

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
FACULDADE DE AGRONOMIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DO SOLO

TEOR DE MERCÚRIO EM SOLOS DO RIO GRANDE DO SUL

Regina Felisberto
(Dissertação)

Livros Grátis

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

Milhares de livros grátis para download.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
FACULDADE DE AGRONOMIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DO SOLO

TEOR DE MERCÚRIO EM SOLOS DO RIO GRANDE DO SUL

Regina Felisberto
Química Industrial (UFRGS)
Especialista em Educação Química (UFRGS)

Dissertação apresentada como
um dos requisitos à obtenção do
Grau de Mestre em Ciência do solo

Porto Alegre (RS)
Novembro de 2009

Hidrargyros

Ó mercúrio, lua alquímica
Ó Nobre, por nada moldável
Que pretendo em minha mímica adotar
Mas, insondável.

Ele encanta além de tudo
E flui denso, indecifrável,
Com o brilho audaz, agudo,
E sua alma impenetrável.

Das virtudes quereria:
Luz, fluidez e densidade,
Um mistério que alumia...

Tenho a volatilidade,
Que é muito mais agonia
Que expansão e liberdade...

Fausto Azevedo, 1994

Para minha filha Ana Luísa.

AGRADECIMENTOS

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo pela oportunidade.

Ao professor Carlos Alberto Bissani, pela confiança.

Aos professores Alberto Vasconcelos Inda Junior, pela disponibilidade e paciência, e Marino José Tedesco, pela disponibilização das amostras de solos.

Aos demais professores do Departamento de Solos, pelos ensinamentos e contribuições.

Ao meu querido amigo e colega Adão, pelas “bolachinhas com café” nas longas tardes de trabalho no laboratório, acompanhadas de muito apoio técnico.

Aos queridos companheiros de jornada “analítica”, Veridiana, Fernanda, Rogério, Jéssica e Cíntia.

Aos meus queridos colegas e amigos do curso de mestrado, Regilene, Juliana, Liane, Daniela, Eric, Vanessa e Jean, pela solidariedade demonstrada.

Ao Sérgio, que de colega de curso passou a ser mais que um amigo e a quem devo muito da tranquilidade que me foi necessária ao logo deste período.

À Maite, pelas dicas de última hora.

Aos meus queridos colegas da Escola Técnica, pelo apoio e paciência.

Aos meus amados amigos da CIENTEC, por todo auxílio prestado.

À “casa das sete mulheres”: minha mãe Diva, mulher batalhadora que me serve de exemplo; minha irmã Mariane, por todo o apoio e compreensão, minha sobrinha Marina, por “segurar a onda” muitas vezes, Ilda e Patrícia, pelo “respaldo estrutural” e minha filha Ana, pelo esforço, paciência e carinho.

Finalmente, a tantas outras pessoas que não citei nesta página, mas que estão juntas comigo em uma caminhada maior, e que comigo escrevem páginas de outras histórias que deverão ser contadas um dia...

TEOR DE MERCÚRIO EM SOLOS DO RIO GRANDE DO SUL ^{1/}

Autora: Regina Felisberto
Orientador: Carlos Alberto Bissani

RESUMO

A utilização indiscriminada e a disposição inadequada de resíduos de mercúrio (Hg) têm causado grandes danos ao ambiente. Para que sejam possíveis ações mais efetivas de controle destas situações, é necessário que se recorra ao monitoramento dos sistemas ambientais e, para tal, é fundamental que se conheça melhor a ocorrência deste elemento em ambientes naturais. Assim, este trabalho objetivou a determinação dos teores basais de Hg total em solos do estado do Rio Grande do Sul e sua relação com os valores de atributos físico-químicos, amplamente variáveis em função do material de origem e da classe taxonômica dos solos. Previamente, o método analítico empregado para a determinação de Hg foi validado, incluindo a análise de material de referência certificado. Foi determinado o limite de quantificação ($LQ = 30 \mu\text{g kg}^{-1}$), bem como a faixa linear de trabalho. Um conjunto de 267 amostras representativas de solos do RS, coletadas em condições naturais de vegetação, foi caracterizado quanto à distribuição granulométrica, teores de ferro em óxidos pedogênicos (Fe_d e Fe_o) e de carbono orgânico e valor de capacidade de troca de cátions (CTC). O teor de Hg total foi determinado por espectrometria de absorção atômica com geração de vapor frio, em 146 amostras, dentre as quais 67 (46%) apresentaram teor abaixo do LQ. Constatou-se a influência do material de origem e da classe taxonômica do solo no teor de Hg, sendo os maiores teores médios determinados nos solos originados de basalto ($59 \mu\text{g kg}^{-1}$), assim como nos solos das classes taxonômicas cambissolos ($68 \mu\text{g kg}^{-1}$), neossolos ($64 \mu\text{g kg}^{-1}$) e latossolos ($57 \mu\text{g kg}^{-1}$). Análises de correlação e regressão aplicadas aos resultados das determinações realizadas apontam os teores de Fe_d e de carbono orgânico como atributos que mais influenciam o teor de Hg do solo.

^{1/} Dissertação de Mestrado em Ciência do Solo, Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, Brasil, (85p.) Novembro, 2009.

CONTENT OF MERCURY IN SOILS OF RIO GRANDE DO SUL 1/

Author: Regina Felisberto

Adviser: Carlos Alberto Bissani

ABSTRACT

The indiscriminate use and inadequate disposal of wastes with mercury (Hg) have caused great damage to the environment. In order to achieve more effective actions to control these situations, it is necessary to resort to monitoring of environmental systems; and to do that, it is essential to know more about the occurrence of this element in natural environments. Thus, this work has been aimed at determining the basal levels of total Hg in soils of Rio Grande do Sul, Brazil, and its relation to values of physical and chemical attributes, widely variable depending on parent material and taxonomic class of soils. Previously, the analytical method used for the determination of Hg was validated, including the analysis of a certified reference material. The limit of quantification was determined ($LQ = 30 \mu\text{g kg}^{-1}$) as well as the linear work range. A set of 267 representative samples of RS soils, collected in natural conditions of vegetation, was characterized according to its granulometric distribution, levels of iron in pedogenic oxides (Fe_d and Fe_o) and organic carbon and value of cation exchange capacity (CTC). The total Hg concentration was determined by cold vapor atomic absorption spectrometry in 146 samples, among which 67 (46%) have shown level below the LQ. The influence of parent material and taxonomic class of soil in the Hg concentration has been noted. The highest average levels have been determined in basaltic soil ($59 \mu\text{g kg}^{-1}$), as well as in soils of the following taxonomic classes: inceptisols ($68 \mu\text{g kg}^{-1}$), entisols ($64 \mu\text{g kg}^{-1}$) and oxisols ($57 \mu\text{g kg}^{-1}$). Correlation and regression analysis applied to the measurement results point out to the levels of Fe_d and organic carbon as attributes that mostly influence the level of Hg in soil.

1/ M.Sc. Dissertation in Soil Science. Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, Brasil (85p.) November, 2009.

SUMÁRIO

	Página
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1. Aspectos históricos	3
2.2. Propriedades do mercúrio.....	4
2.3. Ocorrência e ciclo biogeoquímico	6
2.3.1. Fontes naturais	6
2.3.2. Fontes antropogênicas.....	10
2.3.3. Ciclo do mercúrio no ambiente	13
2.4. Dinâmica do mercúrio no solo.....	15
2.4.1. Formas e reações	16
2.4.2. Relação do mercúrio com atributos do solo	18
2.5. Metodologia para determinação de mercúrio.....	21
2.5.1. Determinação de mercúrio total	21
2.5.2. Aspectos metrológicos	23
3. HIPÓTESES E OBJETIVOS.....	25
3.1. Hipóteses	25
3.2. Objetivo geral.....	25
3.3. Objetivos específicos	25
4. MATERIAL E MÉTODOS	27
4.1. Solos utilizados	27
4.2. Preparo das amostras.....	28
4.3. Caracterização física e química	28
4.4. Determinação de mercúrio.....	29
4.4.1. Metodologia analítica	30
4.4.2. Procedimentos adotados para validação do método	32
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	36
5.1. Representatividade das amostras.....	36
5.2. Otimização e validação do método analítico.....	38
5.2.1. Linearidade	38
5.2.2. Limites de detecção e quantificação	40
5.2.3. Seletividade e efeito da matriz	42
5.2.4. Limite de repetitividade “r”	45
5.3. Caracterização física e química dos solos	46
5.4. Teor total de mercúrio no solo	52
5.5. Relação do teor de mercúrio com atributos do solo.....	54
6. CONCLUSÕES.....	59
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	60
8. APÊNDICES.....	67
9. RESUMO BIOGRÁFICO	85

RELAÇÃO DE TABELAS

	Página
Tabela 1. Teor de mercúrio em diferentes tipos de rochas.....	8
Tabela 2. Valores para abundância de Hg em diferentes substratos.....	8
Tabela 3. Volumes e massas de mercúrio empregados para elaboração das curvas analíticas.....	32
Tabela 4. Valores utilizados para avaliação de linearidade do método.....	39
Tabela 5. Cálculo dos limites de detecção (LDE) e de quantificação (LQ)	41
Tabela 6. Valores experimentais utilizados na avaliação da seletividade e interferência da matriz.....	42
Tabela 7. Cálculo do valor F para comparação de variância entre as curvas	44
Tabela 8. Dados analíticos e cálculo do valor de “r”	45
Tabela 9. Análise descritiva dos atributos físico-químicos para o conjunto de 267 amostras de solos utilizadas no trabalho	46
Tabela 10. Análise descritiva dos atributos físico-químicos dos solos agrupados por classe taxonômica	47
Tabela 11. Análise descritiva dos atributos físico-químicos dos solos agrupados	50
Tabela 12. Classes e materiais de origem que apresentaram os maiores e menores valores médios para os atributos determinados.....	51
Tabela 13. Coeficientes de correlação entre os atributos de todos os solos analisados.....	51
Tabela 14. Análise descritiva dos teores de mercúrio para as amostras com concentração de Hg $\geq 30 \mu\text{g kg}^{-1}$	53
Tabela 15. Coeficientes de correlação entre os diversos atributos analisados e o teor de mercúrio, para amostras com teor de Hg $\geq 30 \mu\text{g kg}^{-1}$	54
Tabela 16. Resumo dos resultados da regressão múltipla para solos com teor de Hg $\geq 30 \mu\text{g kg}^{-1}$	55
Tabela 17. Valores de p e R-Quadrado obtidos na regressão múltipla aplicada para diferentes combinações entre os atributos, para amostras com Hg $\geq 30 \mu\text{g kg}^{-1}$	57

RELAÇÃO DE FIGURAS

Página

Figura 1. Origem e ciclagem do mercúrio no ambiente (adaptado de North, 2009).....	15
Figura 2. Vista parcial do EAA com sistema para geração de vapor frio.....	31
Figura 3. Distribuição de frequência amostral em função do material de origem para os solos em estudo.....	37
Figura 4. Distribuição de frequência amostral em função da classe taxonômica para os solos em estudo.	37
Figura 5. Proporção das áreas de ocorrência dos materiais de origem dos solos em relação ao território do Rio Grande do Sul.	37
Figura 6. Proporção das áreas de ocorrência das classes taxonômicas dos solos em relação ao território do Rio Grande do Sul.	38
Figura 7. Relação entre quantidade de mercúrio presente na solução e o valor de absorvância obtido.	39
Figura 8. Perfil dos resíduos da regressão (diferença entre absorvância teórica e experimental).....	40
Figura 9. Relação entre os valores de absorvância obtidos e quantidades de mercúrio, para água e solo (amostra do solo São Jerônimo com teor de Hg 0,20 mg kg ⁻¹).....	43
Figura 9. Relação entre os valores de absorvância obtidos e quantidades de mercúrio, para água e solo (amostra do solo São Jerônimo com teor de Hg 0,20 mg kg ⁻¹).	43
Figura 10. Perfil dos resíduos da regressão.	44

RELAÇÃO DE APÊNDICES

	Página
Apêndice 1. Resultados analíticos, identificação, localização, unidade de mapeamento, material de origem, classe e uso dos solos utilizados neste trabalho	68
Apêndice 2. Valores utilizados para elaboração de perfil de resíduos e curva analítica em água.....	81
Apêndice 3. Valores utilizados par a elaboração de perfil de resíduos de curva analítica com matriz de solo.....	82
Apêndice 4. Resumo dos resultados para regressão múltipla aplicada aos 79 solos considerando $[Hg] \geq 30 \mu\text{g kg}^{-1}$	83

RELAÇÃO DE ABREVIATURAS

1. CBR – Community Bureau of Reference Material
2. CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
3. $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$ – centimol de carga por quilograma
4. CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente
5. CTC – Capacidade de troca de cátions
6. CV – Coeficiente de variação
7. CV_H – Coeficiente de variação de Horwitz
8. CV-AAS – Cold Vapor – Atomic Absorption Spectrometry
9. DNPM – Departamento Nacional de Produção Mineral
10. DPR – Desvio padrão dos resíduos
11. Fe_d – Ferro extraível com ditionito-citrato-bicarbonato de sódio
12. Fe_o – Ferro extraível com oxalato de amônio
13. g kg^{-1} – grama por quilograma
14. HSDB – Hazardous Substances Data Bank
15. IFCS – Intergovernmental Forum on Chemical Safety
16. INMETRO – Instituto Nacional de Metrologia
17. $\mu\text{g kg}^{-1}$ – microgramas por quilogramas
18. NIST – National Institute of Standards e Technology
19. PNUMA – Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente
20. U.S. EPA – United States - Environmental Protection Agency
21. VIM – Vocabulário Internacional de termos fundamentais e gerais de Metrologia
22. WHO – World Health Organization

1. INTRODUÇÃO

Inicialmente empregado para fins medicinais, o mercúrio teve sua utilização significativamente ampliada com o desenvolvimento tecnológico, vindo a ser empregado em diversos processos, como, por exemplo, na mineração, para amalgamação do ouro; na área industrial, como catalisador, na fabricação de lâmpadas fluorescentes, termômetros e outros dispositivos; na agricultura, como componente de fungicidas.

Sua utilização indiscriminada e a disposição descuidada de seus resíduos têm causado grandes danos ao ambiente, contaminando os solos e águas, plantas e animais aquáticos, o que necessita ser devidamente avaliado.

Para que seja possível uma ação mais efetiva neste sentido, é necessário que se recorra ao monitoramento ambiental destes sistemas e para tal é fundamental que se conheça mais sobre a sua ocorrência em ambientes naturais.

No Brasil, ao longo do tempo, têm sido adotados valores de referência fixados por órgãos de outros países, tais como os valores de qualidade do solo e da água subterrânea, estabelecidos a partir da promulgação da Lei de Proteção do Solo (Soil Protect Act – 1987), pelo Governo Holandês, publicada em 1994, que estabelecia 0,2 e 0,5 mg kg⁻¹ como valores de referência (VR)¹ para mercúrio, dependendo dos teores de matéria orgânica e de argila do solo (CETESB, 1999). A utilização destes valores, no entanto, não é adequada, uma vez que se referem a solos holandeses, região geograficamente diferenciada. O país tem baixa amplitude altimétrica estando o ponto mais alto do país a 321 m acima do nível mar e o mais baixo, 7 m abaixo. Seus solos têm origem e

¹ Valor de referência (VR): indica um nível de qualidade do solo e da água subterrânea que permite considerá-los “limpos”, considerando-se a sua utilização para qualquer finalidade (Projeto CETESB, 1999).

formação diferentes dos brasileiros. São solos hidromórficos, que requerem drenagem artificial, uma vez que 50% da área do país seriam inundadas se não fosse a construção de barreiras e dunas. (Trindade, 2000).

Na literatura, algumas iniciativas são reportadas no sentido da obtenção de valores específicos com relação a metais para os solos brasileiros (Fadigas et al., 2002; 2006). Algumas ações vêm sendo realizadas para propiciar a adequação destes valores de referência a esta realidade, de tal forma que a CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, do Estado de São Paulo, a partir de estudos realizados, já utiliza valores orientadores para solos e águas subterrâneas, tomando como referência para qualidade do solo o teor de mercúrio igual a $0,05 \text{ mg kg}^{-1}$ (CETESB - decisão 195-2005). Ações de âmbito nacional neste sentido, no entanto, ainda não foram registradas.

O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), em resoluções recentes, define critérios e procedimentos para o uso agrícola de lodos de esgoto gerados em estações de tratamento de esgoto sanitário e seus produtos derivados (Resolução 357/06), bem como dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais estabelecendo padrões para lançamento de efluentes (Resolução 397/08). Segundo estas resoluções, a carga acumulada de mercúrio permitida pela aplicação de lodo em uso agrícola corresponde a $1,2 \text{ kg ha}^{-1}$ e o limite para efluentes contendo mercúrio corresponde a $0,01 \text{ mg L}^{-1}$. Valores de referência para avaliação da qualidade no solo, no entanto, ainda não são indicados.

No Rio Grande do Sul, têm sido realizados diversos estudos relacionados à dinâmica de metais pesados adicionados ao solo via utilização de fertilizantes e disposição de resíduos e lodos, seja para fins agrícolas ou apenas para descarte. Da mesma forma, avaliações agronômicas referentes ao uso de resíduos contendo metais tem sido objeto de estudo (Ferreira, 2003; Costa, 2007; Bizarro, 2008). No entanto, apesar do crescimento do número deste tipo de estudo, ainda não se dispõe de valores de referência para metais para solos do Estado, em suas condições naturais.

Neste contexto, foi conduzido o presente trabalho, visando contribuir para o estabelecimento de valores de referência de mercúrio em solos do Rio Grande do Sul sob condições naturais de vegetação e uso.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Aspectos históricos

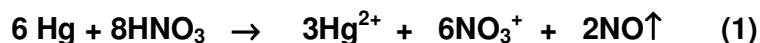
O mercúrio é conhecido desde a antiguidade. Foi muito utilizado na Idade Média pelos alquimistas, praticantes da alquimia, cuja denominação pode ser relativa ao Egito, conhecido na antiguidade como “o país negro”, sendo também uma referência ao hermetismo desta prática. O termo, *alchimia* pode ainda ser relacionado à prática da fundição de metais devido ao sufixo *chyma* termo de origem grega. Há também a crença de que os árabes tenham incorporado a este vocábulo o prefixo *Al*, gerando *Al-kimiya*, que teria o significado de transformação por meio de Alá (Wikipedia, 2009; USP, 2009).

A alquimia tinha como centro de seus estudos o enxofre, o mercúrio e o sal, que representavam o fogo, a fluidez e a solidez, respectivamente, e que quando misturados davam origem a novos compostos.

O mercúrio foi primeiramente chamado de *Hidrargyrum*, termo de origem grega que lhe dava o sentido de prata líquida (*hydro* - relativo a água, *agyros*-relativo a prata) e de onde se originou seu símbolo químico, Hg. Posteriormente foi chamado pelos árabes de azougue, termo ainda hoje conhecido entre garimpeiros (Azevedo, 2003).

O hidrargyrum, como era então conhecido, escorria de certas pedras e acumulava-se no interior de algumas grutas de onde era recolhido na forma de um líquido prateado. Reagia com uma substância conhecida como “*água fortis*” (HNO₃), liberando vapores amarelos (reação 1), e, quando aquecido sob corrente de ar, se transformava em um corpo vermelho (reação 2). Era também obtido na sua forma líquida, pelo aquecimento do mineral chamado “cinabar”

(HgS), sob corrente de ar (reação 3). Estes processos são hoje perfeitamente conhecidos, como pode ser observado nas reações que seguem, mas geravam muita admiração e curiosidade naquela época, uma vez que a substância tinha a capacidade de assumir os três estados físicos da matéria: sólido, líquido e de vapor.



A substância foi também chamada de mercúrio, nome correspondente a Hermes na mitologia grega, considerado mensageiro dos deuses, numa referência ao hermetismo dos conhecimentos alquímicos.

Somente a partir do século XVIII, tomou-se conhecimento de seu caráter metálico.

2.2. Propriedades do mercúrio

O mercúrio é um metal pesado, cuja densidade é $13,55 \text{ g cm}^{-3}$, solúvel apenas em soluções oxidantes. Possui ponto de fusão igual a $-38,83 \text{ }^\circ\text{C}$ e ponto de ebulição igual a $356,73^\circ\text{C}$, encontrando-se, portanto, no estado líquido nas condições normais de temperatura e pressão (25°C e 1 atm). É o único elemento, além dos gases nobres, cujo vapor é monoatômico à temperatura ambiente. Na sua forma metálica, tem aspecto branco prateado e é mau condutor de calor e de eletricidade. Tem afinidade calcofílica, o que propicia a formação de compostos estáveis com enxofre, além da grande afinidade por metais, o que lhe confere a capacidade de formar amálgamas como, por exemplo, com ouro, prata e platina. (Reimann,1998; CRC, 2000; Azevedo, 2003; Lenntech, 2007). Melamed (2002) relata a formação de compostos do tipo AuHg_2 , Au_2Hg e Au_3Hg provenientes de sua utilização em processos de mineração de ouro.

É um metal de transição, pertencente ao grupo 12 da tabela periódica; possui número atômico 80 e massa atômica média igual a $200,59 \text{ g mol}^{-1}$, apresentando os seguintes isótopos naturais estáveis, com as respectivas

abundâncias: Hg²⁰² (29,80%), Hg²⁰⁰ (23,13%), Hg¹⁹⁹ (16,84%), Hg²⁰¹ (13,22), Hg¹⁹⁸ (10,02%), Hg²⁰⁴ (6,85%) e Hg¹⁹⁶ (0,14%), (Reimann,1998; HSDB, 2007).

Sua distribuição eletrônica é [Xe]4f¹⁴5d¹⁰6s², sendo encontrado em suas formas oxidadas como íon mercurioso Hg(I) e íon mercúrico Hg(II), podendo formar diversos compostos químicos orgânicos e inorgânicos. Os compostos formados a partir do mercúrio (II) são mais abundantes que aqueles formados a partir do mercúrio (I). Seus sais mais importantes são cloreto de mercúrio HgCl₂, um sublimado corrosivo muito tóxico; cloreto mercurioso Hg₂Cl₂, calomelano, ocasionalmente ainda usado na medicina; fulminato de mercúrio Hg(CNO)₂, detonador usado em explosivos; sulfeto de mercúrio HgS, de cor vermelha, usado como pigmento em tintas (CRC, 2000; HSDB, 2007).

O mercúrio pode ligar-se ao carbono, dando origem a 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 fracas. R e R' são, frequentemente, radicais alquila, fenila e metoxietila. Os compostos em que X corresponde a sulfatos e nitratos tendem a ser solúveis em água, enquanto os cloretos formam compostos de maior lipossolubilidade. Estes compostos são denominados compostos organomercuriais e são muito considerados do ponto de vista toxicológico (Nascimento, 2001; HSDB, 2007).

Ainda com relação à formação de compostos, Kabata-Pendias e Pendias (2001) relatam que o mercúrio forma complexos estáveis com ligantes que contêm enxofre, processo que é regido por condições ambientais, tais como pH entre 3 e 5 e material orgânico em excesso, o que favorece a complexação com ligantes orgânicos. Melamed (2002) também apresenta esta propriedade, ressaltando a estabilidade da forma iônica em presença de H₂S e HS⁻.

Este comportamento químico do mercúrio está de acordo com princípio de Pearson², pelo qual é considerado um ácido mole: um átomo grande e polarizável que tem configuração eletrônica (d¹⁰) e baixo estado de oxidação. Estas características conferem caráter covalente às ligações com radicais orgânicos do tipo R⁻, S²⁻, RS⁻, R₂S, CO, C₂H₄, C₃H₃, dentre outros, considerados bases moles, formando complexos estáveis. Um exemplo destes compostos é o metilmercúrio (CH₃Hg⁺), composto de grande importância nas

² HSAB principle - hard and soft acid and bases principle, (Pearson, 1968).

questões ambientais, também considerado um ácido mole típico (Sparks, 2003; Essington, 2003). Esta característica possibilita a formação de compostos altamente tóxicos, que, se solúveis, podem ser rapidamente absorvidos e bioacumulados por plantas e animais, podendo ser acumulados também em todos os níveis da cadeia trófica.

2.3. Ocorrência e ciclo biogeoquímico

O mercúrio encontra-se amplamente distribuído, em baixas concentrações, por toda a crosta terrestre, raramente sendo encontrado livre na natureza. Pode advir de fontes naturais, como erupções vulcânicas, e de fontes antropogênicas. No meio terrestre, seus níveis podem ser influenciados pelas trocas atmosféricas, pela degradação da matéria orgânica e por meio dos processos de movimentação hidrológica (WHO, 2000).

De acordo com a *evaluación mundial sobre el mercurio*, de dezembro de 2002 (PNUMA, 2002), as emissões de mercúrio podem ser agrupadas em quatro categorias: i) fontes naturais: liberações devidas à mobilização natural de mercúrio da crosta terrestre, como a atividade vulcânica e a erosão das rochas; ii) liberações antropogênicas, associadas à atividade humana, resultantes da mobilização de impurezas de mercúrio em matérias primas, como combustíveis fósseis - em particular o carvão, e em menor medida gás e petróleo – e outros minerais extraídos, tratados e reciclados; iii) liberações antropogênicas resultantes do uso intencional do mercúrio em produtos e processos; iv) remobilização de antigas liberações antropogênicas de mercúrio, anteriormente depositado em solos, sedimentos e massas de água e acumulado em aterros sanitários e resíduos.

2.3.1. Fontes naturais

O mercúrio ocorre naturalmente em baixas concentrações na litosfera, hidrosfera, atmosfera e biosfera, havendo entre estes compartimentos um fluxo contínuo deste metal. Pode difundir para a superfície em função das altas temperaturas do manto da Terra, o que lhe confere alta mobilidade, fenômeno que ocorre de forma intensa em zonas de fundas fraturas geológicas. Nestes locais, estão localizados os cinturões geoquímicos de mercúrio, que

apresentam teores médios altos, devido à difusão deste metal para a superfície da crosta terrestre (Azevedo, 2003).

Em condições naturais, o mercúrio pode ser encontrado na forma de vapor metálico ou líquido em seu estado elementar; na forma sólida, unido a minerais que contêm mercúrio; na forma iônica, em solução ou unido a compostos iônicos (sais inorgânicos e orgânicos); como componente de complexos iônicos solúveis; como integrante de compostos orgânicos ou iônicos gasosos ou dissolvidos; unido a partículas ou material orgânico ou inorgânico mediante adsorção iônica, eletrofílica ou lipofílica (WHO, 2000).

Como normalmente é encontrado combinado, 86,2% do mercúrio é recuperado do cinábrio (α -HgS), mineral com estrutura hexagonal, de cor vermelha, com alto brilho e transparente. Este mineral ocorre também com estrutura cúbica e coloração escura, sendo denominado então metacinábrio (α' -HgS). Além desta associação com enxofre, pode ainda encontrar-se associado a outros minerais de onde é extraído nas seguintes quantidades: tetraedrita ($\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$) – 17,6-21%; minérios cinzas de cobre (Cu, As, Sb) – 14%; spalerita (ZnS) – 1%; wurtzita (ZnS) – 0,03%; estibnita (SbS) – 0,02%; marcassita – 0,07%; ouro bruto (Au) – 60%; prata (Ag) – 30%; barita (BaSO_4) – 0,5%; cerussita (PbCO_3) – 0,1%, fluorita (CaF_2) – 0,01%; calcita (CaCO_3) – 0,03%; aragonita (CaCO_3) – 3,7%; siderita (FeCO_3) – 0,01%; pirolusita (MnO_2) – 2%; óxidos hidratados de ferro ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) – 0,2%; grafite (carbono) – 0,01%; carvão – 2% (HSDB, 2007).

O mercúrio é encontrado naturalmente em rochas próximas de atividades vulcânicas recentes, em veios ou fraturas minerais e em áreas próximas de fontes de águas termais. Seus teores naturais no ambiente são geralmente baixos, variando suas concentrações para diferentes tipos de rochas, ígnea ou sedimentar, como pode ser visto na Tabela 1. Em nível mundial, Sparks (2003) cita valores médios para o teor de mercúrio de $60 \mu\text{g kg}^{-1}$ em solos, de $50 \mu\text{g kg}^{-1}$ na crosta terrestre e de $190 \mu\text{g kg}^{-1}$ em sedimentos.

Como era de se esperar, os teores de mercúrio diferem de acordo com o material em que é encontrado. Na Tabela 2 são apresentados alguns exemplos de abundância do mercúrio em diferentes substratos.

As rochas, apesar da grande variabilidade de seus teores de mercúrio, têm grande importância nas emissões para o meio ambiente, de tal forma que

a gaseificação da crosta terrestre é uma das principais fontes deste metal (PNUMA, 2002).

Tabela 1. Teor de mercúrio em diferentes tipos de rochas

Tipo de Rocha	Concentração de Hg ($\mu\text{g kg}^{-1}$)
Ígneas	
• Granitos	77 a 80
• Basaltos	70 a 90
• Ultramáficas	4
Sedimentares	
• Lutitos	400
• Graywackes	280
• Arenitos	30
• Calcários	40
Metamórficas	
• Lutitos iniciais	350
• Fácies xistos verdes	< 10
• Fácies anfibolito	< 10
Médias Crustais	
• Crosta superior	56
• Crosta inferior	21

Fonte: Prochnow (2007)

Tabela 2. Valores para abundância de Hg em diferentes substratos

Substrato	ppb/peso ¹	ppb/átomos ²
Universo	1	0,06
Sol	20	0,12
Meteorito (carbonácio)	250	20
Rochas da crosta terrestre	67	7
Água do mar	0,05	0,0015
Córregos	0,07	0,004

Fonte – WebElements™ (2007)

¹ Uma parte para um bilhão de partes em peso.

² Uma parte para um bilhão de partes em unidades atômicas.

Sedimentos argilosos, em particular xistos ricos em matéria orgânica, apresentam de 40 a 400 $\mu\text{g kg}^{-1}$ de Hg. Este metal é encontrado em todos os tipos de rochas, sendo mais frequente em calcário, arenito, serpentina, andesito, basalto e riolito – feldspato alcalino e quartzo (Kabata-Pendias e Pendias, 2001).

Kabata-Pendias e Pendias (2001) relatam ainda que o mercúrio está presente no solo primeiramente devido ao material de origem, mas que o estabelecimento de valores basais é difícil, devido à possível contaminação por atividades antropogênicas. No entanto, diversos solos do mundo têm sua concentração de mercúrio já determinada e esta, de modo geral, não excede a $400 \mu\text{g kg}^{-1}$. Os teores mais altos são reportados em histossolos do Canadá ($400 \mu\text{g kg}^{-1}$) e em solos hidromórficos do Japão ($350 \mu\text{g kg}^{-1}$) e do Vietnã ($300 \mu\text{g kg}^{-1}$). Da mesma forma, em solos inorgânicos e argilosos nos Estados Unidos da América, as concentrações mais altas são encontradas em histossolos ($280 \mu\text{g kg}^{-1}$) e molissolos ($130 \mu\text{g kg}^{-1}$). De acordo com o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos, os histossolos correspondem aos organossolos, que são solos mal drenados com alto teor de matéria orgânica em decomposição, e os molissolos, aos chernossolos, também solos com teores consideráveis de matéria orgânica e alta capacidade de troca de cátions. (Streck et al., 2008; EMBRAPA, 2006).

De acordo com as características geológicas, há regiões no globo, ricas em mercúrio e passíveis de exploração deste metal. Existem minas de mercúrio muito antigas, dentre elas a de Idrja (Iugoslávia) que ficou em operação durante 500 anos e foi fechada em 1995, depois de produzir em torno de 105.000 toneladas de mercúrio, extraídas de mais de $3 \times 10^6 \text{ m}^3$ de minério. Na Espanha, as minas de Almadén, que tiveram seu funcionamento cessado em 2002, eram responsáveis por um terço da produção mundial de mercúrio, extraído do cinábrio (HgS) e da pirita (FeS_2). Estas minas estavam em operação desde o período romano, com pequenas interrupções devido a desastres ecológicos (inundações, incêndios) ou fatores externos (guerras). Além destas, existem outras minas de considerável expressão em Monte Amiata, na Itália, várias minas na Rússia, México, Japão, Filipinas, Canadá, China, Turquia e Irlanda (Biester, 1999; Molina, 2006).

A gaseificação da crosta terrestre, as emissões de vulcões e a evaporação de corpos aquáticos são consideradas como principais fontes de mercúrio, estimando-se que as emissões naturais sejam da ordem de 25.000 a 125.000 toneladas por ano (HSDB, 2007). Parte deste mercúrio pode ser depositada na crosta terrestre e evaporada no intervalo de um ou dois dias, nas áreas substancialmente aquecidas pela luz solar. Portanto, a crosta de terra é

também uma fonte natural importante de mercúrio para corpos de água. Parte deste mercúrio é, indubitavelmente, de origem natural, mas de alguma forma pode ter sido originado da atmosfera e pode, finalmente, ter sido gerado por atividades humanas (HSDB, 2007).

2.3.2. Fontes antropogênicas

É difícil avaliar quantitativamente as contribuições relativas do mercúrio natural e de origem antropogênica ao meio ambiente. Mesmo assim, estima-se que vinte mil toneladas de mercúrio são liberadas no ambiente todos os anos por atividades humanas, tais como a queima de combustíveis fósseis e outras atividades industriais (HSDB, 2007).

Kabata-Pendias e Pendias (2001) já apresentavam uma previsão para a demanda mundial de 14.000 toneladas de mercúrio para o ano 2000, o que foi superado, de acordo com dados do relatório *Seguridad Química para El Desarrollo Sostenible* (IFCS, 2006), que aponta a utilização de 24.000 a 30.000 toneladas de mercúrio somente nos processos cloroálcali, que são processos eletrolíticos utilizados para obtenção de hidróxido de sódio e cloro, setor importante na indústria química pesada.

A emissão de mercúrio na atmosfera por diferentes países não é homogênea, de modo que a quantidade emitida não varia apenas pela diferença territorial de cada país ou o número de habitantes. Diferentes fontes apresentam diferentes contribuições para emissão de mercúrio, as quais são mais ou menos significativas para cada país.

Dentre as diversas fontes emissoras, a combustão do carvão, devido a seu grande consumo, contribui para uma grande liberação de mercúrio ao ambiente. Nos EUA, mais de 40 toneladas de mercúrio oriundas da combustão do carvão são emitidas para a atmosfera anualmente e quantidades ainda maiores são emitidas na China (Yudovich et al., 2005).

Outro ponto de preocupação da comunidade científica mundial tem sido a crescente utilização de mercúrio para exploração de ouro e sua liberação para o ambiente. A atividade garimpeira tem feito uso extensivo do mercúrio no processo de purificação do ouro e este, uma vez inserido nos ecossistemas, pode ter várias transformações, o que pode levá-lo a formas extremamente tóxicas.

Na América do Sul, especialmente na Amazônia, a amalgamação com mercúrio é usada como a principal técnica na mineração do ouro, no entanto, a queima do amálgama nem sempre é feita em sistemas fechados de recuperação, havendo, portanto, perda de vapor para a atmosfera (Lacerda, 1997; Deshamps et al., 1998).

Em Poconé, região de garimpo no Mato Grosso do Sul, muito do mercúrio depositado no solo é resultado do bateamento de sedimentos superficiais trazidos por garimpeiros para a margem de córregos, ocorrido em uma época em que esta atividade era predominantemente manual e sem preocupação com o ambiente. Atualmente, a mecanização permite a lavra do ouro incrustado em veios de quartzo localizados em regiões mais profundas, antes inacessíveis. Este novo tipo de atividade, que teve início na década de 80, trouxe profundas mudanças ambientais à região, como assoreamento de córregos e diminuição da qualidade da água. Altas concentrações de mercúrio foram detectadas no ar e em poeiras atmosféricas, o que significa que o mercúrio vem sendo incorporado de maneira acentuada aos outros compartimentos ambientais, como o solo e os sedimentos das drenagens (Nogueira et al., 1997).

Já Roulet et al. (1999) relatam que, enquanto a atividade de mineração resulta na contaminação direta e severa dos ecossistemas aquáticos e da população próximos aos centros de mineração, o transporte atmosférico de mercúrio a longas distâncias não pode justificar as quantidades de mercúrio encontradas dentro dos vários compartimentos do ecossistema da floresta Amazônica, ressaltando um efeito importante da erosão dos solos desflorestados. Esta erosão dos solos pode levar à perda de até $30.000 \mu\text{g m}^{-2}$, que devem atingir o ambiente aquático na forma de particulados.

Segundo o Departamento Nacional de Produção Mineral, do Ministério de Minas e Energia (DNPM, 2007), o Brasil beneficiou 43 t, 48 t e 38 t de ouro nos anos de 2003, 2004 e 2005, respectivamente. Considerando que para o beneficiamento de um 1 kg de ouro são necessários aproximadamente 2 kg de mercúrio (Nascimento, 2007), estes dados podem fornecer uma estimativa do consumo de mercúrio nesta atividade.

Lacerda (1997) realizou a análise das emissões de mercúrio ao meio ambiente, oriundas de atividades de mineração, desde os primórdios, em

diversos países. As emissões do mercúrio ao ambiente devido a esta atividade podem alcançar até 460 t ano^{-1} . Se este valor for comparado com outras fontes antropogênicas, estima-se que a mineração é responsável por aproximadamente 10% das emissões globais deste metal.

Outra importante ocorrência se deve a grandes acidentes ambientais que envolvem a utilização e a má disposição de mercúrio. Um dos mais conhecidos foi o ocorrido em Minamata, Japão, em 1956. Neste caso, o mercúrio, que era utilizado como catalisador no processo químico da fabricação de PVC, tinha seus resíduos descuidadamente despejados nos efluentes, contaminando a biota marinha e águas de sua vizinhança, chegando até a população através da ingestão de peixes e frutos do mar. Como consequência, milhares de pessoas morreram pela ingestão de peixes contaminados por este metal. Na agricultura, a utilização de fungicidas à base de metil e etilmercúrio, a exemplo do ocorrido no Japão, gerou vários casos de contaminação no Iraque, Paquistão, Gana e Guatemala na década de 70 (Micaroni, 2000; Bisinoti e Jardim, 2004).

Nos centros urbanos, a má disposição de resíduos e a falta de tratamento de esgotos também têm causado danos ambientais que estão associados à alta taxa de crescimento e desenvolvimento desordenado. Em geral, os esgotos são descartados em arroios ou rios e o lixo, depositado em locais de forma não seletiva ou apropriada. Este fato é preocupante, uma vez que o lixo sólido urbano contém matérias potencialmente contaminantes de mercúrio, como termômetros, baterias e lâmpadas fluorescentes.

Cardoso et al. (2005) realizaram a determinação de mercúrio em rabanetes cultivados em dois tipos de solos (arenoso e argiloso) contaminados com resíduos de lâmpadas fluorescentes, tendo como comparativos solos contaminados com cloreto de mercúrio (II). O estudo mostrou que houve absorção do metal pelas plantas, apontando para o problema do descarte inadequado de lâmpadas fluorescentes.

Por sua vez, o lodo de esgoto estritamente urbano, denominado biossólido, tem normalmente baixa concentração de metais pesados; no entanto, quando o esgoto industrial e a água da chuva entram no sistema de captação urbano, este pode ter seus teores aumentados significativamente (Nascimento, 2007). Este material, rico em matéria orgânica e nutrientes, pode

ser utilizado como fertilizante, entretanto sua contínua utilização pode resultar no acúmulo de elementos indesejáveis ao ambiente em níveis tóxicos, incluindo os metais pesados, já que alguns biossólidos podem ter contribuição de resíduos industriais (Tamanini, 2005).

2.3.3. Ciclo do mercúrio no ambiente

Independente de sua origem, o conhecimento do ciclo biogeoquímico do mercúrio no ambiente é de grande importância para a compreensão da dinâmica de suas formas e de seu grau de toxicidade.

De fato, as origens do mercúrio para os ambientes atmosférico, aquático e terrestre podem ser diversas, podendo ser emitido tanto de modo natural quanto antropogênico, sendo suscetível a transformações diversas. Seu ciclo no meio ambiente é caracterizado por várias rotas, sendo seu entendimento fundamental devido ao seu alto grau de toxidez aos seres vivos. Em sua forma metilada, pode se acumular na biota e se biomagnificar na cadeia alimentar.

Após sua entrada nos sistemas ambientais, o mercúrio apresenta um ciclo complexo, no qual o metilmercúrio (CH_3Hg^+) e os compostos de Hg^{2+} , dimetilmercúrio (CH_3HgCH_3) e mercúrio elementar (Hg^0) são interconvertidos nos sistemas atmosféricos, aquáticos e solo (Lima, 2001).

Desta forma, genericamente, pode-se entender o ciclo biogeoquímico do mercúrio pela interconversão dos diversos compostos do metal nas suas diversas formas, orgânicas e inorgânicas, oxidadas e reduzidas, nos sistemas aquáticos, atmosféricos e terrestres (Micaroni, 2000; Wassermann, 2001; Bisinoti e Jardim, 2004).

Micaroni (2000) e Bisinoti e Jardim (2004) descrevem sucintamente o ciclo biogeoquímico do mercúrio a partir da conversão de Hg^0 da atmosfera em espécies solúveis em água (Hg^{2+}) que são novamente reduzidas e reemitidas para o meio por deposição no solo ou troca na interface ar/água. O mercúrio pode se depositar em meios aquáticos na forma de sulfeto insolúvel (HgS , $K_{ps}=10^{-54}$), que pelo estabelecimento de um equilíbrio dinâmico pode se redissolver e complexar com agentes complexantes solúveis em água, tais como humatos e fulvatos, podendo gerar uma concentração de mercúrio total no corpo d'água superior ao valor basal. O mercúrio pode ainda sofrer

metilação, sendo este o primeiro passo para bioacumulação em processos aquáticos.

Azevedo (2003) apresenta mais detalhadamente os processos de transformação do mercúrio no meio ambiente a partir do mercúrio bivalente (Hg^{2+}). Esta espécie é gerada pela oxidação do vapor de mercúrio (Hg^0) por processos físico-químicos, na presença de oxigênio, podendo também se originar do rompimento da ligação carbono-mercúrio de compostos organo-mercuriais, por via química ou biológica. O mercúrio bivalente pode sofrer redução a mercúrio metálico em condições redutoras apropriadas ou pela ação de bactérias anaeróbicas. Em meios aquáticos e em solos, ocorre forte sorção do mercúrio pelo material húmico, sendo que esse metal está normalmente ligado aos ácidos húmicos e fúlvicos, o que mostra a relação direta deste processo com o conteúdo de matéria orgânica presente nos referidos compartimentos. A Figura 1 ilustra as diferentes origens do mercúrio e sua ciclagem no ambiente, observando-se as formas que o metal assume em cada etapa.

Como pode ser observado, todo o mercúrio lançado ao ambiente, independentemente de sua origem, cicla de modo muito dinâmico. Basicamente, de origem antropogênica ou não, é emitido para a atmosfera, onde sofre transformações por processos de oxirredução. Migra deste compartimento para outro, nas formas particulada ou iônica (Hg^{2+}). Uma vez no solo, pode lixiviar até camadas mais profundas, onde poderá complexar ou ainda migrar para lençóis freáticos. Se em ambiente aquático, o mercúrio, além de complexar, principalmente em sedimentos, pode metilar, causando danos ao ambiente e à saúde humana. De qualquer um destes compartimentos, o mercúrio pode passar à forma de vapor (Hg^0) e retornar à atmosfera.

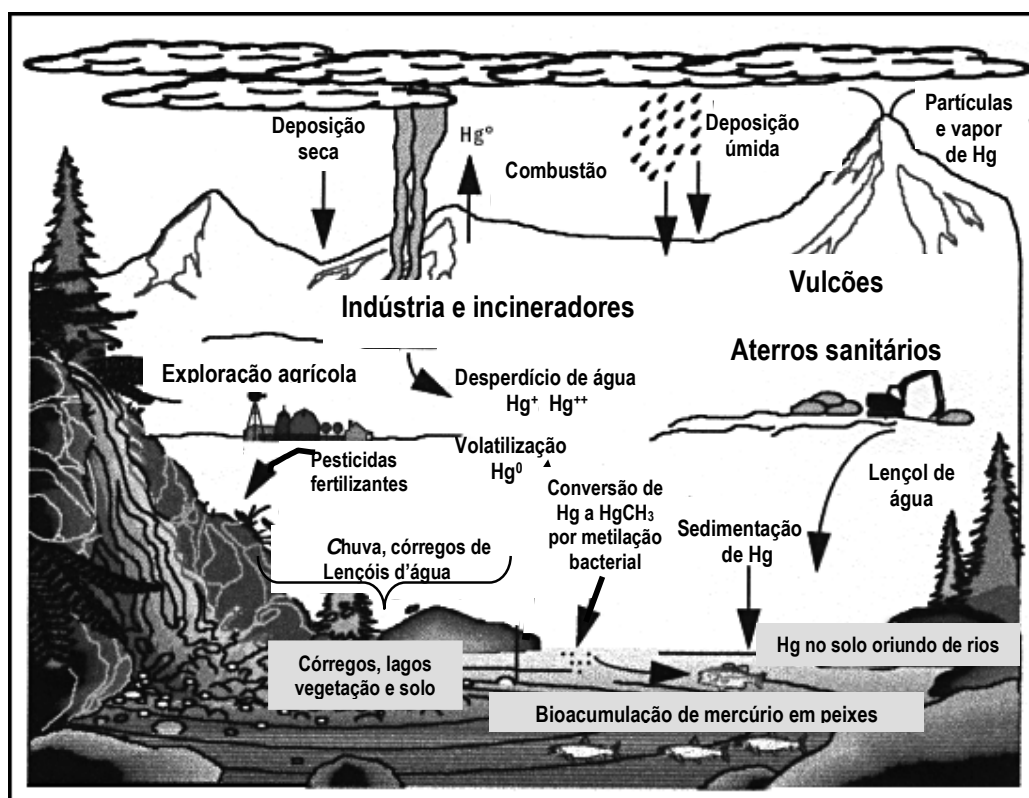


Figura 1. Origem e ciclagem do mercúrio no ambiente (adaptado de North, 2009).

No organismo humano, o alto grau de toxidez do mercúrio está associado ao fato deste poder ligar-se a proteínas, bloqueando as atividades enzimáticas, devido à sua elevada solubilidade em ambientes lipídicos e a sua afinidade pelos átomos de enxofre dos grupos sulfidril, abundantes no protoplasma (Oliveira, 2007). A afinidade do mercúrio por grupos sulfidril é, aparentemente, a chave para os processos metabólicos das plantas, onde ele é absorvido pelo sistema radicular, em sua forma oxidada, e translocado para partes superiores em algumas espécies de plantas (István, 2000; Kabata-Pendias e Pendias, 2001).

2.4. Dinâmica do mercúrio no solo

O solo pode ser considerado um agente geoquímico isolador por estar entre a litosfera e a atmosfera, de modo que o mercúrio frequentemente é acumulado neste compartimento (Azevedo, 2003). Segundo este autor, aproximadamente 95% do metal de origem antropogênica se encontra acumulado no solo.

2.4.1. Formas e reações

As condições do solo geralmente são favoráveis à formação de compostos inorgânicos do Hg^{2+} , por sua combinação com o grupamento hidroxila (OH^-) ou com o ânion cloreto (Cl^-), podendo também formar complexos com os ânions orgânicos. Esta complexação controla efetivamente a mobilidade do mercúrio no solo, onde se encontra em grande parte sorvido à matéria orgânica. Os humatos e fulvatos são agentes complexantes solúveis em água, e, dependendo das condições de pH e salinidade, possuem constantes de estabilidade condicional bastante altas, como no caso do complexo Hg^{2+} -ácido húmico (log K entre 18,4 e 21,1). Neste caso, o mercúrio pode ser removido pelas enxurradas e transportado para o sistema fluvial (Melamed, 2002; Bisinoti 2004). Por estas razões, o mercúrio tem longo tempo de permanência no solo e uma vez acumulado pode seguir sendo liberado para a superfície e outros meios por longo período de tempo, possivelmente por 100 anos. Trabalhos realizados na Suécia demonstram que o mercúrio se acumula em solos orgânicos dos bosques em concentrações que possibilitam a redução da atividade microbiana e, por consequência, a base da cadeia alimentar terrestre (PNUMA, 2003).

Portanto, o mercúrio pode se encontrar no solo nas formas inorgânica ou orgânica, adsorvido ou complexado. Na forma inorgânica, pode ocorrer em três diferentes estados de oxidação: (a) como mercúrio elementar (Hg^0), que se encontra principalmente na forma gasosa, facilmente perdida para o ambiente; (b) como íon mercurioso Hg^+ , pouco estável em sistemas naturais; (c) como íon mercúrico (Hg^{2+}), que na forma orgânica, apresenta-se ligado covalentemente a um radical orgânico, sendo o metilmercúrio, CH_3Hg^+ , e o dimetilmercúrio, CH_3HgCH_3 , os mais comuns, ou ainda com ligantes orgânicos naturais (fulvatos e humatos) ou não [grupamentos alquila (R-X) e arila ($\text{C}_6\text{H}_6\text{X}$)].

Oliveira (2006) relata que as principais formas iônicas de mercúrio, Hg^{2+} e CH_3Hg^+ , formam complexos altamente estáveis por sua sorção à matriz sólida do solo, que consiste principalmente de óxidos de ferro, alumínio e manganês e de substâncias húmicas.

A sorção do mercúrio pode ser seguida de metilação/desmetilação, sendo o ciclo completado pelas rotas de precipitação, bioconversão em formas voláteis ou solúveis, reiteração deste na atmosfera ou bioacumulação na

cadeia alimentar aquática ou terrestre. No solo, a quantidade de mercúrio acumulada dependerá da história de deposição, da idade e das características deste (Bisinoti e Jardim, 2004).

Para melhor entendimento da dinâmica do mercúrio em solos e sedimentos, devem ser considerados vários fatores que controlam sua ocorrência, distribuição e abundância, quais sejam: (a) a alta volatilidade do mercúrio na temperatura ambiente como metal livre ou na forma de compostos orgânicos; (b) a natureza calcofílica do mercúrio para formar compostos muito estáveis com enxofre, na forma de sulfetos, ou associados à matéria orgânica; (c) a formação de compostos organomercuriais relativamente estáveis, tais como metilmercúrio e o etilmercúrio; (d) a habilidade de óxidos, hidróxidos e argilas de adsorver complexos de mercúrio na forma orgânica ou inorgânica da fase aquosa do solo; (e) as reações do mercúrio dependentes de processos de oxirredução e de pH, especialmente as influenciadas pela ação de bactérias e fungos em ambientes aeróbicos e anaeróbicos (Crock, 1996).

Vários trabalhos têm relacionado o mercúrio com alguns atributos do solo, sendo que algumas destas relações já foram mais detalhadamente estudadas. Já é conhecido que o mercúrio tende a se concentrar nos horizontes superficiais do solo, onde o teor de matéria orgânica é maior. As substâncias húmicas na água, no solo e em sedimentos agem como barreiras para a mobilidade do mercúrio no sistema, uma vez que têm a capacidade de formar complexos estáveis com este metal. Na superfície, o mercúrio pode mover-se pela formação de compostos organometálicos estáveis, mas seu comportamento e distribuição ao longo do perfil do solo é principalmente determinado pelo tipo de complexo orgânico formado, o que está relacionado com a capacidade de dissolução e de adsorção dos mesmos (Crock, 1996).

Os solos, portanto, possuem alta capacidade de reter e armazenar mercúrio devido à forte interação deste com seus constituintes, principalmente os orgânicos, sendo esta capacidade bastante pronunciada em solos argilosos, onde o metal pode ficar armazenado por muitos anos (Bisinoti e Jardim, 2004).

A formação de compostos organomercuriais metilados (metilação) é a função mais importante de seu ciclo no ambiente. Seu mecanismo ainda não é perfeitamente conhecido, mas pode ocorrer abioticamente ou pela ação de um vasto número de microorganismos. Neste sentido, a ação de microorganismos

sobre o mercúrio é fundamental para formação de diferentes compostos de mercúrio no ambiente. A redução do íon mercúrico (Hg^{2+}) para sua forma elementar (Hg^0) ocorre pela ação de diversos tipos de bactérias e leveduras, o que leva a sua volatilização. O processo inverso, a oxidação do metal a Hg^{2+} , também pode ser mediada pela ação de microorganismos (Kabata-Pendias e Pendias, 2001).

Os sedimentos de rios, lagos e oceanos poluídos com mercúrio são perigosos porque o mercúrio confinado pode permanecer ativo como substrato para a metilação por cerca de 100 anos, mesmo quando a fonte de contaminação do metal é eliminada (Bisinoti e Jardim, 2004). Isto se deve ao fato de a dessorção do mercúrio de solos e de sedimentos ser um processo cineticamente lento, tornando-se um problema a longo prazo. Em geral, em solos ácidos ($\text{pH} < 7$), o teor de mercúrio se relaciona ao C orgânico e em solos alcalinos ($\text{pH} > 7$), aos óxidos/hidróxidos e argilas, tendo na adsorção sua principal forma de controle (Crock, 1996).

2.4.2. Relação do mercúrio com atributos do solo

A avaliação da dinâmica do mercúrio no solo, com base em suas propriedades químicas, tem sido objeto de vários estudos. Relacionar sua concentração com diferentes atributos do solo tem demonstrado ser fundamental para compreensão de sua dinâmica neste sistema.

No Brasil, são escassos os trabalhos desta natureza em relação ao mercúrio. Fadigas et al. (2002) determinaram os teores de vários metais e propuseram valores de referência para solos representativos do Estado do Rio de Janeiro. Posteriormente, com vistas a generalizar estes valores para solos brasileiros, realizaram novo trabalho, utilizando 256 amostras de solos das principais classes de solos encontradas no Brasil, especialmente os argissolos e latossolos, em que foram determinados os teores de Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn (Fadigas et al., 2006). Em ambos os trabalhos, foram também estabelecidas correlações entre os teores dos metais e alguns atributos do solo. Entretanto, em ambos os casos, o Hg não foi incluído nas determinações.

Melamed (2002) relata que o caráter de adsorção específica do mercúrio divalente, Hg(II) , em solos lateríticos e hidromórficos se deve a sua afinidade por óxidos e hidróxidos de ferro e pela matéria orgânica. Assim, espera-se que

haja correlação entre o teor de mercúrio e os teores destes constituintes do solo.

Em solos ferralíticos da densa floresta da Guiana Francesa, a concentração de mercúrio nos horizontes superficiais variou 122 a 318 $\mu\text{g kg}^{-1}$. Neste caso, a dinâmica e a acumulação do mercúrio não são relacionadas à acumulação da matéria orgânica, mas à de substâncias húmicas e a adsorção progressiva dentro de oxi-hidróxidos de ferro nos horizontes.

É sugerido ainda que a erosão destes solos, depois do desflorestamento e do cultivo, promove um processo de intemperização do mercúrio acumulado (Roulet e Lucotte, 1995; Roulet et al. 1998). Ainda Roulet et al. (1998), em trabalho realizado no Rio Tapajós, relatam o aumento da concentração de mercúrio particulado durante forte estação das chuvas, o que pode ter sido causado pela intensa lixiviação de partículas finas do solo, ricas em oxi-hidróxidos.

A contaminação de mercúrio nos solos da Amazônia foi avaliada, sendo identificadas fontes de contaminação e suas relativas contribuições para a contaminação dos solos. Wasserman (2001) relata que nestes estudos foram calculados, a partir de perfis do solo, coeficientes de correlação entre o ferro e o mercúrio que comprovariam a relação entre os dois metais. O mercúrio formaria algum tipo de complexo com o ferro, cuja natureza ainda não foi perfeitamente identificada e esta associação seria amplamente verificada em toda a Amazônia, de modo que o mercúrio teria uma origem natural e não antropogênica, como se imaginava. Neste mesmo estudo, foram realizados balanços das emissões oriundas da retirada do ouro na Amazônia, o que demonstrou que seriam necessários dez vezes mais garimpos para justificar os teores encontrados, levando à conclusão de que 90% do mercúrio presente no solo seria de origem natural.

Outros estudos foram realizados por Palmieri (2005) na Estação Ecológica de Tripuí, localizada perto de Ouro Preto, Estado de Minas Gerais. Neste trabalho, os índices de mercúrio total, carbono orgânico, enxofre total, ferro, alumínio, granulometria e mineralogia da fração argila foram avaliados em estudo de correlação e pela utilização da técnica de dessorção térmica do mercúrio para investigar a presença, a distribuição e o comportamento das interações do mercúrio em solos, em três diferentes profundidades. Foi

observado que o mercúrio se distribui de forma homogênea em diferentes profundidades e que se encontra associado tanto às frações mais finas como mais grosseiras do solo, em concentrações similares. As correlações confirmaram ainda que o mercúrio está associado com a matéria orgânica e o enxofre e, possivelmente, com a matéria orgânica ligada ao enxofre, na maioria das amostras. Nestes estudos, o mercúrio foi encontrado em combinação com a matéria orgânica e também na forma de cinábrio.

Recentemente, foram realizados estudos sobre a influência da matéria orgânica na distribuição do mercúrio em diferentes tipos de solo na bacia do médio Rio Negro e em ecossistemas amazônicos. Esta bacia é caracterizada por grande diversidade de solos, possuindo áreas alagáveis e não alagáveis. Os resultados demonstraram que amostras de solo coletadas em maior profundidade (20-60 cm), caracterizadas pelo menor teor de material húmico, apresentaram menor capacidade de reter mercúrio, evidenciando que a matéria orgânica tem forte influência no ciclo biogeoquímico deste metal. Além disso, foi detectado que em regiões alagáveis, ricas em matéria orgânica, a concentração média de mercúrio é maior que nas regiões não alagáveis, que são menos suscetíveis a processos de oxirredução na interface solo/água (Oliveira, 2006).

Estudos também realizados em solos na bacia do Rio Negro demonstram a influência da fase aquosa do solo e a importância da concentração do íon cloreto, da matéria orgânica e do pH no processo de adsorção de mercúrio (Miretzky et al., 2005). A presença de matéria orgânica dissolvida demonstrou um efeito inibidor sobre a disponibilidade de mercúrio divalente, Hg(II), que apresentou adsorção máxima em pH entre 3,0 e 5,0. A influência dos íons cloreto, por sua vez, demonstrou estar diretamente relacionada com o pH. Maiores teores destes íons resultaram em menor adsorção em pH 5,0. A alteração da salinidade, entretanto, não afetou consideravelmente solos com altos teores de matéria orgânica. Várias inferências são possíveis com base nos estudos realizados, todas demonstrando a relação direta entre estes parâmetros com os processos de adsorção de mercúrio no solo.

2.5. Metodologia para determinação de mercúrio

Como o mercúrio pode se encontrar nos solos em diversas formas químicas, a metodologia a ser utilizada depende da forma que se deseja determinar. Em solos, entretanto, normalmente é determinado o teor total de mercúrio, que permite avaliar condições de poluição, apesar deste teor não retratar sua biodisponibilidade e grau de toxidez. Um bom começo para o entendimento deste processo seria o conhecimento das formas inorgânicas, dissolvidas ou não, de íons trocáveis e do teor de mercúrio orgânico total, presentes no solo. No entanto, não há consenso a respeito de metodologia para especiações desta ordem, assim como não há disponibilidade de materiais de referência para a validação analítica (Crock, 1996). Melamed (2002) propõe metodologias distintas para as determinações de mercúrio total, mercúrio elementar (Hg^0) e mercúrio divalente (Hg^{2+}) para amostras líquidas, enquanto que para amostras sólidas apresenta apenas possibilidade de determinação de mercúrio total.

2.5.1. Determinação de mercúrio total

Na determinação do teor total de mercúrio, deve-se ter cuidado para não ocorrerem perdas por volatilização e a digestão deve propiciar a completa extração deste metal da amostra, que poderá ser totalmente dissolvida ou não. Para isso, um meio altamente oxidante e o uso de calor se fazem necessários. Precauções devem ser tomadas com relação à minimização da amostra, reagentes e contaminação do ambiente de trabalho.

Conforme Crock (1996), desde que foi introduzido por Hatch e Ott, em 1968, o método de espectrofotometria de absorção atômica com vapor frio (CV-AAS) tem sido o método preferencialmente utilizado para determinação de mercúrio em extratos de solos e sedimentos. É também aceito pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos, conforme o método 7471, para determinação de mercúrio em sólidos (U.S.EPA, 1986).

O método CV-AAS pode ser descrito em quatro etapas básicas: (1) decomposição/extração da amostra; (2) redução do mercúrio iônico da solução;

(3) separação do vapor de mercúrio. (4) leitura por AAS. Na primeira etapa, a amostra deve ser digerida de forma a converter todas as formas de mercúrio presentes em Hg^{2+} . Após, todo o mercúrio presente na solução deve ser quantitativamente reduzido a Hg^0 . O vapor de mercúrio zero é então transportado por meio de uma célula para medida em AAS.

A digestão deve ser fortemente oxidante, o que é obtido com ácidos nítrico, sulfúrico, clorídrico e perclórico, que podem ser utilizados juntos ou separadamente. Podem ainda ser utilizados outros agentes oxidantes, como peróxidos, dicromato de potássio ou sódio e permanganato de potássio, dentre outros. Vários procedimentos utilizam alta temperatura ou pressão para dissolução dos compostos de mercúrio na amostra; neste sentido, chapas aquecedoras, autoclaves ou microondas têm sido usadas com sucesso. A conversão do Hg^{2+} a Hg^0 é feita em ambiente hermético, mediante a utilização de agentes redutores, como solução de cloreto estanoso e de borohidreto de sódio (Crock, 1996).

A determinação de mercúrio é baseada na absorvância de radiação no comprimento de onda de 253,7 nm, no momento em que o mercúrio, na forma de vapor (Hg^0), passa por uma célula ótica instalada em espectrofotômetro de absorção atômica, que tem alta sensibilidade para este metal. A técnica CV-AAS tem sido utilizada em trabalhos recentemente publicados, assim como as digestões em meio ácido.

Para análise de solos, mais especificamente, têm sido utilizados de 0,1 g a 0,3 g de amostra que são digeridos em meio altamente oxidante, com misturas de ácidos nítrico, clorídrico e perclórico, com adição de permanganato de potássio como agente oxidante, e misturas de ácido nítrico concentrado e ácido clorídrico 6 mol L^{-1} na proporção de 10:1, dentre outros. Os tempos e as formas de aquecimento também variam de trabalho para trabalho, sendo encontradas digestões de 2 h a 16 h, com temperaturas que variam de 75°C a 120°C (Roulet, 2001; Palmiere, 2005).

Biester (1998) empregou o mesmo procedimento para determinação de mercúrio em rochas, fazendo a digestão de 3 g de amostra com água régia durante 3 h na temperatura de 160°C .

Em estudo específico para otimização de método para extração de mercúrio em solos, Collasiol (2004) observou a eficiência da digestão de

amostras de solo e sedimentos somente com ácido nítrico a 30% mediante utilização de ultrassom.

O Laboratório de Análise de Solos do Departamento de Solos da UFRGS tem utilizado o método da U.S.EPA 7471 para determinação de mercúrio também em resíduos sólidos ou semi-sólidos, além de solos. Este método também utiliza a técnica de geração de vapor frio (CV-AAS) e propõe a digestão de 0,2 g de amostra com uma mistura de ácido nítrico e ácido sulfúrico, na presença de permanganato de potássio sob calor e pressão.

2.5.2. Aspectos metroológicos

De acordo com o Guia para a quantificação de incertezas nas medições analíticas (INMETRO, 2003), o termo metrologia é denominado no Vocabulário Internacional de Termos Fundamentais e Gerais de Metrologia (VIM), como a ciência da medição e abrange todos os aspectos teóricos e práticos que envolvem um conjunto de operações que tenha por objetivo determinar o valor de uma grandeza. Neste processo, estão envolvidas questões como a quantificação de incertezas e a confiabilidade analítica. É necessário que se faça a análise crítica sobre as fontes que contribuem de forma mais significativa para a dispersão de valores obtidos no procedimento em questão, considerando aspectos de ordem instrumental e operacional.

Para obtenção de confiabilidade nos resultados analíticos, é importante que se realizem alguns estudos experimentais com vistas à validação dos procedimentos adotados. De acordo com resolução RE nº 899 de 29 de maio de 2003, da ANVISA, deve-se considerar a especificidade, linearidade, intervalo, precisão, sensibilidade e limites de quantificação e exatidão adequados para o método a ser empregado. Também é recomendada a utilização de materiais de referência ou padrões de trabalho com teores devidamente comprovados.

O Instituto Nacional de Metrologia Normalização e Qualidade Industrial, em documento de caráter orientativo, de junho de 2007 (INMETRO, 2007) apresenta sucintamente parâmetros para validação de metodologia conforme o tipo de ensaio a ser realizado. Em se tratando de um elemento-traço, é recomendado que sejam consideradas a especificidade/seletividade do ensaio, recuperação, robustez, sensibilidade e linearidade, faixa de trabalho e os

limites de detecção e de quantificação. Adotando a definição de Sposito (2008), considera-se o mercúrio como um elemento-traço, uma vez que sua concentração, em massa, na fase sólida dos solos analisados, é menor que 100 mg kg^{-1} .

Estas orientações também constam do *Guia Prático para Validação e Garantia da Qualidade de Ensaios Laboratoriais*, da Rede Metrológica – RS lançado no corrente ano por Albano e Raya-Rodriguez (2009).

3. HIPÓTESES E OBJETIVOS

3.1. Hipóteses

Este trabalho tem por base as seguintes hipóteses:

- a) o teor de mercúrio do solo é afetado pelo material de origem;
- b) o teor de mercúrio varia entre as classes de solos do Rio Grande do Sul;
- c) o teor de mercúrio tem relação com atributos de solo, como teores de ferro (Fe_d e Fe_o), de matéria orgânica e de argila e valor de capacidade de troca de cátions (CTC).

3.2. Objetivo geral

Este trabalho tem como objetivo geral a determinação do teor total de mercúrio em solos representativos do Rio Grande do Sul, em sua condição original de vegetação e uso, e a verificação de sua relação com o material de origem e atributos físico-químicos de solos.

3.3. Objetivos específicos

Os objetivos específicos do trabalho são:

- a) validar, mediante procedimentos metrológicos, o método analítico para determinação de mercúrio total em solos;
- b) determinar o teor total de mercúrio em amostras de solos do Rio Grande do Sul sob vegetação natural;
- c) comparar as principais classes de solos quanto ao teor total de mercúrio;

- d) relacionar o teor de mercúrio do solo com o material de origem e atributos físico-químicos.

4. MATERIAL E MÉTODOS

Este trabalho constou da caracterização físico-química de 267 amostras e da determinação do teor total de mercúrio em 146 destas amostras, coletadas em solos representativos do estado do Rio Grande do Sul em sua condição original de vegetação e uso.

4.1. Solos utilizados

Foram utilizadas amostras de solos pertencentes ao Banco de Solos do Departamento de Solos da Faculdade de Agronomia da UFRGS, coletadas em trabalho de diagnóstico da fertilidade dos solos do Rio Grande do Sul realizado entre 1980 e 1982. Por ocasião da coleta, as amostras haviam sido caracterizadas quanto à localização geográfica, material de origem, classe taxonômica, topografia, vegetação e uso, o que resultou num banco de solos representativos, pertencentes à maioria das unidades de mapeamento de solos do Estado (BRASIL, 1973).

No Banco de Solos estavam disponíveis 267 amostras que haviam sido coletadas na condição de vegetação natural (ambientes não perturbados), sendo 52 sob mata (código vegetação 5) e 215 sob pastagem nativa (código vegetação 1). Como o número de ensaios a ser realizado neste trabalho requereria massa considerável de cada amostra e não havendo quantidade suficiente de todas, foram selecionadas então 146 amostras, sendo 49 sob mata e 97 sob pastagem nativa, para a determinação do teor total de mercúrio.

Devido a estas condições dos locais de coleta, sem cultivo prévio dos solos, pode-se, portanto, considerar que as referidas amostras representam o

“status” natural dos solos das diversas regiões onde ocorrem. A identificação destas amostras e demais dados obtidos neste trabalho constam do Apêndice 1.

Visando o estudo das relações entre os diversos atributos determinados, as amostras foram agrupadas em função do material de origem e da classe taxonômica do solo. Para fins de simplificação de agrupamento, as amostras com materiais de origem classificados como rochas eruptivas básicas foram incluídas no grupo de material de origem basalto. Também para fins de comparação, realizaram-se os mesmos agrupamentos e as distribuições de área de abrangência para o conjunto das unidades de solos de todo o estado, a partir de valores calculados com base nas informações disponíveis no Levantamento de Reconhecimento dos Solos do Estado do Rio Grande do Sul (BRASIL, 1973) e atual classificação taxonômica das unidades mapeadas no referido levantamento, conforme descrito em Streck et al. (2008).

4.2. Preparo das amostras

As amostras, que se encontravam secas e armazenadas em recipientes de plástico, adequadamente fechados, foram destorroadas e tamisadas em peneira Tyler nº 10, para obtenção da fração terra fina seca ao ar (TFSA, partículas menores que 2,00 mm). Para facilitar os trabalhos em laboratório, separaram-se subamostras, que foram armazenadas em potes plásticos menores (50 cm³) e reservadas para as análises químicas.

Para a determinação de mercúrio, as amostras foram ainda moídas em gral de ágata, para obtenção de partículas mais finas – granulometria aproximada de malha de 200 mesh – visando facilitar a digestão do material.

4.3. Caracterização física e química

Visando estabelecer relações entre atributos dos solos, as amostras foram caracterizadas quanto à distribuição granulométrica (areia, silte e argila), aos valores de pH e de capacidade de troca de cátions (CTC) e aos teores de matéria orgânica e de óxidos de ferro pedogênicos. À exceção dos óxidos de ferro, os demais atributos já estavam disponíveis para parte das amostras nos

registros do Banco de Solos, sendo então determinados nas amostras ainda não caracterizadas.

Para a verificação da distribuição granulométrica, determinou-se o teor de areia por tamização, o de argila pelo método do densímetro e o de silte por diferença, conforme descrito em Tedesco et al. (1995).

O teor de matéria orgânica foi calculado a partir da determinação do teor de carbono orgânico pelo método Walkley-Black modificado, conforme descrito em Tedesco et al. (1995).

O valor de CTC foi calculado pela soma de cátions, a partir dos teores de Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ e Al^{3+} , já disponíveis para a maior parte das amostras, e do valor de H+Al, estimado pela equação $\text{H+Al (cmol}_c \text{ dm}^{-3}) = [e^{(10,665-1,1483\text{SMP})}]/10$, conforme descrito no Manual de adubação e de calagem para os Estados do Rio Grande do Sul e de Santa Catarina (SOCIEDADE BRASILEIRA DE CIÊNCIA DO SOLO, 2004).

A determinação dos óxidos de ferro pedogênicos foi realizada por duas metodologias com diferentes extratores. Para a determinação do total de óxidos de ferro pedogênicos (Fe_d), foi realizada extração com solução de citrato-ditionito-bicarbonato de sódio, conforme metodologia proposta por Mehra e Jackson (1960) e Holmgren (1967), adaptada por Inda Junior e Kämpf (2003). Para determinação do teor de óxidos de ferro de baixa cristalinidade (Fe_o), foi realizada a extração com solução de oxalato de amônio pH 3,0, conforme metodologia proposta por Schwertmann (1964) e McKeague e Day (1966). A concentração de ferro nos extratos foi determinada por espectrofotometria de absorção atômica (EAA - Perkin Elmer 2380).

4.4. Determinação de mercúrio

O teor de mercúrio total em 146 amostras de solos do Rio Grande do Sul foi determinado por procedimento adaptado do método 7471 proposto pela U. S. EPA, revisão de setembro de 1994³.

³ <http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/mercury/pdf/7471a.pdf>,

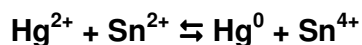
4.4.1. Metodologia analítica

No processo adotado, tem-se a oxidação de todas as formas de mercúrio a mercúrio divalente (Hg II). A quantificação do mercúrio nos extratos foi realizada por espectrofotometria de absorção atômica, a partir de geração de vapor frio.

As amostras foram analisadas em duplicata, acompanhadas de provas em branco e de materiais de referência. Os materiais usados para validação constaram de amostra de solo da unidade de mapeamento São Jerônimo (Argissolo Vermelho distrófico típico), com $0,20 \text{ mg kg}^{-1}$ de Hg, analisado pelo Laboratório de Análise de Solos da Faculdade de Agronomia frente aos materiais certificados, NIST 1646^a ⁴ e NIST 2781⁵, e de material certificado BCR, CRM 142 R⁶.

As amostras de solos, preparadas como descrito anteriormente, e os materiais de referência foram pesados por adição, com precisão de 0,1 g, em balança analítica Sartorius, modelo BP110S, com capacidade de carga máxima de 110 g. As análises foram feitas em bateladas de vinte amostras por vez, preparadas em duplicata, acompanhadas por três provas em branco.

Para extração do mercúrio, em frascos de digestão, empregou-se 0,5 g de amostra que foram digeridos com uma mistura de 2,0 mL de ácido nítrico (HNO₃) e 5,0 mL de sulfúrico (H₂SO₄), em presença de excesso de solução de permanganato de potássio (KMnO₄) saturada (10,0 mL). Os frascos de digestão foram cobertos com papel alumínio e submetidos à temperatura de 110°C e pressão de 1 atm por 15 minutos, em autoclave. Após este processo, os frascos foram retirados da autoclave e mantidos em repouso até atingirem a temperatura ambiente, quando então foi adicionado a cada um 6,0 mL de solução de cloridrato de hidroxilamina 10%, para reduzir o excesso de permanganato remanescente. Ao final, com o frasco conectado ao equipamento, adicionaram-se 4,0 mL de solução de cloreto estânico (SnCl₂) 5% para geração de vapor frio de mercúrio. Nesta reação, tem-se a redução do Hg²⁺ a Hg⁰ pelo Sn²⁺, conforme a equação:



⁴ National Institute of Standards e Technology – sedimento de rio ($0,04 \text{ mg kg}^{-1}$ Hg).

⁵ National Institute of Standards e Technology – lodo doméstico ($3,4 \pm 0,25 \text{ mg kg}^{-1}$ Hg).

⁶ Community Bureau of Reference Material – solo arenoso ($0,067 \pm 0,011 \text{ mg kg}^{-1}$ Hg).

Por meio de um sistema compressor de ar com vazão de $1.000 \text{ cm}^3/\text{min}$ e $2,5 \text{ W}$ de potência, o vapor de mercúrio gerado foi conduzido até uma célula de quartzo, fixada no caminho ótico do feixe de radiação eletromagnética do espectrofotômetro. Utilizou-se um espectrofotômetro de absorção atômica Perkin Elmer modelo Analyst 100, em comprimento de onda de $253,7 \text{ nm}$ e fenda de $0,7 \text{ mm}$. Para cálculo do teor de mercúrio, considerou-se o pico de absorvância registrado após um período de 30 segundos de reação com cloreto estanoso. A Figura 2 ilustra parcialmente o sistema empregado neste processo.

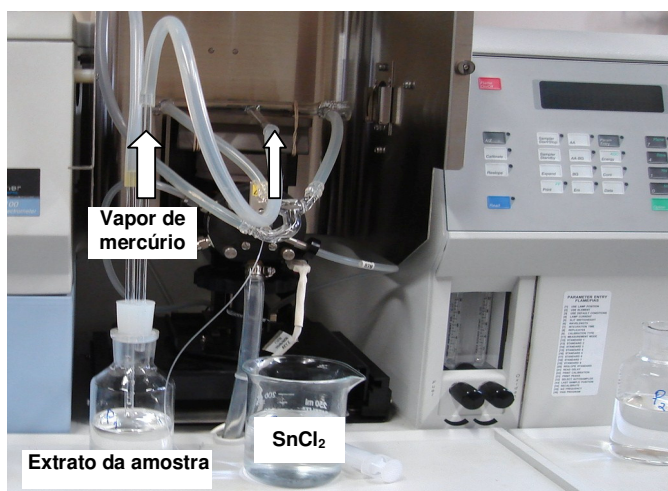


Figura 2. Vista parcial do EAA com sistema para geração de vapor frio.

Para determinação do mercúrio foram preparadas curvas analíticas considerando a massa de mercúrio adicionada aos frascos de digestão. Para tal, utilizou-se solução padrão de Hg de $1.000 \mu\text{g mL}^{-1}$, de procedência da AccuStandad, Inc., com valor de incerteza certificado em 2%. Foram feitas diluições intermediárias de $10 \mu\text{g mL}^{-1}$ e $0,1 \mu\text{g mL}^{-1}$ e adicionados desta última, diferentes volumes a cada frasco conforme apresentado na Tabela 3. Para medição dos volumes foi utilizada micropipeta de precisão com volumes variáveis, máximo de $1000 \mu\text{L}$ e mínimo de $100 \mu\text{L}$, da marca LAB MATE.

Os pontos utilizados para a elaboração da curva analítica também foram preparados em duplicata. Para a plotagem dos valores e obtenção dos resultados, adotou-se sempre como critério a observação do limite de detecção do método e o limite de repetitividade entre as duplicatas. Sempre que necessário, foram realizadas repetições das análises.

Tabela 3. Volumes e massas de mercúrio empregados para elaboração das curvas analíticas

μL de solução $0,1 \mu\text{g mL}^{-1}$	$\mu\text{g Hg}$
250	0,025
500	0,050
750	0,075
1000	0,100
1500	0,150

No procedimento analítico, foram empregados reagentes de grau analítico (Merck) e água destilada e deionizada. As exceções foram o permanganato de potássio (KMnO_4), grau analítico da marca Reagen, cuja solução era fervida após sua preparação, e o cloridrato de hidroxilamina ($\text{NH}_2\text{OH.HCl}$) P.A. da marca Synth. Para garantia da ausência de fatores contaminantes nos reagentes utilizados, todos os reagentes foram testados separadamente, apresentando sinal de absorvância ao nível da prova em branco.

4.4.2. Procedimentos adotados para validação do método

Como requisito para confiabilidade analítica dos resultados obtidos, fez-se o estudo de validação do método empregado. Neste caso, foram conduzidos procedimentos para garantir parâmetros de linearidade, limite de detecção, seletividade e efeito da matriz e limite de repetitividade que comprovassem sua adequabilidade às análises. Além deste aspecto, buscou-se a otimização do método para a minimização de erros e maximização de eficiência. Com este fim, foram preparadas curvas analíticas com e sem a presença da matriz solo, que foram submetidas à análise estatística, com base em Albano e Raya-Rodriguez (2009) e INMETRO (2007), conforme segue:

- a) linearidade: para ter-se confiança na proporcionalidade entre os resultados analíticos obtidos e a concentração de analito, fez-se a avaliação da linearidade do método. Para tal, foi preparada curva analítica com cinco pontos, com sete repetições de cada ponto, acompanhada de sete provas em branco, em que foi feita a adição de todos os reagentes, com posterior digestão. Nesta avaliação, os

pontos foram preparados conforme indicação do método, mas sem a presença da matriz solo. Foram realizadas leituras em todas as repetições e elaborada uma curva analítica com a média dos valores obtidos, para avaliação da faixa de trabalho. A partir destes mesmos dados, foram ainda calculados valores residuais das leituras⁷, para verificação da variabilidade na faixa de trabalho desejada. Foi também avaliada a dispersão dos resultados ao longo da curva analítica, mediante a construção de um perfil de distribuição das leituras obtidas;

- b) limite de detecção: como o teor de mercúrio nas amostras analisadas é baixo, fez-se necessário estabelecer o limite de concentração que poderia ser detectado pelo método. Neste sentido, foi possível estabelecer-se dois tipos diferenciados de limites: limite de detecção do equipamento (LDE) e limite de quantificação do método (LQ). O LDE é definido como a concentração do analito que produz um sinal de três a cinco vezes a razão sinal/ruído do equipamento; o LQ é definido como a concentração mínima que pode ser medida com um nível aceitável de exatidão e precisão. Para obtenção deste parâmetro, foram utilizadas as leituras das sete repetições das provas em branco, valores empregados também no teste de linearidade;
- c) seletividade e efeito da matriz: a verificação da possibilidade da existência de interferentes na amostra, que possam acarretar erros nas medidas realizadas, pelo aumento ou diminuição do sinal, foi realizada mediante testes de seletividade e efeito de matriz. Para isso, foram preparadas duas curvas analíticas de cinco pontos; uma somente com adição de mercúrio e outra a partir do material de referência solo São Jerônimo, com teor determinado de $0,20 \text{ mg kg}^{-1}$ de Hg. Foram feitas repetições de cada ponto, sendo adotado o mesmo procedimento descrito anteriormente para digestão e preparação das amostras para leitura. Para a preparação da curva com solo, foram pesadas diferentes massas do material de referência. Com os dados obtidos, foram elaboradas duas curvas

⁷ Diferença entre valores de absorvância médio obtido e valores esperados.

analíticas que foram posicionadas num mesmo gráfico para fins de comparação. Complementarmente, foram aplicados os testes t e F para comparação das médias e variância entre as curvas. A dispersão dos resultados ao longo da curva analítica foi verificada mediante a construção de um perfil de distribuição das leituras obtidas, similarmente ao procedimento adotado anteriormente para avaliação da faixa de trabalho;

- d) limite de repetitividade “r”: segundo VIM (Vocabulário Internacional de Metrologia)⁸, repetitividade é o grau de concordância entre os resultados de medições sucessivas de um mesmo mensurando efetuadas sob mesmas condições de medição. Neste sentido, cabe salientar que este trabalho foi realizado em mesmas condições de repetitividade, que incluem mesmo procedimento de medição, analista e local de trabalho. Como as amostras foram analisadas, em sua maioria, em duplicata, fez-se necessário adotar algum critério que permitisse o descarte ou não de resultados a partir de uma análise estatística. O valor de “r” é obtido segundo a fórmula

$$r = t_{\infty} 2^{0,5} \cdot S_r$$

onde S_r = desvio padrão de repetitividade; $t_{\infty} = 2,8$ (valor tabelado para 95% de significância).

Para este teste, foram então preparadas sete repetições do material de referência Solo São Jerônimo, com $0,20 \text{ mg kg}^{-1}$ de Hg e sete repetições do material de referência certificado BCR, com $0,067 \pm 0,011 \text{ mg kg}^{-1}$ de Hg, que foram digeridas conforme a metodologia utilizada para as amostras de solo.

4.5. Análise estatística

Inicialmente, foram realizados estudos de classificação e distribuição de frequência (estatística descritiva) para as amostras analisadas e os valores dos atributos físico-químicos de solo e teor de mercúrio determinados nas amostras. A seguir, foram realizados estudos de correlação e de regressão

⁸ Portaria INMETRO 029 de 1995 (REDE METROLÓGICA, 2008).

múltipla, relacionando os valores das determinações acima mencionadas. Quanto ao procedimento de validação do método de determinação de mercúrio, a análise estatística está descrita no item 4.4.2, acompanhando a descrição da metodologia.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Representatividade das amostras

As 267 amostras disponíveis foram agrupadas de acordo com o material de origem e a classe taxonômica. As distribuições de freqüências das amostras de acordo com estes agrupamentos são apresentadas nas Figuras 3 e 4, respectivamente.

Para fins de comparação, também foram feitos os mesmos agrupamentos e distribuições de áreas de abrangência dos materiais de origem e classes de solos, em relação ao território do Estado, considerando-se os materiais de origem e as classes de solos com amostras incluídas no conjunto em estudo. As referidas distribuições de áreas apresentadas nas figuras 5 e 6.

A comparação entre as Figuras 3 e 5 e entre 4 e 6 indica que, embora hajam diferenças nos valores percentuais, as classes com maior freqüência de distribuição no conjunto de amostras apresentam relação com as áreas de abrangência no Estado, tanto em relação ao material de origem como em relação às classes de solo. Os latossolos, argissolos, neossolos têm predominância com relação aos demais, que se encontram em menor proporção. Da mesma forma, solos com material de origem basalto, arenito e granito têm predominância sobre os demais para os dois casos. Vê-se que, apesar de não apresentarem a mesma proporção no conjunto de amostras e na abrangência territorial, é mantida uma relação de magnitude entre os dois casos.

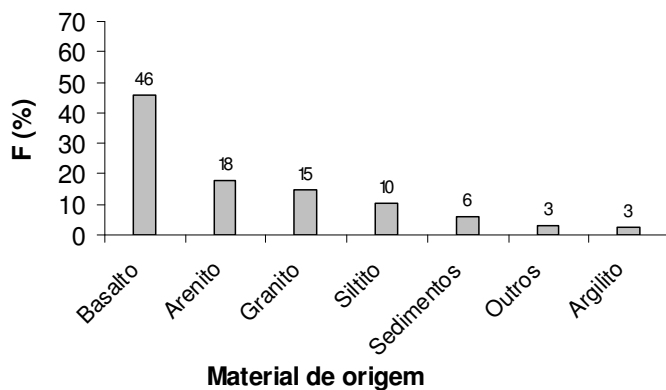


Figura 3. Distribuição de freqüência amostral em função do material de origem para os solos em estudo.

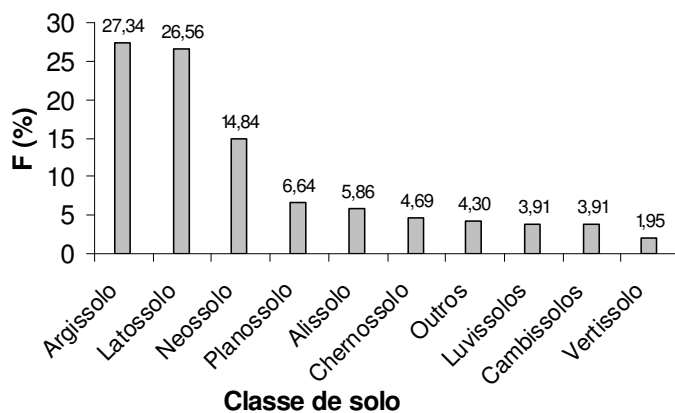


Figura 4. Distribuição de freqüência amostral em função da classe taxonômica para os solos em estudo.

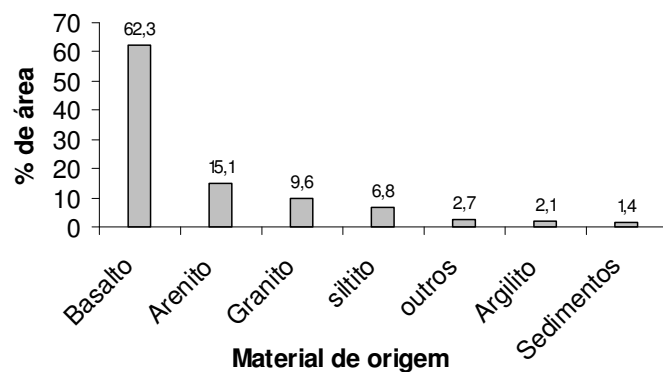


Figura 5. Proporção das áreas de ocorrência dos materiais de origem dos solos em relação ao território do Rio Grande do Sul.

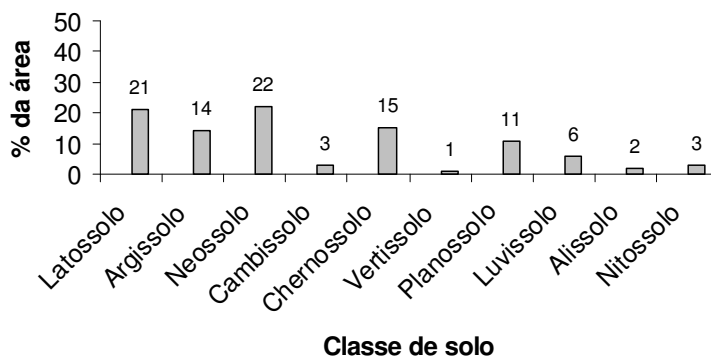


Figura 6. Proporção das áreas de ocorrência das classes taxonômicas dos solos em relação ao território do Rio Grande do Sul.

Considerando-se os objetivos deste trabalho, pode-se admitir que o conjunto de amostras em estudo é aproximadamente representativo dos principais solos do Rio Grande do Sul e, portanto, os resultados obtidos podem ser considerados referenciais para os solos do estado.

5.2. Otimização e validação do método analítico

Foram considerados para este procedimento os parâmetros discutidos anteriormente, sendo utilizadas determinações em branco, determinações em materiais de referências e em amostras fortificadas, cujos resultados são apresentados a seguir.

5.2.1. Linearidade

Os valores obtidos no procedimento para verificação da linearidade do método utilizado para determinação do teor total de mercúrio nos solos são apresentados na Tabela 4. Os valores correspondem às médias e desvios padrão das leituras realizadas nas sete repetições de cada concentração de mercúrio e das provas em branco.

Tabela 4. Valores utilizados para avaliação de linearidade do método

$\mu\text{g Hg}$	Absorvância média	Desvio padrão
0,025	0,023	0,001
0,050	0,039	0,003
0,075	0,055	0,005
0,120	0,093	0,007
0,150	0,111	0,008
Prova em branco	0,003	0,001

Com os valores médios de absorvância obtidos fez-se uma regressão linear, descontando-se de cada ponto o valor médio obtido para as provas em branco, que é apresentada na Figura 7. A reta ajustada apresenta coeficiente de determinação maior que 0,99, demonstrando a estreita relação entre a quantidade de mercúrio na solução de leitura e o valor de absorvância obtido.

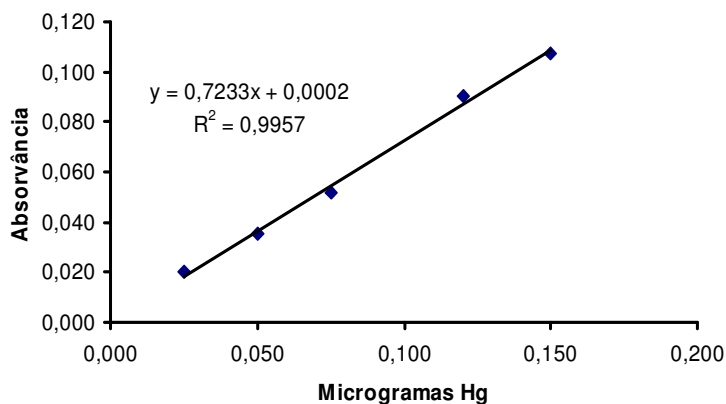


Figura 7. Relação entre quantidade de mercúrio presente na solução e o valor de absorvância obtido.

Posteriormente, a partir da equação da reta obtida, calculou-se a absorvância teórica esperada para cada ponto da curva e os valores residuais das leituras, representados pela diferença entre os valores de absorvância médios obtidos e os valores esperados. Os valores de resíduos obtidos para todas as leituras estão apresentados no Apêndice 2 e geraram um desvio padrão de 0,0054 (DPR – desvio padrão dos resíduos), o que indica variabilidade relativamente baixa com relação aos valores da curva. Com estes valores residuais foi traçado um perfil de distribuição dos desvios, adotando

como limites superior (LS) e inferior (LI) três vezes o valor do DPR (absorvância de $\pm 0,162$), com vistas a ter-se uma confiabilidade de 99%. A dispersão destes valores ao longo da curva obtida é apresentada na Figura 8.

Não se observa significativa ocorrência de valores, para mais ou para menos, em nenhum dos pontos testados, ficando apenas indicado que para os valores mais altos há uma maior dispersão. No entanto, ao longo de toda curva os resíduos não ultrapassam os limites superior e inferior estabelecidos. A ausência de discrepâncias ao longo da faixa de trabalho testada demonstra que as absorvâncias medidas para as quantidades de mercúrio entre $0,025 \mu\text{g}$ e $0,150 \mu\text{g}$, adotadas nesta avaliação, se correlacionam linearmente, caracterizando desta forma a faixa linear de trabalho.

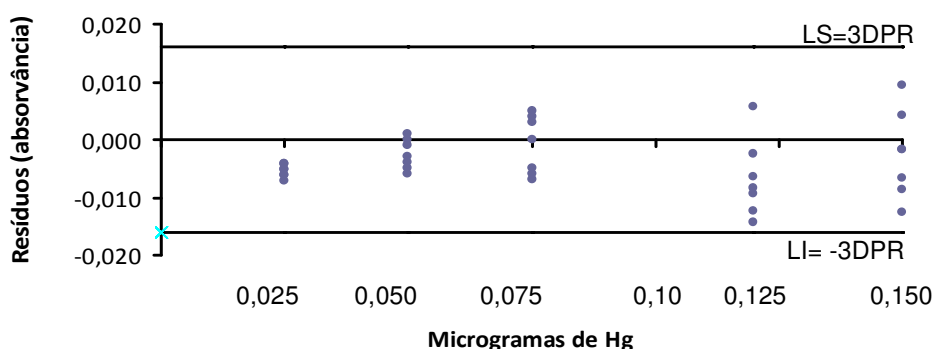


Figura 8. Perfil dos resíduos da regressão (diferença entre absorvância teórica e experimental).

5.2.2. Limites de detecção e quantificação

Para o cálculo do limite de detecção foram utilizados os mesmos valores de absorvância obtidos para a avaliação da linearidade. A Tabela 5 apresenta os valores obtidos para as sete repetições das provas em branco utilizadas para a construção da curva analítica já apresentada anteriormente na Figura 7. O limite de detecção do equipamento (LDE) foi calculado segundo Albano e Raya-Rodriguez (2009), empregando os valores de absorvância obtidos. Neste caso, $LDE = \text{média da prova em branco} + 3 \cdot S_{\text{branco}}^9$, gerando o valor de 0,005 expresso em absorvância. Calculando-se a concentração deste valor em

⁹ S_{branco} = desvio padrão das leituras da prova em branco.

função da equação obtida para a regressão, obtem-se o valor de 0,007 μg de mercúrio. Os teores de mercúrio para grande parte os solos em estudo são bastante baixos, no entanto o LDE calculado expressa valor ao nível da prova em branco, de modo que algumas considerações se fazem necessárias. Segundo documento para orientação sobre validação de métodos de ensaios químicos (INMETRO, 2007), pode ser tomado como limite de determinação o também denominado limite de quantificação, que corresponde a $\text{LDQ} = \text{média do branco} + 10 \cdot s_{\text{branco}}$, o que gerou o valor de 0,011 em absorvância, convertido pela equação da reta em 0,015 $\mu\text{g Hg}$, que foi então adotado como referência. Considerando a massa de 0,5 g de amostra utilizada nas determinações, pode-se expressar este limite em termos de concentração de mercúrio, que equivale a 0,030 $\mu\text{g g}^{-1}$, valor que corresponde a 30 μg de mercúrio por kg de solo.

Tabela 5. Cálculo dos limites de detecção (LDE) e de quantificação (LQ)

Repetições das PBs	Absorvância	$\mu\text{g Hg}^*$	Hg - $\mu\text{g kg}^{-1}$
1	0,003		
2	0,004		
3	0,003		
4	0,004		
5	0,002		
6	0,003		
7	0,004		
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>			
Desvio padrão	0,0008		
Média	0,003		
LDE (média PBs + 3s)	0,005	0,007	
LQ (média PBs + 10s)	0,011	0,015	30

* Calculado pela equação da reta apreseanta na Figura 7; $y=0,7233X + 0,0002$

Considerando que o teor de mercúrio nos solos é baixo, mas que o valor obtido para LDE está ao nível das leituras obtidas para as provas em branco, o LQ calculado em 30 $\mu\text{g kg}^{-1}$ foi adotado como limite para as análises do conjunto das amostras.

5.2.3. Seletividade e efeito da matriz

Os valores obtidos a partir de curvas preparadas com e sem a presença da matriz solo, para verificação da seletividade do método e efeito da matriz, estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6. Valores experimentais utilizados na avaliação da seletividade e interferência da matriz

Massa de solo ¹ (g)	Hg (µg)	Absorvância média ²	Desvio padrão	Variância
0,100	0,020	0,017	0,0083	6,94 x 10 ⁻⁵
0,200	0,040	0,031	0,0093	8,60 x 10 ⁻⁵
0,300	0,060	0,039	0,0029	8,55 x 10 ⁻⁶
0,400	0,080	0,057	0,0077	5,98 x 10 ⁻⁵
0,500	0,100	0,064	0,0083	6,91 x 10 ⁻⁷
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>				
Curva em água	0,020	0,019	0,0006	3,33 x 10 ⁻⁷
	0,040	0,025	0,0030	9,00 x 10 ⁻⁶
	0,060	0,029	0,0147	2,17 x 10 ⁻⁴
	0,080	0,048	0,0056	3,10 x 10 ⁻⁵
	0,100	0,053	0,0031	9,58 x 10 ⁻⁶
Prova em branco	-----	0,007	0,002	

¹Solo São Jerônimo 0,20 mg kg⁻¹ Hg.

²Valores corrigidos para massas apresentadas na primeira coluna.

A curva com matriz solo foi preparada a partir do material de referência São Jerônimo, que apresenta teor de 0,20 mg kg⁻¹ de Hg, que corresponde a 0,02 µg por 0,1 g. Este fato possibilitou a confecção de uma curva com teores de 0,02 a 0,1 µg Hg, variando a massa de material de referência utilizada de 0,1 a 0,5 g. Na curva em água, a adição de mercúrio foi feita através de micropipeta, enquanto na curva com matriz solo, a quantidade de mercúrio foi obtida por pesagem, de acordo com teor de mercúrio no material de referência. As massas do material de referência foram pesadas com precisão de 0,1 mg, mas não com a exatidão dos valores apresentados na Tabela 6. Por exemplo, as massas de material de referência pesadas para o primeiro ponto da curva variaram de 0,1001 a 0,1093 g. Em função desta diferença, uma correção se fez necessária, uma vez que esta massa pesada corresponde a certa quantidade de mercúrio que, para fins de comparação com a curva em água,

deveria ser 0,020 µg de Hg, que corresponderia a exatos 0,1000 g de material de referência. Então, por meio de cálculo por regra de três simples, inferiu-se o valor de absorvância esperado para as quantidades de mercúrio exatamente iguais as da curva em água. Estes valores, bem como as orientações para os cálculos, são apresentados no Apêndice 3.

Com os valores médios de absorvância foram traçadas as curvas apresentadas na Figura 9. Vê-se que as duas linhas partem de pontos muito próximos, apresentando um pequeno distanciamento entre os pontos com maior quantidade de mercúrio e maior quantidade de solo, o que poderia demonstrar uma possível interferência da matriz.

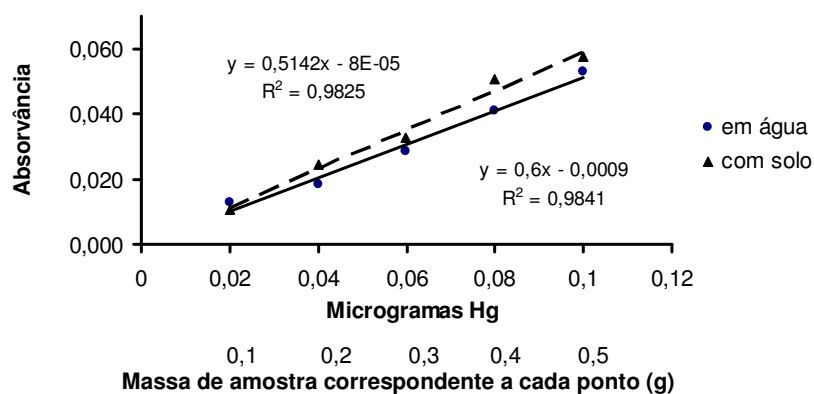


Figura 9. Relação entre os valores de absorvância obtidos e quantidades de mercúrio, para água e solo (amostra do solo São Jerônimo com teor de Hg 0,20 mg kg⁻¹).

Para avaliação mais criteriosa foi feita a análise das variâncias das duas curvas diferentes, mediante a aplicação do teste-F. Para tal, foram utilizados os valores médios das variâncias obtidas para todos os pontos das curvas e feita a razão entre estes valores o que gerou o valor de F calculado igual a 1,099. Comparando-se este valor com o valor de F tabelado para graus de liberdade 3 e 6, referentes às curvas em água e com solo respectivamente, com grau de significância 0,05, verificou-se que o valor calculado é menor que o tabelado. Desta forma pode-se considerar que não há diferenças significativas entre as curvas. Os cálculos realizados e os valores obtidos são apresentados na tabela 7.

Tabela 7. Cálculo do valor F para comparação de variância entre as curvas

Curva	Variância média	Teste F
Em água (n-1 = 3)	$5,33 \times 10^{-5}$	F = Variância (valor maior)/Variância (valor menor) F = $5,86 \times 10^{-5} / 5,33 \times 10^{-5}$ F = 1,099
Com solo (n-1 = 6)	$5,86 \times 10^{-5}$	F tabelado = 8,941

Ainda, para confirmar esta hipótese, fez-se a aplicação do teste-t comparando os valores médios obtidos para cada ponto entre si. O valor obtido para t calculado (Stat t = -0,38456) é menor em módulo do que o valor de t crítico bi-caudal (0,719583) para as cinco observações, evidenciando que as duas curvas analisadas não possuem diferenças significativas entre seus resultados. Desta forma ficou comprovado que não há interferência da amostra na determinação de mercúrio para uma variação de massa de 0,1 a 0,5 g, sendo esta última a medida utilizada neste trabalho.

O perfil de distribuição dos valores residuais das leituras obtidas ao longo da curva feita com matriz de solo (leitura esperada – leitura obtida) pode ser visualizado na Figura 10. O desvio padrão total destes resíduos (DPR) foi de 0,0075, o que indica variabilidade relativamente baixa para os valores em questão. Vê-se ainda que os resultados se distribuem de forma aleatória com relação à variação da quantidade de massa da amostra, havendo uma pequena tendência de dispersão para valores mais próximos do LI, ao longo de todo o perfil. Todos estes valores podem ser melhor visualizados no Anexo 3.

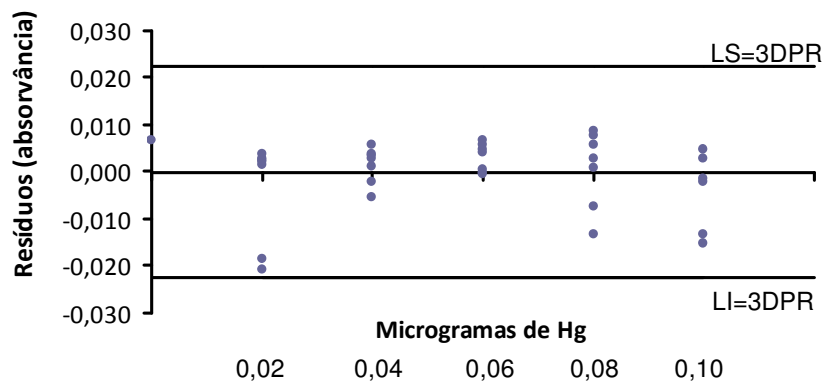


Figura 10. Perfil dos resíduos da regressão.

5.2.4. Limite de repetitividade “r”

Finalizando os procedimentos de validação do método, foi calculado o limite de repetitividade “r”, a partir da análise dos materiais de referência solo São Jerônimo (0,20 mg kg⁻¹ Hg) e BCR (0,067 ± 0,011 mg kg⁻¹ Hg), realizada com sete repetições. Para adoção deste critério, foi necessário calcular-se os valores de coeficiente de variação (CV) e de limite máximo de variação aceitável pelo coeficiente de Horwitz (CV_H).

A Tabela 8 apresenta valores médios de concentração, desvio padrão, CV e CV_H para as sete repetições de cada material de referência, bem como o valor de “r” calculado. Os valores para CV e CV_H encontrados demonstram que houve uma repetitividade satisfatória para ambos os materiais, demonstrando que o coeficiente de repetitividade “r” pode se adotado como critério.

Tabela 8. Dados analíticos e cálculo do valor de “r”

Material de referência	Concentração média de Hg	Desvio padrão S _r	CV ¹	CV _H ²	Repetitividade “r” ³
	mg kg ⁻¹		-----% -----		
São Jerônimo	0,18	0,011	6,1	20,7	0,031
BCR	0,057	0,007	12,2	24,6	0,021

¹ CV (%) = S/concentração_{média} · 100

² CV_H = 2^(1-0,5 log C); C = concentração média expressa em g/g.

³ r = t_∞ 2^{1/2} · S_r

O material de referência BCR tem teor bem inferior ao solo São Jerônimo, por isso é esperado que as medidas apresentem um CV maior, haja vista que nestes casos uma precisão menor é aceitável. Como os solos analisados também apresentaram baixos teores de mercúrio e ainda preservam entre si diferenças entre material de origem e classe taxonômica, bem como entre os demais parâmetros, pode-se esperar também uma tendência de maior dispersão. Este fato determinou a escolha do maior valor de “r”, 0,031 como critério para avaliação da dispersão dos resultados analíticos entre as repetições de uma mesma amostra. Sempre que este valor era atingido, eram realizadas novas determinações.

5.3. Caracterização física e química dos solos

Inicialmente, para caracterização dos solos estudados, utilizando-se parâmetros de tendência central e de variabilidade, procedeu-se a análise descritiva para o conjunto de 267 amostras de solos em estudo, sem considerar qualquer diferenciação quanto ao material de origem ou classe de solo. Foram avaliados os atributos de solo que, segundo a literatura, apresentam relação com o teor total de mercúrio: teores de argila, silte, carbono orgânico e óxidos de ferro e valor de capacidade de troca de cátions (CTC pH 7). Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9. Análise descritiva dos atributos físico-químicos para o conjunto de 267 amostras de solos utilizadas no trabalho

Parâmetro	Silte	Argila	Fe _d	Fe ₀	CTC pH 7	C org.
	----- % (m/m) -----		---- g kg ⁻¹ Fe ₂ O ₃ -----		cmol _c kg ⁻¹	% (m/m)
Média	22,72	33,18	50,14	3,21	14,25	2,66
Desvio padrão	13,01	17,82	55,52	2,98	11,24	2,95
Mínimo	0,52	5,00	0,25	0,11	1,69	0,19
Máximo	63,88	79,00	210,16	17,28	77,88	26,39

Os resultados referentes aos atributos determinados apresentam alto desvio padrão em relação à média obtida para cada um, o que indica alta variabilidade, confirmada pela amplitude de valores de máximos e mínimos também apresentados. Como esta variabilidade, já esperada, é devida ao fato de os solos pertencerem a diferentes classes taxonômicas e originários de diferentes materiais, procedeu-se a mesma análise descritiva considerando então estes fatores.

Quanto às classes de solo no universo amostral adotado, foi feita a análise descritiva dos solos que continham 10 ou mais amostras, por considerá-los, nesta quantidade, mais representativos. As classes e o número de amostras que compõem cada grupo são: argissolos (70), latossolos (65), neossolos (38), cambissolos (23), planossolos (17) e chernossolos (12), Alissolos (16) e Luvisolos (10). Os resultados obtidos nesta análise são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10. Análise descritiva dos atributos físico-químicos dos solos agrupados por classe taxonômica

Classe / parâmetro	Silte	Argila	Fe _d	Fe ₀	CTC pH 7	C org.
	----- % (m/m) -----		----- g kg ⁻¹ Fe ₂ O ₃ -----		cmolc kg ⁻¹	% (m/m)
Argissolos						
Média	14,46	22,85	17,56	1,02	7,13	1,16
Desvio padrão	9,14	10,92	14,26	0,70	5,19	0,76
Mínimo	0,88	5,00	1,87	0,11	1,69	0,19
Máximo	48,00	57,00	75,02	4,20	20,94	4,45
Latossolos						
Média	21,97	52,36	118,12	3,01	13,19	2,52
Desvio padrão	9,31	16,25	59,44	1,41	5,72	1,02
Mínimo	3,64	14,00	12,10	0,57	3,89	0,56
Máximo	47,24	79,00	210,16	6,40	37,94	5,02
Neossolos						
Média	23,95	24,66	37,59	3,30	15,98	3,44
Desvio padrão	16,33	12,69	38,51	2,69	10,99	2,28
Mínimo	2,00	8,00	0,25	0,18	2,70	0,71
Máximo	63,88	55,00	143,05	10,28	45,36	9,74
Cambissolos						
Média	36,82	44,00	45,47	6,65	35,73	8,46
Desvio padrão	9,48	10,37	20,63	4,09	15,57	6,62
Mínimo	23,00	24,72	7,82	1,46	7,79	1,78
Máximo	58,44	60,72	97,56	14,94	77,88	26,39
Planossolos						
Média	27,31	22,57	8,95	3,24	12,67	1,61
Desvio padrão	13,18	10,47	6,76	2,30	7,69	0,65
Mínimo	0,52	7,44	0,85	0,25	4,13	0,64
Máximo	44,00	41,00	23,89	8,56	26,14	2,88
Chernossolos						
Média	34,95	33,56	71,32	6,43	21,24	2,65
Desvio padrão	8,24	12,45	56,42	2,66	7,98	0,72
Mínimo	27,00	0,00	9,32	2,83	8,70	1,81
Máximo	57,00	51,00	163,41	11,40	36,60	3,82
Alissolos						
Média	17,98	18,91	10,61	2,16	9,88	1,45
Desvio padrão	8,71	13,79	15,93	1,61	7,34	0,78
Mínimo	7,00	7,00	2,09	0,31	2,27	0,36
Máximo	33,32	66,00	65,33	6,19	30,07	3,60
Luvissolos						
Média	23,80	26,70	22,56	4,16	10,26	2,12
Desvio padrão	11,92	5,83	11,29	2,70	2,44	0,50
Mínimo	15,00	20,00	8,88	1,46	7,16	1,52
Máximo	47,00	35,00	43,10	8,63	14,48	3,12

Comparando-se os valores obtidos para os atributos em todas as classes de solo apresentadas, pode-se fazer algumas considerações que deverão mais adiante nortear a discussão a respeito do teor de mercúrio nos solos.

Algumas classes de solos apresentaram diferenciações significativas entre si, com relação aos valores dos atributos analisados. Como todas as amostras foram coletadas na camada de 0 a 20 cm, pode-se considerar que, na maioria dos locais de coleta, foi amostrada a camada superior do horizonte A dos solos. Eventualmente, em alguns locais, como nas áreas de mata, poderia estar presente o horizonte O, o que não foi investigado no momento da amostragem.

O horizonte A, presente em todas as classes de solo, é um horizonte mineral enriquecido com material orgânico humificado, enquanto o horizonte O é formado por resíduos vegetais acumulados em vários estágios de decomposição. Ambos os horizontes respondem, teoricamente, pelo maior ou menor teor de carbono orgânico encontrado para cada classe de solo. Em se tratando de solos não perturbados, pode-se considerar que o teor de carbono orgânico encontrado é uma função da quantidade de material orgânico naturalmente produzido nestes solos, bem como do teor de matéria orgânica existente num primeiro momento e que tenha sofrido transformações ao longo do tempo.

O maior teor médio de carbono orgânico foi determinado nos cambissolos (8,46%) que são solos caracteristicamente ricos em matéria orgânica em função do ambiente onde ocorrem, possuindo em suas camadas mais superficiais horizontes A ou O-A. O menor teor foi encontrado nos argissolos (1,16%), que são solos geralmente profundos e bem drenados, apresentando mais superficialmente no perfil o horizonte A com textura arenosa, tendo, portanto, condições desfavoráveis ao acúmulo de carbono.

Outro importante atributo químico de solo é a CTC, que está diretamente ligada à quantidade de cargas negativas existentes no solo. Neste sentido, esperam-se maiores valores de CTC em solos com maior teor de matéria orgânica, o que é confirmado pela classe dos cambissolos que apresentaram maior teor médio de C orgânico e também apresentaram maior valor médio de CTC (35,73 $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$).

Quanto à granulometria da fração terra fina seca ao ar, o maior teor médio de argila foi determinado para os latossolos (52,36 %), seguidos pelos cambissolos (44,00 g kg^{-1}). Estas classes possuem alguma similaridade quanto ao material de origem (rochas eruptivas básicas) e ocorrência geográfica

(Planalto Rio-Grandense). Os menores teores médios foram obtidos para os alissolos (18,91 %) e argissolos (22,85 %), que geralmente apresentam horizonte A mais arenoso, dependendo do material de origem, por exemplo, granito e arenito.

Outro atributo relevante para a caracterização química dos solos é o teor de óxidos de ferro, cujas diferentes determinações realizadas permitem uma diferenciação em termos de seu grau de cristalinidade. Os valores de Fe_0 demonstram a presença de óxidos de baixa cristalinidade que apresentam alguma diferença entre todas as classes, variando, em média, de $1,02 \text{ g kg}^{-1}$ para os argissolos a $6,65 \text{ g kg}^{-1}$ para os cambissolos. Já os valores determinados para Fe_d , que representam os óxidos com maior cristalinidade, apresentam maiores diferenças entre as classes, com média de $118,12 \text{ g kg}^{-1}$ para os latossolos e de $8,95 \text{ g kg}^{-1}$ para planossolos.

Além das classes taxonômicas, é importante também considerar os materiais a partir dos quais houve o desenvolvimento dos solos em estudo. Para esta avaliação, fez-se novo agrupamento considerando, como anteriormente, arranjos em grupos constituídos por dez ou mais amostras de solos. Os materiais considerados e o número de amostras que compõem cada grupo são: basalto (122), arenito (48), siltito (39), granito (27) e sedimentos diversos (16). Os resultados obtidos na análise descritiva de cada grupo são apresentados na Tabela 11.

Os maiores teores médios de silte e argila determinados para os solos originados de basalto, 30,43 % (m/m) e 46,26 % (m/m), respectivamente, condizem com o esperado, por que esta é uma rocha de granulação fina, rica em minerais ferro-magnesianos, o que também justificaria seu maior teor médio de ferro pedogênico total, bem como de baixa cristalinidade, respectivamente $Fe_d = 91,35 \text{ g kg}^{-1}$ e $Fe_0 = 4,74 \text{ g kg}^{-1}$. Em contrapartida, os solos que têm como material de origem sedimentos ou arenito apresentaram baixos teores de silte e argila, bem como de óxidos de ferro, por se tratarem de materiais com alto teor de quartzo, o que confere textura mais arenosa aos solos.

Tabela 11. Análise descritiva dos atributos físico-químicos dos solos agrupados por material de origem

Material / parâmetro	Silte	Argila	Fe _d	Fe ₀	CTC pH 7	C org.
	----- % (m/m) -----	----- % (m/m) -----	----- g kg ⁻¹ Fe ₂ O ₃ -----	----- g kg ⁻¹ Fe ₂ O ₃ -----	cmol _c kg ⁻¹	% (m/m)
Basalto						
Média	30,43	46,23	91,35	4,74	20,22	3,92
Desvio padrão	12,40	15,93	58,27	3,06	12,57	3,79
Mínimo	3,64	12,00	6,32	1,08	4,36	0,75
Máximo	63,88	79,00	210,16	17,28	77,88	26,39
Arenito						
Média	10,06	18,27	16,60	0,98	5,15	0,94
Desvio padrão	5,83	8,61	17,78	1,06	2,99	0,53
Mínimo	0,88	5,00	1,87	0,11	1,69	0,19
Máximo	24,00	40,64	75,02	6,19	16,35	2,35
Siltito						
Média	24,61	28,18	16,55	2,95	14,87	1,78
Desvio padrão	9,85	10,97	13,62	2,17	8,09	0,73
Mínimo	8,00	10,00	2,09	0,73	3,61	0,36
Máximo	42,68	51,00	58,24	9,21	36,60	3,82
Granito						
Média	15,80	23,44	13,20	1,22	7,83	1,74
Desvio padrão	4,49	6,90	6,82	0,97	3,89	1,00
Mínimo	2,00	14,00	5,53	0,18	3,75	0,57
Máximo	23,00	40,00	32,13	3,93	21,96	5,25
Sedimentos						
Média	10,31	16,23	8,42	2,66	9,05	2,50
Desvio padrão	8,85	15,34	11,41	4,19	6,81	2,88
Mínimo	0,52	7,44	0,25	0,23	2,26	0,64
Máximo	28,00	64,00	43,07	16,05	21,77	9,74

O teor de matéria orgânica e o valor de CTC são diretamente relacionados, conforme anteriormente comentado. Neste sentido, os solos originados de basalto, que apresentaram maior teor médio de C orgânico, 3,92 % (m/m) têm também o maior valor médio de CTC pH 7, 20,22 cmol_c kg⁻¹. Ainda quanto a estes atributos, os solos originários de arenito apresentaram menores valores de C orgânico, 0,94 % (m/m) e de CTC pH 7, 5,15 cmol_c kg⁻¹, o que é condizente com a natureza deste material, que pode gerar solos mal estruturados, pobres em argilominerais de baixa granulometria e em óxidos, que podem ser facilmente perdidos por eluviação para horizontes mais profundos ou lixiviação ao longo do perfil.

Como se pode observar há alta variabilidade para todos os atributos considerados, independentemente do tipo de agrupamento feito para a realização destas avaliações, classe de solo ou material de origem. No entanto, é possível perceber que maiores e menores teores de todos os atributos são,

em geral, determinados nas mesmas classes de solos e para os mesmos materiais de origem, conforme apresentado na Tabela 12.

Ainda como forma de caracterização dos solos analisados foi feita a correlação simples entre todos os atributos, cujos coeficientes estão apresentados na tabela 13.

Os maiores coeficientes de correlação foram determinados para as relações entre argila e Fe_d , CTC pH 7 e C orgânico, CTC pH 7 e silte e CTC pH 7 e Fe_o . De modo geral, baixas correlações foram determinadas para as demais combinações avaliadas.

Tabela 12. Classes e materiais de origem que apresentaram os maiores e menores valores médios para os atributos determinados

Classe / material	Silte ----- % (m/m) -----	Argila	Fe_d ----- $g\ kg^{-1}\ Fe_2O_3$ -----	Fe_o	CTC pH 7 $cmolc\ kg^{-1}$	C org. % (m/m)
Classe de solo						
Cambissolos	36,82			6,65	35,73	8,46
Latossolos		52,36	118,12			
Argissolos	14,46	22,85		1,02	7,13	1,16
Planossolos			8,95			
Material de origem						
Basalto	30,43	46,23	91,35	4,74	20,22	3,92
Arenito	10,06	18,27	16,60	0,98	5,15	0,94

Tabela 13. Coeficientes de correlação entre os atributos de todos os solos analisados

	Silte	Argila	Fe_d	Fe_o	CTC pH 7	C org.
Silte	1					
Argila	0,35	1				
Fe_d	0,28	0,80	1			
Fe_o	0,66	0,36	0,25	1		
CTC pH 7	0,67	0,42	0,17	0,64	1	
C org.	0,51	0,33	0,09	0,59	0,73	1

A correlação entre os teores de Fe_d e argila pode ser justificada pelo fato dos óxidos de ferro pedogênicos serem componentes da fração argila do solo. Com algumas exceções, em função da constituição mineralógica do solo, a matéria orgânica é responsável pela maior proporção da CTC, o que justifica a correlação observada entre este atributo e o teor de C orgânico dos solos. Já as correlações observadas entre a CTC e os teores de silte e Fe_o não

encontram, em princípio, justificativas claras com base nas relações esperadas para estes dois atributos em solos. Para o caso da correlação com o Fe_o , uma possibilidade seria a relação entre os valores de Fe_o e de C orgânico (Tabela 13), com o teor de Fe_o então, influenciando casualmente a CTC dos solos.

5.4. Teor total de mercúrio no solo

Feita a caracterização dos solos quanto ao material de origem, classe taxonômica e atributos físico-químicos, procedeu-se a análise descritiva para o teor de mercúrio dos solos, principal objeto de estudo deste trabalho.

A caracterização geral dos solos abrangeu a totalidade das amostras disponibilizadas para este trabalho, porém determinações de mercúrio foram realizadas em 146 e destas, 79 apresentaram teor deste elemento maior que o LQ estabelecido na validação do método ($30 \mu\text{g kg}^{-1}$).

De modo geral, os teores de mercúrio determinados nos solos foram muito baixos. Este fato foi limitante para melhor representatividade destas amostras em agrupamentos específicos. Mesmo assim foi realizada a análise descritiva destes teores em termos de classe e material de origem das amostras que puderam ter mercúrio quantificado por meio da metodologia empregada, ou seja, das 79 amostras que apresentaram teores maiores que o LQ. Os resultados obtidos da análise descritiva empregada são apresentados na Tabela 14.

Para o conjunto de solos com valor superior ao LQ, os teores variaram de 30 a $127 \mu\text{g kg}^{-1}$. Observa-se que o teor médio de mercúrio obtido para os solos como um todo ($58 \mu\text{g kg}^{-1}$) tem similaridade aos valores médios obtidos para as classes cambissolos ($68 \mu\text{g kg}^{-1}$), neossolos ($64 \mu\text{g kg}^{-1}$), chernossolos ($64 \mu\text{g kg}^{-1}$) e latossolos ($57 \mu\text{g kg}^{-1}$), que apresentam também variabilidade similar em seus teores, o que é comprovado pelos valores de máximos e mínimos e de desvios padrão apresentados. Estas classes de solos são também as que apresentaram maiores teores de C orgânico e de Fe_d , como pode ser verificado na Tabela 10. O mesmo também ocorre com relação ao material de origem, onde os solos originários de basalto apresentaram o maior teor médio de mercúrio ($59 \mu\text{g kg}^{-1}$), além de maiores valores para todos os atributos avaliados, incluindo C orgânico e Fe_d . Uma amostra de solo de arenito

apresentou o menor teor de mercúrio ($30 \mu\text{g kg}^{-1}$) do conjunto de solos com valores acima do LQ, impossibilitando alguma generalização em termos de média e variação de teor. Entretanto, pode-se conjecturar que solos originados deste material apresentam baixo teor de mercúrio, o que tem amparo no fato de 20 em 21 amostras deste material apresentarem teor inferior ao LQ.

Tabela 14. Análise descritiva dos teores de mercúrio para as amostras com concentração de $\text{Hg} \geq 30 \mu\text{g kg}^{-1}$

	Média	Mínimo	Máximo	Desvio padrão	Amostras $\text{Hg} \geq 30 \mu\text{g kg}^{-1}$	Amostras analisadas
----- $\mu\text{g kg}^{-1}$ -----						
Agrupamentos						
Todos os solos	58	30	127	23	79	146
Material de Origem						
Basalto	59	31	119	23	67	95
Siltito	45	40	49	4	6	11
Granito	38	31	46	6	4	14
Sedimento	127	-	-	-	1	2
Arenito	30	-	-	-	1	21
Argilito	-	-	-	-	-	3
Classe taxonômica						
Latossolo	57	30	115	23	41	65
Neossolo	64	38	127	26	10	16
Cambissolo	68	33	119	32	10	12
Luvissolo	41	35	46	8	2	2
Argissolo	50	31	68	12	6	30
Chernossolo	64	40	100	23	5	8
Planossolo	45	41	48	5	2	4
Nitossolo	40	-	-	-	1	2
Alissolo	45	-	-	-	1	2
Vertissolo	31	-	-	-	1	5

Pela ocorrência generalizada de baixos valores e pequena amplitude de variação para o teor de mercúrio dos solos, existe a limitação para a determinação de significância de diferenças de valores entre grupos de solos, bem como de melhores coeficientes de correlação ou de determinação nas

análises de correlação e regressão com outros atributos. Um valor discrepante ocorreu para o material de origem sedimento ($127 \mu\text{g kg}^{-1}$), que neste caso não tem um grupo representativo, uma vez que este resultado se refere a apenas uma amostra, embora o resultado tenha sido obtido a partir de duas determinações em duplicata, realizadas em dias diferentes. O fato de certos grupos não estarem bem representados em termos de número de amostras é um fator limitante para algumas inferências.

5.5. Relação do teor de mercúrio com atributos do solo

De acordo com discussão anterior quanto a estudos já realizados, alguns atributos do solo, como matéria orgânica, CTC, ferro e frações granulométricas menores, teriam correlação com o teor de mercúrio. Para verificar se este fato se estabelece para os solos utilizados neste trabalho, foram realizadas avaliações estatísticas com os teores destes atributos, sem considerar, num primeiro momento, qualquer diferenciação com relação ao material de origem ou classe de solo, mas avaliando apenas os solos que foram submetidos à análise de mercúrio, e que apresentaram teor maior que o LQ, 79 amostras ao todo. Foram feitas medidas de correlação entre os atributos determinados e o teor de mercúrio total dos solos, cujos coeficientes são apresentados na Tabela 15.

Os valores obtidos demonstram nível de associação baixo do mercúrio com todos os atributos, não sendo possível, por meio desta análise, maiores inferências neste sentido. No entanto, a correlação entre mercúrio e carbono (0,31) merece algum destaque neste contexto, porque corrobora informações anteriormente apresentadas que pregam a tendência para maiores teores deste metal em solos com maiores teores de carbono.

Tabela 15. Coeficientes de correlação entre os diversos atributos analisados e o teor de mercúrio, para amostras com teor de Hg $\geq 30 \mu\text{g kg}^{-1}$

	Silte	Argila	Fe _d	Fe _o	CTC pH 7	C org
Hg	0,15	-0,05	0,16	0,22	0,11	0,31

Para uma análise mais criteriosa da influência dos atributos silte, argila, Fe_d, Fe_o, CTC pH 7 e carbono orgânico sobre o teor de mercúrio, aplicou-se a

estimativa dos mínimos quadrados por regressão múltipla, tomando-se estes parâmetros como variáveis independentes e o teor de mercúrio como variável dependente. Esta análise permite verificar se há relação entre estes parâmetros, além da quantificação do efeito destes sobre o mercúrio, prevendo modelos de comportamento. Os resultados obtidos nesta análise estatística são apresentados Tabela 16.

O valor de R múltiplo obtido demonstra a variação concomitante entre o teor de mercúrio e os teores das demais variáveis, que neste caso, apresenta moderada correlação múltipla (46%). Já o valor de R-Quadrado que aponta o grau de ajustamento entre as variáveis independentes e a variável dependente, demonstra que 21% da variação do teor de mercúrio nos solos analisados é influenciada pela variação conjunta dos valores tomados como variáveis explanatórias, ou seja, não há significativa causalidade entre os teores de mercúrio e os teores dos demais parâmetros conjuntamente.

Tabela 16. Resumo dos resultados da regressão múltipla para solos com teor de Hg \geq 30 $\mu\text{g kg}^{-1}$

Estadística de regressão		
R múltiplo	0,46	
R-Quadrado	0,21	
N ^o . de observações	79	

	Coefficientes	valor-P
Interseção	38,95	0,00
Silte	0,23	0,41
Argila	-0,22	0,26
Fe _d	0,13	0,02
Fe _o	0,31	0,82
CTC pH 7	0,50	0,21
C org	5,46	0,002

Aplicando-se os coeficientes obtidos para uma função matemática do tipo $[\text{Hg}] = f(\text{silte}, \text{argila}, \text{Fe}_d, \text{Fe}_o, \text{CTC pH 7}, \text{C org})$, obtém-se a seguinte equação

$$y = 38,95 + 0,23 X - 0,22 X_1 + 0,13 X_2 + 0,31 X_3 + 0,5 X_4 + 5,46 X_5$$

A quantificação do efeito dos atributos dos solos em estudo sobre o teor de mercúrio é obtida por meio da análise de cada um destes coeficientes, que

demonstram qual a variação do teor de mercúrio para a variação de uma unidade de valor de cada um destes atributos. Cada um dos coeficientes se refere a um dos atributos tomado como variável explanatória. Como exemplo, é apresentada a interpretação do coeficiente 5,46 que se refere ao C orgânico. O mesmo indica que para o aumento de 1% de C orgânico há um aumento médio de $5,46 \mu\text{g kg}^{-1}$ no teor de Hg.

Uma avaliação mais detalhada dos parâmetros obtidos nesta análise estatística mostra, pela intersecção do plano XZ com eixo Y representada pelo coeficiente b_0 , que os solos com teor de mercúrio quantificável apresentam, de modo geral, baixos valores dos demais atributos. Esta inferência se faz necessária, uma vez que não é possível fazer uma predição simplesmente a nível matemático, considerando que os valores de X seriam iguais a zero (variáveis explanatórias - atributos) quando Y fosse igual a 38,95 (variável dependente – mercúrio).

Quantificando-se de forma generalizada os efeitos de todos os atributos sobre o teor de mercúrio, observam-se diferentes efeitos, no entanto percebe-se que há influência positiva significativa estabelecida para o teor de carbono orgânico.

Ainda interpretando os resultados desta análise, é possível aplicar-se um teste de hipóteses, tomando-se como hipótese nula (H_0) *que os teores de silte, argila, Fe_d , Fe_o , CTC pH 7 e C orgânico não influenciam os teores de mercúrio* ($b = 0$). Para decidir sobre aceitação ou não desta hipótese é preciso considerar-se o p-valor, que é a probabilidade, normalmente de 5% ($p = 0,05$), de que os dados obtidos confirmem a hipótese que está sendo testada. Portanto, para valores de p menores que 0,05, tanto mais é evidente a necessidade da rejeição da hipótese nula.

No caso em estudo, os valores de p para uma significância de 5% levam à rejeição da hipótese nula para as variáveis Fe_d ($p = 0,02$) e C org. ($p = 0,002$), ou seja, os teores de ferro extraído com ditionito (Fe_d) e de carbono orgânico (C org) influenciam significativamente o teor de mercúrio do solo.

A regressão múltipla permite avaliar os efeitos das variáveis independentes sobre as dependentes, mantendo constante o efeito destas variáveis entre si. Partindo deste princípio, foram realizadas várias regressões, alterando-se os atributos tomados como variáveis independentes. Estas novas

avaliações permitiram confirmar a tendência já apresentada na primeira interpretação dos coeficientes da equação obtida, bem como confirmar o teste de hipótese realizado. Os resumos destas regressões encontram-se no Apêndice 4, porém os valores de p que permitem predizer se há ou não influência dos atributos sobre os teores de mercúrio a partir da hipótese nula, são apresentados na Tabela 17.

Os valores de p menores que 0,05, que correspondem a uma significância de 5%, confirmam a rejeição da hipótese nula para os teores de C orgânico e Fe_d em todos os casos, demonstrando que há influência destes atributos sobre os teores de mercúrio para os solos analisados.

Tabela 17. Valores de p e R-Quadrado obtidos na regressão múltipla aplicada para diferentes combinações entre os atributos, para amostras com $Hg \geq 30 \mu g kg^{-1}$

Atributos	Valores de p				
	Regressões *				
	1	2	3	4	5
Areia	0,13				
Silte	0,32	0,41			
Argila	0,58	0,26	0,25		
Fe_d	0,005	0,02	0,02	0,04	0,02
Fe_o	0,77	0,82	0,71	0,46	
CTC pH 7	0,33	0,21	0,29	0,19	
C	0,002	0,04	0,004	0,003	0,0006
R-Quadrado	0,24	0,21	0,20	0,19	0,17

*Regressões realizadas: (1) $[Hg] = f(\text{Areia, silte, argila, } Fe_d, Fe_o, \text{CTC, C})$; (2) $[Hg] = f(\text{silte, argila, } Fe_d, Fe_o, \text{CTC, C})$; (3) $[Hg] = f(\text{argila, } Fe_d, Fe_o, \text{CTC, C})$; (4) $[Hg] = f(Fe_d, Fe_o, \text{CTC, C})$; (5) $[Hg] = f(Fe_d, C)$.

Observando-se os valores de R-Quadrado, obtidos para cada caso em estudo, vê-se que não há alteração significativa da influência da variação conjunta dos teores dos atributos sobre a variação do teor de mercúrio nos solos analisados, que se mantém em torno de 20%.

Em síntese, os valores relativamente baixos para os coeficientes de correlação simples e de determinação das regressões múltiplas entre o teor de mercúrio e os atributos de solo avaliados podem ser atribuídos à ampla variação destes atributos dentro do grupo de solos estudados, associada aos

baixos valores e pequena variação entre os teores do metal, impedindo a obtenção de associações mais significativas. Outra possibilidade, mais remota, seria a influência também de outros atributos de solo, não determinados no presente estudo.

6. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho permitem concluir que:

- a) o método analítico para determinação de mercúrio total em solos pôde ser validado, apresentando condições de linearidade, de ausência de interferência da matriz para a faixa de trabalho adotada e limites de quantificação e repetitividade adequados;
- b) para o conjunto dos solos em estudo, o teor médio de mercúrio determinado foi baixo, correspondendo a aproximadamente duas vezes o limite de quantificação, apresentando muita variabilidade nos resultados;
- c) para o conjunto de solos analisados, 46% das amostras apresentaram teor de mercúrio inferior ao limite de quantificação do método, previamente estabelecido ($30 \mu\text{g kg}^{-1}$);
- d) entre as classes taxonômicas de solos com maior representatividade amostral, os cambissolos apresentaram maior teor médio de mercúrio, seguidos pelos neossolos e chernossolos, que apresentaram teores semelhantes;
- e) quanto ao material de origem, os solos originários de basalto apresentaram maior teor médio de mercúrio, enquanto outros materiais, como o arenito, tiveram poucas ou nenhuma amostra com teor superior ao limite de quantificação;
- f) os atributos carbono orgânico e ferro de óxidos pedogênicos (Fe_d) apresentam evidência estatística de maior influência sobre o teor de mercúrio total do solo.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBANO, F.M.; RAYA-RODRIGUEZ, M.T. **Validação e garantia da qualidade de ensaios laboratoriais**. Porto Alegre: Rede Metrológica RS, 2009.136 p.

ALEXANDRE, S.C. **Avaliação de área contaminada por mercúrio total**. 2006.56f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós Graduação em Engenharia Civil, Escola de Engenharia, Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais, Viçosa, 2006.

ANVISA – Agência nacional de vigilância sanitária – **RESOLUÇÃO nº 899** de 29 de maio de 2003. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/legis/resol/2003/re/899_03re.htm>. Acesso em: 14 jul. 2008.

AZEVEDO, F. A. **Toxicologia do mercúrio**. São Carlos: Rima, 2003. 292p.

BIESTER H.; GOSAR M.; MÜLLER G. Mercury speciation in tailings of Idrija mercury mine. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 65, p.195–200, 1999. Disponível em <www.Sciencedirect.com>. Acesso em 18 nov. 2008.

BISINOTI, M.C.; JARDIM, W.E. O comportamento do metilmercúrio no ambiente, **Química Nova**, São Paulo, v. 27, n 4, p. 503-600, 2004.

BIZARRO, V.G.; MEURER, E. J.; TASCH, F. R. P. Teor de cádmio em fertilizantes fosfatados comercializados no Brasil. **Ciência Rural**, Santa Maria, v.38, n.1, p.247-250, 2008.

BRASIL. Ministério da Agricultura. Departamento Nacional de Pesquisa Agropecuária. Divisão de pesquisa pedagógica. **Levantamento dos solos do Estado do Rio Grande do Sul**. Brasília, 1973.

CARDOSO, C., et. al. Avaliação do efeito contaminante de lâmpadas fluorescentes. Determinação de mercúrio em rabanete: uma alternativa para a aprendizagem. In: ENCONTRO NACIONAL DE QUÍMICA ANALÍTICA, 13., Niterói, RJ, 2005. Anais...Rio de Janeiro 13 a 16 de setembro de 2005.

CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo.** Decisão nº 195-2005-E de 23 de novembro de 2005. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br>>. Acesso em: 20 set. 2007.

CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Lista holandesa de valores de qualidade do solo e da água subterrânea – Valores STI.** Projeto CETESB – GTZ, atualizado 11/1999. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/areas_contaminadas/anexos/download/6530.pdf>. Acesso em: 7 out. 2007.

COLLASIOL, C. **Extração de mercúrio de solos e sedimentos auxiliada por ultra-som.** 2004. 57f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós Graduação em Química, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente - **RESOLUÇÃO nº 357**, de 29 de agosto de 2006. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/conama>> Acesso em: 7 out. 2008.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente - **RESOLUÇÃO nº 397**, de 03 de abril de 2008. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/conama>>. Acesso em: 7 out. 2008.

COSTA, C.N.; MEURER E.J.; BISSANI C.A.; TEDESCO, M.J.; Fracionamento sequencial de cádmio e chumbo em solos. **Ciência Rural**, Santa Maria, v.37, n.5, p.1323-1328, 2007.

CROCK, J. G. Mercury. In: SPARKS, D.L. (Ed.) **Methods of soil analysis.** Part 3 – Chemical methods. Madison: SSSA/ASA, 1996. Chapter 29. (SSSA Book Series, 5).

CRC. **Handbook of chemistry and physics.** 81.ed. Boca Raton: CRC Press LLC, 2000.

DESCHAMPS, E.; MOREIRA, R.; MATTOS, S.; WERNECK, G. **Pesquisa da contaminação por mercúrio em garimpo do Estado de Minas Gerais, seu impacto na saúde e no meio ambiente.** Belo Horizonte : Fundação Estadual do Meio Ambiente – FEMA, 1998. Disponível em: <<http://www.cepis.ops-oms.org>>. Acesso em: 30 jun. 2007.

DNPM – Departamento Nacional de Produção Mineral. **Anuário Mineral Brasileiro.** 2004, 2005, 2006. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/conteudo.asp?IDSecao=68&IDPagina=789>> Acesso em: 27 ago. 2007.

EMBRAPA. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos.** 2 ed. Rio de Janeiro, 2006.

ESSINGTON, M.E. **Soil and water chemistry: an integrative approach.** Boca Raton: CRC Press, 2003. 560p.

FADIGAS, F. S.; AMARAL SOBRINHO N. M. B.; MAZUR N.; ANJOS L. H. C.; FREIXO A. A. Concentrações naturais de metais pesados em algumas classes de solos brasileiros. **Bragantia**, Campinas, v. 61, p. 151-159, 2002.

FADIGAS, F.S.; AMARAL SOBRINHO N.M.B.; MAZUR N.; ANJOS L.H.C.; FREIXO A.A. Proposição de valores de referência para a concentração natural de metais pesados em solos brasileiros. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, PB, v.10, n.3, p.699–705, 2006. Disponível em <<http://www.agriambi.com.br>> Protocolo 149.04 – 07/10/2004 (Aprovado em 02/01/2006). Acesso em 25 jul. 2008.

FERREIRA, A.S.; CAMARGO, F.A. O; TEDESCO, M.J.; BISSANI, C.A.; Alterações de atributos químicos e biológicos de solo e rendimento de milho e soja pela utilização de resíduos de curtume e carbonífero. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.27, p.755-763, 2003.

HALLOWAY, B. **Heavy metals in soils**. London: Lackie Academic e & Professional, 1995. 388p.

HOLMGREN, G.G.S. A rapid citrat-dithionite extractable iron procedure. **Soil Science Society of América Proceedings**, Madison, v.31, p. 210-211, 1967.

HSDB - Hazardous Substances Data Bank. **Mercury elemental**. CASRN: 7439-97-6. Disponível em <<http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search>> Acesso em: 01 jul. 2007.

IFCS - Intergovernmental Fórum on Chemical Safety. **Acto paralelo sobre metais pesados**. 23 de septiembre de 2006, Suiza. Disponível em: <http://search.who.int/search?ie=utf8&lr=lang_es&site=default_collection&client=WHO&proxystylesheet=spanish&output=xml_no_dtd&oe=utf8&q=merc%C3%BArio> Acesso em: 25 out. 2008.

INDA JUNIOR, A. V. ; KÄMPF, N. Avaliação de procedimentos de extração dos óxidos de ferro pedogênicos com ditionocitrato-bicarbonato de sódio. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.27, n.6, p.1139-1147, 2003.

INMETRO – Instituto Nacional de metrologia, normalização e qualidade industrial. **Orientação sobre validação de métodos de ensaios químicos**- DOQ – CGRE – 008, revisão 02, de 2007. Disponível em: <www.inmetro.gov.br>, Acesso em: 30 nov. 2008.

INMETRO. **Guia para expressão da incerteza de medição**. 3. ed. Rio de Janeiro: ABNT : INMETRO, 2003.

ISTVAN, P.; JONES, B.J.**The Handbook of trace elements**. Boca Raton: St. Lucie Press, 2000. 223p.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants**. 3 ed. Boca Raton: CRC Press, 2001. 413p.

LACERDA, L.D. Global Mercury Emissions from Gold and Silver Mining, **Water, Air and Soil Pollution**, 97, Dordrecht, p.209-221, 1997. Disponível em: <<http://link.periodicos.capes.gov.br>>. Acesso em: 25 jan. 2008.

LENNTECH, **Tabela periódica**. Disponível em: <www.lenntech.com/espanol/tabla-periodica/Hg.htm> Acesso em: 28 ago. 2007.

LIMA, C.A.; CASTILHOS Z.C. **Abordagem dose-resposta para avaliação da contaminação (“drac”) por mercúrio em peixes**. Estudo de caso: mercúrio em corvinas (micropogonias furnieri) da Baía de Guanabara - RJ. [2001] Disponível em: <http://www.cetem.gov.br/publicacao/serie_anais_IX_jic_2001/Cristian.pdf> Acesso em: 26 ago. 2007.

McKEAGUE, J. A.; DAY, J. H. Dithionite and oxalate-extractable Fe and Al as aids in differentiating various classes of soils. **Canadian Journal of Soil Science**, Ottawa, v.46, p.13-22, 1966.

MEHRA, O. P.; JACKSON, M. L. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. In: CLAYS & CLAY MINERAL CONFERENCE, 7., London, 1960. **Proceedings**. London, [1960]. v.7, p. 317-327.

MELAMED, R.; VILLAS BÔAS, R.C. **Mecanismos de interação físico-química e mobilidade do mercúrio em solos, sedimentos, e rejeitos de garimpo de ouro**. Série Tecnológica Ambiental, 25. CETEM / MCT. 2002. Disponível em: <http://www.cetem.gov.br/publicacao/CETEM_STA_25.pdf> Acesso em: 25 set. 2007.

MICARONI, R.C.C.M.; BUENO, M.I.M.S.; JARDIM, W. F., Compostos de mercúrio. revisão de métodos de determinação, tratamento e descarte, **Química Nova**, São Paulo, v.23, n.4, p.487-495, 2000.

MIREZTKY, P.; BISINOTE, M.C.; JARDIM, W.F.; ROCHA, J.C. Factors affecting Hg (II) adsorption in soils from Rio Negro basin (Amazon). **Química Nova**, São Paulo, v. 28, p. 438-443, 2005.

MOLINA J.A.; OYARZUN R.; ESBRI, J.M.; HIGUERRAS, P. Mercury accumulation in soils and plants in the Almadén mining district, Spain: one of the most contaminated sites on Earth, **Environmental Geochemistry Health**, v. 28, p.487-498, 2006. Disponível em: <<http://link.periodicos.capes.gov.br>>. Acesso em: 25 jan. 2008.

NASCIMENTO, E.S; CHASSIN, A.M. Ecotoxicologia do mercúrio e seus compostos, **Caderno de Referências Ambiental**, v. 1, Salvador: CRA, 2001. 176p. Disponível em: <<http://www.seia.ba.gov.br/>> Acesso em: 20 ago. 2007.

NOGUEIRA F.; NASCIMENTO, O.C.; SILVA, E.C.; JUNK, W. Mercúrio total em cabelos: uma contribuição para se avaliar o nível de exposição em Poconé, Mato Grosso, Brasil. **Cadernos de Saúde Pública**, Rio de Janeiro, v.13, n.4, 1997. Disponível em: <www.scielo.br/scielohp?script=sciarttext&pid=S0102-311X1997000400004> Acesso em: 20 ago. 2007.

NORTH CAROLINA DIVISION OF POLLUTION PREVENTION AND ENVIRONMENTAL ASSISTANCE (DPPEA). **Mercury**. Disponível em <<http://www.p2pays.org/mercury/Health.asp>>. Acesso em: 17 out. 2009.

OLIVEIRA L.C.; SERUDO, R.L.; BOTERO, W.G.; MENDONÇA, A.G.R.; SANTOS, A.; ROCHA, J.C.; CARVALHO, F.S. Distribuição de mercúrio em diferentes solos da bacia do médio Rio Negro-AM: Influência da Matéria Orgânica no ciclo biogeoquímico do mercúrio. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 2, p. 274-280, 2006.

PALMIERI, H.E.L., Quantification and speciation of mercury in soils from the Tripuí Ecological Station, Minas Gerais, Brazil. **Science of the total environment**, n. 368, p.69–78, 2006. Disponível em: <<http://link.periodicos.capes.gov.br>>. Acesso em: 15 mar. 2008.

PNUMA - Productos químicos. **Evaluación mundial sobre el mercurio**. Ginebra, Suíza, dezembro, 2002. Disponível em: <http://search.who.int/search?ie=utf8&site=default_collection&client=WHO&proxystylesheet=WHO&output=xml_no_dtd&oe=utf8&q=mercury+in+soil> Acesso em: 25 out. 2008.

PROCHNOW, E.A. **Controles geológicos, mineralógicos e geoquímicos para as ocorrências de mercúrio na província cuprífera do Rio Grande do Sul**. 2007. 67f. (Monografia de qualificação - Geoquímica) – Programa de pós-graduação em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

REINMANN, C.; CARITAT, P. **Chemical elements in the environment**. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1998.

ROULET M.; LUCOTTE M. Geochemistry of mercury in pristine and flooded ferrallitic soils of a tropical rain forest in French Guiana, South America. **Water, Air, and Soil Pollution**. Springer Netherlands, v.80, p.1-4, 1995.

ROULET M. et. al. Distribution and partition of total mercury in waters of the Tapajos river basin, Brazilian Amazon, **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 213, p. 203-211, 1998. Disponível em: <<http://link.periodicos.capes.gov.br>>. Acesso em: 15 jan. 2008.

ROULET M. et. al. Effects of recent human colonization on the presence of mercury in amazonian ecosystems. **Water Air and Soil Pollution**, Netherlands, v. 112, p.297–313, 1999. Disponível em: <<http://link.periodicos.capes.gov.br>>. Acesso em: 20 jan. 2008.

ROULET M.; GUIMARÃES, J.R. D; LUCOTTE M. Methylmercury production and accumulation in sediments and soils of an amazonian floodplain – effect of seasonal inundation. **Water, Air, and Soil Pollution**, Netherlands, v. 128, p.41–60, 2001. Disponível em: <<http://link.periodicos.capes.gov.br>>. Acesso em 20 jan. 2008.

SCHWERTMANN, U. Differenzierung der eisen oxide des bodens durch extraktion mit saurer ammoniumoxalat-losung. **Zeitschrift Fur Pflanzenernaehr Bodenkd**, Weinheim, v. 105, p.194-202, 1964.

SOCIEDADE BRASILEIRA DE CIÊNCIA DO SOLO. **Manual de adubação e de calagem para os Estados do Rio Grande do Sul e de Santa Catarina**. 10 ed. Porto Alegre, 2004. 400p.

SPARKS, D.L. **Environmental soil chemistry**. 2.ed. San Diego, Califórnia: Academic Press, 2003. 352 p.

SPOSITO G. **The chemistry of soils**. New York: Oxford university Press, 2008. 344p.

STRECK, E.V.; KÄMPF, N; DALMOLIN, R.S.D. et al. **Solos do Rio Grande do Sul**. 2 ed. Porto Alegre: Emater/RS-Ascar/UFRGS, 2008. 222 p.

TAMANINI, C.R.; ANDREOLI, C.V.; MOTTA, A.C.V.; CARNEIRO, C. Teor de metais pesados no solo e absorção pelo milho em área degradada tratada com altas doses de bio-sólido. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 23, Campo Grande, 2005. Disponível em: <<http://www.sanepar.com.br/sanepar>> Acesso em: 10 ago. 2007.

TEDESCO, M.; GIANELLO, C.; BISSANI, C.A.; BOHNEN, H.; VOLKWEISS, S.J. **Análises de solo, plantas e outros materiais**. 2 ed. Porto Alegre: Departamento de Solos da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1995. 174 p.

TRINDADE, R. **Holanda 2030**: Uma reflexão prospectiva sobre o território. Publicação do Ministério do Ambiente, do ordenamento e desenvolvimento Regional. Departamento de prospectiva e planejamento e relações internacionais de Portugal, 2000. v 6. Disponível em: <<http://www.maotdr.gov.pt>> Acesso em 15 Out. 2009.

U.S. EPA – Environmental Protection Agency. **Mercury in solid or semisolid waste (manual Cold-vapor Technique)**. Method 7471A, Revision 1, Sept 1994. Disponível em <<http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/mercury/pdf/7471a.pdf>> Acesso em: 19 ago. 2007.

USP. Centro de Divulgação Científico e Cultural. História da Alquimia Disponível em: <www.cdcc.usp.br/ciencia/artigos>. Acesso em: 18 set. 2009

REDE METROLÓGICA. Portaria INMETRO nº 029 de 1995. **Vocabulário Internacional de termos fundamentais e gerais de metrologia** (VIM). Disponível em: <<http://redemetrologica.com.br/site/downloads>>. Acesso em: 20 nov. 2008.

WASSERMANN, J.C.; HACON, S.S.; WASSERMANN, M.A. O ciclo do mercúrio no ambiente amazônico. **Mundo & vida**, v.12, n. 1/2, 2001. Disponível em: <[http://www.uff.br/cienciaambiental/mv/mv2/MV2\(1-2\)46-53.pdf](http://www.uff.br/cienciaambiental/mv/mv2/MV2(1-2)46-53.pdf)> Acesso em: 20 jul. 2007.

WEBWELEMENTS™. **The periodic table on the web**. United Kingdom: Mark Winter [the University of Sheffield and WebElements Ltd IH]. 2007. Disponível em: <www.webelements.com>. Acesso em: 09 jul. 2007.

WHO – WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Air quality guide lines**. Copenhagen, Denmark: Regional Office for Europe, 2000.

WIKIPEDIA. **Alquimia**. Disponível em: <<http://pt.wikipedia.org/wiki/Alquimia>> Acesso em: 12 set. 2009.

YUDOVICH Y.E.; KETRIS M.P. Mercury in coal: a review. **International Journal of Coal Geology**. Disponível em <<http://www.sciencedirect.com>>. Acesso em: 02 ago. 2007.

8. APÉNDICES

Apêndice 1. Resultados analíticos, identificação, localização, unidade de mapeamento, material de origem, classe e uso dos solos utilizados neste trabalho

Código	Município	Unidade de mapeamento	Vegetação	Material de origem	Areia	Silte	Argila	Fe _d	Fe _o	CTC pH 7	C org	Hg
LATOSSOLOS					----- %(m/m) -----			Fe ₂ O ₃ g kg ⁻¹	cmol _c kg ⁻¹	%(m/m)	µg kg ⁻¹	
37	Coronel Bicaco	Erexim	5	Basalto	6	15	79	179,0	1,9	21,5	2,9	57
68	Santo Augusto	Santo Ângelo	1	Basalto	4	18	78	163,3	2,0	12,2	1,5	<30
156	Três Passos	Santo Ângelo	1	Basalto	10	22	68	162,3	3,6	16,4	1,3	71
158	Horizontina	Santo Ângelo	1	Basalto	20	26	54	158,2	3,5	12,6	1,0	65
170	Horizontina	Santo Ângelo	1	Basalto	8	20	72	179,8	2,1	8,9	2,2	57
276	Roque Gonzales	Santo Ângelo	5	Basalto	15	21	64	149,5	2,5	13,6	1,7	40
372	Bom Retiro do Sul	Estação	5	Basalto	50	12	38	49,2	1,9	7,1	2,7	48
391	Passo Fundo	Passo Fundo	5	Basalto	58	10	32	36,5	2,1	6,4	3,1	<30
395	Passo Fundo	Passo Fundo	1	Basalto	20	14	66	192,8	2,4	9,4	2,1	<30
407	Erechim	Erexim	5	Basalto	10	28	62	149,9	4,3	17,6	3,7	114
417	Sananduva	Estação	5	Basalto	4	44	52	208,6	4,3	13,9	2,7	57
418	Sananduva	Estação	1	Basalto	3	25	72	181,6	4,2	12,3	2,2	48
421	Ibiaçá	Erexim	1	Basalto	nd	nd	nd	138,0	4,3	13,7	2,1	nd
426	Ibiaçá	Estação	1	Basalto	nd	nd	nd	120,8	3,5	16,5	3,8	52
427	Lagoa Vermelha	Durox	1	Basalto	9	24	67	199,8	3,7	12,4	2,2	<30
428	Lagoa Vermelha	Erexim	1	Basalto	7	23	70	210,2	5,0	12,6	2,2	<30
429	Lagoa Vermelha	Durox	1	Basalto	nd	nd	nd	131,4	5,9	10,7	2,8	51
431	Lagoa Vermelha	Estação	5	Basalto	13	25	62	180,0	4,4	14,0	4,6	105
434	Ciríaco	Passo Fundo	5	Basalto	15	19	66	133,2	4,0	17,6	3,2	<30
437	Passo Fundo	Estação	5	Basalto	11	15	74	130,2	5,3	16,5	4,5	<30
439	Passo Fundo	Passo Fundo	1	Basalto	63	4	33	30,3	1,2	13,2	2,2	<30
468	Lagoa Vermelha	Durox	5	Basalto	6	33	61	177,0	4,9	13,2	3,0	103
644	Colorado	Passo Fundo	1	Basalto	52	10	38	47,3	1,1	8,1	1,4	<30

Apêndice 1 – continuação

Código	Município	Unidade de mapeamento	Vegetação	Material de origem	Areia	Silte	Argila	Fe _a	Fe _o	CTC	C org	Hg
Latossolos – continuação					----- %(m/m) -----			Fe ₂ O ₃ g kg ⁻¹	cmol _c kg ⁻¹	%(m/m)	µg kg ⁻¹	
647	Carazinho	Passo Fundo	1	Basalto	44	21	35	62,4	1,4	15,6	2,7	42
655	Ijuí	Santo Ângelo	5	Basalto	20	29	51	191,4	5,0	14,1	1,2	33
656	Ijuí	Santo Ângelo	5	Basalto	18	20	62	175,7	5,2	10,6	1,9	<30
678	Não Me Toque	Erexim	5	Basalto	19	26	55	159,2	4,7	16,6	2,8	65
680	Tapera	Passo Fundo	5	Basalto	48	22	30	62,7	2,4	12,9	5,0	<30
682	Passo Fundo	Passo Fundo	1	Basalto	46	11	43	55,7	1,9	8,7	1,3	<30
686	Passo Fundo	Passo Fundo	1	Basalto	64	10	25	28,2	1,5	5,8	2,9	<30
688	Carazinho	Passo Fundo	5	Basalto	35	19	46	91,3	1,5	11,8	4,3	44
691	Carazinho	Passo Fundo	1	Basalto	56	10	34	33,1	1,2	7,2	2,8	<30
693	Sta Bárbara do Sul	Passo Fundo	5	Basalto	26	25	49	102,6	3,8	11,9	2,3	<30
736	Sta Cruz do Sul	Estação	5	Basalto	22	29	49	92,8	4,3	12,5	1,5	87
755	Lagoa Vermelha	Durox	1	Basalto	10	22	68	158,1	3,6	16,5	2,8	38
756	Vacaria	Durox	1	Basalto	7	20	73	160,9	2,9	12,6	2,9	39
757	Vacaria	Vacaria	1	Basalto	16	20	64	132,6	2,8	18,0	3,0	34
758	Vacaria	Vacaria	1	Basalto	12	20	68	157,8	3,9	13,9	3,3	38
759	Vacaria	Durox	1	Basalto	11	30	59	167,7	3,2	14,3	3,3	52
762	Bom Jesus	Vacaria	1	Basalto	13	29	58	97,4	3,4	15,0	3,1	34
766	Panambi	Santo Ângelo	5	Basalto	12	36	52	165,2	nd	16,8	1,6	88
770	Carazinho	Passo Fundo	5	Basalto	24	20	56	139,0	2,5	8,9	1,2	57
774	Getúlio Vargas	Erexim	5	Basalto	8	24	68	193,3	3,0	13,3	2,7	52
792	Passo Fundo	Passo Fundo	1	Basalto	46	24	30	31,8	1,2	9,6	1,6	41
793	Paso Fundo	Passo Fundo	5	Basalto	32	23	45	105,9	1,8	11,3	2,5	69
794	Não Me Toque	Erexim	5	Basalto	10	33	57	160,2	2,6	15,2	2,8	115
824	Augusto Pestana	Santo Ângelo	5	Basalto	11	22	67	165,4	3,4	15,3	2,7	56
825	Augusto Pestana	Santo Ângelo	5	Basalto	5	18	77	167,2	3,4	10,7	2,6	50
830	Ijuí	Santo Ângelo	5	Basalto	5	27	68	173,8	4,2	11,3	1,7	86

Apêndice 1 – continuação

Código	Município	Unidade de mapeamento	Vegetação	Material de origem	Areia	Silte	Argila	Fe _d	Fe _o	CTC pH 7	C org	Hg
Latosolos – continuação					----- %(m/m) -----			Fe ₂ O ₃ g kg ⁻¹	cmol _c kg ⁻¹	%(m/m)	μg kg ⁻¹	
831	Ijuí	Santo Ângelo	5	Basalto	8	24	68	167,3	5,2	9,5	1,7	50
936	Vacaria	Vacaria	1	Basalto	9	42	49	133,6	6,4	17,4	5,0	44
979	Vacaria	Vacaria	1	Basalto	15	21	64	69,5	1,9	35,7	3,2	31
980	Vacaria	Vacaria	1	Basalto	11	41	48	133,3	3,3	16,8	4,2	40
982	Vacaria	Vacaria	1	Basalto	9	47	44	126,8	4,7	20,8	4,1	44
983	Vacaria	Vacaria	1	Basalto	16	38	46	66,6	2,6	37,9	3,7	40
985	Lagoa Vermelha	Durox	1	Basalto	10	22	68	177,0	4,4	18,7	2,8	63
604	Itaqui	Cruz Alta	1	Arenito	60	12	28	41,9	0,9	7,1	1,4	<30
605	Itaqui	Cruz Alta	1	Arenito	72	8	20	12,1	0,6	4,3	0,7	<30
607	São Fran de Assis	Cruz Alta	1	Arenito	38	24	38	71,4	1,5	11,5	2,2	<30
609	São Fran de Assis	Cruz Alta	1	Arenito	74	12	14	16,7	0,6	3,9	0,6	<30
699	Santa Bárbara do Sul	Cruz Alta	1	Arenito	51	8	41	57,5	2,8	9,9	1,6	<30
701	Cruz Alta	Cruz Alta	1	Arenito	63	8	29	35,2	1,8	7,1	1,5	<30
704	Cruz Alta	Cruz Alta	1	Arenito	49	13	38	44,4	1,8	7,5	1,8	<30
707	Cruz Alta	Cruz Alta	1	Arenito	58	12	30	32,4	2,0	9,0	1,7	<30
712	Cruz Alta	Cruz Alta	1	Arenito	40	20	40	55,3	2,1	11,0	2,4	30
863	São Sepé	Cerrito	1	Arenito	28	33	39	34,7	2,1	12,1	2,3	<30
ARGISSOLOS												
327	Sobradinho	Oásis	1	Basalto	14	30	56	45,7	1,8	15,4	2,8	50
381	Fontoura Xavier	Oásis	5	Basalto	9	48	43	28,9	4,2	10,0	4,5	<30
726	Candelária	Oásis	5	Basalto	17	33	50	42,5	3,3	19,0	3,5	68
797	Soledade	Júlio de Castilh	1	Basalto	24	19	57	52,4	2,2	18,2	2,5	<30
842	Júlio de Castilhos	Júlio de Castilh	1	Basalto	51	19	30	37,7	1,8	11,6	2,2	<30
849	Júlio de Castilhos	Júlio de Castilh	1	Basalto	29	39	32	43,1	1,7	20,2	2,6	46
335	Gravataí	Bom Retiro	1	Arenito	80	10	10	2,7	0,9	3,0	0,6	nd

Apêndice 1 – continuação

Código	Município	Unidade de mapeamento	Vegetação	Material de origem	Areia	Silte	Argila	Fed	Feo	CTC pH 7	C org	Hg
Argissolos – continuação					----- %(m/m) -----			Fe_2O_3 g kg ⁻¹	cmol _c kg ⁻¹	%(m/m)	μg kg ⁻¹	
361	Portão	Bom Retiro	5	Arenito	83	2	15	5,4	0,4	2,8	0,6	nd
362	São Sebast. do Caí	Bom Retiro	1	Arenito	82	1	17	6,1	0,3	2,9	0,5	nd
363	São Sebast. do Caí	Bom Retiro	1	Arenito	86	0	14	3,7	0,4	2,2	0,8	nd
364	São Sebast. do Caí	Bom Retiro	1	Arenito	81	1	18	5,7	0,4	2,5	0,3	<30
367	Montenegro	Bom Retiro	5	Arenito	81	3	17	9,9	0,4	4,6	0,8	<30
368	Triunfo	Bom Retiro	1	Arenito	79	0	21	14,4	0,5	3,5	0,5	<30
521	Bagé	Santa Tecla	1	Arenito	68	16	16	4,9	0,8	3,5	1,1	<30
522	Bagé	Santa Tecla	1	Arenito	72	12	16	9,0	1,2	4,8	1,2	<30
523	Bagé	Santa Tecla	1	Arenito	75	9	16	7,2	0,6	3,2	0,6	<30
540	Dom Pedrito	Santa Tecla	1	Arenito	72	14	14	6,9	0,6	4,3	1,3	<30
541	Dom Pedrito	Santa Tecla	1	Arenito	70	11	19	9,7	0,7	4,6	0,9	<30
542	Dom Pedrito	Santa Tecla	1	Arenito	70	13	17	10,6	0,7	4,1	1,2	<30
552	Santana do Livramen	São Pedro	1	Arenito	76	8	16	14,0	1,1	4,3	0,9	nd
556	Santana do Livramen	São Pedro	5	Arenito	85	10	5	14,2	0,4	2,8	1,0	nd
560	Santana do Livramen	São Pedro	1	Arenito	70	15	15	19,0	0,5	4,1	0,8	nd
561	Santana do Livramen	São Pedro	1	Arenito	78	11	11	10,7	0,4	3,0	0,8	nd
562	Santana do Livramen	São Pedro	1	Arenito	80	8	12	4,3	0,2	2,8	0,5	nd
565	Rosário do Sul	São Pedro	1	Arenito	62	20	18	8,3	2,2	8,8	0,4	nd
568	Rosário do Sul	São Pedro	1	Arenito	84	6	10	6,7	0,2	2,1	1,1	nd
569	Rosário do Sul	São Pedro	1	Arenito	87	7	6	5,4	0,5	1,8	0,4	<30
615	Getúlio Vargas	São Pedro	1	Arenito	57	16	12	12,6	1,4	6,2	0,4	nd
618	Cacequi	São Pedro	1	Arenito	72	11	17	7,5	0,5	3,9	1,3	nd
619	Cacequi	São Pedro	1	Arenito	70	9	21	15,9	0,4	3,9	0,6	nd
641	Montenegro	Bom Retiro	1	Arenito	64	17	19	13,5	0,5	5,8	0,2	nd
710	Cruz Alta	Tupanciretã	1	Arenito	69	3	28	12,1	0,7	5,4	1,1	nd
714	Tupanciretã	Tupanciretã	1	Arenito	77	1	22	13,9	0,8	5,7	1,1	nd

Apêndice 1 – continuação

Código	Município	Unidade de mapeamento	Vegetação	Material de origem	Areia	Silte	Argila	Fed	Feo	CTC pH 7	C org	Hg
Argissolos – continuação					-----	%(m/m)	-----	Fe ₂ O ₃ g kg ⁻¹		cmol _c kg ⁻¹	%(m/m)	µg kg ⁻¹
716	Tupanciretã	Tupanciretã	1	Arenito	59	17	24	27,5	1,3	6,6	2,1	nd
719	Júlio de Castilhos	Tupanciretã	1	Arenito	56	20	24	24,5	1,0	5,8	1,3	nd
855	Santa Maria	São Pedro	1	Arenito	77	9	15	6,5	0,4	16,4	0,6	nd
959	Jaguari	São Pedro	1	Arenito	70	11	19	75,0	0,8	8,1	0,7	nd
964	Viamão	Itapoã	1	Arenito	nd	nd	nd	6,7	0,1	2,7	0,2	nd
966	Viamão	Itapoã	1	Arenito	91	1	8	3,4	0,2	1,7	0,2	nd
968	Viamão	Itapoã	1	Arenito	87	3	10	1,9	0,1	2,2	0,4	nd
332	Gravataí	Gravataí	1	Arenito-siltito conglomerát.	64	10	26	31,0	1,4	6,2	1,2	nd
333	Gravataí	Gravataí	1	Arenito-siltito conglomerát.	66	10	24	24,0	1,1	5,9	0,8	nd
790	Gravataí	Gravataí	1	Arenito-siltito conglomerát.	64	14	22	22,0	1,3	4,8	0,8	nd
791	Gravataí	Gravataí	1	Arenito-siltito conglomerát.	38	13	49	58,2	1,5	8,3	1,5	49
330	Viamão	Camaquã	1	Granito	56	14	30	19,7	1,0	7,0	0,6	nd
473	Barra do Ribeiro	Camaquã	1	Granito	45	15	40	22,4	1,1	6,7	1,1	<30
475	Tapes	Camaquã	1	Granito	63	11	26	14,2	0,6	5,0	0,9	<30
476	Tapes	Camaquã	5	Granito	65	17	18	7,1	0,4	4,5	1,2	<30
478	Camaquã	Camaquã	1	Granito	66	16	18	8,4	1,6	5,4	1,0	<30
482	Pelotas	Matarazzo	1	Granito	60	2	38	6,7	0,6	3,8	1,1	<30
484	Pedro Osório	Matarazzo	1	Granito	59	21	20	16,7	1,8	5,6	1,4	58
802	São Louren do Sul	Camaquã	1	Granito	62	23	15	10,6	1,1	4,9	0,8	<30
803	São Louren do Sul	Camaquã	1	Granito	64	19	17	6,4	0,6	5,2	1,2	nd
804	Pelotas	Camaquã	1	Granito	70	12	18	6,9	0,9	4,6	0,8	nd
902	Arroio dos Ratos	São Jerônimo	1	Granito	62	13	25	8,7	0,9	6,6	2,0	<30
903	Arroio dos Ratos	São Jerônimo	1	Granito	66	15	19	7,2	1,0	4,8	1,4	31

Apêndice 1 – continuação

Código	Município	Unidade de mapeamento	Vegetação	Material de origem	Areia	Silte	Argila	Fe _d	Fe _o	CTC pH 7	C org	Hg
Argissolos – continuação					----- %(m/m) -----			Fe ₂ O ₃ g kg ⁻¹	cmol _c kg ⁻¹	%(m/m)	µg kg ⁻¹	
904	Guaíba	São Jerônimo	1	Granito	58	15	27	14,4	0,6	7,5	1,0	nd
884	Cachoei do Sul	Rio Pardo	1	Siltito	48	20	31	31,9	1,9	20,9	2,3	nd
885	Rio Pardo	Rio Pardo	1	Siltito	42	26	31	27,4	1,4	20,3	1,1	nd
887	Rio Pardo	Rio Pardo	5	Siltito	51	24	25	28,5	1,2	15,1	2,2	nd
888	Rio Pardo	Rio Pardo	1	Siltito	47	19	34	32,9	1,2	18,9	1,8	<30
890	Rio Pardo	Rio Pardo	1	Siltito	59	16	24	15,2	1,5	18,7	0,8	nd
891	Rio Pardo	Rio Pardo	1	Siltito	64	10	25	16,3	1,0	9,6	1,1	nd
515	Pinheiro Machado	Alto das Canas	1	Argilito	54	25	21	16,4	0,9	5,2	0,9	<30
516	Pinheiro Machado	Alto das Canas	1	Argilito	52	22	26	18,8	1,2	6,3	0,9	<30
517	Bagé	Alto das Canas	1	Argilito	64	18	18	9,9	1,0	5,7	0,9	<30
872	Cachoeira do Sul	Alto das Canas	5	Argilito	47	20	33	31,1	1,7	10,9	1,9	nd
875	Cachoeira do Sul	Alto das Canas	1	Argilito	62	17	21	12,8	1,5	3,6	1,6	nd
897	Rio Pardo	Alto das Canas	1	Argilito	35	31	33	24,7	1,7	10,5	1,4	nd
899	Bútia	Alto das Canas	1	Argilito	47	23	31	28,9	1,1	11,6	1,5	nd
NEOSSOLOS												
355	Ivoti	Charrua	1	Basalto Amigdaloide	24	28	48	74,5	4,6	28,3	2,2	74
384	Soledade	Guassupi	1	Basalto	43	15	42	94,9	3,0	7,8	2,0	<30
454	Santo Angelo	Charrua	1	Basalto Amigdaloide	34	19	47	138,9	5,0	15,2	2,4	78
553	Santana do Livramento	Pedregal	1	Basalto	44	30	26	84,3	8,6	16,1	4,0	<30
570	Alegrete	Pedregal	1	Basalto	35	28	37	25,0	5,3	28,5	5,1	38
572	Uruguaiana	Pedregal	1	Basalto	33	41	26	81,8	10,3	31,6	4,7	43
575	Uruguaiana	Pedregal	1	Basalto	36	35	29	39,1	8,6	24,1	5,1	50
576	Uruguaiana	Pedregal	1	Basalto	72	16	12	7,1	4,0	6,4	1,7	<30
639	Três Coroas	Charrua	5	Basalto Amigdaloide	32	46	22	46,1	7,1	44,0	4,4	nd

Apêndice 1 – continuação

Código	Município	Unidade de mapeamento	Vegetação	Material de origem	Areia	Silte	Argila	Fe _d	Fe _o	CTC pH 7	C org	Hg
Neossolos – continuação					----- %(m/m) -----			Fe ₂ O ₃ g kg ⁻¹	cmol _c kg ⁻¹	%(m/m)	µg kg ⁻¹	
724	Sobradinho	Guassupi	1	Basalto	17	29	55	54,2	3,8	15,1	3,5	60
740	Paraí	Charrua	5	Basalto Amigdalóide	39	34	27	143,0	5,8	15,9	4,4	nd
847	Júlio de Castilhos	Guassupi	1	Basalto	23	51	26	47,0	3,6	16,9	3,5	52
910	Taquara	Charrua	5	Basalto Amigdalóide	18	56	26	73,5	4,1	23,4	3,4	nd
911	Taquara	Charrua	5	Basalto Amigdalóide	13	64	23	111,0	5,0	23,5	7,3	nd
922	Cambará do Sul	Guassupi	1	Basalto	11	46	44	54,7	5,9	32,2	7,0	52
923	Cambará do Sul	Guassupi	1	Basalto	14	35	51	41,4	4,6	45,4	9,4	nd
947	Flores da Cunha	Caxias	1	Basalto	42	35	23	40,7	3,8	8,4	2,4	nd
958	Santiago	Guassupi	1	Basalto	71	10	19	16,0	1,9	14,9	2,5	nd
987B	Feliz	Charrua	5	Basalto	18	48	34	53,1	5,5	26,8	2,8	64
488	Arroio Grande	Pinh .Machado	1	Granito	60	15	25	11,1	0,7	6,9	1,5	<30
504	Herval	Pinh .Machado	1	Granito	70	12	18	9,7	0,2	5,7	1,4	<30
505	Herval	Pinh .Machado	1	Granito	70	16	14	12,5	0,2	5,0	1,4	<30
508	Pinheiro Machado	Pinh .Machado	1	Granito	64	16	20	8,2	0,4	8,0	2,2	nd
510	Pinheiro Machado	Pinh .Machado	1	Granito	56	20	24	24,3	2,2	11,3	2,5	nd
988B	Barrado Ribeiro	Pinh .Machado	5	Granito	76	8	16	5,5	0,4	7,9	1,6	nd
991B	Cerro Grande do Sul	Pinh .Machado	5	Granito	66	16	18	6,8	0,5	10,4	3,3	nd
986B	Viamão	Pinh .Machado	5	Granito	58	18	24	11,2	0,8	22,0	5,3	nd
337	Osório	Osório	1	Sedim.Cost. Recentes	90	2	8	3,2	0,4	7,5	0,7	nd
342	Osório	Osório	1	Sedim.Cost. Recentes	82	8	10	3,9	1,2	2,7	1,0	nd
343	Osório	Curumim	1	Sedim.Cost. Recentes	60	19	21	6,7	3,9	17,8	7,8	127

Apêndice 1 – continuação

Código	Município	Unidade de mapeamento	Vegetação	Material de origem	Areia	Silte	Argila	Fe _d	Fe _o	CTC pH 7	C org	Hg
PLANOSSOLOS					-----	%(m/m)	-----	Fe ₂ O ₃ g kg ⁻¹		cmol _c kg ⁻¹	%(m/m)	µg kg ⁻¹
344	Osório	Curumim	1	Sedim.Cost. Recentes.	95	6	9	0,2	0,2	4,7	1,6	nd
345	Osório	Curumim	1	Sedim.Cost. Recentes	88	4	8	0,7	0,7	3,5	1,8	nd
347	Osório	Osório	5	Sedim.Cost. Recentes	88	2	10	24,2	0,3	3,7	1,0	nd
800	Torres	Curumim	1	Sedim.Cost. Recentes	86	6	9	1,0	1,0	10,0	9,7	nd
865	São Sepé	Lavras	1	Andesito	68	13	19	9,6	1,7	8,4	1,9	nd
867	São Sepé	Lavras	1	Andesito	nd	nd	nd	38,0	5,6	13,7	2,7	nd
511	Pinheiro Machado	Ibaré	1	Xisto	66	16	18	17,8	1,3	7,6	2,1	nd
870	Cachoeira do Sul	Ibaré	1	Xisto	nd	nd	nd	7,2	2,8	26,2	3,7	nd
514	Pinheiro Machado	Bagé	1	Siltito	54	24	22	9,8	4,5	10,9	1,3	nd
520	Bagé	Bagé	1	Siltito	52	32	16	3,7	3,2	7,3	1,9	<30
526	Bagé	Bagé	1	Siltito	32	27	41	9,7	4,6	26,1	2,4	48
527	Bagé	Bagé	1	Siltito	34	29	37	13,6	3,5	23,1	1,7	41
532	Bagé	Bagé	1	Siltito	30	39	31	15,1	6,4	16,8	2,5	nd
538	Dom Pedrito	Bagé	1	Siltito	36	41	23	15,8	6,5	11,8	2,2	nd
622	São Gabriel	São Gabriel	1	Siltito	53	28	19	5,1	2,1	11,8	1,6	nd
623	São Gabriel	São Gabriel	1	Siltito	28	36	36	11,3	3,1	24,6	1,9	nd
860	São Sepé	São Gabriel	1	Siltito	37	42	21	5,3	2,1	14,5	1,7	nd
861	São Sepé	São Gabriel	1	Siltito	20	43	37	19,7	8,6	25,1	2,9	nd
878	Cachoeira do Sul	São Gabriel	1	Siltito	51	28	21	6,1	2,8	8,0	1,3	nd
548	Santana do Livramento	Vacacaí	1	Sedim Aluvi Recentes	72	13	15	5,5	2,5	6,1	1,3	<30
787	Santo Antônio da Patrulha	Vacacaí	1	Sedim Aluvi Recentes	78	12	10	2,5	1,0	4,1	1,6	nd

Apêndice 1 – continuação

Código	Município	Unidade de mapeamento	Vegetação	Material de origem	Areia	Silte	Argila	Fe _d	Fe _o	CTC pH 7	C org	Hg
Planossolos – continuação					----- %(m/m) -----			Fe ₂ O ₃ g kg ⁻¹	cmol _c kg ⁻¹	%(m/m)	µg kg ⁻¹	
956	Camaquã	Pelotas	1	Sedim Aluvi Recentes	68	18	14	1,8	0,8	5,9	0,7	nd
775	Tapes	xxxxxxxxx	1	Sedim Aluvi Recentes	82	8	10	0,9	0,3	8,1	0,7	nd
587	Itaqui	xxxxxxxxx	1	Sedim de basalto	34	44	22	23,9	2,8	4,5	1,0	nd
941	Osório	xxxxxxxxx	1	Sedim. cost Recentes	92	1	7	2,2	0,2	6,7	0,6	nd
CAMBISSOLOS												
359	São Francisco de Paula	Bom Jesus	1	Basalto	9	28	38	43,2	11,6	20,6	9,3	99
760	Bom Jesus	Bom Jesus	1	Basalto	23	29	48	50,7	3,2	28,9	5,0	44
761	Bom Jesus	Bom Jesus	1	Basalto	13	37	50	61,8	1,5	26,9	4,3	33
915	São Francisco de Paula	Bom Jesus	1	Basalto	13	48	39	41,2	9,1	49,3	16,7	nd
916	São Francisco de Paula	Bom Jesus	1	Basalto	14	50	37	35,1	3,3	44,0	5,1	nd
918	São Francisco de Paula	Bom Jesus	1	Basalto	12	27	61	35,8	7,2	50,7	11,4	nd
919	Cambará do Sul	Bom Jesus	1	Basalto	15	45	41	88,9	3,6	44,8	4,4	<30
921	Cambará do Sul	Bom Jesus	1	Basalto	15	28	57	54,1	3,8	50,1	4,1	nd
925	Cambará do Sul	Bom Jesus	1	Basalto	12	47	41	25,1	9,2	36,1	11,4	nd
926	Cambará do Sul	Rocinha	1	Basalto	9	40	51	45,4	7,8	45,9	10,3	nd
928	Bom Jesus	Rocinha	1	Basalto	3	44	53	43,8	9,2	30,4	13,5	nd
929	Bom Jesus	Rocinha	1	Basalto	nd	nd	nd	27,8	14,9	44,9	22,5	nd
913	São Francisco de Paula	xxxxxxxxx	5	Basalto	32	42	27	57,2	6,6	31,0	5,4	93

Apêndice 1 – continuação

Código	Município	Unidade de mapeamento	Vegetação	Material de origem	Areia	Silte	Argila	Fe _d	Fe _o	CTC pH 7	C org	Hg
Cambissolos – continuação					----- %(m/m) -----			Fe ₂ O ₃ g kg ⁻¹	cmol _c kg ⁻¹	%(m/m)	µg kg ⁻¹	
914	São Francisco de Paula	xxxxxxxxx	5	Basalto	17	58	25	33,2	12,7	77,9	15,5	119
930	Bom Jesus	Rocinha	1	Basalto	nd	nd	nd	26,3	14,4	58,1	26,4	nd
931	Bom Jesus	Bom Jesus	1	Basalto	12	37	51	97,6	3,6	19,5	4,4	50
933	Bom Jesus	Bom Jesus	1	Basalto	12	36	52	56,6	3,8	29,0	6,0	43
934	Bom Jesus	Bom Jesus	1	Basalto	15	25	60	48,2	3,8	29,1	5,7	nd
935	Bom Jesus	Bom Jesus	1	Basalto	26	27	47	58,8	1,6	28,9	3,3	nd
972	Farroupilha	Farroupilha	5	Basalto	39	32	29	56,5	3,0	7,8	1,8	105
543	Dom Pedrito	Piraiá	1	Siltito	44	23	33	33,3	9,2	25,3	3,0	43
625	São Gabriel	Piraiá	1	Siltito	23	33	44	17,4	7,2	22,8	2,9	52
893	Rio Pardo	Piraiá	1	Siltito	22	36	41	7,8	2,4	20,0	2,5	<30
CHERNOSSOLOS												
167	Horizontina	Ciríaco	1	Basalto	26	38	36	163,4	2,8	19,6	2,2	100
663	Venâncio Aires	Vila	5	Basalto	42	30	28	57,4	7,8	24,7	1,8	nd
665	Venâncio Aires	Vila	5	Basalto	26	39	35	77,9	8,0	13,9	2,1	<30
909	Taquara	Vila	1	Basalto	35	30	35	33,3	10,4	15,5	2,0	<30
777	Santa Cruz do Sul	Ciríaco	5	Basalto	28	35	37	133,3	6,6	23,0	2,1	74
529	Bagé	Poche Verde	1	Siltito	20	32	48	9,6	5,1	31,9	3,0	<30
533	Bagé	Poche Verde	1	Siltito	19	30	51	9,3	3,2	36,6	3,8	40
634	São Sepé	Seival	1	Andesito	40	27	33	37,9	5,2	14,1	2,5	nd
866	São Sepé	Seival	1	Andesito	nd	nd	nd	51,7	7,3	8,7	3,7	nd
573	Uruguaiana	Uruguaiana	1	Sedim. de Basalto	12	57	31	12,1	4,8	17,4	2,3	nd
146	Três Passos	xxxxxxxxx	1	Basalto	31	36	33	123,9	11,4	25,1	2,7	55
465	Santo Ângelo	xxxxxxxxx	5	Basalto	34	30	36	146,0	4,6	24,4	3,6	52

Apêndice 1 – continuação

Código	Município	Unidade de mapeamento	Vegetação	Material de origem	Areia	Silte	Argila	Fe _a	Fe _o	CTC pH 7	C org	Hg
GLEISSOLOS					----- % (m/m) -----			Fe ₂ O ₃ g kg ⁻¹	cmol _c kg ⁻¹	% (m/m)	µg kg ⁻¹	
338	Osório	xxxxxxxxx	1	Sedim. Cost Recentes	9	28	38	43,1	16,1	19,3	1,0	nd
346	Osório	Itapeva	1	Sedim. Cost Recentes	10	26	64	12,9	6,6	20,7	6,7	nd
357	Torres	xxxxxxxxx	1	Sed. costeiros	88	2	10	17,0	0,3	2,3	0,7	nd
593	São Borja	Banhado	1	Sedim. basalto	11	47	42	19,7	9,8	28,2	2,8	nd
955	Guaíba	xxxxxxxxx	1	Sedim. Cost Recentes	nd	nd	nd	9,3	6,9	21,8	3,0	nd
VERTISSOLOS												
554	Santana do Livram	Escobar	1	Basalto	12	45	43	65,6	17,3	35,9	2,7	<30
571	Alegrete	Escobar	1	Basalto	12	49	39	23,8	8,7	27,6	3,0	31
586	Itaqui	Escobar	1	Basalto	28	47	25	9,8	2,9	34,5	3,1	<30
602	São Borja	Escobar	1	Basalto	28	37	35	27,1	9,2	28,0	2,8	<30
524	Bagé	Aceguá	1	Siltito	40	29	31	14,1	4,4	16,0	1,8	<30
900	Bútia	Aceguá	5	Siltito	56	17	27	18,9	1,2	8,1	1,2	nd
LUVISSOLOS												
501	Herval	Bexigoso	1	Granito	43	22	35	21,9	2,2	12,7	2,7	35
502	Herval	Bexigoso	1	Granito	56	22	22	14,0	3,3	10,5	1,9	46
506	Herval	Bexigoso	1	Granito	52	18	30	19,1	1,5	8,0	1,5	nd
536	Bagé	Bexigoso	1	Granito	54	17	29	21,1	3,0	8,8	2,3	nd
537	Bagé	Bexigoso	1	Granito	62	18	20	9,2	1,5	8,1	2,0	nd
629	São Gabriel	Bexigoso	1	Granito	58	15	27	32,1	3,9	14,5	3,1	nd
589	Itaqui	Virgínia	1	Sedim. de basalto	23	47	30	43,1	8,6	13,0	1,7	nd
591	Itaqui	Virgínia	1	Sedim. de Basalto	21	45	34	35,8	8,4	7,2	1,7	nd
630	São Sepé	Cambaí	1	Xisto	64	16	20	20,4	6,4	10,4	2,0	nd

Apêndice 1 – continuação

Código	Município	Unidade de mapeamento	Vegetação	Material de origem	Areia	Silte	Argila	Fe _d	Fe _o	CTC pH 7	C org	Hg
ALISSOLOS					----- %(m/m) -----			Fe ₂ O ₃ g kg ⁻¹	cmol _c kg ⁻¹	%(m/m)	µg kg ⁻¹	
752	Garibaldi	Carlos Barbosa	1	Basalto	18	16	66	65,3	3,4	30,1	3,6	45
539	Dom Pedrito	Tala	1	Arenito	68	15	17	11,6	3,7	7,7	1,3	nd
544	Dom Pedrito	Tala	1	Arenito	64	17	19	9,3	6,2	8,4	1,6	nd
551	Santana do Livramento	Livramento	1	Arenito	82	9	9	2,7	0,5	4,3	0,6	nd
555	Santana do Livramento	Livramento	1	Arenito	84	7	9	3,7	0,3	3,1	1,0	<30
558	Santana do Livramento	Livramento	1	Arenito	83	10	7	3,1	0,8	2,3	0,5	nd
559	Santana do Livramento	Santa Maria	1	Siltito-arenito	47	28	25	6,6	2,8	15,0	1,8	nd
567	Rosário do Sul	Santa Maria	1	Siltito-arenito	76	12	12	5,3	1,4	4,3	0,4	nd
611	São Francisco de Assis	Santa Maria	1	Siltito-arenito	68	17	15	5,8	1,4	11,9	1,5	nd
614	Getúlio Vargas	Santa Maria	1	Siltito-arenito	56	18	26	3,7	1,7	8,4	1,5	nd
620	Rosário do Sul	Santa Maria	1	Siltito-arenito	82	8	10	2,1	0,7	3,6	0,8	nd
856	Santa Maria	Santa Maria	1	Siltito-arenito	59	24	17	7,0	4,0	6,1	2,0	nd
857	Santa Maria	Santa Maria	1	Siltito-arenito	52	31	17	3,3	2,7	14,9	2,0	nd
877	Cachoeira do Sul	Ramos	1	Siltito	43	33	23	29,0	2,7	12,4	1,8	nd
879	Cachoeira do Sul	Ramos	1	Siltito	74	12	13	5,2	0,7	6,0	1,4	nd
960	General Vargas	Santa Maria	1	Siltito-arenito	53	30	17	6,0	1,5	19,6	1,7	nd
PLINTOSSOLOS												
579	Uruguaiana	Durasnal	1	Sedim.de Basalto	21	42	37	8,6	3,8	11,6	0,8	nd
583	Itaqui	Durasnal	1	Sedim. de Basalto	74	12	14	6,3	2,5	4,4	0,9	nd

Apêndice 1 – continuação

Código	Município mapeamento	Unidade de	Vegetação	Material de origem	Areia	Silte	Argila	Fe_d	Fe_o	CTC	C org	Hg
NITOSSOLOS				μg kg⁻¹	----- %(m/m) -----			Fe₂O₃ g kg⁻¹	cmol_c kg⁻¹	%(m/m)	μg kg⁻¹	
597	São Borja	São Borja	1	Basalto	31	26	43	73,2	6,7	8,7	2,5	<30
598	São Borja	São Borja	5	Basalto	24	40	36	116,3	2,4	9,4	1,3	40

(a) Vegetação: 1 = pastagem nativa, 5 = mata; (b) nd = não determinado; (c) 30 μg kg⁻¹ = limite de quantificação

Apêndice 2. Valores utilizados para elaboração de perfil de resíduos e curva analítica em água

Massa Hg ----- µg -----	Valores de absorvância		Resíduo ² (absorvância)
	----- experimental -----	----- teórico ¹ -----	
0,025	0,023	0,018	-0,005
0,025	0,022	0,018	-0,004
0,025	0,023	0,018	-0,005
0,025	0,024	0,018	-0,006
0,025	0,024	0,018	-0,006
0,025	0,025	0,018	-0,007
0,025	0,022	0,018	-0,004
0,050	0,035	0,036	0,001
0,050	0,041	0,036	-0,005
0,050	0,042	0,036	-0,006
0,050	0,037	0,036	-0,001
0,050	0,039	0,036	-0,003
0,050	0,036	0,036	0,000
0,050	0,040	0,036	-0,004
0,075	0,051	0,054	0,003
0,075	0,059	0,054	-0,005
0,075	0,054	0,054	0,000
0,075	0,060	0,054	-0,006
0,075	0,050	0,054	0,004
0,075	0,049	0,054	0,005
0,075	0,061	0,054	-0,007
0,120	0,081	0,087	0,006
0,120	0,095	0,087	-0,008
0,120	0,096	0,087	-0,009
0,120	0,093	0,087	-0,006
0,120	0,089	0,087	-0,002
0,120	0,101	0,087	-0,014
0,120	0,099	0,087	-0,012
0,150	0,110	0,108	-0,002
0,150	0,099	0,108	0,009
0,150	0,121	0,108	-0,013
0,150	0,117	0,108	-0,009
0,150	0,115	0,108	-0,007
0,150	0,104	0,108	0,004
0,150	0,110	0,108	-0,002
Desvio padrão dos resíduos			0,0054

¹Valores calculados pela curva obtida apresentada na figura 7; $y = 0,7233x + 0,0002$; $R^2 = 0,9957$

² Valor experimental – valor teórico.

Apêndice 3. Valores utilizados par a elaboração de perfil de resíduos de curva analítica com matriz de solo.

Massa (valor teórico)	Hg	Massa pesada	Valores de absorvância			Resíduo ³ (Absorv.)
			Experimental	----- Experimental Corrigido ¹	----- Teórico ²	
--- g ---	--- µg ---	--- g ---				
0,1000	0,020	0,1001	0,011	0,011	0,018	0,007
	0,020	0,1024	0,016	0,016	0,018	0,002
	0,020	0,1056	0,016	0,015	0,018	0,003
	0,020	0,1000	0,036	0,036	0,018	-0,018
	0,020	0,1093	0,015	0,014	0,018	0,004
	0,020	0,1000	0,016	0,016	0,018	0,002
	0,020	0,1004	0,015	0,015	0,018	0,003
0,2000	0,040	0,2017	0,051	0,051	0,030	-0,021
	0,040	0,2000	0,026	0,026	0,030	0,004
	0,040	0,2000	0,035	0,035	0,030	-0,005
	0,040	0,2003	0,026	0,026	0,030	0,004
	0,040	0,2007	0,024	0,024	0,030	0,006
	0,040	0,2012	0,027	0,027	0,030	0,003
	0,040	0,2010	0,032	0,032	0,030	-0,002
0,3000	0,060	0,3050	0,041	0,040	0,042	0,001
	0,060	0,3048	0,038	0,037	0,042	0,004
	0,060	0,3012	0,036	0,036	0,042	0,006
	0,060	0,3000	0,041	0,041	0,042	0,001
	0,060	0,3007	0,035	0,035	0,042	0,007
	0,060	0,3016	0,042	0,042	0,042	0,000
	0,060	0,3003	0,042	0,042	0,042	0,000
0,4000	0,080	0,4006	0,053	0,053	0,054	0,001
	0,080	0,4000	0,055	0,055	0,054	-0,001
	0,080	0,4005	0,051	0,051	0,054	0,003
	0,080	0,4006	0,049	0,049	0,054	0,005
	0,080	0,4016	0,069	0,069	0,054	-0,015
	0,080	0,4008	0,056	0,056	0,054	-0,002
	0,080	0,4007	0,067	0,067	0,054	-0,013
0,5000	0,100	0,5002	0,061	0,061	0,066	0,005
	0,100	0,5007	0,060	0,060	0,066	0,006
	0,100	0,5003	0,057	0,057	0,066	0,009
	0,100	0,5006	0,079	0,079	0,066	-0,013
	0,100	0,5006	0,073	0,073	0,066	-0,007
	0,100	0,5008	0,058	0,058	0,066	0,008
	0,100	0,5012	0,063	0,063	0,066	0,003
Desvio padrão dos resíduos						0,0075

¹ Valores corrigidos para massa do material de referência correspondente a coluna 1, que contem a quantidade de mercúrio apresentada na segunda coluna.

² Valores calculados pela curva em água, apresentada na Figura 9: $y = 0,6x - 0,0009$; $R^2 = 0,9841$.

³ Valor experimental – valor teórico.

Apêndice 4. Resumo dos resultados para regressão múltipla aplicada aos 79 solos considerando $[Hg] \geq 30 \mu\text{g kg}^{-1}$

4.1 Resumo da regressão para $[Hg] = f(\text{Areia, Silte, Argila, Fe}_d, \text{Fe}_o, \text{CTC pH 7, C org.})$

Estatística de regressão

R múltiplo	0,4868
R-Quadrado	0,2369
R-quadrado ajustado	0,1617
Erro padrão	21,4509
Observações	79

	<i>Coefficientes</i>	<i>valor-P</i>	<i>95% inferiores</i>	<i>95% superiores</i>
Interseção	14,6832	0,4340	-22,5240	51,8905
AREIA	0,3972	0,1139	-0,0977	0,8921
Silte	0,2761	0,3163	-0,2694	0,8216
Argila	-0,1116	0,5824	-0,5146	0,2913
Ditionito	0,1861	0,0055	0,0565	0,3158
Oxalato	0,3845	0,7686	-2,2121	2,9811
CTC pH 7	-0,3899	0,3336	-1,1885	0,4087
C org.	5,8434	0,0021	2,2001	9,4867

4.2 Resumo da regressão para $[Hg] = f(\text{Silte, Argila, Fe}_d, \text{Fe}_o, \text{CTC pH 7, C org.})$

Estatística de regressão

R múltiplo	0,4576
R-Quadrado	0,2094
R-quadrado ajustado	0,1435
Erro padrão	21,6822
Observações	79

	<i>Coefficientes</i>	<i>valor-P</i>	<i>95% inferiores</i>	<i>95% superiores</i>
Interseção	38,9485	0,0007	17,0291	60,8679
Silte	0,2279	0,4097	-0,3200	0,7759
Argila	-0,2185	0,2607	-0,6029	0,1658
Ditionito	0,1304	0,0215	0,0198	0,2410
Oxalato	0,3055	0,8170	-2,3166	2,9276
CTC pH 7	-0,5023	0,2117	-1,2968	0,2922
C org.	5,4626	0,0039	1,8122	9,1130

Apêndice 4 – continuação

4.3 Resumo da regressão para [Hg] = f (Argila, Fe_d, Fe_o, CTC pH 7, C org.)*Estatística de regressão*

R múltiplo	0,4493
R-Quadrado	0,2019
R-quadrado ajustado	0,1472
Erro padrão	21,6358
Observações	79

	<i>Coeficientes</i>	<i>valor-P</i>	<i>95% inferiores</i>	<i>95% superiores</i>
Interseção	42,7560	0,0001	22,8864	62,6256
Argila	-0,2195	0,2577	-0,6029	0,1639
Ditionito	0,1312	0,0204	0,0209	0,2416
Oxalato	0,4812	0,7114	-2,1005	3,0629
CTC pH 7	-0,3930	0,2985	-1,1411	0,3550
C org.	5,4160	0,0041	1,7760	9,0561

4.4 Resumo da regressão para [Hg] = f (Fe_d, Fe_o, CTC pH 7, C org.)*Estatística de regressão*

R múltiplo	0,4332
R-Quadrado	0,1876
R-quadrado ajustado	0,1437
Erro padrão	21,6798
Observações	79

	<i>Coeficientes</i>	<i>valor-P</i>	<i>95% inferiores</i>	<i>95% superiores</i>
Interseção	35,9475	0,00003	20,0022	51,8927
Ditionito	0,0922	0,0379	0,0053	0,1791
Oxalato	0,9215	0,4594	-1,5475	3,3904
CTC pH 7	-0,4895	0,1858	-1,2196	0,2407
C org.	5,5360	0,0034	1,8954	9,1765

4.5 Resumo da regressão para [Hg] = f (Fe_d, C org.)*Estatística de regressão*

R múltiplo	0,4075
R-Quadrado	0,1661
R-quadrado ajustado	0,1441
Erro padrão	21,6746
Observações	79

	<i>Coeficientes</i>	<i>valor-P</i>	<i>95% inferiores</i>	<i>95% superiores</i>
Interseção	32,6133	0,00002	18,4850	46,7415
Ditionito	0,1052	0,0158	0,0203	0,1900
C org.	4,4907	0,0006	1,9911	6,9903

9. RESUMO BIOGRÁFICO

Regina Felisberto, filha de Celestino Grigório Felisberto e Diva de Oliveira Felisberto, nasceu em 29 de setembro de 1958 na cidade de Novo Hamburgo – RS. cursou o ensino médio na Escola Estadual 25 de Julho e o Curso Técnico em Química, na Escola Liberato Salzano Vieira da Cunha que concluiu em 1977, nesta mesma cidade. Em 1987 ingressou no Curso de Química Industrial na UFRGS, que concluiu em 1997. Em 1998 iniciou e concluiu o curso de Especialização em Educação Química, nesta mesma Universidade. Atuou como Técnica em Química em diversas empresas de 1977 a 1997, tendo exercido dezessete anos de atividade na Cientec - Fundação de Ciência e Tecnologia do Estado. Desde 1998 atua como professora no Curso Técnico em Química da Escola Técnica da UFRGS, agora IF – Instituto Federal de Educação e Tecnologia, campus Porto Alegre, onde hoje é coordenadora. Em março de 2007 iniciou o curso de mestrado em Ciência do solo na Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

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](#)