,11	0,82	0,07
Al s	-0,38	-0,46	-0,49	-0,11	0,16	-0,28	-0,46	0,10
Fe s	0,77	0,81	0,84	0,42	0,27	0,42	0,84	-0,30
K s	-0,51	-0,50	-0,13	-0,59	0,14	0,73	-0,27	-0,07
Mg s	0,95	0,97	0,88	0,60	0,37	0,24	0,94	-0,36
Ca s	0,94	0,94	0,92	0,54	0,58	0,43	0,98	-0,49
P s	0,15	0,23	0,20	0,75	-0,44	-0,49	0,07	0,85
Ba s	-0,30	-0,24	0,14	0,21	-0,11	0,33	-0,12	0,72
Cu s	-0,20	-0,13	-0,04	0,52	-0,47	-0,40	-0,22	0,98
Hg s	0,65	0,65	0,88	0,34	0,70	0,82	0,83	-0,40
Mn s	0,19	0,29	0,32	0,66	-0,49	-0,30	0,17	0,79
Pb s	-0,05	0,04	0,20	0,55	-0,43	-0,16	-0,01	0,91
Rb s	-0,63	-0,59	-0,21	-0,51	-0,10	0,56	-0,40	0,23
Sb s	0,18	0,17	0,53	-0,11	0,66	0,99	0,44	-0,40
Sr s	-0,48	-0,45	-0,02	-0,34	0,02	0,66	-0,23	0,25
V s	-0,70	-0,64	-0,47	-0,72	-0,47	0,22	-0,57	0,13
Zn s	-0,35	-0,27	-0,19	0,35	-0,63	-0,45	-0,38	1,00

O zinco é um dos sete elementos micronutrientes (Zn, Cu, Mn, Fe, B, Mo e Cl) essenciais para a nutrição normal de plantas (Adriano 1986). O zinco foi também um dos elementos que apresentou acumulação significativa em algumas amostras da *Pteris vittata* (Tabela 4.7). Outras correlações não significativas, mas que também apresentaram proporcionalidade na absorção, foram entre o Fe (f)/Fe (s), $r=0,84$, e entre o Ca (f)/Ca (s), $r=0,81$.

As correlações entre As (f)/As (s) e entre Rb (f)/Rb (s) foram negativas e com valores ($r=-0,09$ e $r=-0,51$) respectivamente. Esses valores possivelmente refletem a diferença de biodisponibilidade do As e Rb nos solos dos diversos pontos de amostragem, como descrito anteriormente.

De acordo com Fifield & Haines (1995) o balanço de elementos traço de muitas espécies de plantas é também dependente da interação antagônica ou sinérgica entre os elementos químicos. Cálcio, P, Mg e K são conhecidos como os principais elementos antagônicos na absorção e metabolismo de vários elementos traço (B, Co, Cr, Cu, F, Fe, Mn, Ni, Sr, Zn).

Avaliando essa interação com os resultados da Tabela 4.9, verifica-se que o K apresentou antagonismo (correlações negativas) na absorção do Fe ($r=-0,32$), do Cu ($r=-0,33$), do Mn ($r=-0,50$) e do Zn ($r=-0,07$). O Ca e o Mg apresentaram antagonismo na absorção do Cu e Zn, mas sinergismo na absorção do Fe, Mn, Al, Hg, Pb e V. O P apresentou antagonismo na absorção do Cu, mas sinergismo na absorção do Zn, nestas amostras de *Pteris vittata*.

Investigações das correlações interelementos nas folhas da *Pteris vittata* (Tabela 4.10), indicaram correlações estatisticamente significativas entre: As/Sr, Al/Fe, Al/Hg, Al/Mn, Al/Pb, Al/V, Fe/Hg, Fe/Mn, Fe/Pb, Fe/V, Mg/P, Ca/Pb, Hg/Mn, Hg/V, Mn/V e Pb/V.

Tabela 4.10 – Correlações interelementos nas folhas das amostras de *Pteris vittata* (N=5, $p < 0,05$)

	As f	Al f	Fe f	K f	Mg f	Ca f	P f	Ba f	Cu f
As f	1,00								
Al f	0,27	1,00							
Fe f	0,35	1,00	1,00						
K f	-0,02	-0,60	-0,60	1,00					
Mg f	-0,44	0,44	0,38	0,19	1,00				
Ca f	0,63	0,83	0,85	-0,15	0,35	1,00			
P f	0,01	0,60	0,56	0,23	0,88	0,71	1,00		
Ba f	0,28	0,24	0,24	0,61	0,60	0,57	0,77	1,00	
Cu f	-0,66	-0,44	-0,46	-0,07	-0,06	-0,79	-0,51	-0,35	1,00
Hg f	0,14	0,99	0,97	-0,62	0,51	0,74	0,59	0,21	-0,30
Mn f	0,12	0,98	0,97	-0,69	0,45	0,71	0,52	0,10	-0,30
Pb f	0,49	0,94	0,95	-0,55	0,24	0,90	0,53	0,18	-0,69
Rb f	-0,14	0,73	0,68	-0,39	0,60	0,57	0,67	0,06	-0,51
Sb f	0,66	0,56	0,59	0,23	0,37	0,88	0,69	0,85	-0,61
Sr f	0,99	0,29	0,36	0,05	-0,36	0,67	0,09	0,37	-0,69
V f	0,40	0,99	1,00	-0,58	0,35	0,87	0,56	0,25	-0,51
Zn f	-0,39	-0,34	-0,38	0,06	-0,09	-0,35	-0,12	-0,49	-0,18

Correlações significativas ($r > 0,88$) em negrito

Tabela 4.10 – Continuação

	Hg f	Mn f	Pb f	Rb f	Sb f	Sr f	V f	Zn f
Hg f	1,00							
Mn f	0,99	1,00						
Pb f	0,88	0,89	1,00					
Rb f	0,72	0,75	0,73	1,00				
Sb f	0,49	0,41	0,59	0,19	1,00			
Sr f	0,15	0,12	0,49	-0,12	0,72	1,00		
V f	0,96	0,95	0,96	0,68	0,62	0,41	1,00	
Zn f	-0,36	-0,29	-0,18	0,35	-0,60	-0,41	-0,38	1,00

Correlações significativas ($r > 0,88$) em negrito

Espécies de Arsênio nas Samambaias Pteris vittata e Pityrogramma calomelanos

Especiação e distribuição do arsênio são informações importantes e necessárias para o entendimento dos mecanismos de acumulação, deslocamento e transformação do arsênio em plantas acumuladoras. As concentrações das espécies de arsênio encontradas nas amostras de *Pteris vittata* (folha e rizoma) e nas folhas da *Pityrogramma calomelanos*, comparadas com a concentração total, são mostradas na Tabela 4.11.

Tabela 4.11 - Resultados da especiação de arsênio em extratos aquosos de amostras das samambaias *Pteris vittata* e *Pityrogramma calomelanos*, comparados com a determinação da concentração total

Amostra	As (III) ($\mu\text{g/g}$)	DMA ($\mu\text{g/g}$)	As (V) ($\mu\text{g/g}$)	AsB ($\mu\text{g/g}$)	TMAO ($\mu\text{g/g}$)	As (soma) ($\mu\text{g/g}$)	As (total) ($\mu\text{g/g}$)	% de extração
PMH1 (folha <i>P. vittata</i>)	51	n.d.	33	n.d.	n.d.	84	83	101
RPMH1 (rizoma <i>P. vittata</i>)	25	n.d.	25	n.d.	n.d.	50	51	98
PAP1 (folha <i>P. vittata</i>)	198	n.d.	119	n.d.	n.d.	317	330	96
RPAP1 (rizoma <i>P. vittata</i>)	132	n.d.	88	n.d.	n.d.	220	230	96
PAP2 (folha <i>P. vittata</i>)	82	n.d.	106	n.d.	n.d.	188	180	104
RPAP2 (rizoma <i>P. vittata</i>)	180	n.d.	58	n.d.	n.d.	238	120	198
PMC (folha <i>P. vittata</i>)	1897	n.d.	945	n.d.	n.d.	2842	2550	111
CMC (folha <i>P. calomelanos</i>)	1039	n.d.	550	n.d.	n.d.	1589	1710	93

DMA – Ácido dimetilarsênico; AsB – Arsenobetaina; TMAO – Óxido de trimetilarsina ($(\text{CH}_3)_3\text{As}=\text{O}$)
n.d – não detectado

O arsênio total foi determinado por ICP-MS (Daus *et al.* 2005) e as espécies de As foram determinadas de acordo com o procedimento descrito por Mattusch *et al.* (2000), usando um sistema de cromatografia iônica (IC) acoplado a um detector ICP-MS. Essas determinações foram realizadas nos laboratórios do setor analítico do Umweltforschungszentrum (UFZ), Leipzig, Alemanha. Observa-se (Tabela 4.11), que a metodologia usada apresentou boa porcentagem de extração das espécies de As, com exceção de uma amostra (RPAP2).

As principais espécies encontradas nas amostras de folhas e rizomas das samambaias foram o arsenito (As III), a forma mais abundante e mais tóxica, e o arsenato (As V). Nas folhas da amostra PAP2, a concentração do As (V) foi maior que a do As (III).

Pesquisas realizadas por Ma *et al.* (2001a) e Zhang *et al.* (2002) na hiperacumulação de As pela *Pteris vittata* mostraram que o As ocorre predominantemente como espécies inorgânicas com poucas espécies orgânicas de As. Adicionalmente, concluíram que 80% e 8,3% do As nas folhagens e nos rizomas, respectivamente, encontra-se como (As III), indicando que o As (V) foi convertido para As (III) durante o deslocamento das raízes para as folhas. Francesconi *et al.* (2002) verificaram em estudos realizados com a *Pityrogramma calomelanos* a predominância de As (III) em folhas jovens e praticamente somente As (V) em folhas senescentes. Nos rizomas também ocorreu a predominância do As (V).

Nas amostras analisadas (Tabela 4.11) não ocorreu a predominância do As (V) nos rizomas e não foi verificada a percentagem de As (III) nas folhas e rizomas, citada acima por Ma *et al.* (2001a) e Zhang *et al.* (2002). Observou-se um pequeno acréscimo em (% de As III) nas folhas das amostras PMH1/RPMH1 e PAP1/RPAP1 em relação aos rizomas, indicando que parte do As (V) foi convertido à As (III) durante o deslocamento do As do rizoma para a folha.

4.3.2 Briófitas

Além das amostras de briófitas, amostras do substrato (solo) agregado às briófitas e amostras de água desses mesmos locais também foram coletadas e analisadas, com o intuito de avaliar a absorção e a proveniência dos diversos elementos encontrados nessas plantas.

Caracterização Química das Amostras de Briófitas, dos Solos Agregados e das Águas Coletadas

Foram coletadas cinco espécies de musgos e cinco espécies de briófitas hepáticas em cinco locais diferentes nas margens dos cursos dos córregos Botafogo (e afluente) e do córrego Tripuí da Estação Ecológica do Tripuí (EET). Na Tabela 3.2 estão descritos os locais de coleta, as espécies e a identificação das amostras das briófitas coletadas.

Na Tabela 4.12 estão descritos os resultados das análises químicas de Hg, As e Sb e outros elementos nas amostras de briófitas, no solo (substrato) e nas amostras de água. Os resultados de análise desses elementos nas amostras das briófitas e dos solos agregados (fração <0,062 mm) estão expressos na base seca.

Verificou-se (Tabela 4.12) que as concentrações dos elementos encontrados nas amostras de água (Ba, Mn, Zn, Ca, Mg, Na, K e Fe) estão abaixo dos limites estabelecidos pelo CONAMA, Resoluções 20/86, para as águas de Classe I, II e III. Outros elementos analisados nas amostras de água (Hg, As, Sb, Cr, Cu, Ni, Be, Al, Ti, V, Co, Sr, Mo, Cd, Sn, Pb) apresentaram concentrações abaixo do limite de detecção dos equipamentos utilizados.

Tabela 4.12 - Caracterizações químicas das briófitas coletadas (resultados em µg/g, peso seco), do solo agregado às mesmas (resultados em µg/g, peso seco), da água dos córregos correspondentes (resultados µg/l)

Local	Elemento Amostra	Hg	As	Sb	Al	Ba	Ca	Co	Cr	Cu	Mg	Mn	Ni	Pb	Rb	Sr	V	Zn
TP-09	<i>L.martianum</i>	0,28	1,8	2,4	2900	23	500	2,3	12	16	160	440	12,0	4,2	1,4	4,2	2,9	37
	<i>V.vesicularis</i>	0,22	0,4	0,9	1900	27	700	3,0	13	19	160	390	4,0	10,0	2,0	3,0	4,2	69
	<i>D. hirsuta</i>	0,58	4,9	4,6	12800	115	700	7,6	35	19	380	780	24,0	13,0	7,2	9,9	13,0	39
	SB9 (solo)	0,81	14,0	41,0	46000	212	202	-	103	29	1259	2051	50,0	19,0	28,0	33,0	124	40
	Água	<0,05	<5	<1	<4	4,3	1087	<5	<7	<2	572	124	<15	-	-	-	-	<2
TP-10	<i>L.martianum</i>	0,10	1,0	0,3	5500	60	5900	5,8	26	31	920	640	32,0	4,8	7,8	25,0	6,0	54
	<i>P.spiniforme</i>	0,12	1,6	0,6	8200	43	6300	6,4	21	28	960	600	25,0	3,7	8,1	24,0	9,0	77
	<i>S.subsimplex</i>	0,14	2,3	0,5	10300	96	9400	7,4	26	35	1100	930	86,0	6,3	12,0	39,0	12,0	44
	SB10 (solo)	0,29	12,0	4,0	53000	364	172	-	115	30	1620	879	47,0	17,0	44,0	32,0	119	56
	Água	<0,05	<5	<1	22,1	3,2	216	<5	<7	<2	94	58	<15	-	-	-	-	6,5
TP-16	<i>L.martianum</i>	0,10	1,9	0,5	4900	33	6500	3,6	24	18	930	300	12,0	5,3	8,6	21,0	6,0	53
	<i>N. confluens</i>	0,13	2,3	0,6	4100	50	15200	3,6	10	35	1500	740	9,0	4,7	8,5	49,0	5,0	77
	SB16 (solo)	0,18	15,0	8,6	68000	447	352	-	91	35	1510	1308	45,0	27,0	52,0	37,0	101	64
	Água	<0,05	<5	<1	<4	8,0	5250	<5	<7	<2	2251	172	<15	-	-	-	-	<2
TP-18	<i>N. confluens</i>	0,29	2,7	0,8	3800	57	11700	5,3	11	39	1600	1200	11,0	3,8	20,0	35,0	7,0	110
	SB18 (solo)	0,35	18,0	16,0	59000	372	543	-	105	37	1681	1730	53,0	21,0	62,0	37,0	117	55
	Água	<0,05	<5	<1	<4	5,3	5730	<5	<7	<2	2661	226	<15	-	-	-	-	9,7
TP-20	<i>L.martianum</i>	0,29	1,8	2,6	4200	44	6300	7,8	13	25	980	1100	18,0	4,6	5,9	21,0	6,0	68
	<i>D. hirsuta</i>	0,58	5,0	9,5	7000	127	8000	8,5	17	29	1900	1456	28,0	6,2	26,0	30,0	9,0	115
	<i>N. confluens</i>	0,84	6,4	3,7	16300	146	9700	12,0	33	40	1800	2468	28,0	7,3	20,0	31,0	23,0	95
	SB20 (solo)	0,67	12,0	25,0	54000	302	251	-	99	31	1455	1589	44,0	17,0	49,0	31,0	108	43
	Água	<0,05	<5	<1	<4	5,4	583	<5	<7	<2	2758	212	<15	-	-	-	-	<2

Tabela 4.12 – Continuação

	Elemento	Zr	Th	U	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Yb
Local	Amostra																
TP-09	<i>L.martianum</i>	2,1	0,8	0,30	2,0	3,8	11	0,86	3,3	0,60	0,14	0,49	0,073	0,35	0,058	0,18	0,14
	<i>V.vesicularis</i>	2,5	1,5	0,21	1,1	4,0	10	0,85	3,3	0,56	0,13	0,45	0,059	0,27	0,04	0,11	0,10
	<i>D. hirsuta</i>	11,0	3,8	0,66	4,3	17,0	38	3,50	10,3	2,20	0,49	1,9	0,26	1,1	0,19	0,44	0,40
	SB9 (solo) Água	389	16,0	1,0	57	69	141	8,0	6,0	14,0	<7	<7	-	<7	-	-	-
TP-10	<i>L.martianum</i>	4,0	3,0	0,42	2,5	16,0	38	3,4	13,0	2,40	0,46	1,7	0,21	0,65	0,099	0,21	0,20
	<i>P.spiniforme</i>	3,9	2,0	0,37	2,2	9,5	23	2,0	7,6	1,40	0,3	1,1	0,13	0,53	0,085	0,20	0,17
	<i>S.subsimplex</i>	5,3	2,9	0,79	8,5	38,0	59	7,7	29,0	4,40	1,0	3,9	0,47	1,9	0,32	0,79	0,55
	SB10 (solo) Água	315	29,0	3,2	48	107	212	15,0	90,0	20,0	<7	<7	-	13	-	-	-
TP-16	<i>L.martianum</i>	3,1	1,9	0,35	1,3	5,2	16	1,0	3,7	0,76	0,12	0,57	0,078	0,32	0,054	0,11	0,10
	<i>N. confluens</i>	4,6	2,2	0,80	2,1	10,0	30	2,0	7,3	1,40	0,24	1,1	0,14	0,48	0,097	0,23	0,17
	SB16 (solo) Água	367	33,0	5,0	74	84	166	8,0	7,0	19,0	7,0	8,0	-	22	-	-	-
TP-18	<i>N. confluens</i>	3,4	1,6	0,65	3,1	9,1	24	1,80	6,9	1,20	0,25	0,99	0,14	0,58	0,12	0,29	0,24
	SB18 (solo) Água	366	26,0	3,8	51	64	131	7,0	51,0	13,0	<7	8,0	-	<7	-	-	-
TP-20	<i>L.martianum</i>	3,1	1,7	0,47	2,2	6,6	22	1,4	5,3	0,98	0,22	0,91	0,12	0,52	0,088	0,22	0,18
	<i>D. hirsuta</i>	8,0	4,4	0,84	4,2	17,0	49	3,7	14,0	2,70	0,51	2,0	0,25	1,0	0,16	0,41	0,35
	<i>N. confluens</i>	13,0	7,0	1,30	7,2	28,0	72	6,0	23,0	3,80	0,81	3,4	0,4	1,6	0,28	0,73	0,63
	SB20 (solo) Água	368	24,0	3,3	50	63	151	6,0	55,0	10,0	<7	<7	-	<7	-	-	-

É bem conhecido que concentrações de metais em água freqüentemente caem perto ou abaixo do limite de detecção de instrumentos (Clavieri *et al.* 1995) e que flutuam drasticamente, dependendo do fluxo d'água e das descargas (Philips & Rainbow 1993).

Avaliando os resultados das concentrações dos elementos analisados nas amostras de solo (substrato das briófitas, Tabela 4.12), verifica-se que nos pontos TP-09 e TP-20 as concentrações de Hg nos solos caem na faixa crítica de concentrações de Hg em solos (0,3-5 µg/g, Tabela 2.1). A concentração crítica no solo (CCS) é o intervalo de valores cuja toxicidade do elemento é considerada possível. As concentrações de Sb em todos os pontos, exceto TP-10, ultrapassaram o intervalo de CCS de Sb em solos (5-10 µg/g) e as dos elementos Cr e V caíram no intervalo de CCS.

Em todos os pontos as concentrações de Al ultrapassaram o intervalo normal de Al em solos (5000-45000 µg/g), sendo o mais alto valor (6,8 %) encontrado em TP-16. Os elementos As, Pb, Rb, Sr, Mn, Ni, Fe, U e Cu, em todos os pontos, encontraram-se no intervalo normal de concentrações desses elementos em solos (Tabela 2.1).

Elementos como Th, U, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd e Dy também foram detectados nas amostras dos substratos (solo) das briófitas da EET. As maiores concentrações de La (107 µg/g), Ce (212 µg/g), Pr (15µg/g), Nd (90 µg/g) e Sm (20 µg/g) foram encontradas no ponto TP-10, enquanto as maiores concentrações de Y (74 µg/g), Th (33 µg/g) e U (5 µg/g) foram encontrados em TP-16.

Neste estudo, as concentrações dos elementos terras raras leves (La, Ce, Pr, Nd, Sm e Eu) foram mais altas do que as dos elementos terras raras pesados (Gd, Tb, Dy, Ho, Er e Yb) nas briófitas e no solo, confirmando o descrito por Raju & Raju (2000) para outros tipos de plantas. O enriquecimento dos elementos terras raras em solos e plantas pode ser atribuído ao material de origem, principalmente rocha granítica (Raju & Raju 2000). De acordo com Cruz (2002), na EET e adjacências, concentrações razoáveis de Y foram encontradas em algumas amostras de quartzito e mármore e em alterações de mármore, brown terrena.

Entre as briófitas, as hepáticas *N. cofluens* e a *D. hirsuta* foram as espécies que apresentaram maior acumulação (Tabela 4.12) para os elementos Hg, As, Sb, Al, Ba, Ca, Co, Cr, Cu, Mg, Mn, Ni, Pb, Rb, Sr, V, Zn, Zr, Th, U e para os elementos terras raras (Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er e Yb).

Observou-se que o musgo *S. subsimplex* também apresentou acumulação significativa dos elementos As, Al, Ba, Ca, Co, Cr, Cu, Mg, Mn, Ni, Pb, Rb, Sr, V, Th, U, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er e Yb e o musgo *L.martianum*, acumulação significativa de Sb, Al, Cr,Cu, Mn, Ni.

De acordo com Ward (1997), há uma grande variabilidade na bioacumulação de elementos traço entre as diferentes espécies de plantas. Alguns elementos, como B, Cd, Rb e Cs são facilmente absorvidos, enquanto Fe e Se são pouco disponíveis para as plantas.

Correlações entre os Diferentes Elementos Analisados

A análise de correlação foi realizada entre as concentrações dos diferentes elementos analisados em água (Tabela 4.13) e entre as concentrações dos diferentes elementos analisados no substrato (Tabela 4.14) para verificar a relação em potencial entre esses elementos nesses compartimentos.

Tabela 4.13 – Correlações de Pearson entre as concentrações dos elementos analisados em água (a), em cinco pontos de coleta da Estação Ecológica do Tripuí (N=5, $p < 0,05$)

	Ba a	Mn a	Ca a	Mg a	Na a	K a	Fe a
Ba a	1,00						
Mn a	0,59	1,00					
Ca a	0,70	0,58	1,00				
Mg a	0,69	0,96	0,59	1,00			
Na a	0,71	0,80	0,77	0,90	1,00		
K a	0,77	0,73	0,96	0,78	0,93	1,00	
Fe a	-0,50	-0,49	-0,18	-0,37	-0,05	-0,15	1,00

Correlações significativas ($r > 0,88$) em negrito.

Grande parte das correlações obtidas entre os elementos em água foi positiva, apesar do pequeno número de elementos possíveis de serem detectados. Correlação significativa foi observada para Mn/Mg ($r=0,96$), Ca/K ($r=0,96$), Mg/Na ($r=0,90$), Na/K ($r=0,93$) e correlações mais fracas foram obtidas entre os outros elementos, exceto para o Fe.

De acordo com Vasquez *et al.* (2004), a existência de correlações entre os elementos em água está associada com a litologia da região, podendo os elementos presentes estar associados na mesma rocha. Conforme Cruz (2002), o Ca e o Mg presentes nas águas da EET são oriundos principalmente de mármores. O Na, o K e o Fe são originados a partir de todos os tipos de rochas do local e o Mn, o Pb, o Sr, o Hg, o Ni, o Co, o Zn e o Zr são quase exclusivamente oriundos da borra manganesífera.

Verifica-se, pela correlação entre as concentrações dos diferentes elementos analisados no solo agregado às briófitas (Tabela 4.14), que o Hg apresentou correlação significativa com o Sb ($r=0,92$) e o Sb com Mn ($r=0,89$). De acordo com Alloway (1995), Hg, As, Au e Ag são elementos que podem vir associados aos minerais de Sb. Correlações mais fracas foram obtidas entre o Sb/Fe e Sb/Zr. Minerais raros tais como a tripuíta (FeSb_2O_6) e a derbylita ($\text{Fe}_4\text{Ti}_3\text{SbO}_{13}(\text{OH})$) já foram descritos na EET em (Cruz 2002) e, de acordo com Wedepohl (1978), durante o intemperismo, provavelmente o Sb é adsorvido por hidróxidos de ferro.

O arsênio apresentou correlação significativa com Sr e Ca ($r=0,89$ e $r=0,92$) e correlações mais fracas com Cu, Fe, Ni e Pb, confirmando a origem comum do As descrita por Cruz (2002), ou seja, dos mármores e também da borra manganesífera.

Observa-se que, nesses solos, o Hg apresentou-se mais adsorvido ao Mn ($r=0,67$) do que ao Fe ($r=0,36$), o arsênio mais adsorvido ao Fe ($r=0,62$) do que ao Mn ($r=0,40$) e que o Sb apresenta correlação tanto com o Mn como com o Fe ($r=0,89$ e $r=0,68$). O Fe apresentou correlação significativa com o Mn e o Zr ($r=0,92$ e $r=0,96$) e o Mn com o Zr ($r=0,92$).

Tabela 4.14 – Correlações de Pearson entre as concentrações dos elementos analisados no substrato (solo) em cinco pontos de coleta da Estação Ecológica do Tripuí (N=5, $p<0,05$)

	Hg s	As s	Sb s	Al s	Ba s	Ca s	Cr s	Cu s	Fe s	Mg s	Mn s	Ni s	Pb s
Hg s	1,00												
As s	-0,40	1,00											
Sb s	0,92	-0,03	1,00										
Al s	-0,81	0,42	-0,67	1,00									
Ba s	-0,95	0,30	-0,89	0,93	1,00								
Ca s	-0,50	0,92	-0,20	0,58	0,47	1,00							
Cr s	0,01	-0,22	-0,17	-0,58	-0,25	-0,28	1,00						
Cu s	-0,70	0,84	-0,44	0,79	0,71	0,95	-0,38	1,00					
Fe s	0,36	0,62	0,68	0,02	-0,31	0,50	-0,60	0,34	1,00				
Mg s	-0,83	0,36	-0,83	0,52	0,74	0,56	0,33	0,65	-0,43	1,00			
Mn s	0,67	0,40	0,89	-0,38	-0,65	0,25	-0,32	0,01	0,92	-0,59	1,00		
Ni s	-0,02	0,74	0,24	-0,25	-0,22	0,54	0,38	0,32	0,41	0,19	0,47	1,00	
Pb s	-0,57	0,55	-0,29	0,83	0,65	0,49	-0,73	0,66	0,37	0,10	-0,01	-0,05	1,00
Sr s	-0,65	0,89	-0,30	0,73	0,61	0,82	-0,42	0,87	0,44	0,38	0,11	0,43	0,85
V s	0,43	0,01	0,44	-0,83	-0,69	-0,23	0,76	-0,46	-0,01	-0,19	0,31	0,68	-0,62
Zn s	-0,97	0,35	-0,88	0,86	0,96	0,41	-0,16	0,65	-0,32	0,69	-0,65	-0,09	0,70
Zr s	0,54	0,38	0,79	-0,08	-0,43	0,26	-0,67	0,12	0,96	-0,65	0,92	0,20	0,30
Th s	-0,91	0,09	-0,94	0,86	0,98	0,28	-0,18	0,55	-0,48	0,71	-0,79	-0,39	0,54
U s	-0,84	0,27	-0,80	0,95	0,96	0,52	-0,41	0,74	-0,19	0,68	-0,55	-0,33	0,62
Y s	-0,31	0,25	-0,11	0,66	0,45	0,15	-0,80	0,33	0,34	-0,24	0,02	-0,29	0,92
La s	-0,50	-0,42	-0,68	0,10	0,40	-0,46	0,47	-0,26	-0,87	0,32	-0,87	-0,28	-0,01
Ce s	-0,38	-0,62	-0,66	0,04	0,34	-0,58	0,48	-0,38	-0,96	0,29	-0,91	-0,46	-0,18
Pr s	-0,34	-0,42	-0,54	-0,17	0,17	-0,49	0,73	-0,38	-0,87	0,31	-0,76	-0,06	-0,28
Nd s	-0,25	-0,34	-0,52	-0,17	0,14	-0,13	0,77	-0,12	-0,78	0,65	-0,63	-0,04	-0,65
Sm s	-0,64	-0,10	-0,66	0,34	0,54	-0,23	0,19	-0,01	-0,58	0,27	-0,72	-0,14	0,38
Rb s	-0,72	0,54	-0,62	0,74	0,75	0,81	-0,17	0,88	0,00	0,84	-0,27	0,09	0,35

Correlações significativas ($r>0,88$) em negrito.

Tabela 4.14 - Continuação

	Sr s	V s	Zn s	Zr s	Th s	U s	Y s	La s	Ce s	Pr s	Nd s	Sm s	Rb s
Sr s	1,00												
V s	-0,31	1,00											
Zn s	0,68	-0,53	1,00										
Zr s	0,24	-0,05	-0,46	1,00									
Th s	0,43	-0,70	0,93	-0,56	1,00								
U s	0,55	-0,83	0,85	-0,30	0,94	1,00							
Y s	0,60	-0,62	0,50	0,38	0,39	0,43	1,00						
La s	-0,13	0,04	0,53	-0,85	0,53	0,19	0,03	1,00					
Ce s	-0,35	-0,03	0,40	-0,89	0,50	0,19	-0,10	0,96	1,00				
Pr s	-0,27	0,34	0,32	-0,87	0,29	-0,05	-0,26	0,94	0,91	1,00			
Nd s	-0,44	0,22	0,08	-0,84	0,26	0,11	-0,78	0,45	0,57	0,59	1,00		
Sm s	0,25	-0,08	0,72	-0,60	0,59	0,31	0,40	0,90	0,76	0,77	0,09	1,00	
Rb s	0,56	-0,52	0,61	-0,20	0,67	0,83	0,02	-0,14	-0,14	-0,22	0,30	-0,08	1,00

Correlações significativas ($r>0,88$) em negrito.

O Ba apresentou correlação significativa com o Zn, Th e U ($r=0,96$, $r=0,98$ e $r=0,96$), o Th com U ($r=0,94$) e o Zn com o Th ($r=0,93$). O Al apresentou correlação significativa com o Ba e o U ($r=0,93$ e $r=0,95$) e correlações mais fracas com Cu, Pb, Sr, Zn, Th, Y e Rb, indicando que esses elementos também possuem uma origem comum, como descrito por Cruz (2002).

O La apresentou correlação significativa com Ce, Pr e Sm ($r=0,96$, $r=0,94$ e $r=0,90$), o Ce com o Pr e o Sm ($r=0,91$ e $r=0,76$) e o Pr com o Sm ($r=0,77$), confirmando a afinidade e a semelhança de propriedades químicas desses elementos terras raras.

Também foi realizada a análise de correlação entre as concentrações dos elementos encontrados nas briófitas AM1 (*Leucobryum martianum*) e AM8 (*Noteroclada confluens*) e os elementos encontrados nos substratos correspondentes (briófitas x solo), Tabela 4.15, como também entre as concentrações dos elementos encontrados nas briófitas AM1 e AM8 e nas águas dos córregos dos mesmos locais, (briófitas x água), Tabela 4.16.

Essas análises de correlação foram realizadas com o intuito de avaliar a influência do solo e da água na acumulação dos elementos pelo musgo AM1 (*Leucobryum martianum*) e pela hepática AM8 (*Noteroclada confluens*). Esse estudo foi feito somente usando o musgo *L. martianum* e a hepática *N. confluens*, devido ao fato de essas espécies terem sido encontradas em mais de dois locais da EET.

Observou-se que os coeficientes de correlação obtidos entre as concentrações dos elementos presentes no musgo *L. martianum* e nos substratos correspondentes (Tabela 4.15) foram positivos e acima de ($r=0,5$) para o Hg, o As, o Sb, o Mn, o Pb, o Rb, o La, o Ce, o Pr, o Nd, o Sm, o Th, o Al e o Mg. A hepática *N. confluens* apresentou somente correlações positivas e acima de ($r=0,5$) para o Hg, o Sb, o Sr, o Zr e o Nd. A partir desses dados, pode-se concluir que o musgo *L. martianum* provavelmente bioacumula mais elementos provenientes do solo e que a hepática *N. confluens* bioacumula mais elementos provenientes da água.

Essa afirmação também é evidenciada com os resultados da Tabela 4.16, onde se pode verificar que a hepática *N. confluens* apresenta melhores resultados de coeficientes de correlação com os elementos presentes na água do que o musgo *L. martianum*. Entretanto, pelos coeficientes de correlação do Hg e do Sb ($r=1,00$ e $r= 0,92$, Tabela 4.15), verificam-se também indicativos de absorção de Hg e Sb pela *N. confluens* através do solo.

Tabela 4.15 - Coeficientes de correlação entre as concentrações dos elementos nos musgos da espécie *Leucobryum martianum* e as concentrações dos elementos nos solos agregados e entre as concentrações dos elementos nas hepáticas da espécie *Noteroclada confluens* e as concentrações dos elementos nos solos agregados

Elementos	Coeficientes de correlação	
	<i>Leucobryum martianum</i> versus solo	<i>Noteroclada confluens</i> versus solo
Hg	0,96	1,00
As	0,62	-0,82
Sb	0,89	0,92
Al	0,58	-0,8
Ba	0,37	-0,89
Ca	0,43	0,19
Cr	0,22	0,12
Cu	-0,25	-0,40
Fe	0,46	-0,53
Mg	0,86	-0,41
Mn	-0,01	0,43
Ni	-0,07	-0,50
Pb	0,72	-0,63
Rb	0,91	0,30
Sr	-0,01	0,67
V	-0,70	0,03
Zn	0,14	-0,47
Zr	-0,95	0,92
Th	0,73	-0,59
U	0,36	-0,59
Y	-0,98	-0,68
La	0,85	-0,50
Ce	0,92	0,20
Pr	0,91	-0,84
Nd	0,95	0,50
Sm	0,52	-0,71

Correlações significativas em negrito

Tabela 4.16 - Coeficientes de correlação entre as concentrações dos elementos no musgo *Leucobryum martianum* e as concentrações dos elementos analisados em água e entre as concentrações dos elementos na hepática *Noteroclada confluens* versus elementos analisados em água dos córregos onde foram coletadas as amostras

Elementos	Coeficientes de correlação	
	<i>Leucobryum martianum</i> versus água	<i>Noteroclada confluens</i> versus água
Ba	-0,44	-0,53
Mn	0,37	0,51
Ca	0,27	0,72
Mg	0,48	0,86
Fe	-0,52	-0,20

Avaliação da Contaminação Ambiental Através do Musgo *Leucobryum martianum* e da Briófitas Hepática *Noteroclada confluens*

Mouvet *et al.* (1986) propôs um método para a avaliação da contaminação de um metal numa região, baseado em um fator de contaminação (FC) definido como a razão da concentração do metal na espécie indicadora e o valor de background (BG) daquela espécie. Com base nos valores de FC obtidos, Mouvet *et al.* (1986) sugeriu 5 categorias de contaminação: isento de contaminação (até 2 vezes o nível de BG); suspeita de contaminação (entre 2 e 6 vezes o nível de BG); contaminação moderada (entre 6 e 18 vezes o BG); contaminação severa (entre 18 e 54 vezes) e contaminação extrema (mais que 54 vezes).

O nível de referência ou nível de background (BG) necessário para calcular o FC representa a concentração do elemento em organismos vivos, em locais não contaminados da área de estudo.

Mouvet *et al.* (1986) e Gonçalves *et al.* (1994) relataram níveis de BG para a acumulação de metais pesados em briófitas aquáticas sem diferenciar espécies de diversos países da Europa. Carballeira *et al.* (2002) calcularam níveis de BG para duas briófitas terrestres, *Scleropodium purum* e *Hypnum cupressiforme*, coletadas na Galícia, Espanha. Djingova *et al.* (2004) relatam níveis de BG para os musgos terrestres (*Pleurozium schreberi*, *Hylocomium splendens* e *Sphagnum spp.*).

Na revisão bibliográfica realizada não foi encontrada referência sobre os níveis de BG para as espécies em estudo (*Leucobryum martianum* e *Noteroclada confluens*). De acordo com Vasquez *et al.* (2004), os níveis de BG ou níveis de referência são somente aplicáveis à região para a qual eles foram calculados, desde que esses níveis refletem as características naturais da área específica. A extrapolação destes valores para outras áreas nem sempre é possível, devido às características geológicas e climáticas.

Há vários métodos para calcular os níveis de BG (Carballeira & Lopez 1997, Carballeira *et al.* 2002) baseados em métodos estatísticos como análise multifatorial, análise modal, análise de curvas de frequência cumulativa, etc., necessitando-se, portanto, que se colete de um grande número de amostras. O cálculo realizado por Vasquez *et al.* (2004) foi baseado nos três valores mais baixos de cada elemento devido ao número reduzido de pontos de amostragem. Por essa mesma razão, os valores de BG usados neste estudo, denominados de background relativos (BGR) para os vários elementos, foram selecionados como o menor valor encontrado de cada elemento nos pontos onde foram coletadas as amostras.

Já que a EET é uma área preservada de ações antrópicas, os dados das concentrações elementares dos musgos da espécie *L. martianum* e da hepática da espécie *N. confluens* serão usados neste estudo para avaliar a intensidade da concentração dos elementos nos diferentes pontos examinados da EET e não o nível de contaminação de determinado elemento, como feito nos estudos citados acima.

Usando os níveis de BGR selecionados para cada espécie de briófitas, calculou-se o fator de intensidade de concentração (FIC) de cada elemento para determinada briófitas em cada local amostrado.

A Tabela 4.17 mostra o agrupamento por espécies dos musgos e hepáticas coletadas, com os valores de BGR para o musgo *Leucobryum martianum* e a hepática *Noteroclada confluense* e os fatores de intensidade de concentração (FIC). Verifica-se que as duas espécies diferem entre as suas capacidades de acumular elementos; os valores de BGR para a hepática *N. confluens* foram maiores do que os valores de BGR para o musgo *L. martianum*, justificando a necessidade de se obterem níveis de BG para cada espécie (Fernández & Carballeira 2000).

Como nos estudos citados acima, a maioria dos elementos mais tóxicos (Hg, As, Sb, Th, U) apresenta os níveis de BG mais baixos, enquanto os elementos menos tóxicos apresentam níveis de BG mais altos.

De acordo com a classificação proposta por Mouvet *et al.* (1986) e usando os resultados de FIC dos vários elementos para o musgo AM1 (*Leucobryum martianum*), pode-se concluir que os pontos TP-09 e TP-20 estão incluídos no nível de suspeita de contaminação de Hg (FIC entre 2 e 6 vezes o BG); contaminação moderada de Sb (FIC entre 6 e 18 vezes o BG) nos pontos TP-09 e TP-20; suspeita de contaminação de Co e Mn nos pontos TP-10 e TP-20 e suspeita de contaminação no ponto TP-10 para os elementos Ba, Cr, Ni, Th, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy e Yb.

Pelos resultados de FIC dos vários elementos calculados pela briófitas hepática *Noteroclada confluens* pode-se concluir que o ponto TP-18 está com suspeita de contaminação de Hg e o TP-20 com contaminação moderada de Hg e Sb. O ponto TP-20 está incluído com suspeita de contaminação para os elementos As, Al, Ba, Cr, Co, Mn, Ni, V, Zr, Th, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er e Yb. Para os elementos Cu, Pb e Zn todos os pontos foram incluídos no nível dos não contaminados.

Observa-se que os maiores fatores de intensidade de concentração (FIC) para o Hg foram encontrados justamente nos pontos TP-09, TP-18 e TP-20. Como já descrito anteriormente, supõe-se que o aumento da concentração de Hg nesses pontos deve-se à influência da ocorrência de cinábrio, situada à montante da EET (Figura 1.2).

Conclui-se que, além da possibilidade do uso das briófitas na bioindicação dos elementos listados, pode-se, através dos cálculos de FIC, apontar os locais da EET onde, os níveis dos elementos encontram-se em concentrações maiores.

Portanto, chega-se também à conclusão através desse estudo que é possível aplicar métodos biogeoquímicos na detecção de fontes de poluição e na procura de depósitos de terras raras conforme descrito por Raju & Raju (2000) e Samecka-Cymerman & Kempers (1992, 1993).

Tabela 4.17 - Agrupamento das briófitas por espécies e respectivas concentrações dos elementos ($\mu\text{g/g}$, peso seco), com os resultados dos valores de background relativos (BGR) para o musgo *Leucobryum martianum* e a hepática *Noteroclada confluens* e os resultados dos fatores de intensidade de concentração (FIC) para cada amostra de briófitas no respectivo local de coleta

Local	Elemento	Hg		As		Sb		Al		Ba		Co		Cr		Cu		Mn		Ni	
	Espécie	FIC		FIC		FIC		FIC		FIC		FIC		FIC		FIC		FIC		FIC	
	Musgos																				
TP-09	<i>L. martianum</i>	0,28	2,8	1,8	1,8	2,4	8,0	2900	1,0	23	1,0	2,3	1,0	12	1,0	16	1,0	440	1,5	12	1,0
TP-10	<i>L. martianum</i>	0,10	1,0	1,0	1,0	0,3	1,0	5500	1,9	60	2,6	5,8	2,5	26	2,2	31	1,9	640	2,1	32	2,7
TP-16	<i>L. martianum</i>	0,10	1,0	1,9	1,9	0,5	1,7	4900	1,7	33	1,4	3,6	1,6	24	2,0	18	1,1	300	1,0	12	1,0
TP-20	<i>L. martianum</i>	0,29	2,9	1,8	1,8	2,6	8,7	4200	1,4	44	1,9	7,8	3,4	13	1,1	25	1,6	1100	3,7	18	1,5
TP-09	<i>V. vesicularis</i>	0,22		0,4		0,9		1900		27		3,0		13		19		390		4,0	
TP-10	<i>P. spiniforme</i>	0,12		1,6		0,6		8200		43		6,4		21		28		600		25	
TP-10	<i>S. subsimplex</i>	0,14		2,3		0,5		10300		96		7,4		26		35		930		85	
	Hepáticas																				
TP-16	<i>N. confluens</i>	0,13	1,0	2,3	1,0	0,6	1,0	4100	1,1	50	1,0	3,6	1,0	10	1,0	35	1,0	740	1,0	9,0	1,0
TP-18	<i>N. confluens</i>	0,29	2,2	2,7	1,2	0,8	1,3	3800	1,0	57	1,1	5,3	1,5	11	1,1	39	1,1	1200	1,6	11	1,2
TP-20	<i>N. confluens</i>	0,84	6,5	6,4	2,8	3,7	6,2	16300	4,3	146	2,9	12	3,3	33	3,3	40	1,1	2468	3,3	28	3,1
TP-09	<i>D. hirsuta</i>	0,58		4,9		4,6		12800		115		7,6		35		19		780		24	
TP-20	<i>D. hirsuta</i>	0,58		5,0		9,5		7000		127		8,5		17		29		1456		28	
	BGR <i>Leucobryum martianum</i>	0,10		1,0		0,3		2900		23		2,3		12		16		300		12	
	BGR <i>Noteroclada confluens</i>	0,13		2,3		0,6		3800		50		3,6		10		35		740		9,0	

Fator de intensidade de concentração (FIC) > 2 em negrito

Tabela 4.17 – Continuação

Local	Elemento	Pb		V		Zn		Zr		Th		U		Sc		Y		La		Ce	
	Espécie	FIC		FIC		FIC		FIC		FIC		FIC		FIC		FIC		FIC		FIC	
	Musgos																				
TP-09	<i>L. martianum</i>	4,2	1,0	3,0	1,0	37	1,0	2,1	1,0	0,83	1,0	0,30	1,0	1,9	1,9	2,0	1,5	3,8	1,0	11	1,0
TP-10	<i>L. martianum</i>	4,8	1,1	6,0	2,0	54	1,5	4,0	1,9	3,0	3,6	0,42	1,4	1,8	1,8	2,5	1,9	16	4,2	38	3,5
TP-16	<i>L. martianum</i>	5,3	1,3	6,0	2,0	53	1,4	3,1	1,5	1,9	2,2	0,35	1,2	0,98	1,0	1,3	1,0	5,2	1,4	16	1,5
TP-20	<i>L. martianum</i>	4,6	1,1	6,0	2,0	68	1,8	3,1	1,5	1,7	2,0	0,47	1,6	1,3	1,3	2,2	1,7	6,6	1,7	22	2,0
TP-09	<i>V. vesicularis</i>	10,0		4,0		69		2,5		1,5		0,21		1,3		1,1		4,0		9,5	
TP-10	<i>P. spiniforme</i>	3,7		9,0		77		3,9		2,0		0,37		1,7		2,2		9,5		23	
TP-10	<i>S. subsimplex</i>	6,3		12		44		5,3		2,9		0,79		2,7		8,5		38		59	
	Hepáticas																				
TP-16	<i>N. confluens</i>	4,7	1,2	5,0	1,0	77	1,0	4,6	1,4	2,2	1,4	0,80	1,2	1,5	1,2	2,1	1,0	10	1,1	30	1,3
TP-18	<i>N. confluens</i>	3,8	1,0	7,0	1,4	110	1,4	3,4	1,0	1,6	1,0	0,65	1,0	1,3	1,0	3,1	1,5	9,1	1,0	24	1,0
TP-20	<i>N. confluens</i>	7,3	1,9	23	4,6	95	1,2	13,0	3,8	7,0	4,4	1,30	2,0	3,4	2,6	7,2	3,4	28	3,1	72	3,0
TP-09	<i>D. hirsuta</i>	13,0		13		39		11,0		4,8		0,66		3,3		4,3		17		38	
TP-20	<i>D. hirsuta</i>	6,2		9,0		115		8,0		4,4		0,84		2,5		4,2		17		49	
BGR	<i>Leucobryum martianum</i>	4,2		3,0		37		2,1		0,83		0,30		0,98		1,3		3,8		11	
BGR	<i>Noteroclada confluens</i>	3,8		5,0		77		3,4		1,6		0,65		1,3		2,1		9,1		24	

Fator de intensidade de concentração (FIC) > 2 em negrito

Tabela 4.17 – Continuação

Local	Elemento	Pr	Nd		Sm		Eu		Gd		Tb		Dy		Ho		Er		Yb		
	Espécie		FIC	FIC	FIC	FIC	FIC	FIC	FIC	FIC	FIC	FIC	FIC	FIC	FIC	FIC	FIC	FIC	FIC		
	Musgos																				
TP-09	<i>L. martianum</i>	0,86	1,0	3,3	1,0	0,6	1,0	0,14	1,2	0,49	1,0	0,073	1,0	0,35	1,1	0,058	1,1	0,18	1,6	0,14	1,4
TP-10	<i>L. martianum</i>	3,4	4,0	10,3	3,1	2,4	4,0	0,46	3,8	1,7	3,5	0,21	2,9	0,65	2,0	0,099	1,8	0,21	1,9	0,20	2,0
TP-16	<i>L. martianum</i>	1,0	1,2	3,7	1,1	0,76	1,3	0,12	1,0	0,57	1,2	0,078	1,1	0,32	1,0	0,054	1,0	0,11	1,0	0,10	1,0
TP-20	<i>L. martianum</i>	1,4	1,6	5,3	1,6	0,98	1,6	0,22	1,8	0,91	1,9	0,12	1,6	0,52	1,6	0,088	1,6	0,22	2,0	0,18	1,8
TP-09	<i>V. vesicularis</i>	0,85		3,3		0,56		0,13		0,45		0,059		0,27		0,04		0,11		0,10	
TP-10	<i>P. spiniforme</i>	2,0		7,6		1,4		0,3		1,1		0,13		0,53		0,085		0,20		0,17	
TP-10	<i>S. subsimplex</i>	7,7		29		4,4		1,0		3,9		0,47		1,9		0,32		0,79		0,55	
	Hepáticas																				
TP-16	<i>N. confluens</i>	2,0	1,0	7,3	1,1	1,4	1,2	0,24	1,0	1,1	1,0	0,14	1,0	0,48	1,0	0,10	1,0	0,23	1,0	0,17	1,0
TP-18	<i>N. confluens</i>	1,8	0,9	6,9	1,0	1,2	1,0	0,25	1,0	0,99	0,9	0,14	1,0	0,58	1,2	0,12	1,2	0,29	1,3	0,24	1,4
TP-20	<i>N. confluens</i>	6,0	3,0	23	3,3	3,8	3,2	0,81	3,4	3,4	3,1	0,40	2,9	1,6	3,3	0,28	2,8	0,73	3,2	0,63	3,7
TP-09	<i>D. hirsuta</i>	3,5		13		2,2		0,49		1,9		0,26		1,1		0,19		0,44		0,4	
TP-20	<i>D. hirsuta</i>	3,7		14		2,7		0,51		2,0		0,25		1,0		0,16		0,41		0,35	
BGR	<i>Leucobryum martianum</i>	0,86		3,3		0,6		0,12		0,49		0,073		0,32		0,054		0,11		0,10	
BGR	<i>Noteroclada confluens</i>	2,0		6,9		1,2		0,24		1,1		0,14		0,48		0,1		0,23		0,17	

Fator de intensidade de concentração (FIC) > 2 em negrito.

Comparação das Concentrações Elementares obtidas do Musgo *Leucobryum martianum* e da Hepática *Noteroclada confluens* com Briófitas de outras Regiões

Normalmente a realização da comparação entre as concentrações de diferentes briófitas de diferentes regiões é feita usando o seu nível de background para cada elemento de diferentes regiões. Devido ao número insuficiente de amostras, foi obtido somente BGR e não o BG real como calculado por outros autores. Então, fez-se uma comparação do intervalo de concentrações elementares obtidos para o musgo terrestre *L. martianum* e para a hepática *Noteroclada confluens* e os resultados dos valores de BG das briófitas de outras regiões (Tabela 4.18).

Verifica-se que todos os resultados dos elementos analisados para o musgo *L. martianum* e a hepática *Noteroclada confluens* estão acima dos valores de BG para as briófitas de outras regiões, com exceção do Pb. Esses resultados refletem as características naturais da Estação Ecológica do Tripuí, de imensa riqueza mineral, principalmente de minerais contendo Fe, Al, Mn, Hg, Sb e os elementos associados à esses minerais, como o As, os elementos terras raras, etc.

Tabela 4.18 – Comparação das concentrações de background, BG, (intervalo ou média ± SD) de elementos em briófitas de diferentes regiões, com o intervalo de concentrações (µg/g, peso seco) das briófitas *Leucobryum Martianum* e *Noteroclada confluens* coletadas na EET

Espécie (Região)	<i>Hypnum cupressiforme</i> (Itália)	<i>Acrocladium auriculatum</i> (Chile)	<i>Scleropodium Purum</i> (Galicia-Espanha)	<i>Hypnum Cupessiforme</i> (Galicia-Espanha)	<i>Sphagnum spp.</i>	<i>Pleurozium schreberi</i>	<i>Leucobryum Martianum</i> (E E.Tripuí-MG)	<i>Noteroclada confluens</i> (E E.Tripuí-MG)
Elementos								
Hg	0,11±0,04		0,05	0,03		-	0,10-0,29	0,13-0,84
As			0,13	0,20		0,2	1,0-1,9	2,3-6,4
Sb						0,34	0,3-2,6	0,6-3,7
Al	1600±1100		270	373	385	-	2900-4900	3800-16300
Ba	32±23	34			-	-	23-60	50-146
Cd		0,3±0,1	0,08	0,10	0,27	0,2		
Co			0,23	0,21		0,2	2,3-7,8	3,6-12
Cr	2,4±1,6	<0,9	0,80	0,86	1,24	0,9	12-26	10-33
Cu	8,4±3,7	8,2	4,7	5,7	2,5	4,5	16-31	35-40
Fe		1290±907	286	313	352	150		
Mn	178±155	1400	171	90	101	110	300-1100	740-2468
Ni	1,8±1,1	<7,6	1,2	2,4	1,5	0,6	12-32	9-28
Pb	15±8	7,7	2,2	4,5	9,4	5,7	4,2-5,3	3,8-7,3
V		3,1			2,36	1,4	3-6	5-23
Zn	26±9	25-150	43	40	26	25	37-68	77-110
Zr						-	2,1-4,0	3,4-13,0
Th						0,069	0,83-3,0	1,6-7,0
U						-	0,30-0,47	0,65-1,30
Ca		(0,92±0,39)%			2003		500-6500	9700-15200
Mg		(0,28±0,1)%			1088		160-980	1500-1800
K		(0,49±0,15)%			5227			
Ref	a	b	c	c	d	d	Este estudo	Este estudo

 (a) Bargagli *et al.*(1995); (b) Wiersma *et al.* (1990); (c) Carballeira *et al.* (2002) (d) Djingova *et al.*(2004).

Tabela 4.18 – Continuação

Espécies (Região)	<i>Hypnum cupressiforme</i> (Itália)	<i>Acrocladium auriculatum</i> (Chile)	<i>Scleropodium Purum</i> (Galicia-Espanha)	<i>Hypnum Cupessiforme</i> (Galicia-Espanha)	<i>Sphagnum spp.</i>	<i>Pleurozium schreberi</i>	<i>Leucobryum Martianum</i> (E E.Tripuí-MG)	<i>Noteroclada confluens</i> (E E.Tripuí-MG)
Elemento								
Sc						0,062	0,98-1,9	1,3-3,4
Y						-	1,3-2,5	2,1-7,2
La					0,72	0,32	3,8-16,0	9,1-28,0
Ce					1,41	0,6	11-38	24-72
Pr					0,16		0,86-3,4	1,8-6,0
Nd						-	3,3-13,0	6,9-23,0
Sm					0,11	0,04	0,6-2,4	1,2-3,8
Eu					0,023		0,12-0,46	0,24-0,81
Gd					0,1		0,49-1,7	0,99-3,4
Tb					0,026		0,073-0,21	0,14-0,4
Dy					0,1		0,32-0,65	0,48-1,6
Ho					0,025		0,054-0,099	0,10-0,28
Er					0,066		0,11-0,22	0,23-0,73
Yb					0,065		0,10-0,20	0,17-0,63
Ref	a	b	c	c	d	d	Este estudo	Este estudo

(a) Bargagli *et al.*(1995); (b) Wiersma *et al.* (1990); (c) Carballeira *et al.* (2002) (d) Djingova *et al.*(2004).

4.4 PEIXES E ANFÍBIOS

Neste item, estimou-se a bioacumulação de Hg, MeHg, As, Sb e Se em algumas amostras de peixes e anfíbios, capturados na Estação Ecológica do Tripuí (EET) e no ribeirão do Carmo em Monsenhor Horta. Através das concentrações desses elementos nas amostras dos peixes avaliou-se a biodisponibilidade desses elementos nos sistemas aquáticos dos locais onde foram capturadas essas espécies.

Estudos realizados por Widianarko *et al.* (2000) sugerem que as concentrações de metais em sedimentos é o mais importante fator regulador da concentração dos metais em peixes.

4.4.1 Bioacumulação de Hg Total, MeHg, As, Sb e Se em Peixes

O Hg é um elemento que pode sofrer bioacumulação e é o único metal que comprovadamente sofre biomagnificação. Entende-se por bioacumulação, a capacidade que os seres vivos têm em concentrar algum elemento químico na sua biomassa, ultrapassando os níveis existentes no meio onde vivem. Entende-se por biomagnificação o fenômeno de transferência de um elemento químico de um ser vivo para outro, de tal forma que as concentrações vão se tornando cada vez maiores, na medida em que se atinge o final da cadeia alimentar.

Quantidades consideráveis de mercúrio têm sido encontradas em muitos organismos marinhos e de água doce. Em algumas dessas populações, a fonte de Hg pode ser relacionada diretamente com a poluição industrial das águas interiores e costeiras, enquanto em outras a acumulação é devida a cadeia alimentar, e não pode ser facilmente relacionada com fontes específicas (Renfro *et al.* 1974).

Os organismos de determinada área normalmente representam os níveis de mercúrio característicos locais. Estes, por sua vez, devem variar de acordo com a sua posição e nível na cadeia alimentar. Peixes de elevado nível trófico são um parâmetro crítico para se monitorar o nível de contaminação de um corpo d'água. Em áreas consideradas controle, os níveis de Hg nos peixes de diferentes tipos de hábitos não diferem muito e, geralmente, são inferiores a 0,2 µg/g para peixes de água doce e 0,15 para peixes de mar (Malm 1991). Entretanto, em áreas contaminadas, esses valores podem ser superiores a 2 µg/g.

Na Tabela 3.4 estão descritos os locais de coleta, a identificação com o nome popular e da espécie e as principais características dos peixes analisados. Com o propósito de comparar resultados, uma amostra de peixe de uma região não contaminada por Hg também foi coletada.

Os resultados de Hg total (peso seco), a perda de água das amostras com o processo de liofilização (umidade, %), Hg total (peso úmido), metilmercúrio (MeHg, peso úmido), As, Sb e Se estão mostrados na Tabela 4.19.

Tabela 4.19 - Resultados de Hg total (peso seco), umidade (%), Hg total (peso úmido), MeHg (peso úmido), razão MeHg/Hg (%), As, Sb e Se em peixes

Amostra Peixe	Nome popular peixe	Comprimento (cm)	Hg total ^a (ng/g) Peso seco	Umidade %	Hg total ^a (ng/g) Peso úmido	MeHg ^b (ng/g) Peso úmido	Razão (MeHg/Hg), %	As (µg/g) Peso úmido	Sb (µg/g) Peso úmido	Se (µg/g) Peso úmido
PC1	Lambari	10,3	1300	77,0	299	-	-	0,64	<0,1	0,78
PC2	Lambari	9,1	870	74,5	222	207	93,2	<0,20	<0,1	0,62
LB	Lambari	8,3	1110	74,1	287	269	93,7	0,24	0,16	0,52
PT1	Cambeva	11,5	3700	77,0	851	-	-	2,0	-	0,74
PT2	Cambeva	3,7	1320	81,3	247	-	-	-	-	-
TB	Cambeva	10,0	2130	65,5	735	-	-	<0,12	0,01	0,71
TBA	Cambeva	8,0	2090	75,0	523	498	95,2	<0,12	<0,01	0,49
TBB	Cambeva	7,4	2230	75,9	537	-	-	<0,12	<0,01	0,55
PT3	Cascudo	2,8	564	73,3	151	-	-	-	-	-
AV	Acará	7,8	950	74,8	239	183	76,6	0,38	0,45	0,78
AP	Acará	7,1	715	75,4	176	165	93,7	0,57	0,13	0,52
TR	Traíra	15,0	1370	75,4	337	321	95,3	<0,12	<0,01	0,52
TF	Tilápia		40	78,7	9	-	-	<0,12	<0,01	0,26

a- média de 3 determinações

b- média de 2 determinações

Todas as amostras de peixe coletadas são de pequeno porte (Tabelas 3.4 e 4.19), a maior delas foi uma traíra com 15 cm e 32,8 g de peso. Dentre as espécies capturadas no ribeirão do Carmo, a traíra (*Hoplias malabaricus*) foi a que apresentou maior concentração de mercúrio total (337 ng/g, peso fresco ou úmido). As amostras dos lambaris e dos acarás apresentaram concentrações médias de 269 e 208 ng/g, respectivamente. Estes resultados confirmam o que, de maneira geral, a literatura tem mostrado. As espécies piscívoras normalmente apresentam concentrações de Hg maiores que as herbívoras e onívoras.

Estudo realizado por Maurice-Bourgoin *et al.* (2000), em peixes em região de mineração na bacia do rio Madeira, mostrou que as espécies piscívoras apresentaram concentrações de Hg variando de 0,33 a 2,30 µg/g, enquanto nos onívoros e naqueles que se alimentam de lama os teores de Hg variaram de 0,02 a 0,19 µg/g. Conclusões semelhantes foram obtidas por Lacerda *et al.* (1994), em estudo de acumulação de Hg em músculo de peixe em 12 espécies coletadas na região mineira de Carajás, no sul do Pará. Além da relação da concentração de Hg com o hábito alimentar, os autores verificaram que a acumulação em espécies carnívoras também estava relacionada com o tamanho do peixe.

A amostra do *Cichlasoma sp.* (PT3) coletada na EET também apresentou concentração de Hg total (151 ng/g, peso fresco ou úmido) abaixo do limite máximo permitido (0,5 µg/g) para consumo, pela legislação brasileira para espécies não predadoras. Entretanto, todas as amostras do cambeva, ou bagre-mole (*Trichomycterus brasiliensis*) com comprimentos maiores que 7,4 cm, capturadas na EET (Tabela 4.19), apresentaram concentrações de Hg total acima de 0,5 µg/g.

Como o *Trichomycterus brasiliensis* é uma espécie com hábito detritívoro e bentônico, conclui-se que a presença do Hg nessa espécie deve-se à sua dieta (vermes, lodo e resíduos em geral). Os resíduos ou detritos são em geral partículas formadas de fragmentos de material morto e em decomposição. Esse material é comumente de origem vegetal, mas pode incluir os restos mortos de pequenos organismos animais. O cambeva, vale lembrar, atinge até 20 cm de comprimento.

Apesar do pouco número de amostras, avaliou-se a correlação entre a concentração de Hg total nas amostras dos cambevas com o seu tamanho (média), o seu peso (média) e as concentrações de Se. Observaram-se correlação significativa do Hg com o tamanho dos *T. brasiliensis* ($r=0,99$), Tabela 4.20, e boa correlação do Hg com o peso ($r=0,91$).

Somers & Jackson (1993) e Bodaly *et al.* (1984) concluíram que a concentração de Hg em músculo de peixe depende muito mais do tamanho do que do peso do peixe, com peixes maiores geralmente apresentando concentrações maiores de Hg.

Tabela 4.20 – Correlações de Pearson entre as concentrações de Hg, Se, peso e comprimento em quatro amostras do peixe cambeva (*Trichomycterus brasiliensis*) capturadas na EET (N=4, p<0,05)

	Hg	Se	Peso	Comp.
Hg	1,00			
Se	0,93	1,00		
Peso	0,91	0,68	1,00	
Comp.	0,99	0,87	0,94	1,00

Correlações significativas ($r > 0,99$) em negrito

Verificou-se também, uma boa correlação ($r = 0,93$) entre a concentração de Hg e Se nas amostras dos *T. brasiliensis* capturados na EET (Tabela 4.20). Atualmente, tem-se atentado para estudos da interação entre elementos tóxicos como Hg e elementos essenciais como Se. Existe a possibilidade de o selênio atuar como inibidor da toxicidade causada pela contaminação mercurial.

As informações disponíveis sobre a presença de selênio em peixes e as suas formas químicas são limitadas. Lemly, (2002), sugeriu que o selênio provavelmente esteja ligado às proteínas solúveis (70-80%) na massa muscular dos organismos aquáticos. Faial *et al.* (2005), constataram excelente linearidade entre os níveis de concentração de Hg e Se, principalmente em peixes não carnívoros capturados nos rios Acre e Purus do Estado do Acre.

Avaliando as concentrações de arsênio nas amostras de peixe (Tabela 4.19), verifica-se que somente em uma amostra (PT1) a concentração de As (2,0 mg/kg) foi maior que o limite máximo tolerável para As em peixe e produtos de peixe (1,0 mg/kg) estabelecido pela Portaria 685 da ANVISA de 27 de agosto de 1998.

Com relação ao antimônio, todas as amostras apresentaram concentrações inferiores ao limite máximo tolerável para Sb em alimentos (2,0 mg/kg) estabelecido pelo decreto número 55.871 de 26 de março de 1965.

Mason *et al.* (2000), avaliando as concentrações de As, Se, Cd, Hg e metilmercúrio na biota aquática de dois rios do Estado de Maryland, USA, constataram que o nível de metilmercúrio na biota aumentava com o nível trófico e que todo o mercúrio encontrado em insetos predatórios e peixes carnívoros que se alimentam de insetos estava na forma de metilmercúrio. Porém os níveis de As, Se, Cd e Hg diminuam à medida que crescia na cadeia trófica.

Verificou-se que não ocorreu a bioacumulação do As e Sb nas amostras de peixe coletadas (Tabela 4.19), apesar da alta concentração do As no sedimento (SD1) do ribeirão do Carmo (Tabela 4.5). Isso indica que esses elementos não se tornaram biodisponíveis nos sistemas aquáticos da EET e do ribeirão do Carmo. Entretanto, pelos resultados das concentrações de Hg em algumas amostras de peixe (Tabela 4.19), pode-se concluir que o Hg tornou-se biodisponível, foi biometilado e acumulado por essas espécies, nesses locais.

MeHg em Peixes

Além da determinação de Hg total, As, Sb e Se, foi feita também a determinação de MeHg, com o intuito de avaliar a porcentagem de MeHg nas espécies capturadas e, portanto, do risco associado ao seu consumo.

De acordo com Huckabee *et al.* (1979) e Bloom (1992) a presença do metilmercúrio em peixe é quase exclusivamente devida à dieta e compreende pelo menos 90% da concentração de Hg total em peixe. O restante do Hg é predominantemente inorgânico.

Os organismos aquáticos apresentam elevada capacidade de absorver os compostos de mercúrio, quer sejam de origem orgânica ou inorgânica. De acordo com Ullrich *et al.* (2001), a ingestão de metilmercúrio pelos peixes também dá-se principalmente através da dieta, enquanto a ingestão pela água pode ser considerada negligenciável. A parede intestinal do peixe é uma barreira eficaz à absorção de cloreto de mercúrio, porém é facilmente permeável ao metilmercúrio, acumulando-o, preferencialmente no tecido muscular em cerca de 50% da dose ingerida (WHO 1989).

A membrana celular é pouco permeável ao cloreto mercúrico, muito polar, mas este tem uma alta afinidade por todas as moléculas que contém sulfidril, inclusive muitas enzimas. Esta ligação muito forte reduz enormemente a mobilidade do mercúrio no corpo animal. Assim, tecidos com grande concentração de enzimas (fígado, guelras e rins), tendem a acumular grandes quantidades de mercúrio inorgânico. O metilmercúrio, não polar, é altamente solúvel nos lipídeos das membranas celulares (Renfro *et al.* 1974).

A persistência do metilmercúrio nos peixes é relativamente alta, porque ele é metabolizado muito lentamente. A meia vida do MeHg em peixes é função da espécie e do tamanho, variando geralmente de 1 a 3 anos. A forte ligação do MeHg no tecido do peixe, não é destruída pelo cozimento ou fritura. A meia vida dos compostos fenilmercúricos e a do Hg inorgânico, são geralmente menores que a do MeHg (Kaiser & Tolg 1980). Devido ao fato de a excreção do MeHg ser relativamente lenta, ocorre a sua transferência ao longo da cadeia alimentar ou a sua biomagnificação (Bargagli *et al.* 1998).

Na Figura 4.8 estão mostrados os cromatogramas das amostras analisadas com a identificação dos picos de MeHg e seus tempos de retenção (tr). O pico de Hg, que corresponde ao MeHg é identificado por seu tempo de retenção; no caso o tr para o Hg na amostra AP é igual a 3,177 e na amostra TBA, o tr é igual a 3,170. Os cromatogramas foram dispostos em ordem crescente das concentrações de MeHg nas amostras.

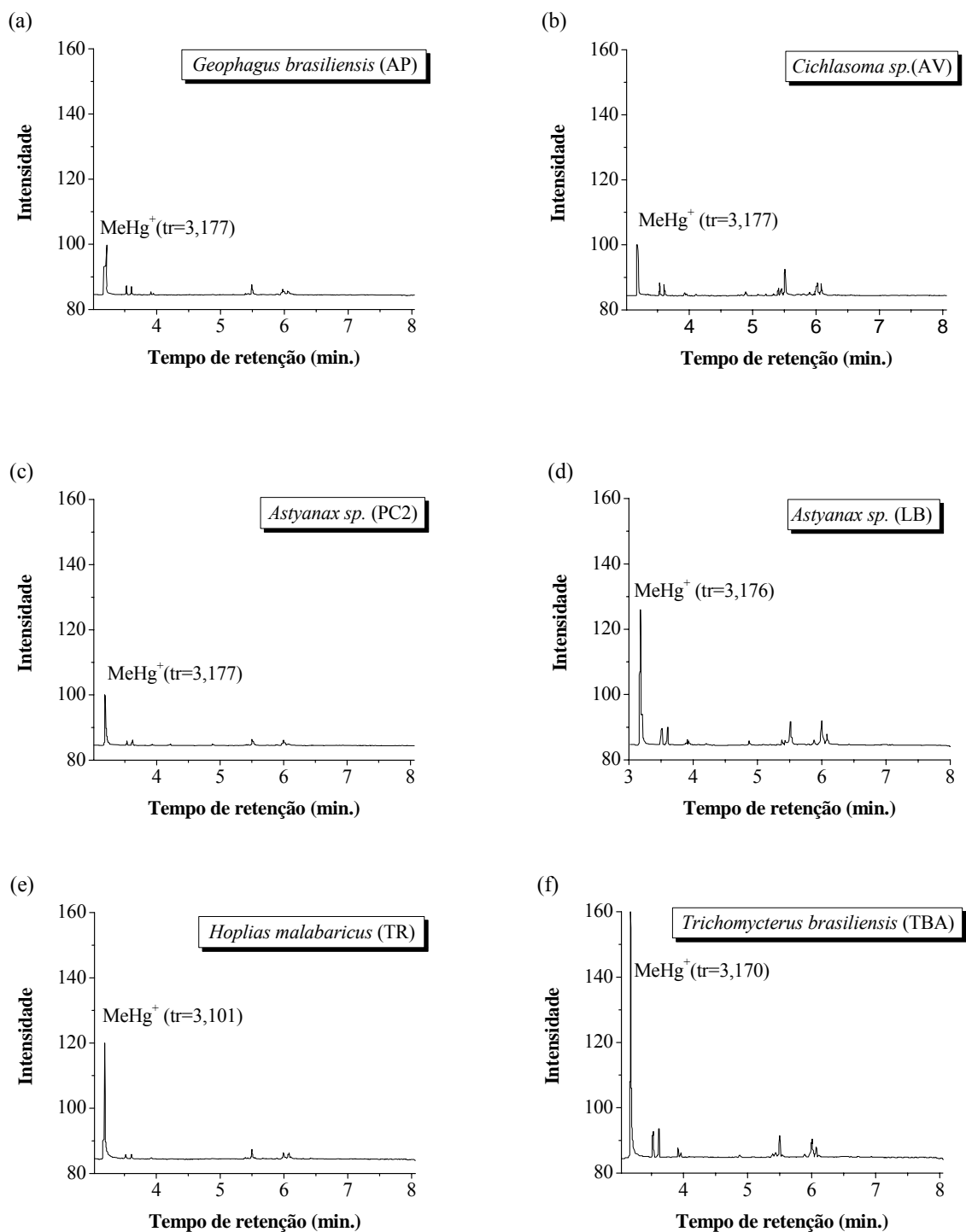


Figura 4.8 – Cromatogramas com as identificações dos picos de MeHg das seguintes amostras de peixes: (a) *Geophagus brasiliensis* (AP), (b) *Cichlasoma sp.* (AV), (c) *Astyanax sp.* (PC2), (d) *Astyanax sp.* (LB), (e) *Hoplias malabaricus* (TR), (f) *Trichomycterus brasiliensis* (TBA).

A maior percentagem de MeHg/Hg (Tabela 4.19) foi encontrada na traíra, 95,3% (espécie predadora). Apesar de o cambeva, o lambari e o acará (papa-terra) não serem espécies piscívoras, altas percentagens de MeHg/Hg foram encontradas, 95,2%, 93,5% e 93,7%, respectivamente. Akagi & Naganuma (2000) também constataram que a maior parte do Hg presente em peixes herbívoros e detritívoros da região Amazônica está na forma de MeHg.

Diversos estudos têm sido feitos em diferentes países para quantificar o consumo médio diário de peixe, de forma a estimar o risco à saúde associado à presença de mercúrio e em particular do metilmercúrio na dieta. O consumo médio diário de peixe varia muito de um país para outro, dependendo dos hábitos alimentares. Em países mediterrâneos, a ingestão *per capita* varia de 4 a 60 g/dia (Piotrowski & Inskip 1981). Na Austrália 0,9% da população consome cerca de 140 g/dia (WHO 1990). Um valor de 20g/dia pode ser usado para representar a ingestão média mundial, o que corresponde aproximadamente a uma refeição por semana (Piotrowski & Inskip 1981).

Segundo o comitê conjunto - FAO/WHO/JECFA (Expert Committee on Food Additives) (2003), a Ingestão Semanal Tolerada Provisória (ISTP) para o metilmercúrio é de 1,6 µg/kg de peso corpóreo semanal, ou seja, para um indivíduo de 60 kg a ingestão máxima recomendada é de 96 µg MeHg/semana.

Supondo que todos os *T. brasiliensis* (cambeva) de 5 g cada (8,0 cm comp.) da EET estivessem com o teor de MeHg de 0,498 µg/g, um indivíduo de 60 kg poderia ingerir até 40 unidades dessa espécie por semana, o que é pouco provável, por se tratar de uma Estação Ecológica onde a caça e a pesca são proibidas. Estudos complementares como coleta de um maior número de peixes no ribeirão do Carmo e na EET e da frequência do consumo e preferência de peixes na região serão necessários para a avaliação do risco à população local.

4.4.2 Bioacumulação de Hg Total, MeHg, As, Sb e Se em Anfíbios

Os anfíbios são abundantes e funcionalmente importantes em muitos habitats terrestres e aquáticos, sejam tropicais, subtropicais ou temperadas. Entretanto sua maior diversidade ocorre nas florestas tropicais úmidas. Nos últimos anos, tem-se registrado um declínio das populações e a extinção de espécies de anfíbios em todo o mundo. O fenômeno atinge em especial as espécies mais exigentes, que vivem em habitats específicos (Baringa 1990, Pechmann & Wilbur 1994).

Os anfíbios são sensíveis às influências ambientais e antrópicas e frequentemente são usados como espécies indicadoras de qualidade ambiental (Collins & Storfer 2003). As espécies aquáticas e terrestres dos anfíbios também são bons indicadores de contaminação metálica devido ao seu contato direto com o sedimento ou solo ou através da dieta (Hall & Mulhern 1984, James et al. 2004).

Sparling & Lowe (1996) concluíram que os girinos também podem ser usados como indicadores de contaminação metálica devido à sua grande distribuição, à capacidade em concentrar metais e também devido às correlações significativas obtidas entre as concentrações de alguns metais nos girinos e as concentrações no solo.

Os anfíbios na fase larval podem acumular metais mais facilmente do que os adultos do meio ambiente devido às diferenças nas razões na área de superfície para volume e permeabilidade da pele (Hall & Mulhern 1984). De acordo com Freda (1991), os estágios mais jovens dos anfíbios são mais susceptíveis a contaminantes do que os mais velhos, possivelmente devido à tolerância ou à sensibilidade percebidas entre os indivíduos dos diferentes grupos etários.

Os metais podem desfavoravelmente afetar múltiplos aspectos fisiológicos, bioquímicos e comportamentais dos anfíbios, incluindo redução do tempo de vida, retardo no crescimento e diminuição da resposta ao medo (Arrieta *et al.* 2004, Bridges 1999 e Lefcort *et al.* 1998). A acumulação de metais e a sua toxicidade nos anfíbios podem ser influenciadas pelas interações complexas entre os metais e pela interação dos metais com os parâmetros de qualidade da água como pH, carbono orgânico dissolvido e dureza da água (Freda 1991, Sparling & Lowe 1996).

Estudos realizados por Unrine *et al.* (2004) sugerem que a exposição ao Hg, em níveis encontrados naturalmente no meio ambiente, pode ser suficiente para interromper o desenvolvimento e o crescimento normal da fase larval de anfíbios. Daí a importância de que seja feita uma avaliação da acumulação do Hg nesses animais da Estação Ecológica do Tripuí, já que, nesse habitat, ocorre a presença natural do Hg. Outro fato é que poucos estudos têm sido realizados no Brasil na avaliação da presença e acumulação de Hg e outros metais em anfíbios.

De acordo com a pesquisa e levantamento realizado por Pedralli *et al.* (2001), ocorreram 21 espécies de anfíbios na Estação Ecológica do Tripuí, sendo a maior diversidade, 18 espécies, localizada no lago dos Fortes. Esse lago, único ambiente lacustre (artificial) da EET, é inteiramente coberto por macrófitas aquáticas (Figura 3.1 e) formando um ambiente propício aos anuros. A maioria das espécies capturadas (Tabela 3.5) ocorreu na orla dessa lagoa.

Na Tabela 3.5, estão descritos a identificação com o nome popular e da espécie e as principais características das amostras de anfíbios analisadas. Na Tabela 4.21 estão apresentados os resultados de Hg total (peso seco), a umidade (%) devido ao processo de liofilização, Hg total (peso úmido), MeHg (peso úmido), razão MeHg/Hg (%), As, Sb e Se nas amostras dos anfíbios.

Observa-se que as concentrações de Hg, MeHg e Se (peso úmido) foram em geral baixas (<0,25 µg/g) e que as concentrações de As e Sb foram menores que o limite de detecção da técnica utilizada (ICP-MS), com exceção da amostra (HJB).

Tabela 4.21 - Resultados de Hg total (peso seco), umidade (%), Hg total (peso úmido), MeHg (peso úmido), razão MeHg/Hg (%), As, Sb e Se em anfíbios

Amostra Anfíbio	Nome popular anfíbio	Peso (g)	Hg total ^a (ng/g) Peso seco	Umidade %	Hg total ^a (ng/g) Peso úmido	MeHg ^b (ng/g) Peso úmido	Razão (MeHg/Hg) %	As (µg/g) Peso úmido	Sb (µg/g) Peso úmido	Se (µg/g) Peso úmido
HA	Perereca	10,4	272	76,6	64	-	-	<0,12	<0,01	0,34
HAA	Perereca	7,8	149	80,1	30	17	56,7	<0,12	<0,01	0,05
HAB	Perereca	5,3	138	80,2	27	-	-	<0,12	<0,01	0,03
LO1	Rã, jia	71,9	640	81,6	118	75	63,6	<0,12	<0,01	0,03
LO2	Rã, jia	73,5	620	76,6	145	96	66,2	<0,12	<0,01	0,22
LO3	Rã, jia	124,6	863	71,7	244	194	79,5	<0,12	<0,01	0,10
BC	Sapo amarelo	46,6	360	71,7	102	74	72,5	<0,12	<0,01	0,05
HJA	Sapo ferreiro	38,9	193	78,3	42	26	61,9	<0,12	<0,01	0,07
HJB	Sapo ferreiro	54,6	533	78,2	116	87	75,0	0,15	<0,01	0,14

a- média de 3 determinações

b- média de 2 determinações

As mais altas concentrações de Hg total foram encontradas nas amostras da espécie *Leptodactylus ocellatus* (rã comum, jia). Observa-se também um aumento da concentração de Hg total coincidente ao aumento do peso da rã (Tabela 4.21). Essa espécie de anfíbio tem início de evolução na água, conserva a vida aquática, vivendo à beira de lagos, rios e pantanais, além de ser insetívoro. Comparando com os hábitos das outras amostras de anfíbios, pode-se concluir que o habitat (água/terra) e a dieta retirada desse habitat contribuíram significativamente para os valores de Hg encontrados nessas amostras de rãs. O mais baixo valor de Hg total (27 ng/g) foi encontrado na amostra HAB (*Hyla albopunctata*), espécie arborícola e insetívora.

O teor de Hg total encontrado em uma amostra de água da Lagoa dos Fortes foi de $<0,05 \mu\text{g/l}$ e numa amostra de solo (TP25), coletada na orla da lagoa foi de $0,51 \mu\text{g/g}$ (Tabela 4.1). Portanto, embora tenha ocorrido transferência de Hg nos anfíbios, não se verificou tendência de ele se concentrar em qualquer das espécies capturadas.

MeHg em Anfíbios

Na Figura 4.9 estão mostrados os cromatogramas das amostras de anfíbios analisadas com a identificação dos picos de MeHg e seus tempos de retenção (tr). As maiores razões MeHg/Hg entre os anfíbios foram encontradas nas amostras LO3 (79,5 %), HJB (75,0 %) e BC (72,5%). Observa-se também um aumento dessa razão coincidente ao aumento do peso do anfíbio (LO1<LO2<LO3 e HJA<HJB), constatando a acumulação de MeHg, apesar de baixa, proporcionalmente à faixa etária dessas amostras.

As razões MeHg/Hg para os anfíbios (56,7- 79,5%), (Tabela 4.21), foram bem menores do que as encontradas para os peixes (76,6 - 95,2 %), Tabela 4.19. A acumulação de qualquer contaminante em um organismo é ditada por uma variedade de fatores, incluindo a dieta, o habitat, a duração da exposição e as características fisiológicas individuais (Freda 1991, Sparling & Lowe 1996).

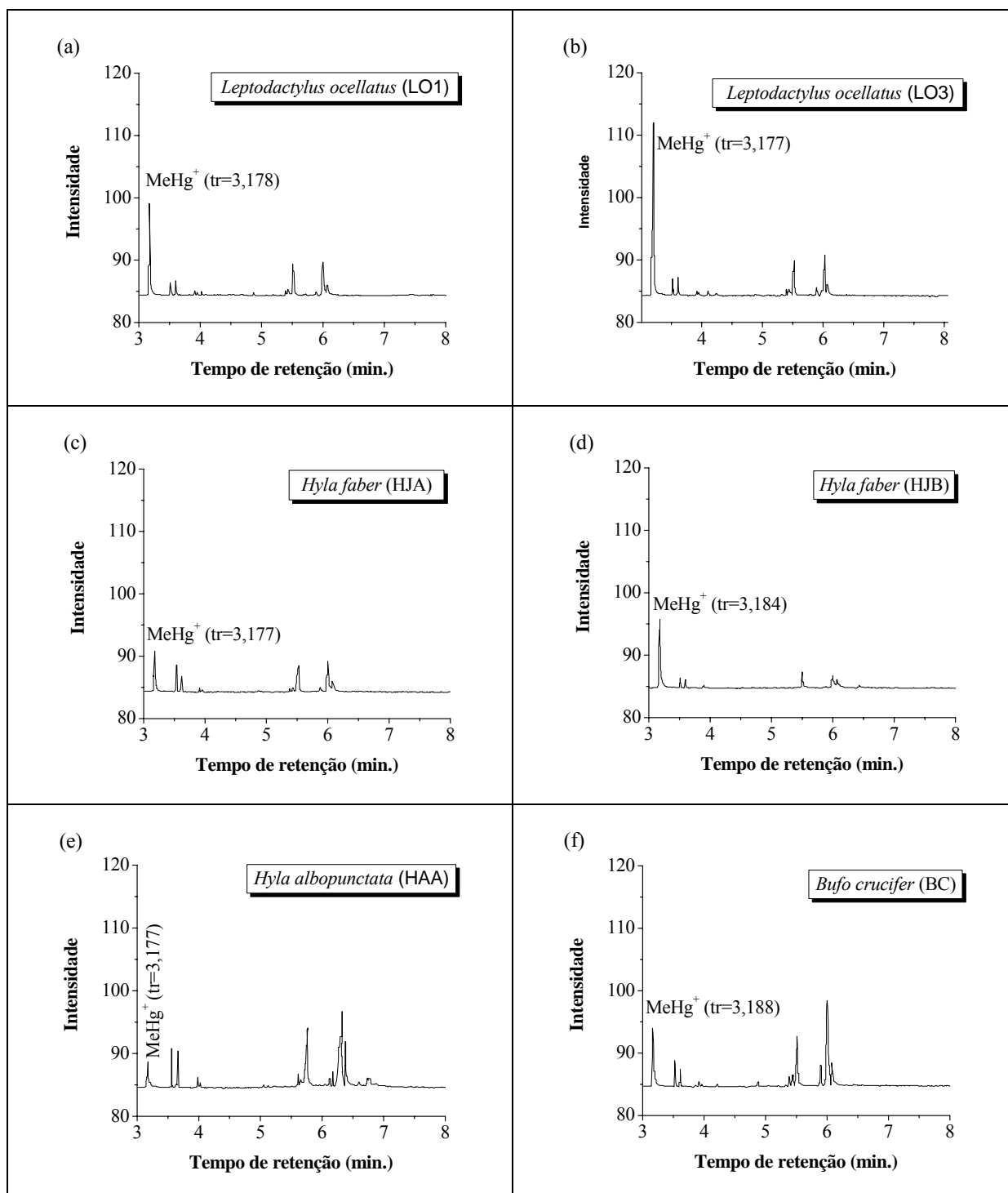


Figura 4.9 – Cromatogramas com as identificações dos picos de MeHg das seguintes amostras de anfíbios: (a) e (b) *Leptodactylus ocellatus* (LO1 e LO3), (c) (d) *Hyla faber* (HJA e HJB), (e) *Hyla albopunctata* (HAA), (f) *Bufo Crucifer* (BC).

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

Teores de mercúrio total, carbono orgânico, enxofre, ferro, alumínio, pH, tamanho de grão e a mineralogia foram usados junto com a técnica de especiação por dessorção térmica de Hg e a análise estatística dos dados para avaliar a presença, distribuição e o comportamento geoquímico do Hg em solos da Estação Ecológica do Tripuí (EET).

Os solos da EET apresentaram predominantemente textura arenosa média e fina (0,59-0,062 mm), caráter ácido e concentrações de Hg variando de 0,09 a 1,23 µg/g. As concentrações de Hg encontradas em amostras dos pontos TP-09, TP-18 e TP-25 apresentaram valores próximos ou maiores que o limite superior da faixa de concentração de Hg normalmente encontrada em solos (0,01-0,5 µg/g). Supõe-se que o alto teor de Hg no ponto TP-09 seja devido à influência da ocorrência de cinábrio situada à montante dessa área, já que esse ponto é o primeiro desse estudo a receber tal influência. A análise granulométrica revelou que o mercúrio está mais associado à fração de areia grossa (2,0- 0,59 mm) e ao silte e argila (<0,062 mm), com concentrações similares de Hg em ambas as frações. O mesmo foi observado para o Al e o Fe.

A distribuição do Hg com o perfil do solo mostrou que nos pontos TP-10, TP-16 e TP-20, as concentrações de Hg foram distribuídas homogeneamente pela profundidade nas três frações estudadas, enquanto que nos pontos TP-18, TP-25 e TP-09 houve uma variação maior do teor de Hg pela profundidade, principalmente na fração mais grossa (2,0-0,59 mm). No ponto TP-09 observou-se tendência de decréscimo da concentração de Hg pela profundidade e no ponto TP-25 uma tendência de aumento da concentração de Hg pela profundidade nas três frações estudadas.

Supõe-se que os mais altos teores do Hg nas camadas superficiais do TP-09 sejam devido a retenção do Hg pela presença de razoável quantidade de matéria orgânica nesse ponto. O baixo teor de carbono orgânico, o pH ácido e as condições oxidantes do local de coleta podem explicar a mobilidade e presença de concentração maior de Hg na camada mais profunda do ponto TP-25.

Nos perfis do solo, o teor de carbono orgânico e conseqüentemente a matéria orgânica foram mais altos na camada superficial e as concentrações de Al e Fe foram quase sempre homogeneamente distribuídas nas três profundidades estudadas.

As curvas de termodessorção de Hg mostraram que o mercúrio ocorre predominantemente na forma de Hg²⁺ ligado a componentes orgânicos na maioria das amostras e, em algumas amostras, Hg²⁺ na forma de cinábrio (HgS). A análise de correlação de Pearson confirmou que o mercúrio apresenta-se associado à matéria orgânica e possivelmente ao enxofre presente nas moléculas orgânicas em grande parte das amostras.

Os resultados deste estudo sugerem que o mercúrio presente nos sedimentos e no solo próximo aos principais córregos (Botafogo e Tripuí) na EET, provavelmente, tenha origem natural, proveniente do processo de erosão e intemperismo da ocorrência de cinábrio, mais do que origem antrópica ocorrida no passado, advinda do processo de amalgamação do ouro.

Entre as samambaias analisadas a *Pteris vittata* e a *Pityrogramma calomelanos* foram as espécies que apresentaram acumulação de arsênio nas folhas e rizomas, com concentrações mais altas nas folhas (17- 2295 µg/g) do que nos rizomas (25-139 µg/g). As principais espécies encontradas nas amostras de folhas e rizomas foram o arsenito (As III), a forma mais abundante e mais tóxica, e o arsenato (As V), e nenhuma forma orgânica de As.

Além do As, ocorreu, em algumas amostras de *Pteris vittata*, acumulação de Rb e Zn. Verificou-se também que os elementos (Al, Fe, Ba, Mn, Pb, Sb e V) apresentaram concentrações maiores nos rizomas, enquanto os elementos (As, K, Mg, Ca, P, Cu, Hg, Rb, Sr e Zn) apresentaram concentrações maiores nas folhas.

Concluiu-se também que a acumulação de As pelas samambaias da espécie *Pteris vittata* está relacionada com a disponibilidade do As no solo. Verificou-se que a afinidade e a adsorção do As pelos minerais de Mn e Fe no solo contribuiu para a sua imobilização e conseqüente redução da sua disponibilidade. Também ficou evidenciado que a presença de fosfato no solo pode competir com a absorção de As pela *Pteris vittata*. Em amostras de solo com baixo teor de fosfato, observou-se uma acumulação maior de arsênio pela planta.

Quanto à presença de elementos em briófitas, verificou-se que em todas as espécies coletadas ocorreu a transferência de Hg, As, Sb, Al, Ba, Ca, Co, Cr, Cu, Mg, Mn, Ni, Pb, Rb, Sr, V, Zn, Zr, Th, U, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er e Yb do solo e da água para essas plantas. Essas briófitas apresentaram diferentes capacidades de acumulação dos elementos, sendo as hepáticas (*Noteroclada confluens* e *Dumortirea hirsuta*) mais eficientes na acumulação desses elementos do que os musgos (*Leucobryum martianum*, *Vesicularia vesicularis*, *Pyrrhobryum spiniforme* e *Sematophyllum subsimplex*) e que o musgo *L. martianum*, provavelmente, bioacumula mais elementos provenientes do solo e a hepática *N. confluens* bioacumula mais elementos provenientes da água.

Através dos parâmetros da avaliação ambiental usando espécies indicadoras, ou seja, os níveis de background relativo (BGR) selecionados para o musgo *L. martianum* e para a hepática *N. confluens* e os fatores de intensidade de concentração (FIC) calculados para os vários elementos, concluiu-se também que os pontos TP-09, TP-18 e TP-20 foram os incluídos no nível de suspeita de contaminação de Hg e que os pontos TP-09 e TP-20 estão incluídos no nível de contaminação moderada para Sb.

Observou-se também através desta avaliação que os pontos TP-10 e TP-20 apresentaram suspeita de contaminação para os elementos As, Al, Ba, Cr, Co, Mn, Ni, V, Zr, Th, U e para os elementos terras raras (Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er e Yb). Para os elementos Cu, Pb, Zn, todos os pontos foram incluídos no nível dos não contaminados.

Conclui-se que, além da possibilidade do uso das briófitas na bioindicação dos elementos listados, pode-se, através dos cálculos de FIC, apontar os locais da EET onde o nível desses elementos encontra-se em concentrações maiores. Portanto, chega-se também à conclusão através deste estudo, de que é possível aplicar métodos biogeoquímicos na detecção de fontes de poluição e na procura de depósitos de terras raras.

Verifica-se que todos os resultados das concentrações dos elementos analisados para o musgo *L. martianum* e para a hepática *Noteroclada confluens* estão acima dos valores de background (BG) para as briófitas de outras regiões, com exceção do Pb. Esses altos resultados refletem as características naturais da Estação Ecológica do Tripuí, de imensa riqueza mineral principalmente de minerais contendo Fe, Al, Mn, Hg, Sb e os elementos associados à esses minerais, como o As, os elementos terras raras, etc.

Dentre as espécies de peixes capturadas no ribeirão do Carmo, verificou-se que a espécie piscívora (*Hoplias malabaricus*) apresentou concentração de Hg maior do que nas espécies onívoras (*Astyanax sp.*, *Cichlasoma sp.* e *Geophagus brasiliensis*). Estas espécies e a espécie *Hypostomus sp.*, coletada na EET apresentaram concentrações de Hg total abaixo do limite máximo permitido de 1µg/g e 0,5 µg/g pela legislação brasileira para espécies predadoras e não predadoras, respectivamente.

Entretanto, todas as amostras do cambeva, ou bagre-mole (*Trichomycterus brasiliensis*), com comprimentos maiores que 7,4 cm, capturadas na EET, apresentaram concentrações de Hg total acima de 0,5 µg/g. Observou-se nessa espécie correlação significativa do teor de Hg total com o tamanho das amostras e boa correlação com o peso e com o teor de selênio nessas amostras.

A maior percentagem de MeHg/Hg total foi encontrada na traíra, 95,3% (espécie predadora) e a menor percentagem no acará (*Cichlasoma sp.*), 76,6 %, espécie onívora usada para fins ornamentais. Apesar de o cambeva, o lambari e o acará (papa-terra) não serem espécies piscívoras, altas percentagens de MeHg/Hg também foram encontradas: 95,2%, 93,5% e 93,7%, respectivamente. Esses resultados confirmam dados da literatura quanto à presença de metilmercúrio em peixes e é um alerta do risco associado ao consumo de peixes contaminados com Hg.

As concentrações de Hg, MeHg, As, Sb e Se nas amostras dos anfíbios coletadas foram em geral baixas e menores que 0,25 µg/g. As mais altas concentrações de Hg foram encontradas nas amostras da espécie *Leptodactylus ocellatus* (rã comum). Comparando com as outras espécies, conclui-se que o habitat e a dieta contribuíram significativamente para os valores de Hg encontrados nessa espécie. Observou-se também um aumento da concentração de Hg total coincidente ao aumento do peso da rã (*Leptodactylus ocellatus*) e do sapo ferreiro (*Hyla faber*). O mais baixo valor de Hg total foi encontrado na perereca (HAB, *Hyla albopunctata*), espécie arborícola e insetívora. Embora tenha ocorrido transferência de Hg nos anfíbios, não se verificou tendência de ele se concentrar em qualquer das espécies capturadas.

As maiores razões de MeHg/Hg entre os anfíbios, foram encontradas nas amostras rã comum, (LO3, 79,5 %), sapo ferreiro, (HJB, 75,0 %) e no sapo amarelo (BC, 72,5%). Observou-se também um aumento dessa razão com o do peso do anfíbio (LO1<LO2<LO3 e HJA<HJB), constatando a acumulação de MeHg, apesar de baixa, proporcionalmente à faixa etária dessas amostras.

Em síntese, os elementos em estudo, liberados ou naturalmente presentes no meio ambiente nos locais estudados, tornaram-se biodisponíveis e acumulados preferencialmente em determinadas espécies: o Hg pelo peixe *Trichomycterus brasiliensis*, o As pelas samambaias das espécies *Pteris vittata* e *Pityrogramma calomelanos* e o Hg, As, Sb, Al, Ba, Ca, Co, Cr, Cu, Mg, Mn, Ni, Pb, Rb, Sr, V, Zn, Zr, Th, U e os elementos terras raras (Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er e Yb) pelas briófitas hepáticas *Noteroclada confluens* e *Dumortiera hirsuta*.

Além de essas espécies poderem ser usadas como bioindicadoras da presença desses elementos em locais onde são encontradas, observou-se que ambas as samambaias das espécies *Pteris vittata* e *Pityrogramma calomelanos*, comumente encontradas no Quadrilátero Ferrífero, apresentam potencial sem precedentes para a fitoremediação de solos contaminados por arsênio nessa região.

Referências

- Adriano D. D. 1986. *Trace elements in the terrestrial environment*. Springer, Berlin, Heidelberg New York.
- Akagi H. 1997. Analytical methods for evaluating human exposure to mercury due gold mining. In: International Workshop on Health and Environmental Effects of Mercury due to Mining Operations, Manila. *Proceedings*: National Institute for Minamata Disease, p. 131-141.
- Akagi H. & Naganuma A. 2000. Human Exposure to Mercury and the Accumulation of Methylmercury that is Associated with Gold Mining in the Amazon Basin, Brazil. *J. Health Science*, 46 (5):323-328.
- Alloway B. J. 1995. *Heavy Metals in Soils*. Blackie Academic & Professional, London, 368 p.
- Anderson A. Mercury in soils. 1979. In: Nriagu J.O. *The Biogeochemistry of Mercury in the Environment*. Elsevier, North-Holland: Biomedical Press, 79-112.
- Anderson I., Parkman H., Jermelov A. 1990. *Limnologica*, 20,347.
- ANVISA- Agência Nacional de Vigilância Sanitária. 1998. Portaria número 685 de 27 de agosto de 1998 da Vigilância Sanitária em alimentos.
- Antunes F. Z. 1986. Climatologia agrícola. Caracterização climática do estado de Minas Gerais. *Informe Agropecuário*, 12(138):9-13.
- Ardnt M., Flores F., Weinstein L. 1995. *Efeitos do flúor sobre as plantas. Diagnose de danos na vegetação do Brasil*. Editora da Universidade/UFRGS, Porto Alegre, RS. 150 p.
- ASTM - American Society for Testing and Materials 1996. Standard test method for total mercury in water. West Conshohocken: v. 11.01:262-267.
- Arrieta M. A., Bruzzone L., Apartín C., Rosenberg C. E., Fink N. E., Salibián A. 2004. Biosensors of inorganic lead exposure and effect in na adult amphibian. *Arch. of Environ. Contam. and Toxicol.*, 46:224-230.
- ATSDR. 2000. Toxicological Profile for Arsenic. U. S. Department of Health and Humam Services. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, USA.
- Azzaria L. M., Webber G. R. 1969. Mercury analysis in geochemical exploration. *Can. Mining Metall.(CIM) Bull.*, May: 521-530.
- Azevedo F. A., Nascimento E. S., Chasin A. A. M. 2003. Mercúrio. In: Azevedo F. A. & Chasin A. A. M. *Metais: gerenciamento da toxicidade*. Editora Atheneu, São Paulo, 299-352.
- Baird C. 1999. The chemistry of natural waters. In: Baird C. *Environmental Chemistry*, 2nd, USA, 421-459.
- Bargagli R., Brown D. H., Nelli L. 1995. Metal biomonitoring with mosses: procedures for correcting for soil contamination. *Environ. Pollut.*, 89 (2): 169-175.
- Bargagli R., Monaci F., Sanchez-Hernandez J. C., Cateni D. 1998. Mercury biomagnification in an Antarctic marine coastal food web. *Marine Ecology Progress Series* 169: 65-76.
- Baringa M. 1990. Where have all the froggies gone? *Science*, 247:1033-1034.
- Benson-Evans K. & Williams P. F. 1976. Transplanting aquatic bryophytes to assess river pollution. *J. Bryol.*, 9:81-91.
- Biester H., Gosar M., Covelli S. 2000. Mercury speciation in sediments affected by dumped mining residues in the drainage area of the Idrija mercury mine, Slovenia. *Environ Sci Technol.*, 34:3330-3356.
- Bisinoti M. C. & Jardim W. F. 2004. O Comportamento do Metilmercúrio no Ambiente. *Quím. Nova*, 27(4): 593-600.
- Bloom N. S. 1992. On the Chemical Form of Mercury in Edible Fish and Marine Invertebrate Tissue. *Canadian J. Fish Aquatic Science*, 49:1010-1017.
- Bodaly R. A., Hecky R. E., Fudge R. J. P. 1984. Increases in Fish Mercury Levels in Lakes Flooded by the Churchill River Diversion, Northean Manitoba. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, 41: 682-691.
- Borba R. P. 2002. *Arsênio em ambiente superficial: processos geoquímicos naturais e antropogênicos em uma área de mineração aurífera*. Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, Tese de doutorado, 113 p.

- Borba R.P., Figueiredo B.R., Rawlins B.G., Matchullat J. 2000. Arsenic in water and sediment in the Iron Quadrangle, Minas Gerais state, Brazil. *Revista Brasileira de Geociências* 30 (3):554-557.
- Bourg A. C. M., 1995. Speciation of Heavy Metals in Soils and Groundwater and Implications for their Natural and Provoked Mobility. In: Salomons W., Förstner U., Mader R. Heavy Metals: Problems and Solutions. Germany, Springer, 19-31.
- Bowen H. J. M. 1979. Chapter 3. In: *Environmental Chemistry of the Elements*, Academic Press, London.
- Brady N. C. 1984. *The Nature and Properties of Soils*. 9 th edn. Collier Macmillan, New York.
- Bridges C. M. 1999. Predator-prey interactions between two amphibian species: effects of insecticide exposure. *Aquatic Ecology*, 33:205-211.
- Brooks R. R., Reeves R. D., Jaffre T. 1977. Detection of nickeliferous rocks by analysis of herbarium specimens of indicator plants. *J. Geochem. Explor.*, 7:49-57.
- Brooks R.R. 1983. *Biological Methods of Prospecting for Minerals*, Wiley.
- Brooks R.R. 1998. *Plants that hyperaccumulate trace metals*. UK: Wallingford Cab International. P. 380.
- Burlo F., Guijarro L., Carbonell-Barrachina A. A., Valero D., Martinez-Sanchez F. 1999. Arsenic species: effects on and accumulation by tomato plants. *J Agric. Food Chem.* 47:1247-1253.
- Buscher D. 1992. *Mercury in River Systems from Garimpeiro Activities in the Vicinity of Ouro Preto, Minas Gerais, Brazil*. Colorado School of Mines, Colorado, Dissertação de mestrado, 140 p.
- Campbell J. A., Stark J. H., Carlton-Smith C .H. 1985. *Proc. Int. Symp. On Heavy Meyals in the Environment*. Athens, Vol. 1, 478.
- Campbell L. M., Fisk A. T., Wang X., Köck G., Muir D. C. G. 2005. Evidence for Biomagnification of Rubidium in Freshwater and Marine Food Webs. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, 62:1161-1167.
- CaO X., Ma L. Q., Tu C., 2004. Antioxidative responses to arsenic in the arsenic-hyperaccumulator Chinese brake fern (*Pteris vittata* L.). *Environ. Pollut.*, 128:317-325.
- Carballeira A. & Lopes J. 1997. Physiological and statistical methods to identify background levels of metals in aquatic bryophytes: dependence on lithology. *J. Environ. Qual.*, 26:980:988.
- Carballeira A., Couto J. A., Fernández J. A. 2002. Estimation of background levels of various elements in terrestrial mosses from Galicia (NW Spain). *Water, Air, Soil Pollut.*, 133: 235-252.
- Caussy D. 2003. Case studies of the impact of understanding bioavailability: arsenic. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 56:164-173.
- CETEM – Centro de Tecnologia Mineral. 1989. Projeto Poconé, *Relatório Anual*. Rio de Janeiro.
- CETEM – Centro de Tecnologia Mineral. 1992. Preliminary Diagnostico f Environmental Impacts Caused by Gold Garimpos of Alta Floresta, MT. A Case Study. *Série Tecnologia Ambiental*, v.2. Eio de Janeiro. 185 p.
- CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. 1988. Estudo dos manguezais da Baixada Santista, São Paulo. *Relatório Final*, São Paulo, 105 p.
- Chaphekar S. B. & Mhatre G. N. 1982. Mercury- an environment hazard. *Cutt. Trends Life Sci.* 9:275-286.
- Clavieri B., Guerold F., Pihan J. C.1995. Use of transplanted mosses and autochthonous liverworts to monitor trace metals in acideic and non-acidic headwater streams (Vosges Mountains, France). *Sci. Total Environ.*, 175:235-244.
- Coles D. G., Ragaini R. C., Ondov J. M., Fisher G. L., Silberman D., Pentice B. A. 1979. Chemical studies of stack fly ash from a coal-fierd power plant. *Environ. Sci. Technol.*, 13(4): 455-459.
- Collins J. P. & Storfer A. 2003. Global amphibian declines: sorting the hypotheses. *Diversity and Distributions*, 9:89-98.
- CONAMA, Conselho Nacional do Meio Ambiente. 1986. Resolução CONAMA nº 20 de 18/06/1986.
- Cruz L.V. 2002. *Avaliação Geoquímica Ambiental da Estação Ecológica do Tripuí e Adjacências, Sudeste do Quadrilátero Ferrífero, MG*. Departamento de Geologia, Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, Dissertação de mestrado, 147 p.
- Cullen W. R. & Reimer K. J. 1989. Arsenic speciation im the environment. *Chemical Reviews*, 89:713-764.

- Daus B., Wennrich R., Morgenstern P., Holger W., Palmieri H. E. L., Nalini H. A. Jr., Leonel L. V., Monteiro R. P. G., Moreira R. M. 2005. Arsenic Speciation in Plant Samples from the Iron Quadrangle, Minas Gerais, Brazil. *Microchim Acta*, DOI 10.1007/s00604-005-0397-5.
- Debenay J. P., & Beck-Eichler B. 1996. Monitoramento ambiental por meio de bioindicadores: uma cooperação franco-brasileira no estudo dos foraminíferos. CENDOTEC. França-Flash Meio Ambiente 9, 9p.
- De Corte, F. 1986. The k_0 - standardization method. A move to the optimization of neutron activation analysis, Ryksuniversiteit Gent, Faculteit Van de Wetenschappen, 464p.
- D'itri F.M. 1990. The biomethylation and cycling of selected metals and metalloids in aquatic sediments. In: Baudo, Giesy & Muntau (Ed.): *Sediments: Chemistry and Toxicity of in-place Pollutants*. Boston: Lewis Publ., p. 163-214.
- Deschamps E., Ciminelli V. S. T., Lange F T., Matschullat J., Raue B., Schmidt H. 2002. Soil and Sediment Geochemistry of the Iron Quadrangle, Brazil, The case of arsenic. *JSS-J Soils & Sediments* 2(4):216-222.
- Deschamps E., Ciminelli V. S. T., Weidler P. G., Ramos A. Y. 2003. Arsenic sorption onto soils enriched in Mn and Fe minerals. *Clays and Clay Minerals*, 51 (2):197-204.
- Devito S. C. 1995. Mercury. In: KROSCWITZ J. I. (Ed.) *Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology*. 4a ed. New York: John Wiley & Sons, v. 16.
- Djingova R., Kuleff I., Market B. 2004. Chemical fingerprinting of plants. *Ecological Research* 19: 3-11.
- Driscoll, C. T., Blette V., Yan C., Achofield C. L., Munson R. 1995. *Water, Air, Soil Pollut.*, 80, 499.
- Dudka S. & Miller W. P. 1999. Accumulation of potentially toxic elements in plants and their transfer to human food chain. *J. Environ Sci. Health B*, 34:681-708.
- Eleuterio L., Cruz L. V., Roeser H. 1997. Contaminação por mercúrio antrópico em sedimentos de fundo da cabeceira da Bacia do Rio Doce, MG. In: Congresso Brasileiro de Geoquímica, Salvador. *Anais*, 1:103-106.
- EMBRAPA/ Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. 1997. *Manual de Métodos de Análise do Solo*, 2 ed. Centro Nacional de Pesquisa de Solos, Rio de Janeiro, 212 p.
- EPA-452/R-97-007. 1997. Mercury study report to congress: health effects of mercury and mercury compounds. United States, vol. V.
- EPA. 1998. A Citizen's Guide to Phytoremediation. United States Environmental Protection Agency 542-F-98-011.
- Esteves F. A. 1988. *Fundamentos de limnologia*. Rio de Janeiro: Interciência/FINE, 575 p.
- Eurachem Guide. 1988. The Fitness of Purpose of Analytical Methods.
- Faial K. R. F., Brabo E. S., Lima M. O., Santos E. C. O., Jesus I. M., Rosivaldo A., Mascarenhas A. F. S., 2005. Correlation between the selenium and mercury levels in fish of the state of Acre, Amazonian, Brazil. XIII International Conference on Heavy Metals in The Environment. Rio de Janeiro, RJ.
- FAO- Food and Agriculture Organization of the United Nations. 2003. UN Committee Recommends New Dietary Intake Limits for Mercury. <http://www.fao.org/english/newsroom/news/2003/19783-en.html>.
- FEAM(MG), SES(MG), FUNED(MG), CDTN (MG). 1998. Pesquisa da contaminação por mercúrio em garimpo do Estado de Minas Gerais, seu impacto na saúde e no meio ambiente. Belo Horizonte, 2v. v. 1: *Relatório técnico final*, 182 p.
- Fergusson J. E. 1982. *Inorganic Chemistry and the Earth*. Pergamon Press.
- Fergusson J.E. 1990. *The Heavy Elements –Chemistry, Environmental Impact and Health Effects*. Pergamon Press, Oxford, England. 614 p.
- Fernandes S. M., Fonseca M. A., Fonseca V. V., Dami J. D. 1991. Estação Ecológica do Tripuí, Ouro Preto, MG. Geologia e Geomorfologia da área. *Revista Sociedade e Natureza*, 5/6: 43-52.
- Fernández J.A. & Carballeira A. 2000. 'Differences in the Responses of Native and Transplanted Mosses to Atmospheric Pollution: A Possible Role of Selenium'. *Environ. Pollut.*, 110(1):73-78.
- Fifield, F. W., Haines P.J. 1997. *Environmental Analytical Chemistry*. Blackie Academic & Professional, London SE1 8HN, UK.

- Forsberg B. R., Padovani C. R., Forsberg M. C. S., Silva R. O. 1994. *Parecer Técnico- Comentários sobre o “Estudo de Impacto Ambiental da Frente de Lavra do Médio Rio Negro- Estado do Amazonas”* apresentado pela Cooperativa dos Garimpeiros no Estado do Amazonas (COOGAM).
- Francesconi K., Visoottiviset P., Sridokchan W., Goessler W. 2002. Arsenic species in a hyperaccumulating fern, *Pityrogramma calomelanos*: a potential phytoremediator of arsenic-contaminated soils. *The Sci. of Total Environ.*, 284:27-35.
- Freda J. 1991. The effects of aluminium and other metals on amphibians. *Environ. Pollut.*, 71:305-328.
- Gerdol R., Bragazza L., Marchesini R., Alber R., Bonetti L., Lorenzoni G., Achilli M., Buffoni A., De Marco N., Franchi M., Pison S., Giaquinta S., Palmieri F., Spezzanto P. 2000. Monitoring of heavy metal deposition in Northern Italy by moss analysis. *Environ. Pollut.*, 108:201-208.
- Giovani C., Nimis P. L., Bolognini G., Padovani R., Usco A. 1994. Bryophytes as indicators of radiocaesium deposition in northeastern Italy. *Sci. Total Environ.*, 157:35-43.
- Gnamus A., Byrne A. R., Horvat M. 2000. Mercury in the soil-plant-deer-predator food chain of a temperate forest in Slovenia. *Environ. Sci. Technol.*, 34: 3337-3345.
- Gonçalves E. P. R., Soares H. M. V. M., Boaventura R. A. R. 1994. Seasonal variations of heavy metals in sediments and aquatic mosses from the Cavado river basin (Portugal). *Sci. Total Environ.*, 142:143-156.
- Greenberg A. E., Clesceri L. S., Eaton A. D. (ed). 1995. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 19 ed. Ed. American Public Health Association.
- Guimarães J. R. D., Roulet M., Lucotte M., Mergier D. 2000. *Sci Total Environ.*, 261, 91.
- Guimarães Neto A. S. 1999. *Estação Ecológica do Tripuí, Ouro Preto, MG*. <http://www.em.ufop.br/op/tripui.htm>.
- Gustafsson E. 1995. Swedish experiences of the ban on products containing mercury. *Water, Air & Soil Pollution*, 80: 99-102.
- Gustin M. S., Taylor G. E., Leonard T. L., Keislar T. E. 1996. Atmospheric mercury concentrations associated with geologically and anthropogenically enriched sites in central western Nevada. *Env. Sci. Technol.*, 30: 2572-2579.
- Hall R. J. & Mulhern B. M. 1984. Are anuran amphibians heavy metal accumulators? In: *Vertebrate ecology and systematics – a tribute to Henry S. Fitch*. Ed. Seigel. R. A., Hunt L. E., Knight J. L., Malaret L., Zuschag N. L. Museum of Natural History, University of Kansas, Lawrence KS, p 123-133.
- Harris R. C., McMahon J., Snodgrass W. J., Hileman O. E. 1993. Sulphide control on dynamics of methyl mercury and other heavy metals in aquatic systems. Proceedings of the International Conference on Heavy Metals in the Environment, Toronto; CEP Consultants Ltd.: Edinburgh, v. 2: 305-308.
- Helgesen H. & Larsen E. H. 1998. Bioavailability and speciation of arsenic in carrots grown in contaminated soil. *Analyst*, 123: 791-796.
- Higuera P., Oyarzun R., Biester H, Lillo J., Lorenzo S. 2003. A first insight into mercury distribution and speciation in soils from the Almadén mining district, Spain. *J Geochem. Explor.*, 80:95-104.
- Horvat M. 1996. Mercury speciation and analysis. In: Baeyens W., Ebinghaus R., Vasilev O., (ed.). *Global and regional mercury cycles: sources, fluxes and mass balances*. Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 1-31.
- HSDB - Hazardous Substances Data Bank. Mercury. 2000 In: Tomes CPS System. *Toxicology, occupational medicine and environmental series*. Englewood: Micromedex, CD-ROM.
- Huckabee J. W., Elwood J. W., Hildebrand S. G. 1979. Accumulation of Mercury in Freshwater Biota. In: *The Biogeochemistry of Mercury in the Environment*. p. 277-302. J.O.Nriagu (ed.). Elsevier/North-Holland Biomedical Press, Amsterdam, 696p.
- Hylander L. D. & Meili M. 2003. 500 Years of Mercury Production: Global Annual Inventory by Region until 2000 and Associated Emissions. *The Sci. of the Total Environ.*, 304: 13-27.
- ICH Q2A (International Conference on Harmonization Guidances): Text on Validation of Analytical Procedures (March 1995).

- ICH Q2B (International Conference on Harmonization Guidances): Validation of Analytical Procedures: Methodology (May 1997).
- INMETRO. 2003. ESCOLA AVANÇADA DE METROLOGIA EM QUÍMICA. Curso de validação de métodos em cromatografia. Duque de Caxias: INMETRO.
- Iskandar I. K., Syers J. K., Jacobs L. W., Keeney D. R., Gilmour J. T. 1972. Determination of total mercury in sediments and soils. *Analyst*, 97:388-393.
- Jain C. K. & Ali I. 2000. Arsenic: occurrence, toxicity and speciation techniques. *Wat. Res.*, 34(17): 4304-4312.
- James S. M., Little E. E., Semlitsch R. D. 2004. Effects of multiple routes of cadmium exposure on the hibernation success of the American toad (*Bufo americanus*). *Arch. of Environ. Contam. and Toxicol* 46:518-527.
- Jardim W. F. 1988. Contaminação por Mercúrio: Fatos e Fantasias. *Ciência Hoje*. 7(41):78-79.
- JCPDS - Joint Committee on Powder Diffraction Standards. , 2003. International Center for Diffraction Data- ICDD, Hanawalt Search Manual / Inorganic Phases, Powder Diffraction File, Sets 1-52, Pennsylvania: JCPDS/ICDD, 1133p.
- Jensen S.& Jernelov A. 1969. Biological methylation of mercury in aquatic organisms. *Nature*, 223:753.
- Jones R. L. 1992. Extractable rubidium in surface horizons of Illinois soils. *Soil Sci. Soc. Am J.*, 56:1453-1454.
- Kabata-Pendias A. & Pendias H. 1984. *Trace elements in soils and plants*, CRC Press, Boca Raton, Florida, USA.
- Kaiser G. & Tolg G. 1980. Mercury. In: Hutzinger O. *The Handbook of Environmental Chemistry. Antropogenic Compounds*. v.3, pt. A. New York: Springer, p. 1-58.
- KAYZERO/SOLCOI, 2003. User's Manual, for reactor neutron activation analysis (NAA) using the k0 standardization method, Ver. 5a.
- Klein B., Meier P. F., Aubert J. D. 1991. A comparison of aquatic mosses, sediments and water as indicators of metallic pollution: the case of the Venoge River, Switzerland. *J. Trace and Microprobe Techniques*, 9 (2&3), 107-125.
- Kohlmeyer U., Kuballa J., Jantzen E. 2002. Simultaneous separation of 17 inorganic and organic arsenic compounds in marine biota by means of high performance liquid chromatography inductively coupled plasma mass spectrometry. *Rapid Commun Mass Spectrom.*, 16:965-974.
- Komar K. M., Ma L. Q., Rockwood D., Syed A. 1988. Identification of arsenic tolerant and hyperaccumulating plants from arsenic contaminated soils in Florida. *Agronomy Abstract*, 343 p.
- Lacerda L. D. 1997. Global Mercury Emissions from Gold and Silver Mining. *Water, Air & Soil Pollution*, 7: 209-221.
- Lacerda L. D., Bidone E. D., Guimarães A. F., Pfeiffer W. C. 1994. *An. Acad. Bras. Cienc.* 66, 373.
- Lacerda L. D. & Marins R. V. 1997. Anthropogenic Mercury Emissions to the Atmosphere in Brazil: The Impact of Gold Mining. *J. Geochemical Exploration*, 58: 223-229.
- Lacerda L. D., Pfeiffer W. C., Marins R. V., Rodrigues S., Souza C. M. M., Bastos W. R. 1991. Mercury dispersal in water, sediments and aquatic biota of gold mining tailing deposit drainage in Poconé, Brazil. *Water, Air & Soil Pollut.*, 55:283-294.
- Larsen, E. H.; Moseholm, L.; Nielsen M. M. 1992. Atmospheric deposition of trace elements around point sources and human health risk assessment: II. Uptake of arsenic and chromium by vegetables grown near a wood preservation factory. *Sci Total Environ.*, 126: 263-275.
- Lee Y. H., Wangberg I., Munthe J. 2003. *Sci. Total Environ.*, 304 107.
- Lefcort H., Meguire R. A., Wilson L. H., Ettinger W. F. 1998. Heavy metals alter the survival, growth, metamorphosis, and antipredatory behavior of Columbia Spotted Frog (*Rana luteiventris*) tadpoles. *Arch. of Environ. Contam. and Toxicol.*, 35:447-456.
- Lemly A. D. 2002. Symptoms and implications of selenium toxicity in fish: the Bwelews Lake case example. *Aquatic Toxicology*, 57:39-49.

- Leonel L. V., Palmieri H. L., Silva J. B. 2001. Validação de Métodos Analíticos. Belo Horizonte: Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear. *Publicação CDTN*, 896/2001, 24 p.
- Leoni L, Sartori F. 1997. Heavy metals and arsenic distributions in sediments of the Elba-Argentino basin, southern Tuscany, Italy. *Environ Geol.*, 32: 83-92.
- Lindberg S. E., Jackson D. R., Huckabee J. W., Janzen S. A., Levin M. J., Lund J. R. 1979. *J. Environ. Qual.*, 8:572.
- Lindqvist O. 1985. Atmospheric mercury- a review. *Tellus*, 37 B: 136-159.
- Luongo T. & Ma L. Q. 2005. Characteristics of arsenic accumulation by *Pteris* and non-*Pteris* ferns. *Plant and Soil*, 277:117-126.
- Ma, L. Q.; Komart, K. M.; Tu, C.; Zhang, W.; Cai, Y.; Kennelly, E. D. 2001a. A fern that hyperaccumulates arsenic. *Nature*, 409:579.
- Ma, L. Q., Komart, K. M., Kennelly, E. D. 2001b. Methods for removing pollutants from contaminated soil materials with a fern plant. USA Patent US patent No. 6 302 942. Date Issued: Issue date 10/16/01.
- Malm O. 1991. *Contaminação ambiental e humana por mercúrio na região garimpeira de ouro do rio Madeira, Amazônia*. Instituto de Biofísica Carlos Chagas Filho, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Tese de doutoramento, 120 p.
- Mason R. P., Laporte J. M., Andres S. 2000. Factors controlling the bioaccumulation of methylmercury, arsenic, selenium and cadmium by freshwater invertebrates and fish. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 38: 283-297.
- Martinelli L. A., Ferreira J. R., Forsberg B. R., Victoria R. L. 1988. Mercury contamination in the Amazon: A gold rush consequence. *Ambio*, 17:252-254.
- Matschullat J. 2000. Arsenic in the geosphere – a review. *Sci. Total Environ.*, 249:297-312.
- Matschullat J., Borba R. P., Deschamps E., Figueiredo B. F., Gabrio T., Schwenk M. 2000. Humam and environmental contamination in the Iron Quadrangle, Brazil. *Applied Geochemistry*, 15: 181-190.
- Mattush J., Wennrich R., Schmidt A. C., Reisser W. 2000. Determination of arsenic species in water, soils and plants. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 366:200-203.
- Maurice-Bourgoin L., Quiroga I., Chincheros J., Courau P. 2000. Mercury Distribution in Waters and Fishes of the Upper Madeira Rivers and Mercury Exposure in Riparian Amazonian Populations. *The Science of the Total Environment*, 260 (1-3):73-86.
- May, T. J.; Hothem, R. L.; Alpers, N. C. 2000. Mercury Bioaccumulation in Fish in a Region Affected by Historic Gold Mining: The South Yuba River, Deer Creek, and Bear River Watersheds. Saramento, Califórnia: U.S. GEOLOGICAL SURVEY,. *Open-File Report* 00-367.
- McBride M. B. 1994. *Environmental Chemistry of Soils*. New York, USA. Oxford University Press, 406 p.
- McGuire M. M., Edwards K. J., Banfield J. F., Hamers R. J. 2001. Kinetics, surface chemistry, and structural evolution of microbially mediated sulfide mineral dissolution. *Geochemica et Cosmochimica Acta*, 65 (8): 1243-1258.
- McLaughlin M. J., Parker D. R., Clarke J. M. 1999. Metals and micronutrients-food safety issues. *Field Crop. Res.*, 60:143-163.
- Meech J. A., Veiga M. M. Tromans D. 1997. Emissions and stability of mercury in the Amazon. *Canadian Metallurgical Quaterly*, 36(4): 231-239.
- Meharg A. A. 2003. Variation in arsenic accumulation hyperaccumulation in ferns and their allies. *New Phytol.*, 157:25-31.
- Menezes, M. A. B. C., Sabino, C. V. S., Amaral, A. M., Maia, E. C. P. 2000. K₀-NAA applied to certified reference materials and hair samples: evaluation of exposure level in a galvanising industry. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 245: 173 – 178.
- Menezes, M. A. B. C., Sabino, C. V. S., FRANCO, M B., KASTNER, G. F., MONTTOYA, E. H. R. 2003. K₀ - Instrumental Neutron Activation establishment at CDTN, Brazil: a successful story. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 257(3): 627 – 632.

- Mersch J., Guerold F., Rousselle P., Pihan J. C. 1993. Transplanted aquatic mosses for monitoring trace metal mobilization in acidified streams of the Vosges Mountains, France. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 51:255-259.
- Mestrinho S. S. P. 1999. Qualidade das águas. In: Mestrinho S.S.P. Geoquímica e Contaminação de Águas Subterrâneas. ABAS/PE, DNPM, 47-64.
- Micaroni R. C. C. M., Bueno M. I. M. S., Jardim W. F. 2000. Compostos de Mercúrio. Revisão de Métodos de Determinação, Tratamento e Descarte. *Química Nova*, 23 (4): 487-495.
- MMA - Ministério do Meio Ambiente. 2003. *Perfil nacional da gestão de substância químicas*. Brasília: MMA, 280 p.
- MMSD- Mining, Minerals and Sustainable Development. 2002. Breaking New Ground. International Institute for Environment and Development and World Business Council for Sustainable Development. London, UK. 441 p.
- Mosbaek H., Tjell J. C., Sevel T. 1988. Plant uptake of airborne mercury in background areas. *Chemosphere* 17: 1227-1236.
- Mouvet C., Cordebar P., Gallisot B. 1986. 'Evaluation de rejets de micropolluants minéraux (métaux lourds) et organiques (organochlorés) par dosages dans les mousses aquatiques', *XIX Journées de l'Hydraulique*, Paris.
- Nieboer E. & Ricardson D. H. S. 1980. The replacement of the nondescript term heavy metals by a biologically and chemically significant classification of metal ions. *Environ. Pollut.*, 1: 3-26.
- Nimis P. L., Fumagalli F., Bizzotto A., Codogno M., Skert N. 2002. Bryophytes as indicators of trace metals pollution in the River Brenta (NE Italy). *The Sci. Total Environ.*, 286: 233-242.
- Nordstrom D. K., Alpers C. N., Ptacek C. J., Blowes D. W. 2000. Negative pH and extremely acidic mine waters from Iron Mountain California. *Environ. Sci. Technol.*, 34:254-258.
- Nordstrom D. K. & Southam G. 1997. Geomicrobiology of sulphide mineral oxidation. In Banfield J. F., Neelson K. H. (eds): *Geomicrobiology –Interactions between microbes and minerals*. Washington, *Reviews in Mineralogy, Mineralogical Society of America*, (35): 361-390.
- Olsen D. R. 1971. Origin of the Topaz deposits near Ouro Preto, Minas Gerais, Brazil. *Econ. Geol.*, 66: 626-631.
- O'Neill P. Arsenic. 1995. In: Alloway B.J. *Heavy Metals in Soils*. Blackie Academic & Professional, London, 105-121.
- Otte M. L. & Ernst W. H. O. 1994. Arsenic in vegetation of wetlands. In: Nriagu J.O. (Ed.), *Arsenic in the Environment. Part I. Cycling and Characterization*. Wiley, New York, p. 365-379.
- Pacyna J. M. & Keller G. J. 1995. Sources of mercury in the Artic. *Water, Air & Soil Pollution*, 80: 621-632.
- Palmieri H. E. L. & Leonel L. V. 1998. Implantação de Metodologia para Determinação de Metilmercúrio em amostras de tecido de Peixe. Belo Horizonte: CDTN/CNEN. *Publicação CDTN*, 841/1998, 17p.
- Palmieri H. E. L. & Leonel L. V. 2000. Determination of methylmercury in fish by gas chromatography with microwave-induced plasma atomic emission spectrometry after derivatization with sodium tetraphenylborate. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 366:466-469.
- Palmieri H. E. L. & Moreira R. M. 2004. Validação de Métodos para Análise de Metais Pesados e Metalóides em Amostras Ambientais. Belo Horizonte: CDTN/CNEN, 2004. *Publicação CDTN*, 841/1998, 49p.
- Patra M. & Sharma A. 2000. Mercury toxicity in plants. *Bot. Rev.*, 66: 379-422.
- Patra M., Bhowmik N., Bandopadhyay B., Sharma A. 2004. Comparison of mercury, lead and arsenic with respect to genotoxic effect on plants systems and the development of genetic tolerance. *Environ. and Exp. Bot.* 52: 199-223.
- Pechmann J. H. K. & Wilbur H. M. 1994. Putting declining amphibian populations in perspective: natural fluctuations and human impacts. *Herpetologica*, 50:65-84.
- Pedralli G., Guimarães Neto A. S., Teixeira M. C. B. 2001. Diversidade de anfíbios na região de Ouro Preto. *Ciência Hoje*, 30(178): 70-73.
- Peterson P. J., Girling C. A., Benson L. M., Zieve R. 1981. Metalloids. In: Lepp N. W. (ed.) *Effect of Heavy Metal Pollution on Plants*, vol I. Applied Science, London, p. 299-322.

Palmieri, H.E.L., Distribuição, Especiação e Transferência de Hg e As....

- Pfeiffer W. C. & Lacerda L. D. 1988. Mercury inputs into the Amazon region, *Brasil. Environ. Technol. Lett.*, 9: 325-330.
- Pfeiffer W. C., Marlm O., Souza C. M. M., Lacerda L. D., Silveira E. G., Bastos W. R. 1991. Mercury in the Madeira River ecosystem, Rondônia, Brazil. *Forest Ecology and Management*, 38:239-245.
- Philips D. J. H. 1980. *Quantitative Aquatic Biological Indicators*. Applied Science Publishers, London.
- Philips D. J. H. & Rainbow P. S. 1993. *Biomonitoring of Trace Aquatic Contaminants*. Barking, UK: Elsevier Applied Sciences, 371p.
- Piotrowski J. K. & Inskip M. J. 1981. Health Effects of Methylmercury. Technical Report No 24. London: MARC (Monitoring and Assessment Research Centre, 82 p.
- Portal da Escola. http://paginas.terra.com.br/educação/portal_daescola/briófitas.html. Acesso 19/12/2005.
- Pyles, R. A. & Woolson, E. A. 1982. Quantification and characterization of arsenic compounds in vegetables grown in arsenic acid treated soil. *J. of Agric. and Food Chem.*, 30:866-870.
- Rabano E. S., Castillo N. T., Torre K. J., Solomon P. A. 1989. Speciation of arsenic in ambient aerosols collected in Los Angeles. *J. Air Waste Manage Assoc.*, 39(1):76-80.
- Raju K. K., Raju A. N. 2000. Biogeochemical investigation in south eastern Andhra Pradesh: The distribution of rare earths, thorium and uranium in plants and soils. *Environmental Geology*, 39 (10).
- Ramos A. J. L. A. & Pereira Filho S. R. 1996. Diagnóstico ambiental preliminar das áreas submetidas à garimpagem de ouro em Rio Preto-MG. *Série Tecnologia Ambiental, 11*. CETEM/CNPq, R.J. 31 p.
- Ramos J. F. F. 1992. "Garimpagem: Poluição Química e Física". In: *Meio Ambiente, Qualidade de Vida e Desenvolvimento*. Belém:NUMA, 59-74.
- Raposo C., Windmüller C. C., Durão W. A. Jr. 2003. Mercury speciation in fluorescent lamps by thermal release analysis. *Waste Management*, 23:879-886.
- Rasmussen G. & Andersen S. 1999. Episodic release of arsenic, copper and chromium from a wood preservation site monitored by transplanted aquatic moss. *Water Air Soil Pollut.*, 109:41-52.
- Renfro J. L., Schmidt-Nelson B., Miller D., Benos D., Allen J. 1974. Methyl mercury and inorganic mercury: uptake, distribution, and effects on osmoregulatory mechanisms in fishes. In: Vernberg & Vernberg, Ed. *Pollution and Physiology of Marine Organisms*. London, Academic Press, 101-122.
- Rocha J. C., Junior E. S., Zara L. F., Rosa A. H., Santos A., Borba P. 2000. *Talanta*, 53, 551.
- Ross H. B. 1990. On the use of mosses (*Hylocomium splendens* and *Pleurozium schreberi*) for estimating atmospheric trace metal deposition. *Water Air Soil Pollut.*, 50:63-76.
- Sakuma A. M., Capitani E. M., Tiglia P. 2003. Arsênio. In: Azevedo F. A., Chasin A.A.M. *Metals: gerenciamento da toxicidade*. Editora Atheneu, São Paulo, 203-238.
- Salomons W. & Förstner U. 1984. Metals in the Hydrocycle. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg N.York Tokyo. 349 p.
- Salomons W., Förstner U., Mader P. 1995. Heavy metals, Problems and Solutions. Springer-Verlag, Berlin, 412 p.
- Samecka-Cymerman A., Kempers A. J. 1992. Anomalous elemental composition of aquatic bryophytes near barite zones in the Sowie Mts. (Poland). *J. Geochem. Explor.*, 43, 213-221.
- Samecka-Cymerman A., Kempers A. J. 1993. *Scapania undulate* (L.) Dum. and other aquatic bryophytes as indicators of mineralization in Poland. *J. Geochem. Explor.* 46:325-334.
- Santos A. C. 1997. Noções de Hidroquímica. In: Feitosa F. A. C. & Manoel Filho J. *Hidrogeologia, Conceitos e Aplicações*. Fortaleza, CPRM/LABHID/UFPE, 81-108.
- Schroeder W. H. & Schneeberger D. R. 1996. High-temporal-resolution measurements of total gaseous mercury in air at Alert, Northwest Territories. In: Fourth International Conference on Mercury as a Global Pollutant, Hamburg. *Book of abstracts*. Hamburg, GKSS- Forschungszentrum Geesthacht & oak Ridge National Laboratory, p.128.

- Segade S. R. & Tyson J. F. 2003. Determination of inorganic mercury and total mercury in biological and environmental samples by flow injection-cold vapor-atomic absorption spectrometry using sodium borohydride as the sole reducing agent. *Spectrochimica Acta Part B* 58, 797-807.
- Sellers P., Kelly C. A., Rudd J. W. M., Machutchin A. R. 1996. *Nature*, 380, 694.
- Shuster E. 1991. The behavior of mercury in the soil with special emphasis on complexation and adsorption process-a review of the literature. *Water Air and Soil Pollut.*, 56:667-680.
- Silva-Forsberg M. C., Forsberg B. R., Zeidermann V. K. 1999. *Ambio*, 28, 519.
- Simonits A., Ostor J., Kalvin S., Fazekas B. 2003. HyperLab: A new concept in gamma-ray spectrum analysis. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 257, 589.
- Smedley P. L. 1996. Arsenic in rural groundwater in Ghana. *J. Afr. Earth Sci.*, 22: 459-470.
- Smedley P. L. & Kinniburgh D. G. 2002. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*, 17:517-568.
- Sobreira F. G., Fonseca M. A., Pires F. R. M. 1987. Mineralizações de Cinábrio de Tripuí e Paragêneses Associadas, Ouro Preto, Quadrilátero Ferrífero, MG. In: *Academia Brasileira de Ciências, Anais*, 59(4): 363-374.
- Somers K. M. & Jackson D. A. 1993. Adjusting Mercury Concentration for Fish-size Covariation: A Multivariate Alternative to Bivariate Regression. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, 59:2388:2396.
- Sparling D. W. & Lowe T. P. 1996. Metal concentrations of tadpoles in experimental ponds. *Environ. Pollut.*, 91(2):149-159.
- Steinnes E. Mercury. 1995. In: Alloway B.J. *Heavy Metals in Soils*. Blackie Academic & Professional, London, 245-259.
- Stoeppler M. 1992. *Hazardous Metals in the Environment - Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry*-vol 12. Elsevier Science Publishers B.V. Amsterdam, The Netherlands.
- Sung W. & Morgan J. J. 1981. Oxidative removal of Mn (II) from solution catalyzed by the lepidocrocite surface. *Geoch. et Cosmoch. Acta*, 45: 2377-2383.
- Suszczyński E. D. 1978. *Informe sobre geologia e reservas das jazidas. Passagem de Mariana*, Cia Minas da Passagem, 126 p.
- Szpunar J. & Lobinski R. 1999. Speciation in the environmental field-trends in Analytical Chemistry. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 363:550-557.
- Tamaki S. & Frankenberger Jr W. T. 1992. Environmental Biogeochemistry of arsenic. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.*, 124: 79-110.
- Tessier A, Campbell P. G. C., Bisson M. 1982. Particulate trace metal speciation in stream sediments and relationship with grain size: implication for geochemical exploration. *J Geochem Explor.*, 6: 77-104.
- Thornton I. & Abrahams P. W. 1983. *Sci. Total Environ.*, 28:287.
- Tu S., Ma L. Q., Fayiga A. O., Zillioux E. 2004. Phytoremediation of Arsenic-Contaminated Groundwater by the Hyperaccumulating Fern *Pteris vittata* L., *International Journal of Phytoremediation* 6(1):35-47.
- Ullrich S. M., Tanton T. E., Abdrashitova S. A. 2001. Mercury in the aquatic environment: a review of factors affecting methylation. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 31: 241-293.
- UNEP – United Nations Environmental Programme: Mercury Programme. Aplicações do mercúrio e do asbestos no Brasil. Brasília: 2001. www.chem.unep.ch/mercury/2001-gov-sub/sub66govatt5.pdf. Acessado em junho 2005.
- Urine J. M., Jagoe C. H., Hopkins W. A., Brant H. A. 2004. Adverse effects of ecologically relevant dietary mercury exposure in southern leopard frog (*Rana sphenoccephala*) larvae. *Environ. Toxicol. Chem.*, 23:2964-2970.
- Valle C. M., 2005. *Especiação, Quantificação, Distribuição e Comportamento Redox do Mercúrio em alguns Solos de Manaus, Amazonas*, Brasil. Tese de doutorado, Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Minas Gerais, 105 p.

Palmieri, H.E.L., Distribuição, Especificação e Transferência de Hg e As....

- Vasquez M. D., Wappelhorst O., Market B. 2004. Determination of 28 elements in aquatic moss *Fontinalis antipyretica* Hedw. and water from the upper reaches of the River Nysa (CZ,D), by ICP-MS, ICP-OES and AAS. *Water, Air, and Soil Pollution*, 152:153-172.
- Veiga M. M. 1997. *Introducing New Technologies for Abatement of Global Mercury Pollution in Latin América*. Ed. UNIDO/UBC/CETEM, Rio de Janeiro, 94 p.
- Veiga, M. & Baker. 2004. Protocols for Environmental and Health Assessment of Mercury Released by Artisanal and Small-Scale Gold Miners. Vienna: GEF/UNDP/UNIDO. *Global Mercury Project*, 294 p.: Draft.
- Villares R., Puente X., Carballeira A. 2001. 'Ulva and Enteromorpha as indicators of heavy metal pollution'. *Hydrobiologia*, 462 (1-3):221-232.
- Viraraghavant T., Subramanian K. S. Aruldoss J. A. 1999. Arsenic in drinking water- problems and solutions. *Wat. Sci. Tech.*, 40(2):69-76.
- Visoottiviseth P., Francesconi K., Sridokchan W. 2002. The potential of Thai indigenous plant species for the phytoremediation of arsenic contaminated land. *Environ. Pollu.*, 118:453-461.
- Ward N. I. 1997. Trace elements. In: Chapman & Hall (ed.) *Environmental Analytical Chemistry*. Blackie Academic & Professional, London, UK, 321-351.
- Wedepohl K. H. (ED). 1978. *Handbook of Geochemistry*. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, V.II/1,2,3,4,5.
- WHO - World Health Organization. *Methylmercury*. 1990. Geneva. Environmental Health Criteria, 101. 144 p.
- WHO - World Health Organization. 1989. *Mercury- environmental aspects*. Environmental Health Criteria, 86. 115 p.
- WHO- World Health Organization. 1991. *Inorganic mercury*. Geneva. Environmental Health Criteria, 118. 168 p.
- WHO- World Health Organization. 2001. Environmental Health Criteria 224: Arsenic and arsenic *compounds*. World Health Organization, Geneva, 521 p.
- Widianarko B., Van Gestel C. A. M., Verweij R. A., Van Straalen N. M. 2000. Associations between Trace Metals in Sediment, Water, and Guppy, *Poecilia reticulata* (Peters), from Urban Streams of Semarang, Indonésia. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 46:101-107.
- Wiersma B. G. B., Bruns D. A., Boelcke C., Whitworth C., McAnulty L. 1990. Elemental composition of mosses from a remote nothofagus forest site in Southern Chile. *Chemosphere*, 20:569-583.
- Wild A. 1988. Russell's Soil Conditions and Plant Growth, 11th ed. Longman, London.
- Williams M., Fordyce F., Pajitrapaporn A., Charoenchaisri P. 1996. Arsenic contamination in surface drainage and groundwater in part of the southeast Asian tin belt, Nakhon Si, Thammarat Province, southern Thailand. *Environ. Geol.*, 27:16-33.
- Windmöller, C.C. 1996. *Especiação de Mercúrio em Solos Contaminados por Análise de Termodessorção Acoplada à Absorção Atômica*. Tese de doutorado, UNICAMP, Campinas, S.P. 107 p.
- Windmöller C. C., Wilken R. D., Jardim W. F., 1996. Mercury speciation in contaminated soils by thermal release analysis. *Water Air Soil Pollut.*, 89:399-416.
- Zechmeister H. G., Grodzinka K., Szarek-Lukaszewka. 2001. "Bryophytes". In: Breue A.M., Market B.A., Zechmeister H.J.G. (Eds): Bioindicators/Biomonitors.
- Zeferino J., Tobschall H. J., Heitzmann Jr J. F., Roeser H. 1996. Contaminação antrópica de mercúrio em sedimentos fluviais no Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brasil. *Zbl. Geol. Paläont. Teil 1*, H.7/8, 667-683.
- Zhang W. Y., Cai Tu C., Ma L. Q. 2002, Arsenic speciation and distribution in an arsenic hyperaccumulating plant. *Sci. Total Environ.*, 300:167-177.
- Zhao F. J., Dunham S. J., McGrath S. P. 2002. Arsenic hyperaccumulation by different fern species. *New Phytol.*, 156:27-31.

ANEXO I – UMIDADE E PERDA DE ÁGUA

1. Umidade (%) das Amostras de Solo Coletadas em Profundidade (Frações: 2,0-0,59 mm; 0,59-0,062 mm; <0,062 mm)
2. Umidade (%) das Amostras de Solo Agregado às Samambaias (Fração <0,062 mm)
3. Umidade (%) das Amostras de Solo Agregado às Briófitas (Fração < 0,062 mm)
4. Perda de Água (%) das Amostras de Samambaias com o Processo de Liofilização
5. Perda de Água (%) das Amostras de Briófitas com o Processo de Liofilização

1 Umidade (%) de Amostras de Solo Coletadas em Profundidade (Frações: 2,0-0,59 mm; 0,59-0,062 mm; <0,062 mm)

Amostra solo	Umidade %	Amostra solo	Umidade %	Amostra solo	Umidade %
TP-09		TP-10		TP-16	
SA1d	3,8	SB1d	0,93	SC1d	1,3
SA1g	2,9	SB1g	0,72	SC1g	0,42
SA1h	4,0	SB1h	1,3	SC1h	0,84
SA2d	1,7	SB2d	0,37	SC2d	2,0
SA2g	1,2	SB2g	0,60	SC2g	1,8
SA2h	2,7	SB2h	0,62	SC2h	3,2
SA3d	1,5	SB3d	0,69	SC3d	1,5
SA3g	1,1	SB3g	0,75	SC3g	0,63
SA3h	1,9	SB3h	0,74	SC3h	1,3
TP- 20		TP- 25		TP-18	
SD1d	0,59	SE1d	1,2	SF1d	1,7
SD1g	0,32	SE1g	0,83	SF1g	0,88
SD1h	0,88	SE1h	1,8	SF1h	1,1
SD2d	0,53	SE2d	1,3	SF2d	1,1
SD2g	0,25	SE2g	0,78	SF2g	0,71
SD2h	0,56	SE2h	1,5	SF2h	0,84
SD3d	0,60	SE3d	1,3	SF3d	1,2
SD3g	0,35	SE3g	0,86	SF3g	0,81
SD3h	0,63	SE3h	1,7	SF3h	0,87
SDT (sed.)	1,1				

2 Umidade (%) de Amostras de Solo Agregado às Samambaias (fração <0,062 mm)

Amostra solo	Umidade %	Amostra solo	Umidade %
SM1	0,80	SPH1	3,2
SSBT1	0,88	SPP1	0,70
SSBT3	1,0	SPP2	1,1
SPV18	1,8	SPMC	0,92
SPV20	1,1		

3 Umidade (%) das Amostras de Solo Agregado às Briófitas (fração <0,062 mm)

Amostras solo	Umidade %
SB9	0,90
SB10	1,0
SB16	0,65
SB18	0,61
SB20	0,57

4 Perda de Água (%) das Amostras de Samambaias com o Processo de Liofilização

Amostra samambaia	Perda água %	Amostra samambaia	Perda água %
SBC	71,8	PVTP20	18,2
SBT1	79,4	PMH1	11,2
SBT2	62,6	RPMH1	54,3
SBT3	61,9	PAP1	11,7
BSC	92,3	RPAP1	47,2
CSC	78,4	PAP2	11,1
FSC	79,8	RPAP2	40,6
PVTP18	16,2	PMC	11,2
RPVTP18	60,4	CMC	5,8

5 Perda de Água (%) das Amostras de Briófitas com o Processo de Liofilização

Amostra briófitas	Perda água %	Amostra briófitas	Perda água %
AM1TP09	43,5	AM7TP16	39,1
AM2TP09	14,1	AM8TP16	12,7
AM3TP09	11,3	AM8TP18	14,1
AM4TP09	46,6	AM78TP18	13,5
AM1TP10	67,2	AM1TP20	62,3
AM5TP10	12,7	AM4TP20	11,3
AM6TP10	11,1	AM6TP20	32,3
AM1TP16	17,3		

ANEXO II – METODOLOGIAS ANALÍTICAS

1. Determinação de Al, Cr, Cu, Ni, Zn, Fe, Mn e V por Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-AES)
2. Determinação de Zn, As, Pb, Rb, Sr, Y, Zr, Sb, Ba, La, Ce e Zr por Espectrometria de Energia de Raios X (EEX)
3. Determinação de Al, Pb, Cr, Cu, Ni, Zn, Fe, Mn e V por Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (AAS)
4. Determinação de Al, As, Ba, Cd, Ce, Cr, Cu, Fe, K, La, Mn, Nd, Rb, Sb, Sr, Th, U, V, Zn e Zr por Ativação Neutrônica Instrumental/Método k_0
5. Difractometria de Raios X (DRX)
6. Fluorescência de Raios X (FRX)
7. Especiação de Hg em Amostras Sólidas pela Técnica de Termodesorção Acoplada à Espectrometria de Absorção Atômica (TDAAS)

1 Determinação de Al, Cr, Cu, Ni, Zn, Fe, Mn e V por Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-AES)

As análises por ICP-AES foram realizadas utilizando-se um equipamento seqüencial da marca SPECTROFLAME modelo FMV 03. Esse equipamento trabalha na faixa espectral do ultravioleta entre 210 e 450 nm. Elementos como As, P e Se não podem ser analisados satisfatoriamente, pois suas linhas de emissão mais sensíveis estão abaixo de 200 nm.

A abertura das amostras de solo e sedimento foi realizada usando o seguinte procedimento: a) pesa-se cerca de 0,5000 g da amostra, em duplicata, em béquer de Teflon; b) adicionam-se 1ml de H₂O deionizada e 10 ml de HNO₃ concentrado, c) agita-se a mistura e aquece-se em chapa elétrica (100°C) até secura; d) adicionam-se 10 ml de HF e 2,5 ml de HClO₄ concentrados e aquece-se até 100°C, permanecendo nesta temperatura até a quase secura; e) retomam-se com os mesmos volumes dos ácidos fluorídrico e perclórico, levando a amostra a secura numa temperatura de 200°C; f) adiciona-se 5 ml de HCl, e novamente seca-se a amostra; g) retomam-se com 5 ml de HCl e 20 ml de H₂O, aquecendo a mistura (85°C) por cerca de 20 minutos; h) após o resfriamento da amostra, já totalmente digerida, transfere-se para balão volumétrico de 50,0 ml; i) efetua-se a leitura por ICP-AES utilizando-se uma curva de padrões adequada.

A abertura das amostras de plantas foi realizada usando o seguinte procedimento: a) pesa-se cerca de 0,5000 g da amostra, em duplicata, em béquer de Teflon; b) adiciona-se 10 ml de HNO₃ concentrado, aquece-se (~ 85°C) em chapa elétrica até a secura; c) após o resfriamento da amostra adicionam-se 10 ml de HNO₃ e 4 ml de HF, aquecendo-se a mistura novamente até a secura; d) adicionam-se mais 10 ml de HNO₃ e 4 ml HClO₄, aquecendo-se (~150°C) até a produção de fumos e a redução do volume da mistura; e) retomam-se com 5 ml de HNO₃ e 20 ml de H₂O, aquecendo a mistura (85°C) por cerca de 20 minutos; f) após o resfriamento da amostra, já totalmente digerida, transfere-se para balão volumétrico de 50,0 ml e efetua-se a leitura por ICP-AES utilizando-se uma curva de padrões adequada.

Os limites de detecção obtidos por ICP-AES para amostras sólidas são: Al, Zn= 10 µg/g, Cr, Cu, Ni, Fe, V =5 µg/g, e Mn =1µg/g.

2 Determinação de Zn, As, Pb, Rb, Sr, Y, Zr, Sb, Ba, La, Ce e Zr por Espectrometria de Energia de raios X (EEX)

A técnica EEX com sistema de excitação por radioisótopo tem características gerais de desempenho determinadas pela natureza dos isótopos usados como fonte de radiação primária. No sistema em que Am^{241} é usado como fonte de excitação, ótima relação entre rendimento de fluorescência e eficiência de detecção pode ser estabelecida somente para os elementos com número atômico maior que $Z=30$. Ba (56) e os elementos terras-raras La (57), Ce (58) e Nd (60) encontram-se na faixa que apresenta as melhores condições do desempenho analítico mencionado acima e também a menor dispersão de resultados, quando comparados aos de outras técnicas. Na situação mais desfavorável, está o elemento As (33) com alto valor do limite de detecção ($20 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) e baixo rendimento de fluorescência. Neste caso, ainda se incluem os elementos Rb (37), Sr (38), Y (39) e Zr (40), para os quais foi promovida uma compensação com aumento no tempo de contagem nas medidas das intensidades dos raios X.

As amostras de solo, sedimento e plantas foram inicialmente pulverizadas e peneiradas em 325 mesh. Uma alíquota de 200mg foi retirada e homogeneamente dispersa em uma porta-amostra de 1,7 cm de diâmetro, formando-se uma pastilha de espessura uniforme. Utilizaram-se para as medidas um Espectrômetro de Energia de Raios X, KEVEX RAY, com fonte de Amerício 241 (Am^{241}) e analisador multicanal ORTEC.

Os limites de detecção obtidos por EEX para amostras sólidas são: As, Th = $20 \mu\text{g/g}$; Zn = $140 \mu\text{g/g}$; Pb = $40 \mu\text{g/g}$; Rb, Y, Z = $10 \mu\text{g/g}$; Cd, Sn, Sb = $6 \mu\text{g/g}$; Ba, La, Ce, Pr, Nd = $4 \mu\text{g/g}$; Sm, Sr, Eu, Gd, Dy = $7 \mu\text{g/g}$. Tais valores limitam a aplicação desta técnica para análise de amostras ambientais, cujos teores normalmente são mais baixos.

3 Determinação de Al, Pb, Cr, Cu, Ni, Zn, Fe, Mn e V por Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (AAS)

A digestão das amostras foi a mesma usada na análise de sedimento e solo por ICP-AES. As determinações foram feitas usando-se procedimentos de rotina e de adição de padrões às amostras, usando os equipamentos Analyst 300 da Perkin Elmer e o Perkin Elmer 5000. Os limites de detecção obtidos por AAS com chama para amostras de solo e sedimento são: Al, V = $50 \mu\text{g/g}$, Cr, Pb, Ni = $10 \mu\text{g/g}$, e Fe, Zn, Mn, Cu = $5 \mu\text{g/g}$.

4 Determinação de Al, As, Ba, Cd, Ce, Cr, Cu, Fe, K, La, Mn, Nd, Rb, Sb, Sr, Th, U, V, Zn e Zr por Ativação Neutrônica Instrumental/Método k_0

A ativação neutrônica é uma técnica analítica para determinação da composição química elementar por meio da indução de radioatividade artificial em uma amostra, mediante a irradiação com nêutrons e posterior medida da radioatividade (n, γ).

Para ser aplicada, é necessário que se disponha de um irradiador de nêutrons. O reator de pesquisa TRIGA MARK I IPR-R1 do CDTN é adequado para a aplicação desta técnica. Neste estudo foi aplicada a técnica de análise por ativação neutrônica, método k_0 , na determinação multielementar (Menezes *et al.* 2000, 2003), tendo sido as amostras irradiadas na mesa giratória. As concentrações elementares são calculadas utilizando-se constantes como o k_0 já determinado para cada radionuclídeo, parâmetros do reator e equações específicas (De Corte, 1980).

Algumas vantagens do método k_0 em relação ao método convencional são: menor custo; determinação de maior número de elementos por amostra e detecção de elementos que não estavam previstos. Como no k_0 não são necessários padrões de cada elemento de interesse, todos os elementos detectados após a irradiação podem ser analisados.

Neste trabalho foi aplicado o procedimento usual para a irradiação que consistiu em inicialmente acondicionar as amostras em seus respectivos tubos de polietileno com capacidade para 0,5 mL ou aproximadamente 0,300 g de amostra. Estes tubos, por sua vez, foram acondicionados em tubos maiores de polietileno e, então, inseridos em outros denominados “coelhos”, adequados para a inserção nos tubos da mesa giratória do reator. Neste local, a uma potência de 100 kW, o fluxo de nêutrons térmicos médio é de $6,6 \times 10^{11}$ nêutrons. $\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$.

A cada irradiação, as amostras foram acompanhadas por monitores de fluxo de nêutrons de ouro (uma liga de Al-Au (0,1%) IRMM-530 RA em forma discos com diâmetro de 5 mm e espessura de 0.1 mm) e materiais de referência certificados.

Foram seguidos dois esquemas de irradiação: irradiação de 5 min, para a determinação dos elementos cujos radionuclídeos apresentam meias-vidas curtas, $t < 3$ horas (Al, Cu, I, Mg, Mn, V, Ti) e irradiação de 8 horas para a determinação dos elementos com radionuclídeos com meias-vidas médias, < 4 dias (K, Na, Br, As, Ga, Sm, La, Au, etc.) e longas, > 4 dias (Zn, Sb, Sc, Ta, Ce, Fe, Ca, Sr, etc.). Após cada irradiação foi esperado um tempo adequado para que decaíssem os radionuclídeos de meias-vidas mais curtas que pudessem interferir na espectrometria gama. No sistema de detecção gama, composto de detector gama HPGe com eletrônica associada e programa de aquisição de espectros Genie-PC, CANBERRA, foram levantados os espectros gama por um tempo necessário para que se alcançasse uma boa estatística de contagem.

A avaliação dos espectros gama foi executada através do programa Hyperlab PC (Simonits *et al.* 2003) e para o cálculo das concentrações dos elementos foi utilizado o programa KAYZERO SOLCOI (2003), específico para o método k_0 .

Os limites de detecção médios obtidos com a técnica de ativação neutrônica para os elementos citados em amostras de solo e sedimento ($\mu\text{g/g}$) e em amostras biológicas ($\mu\text{g/g}$) estão relacionados abaixo:

Limites de detecção ($\mu\text{g/g}$)			Limites de detecção ($\mu\text{g/g}$)		
Elemento	Amostras Solo e sedimento	Amostras Biológicas	Elemento	Amostras Solo e sedimento	Amostras Biológicas
Al	5	1	Mg	10	10
As	2	0,5	Mn	10	5
Ba	150	20	Mo	4	2
Ca	5000	200	Nd	10	5
Cd	100	10	Rb	10	2
Ce	2	2	Sb	4	0,05
Co	2	0,2	Sc	2	0,1
Cr	2	1	Sm	5	1
Cs	2	0,1	Sr	100	20
Cu	10	10	Tb	2	0,1
Dy	10	1	Th	2	0,1
Eu	1	0,1	U	3	2
Fe	50	40	V	10	1
Hg	2	0,5	Yb	5	1
K	10	5	Zn	10	10
La	2	0,1	Zr	120	80

5 Difractometria de Raios X (DRX)

A técnica de difratometria de raios X (método de pó) foi utilizada para a identificação e análise dos conteúdos das fases minerais constituintes das amostras de solo e sedimento, usando o difratômetro de raios X de fabricação Rigaku, modelo Geigerflex, semi-automático, munido de monocromador de cristal curvo de grafite e tubo de raios X de cobre.

A identificação de fases cristalinas (minerais) foi obtida por comparação do difratograma de raios-X das amostras com o banco de dados da ICDD – International Center for Diffraction Data / Joint Committee on Powder Diffraction Standards – JCPDS (2003). As análises dos conteúdos das fases minerais constituintes levaram em consideração as intensidades das principais reflexões e as comparações entre as mesmas, avaliando-se assim as quantidades relativas de seus teores.

6 Fluorescência de Raios X (FRX)

A técnica de espectrometria de fluorescência de raios X foi usada para a análise de Fe, Mn, Al e S em amostras de solo, utilizando o equipamento RIGAKU 3134 - tubo de Cr, semi-automático. Esta técnica baseia-se na excitação da amostra por um feixe primário de raios X. Na excitação são produzidos raios X característicos dos elementos que a constituem. A intensidade dos raios X característicos gerados pela amostra é comparada com amostras padrão, permitindo então a quantificação dos elementos constituintes da amostra.

Foram utilizadas como padrões, as amostras de referência: San Joaquim Soil Reference Material 2709 do National Institute of Standards and Technology (NIST), USA, e a GBW 07404 do National Research Center of CRM, China.

7 Especificação de Hg em Amostras Sólidas pela Técnica de Termodesorção Acoplada à Espectrometria de Absorção Atômica (TDAAS)

A técnica de termodesorção acoplada à espectrometria de absorção atômica (TDAAS) foi usada para a detecção das espécies de mercúrio presentes nas amostras de solo e sedimento. Estas análises foram realizadas no Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais usando um sistema como o descrito por Windmüller (1996).

A amostra é aquecida da temperatura ambiente até 700 °C em um forno, a uma razão de aquecimento controlada. Diferentes espécies de mercúrio termodesorvem-se em diferentes faixas de temperatura, sendo as espécies detectadas por um espectrômetro de absorção atômica. Hg⁰ e compostos como HgO, HgS, HgSO₄, HgCl₂, Hg₂Cl₂, HgNO₃ e o Hg ligado a substância húmica, podem ser detectados usando esse sistema.

ANEXO III - PUBLICAÇÕES

1. Mercury Assessment in Plants from Tripuí Ecological Station, Minas Gerais, Brazil
Palmieri, H. E. L., Leonel, L. V., Nalini, H. A. Jr., Cruz, L.V.
Proceedings of the Internacional Symposium: Environment 2010 Situation and Perspectives for the European Union. University of Porto. Portugal, 6-10 may 2003, paper B 13.
2. Speciation and Quantification of Mercury in Soils from the Tripuí Ecological Station, Minas Gerais, Brazil
H. E. L. Palmieri, L. V. Leonel, O. R. Fagundes, M. Â. de B. C. Menezes, C. C. Windmoller, R. C. Santos, H. A. Nalini Jr.
Mercury as a Global Pollutant. Junho 2004. RMZ- Materials and Geoenvironment. *Periodical for Mining, Metallurgy and Geology*, vol.51, No. 1, Part 2, p. 1296-1299.
3. Arsenic Accumulation by Ferns from the Iron Quadrangle, Minas Gerais, Brazil
H. E.L. Palmieri, H. A. Nalini Jr., M. Â. de B. C. Menezes, J. B. S. Barbosa, J. dos S. J. Pereira, L. V. Leonel
Abstracts XIII International Conference on Heavy Metals in The Environment, junho 2005, Rio de Janeiro, p. 225 - 228.
4. Arsenic Speciation in Plant Samples from the Iron Quadrangle, Minas Gerais, Brazil
Birgit D., Wenrich R., Morgenstern P., Wiess H., Palmieri H. E. L., Nalini H. A. Jr., Leonel L.V., Monteiro R. P. G., Moreira R. M.
Microchimica Acta (2005) DOI 10.1007/s00604-005-0397-5, publicado on line 22 Agosto/05
5. Quantification and Speciation of Mercury in Soils from the Tripuí Ecological Station, Minas Gerais, Brazil
H. E. L. Palmieri, H. A. Nalini Jr., L. V. Leonel, C. C. Windmoller, R.C. Santos, W. Brito.
Science of the Total Environment, 368 (2006) 69-78.
6. Briófitas como Bioindicadores de Hg, As, Sb e Elementos Terras Raras na Estação Ecológica do Tripuí, Ouro Preto, Minas Gerais
H. E. L. Palmieri, H. A. Nalini Jr., R. C. de Oliveira, M. Â. de B. C. Menezes, J. B. S. Barbosa.
29a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia - São Paulo, maio 2006.

MERCURY ASSESSMENT IN PLANTS FROM TRIPUÍ ECOLOGICAL STATION, MINAS GERAIS, BRAZIL

Helena E. Leonhardt Palmieri⁽¹⁾, Liliam V. Leonel⁽¹⁾, Luciana V. Cruz⁽²⁾, Hermínio A. Nalini J.⁽²⁾

⁽¹⁾Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear/Comissão Nacional de Energia Nuclear - CDTN/CNEN, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brazil - help@cdtn.br

⁽²⁾Departamento de Geologia, Universidade Federal de Ouro Preto, (Degeo/UFOP), Ouro Preto, Minas Gerais, Brazil - cruzlv@degeo.ufop.br

KEYWORDS

total mercury, plants, mosses, CVAAS, Tripuí Ecological Station

ABSTRACT

In this work mercury was assessed in four samples of plants occurring in the Tripuí Ecological Station, Minas Gerais State, Brazil. In the past, this area was the place of rudimentary gold mining, exploitation and processing of cinnabar (HgS) and agricultural practices. The plants studied included bryophytes (mosses), *Baccharis trimera*, and *Hedychium coronarium*, very common in this region. Due to its medicinal use, *Baccharis trimera* has been monitored for its Hg level. Total amount of mercury was highest in mosses confirming them as a useful biomonitor of Hg. Considering their Hg accumulation levels, *Baccharis trimera* and *Hedychium coronarium* may be considered as indicators of mercury in the soil of the region studied.

INTRODUCTION

The Tripuí Ecological Station is located in the valley of the Tripuí stream near the town of Ouro Preto, Minas Gerais State, Brazil. The first historical finding in this area was the discovery of gold in 1695. From this moment onward, the whole region became a place of rudimentary gold mining resulting in an intensive occupation of the region - Eschwege (1833), Guimarães (1999). In 1809, some samples originating from mining in the Tripuí stream were collected and identified as cinnabar (HgS). The mining site, located at the mounting of the Ecological Station, today Três Cruzes Farm, was explored from 1891 until the beginning of the 1930's - Sobreira (1987). Besides the natural occurrence of this mineral in the region, gold prospectors used metallic mercury for gold separation.

In 1954 an invertebrate named *Peripatus acacioi* was discovered in this area. This specie has great scientific importance since it might be an ancestor of the annelids and arthropods - Guimarães (1999). Due to this discovery, the region became an Ecological Station, in 1978. Nowadays the Station is closed for the public but the around 20 previously built houses and hotel are still in use.

For decades, the Ecological Station has been the object of interest of many studies due to its historical, ecological and environmental importance. Many studies have been done on the contamination of mercury and other heavy metals in water and sediments around Ouro Preto, including the Ecological Station - Cruz (2002), Busher (1992).

Botanical materials such as mosses, fern, lichens and leaves of higher plants have been used for biomonitoring heavy metals since the 1950's - Aksoy (1996), Klein (1991). In this work the mercury accumulation was assessed in 4 samples of plants occurring in the Ecological Station. They are *Odontoschisma longiflorum* and *Fissidens asplenioides*, both belonging to the group of mosses, *Hedychium coronarium* very abundant in the region and *Baccharis trimera* which is used as a medicinal plant to treat stomach diseases.

EXPERIMENTAL

Sampling

Plants were collected during the dry season in 2001. The same species were collected at two sites of Tripuí stream and at one site at Botafogo stream. The Botafogo stream is a tributary of Tripuí stream and it is located outside the Ecological Station.

After collection, the samples were washed thoroughly with tap water, rinsed with 3% HCl solution and after with distilled water. Prior to drying at room temperature, *Baccharis trimera* was separated into the needle shaped leaves and root and *Hedychium coronarium* into leaves, stem and rhizome. Then, the separated parts were pulverized into a fine powder. Mosses were processed whole.

Plants were identified by experts and they were registered and stored in the Herbarium of the Institute of Biologic Science of the Federal University of Ouro Preto(ICEB/UFOP).

Analysis

Total Hg was determined by cold vapor atomic absorption spectrometry (CVAAS) using a Perkin Elmer flow injection mercury system, FIMS 400.

A simple digestion method was used. Nearly 0.4 g of sample was digested with 7.5 mL of a mixture H₂SO₄/HNO₃ (3.5:1.5 v/v) in a sand bath at 87 °C for 4 hours. Potassium permanganate 5% w/v (8 mL) and potassium persulfate 5% w/v (1 mL) were added to ensure complete oxidation to Hg²⁺. The samples stood overnight and after 4 mL of hydroxylammonium chloride 20 % w/v were added to eliminate the excess of permanganate. The final sample volume was adjusted to 50 mL. Tin chloride 1.1% w/v in HCl 3 % and a 3% mixture of H₂SO₄/HNO₃ (2:1) were used as reductor and carrier agents, respectively. All solutions were prepared with bidistilled water and analytical grade chemicals (max. 0.000005 % Hg) from Merck, Germany. The calibration curve was prepared from a standard solution, 1000 mg L⁻¹ of Hg (Riedel-de Haën).

Accuracy

The reference samples BCR 60 with (0.34 ± 0.04)µg/g of Hg from the Community Bureau of Reference and NCS DC 73350 with (0.026 ± 0.003)µg/g of Hg from the China National Analysis Center, were analyzed to control the accuracy of the method. The values obtained for BCR 60 and NCS DC 73350 were as follow: (0.37 ± 0.04)µg/g, and (0.023 ± 0.004)µg/g, dry weight, with recuperation rates of 109% and 88%, respectively. The results obtained lay within the confidence interval.

RESULTS AND CONCLUSION

The range of results obtained for the samples collected at the three sites, in µg/g, dry weight, is shown in the Table 1.

Table 1- Range of Hg content obtained in the samples

Type of plant	Range(µg/g)	Type of plant	Range(µg/g)
<i>Odontoschisma longiflorum</i>	0.107 – 0.425	<i>Hedychium coronarium</i> (leaves)	0.029 – 0.078
<i>Fissidens asplenioides</i>	0.127 – 0.264	<i>Hedychium coronarium</i> (stem)	0.013 – 0.018
<i>Baccharis trimera</i> (leaves)	0.013 – 0.023	<i>Hedychium coronarium</i> (rhizome)	0.022 – 0.037
<i>Baccharis trimera</i> (root)	0.017 – 0.038		

According to Fergusson (1990), the concentration of heavy elements in plants varies widely. Thus it is difficult to give an adequate mean value. A great number of factors like type of plant, particular plant tissue, level of the element in the soil, availability of this element in the soil, etc. influences the actual level of an element found in a plant. The average level of mercury in land plants not growing on polluted soils or mineralized areas was established as 0.005- 0.02 µg/g on a dry weight.

Total amount of mercury was highest in mosses confirming them as a useful biomonitor of Hg. Besides, the *Odontoschisma longiflorum* accumulated more mercury than the *Fissidens asplenioides*. The incorporation of the heavy elements into plants is mainly achieved by uptake from the soil through the roots. Therefore we may expect that most of the heavy elements are concentrated in the roots - Fergusson (1990). This was observed with *Baccharis trimera* where the concentration of mercury was higher in the roots than in the leaves. The same was not observed with *Hedychium coronarium* where the mercury seemed to have been translocated from the rhizomes to the leaves. This would explain the higher Hg concentration found in the leaves. Considering Fergusson's definition (1990), and the level of Hg found in the tissue of both *Baccharis trimera* and *Hedychium coronarium*, these plants may be classified as indicators of mercury in the soil of the region studied.

REFERENCES

- Aksoy, A., Öztürk, M. (1996). "Phoenix dactylifera L. as a Biomonitor of Heavy Metal Pollution in Turkey". *J. Trace and Microprobe Techniques*, 14(3), 605-614.
- Busher, D. (1992). "Mercury in River Systems from Garimpo – Activities in the Vicinity of Ouro Preto, Minas Gerais, Brasil". Dissertação de mestrado, *School of Mines, Colorado*, 140p.
- Cruz, L. V. (2002) – "Avaliação Geoquímica Ambiental da Estação Ecológica do Tripuí e Adjacências, Sudeste do Quadrilátero Ferrífero, MG". Dissertação de mestrado, *Departamento de Geologia, Universidade Federal de Ouro Preto*, MG, Brazil, 147p.
- Eschewge, W. L. "(1833) Pluto Brasiliensis". *Ed. G. Reiner*. p.456, re-ed. por *Ed. Itatiaia*, USP, 1979, *Col. Reconquista do Brasil*, 58/59:165-166.
- Fergusson, J. E. (1990). "The Heavy Elements Chemistry, Environment Impact and Health Effects". *Pergamon Press*, pp 377-405.
- Guimarães Neto, A. S. (1999) "Estação Ecológica do Tripuí, Ouro Preto, MG". <http://www.em.ufop.br/op/tripui.htm>.
- Klein, B. et al. (1991). "A comparison of Aquatic Mosses, Sediments and Water as Indicators of Metallic pollution: The Case of Venoge River, Switzerland". *J. Trace and Microprobe Techniques*, 9(2&3), 107-125.
- Sobreira, F. G., Fonseca, M. A., Pires, F. R. M. (1987). "Mineralizações de Cinábrio de Tripuí e Paragêneses Associadas", Ouro Preto, Quadrilátero Ferrífero, MG. *In: Academia Brasileira de Ciências*, Anais, 59(4): 363:374.

Speciation and quantification of mercury in soils from the Tripuí Ecological Station, Minas Gerais, Brazil

Helena E. L. Palmieri⁽¹⁾, Liliam V. Leonel⁽¹⁾, Oliene R. Fagundes⁽¹⁾, Maria Ângela de B. C. Menezes¹, Cláudia C. Windmoller⁽²⁾, Regis C. Santos⁽²⁾, Hermínio A. N. Júnior⁽³⁾

¹Nuclear Technology Development Centre/ National Commission for Nuclear Energy
Belo Horizonte, Minas Gerais, Brazil, help@cdtn.br

²Federal University of Minas Gerais, Chemistry Department, Minas Gerais, Brazil,
claucw@dedalus.lcc.ufmg.br

³Federal University of Ouro Preto, Geological Department, Minas Gerais, Brazil,
nalini@degeo.ufop.br

Abstract: For decades, the Ecological Station has been the object of interest of many studies due to its historical, ecological and environmental importance. In 1954, an invertebrate named *Peripatus acacioi* was discovered in this area. This specie has great scientific importance since it might be an ancestor of the annelids and arthropods. The aim of this work was to evaluate the content of mercury in soils collected in this area which may be suffering influence of natural and anthropogenic Hg sources. Soil samples were collected at three depths (30, 60, 90 cm) and each sample was fractionated in three grain sizes (2 - 0.59 mm, 0.59 - 0.062 mm, <0.062 mm). Total mercury was determined by cold-vapor atomic absorption spectrophotometry (CVAAS) and the mercury species by thermal release analysis coupled to atomic absorption spectrophotometry. It was found that Hg concentration was similar and even higher in the fractions (2 - 0.59 mm) and (< 0.062 mm). It was also observed that the highest Hg concentration was found in the site near an old cinnabar mining. On this site the Hg concentration decreased with soil depth, but not in the samples collected farther away. Thermal release analysis showed that there were different Hg interactions in the samples and that the overall mercury specie observed was Hg²⁺. Finally, the presence of cinnabar in some samples was observed by a sharp peak (>300°C), which was very similar to the one obtained from a small cinnabar crystal collected in the region.

Key words: Hg speciation, thermal release analysis, soils, Tripuí Ecological Station, CVAAS.

Introduction

The Tripuí Ecological Station is located in the valley of the Tripuí stream near the town of Ouro Preto, Minas Gerais State, Brazil. The first historical finding in this area was the discovery of gold in 1695. From this moment onward, the whole region became a place of rudimentary gold mining resulting in an intensive occupation of the region - Eschwege (1833), Guimarães (1999). In 1809, some samples originating from mining in the Tripuí stream were collected and identified as cinnabar (HgS). The mining site, located at the mounting of the Ecological Station, today Três Cruzes Farm, was explored from 1891 until the beginning of the 1930's - Sobreira (1987). Besides the natural occurrence of this mineral in the region, gold prospectors used metallic mercury for gold separation. In 1954 an invertebrate named *Peripatus acacioi* was discovered in this area. This specie has great scientific importance since it might be an ancestor of the annelids

and arthropods - Guimarães (1999). Due to this discovery, the region became an Ecological Station, in 1978. Nowadays the Station is closed for the public but the around 20 previously built houses and hotel are still in use.

In this work we evaluated the Hg content in soils from this region, which could be suffering influence of natural and anthropogenic Hg sources. In February 2003, soil samples were collected on the banks of five streams and one near a pond (Fortes pond) at three depths (30, 60 and 90 cm). The samples were dried at room temperature and fractionated by sieving in three grain sizes (2 - 0.59 mm, 0.59 – 0.062 mm, <0.062 mm) in order to evaluate the distribution of mercury. Total mercury was determined by cold-vapor atomic absorption spectrophotometry (CVAAS) using a Perkin Elmer flow injection mercury system, FIMS 400. Thermal release analysis of mercury species was carried out according to Windmüller (1996).

Results and discussion

It was found that Hg concentration was similar and even higher in the fractions (2 - 0.59 mm and < 0.062 mm) of the samples collected.

According to Fergusson (1990), mercury in unpolluted soils ranges from 0.01-0.5 $\mu\text{g/g}$. Based on these data, it may be concluded that the sites TP 09, TP 18 and TP 25 (Figure 1) present a high level of Hg while the sites TP 10, TP 16 and TP 20 showed concentrations within the background levels established by Fergusson (1990).

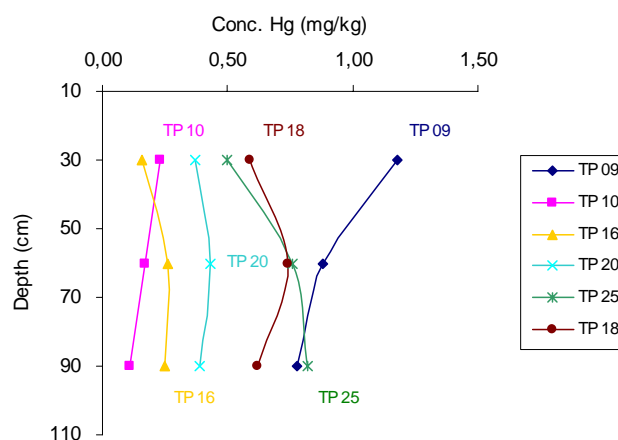


Figure 1- Mercury profile in some soil samples from Tripuí Ecological Station.

As can be seen in Figure 1, the highest content of total Hg was found in a sample thirty cm from site TP 09, which might be receiving influence from the cinnabar mining. However, the TP 10 and TP 16 sites, which do not receive influence from the mining, showed Hg concentrations similar to the background levels. Although Fortes pond (TP 25) is not affected by the cinnabar mining, it showed high content of Hg. This was probably due to a retention process by organic matter observed in great quantity on this site. It was also observed that Hg concentration decreased with soil depth on site TP 09, but the same was not observed on the sites farther away from the mining.

The thermal release analysis showed the presence of mercury only in 2+ oxidation state (Figure 2), with temperature ranges always higher than 200°C, as was observed in previous analyses of standard mercury species by Windmoller (1996).

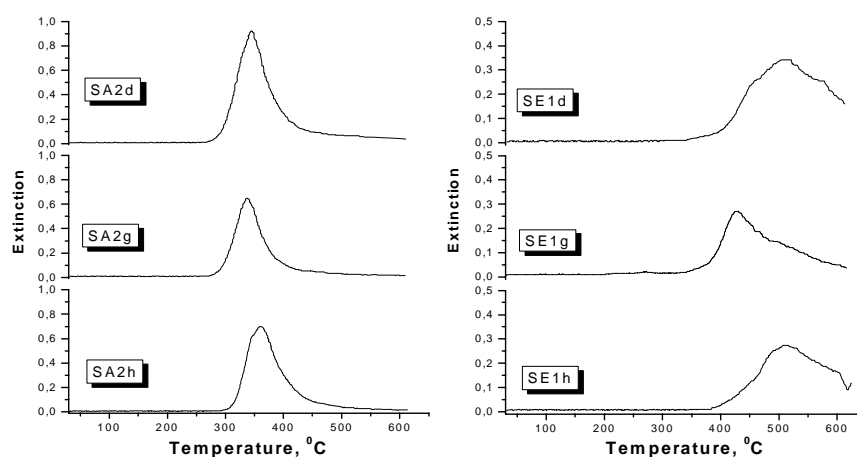


Figure 2- Thermograms of different size fractions of samples from TP 09 (SA2) and TP 25 (SE1) sites.

It was also verified in the thermograms, as shown above, that there were differences of interactions of Hg^{2+} in the samples. In the (SE1 d, g, h) samples with high content of organic matter, the thermal desorption temperature of mercury was higher than 400 °C. Some samples showed presence of cinnabar. Their thermal release presented a sharp peak at high temperature ($>400^{\circ}\text{C}$), very similar to the one obtained from a small cinnabar crystal collected in the same region (Figure 3). The shoulder observed close to the peak in the cinnabar thermogram is an indication of its decomposition.

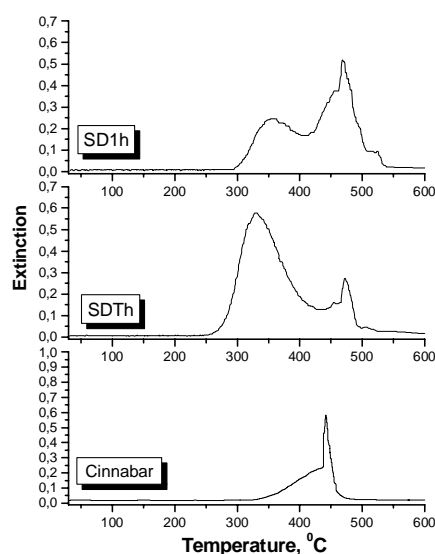


Figure 3 - Thermograms of a soil sample (SD1h-TP 20), sediment sample (SDTh-TP 09) and cinnabar sample from Tripuí Ecological Station.

Conclusions

In all samples analysed, the two fractions (2 - 0.59 mm and < 0.062 mm) accumulated more mercury than the (0.59 – 0.62) fraction. Hg²⁺ was found in all samples, however more than one type of interaction with the samples was observed. HgS was also found in some of the samples.

But for one site (TP 09), the results showed that mercury was homogeneously distributed at all depths. As there are no more anthropogenic Hg sources in the region, it may be concluded that the high level observed is due to the weathering of parent rocks, thus, increasing the mercury level in the soil along Botafogo and Tripuí streams, which are directly affected by this old cinnabar mine despite its closure.

Acknowledgements

We acknowledge the cooperation of the State Forest Institution (I E F) of Minas Gerais, for allowing the collection of samples at Tripuí Ecological Station.

References

Eschewge, W. L. (1833): “Pluto Brasiliensis”. *Ed. G. Reiner*. p.456, re-ed. por *Ed. Itatiaia*, USP, 1979, *Col. Reconquista do Brasil*, 58/59, 165-166.

Fergusson, J. E. (1990): “The Heavy Elements Chemistry, Environment Impact and Health Effects”. *Pergamon Press*, pp 329-405.

Guimarães Neto, A. S. (1999): “Estação Ecológica do Tripuí, Ouro Preto, MG”. <http://www.em.ufop.br/op/tripui.htm>.

Sobreira, F. G., Fonseca, M. A., Pires, F. R. M. (1987): “Mineralizações de Cinábrio de Tripuí e Paragêneses Associadas”, Ouro Preto, Quadrilátero Ferrífero, MG. *In: Academia Brasileira de Ciências, Anais*, 59(4): 363-374.

Windmüller, C. C., Wilken, R. D., Jardim, W.F. (1996): *Water Air Soil Pollut.* Vol. 89 pp. 399-416.

ARSENIC ACCUMULATION BY FERNS FROM THE IRON QUADRANGLE, MINAS GERAIS, BRAZIL



CAPA

EXIT

PRINT

ABSTRACT

The objective of this investigation was to evaluate the concentration and accumulation of arsenic in native ferns and in the soil they grow on. The ferns *Pteris vittata* and *Pityrogramma calomelanos* were collected along the Carmo river (between Mariana and Monsenhor Horta, MG) and along Agua Suja stream (Antonio Pereira, MG). These regions of the Iron Quadrangle were important gold producers and share backgrounds of arsenic pollution from mine tailings. The tailings produced by gold mining in the past were discharged directly into drainage. The gold ore is rich in arsenic with As/Au ratios ranging from 300 to 3000 and pyrite and arsenopyrite being the sources of arsenic present in the ore. It has already been verified that the fern species *Pteris vittata* and *Pityrogramma calomelanos* are arsenic hyperaccumulator plants and have great potential as phytoremediators of arsenic-contaminated soils. Fern samples, as well as the soil attached to the roots, were collected to determine the bioaccumulation factor of each fern sampled. Total arsenic determination in the soil and plant samples was carried out by neutron activation analysis (NAA) and by the energy dispersive spectrometry technique (EDS). Arsenic concentration in soil ranged from 12 to 956 $\mu\text{g g}^{-1}$, in the fern leaves from 102 to 2585 $\mu\text{g g}^{-1}$ and in the rhizoid from 55 to 128 $\mu\text{g g}^{-1}$. The arsenic concentration in the *P.vittata* leaves was higher than in the rhizoid. The bioaccumulation factor obtained for the *Pityrogramma calomelanos* sample and for the *Pteris vittata* samples was of 1,9 and 2,0 - 30,9, respectively.

INTRODUCTION

The Iron Quadrangle, located in the Brazilian State of Minas Gerais, is one of the richest and best-known mineral deposit structures worldwide. A great number of active and non-active gold mines can be found in this region. The active ones include Morro Velho, Raposos, Cuiabá and São Bento, whereas among the disused ones is the famous Passagem de Mariana in the town of Ouro Preto-Mariana. The gold ore from these mines is rich in arsenic with the As/Au ratios ranging from 300 to 3000 among the several deposits. The arsenic in rocks and ores (pyrite, pyrrhotite and arsenopyrite) undergo oxidation during the weathering process and part of the arsenic is naturally liberated into the environment. In the Iron Quadrangle region, the highest arsenic concentrations in water and sediment occur near the mining areas where the river sediments have been contaminated by tailing discharge since colonial times (Borba R. P., 2002).

Although the present mining operations may no longer contribute significantly to the contamination of soils and sediments, there are many potential risks for As intoxication caused by the dispersion of old tailings, human occupation of polluted soils, and the consumption of contaminated surface and groundwater.

This study evaluates the concentration and accumulation of arsenic from native ferns *Pteris vittata* and *Pityrogramma calomelanos* growing in areas along the Carmo river (between Mariana and Monsenhor Horta, MG) and along Agua Suja stream (Antonio Pereira, MG), which present backgrounds of arsenic contamination mainly from mine tailings.

1

XIII INTERNATIONAL CONFERENCE ON HEAVY METALS IN THE ENVIRONMENT



CAPA

EXIT

PRINT

Ma et al., (2001) and Francesconi et al., (2002), have demonstrated that the fern species, *Pteris vittata* and *Pityrogramma calomelanos* are arsenic hyperaccumulating plants and recommend them for use in the phytoremediation of arsenic-contaminated soils. Phytoremediation, an emerging plant-based technology for the removal of toxic elements from the soil and water has been receiving renewed attention. These species were suggested for phytoremediation due to their high bioaccumulation factors, short life cycle, high propagation rates, wide distribution, large shoot mass and their ability to tolerate high arsenic concentrations in soils (Visoottiviseth et al., 2002).

EXPERIMENTAL

Fern samples and the soil within the root mass were collected in February and March 2003. No reliable data are available concerning the age of the ferns or their growth conditions at the different sites. The samples (*Pteris vittata*) were divided into leaves and rhizoid. The leaves and rhizoid were washed thoroughly with tap water, rinsed with deionized water and sliced in small pieces. After freeze drying, the samples were ground and sieved (< 5 mm) to be analyzed. The soil samples were air-dried, sieved and the finest-grains < 250 mesh, consisting of silt and clay, were used for analysis.

Arsenic concentration in the soil and fern tissue was determined using neutron activation analysis (NAA), specifically the k_0 -standardization method and the energy dispersive spectrometry technique (EDS). A KEVEX RAY with Am^{241} as photon source, was used. The irradiation was performed in the reactor TRIGA MARK I IPR-R1 at CDTN, at 100 kW, under a thermal flux $6.6 \cdot 10^{11}$ neutrons. $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$. The gamma spectroscopy was performed in a HPGe detector 15% of efficiency. The gamma spectra were obtained and evaluated by HyperLab PC software and the concentration was calculated using the KAYZERO/SOLCOI software.

RESULTS AND DISCUSSION

As shown in Table I, the results obtained confirm literature data. The ferns *Pteris vittata* and *Pityrogramma calomelanos* actually extract arsenic from the soil and translocate it into their fronds showing higher arsenic concentration in the leaves than in the rhizoid. The highest value of arsenic content was found in the soil and ferns collected at site 04. In the past this region was the local where the waste from the Passagem de Mariana mine used to be discharged.

The bioaccumulation factor (BF) was used to characterize the absorption of arsenic by the ferns from the soil they grow on. The BF is the ratio of the concentration of arsenic in the leaves and in the soil. The bioaccumulation factor obtained for the *Pityrogramma calomelanos* sample was of 1,9 and for the *Pteris vittata* samples the BF varied among the different As polluted sites. This difference in the uptake of As among the sites may be related to different mineral contents in the soils, especially Fe and Mn. As can be seen in Table I, the highest values of BF were obtained at the sites 01 and 02, where the concentrations of Fe and Mn were smaller compared to the other sites. According to Kabata-Pendias and Pondias (1984), iron content in soil has a strong negative influence on As availability and this has been explained by the observation



CAPA

EXIT

PRINT

that iron strongly adsorbs As. It was also demonstrated by Deschamps et al. (2003), that soils enriched in Mn and Fe minerals from the Iron Quadrangle, have a significant uptake of both the trivalent and pentavalent As species contributing to the reduction of the As concentration in waters and consequently the As bioavailability.

Today it is common knowledge that inorganic arsenic is the predominant form of arsenic in terrestrial plants. However, further studies about speciation of arsenic in these ferns will be necessary for a better understanding of the mechanisms for arsenic accumulation, translocation and detoxification under tropical conditions for a possible use of phytoremediation in Brazilian arsenic-contaminated soils.

Table I
Arsenic, Iron and Manganese Concentrations in Soil and in Fern Tissue

Site	UTM coordinates	Sample	Arsenic ($\mu\text{g g}^{-1}$ dry mass)	Fe %	Mn %	BF
01	676 762 / 7 749 122	Soil	$12 \pm 0,5$	$5,1 \pm 0,1$	$0,03 \pm 0,01$	
		<i>Pteris vittata</i> (rhizoid)	55 ± 2			
		<i>Pteris vittata</i> (leaves)	102 ± 4			8,5
02	658 496 / 7 755 208	Soil	12 ± 1	$29,2 \pm 0,2$	$0,11 \pm 0,01$	
		<i>Pteris vittata</i> (rhizoid)	263 ± 9			
		<i>Pteris vittata</i> (leaves)	373 ± 10			31,1
03	658 395 / 7 755 080	Soil	101 ± 10	$45,2 \pm 0,2$	$0,60 \pm 0,01$	
		<i>Pteris vittata</i> (rhizoid)	128 ± 4			
		<i>Pteris vittata</i> (leaves)	202 ± 7			2,0
04	663 945 / 7 746 302	Soil	966 ± 34	$32,3 \pm 0,1$	$0,29 \pm 0,01$	
		<i>Pteris vittata</i> (leaves)	2585 ± 278			2,7
		<i>Pityrogramma calomelanos</i> (leaves)	1851 ± 65			1,9

REFERENCES

- BORBAR, P., Arsênio em ambiente superficial: processos geoquímicos naturais e antropogênicos em uma área de mineração aurífera. 113f. Thesis (Doctorate in Geosciences)- Geoscience Institute, State University of Campinas, 2002.
- DESCHAMPS, E., CIMINELLI, V. S.T., WEIDLER, P. G., RAMOS, A.Y. Arsenic Sorption onto Soils Enriched in Mn and Fe Minerals. *Clays and Clay Minerals*, v.51, n.2, p. 197-204, 2003.
- FRANCESCONI, K., VISOOTTIVISETH, P., SRIDOKCHAN, W., GOESSLER, W. Arsenic species in a hyperaccumulating fern, *Pityrogramma calomelanos*: a potencial phytoremediator of arsenic-contaminated soils. *The Science of the Total Environment* v.284, p. 27-35, 2002.
- KABATA-PENDIAS, A, PONDIAAS, H. Trace Elements in Soils and Plants. CRC Press, Boca Raton, Florida, USA, 1984.



CAPA

EXIT

PRINT

MA, L.Q., KOMART, K.M., TU, C., ZHANG, W., CAI, Y., KENNELLY, E.D., A fern that hyperaccumulates arsenic. *Nature*, v. 409, p. 579, 2001.

VISOOTTIVISETH, P., FRANCESCONI, KSRIDOKCHAN. W., The potential of Thai idigenous plant species fort he pytoremediation of arsenic contaminated land. *Environmental Pollution*, v. 118, p. 453-461, 2002.

Authors Contact

Palmieri, Helena Eugênia Leonhardt¹; Nalini, Hermínio Arias Jr²; Menezes, Maria Ângela de Barros Correia¹; Leonel, Liliam Viana¹; Barbosa, João Batista Santos¹; Pereira, José dos Santos Jorge¹

¹Nuclear Technology Development Centre/ National Commission for Nuclear Energy (CDTN/CNEN) Belo Horizonte, Minas Gerais, Brazil, e-mail: help@cdtn.br

²Federal University of Ouro Preto (UFOP), Geological Department, Ouro Preto, Minas Gerais, Brazil, e-mail: nalini@degeo.ufop.br

Original Paper

Arsenic Speciation in Plant Samples from the Iron Quadrangle, Minas Gerais, Brazil

Birgit Daus^{1,*}, Rainer Wennrich¹, Peter Morgenstern¹, Holger Weiß¹, Helena Eugênia Leonhardt Palmieri², Hermínio Arias Nalini³, Liliam Viana Leonel², Roberto Pellacani Guedes Monteiro², and Rubens Martins Moreira²

¹ UFZ – Centre for Environmental Research Leipzig-Halle, Leipzig, Germany

² Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear/Comissão Nacional de Energia Nuclear – CDTN/CNEN, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brazil

³ Departamento de Geologia, Universidade Federal de Ouro Preto, (Degeo/UFOP), Ouro Preto, Minas Gerais, Brazil

Received October 10, 2004; accepted May 24, 2005; published online August 22, 2005

© Springer-Verlag 2005

Abstract. Several plants, especially ferns, have been shown to tolerate and accumulate high arsenic concentrations in soils. The leaves and roots of the ferns *Pteris vittata* (Chinese brake) and *Pityrogramma calomelanos* as well as a medical plant (*Baccharis trimera*) were sampled together with their associated soils in a region impacted by ore mining, the Iron Quadrangle in Brazil, where arsenic concentrations in the soils vary sharply (6–900 $\mu\text{g g}^{-1}$). The bioaccumulation factors were found to be low compared to the literature data, which can be explained by the low water-soluble fraction of arsenic in soil. The arsenic species in the plants were mainly arsenite. In comparison to the rhizoid samples, the concentrations of arsenic were higher in the leaves of the fern samples. The medical plant behaved differently. The bioaccumulation factor was low (0.7), and trimethylarsine oxide was detected as the third arsenic species beside arsenite and arsenate in both the roots and the leaves.

Key words: Arsenic speciation; ferns; bioaccumulation; Iron Quadrangle.

The Iron Quadrangle in the Brazilian state of Minas Gerais is considered one of the richest mineral-bearing

regions in the world [1–3]. It is well-known for the occurrence of iron and gold ores. The region contains many active and abandoned gold mines. The active ones include Morro Velho, Raposos, Cuiabá and São Bento, while the disused ones include the famous Passagem de Mariana, not to mention a host of smaller mines (Caeté, Juca Vieira, Santa Quitéria, etc.). The gold ore from these mines is rich in arsenic, the As/Au ratios ranging from 300 to 3000. Mine operators used to produce As oxide as a byproduct in Nova Lima and Passagem de Mariana. Dressing materials were usually disposed of alongside the river or simply dumped in the drainage system (e.g. Carmo River in Passagem de Mariana). Nowadays, large dams have been built to store the tailings, and the effluents are treated in compliance with environmental regulations [4].

Plant samples along with their respective soils were collected in the region which could well be affected by contaminated waste from old gold mines. A large number of fern species including *Pteris vittata* and also medicinal plants can be observed in this region.

Various plants have been found in the past to accumulate arsenic. This phenomenon has been described for water plants such as watercress (*Lepidum sativum*) [5] and brown macro-algae [6], which can accumulate

* Author for correspondence. E-mail: birgit.daus@ufz.de

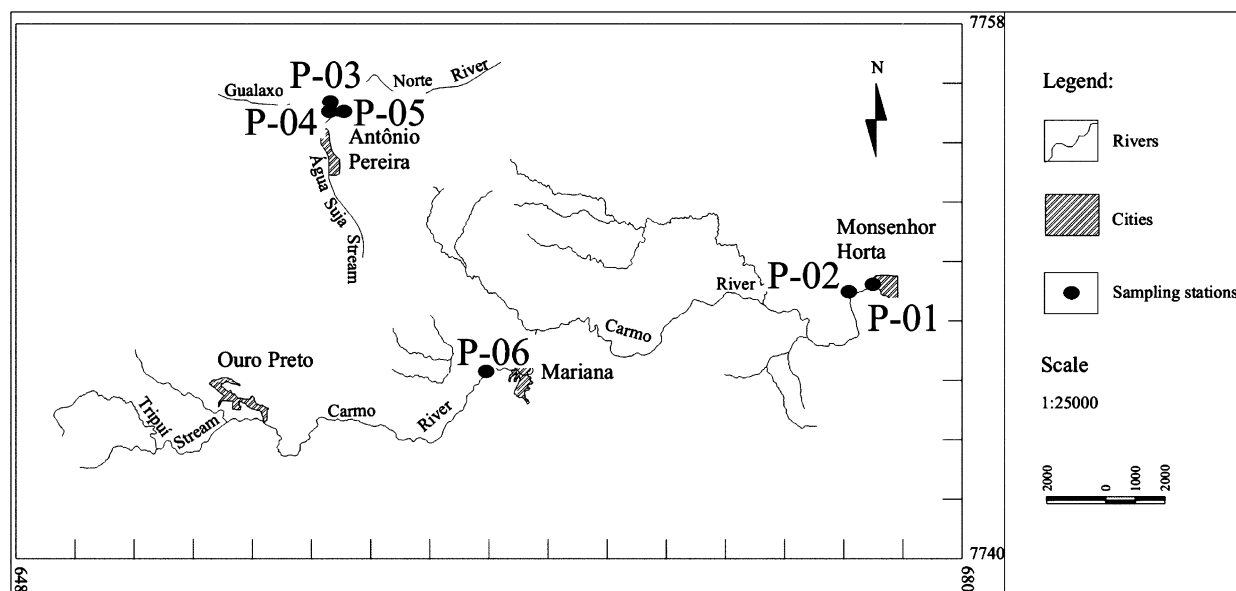


Fig. 1. Map of sampling sites (P-01 to P-06)

10,000 times the arsenic concentration of that in their ambient seawater. High concentrations of arsenic have also been found in various plants growing on contaminated mine sites [7–10].

The fern *Pteris vittata* (Chinese brake) was found to be a hyperaccumulator of arsenic [11]. This species, along with another fern (*Pityrogramma calomelanos*), a herb (*Mimosa Pudica*), and a shrub (*Melastoma malabathricum*), were proposed for use in phytoremediation due to their high bioaccumulation factors, short life cycle, high propagation rates, wide distribution, large shoot mass and ability to tolerate high arsenic concentrations in soils [7]. The herb under investigation (*Baccharis trimera*) was selected because it produces a large mass of leaves on the one hand and because it grows in places where the fern is also found. Furthermore, it should be mentioned that this herb is used for a variety of therapeutic purposes in South America (e.g. anemia, angina, blood detoxification, bronchitis, diabetes, diarrhea, fevers, flu, gastritis, hepatic disorders, malaria), and in large quantities as well.

Two species of ferns (*Pteris vittata* and *Pityrogramma calomelanos*) and the medicinal plant (*Baccharis trimera*) were collected together with their respective soils along Carmo River between Mariana and Monsenhor Horta and along Água Suja Stream in Antônio Pereira district. Carmo River (Fig. 1) flows in an easterly direction through the cities of Ouro Preto and Mariana before joining the Piranga River, one of the sub-basins of the Doce River. The aims of this

study were to investigate the uptake of arsenic by these plants under environmental conditions as well as the arsenic species in the plants.

Experimental

Sampling

The samples were collected in February and March 2003 as described in Table 1, the sites are shown in Fig. 1. The fern samples (*Pteris vittata*) were divided into leaves and rhizoids. In addition, leaves from a different kind of fern (*Pityrogramma calomelanos*) and leaves and roots from one medicinal plant (*Baccharis trimera*) were also taken. Soil samples were collected at the same sites. The soil samples were air-dried and sieved into granulometric fractions. The finest-grained fraction (<250 mesh) consisting of silt and clay was used for analysis. The leaves and roots were washed thoroughly with tap water, rinsed with deionized water and sliced into small pieces. After freeze-drying, the samples were ground and sieved (<0.5 mm) prior to analysis.

Extractions

A moderate procedure [8] was used to extract the arsenic species from the plant samples. The freeze-dried fern samples (0.5 g) were extracted with 10 mL distilled water for 2 hours by horizontal shaking (150 rpm). Thereafter, the solutions were centrifuged with filtration inserts (0.45 μ m). An aliquot of the extract was immediately injected for chromatographic separation.

To determine the total concentration of arsenic, about 300 mg plant material was digested by means of a microwave system (Multiwave, Perkin Elmer) using a mixture of 5 mL nitric acid (65% v/v; suprapur, Merck) and 0.5 mL H₂O₂ (30% v/v, suprapur, Merck). The following regime was employed: after initial reaction in the open vessels for about 1 hour, the vessels were sealed and heated to 260 °C within 20 minutes under a pressure of 7.5 MPa. These

Table 1. Sampling site numbers, codes and description of samples

Site	Longitude/latitude	Sample	Sample code	Local description
P-01	676 762	<i>Pteris vittata</i> (leaves/rhizoid)	PMH1/RPMH1	Near Carmo River –
	7 749 122	Soil	SPH1	Monsenhor Horta district
P-02	676 291	<i>Pteris vittata</i> (leaves/rhizoid)	PMH2/RPMH2	Near Carmo River –
	7 748 956	Soil	SPH2	Monsenhor Horta district
P-03	658 496	<i>Pteris vittata</i> (leaves/rhizoid)	PAP1/RPAP1	Near Água Suja Stream –
	7 755 208	Soil	SPP1	Antonio Pereira district
P-04	658 395	<i>Pteris vittata</i> (leaves/rhizoid)	PAP2/RPAP2	Near Água Suja Stream –
	7 755 080	Soil	SPP2	Antonio Pereira district
P-05	658 496	<i>Baccharis trimera</i> (leaves/roots)	CAP/RCAP	Near Água Suja stream –
	7 755 208	Soil	SCAP	Antonio Pereira district
P-06	663 945	<i>Pteris vittata</i> (leaves)	PMC	Near Carmo River –
	7 746 302	Soil	SPMC	Mariana City
			<i>Pityrogramma calomelanos</i> (leaves)	CMC

conditions were maintained for a further 20 minutes. After cooling, the vessels were opened and the resulting solution was transferred to PE bottles. About 10 mL deionized water was used to clean the vessels. This was added to the sample. Then additional deionized water was used to top up the samples to a volume of 25 mL.

The total concentrations of selected elements in the soil samples were determined in dried (105 °C) and ground material (<100 µm) by means of energy-dispersive X-ray fluorescence (EDXRF). The samples were mixed with stearine wax (Hoechst) as binder at a ratio of 80:20 w/w and subsequently pressed into pellets at 200 MPa (i.d. 32 mm).

The soil samples were also digested in *aqua regia*. The *aqua regia*-soluble content of metals was determined according to DIN ISO 11466. To do so, 3 g solid material was heated for 2 hours with 21 mL of hydrochloric acid (32% v/v, suprapur) and 7 mL nitric acid (65% v/v, suprapur). The cooled extracts were centrifuged. The supernatant was diluted with deionized water to 100 mL and subsequently used for the determination of elements.

The water-extractable amount of arsenic in soil was determined by shaking 6 g of the sample with 20 mL deionized water for 2 hours. The arsenic concentration was measured in the supernatant after centrifugation.

Analysis

XRF

A set of different certified reference materials (CRMs) was used for calibration in the XRF analysis of soil samples. They included geochemical materials 07402, 07406, 07407, 07409 (GBW series), SY2 (CANMET), sediments 07310 to 07312 (GBW series), NBS 2704, RM8407, RM8408 (all NIST), STSD-2, LKSD-4, PACS-1, CRM 277 (CANMET), and soil samples SRM series 2709 to 2711 (NIST). The X-ray fluorescence measurements were carried out with an energy-dispersive spectrometer (X-LAB2000, Spectro A.I.).

ICP Atomic Emission Spectrometry

The leachable amounts of Al, Ca, Fe, and Mn were determined using an ICP atomic emission spectrometer (ICP-AES) with cross-flow nebulization (CIROS, Spectro A.I.). Depending on the composition of the matrix, emission lines without interferences and positions for background correction had been selected. ICP-AES measurements were performed in undiluted and diluted samples because of the wide ranges in concentration of the different analytes. Compromise conditions were used to reduce the time for determina-

tion. Both external calibration with matrix-matched samples and the standard addition technique were employed. The calibration range based on diluted ICP multi-element standard solution Merck IV was found to be between a few µg L⁻¹ and 10 mg L⁻¹. This means the leachates need to be diluted to this concentration range if there are higher concentrations in the extracts.

ICP Mass Spectrometry

To determine the total concentration of arsenic and a number of other selected elements (Cu, Ni), ICP (quadrupole) mass spectrometry was used. All ICP-MS measurements (ELAN 5000, Perkin Elmer) were done by pneumatic nebulization (cross flow) using compromise parameters. The aqueous samples resulting from microwave digestion were used both undiluted and diluted 1 + 9 with deionized water. The calibration range was fitted to a concentration range of relevance for the aqueous samples investigated.

IC-ICP-MS

A coupled system of ion chromatographic separation and ICP-MS detection was used for speciation analysis. The method has been described elsewhere [12]. Ion chromatographic separation (Beckman GOLD, equipped with Dionex AG7 and AS7 columns) coupled with ICP-MS (PQExCell, Thermo) was applied. Chromatographic separation was realized by a gradient flow of 0.4 and 50 mM HNO₃.

Mixed standards containing arsenite (As(III), from NaAsO₂ MERCK), arsenate (As(V), Titrisol MERCK), dimethylarsinic acid (DMA, MERCK), arsenobetain (AsB) and trimethylarsine oxide (TMAO) were used for calibration. AsB and TMAO were kindly provided by the Institute of Analytical Chemistry, Karl Franzens University, Graz, Austria.

Results and Discussion

The total concentrations determined in the soil and plant samples were found to vary sharply. Table 2 summarizes the total concentrations of the soils where the plants grow. The concentrations measured after *aqua regia* digestion by ICP-MS and the total concentrations determined by XRF tallied well for most elements shown with respect to analytical error and possible sample inhomogeneities.

Table 2. Total concentrations [$\mu\text{g g}^{-1}$] determined in the soil samples taken together with the plant samples (upper line *aqua regia* extract; lower line XRF values)

Soil	Corresponding plant	Method	As	Fe	Mn	Cu	Ni	Al	Ca
SPH1	PMH1	ICP-MS/AES*	8	56700	221	35	41	169000	3470
		XRF	12	57000	333	33	58	189000	3590
SPH2	PMH2	ICP-MS/AES*	226	137000	1470	38	41	72300	4890
		XRF	304	136000	1490	40	74	108000	4940
SPP1	PAP1	ICP-MS/AES*	10	279000	1160	24	18	20500	7800
		XRF	30	285000	1135	30	44	78500	7660
SPP2	PAP2	ICP-MS/AES*	56	475000	6720	25	16	37300	13500
		XRF	97	460000	6680	27	25	42300	12900
SPMC	PMC	ICP-MS/AES*	868	325000	3730	40	60	39100	939
		XRF	900	330000	3720	46	81	58700	800
SCAP	CAP	ICP-MS/AES*	6	300000	682	18	15	5520	110
		XRF	15	299000	665	21	43	83500	<500

* ICP-AES for Fe, Mn, Al, Ca and ICP-MS for As, Cu, Ni as analytical method.

Table 3. Results of arsenic speciation in the water extracts of the various plant samples compared with the analysis of the total concentration determined after digestion (ICP-MS measurements)

Sample	As(III) [$\mu\text{g g}^{-1}$]	DMA [$\mu\text{g g}^{-1}$]	As(V) [$\mu\text{g g}^{-1}$]	AsB [$\mu\text{g g}^{-1}$]	TMAO [$\mu\text{g g}^{-1}$]	As sum [$\mu\text{g g}^{-1}$]	As total [$\mu\text{g g}^{-1}$]	% extracted
PMH1	51	n.d.	33	n.d.	n.d.	84	83	101
RPMH1	25	n.d.	25	n.d.	n.d.	50	51	98
PMH2	65	n.d.	58	n.d.	n.d.	123	107	115
RPMH2	60	n.d.	49	n.d.	n.d.	109	190	57
PAP1	198	n.d.	119	n.d.	n.d.	300	330	91
RPAP1	132	n.d.	88	n.d.	n.d.	219	230	95
PAP2	82	n.d.	106	n.d.	n.d.	188	180	104
RPAP2	180	n.d.	58	n.d.	n.d.	238	120	198
PMC	1897	n.d.	945	n.d.	n.d.	3140	2550	125
CMC	1039	n.d.	550	n.d.	n.d.	1589	1710	92
CAP	0.12	n.d.	11.7	n.d.	0.35	12.2	11	111
RCAP	0.21	n.d.	0.3	n.d.	0.23	0.74	0.75	99

The high variability in arsenic contamination indicating different levels of impact by the mining activities is especially striking. The highest values were found in the SPMC soil (about 900 mg kg^{-1}) originating from the site where waste from the Passagem Mariana mine had previously been dumped. The soil from the SPH2 site was also characterized by an elevated concentration of arsenic. By contrast, the level of arsenic contamination in the other soils was found to be relatively low.

As shown in Table 3, enhanced concentrations of arsenic were detected in the leaves and rhizoids of all the fern samples studied (both *Pteris vittata* and *Pityrogramma calomelanos*). This can be attributed to an accumulation of arsenic in all the fern samples, particularly in the leaves, except for PMH2 (Table 3, Column 8). An important parameter for the accumulation of elements in plants is the bioaccumulation factor, which is defined as the quotient of the concentration in the leaves and in the soil. The mean bioac-

cumulation factor was 2.7 for all the ferns analysed. This is much less than in other studies (see Table 4), where enrichment factors of up to 120 have been observed. However, since no reliable data is available concerning the age of plants and growth conditions at

Table 4. Bioaccumulation factors for ferns growing at different contaminated sites

As concentration [$\mu\text{g g}^{-1}$]		Bioaccumulation factor	Reference
Soil	Fern		
6	438	73	[11] ^a
500	21290	43	[11] ^a
1500	22630	15	[11] ^a
200	5000	25	[16] ^a
5	400–600	80–120	[16] ^a
50–23400	120–1540	0.07–7.42	[17] ^a
510	5130	10	[15] ^b
135	5210	39	[15] ^b
900	2550	2.8	this study ^b
30	330	11	this study ^a

^a *Pteris vittata*, ^b *Pityrogramma calomelanos*.

different locations for open land, ascertaining a correlation between the concentrations of arsenic in the soil and in plants is very difficult. One indicator of the bioavailability of arsenic in soil may be the water-extractable amount. Table 5 summarizes the concentrations of arsenic measured in the soil samples and its calculated percentage of the total content. The concentrations in the extracts were very low. Less than

0.2% of the total arsenic content was water-soluble and therefore easily available to the ferns. This seems to indicate the low bioaccumulation rate in the ferns found in this study. A correlation between the water-extractable amount of arsenic in soils and the uptake by *Pteris vittata* had been found previously [13].

The arsenic species in the plant materials were analyzed after moderate extraction with distilled water by IC-ICP-MS. Figure 2 shows an ion chromatogram of a mixed standard solution. The five arsenic species expected in the plant material as well as in the standard reference material are well separated.

The concentrations of arsenic species found in the various samples (in comparison to the total concentrations) are listed in Table 3. The extraction of arsenic species by the procedure using deionized water as extraction agent is suitable. No unidentified peaks were detected in the extracts.

Table 5. Water-extractable amount of arsenic from the soil samples

Sample	Water-extractable As [$\mu\text{g g}^{-1}$]	% of total As
SPH1	0.023	0.19
SPH2	0.375	0.12
SPP1	0.016	0.05
SPP2	0.003	0.003
SPMC	0.152	0.016
SCAP	0.030	0.20

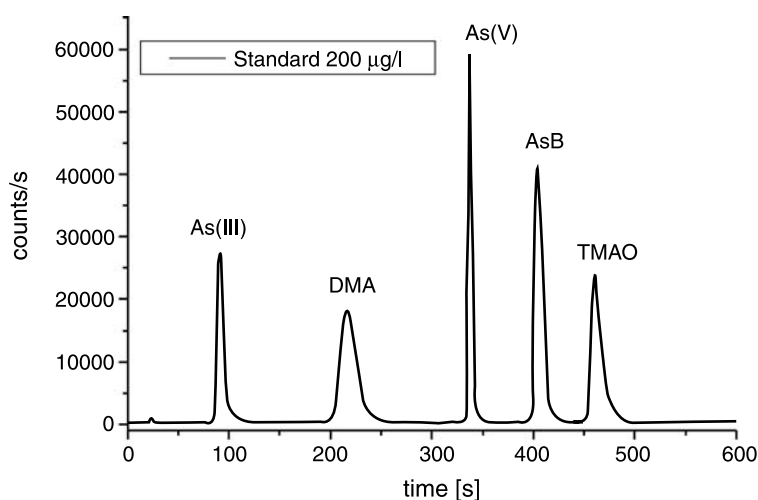


Fig. 2. Chromatogram of a mixed standard solution

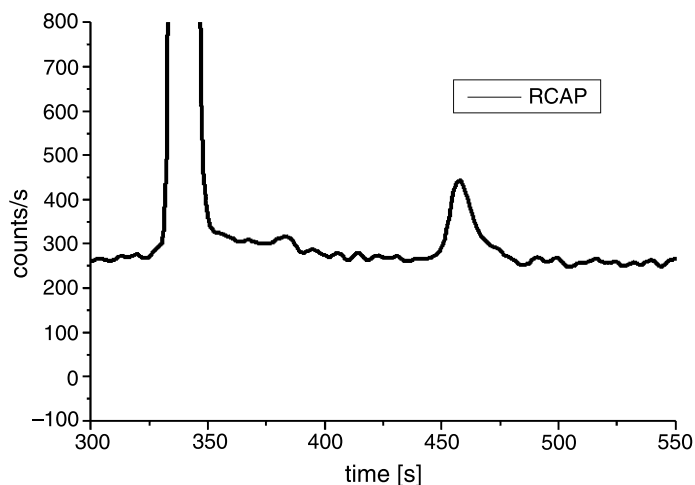


Fig. 3. Magnified view of the chromatogram of the RCAP sample, TMAO peak at 460s

The main species in the fern samples were arsenite and smaller concentrations of arsenate, confirming the findings of Zhang et al. [14] and Francesconi et al. [15].

The CAP (*Baccharis trimera*) samples (leaves and roots) were the only samples in which another arsenic species besides arsenite and arsenate – trimethylarsine oxide (TMAO) – was identified and quantified in trace concentrations. The enlarged magnified peak of RCAP is shown in Fig. 3. However, it is an indicator of the biotransformation of the inorganic arsenic species in this plant. The total concentrations in this plant were low ($<15 \mu\text{g g}^{-1}$ wet weight, moisture 10–12%). In view of the foodstuffs regulations of the World Health Organization (WHO), which state the maximum tolerance to be less than $2 \mu\text{g kg}^{-1}$ per day, the daily intake of *Baccharis trimera* by an adult weighing 75 kg should not exceed 10 g.

Conclusions

The uptake of arsenic into ferns and a medicinal plant was investigated in a field sites effected by mining activities. The uptake rates (bioaccumulation factors) are low in comparison to other literature data. The low water solubility was found to be the reason for this phenomenon. It seems to be a suitable method to estimate roughly the bioavailability of arsenic for ferns by measurement the water solubility of arsenic in the soil samples.

In agreement to literature data, the main species in the fern leaves is arsenite. Three arsenic species (arsenite, arsenate and trimethylarsine oxide (TMAO)) were detected in the samples of the medicinal plant *Baccharis trimera*. The occurrence of TMAO in the leaves as well as in the roots may be an indicator for a

biotransformation of the inorganic arsenic species within the plant.

Acknowledgements. The authors would like to thank DLR (WTZ 99/008) and CNPQ (690018/01) for the financial support kindly provided for this German-Brazilian co-operation.

References

- [1] Brazil Gold'91 – The economics, geology, geochemistry and genesis of gold deposits. Proceedings, Symposium Brazil Gold'91, 13–17 May 1991, Belo Horizonte
- [2] Costa, A T, Nalini Jr H A, Lena J C (2000) Water quality parameters in iron mine regions. Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais State, Brazil. In: 31st International Geological Congress, Rio de Janeiro, Abstract Volume, (CDROM)
- [3] Matschullat J, Borba R P, Deschamps E, Figueiredo B R, Gabrio T, Schwenk M (2000) Appl Geochem 115: 181
- [4] Borba R P (2002) Arsênio em ambiente superficial: processos geoquímicos naturais e antropogênicos em uma área de mineração aurífera. PhD. Thesis, State University of Campinas, Geoscience Institute, São Paulo, Brazil
- [5] Robinson B, Duwig C, Bolan N, Kamnathasan M, Saravanan A (2003) Sci Tot Environ 301: 67
- [6] Francesconi K A, Edmonds J S (1997) Adv Inorganic Chem 44: 147
- [7] Visoottiviseth P, Francesconi K, Sridokchan W (2002) Environ Poll 118: 453
- [8] Mattusch J, Wennrich R, Schmidt A-C, Reißer W (2000) Fresenius J Anal Chem 366: 200
- [9] Porter E K, Peterson P J (1975) Sci Tot Environ 4: 365
- [10] Blech J, Poschenrieder C, Llugany M, Barceló J, Tunc P, Tobias F J, Barranzuela J L, Vásquez E R (1997) Sci Tot Environ 203: 83
- [11] Ma L Q, Komart K M, Tu C, Zang W, Cai Y, Kennelly E D (2001) Nature 409: 579
- [12] Landsborough S, Mattusch J, Wennrich R (1999) Fresenius J Anal Chem 363: 577
- [13] Cao X, Ma L Q, Shiralipour A (2003) Environ Poll 126: 157
- [14] Zhang W, Cai Y, Tu C, Ma L (2002) Sci Tot Environ 300: 167
- [15] Francesconi K, Visoottiviseth P, Sridokchan W, Goessler W (2002) Sci Tot Environ 184: 27
- [16] Cao X, Ma L Q, Tu C (2004) Environ Poll 128: 317
- [17] Chen T, Wei C, Huang Z, Huang Q, Lu Q, Fan Z (2002) Chin Sci Bull 47(11): 902

Quantification and speciation of mercury in soils from the Tripuí Ecological Station, Minas Gerais, Brazil

Helena E.L. Palmieri^{a,*}, Hermínio A. Nalini Jr.^b, Liliam V. Leonel^a,
Cláudia C. Windmüller^c, Regis C. Santos^a, Walter de Brito^a

^a Nuclear Technology Development Centre/National Commission for Nuclear Energy, Caixa Postal 941, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brazil

^b Federal University of Ouro Preto, Geological Department, Morro do Cruzeiro, s/n, Ouro Preto, Minas Gerais, Brazil

^c Federal University of Minas Gerais, ICEx, Chemistry Department, Antonio Carlos av., 6627, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brazil

Received 15 October 2004; received in revised form 12 May 2005; accepted 26 September 2005

Available online 27 December 2005

Abstract

Contents of total mercury, organic carbon, total sulfur, iron, aluminum and grain size and clay mineralogy were used along with Pearson's correlation and Hg thermal desorption technique to investigate the presence, distribution and binding behavior of Hg in soils from three depths from the Tripuí Ecological Station, located near Ouro Preto, Minas Gerais State, Brazil. The soils studied had predominantly medium and fine sand texture (0.59–0.062 mm), acid character and Hg contents ranging from 0.09 to 1.23 µg/g. The granulometric distribution revealed that Hg is associated with coarse sand (2–0.59 mm) and silt and clay (<0.062 mm) and presents similar Hg concentrations in both fractions. Mercury distribution in soil profiles showed that Hg was homogeneously distributed throughout the depths at most sites. Hg thermal desorption curves show that mercury occurs not only as Hg²⁺ predominantly bound to organic components in most of the samples, but also in the form of cinnabar in some. Pearson's correlation confirmed that mercury is associated with organic matter and sulfur and possibly with sulfur-bearing organic matter in most samples.

© 2005 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Mercury; Soils; Tripuí Ecological Station; CVAAS; Hg thermal desorption

1. Introduction

For decades, the Tripuí Ecological Station (TES) has been the object of interest of many studies due to its historical, ecological, and environmental importance. It was turned into an ecological station in 1981 due to the discovery of the invertebrate, *Peripatus acacioi*, a prob-

able ancestor of annelids and arthropods (Guimarães Neto, 1999) in 1954. It lies in Quadrilátero Ferrífero, a region of rudimentary gold mining in the late 17th century (Eschewge, 1979; Guimarães Neto, 1999). Even though there is no evidence that gold miners might have used Au–Hg amalgamation in the TES area (Busher, 1992), mercury was found in sediments and some plant species as reported by Cruz (2002), Busher (1992) and Palmieri et al. (2003).

Mercury occurs on Earth's crust as more than 20 minerals. Cinnabar (HgS) and the free mercury (Hg⁰) are the main natural mercury sources found in soils and aquatic environments (Salomons et al., 1995). Due to

* Corresponding author. Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, Serviço de Química e Radioquímica, Caixa Postal 941 CEP-30.123-970 Belo Horizonte, Minas Gerais, Brazil. Tel.: +55 31 3499 3181; fax: +55 31 3499 3550.

E-mail address: help@cdtn.br (H.E.L. Palmieri).

the extremely low solubility of HgS ($10^{-54} \text{ mol dm}^{-3}$), it has fundamental importance in the immobilization of Hg under low oxygenation and in slightly oxidant-to-reducing environmental conditions. However, under altered conditions, it may become soluble (Moore and Ramamoorthy, 1984).

Depending on redox conditions, inorganic Hg may occur in three different states, Hg^{2+} , Hg^0 , and Hg_2^{2+} . The last two are normally found in soil. pH and Cl^{-1} concentration are also key parameters in determining the speciation and the chemical transformations of mercury in soil solution. Due to the large susceptibility of Hg^{2+} to form complexes, only a minute fraction of this ion occurs in soil solution. The major fraction is either bound to soil minerals or adsorbed onto solid inorganic and organic surfaces (Steinnes, 1995).

Anderson (1979) demonstrated a close correlation between Hg and organic matter in acid soils, whereas in slightly acid and neutral soils ($\text{pH} > 6$), the co-variation between Hg and Fe was stronger than that between Hg and organic matter. The formation of organic Hg complexes is largely due to the affinity of Hg^{2+} and its inorganic compounds for sulfur-containing functional groups (Shuster, 1991; Xia et al., 1999).

Due to the high affinity of Hg for organic matter and minerals, soil Hg leaching rates are very low and are mostly associated with dissolved organic matter

(Anderson, 1979; Shuster, 1991; Mierle and Ingram, 1991).

The determination of Hg by thermal desorption/atomic absorption technique was initially applied in geochemical prospection (Azzaria and Webber, 1969), and in recent years, it has proved to be useful to distinguish different Hg-binding forms (Hg phases) by their thermal release characteristics (Windmüller et al., 1996; Biester et al., 2000; Higuera et al., 2003).

The aim of this work was to investigate the presence, distribution and binding behavior of Hg in soil samples collected at three depths on the banks of the main streams and near a pond in TES. Total Hg was determined by cold vapor atomic absorption spectrometry (CVAAS) and Hg phases were determined by thermal desorption atomic absorption spectrometry (TDAAS). Factors that govern the mobility of mercury such as organic carbon, pH, total sulfur, iron and aluminum contents and clay mineralogy were also examined.

2. Study area

The area studied lies between UTM coordinates “23 K; 648000/653000 E and 7743500/7747500 N” and comprises an area of approximately 7 km². The Tripuí Ecological Station (TES) (Fig. 1) has an area of 3.37 km² and is located in the Tripuí Stream valley, about 3

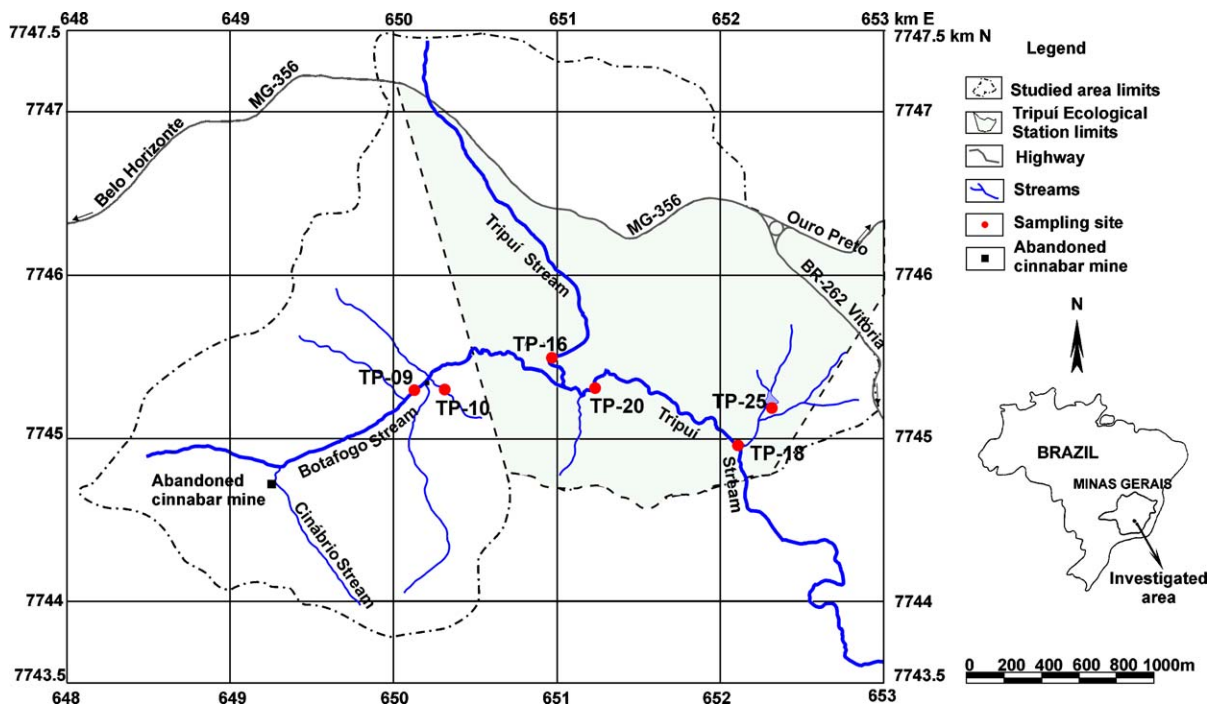


Fig. 1. Sampling site location in the area investigated in Minas Gerais State, Brazil.

km away from Ouro Preto City. One of the main tributaries of Tripuí Stream, Botafogo Stream, flows fast and its riversides present dense vegetation. It meets the Cinábrio Stream at its source, which drains the surroundings of an abandoned cinnabar mine.

3. Methods

3.1. Sample collection and grain size fractionation

Soil samples were collected on stream banks in February 2003 at the following sites: TP-09 (Botafogo Stream), TP-10 (a tributary of Botafogo Stream), TP-16 (Tripuí Stream upstream its confluence with Botafogo Stream), TP-18 and TP-20 (Tripuí Stream downstream its confluence with Botafogo Stream), TP-25 (Fortes pond shore). One track sediment sample (SDT) was also collected at TP-09. Sampling sites are shown in Fig. 1, and sample identifications are given in Table 1.

Approximately 0.5 kg of soil was collected at three different depths, 30, 60 and 90 cm, at all sampling sites using a deep sampling handle (JMC back-saver handle). Samples were kept in polyethylene bags and air dried and fractionated in laboratory by sieving in three grain sizes (2–0.59 mm, 0.59–0.062 mm, and <0.062 mm) to determine the relation between particle size and Hg retention. Each fraction was weighed and the percent weight of the each fraction was calculated (Table 1).

3.2. Analytical techniques

To determine total mercury, 0.20–0.30 g of soil samples was digested with a mixture of HNO₃/H₂SO₄ (1:2, v/v), potassium permanganate, potassium persulfate in a closed Teflon vessel (22 ml) at 75 °C for 16 h. Before analysis, hydroxylamine hydrochloride was added to reduce excess permanganate, and the sample was diluted to 50 ml with deionized water. Total mercury was determined by CVAAS using a Perkin Elmer flow-injection mercury system, FIMS 400 (detection limit of 5 ng/g). Standard reference material 2709, San Joaquin soil 1.40 ± 0.08 µg/g Hg from the National Institute of Standards and Technology (NIST), USA and GBW 07404 0.590 ± 0.034 µg/g Hg from the National Research Center, China, were used to evaluate the analytical accuracy within 5%. The concentrations measured were 1.32 ± 0.14 µg/g Hg and 0.60 ± 0.07 µg/g Hg, dry weight, with recovery rates of 94% and 102%, respectively. Moisture was determined by weight loss in a separate sub-sample by drying at 110 °C for 2 h.

For pH determination, dry soil was mixed with 1–2.5-fold its water weight and shaken. Measurement was carried out in the supernatant solution 60 min after preparation using Metrohm 744 pH meter.

Determination of Hg phases by solid-phase Hg thermal desorption is based on the specific thermal desorption or decomposition of Hg compounds from solids at different temperatures. Hg thermal desorption curves (TDCs) were obtained according to Windmüller et al. (1996). The system consists of an electronically controlled heating unit and an Hg detection unit. The samples (masses varying from 500 to 3000 mg) were heated at a rate of 33 °C/min from room temperature to 570 °C. A constant nitrogen flow (200 ml/min) passed through the samples carried thermodesorbed vapors to the detection cell of an atomic absorption spectrometer (GBC 932-AA). Mercury was detected at 253.7 nm. Interference, mainly from pyrolytic organic matter, was compensated by continuous deuterium background correction. The Hg TDC shows the release of Hg⁰ vs. temperature.

Mercuric sulfide red (99%, Fluka) and cinnabar found in the region studied were used as standards for Hg thermal desorption curve of synthetic red cinnabar (HgS) and natural red cinnabar. Standard materials were prepared by solid dilution with quartz powder. Standard Hg⁰ (Raposo et al., 2003) and standard Hg in humic acid (Valle, 2005) were obtained through the same thermal desorption/atomic absorption system and under the same work conditions.

The level of organic matter in soils was assessed by measuring organic carbon in all samples. Organic carbon was determined by the Walkley–Black method (EMBRAPA, 1997). This method is based on the oxidation of C by acid dichromate and titration of excess dichromate with ammonium iron(II) sulfate hexahydrate solution.

Iron, aluminum and sulfur were analyzed by X-ray fluorescence spectrometry (Rigaku 3134), and mineralogical analysis of the samples was carried out with a Rigaku X-ray diffractometer.

The physico-chemical parameters and Hg contents measured were analyzed using STATISTICA for Windows, version 6.0 for linear correlation (Pearson's correlation).

4. Results and discussion

4.1. Sample characterization and Hg quantification

X-ray diffraction analyses of bulk mineralogy reveal that the soil samples consist primarily of quartz (SiO₂),

Table 1
Distributions of mercury and organic carbon concentrations in different size fractions at three soil depths

Sampling Sites	pH range	Size fractions (mm)	Depth (30 cm)			Depth (60 cm)			Depth (90 cm)					
			Sample	Grain size (%)	Hg ($\mu\text{g/g}$)	Organic carbon (%)	Sample	Grain size (%)	Hg ($\mu\text{g/g}$)	Organic carbon (%)	Sample	Grain size (%)	Hg ($\mu\text{g/g}$)	Organic carbon (%)
TP-09	5.1–5.6	2.0–0.59	SA1d	22	1.08 \pm 0.12	5.0 \pm 0.2	SA2d	13	1.23 \pm 0.12	2.6 \pm 0.1	SA3d	13	0.62 \pm 0.06	3.8 \pm 0.2
			SA1g	61	0.91 \pm 0.09	4.6 \pm 0.2	SA2g	71	0.48 \pm 0.05	2.0 \pm 0.1	SA3g	72	0.39 \pm 0.04	2.0 \pm 0.1
			SA1h	17	1.18 \pm 0.12	5.3 \pm 0.2	SA2h	16	0.94 \pm 0.09	2.7 \pm 0.1	SA3h	15	0.79 \pm 0.08	2.8 \pm 0.1
TP-10	5.0–5.2	2.0–0.59	SB1d	24	0.21 \pm 0.02	3.3 \pm 0.2	SB2d	28	0.11 \pm 0.01	1.0 \pm 0.1	SB3d	23	0.09 \pm 0.02	1.8 \pm 0.1
			SB1g	51	0.17 \pm 0.02	3.1 \pm 0.2	SB2g	40	0.15 \pm 0.01	1.7 \pm 0.1	SB3g	55	0.11 \pm 0.01	2.1 \pm 0.1
			SB1h	25	0.23 \pm 0.02	3.5 \pm 0.2	SB2h	32	0.17 \pm 0.02	1.4 \pm 0.1	SB3h	22	0.11 \pm 0.01	1.4 \pm 0.1
TP-16	5.1–5.7	2.0–0.59	SC1d	5	0.16 \pm 0.02	6.8 \pm 0.2	SC2d	12	0.28 \pm 0.03	3.4 \pm 0.2	SC3d	5	0.18 \pm 0.02	4.6 \pm 0.2
			SC1g	68	0.12 \pm 0.01	2.0 \pm 0.1	SC2g	62	0.15 \pm 0.01	1.9 \pm 0.1	SC3g	57	0.12 \pm 0.01	1.7 \pm 0.1
			SC1h	27	0.16 \pm 0.02	1.7 \pm 0.1	SC2h	26	0.27 \pm 0.03	2.1 \pm 0.1	SC3h	38	0.25 \pm 0.02	1.7 \pm 0.1
TP-18	5.3–5.7	2.0–0.59	SF1d	12	0.27 \pm 0.03	12.0 \pm 0.3	SF2d	14	0.67 \pm 0.07	4.8 \pm 0.2	SF3d	24	0.70 \pm 0.07	5.8 \pm 0.2
			SF1g	52	0.38 \pm 0.04	3.9 \pm 0.2	SF2g	42	0.55 \pm 0.05	2.7 \pm 0.1	SF3g	50	0.47 \pm 0.05	2.9 \pm 0.1
			SF1h	36	0.60 \pm 0.06	3.5 \pm 0.2	SF2h	44	0.75 \pm 0.07	1.9 \pm 0.1	SF3h	26	0.63 \pm 0.06	2.4 \pm 0.1
TP-20	5.2–5.7	2.0–0.59	SD1d	7	0.29 \pm 0.03	2.7 \pm 0.1	SD2d	10	0.22 \pm 0.02	1.3 \pm 0.1	SD3d	16	0.28 \pm 0.03	0.8 \pm 0.1
			SD1g	80	0.22 \pm 0.02	1.0 \pm 0.1	SD2g	77	0.21 \pm 0.02	0.8 \pm 0.1	SD3g	75	0.24 \pm 0.02	0.4 \pm 0.1
			SD1h	13	0.37 \pm 0.04	2.3 \pm 0.1	SD2h	13	0.43 \pm 0.04	1.6 \pm 0.1	SD3h	9	0.39 \pm 0.04	1.3 \pm 0.1
TP-25	5.7–6.0	2.0–0.59	SE1d	9	0.76 \pm 0.08	3.4 \pm 0.2	SE2d	10	0.88 \pm 0.09	2.7 \pm 0.1	SE3d	10	0.88 \pm 0.09	2.3 \pm 0.1
			SE1g	40	0.38 \pm 0.04	1.4 \pm 0.1	SE2g	40	0.53 \pm 0.05	0.7 \pm 0.1	SE3g	41	0.58 \pm 0.06	1.2 \pm 0.1
			SE1h	51	0.51 \pm 0.05	<0.1	SE2h	50	0.77 \pm 0.08	<0.1	SE3h	49	0.83 \pm 0.08	<0.1

Table 2
Distributions of aluminum, iron, and sulfur concentrations in different size fractions at three soil depths

Sampling sites	Size fractions (mm)	Depth (30 cm)				Depth (60 cm)				Depth (90 cm)			
		Sample	Al (%)	Fe (%)	S ($\mu\text{g/g}$)	Sample	Al (%)	Fe (%)	S ($\mu\text{g/g}$)	Sample	Al (%)	Fe (%)	S ($\mu\text{g/g}$)
TP-09	2.0–0.59	SA1d	6.1 ± 0.6	12.4 ± 1.2	490 ± 50	SA2d	6.2 ± 0.6	11.7 ± 1.2	240 ± 20	SA3d	5.5 ± 0.5	11.1 ± 1.1	260 ± 30
	0.59–0.062	SA1g	6.1 ± 0.6	11.1 ± 1.0	490 ± 50	SA2g	5.3 ± 0.5	8.4 ± 0.8	200 ± 20	SA3g	4.6 ± 0.5	7.8 ± 0.8	190 ± 20
	<0.062	SA1h	6.6 ± 0.7	12.3 ± 1.2	520 ± 50	SA2h	8.1 ± 0.8	12.2 ± 1.2	260 ± 30	SA3h	7.5 ± 0.7	11.5 ± 1.2	240 ± 20
TP-10	2.0–0.59	SB1d	10.1 ± 1.0	6.1 ± 0.6	180 ± 20	SB2d	12.6 ± 1.3	5.2 ± 0.5	<100	SB3d	11.9 ± 1.2	6.0 ± 0.6	140 ± 10
	0.59–0.062	SB1g	8.1 ± 0.8	4.6 ± 0.5	190 ± 20	SB2g	10.1 ± 1.0	4.4 ± 0.4	120 ± 10	SB3g	10.4 ± 1.0	4.7 ± 0.5	170 ± 20
	<0.062	SB1h	10.8 ± 1.0	6.9 ± 0.7	210 ± 20	SB2h	11.7 ± 1.2	6.0 ± 0.6	<100	SB3h	11.7 ± 1.2	6.5 ± 0.6	130 ± 10
TP-16	2.0–0.59	SC1d	6.2 ± 0.6	13.2 ± 1.3	450 ± 40	SC2d	7.7 ± 0.8	11.5 ± 1.2	260 ± 30	SC3d	7.1 ± 0.7	12.7 ± 1.3	250 ± 20
	0.59–0.062	SC1g	4.0 ± 0.4	9.6 ± 1.0	160 ± 20	SC2g	5.8 ± 0.6	9.0 ± 0.9	200 ± 20	SC3g	4.8 ± 0.5	8.7 ± 0.9	140 ± 10
	<0.062	SC1h	7.7 ± 0.8	18.8 ± 1.9	200 ± 20	SC2h	8.9 ± 0.9	15.3 ± 1.5	230 ± 20	SC3h	9.2 ± 0.9	14.8 ± 1.5	180 ± 20
TP-18	2.0–0.59	SF1d	8.9 ± 0.9	8.4 ± 0.8	1370 ± 140	SF2d	9.7 ± 1.0	9.2 ± 0.9	500 ± 50	SF3d	9.2 ± 0.9	8.4 ± 0.8	600 ± 60
	0.59–0.062	SF1g	6.2 ± 0.6	5.5 ± 0.5	380 ± 40	SF2g	8.6 ± 0.9	6.7 ± 0.7	250 ± 20	SF3g	8.0 ± 0.8	6.9 ± 0.7	300 ± 30
	<0.062	SF1h	9.4 ± 0.9	10.1 ± 1.0	280 ± 30	SF2h	10.0 ± 1.0	9.4 ± 0.9	140 ± 10	SF3h	10.0 ± 1.0	9.3 ± 0.9	220 ± 20
TP-20	2.0–0.59	SD1d	6.2 ± 0.6	21.2 ± 2.1	220 ± 20	SD2d	8.4 ± 0.8	14.2 ± 1.4	<100	SD3d	3.3 ± 0.3	14.8 ± 1.5	<100
	0.59–0.062	SD1g	3.7 ± 0.4	11.8 ± 1.2	<100	SD2g	8.3 ± 0.8	14.1 ± 1.4	<100	SD3g	4.1 ± 0.4	15.2 ± 1.5	<100
	<0.062	SD1h	6.7 ± 0.7	18.7 ± 1.9	180 ± 20	SD2h	9.0 ± 0.9	19.2 ± 1.9	110 ± 10	SD3h	9.5 ± 0.9	13.7 ± 1.4	120 ± 10
TP-25	2.0–0.59	SE1d	8.6 ± 0.9	6.7 ± 0.7	<100	SE2d	8.3 ± 0.8	6.6 ± 0.7	120 ± 10	SE3d	8.6 ± 0.9	6.6 ± 0.7	<100
	0.59–0.062	SE1g	6.2 ± 0.6	3.7 ± 0.4	<100	SE2g	6.6 ± 0.7	3.4 ± 0.3	<100	SE3g	6.5 ± 0.6	3.7 ± 0.4	<100
	<0.062	SE1h	9.6 ± 1.0	6.7 ± 0.7	<100	SE2h	9.8 ± 1.0	6.6 ± 0.7	<100	SE3h	10.2 ± 1.0	6.8 ± 0.7	<100

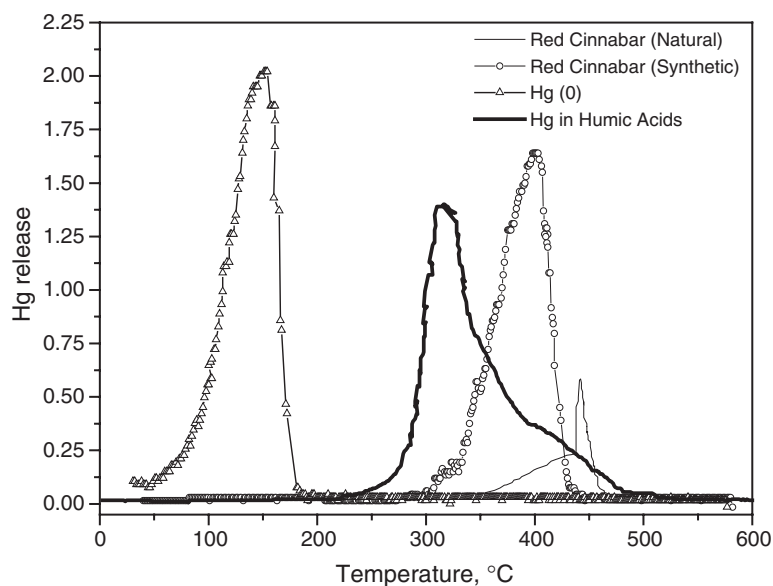


Fig. 3. Comparison of thermal desorption curves of standard mercury compounds.

standard Hg in humic acid (Fig. 3). Hg release temperatures varied with grain size, indicating a slightly stronger Hg interaction with the silt and clay fraction (Fig. 4a and c, samples SA2h, SE2h). In some topsoil layer, samples from sites TP-20 and TP-18 and in one sediment sample (SDT) from TP-09, Hg TDCs display a basically bimodal pattern with peaks at about 280–380 °C and 400–500 °C (Fig. 4b). This suggests the presence of mercury bound to organic matter and the existence of red cinnabar as shown in the natural cinnabar curve from the region studied (Fig. 3). According to Biester et al. (2000), the thermal decomposition of red cinnabar shows sharp Hg peaks due to the breakdown of the cinnabar lattice, which causes the sudden release of high amounts of metallic Hg. They also found that the mercury release temperatures of red cinnabar varies slightly with crystallinity and grain size. Synthetic cinnabar (Fig. 3) showed Hg release temperatures lower than those of the fully crystalline cinnabar of the region studied. It is interesting to note that sample SD1h (Fig. 4b) and others that present similar peaks are from the topsoil layer, which indicates a possible detrital origin of cinnabar. According to Alloway (1995), cinnabar is resistant to normal oxidation and weathering processes, and therefore, it enters the geochemical cycle mainly in the form of mechanically degraded particulate material. Metallic mercury is released below 200 °C (Fig. 3), but it was not detected in the soil samples studied as would be expected in the case of anthropogenic Hg input due to the gold amalgamation process.

TP-25 samples showed Hg release temperatures higher than 400 °C (Fig. 4c), indicating that in these samples, mercury is more strongly bound to the matrix in comparison to the other samples evaluated here. This high release temperature is comparable with that of Hg bound to ferrihydrite (Valle, 2005). Due to its low crystallinity, this iron oxide presents a large surface area and high reactivity. This hypothesis is quite reasonable, since the soil of TES is rich in iron oxides.

4.3. Correlation analysis

With the objective of evaluating correlations between Hg concentrations and the physico-chemical parameters analyzed at 3 depths and at 5 sites, Pearson linear correlation coefficient test was used. The obtained correlation matrix is presented in Table 3. TP-25 data were not included in this correlation due to its different behavior, as already demonstrated by Hg TDCs. The correlations in bold are significant at $p < 0.05$ ($N = 15$). As can be seen in Table 3, Hg correlated with organic carbon ($r = 0.64$) and sulfur ($r = 0.77$), and organic carbon strongly correlated with sulfur ($r = 0.88$). Shuster (1991) stated that mercury exhibits a large affinity for organic matter in soils and sediments due to its strong affinity for S-containing functional groups frequently found in organic molecules. Busher (1992) found a significant correlation between Hg and organic matter content in sediments from Tripuí Stream and observed that sulfur is most likely associated with sulfide minerals, mainly pyrite,

and possibly with sulfur-bearing organic matter. It was also concluded through thermal desorption technique that Hg in sediment samples from Carmo River, Minas Gerais, Brazil (FEAM et al., 1999) was mostly associated to humic acids. The results of this study suggest that the Hg–S–organic matter interaction occurs with a large part of Hg present in soils. Although the clay and silt (<0.062 mm) mineralogy of site TP-25 is predom-

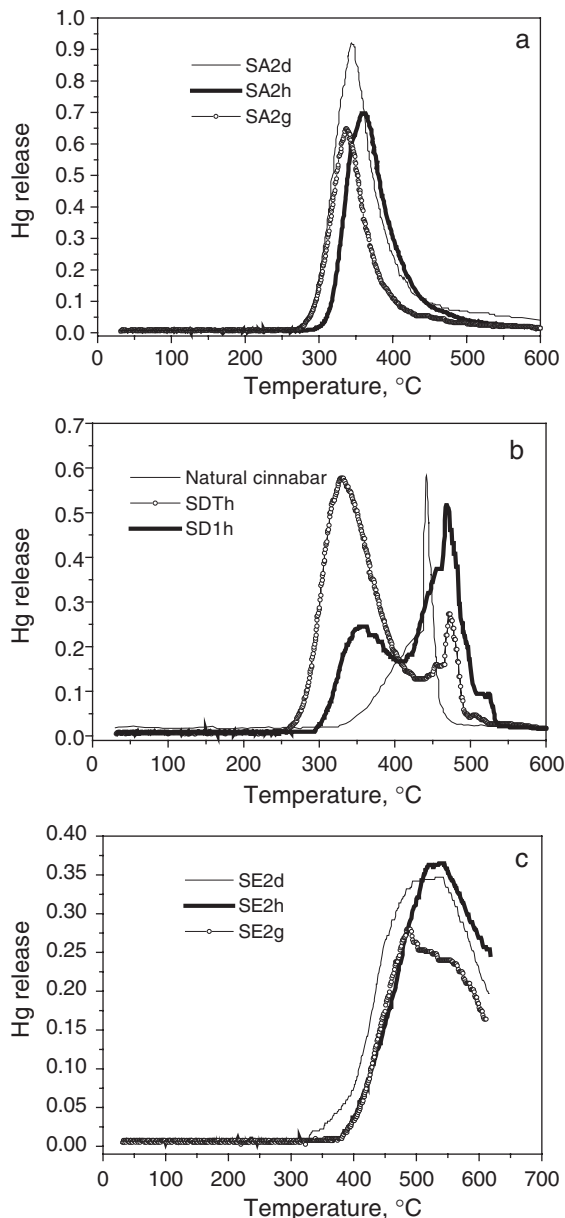


Fig. 4. Hg thermal desorption curves of TES samples: (a) different size fractions of sample SA2; (b) natural red cinnabar; track sediment sample SDTh (<0.062 mm); soil sample SD1h; (c) different size fractions of sample SE2.

Table 3

Pearson's correlation between selected parameters in soils at three depths (N=15, $p < 0.05$)

	Depth	Hg	Organic carbon	pH	Al	Fe	S
Depth	1.00						
Hg	-0.14	1.00					
Organic carbon	-0.42	0.64	1.00				
pH	0.28	0.28	0.22	1.00			
Al	0.13	-0.16	0.11	-0.03	1.00		
Fe	-0.05	0.01	-0.39	-0.06	-0.74	1.00	
S	-0.27	0.77	0.88	0.45	-0.12	-0.10	1.00

inantly of minerals quartz, kaolinite and muscovite and lesser amounts of hematite, goethite and gibbsite, thermal desorption results suggest that Hg is strongly bound as in Hg-ferrihydrite (Valle, 2005).

4.4. Mercury distribution in soil profiles

Mercury concentration profiles (30, 60 and 90 cm) at six TES sites are shown in Fig. 5. The mercury concentration at each depth was calculated by the weighted mean of the Hg concentration in the three different grain sizes studied. In most sites, Hg was homogeneously distributed throughout the depths. At TP-09, the concentration of Hg decreased with the depth, whereas at TP-25, the opposite was observed. The retention of Hg at TP-09 is probably related with the organic carbon content (Anderson, 1979), which is the highest in the topsoil layer. The low organic carbon content, acid pH and the oxidizing conditions (Ferguson, 1990) may explain the presence of Hg in the deepest layer at TP-25. Within the soil profiles, organic matter content was the highest in the surface horizon, and the concentrations of Fe, Al and S were almost always homogeneously distributed throughout the depths. According to Ferguson (1990), variations in the concentrations of heavy elements in soil profile are not consistent and are as readily interpreted as in water and sediment profile. Several factors can influence the level of an element in a soil profile: the nature of the parent material, pedogenic process, organic and clay content, proportion of iron-containing minerals, pH, soil topography, rainfall, microbial activity and the level of pollution. The relevance of the factors will vary from site to site.

5. Conclusions

The distribution of mercury in TES soils presented Hg concentrations ranging from 0.09 to 166

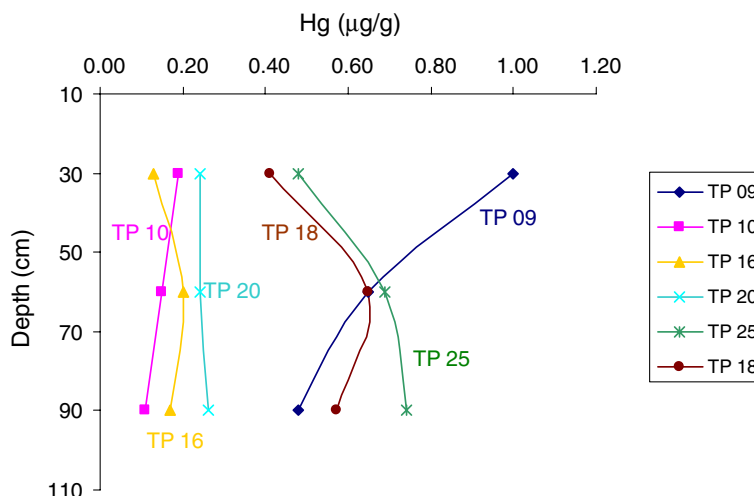


Fig. 5. Mercury profiles at six sites in Tripuí Ecological Station.

1.23 µg/g. The highest contents were found at the site nearest to an abandoned cinnabar mine, TP-09, and at the sites that receive direct influence from this mine through Botafogo Stream (TP-18 and TP-20). Although Fortes pond (TP 25) was not affected by the cinnabar mine, it showed a high Hg content. As Hg^0 was not detected in soil samples, it can be concluded that if there were metallic Hg input through gold amalgamation process in past times, it was oxidized to Hg^{2+} and sorbed onto soil components.

The results showed that Hg concentration depends on the distribution of different soil grain size fractions. Hg concentration was similar in the sand size fraction (2–0.59 mm) and in the silt and clay size fraction (<0.062 mm) of all soil layers studied. The same was observed for Fe, Al and organic matter, with the exception of site TP-25.

TDCs revealed the presence of mercury in the form of Hg^{2+} bound to organic components in most of the samples as well as the presence of red cinnabar in some. Data correlation analysis confirmed that mercury is associated with organic matter and sulfur and possibly with sulfur-bearing organic matter in soils.

The results suggest that mercury has been introduced into the soils along the years mainly via erosion process in the abandoned cinnabar mine rather than by anthropogenic origin.

Acknowledgements

We acknowledge the cooperation of the State Forest Institution (I E F) of Minas Gerais for allowing

the collection of samples at the Tripuí Ecological Station.

References

- Alloway BJ. Heavy metals in soils. London: Blackie Academic & Professional; 1995. 368 pp.
- Anderson A. Mercury in soils. In: Nriagu JO. The Biogeochemistry of Mercury in the Environment. Elsevier, North-Holland: Biomedical Press, 1979, pp. 79–112.
- Azzaria LM, Webber GR. Mercury analysis in geochemical exploration. *Can Min Metall (CIM) Bull* 1969;521–30 [May].
- Biester H, Gosar M, Covelli S. Mercury speciation in sediments affected by dumped mining residues in the drainage area of the Idrija mercury mine, Slovenia. *Environ Sci Technol* 2000;34: 3330–56.
- Busher, DP, (1992). Mercury in river sediments from Garimpeiro activities in the vicinity of Ouro Preto, Minas Gerais, Brazil. M.Sc. Thesis, Faculty and Board of Trustees of the Colorado School of Mines, Golden, Colorado, 140 pp.
- Cruz, LV, (2002). Avaliação Geoquímica Ambiental da Estação Ecológica do Tripuí e Adjacências, Sudeste do Quadrilátero Ferrífero, MG. M.Sc. Thesis, Federal University of Ouro Preto, Minas Gerais, Brasil, 147 pp.
- EMBRAPA/Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária S. Manual de métodos de análise do solo. 2 ed. Rio de Janeiro: Centro Nacional de Pesquisa de Solos; 1997. 212 pp.
- Eschwege WL, 1979. Pluto Brasiliensis Col Reconquista do Brasil Itatiaia, Belo Horizonte. São Paulo: USP; 1979. p. 165–6.
- FEAM, SES, FUNED, CDTN. 1999. 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, Minas Gerais, Brasil, v. 1, 182 pp.
- Fergusson JE. The heavy elements. Chemistry, environment impact and health effects. Oxford: Pergamon Press; 1990. 614 pp.
- Guimarães Neto, AS. Estação Ecológica do Tripuí, Ouro Preto, MG. 1999. <http://www.em.ufop.br/op/tripui.htm>. Date of access: Oct 2003.
- Higuera P, Oyarzun R, Biester H, Lillo J, Lorenzo S. A first insight into mercury distribution and speciation in soils from

- the Almadén mining district, Spain. *J Geochem Explor* 2003; 80:95–104.
- Leoni L, Sartori F. Heavy metals and arsenic distributions in sediments of the Elba-Argentino basin, southern Tuscany, Italy. *Environ Geol* 1997;32:83–92.
- Mierle G, Ingram R. The role of humic substances in the mobilization of mercury from watersheds. *Water Air Soil Pollut* 1991;56: 349–57.
- Moore JW, Ramamoorthy S. Heavy metals in natural waters. New York: Springer-Verlag; 1984.
- Palmieri HEL, Leonel LV, Nalini HA, Cruz LV. Mercury assessment in plants from Trupuí Ecological Station, Minas Gerais, Brazil. In: Neves M.V, Neves ACV, editors. *Int Symp Environment 2010: Situations and Perspectives for European Union*, 6–10 May 2003, Porto, Portugal, paper B 13.
- Raposo C, Windmüller CC, Durão Jr WA. Mercury speciation in fluorescent lamps by thermal release analysis. *Waste Manag* 2003;23:879–86.
- Salomons W, Förstner U, Mader P. Heavy metals, problems and solutions. . Berlin: Springer-Verlag; 1995. 412 pp.
- Shuster E. The behavior of mercury in the soil with special emphasis on complexation and adsorption process—a review of the literature. *Water Air Soil Pollut* 1991;56:667–80.
- Steinnes E. Mercury. In: Alloway BJ, editor. *Heavy metals in soils*. London: Blackie Academic & Professional; 1995. p. 245–59.
- Tessier A, Campbell PGC, Bisson M. Particulate trace metal speciation in stream sediments and relationship with grain size: implication for geochemical exploration. *J Geochem Explor* 1982;6: 77–104.
- Valle, CM, (2005). *Especiação, Quantificação, Distribuição e Comportamento Redox do Mercúrio em alguns Solos de Manaus, Amazonas, Brasil*. Ph.D. Thesis, Chemistry Department, Federal University of Minas Gerais, Belo Horizonte, Minas Gerais, 105 pp.
- Windmüller CC, Wilken RD, Jardim WF. Mercury speciation in contaminated soils by thermal release analysis. *Water Air Soil Pollut* 1996;89:399–416.
- Xia K, Skyllberg UL, Bleam WF, Bloom PR, Nater EA, Helmke PA. X-ray absorption spectroscopic evidence for the complexation of Hg(II) by reduced sulfur in soil humic substances. *Environ Sci Technol* 1999;33:257–61.

Briófitas como bioindicadores de Hg, As, Sb e elementos terras raras na Estação Ecológica do Tripuí, Ouro Preto, Minas Gerais.

Helena E.L. Palmieri^{1*} (PQ), Hermínio A. Nalini Jr.² (PQ), Robson Cota de Oliveira¹, Maria Ângela de B. C. Menezes¹ (PQ), João Batista dos S. Barbosa¹ (PQ). help@cdtn.br.

1)Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear (CDTN) /CNEN, Belo Horizonte, Minas Gerais.

2)Departamento de Geologia, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, Minas Gerais.

Palavras Chave: Bioindicador, Briófitas, Estação Ecológica do Tripuí.

Introdução

Existem vários métodos que permitem avaliar a concentração e efeitos de contaminantes no meio ambiente. Um dos métodos mais usados nas últimas décadas tem sido a bioindicação (Villares *et al.* 2001). Estudos realizados (Gonçalves *et al.* 1994, Nimis *et al.* 2002, etc.) comprovaram que o uso de briófitas (musgos, hepáticas e antóceros) como acumulador tem sido uma das poucas técnicas efetivas para a detecção da poluição intermitente, esporádica e sazonal e no fornecimento de informações relativas à fração biodisponível do metal.

Foram coletadas cinco espécies de musgos (*Leucobryum martianum*, *Vesicularia vesiculares*, *Isopterygium subbrevisetum*, *Pyrrhobryum spiniforme*, *Sematophyllum subsimplex*) e cinco espécies de briófitas hepáticas (*Dumortiera hirsuta*, *Marchantia chenopoda*, *Monoclea gottschei*, *Noteroclada confluens*, *Calypogeia laxa*) em cinco locais diferentes em barrancos dos cursos dos córregos da Estação Ecológica do Tripuí (EET). Essas briófitas obtêm os nutrientes e conseqüentemente os contaminantes através da água, da deposição atmosférica e do solo (substrato) e, portanto serão usadas nesse estudo para a avaliação integrada da presença de elementos químicos em cada local amostrado da EET. Também tem-se como objetivo comparar a capacidade de acumulação de metais dessas espécies de hepáticas e musgos com as de outras regiões.

Resultados e Discussão

Conclui-se que o Hg foi mais fortemente bioacumulado pelas briófitas do que o As e Sb, e que o Hg, Cu, Mg, Mn, Sr, Zn e Nd foram os elementos que apresentaram os maiores índices de bioacumulação. As hepáticas *N. confluens* e a *D. hirsuta* foram as espécies que apresentaram maior bioacumulação para os elementos Hg, As, Sb, Al, Ba, Cr, Fe, Mg, Pb, Rb, V, Zn, Zr, Th, U, Ce, Pr, Nd e Sm. Observou-se que o musgo *S. subsimplex* também apresentou acumulação significativa de Cu, Mn, Sr e dos elementos terras raras. A acumulação desses elementos pelas briófitas foi mais alta para

La, Ce e Nd, moderada para Pr, Sm, Eu e Gd e mais baixa para os outros terras raras.

Usando os níveis de background relativo selecionados para cada espécie de briófitas e os fatores de contaminação calculados para os vários elementos para o musgo *L. martianum* e para a hepática *N. confluens* avaliou-se que os pontos TP-09, TP-18 e TP-20 estão incluídos no nível de suspeita de contaminação de Hg e os pontos TP-09 e TP-20 estão incluídos no nível de contaminação moderada para Sb. Os pontos TP-10 e TP-20 apresentaram suspeita de contaminação para os elementos Co, Cr, Ni, Th, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy e Yb.

Conclusões

Os fatores de contaminação calculados a partir das concentrações dos elementos nas briófitas permitiram apontar os locais da EET onde o nível dos elementos encontra-se em concentrações maiores. Portanto, conclui-se pelo estudo realizado que é possível aplicar métodos biogeoquímicos na detecção de fontes de poluição e na procura de depósitos de terras raras.

Verificou-se que todos os resultados dos elementos analisados para o musgo *L. martianum* e a hepática *Noteroclada confluens* encontram-se acima dos valores de BG para as briófitas de outras regiões, com exceção do Pb. Esses resultados refletem as características naturais da Estação Ecológica do Tripuí de imensa riqueza mineral principalmente de minerais contendo Fe, Al, Mn, Hg, Sb e elementos terras raras.

Agradecimentos

Agradecemos ao Instituto Estadual de Florestas (IEF) do Estado de Minas Gerais pela permissão das coletas das amostras na Estação Ecológica do Tripuí e à pesquisadora Denise Costa do Instituto de Pesquisas do Jardim Botânico do Rio de Janeiro pela identificação das briófitas.

Gonçalves, E. P. R.; Soares, H. M. V. M.; Boaventura, R. A. R., Machado, A. A. S. C. *Sci. Total Environ.* **1994**, 142, 143-156.

Nimis, P. L.; Fumagalli F.; Bizzotto A., Codogno M. e Skert N. *Sci. Total Environ.* **2002**, 286, 233-242.

Villares, R.; Puente, X. e Carballeira, A. *Hydrobiologia.* **2001**, 462 (1-3), 221-232.M.

Ficha de Aprovação

TESE DE DOUTORAMENTO

TÍTULO: Distribuição, Especiação e Transferência de Hg e As para a Biota em Áreas do Sudeste do
Quadrilátero Ferrífero, MG

AUTORA: Helena Eugênia Leonhardt Palmieri

ORIENTADOR: Hermínio Arias Nalini Jr.

CO-ORIENTADOR: Kurt Friese

Aprovada em: 30/08/2006

PRESIDENTE: Hermínio Arias Nalini Jr.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Hermínio Arias Nalini Jr. _____ DEGEO/UFOP

Prof. Dr. Hubert M. P. Roeser _____ DEGEO/UFOP

Prof. Dr. José Fernando de Paiva _____ ICEB/UFOP

Prof. Dr. Rubens Martins Moreira _____ CDTN/CNEN

Profa. Dra. Cláudia C. Windmoeller _____ ICEX/UFMG

Ouro Preto, 30/09/2006

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)