

## INFLUÊNCIA DAS CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DOS SOLOS NO CICLO HIDROBIOGEOQUÍMICO DO MERCÚRIO NA REGIÃO DO RIO ARACÁ - AM

**Luciana Camargo de Oliveira**

Universidade Federal de São Carlos, Campus de Sorocaba, Rod. João Leme dos Santos, km 110, 18052-780 Sorocaba - SP, Brasil

**Wander Gustavo Botero**

Universidade Federal de Alagoas, Campus Arapiraca, Av. Manoel Seferino Barbosa, s/n, 57309-005 Arapiraca - AL, Brasil

**Ademir dos Santos, Mirela Cristina de Oliveira Cordovil e Julio Cesar Rocha\***

Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, R. Francisco Degni, s/n, 14800-900 Araraquara - SP, Brasil

**Heliandro Cordovil da Silva**

Universidade Estadual do Amazonas, R. General Rodrigo Otávio Jordão Ramos, 3000, 69077-000 Manaus - AM, Brasil

Recebido em 22/7/10; aceito em 9/4/11; publicado na web em 10/6/11

INFLUENCE OF PHYSICAL AND CHEMICAL CHARACTERISTICS OF SOILS IN THE HYDROBIOGEOCHEMICAL CYCLE OF MERCURY IN THE RIO ARACÁ - AM. The region of Aracá River (Middle and Upper Rio Negro-AM) has peculiar characteristics, having soils with atypical profile and high organic matter contents in great deep. The levels of aluminum and iron in the soil samples increased as a function of depth and concentrations of mercury ranged from 0.097 to 0.964  $\mu\text{g g}^{-1}$ . Statistical analysis showed the degree of similarity between soil samples collected. The highest concentrations of mercury in soil samples are directly related to soil higher content of organic matter, directly influencing the fate and bioavailability of mercury species to the environment.

Keywords: soil; mercury; Aracá - AM River.

### INTRODUÇÃO

O mercúrio é um poluente global, mobilizado a partir de fontes naturais e antrópicas, que tem merecido uma especial atenção em todo o mundo, devido a sua ampla aplicabilidade, mobilidade e toxicidade.

Valores elevados de concentrações de mercúrio, verificados em solos e ambientes aquáticos amazônicos foram, por muito tempo, atribuídos principalmente à atividade de mineração de ouro. Na Bacia do Rio Negro - AM, região geograficamente distante de fontes emissoras antrópicas, determinaram-se concentrações relativamente altas de Hg em amostras de cabelos da população ribeirinha, em peixes predadores, bem como em amostras de solos, sedimentos e ar.<sup>1-5</sup> Fadini e Jardim<sup>1</sup> sugeriram que os solos dessa região são fontes pré-antrópicas de mercúrio para os sistemas aquáticos da Bacia do Rio Negro - AM, devido às elevadas concentrações em diferentes matrizes ambientais, estando a Bacia provavelmente sob a influência do ciclo global do mercúrio.

A Bacia do Rio Negro é constituída por diferentes tipos de rios, sendo classificados como rios de águas brancas, rios de águas claras e rios de águas pretas. O principal tributário da Bacia é o rio Negro que apresenta uma extensão de 1700 km aproximadamente.<sup>6,7</sup>

Os rios de água branca, como o Amazonas, Purus, Madeira e Juruá nascem na região Andina e pré-Andina. Sua coloração branca ou barrenta se deve à alta carga de sedimentos transportados, oriundos dos intensos processos erosivos ocorrente nos Andes. A concentração de metais alcalinos, carbonatos e bicarbonatos encontrados nessas águas é relativamente alta, resultando um pH entre 6,2-7,2, contendo também quantidades altas de sais minerais em solução. São consideradas águas de elevadas produtividades naturais, com alta diversidade na fauna e na flora e suas planícies são formadas por solos argilosos relativamente férteis.

Os rios de águas claras do Baixo Amazonas (p.e. rio Xingu) drenam os escudos pré-cambrianos, com pH variável de 4,5-7,8. Suas águas são praticamente transparentes e transportam baixa quantidade de material em suspensão. As concentrações de cálcio, magnésio e outros sais minerais nesses rios variam em função da localização de seus mananciais.

Os rios de águas pretas (p.e. rio Negro) têm suas nascentes nos escudos arqueados das Guianas ou nos sedimentos terciários da Bacia Amazônica, com relevo suave no solo. Como os processos erosivos são pouco intensos, a quantidade de sedimentos transportada é baixa. A presença de florestas alagáveis e imensos areais nas áreas de captação desses rios contribui para serem muito ácidos (pH 3,8-4,9) e com coloração escura devido ao elevado teor de matéria orgânica dissolvida. Suas planícies são geralmente arenosas e oligotróficas.

Geograficamente estes rios e cursos de água menores com as mesmas características podem se encontrar misturados, com rios de água branca ou cristalina aportando em rios de águas pretas ou vice-versa.<sup>6</sup> Na Bacia do Rio Negro encontram-se predominantemente rios de águas pretas. De acordo com a literatura, estas águas podem ser originadas de processos de escoamentos laterais, lixiviando elevadas quantidades de ácidos orgânicos provenientes da decomposição de restos vegetais nos solos arenosos do médio e do alto rio Negro.<sup>8</sup>

A região do médio e alto rio Negro - AM é constituída por vários tipos de rios e solos, sendo o rio Aracá, afluente do rio Demeni, um dos mais importantes da região. O rio Aracá é formado por águas pretas e o perfil do solo possui, como particularidade, deposição de matéria orgânica recente na superfície (0-60 cm), seguida por camada arenosa (de 60 a 400 cm) com baixo teor de matéria orgânica (<0,03%). Logo após, apresenta camada de matéria orgânica petrificada (na profundidade de 400 a 600 cm) com idade aproximada de 32 mil anos e a tabatinga, abaixo de 600 cm, a qual é constituída principalmente por argila.<sup>9</sup> As águas lixiviadas não percolam a tabatinga sendo escoadas

\*e-mail: jrocha@iq.unesp.br

pela matéria orgânica petrificada, contribuindo consideravelmente para o elevado teor de matéria orgânica nas águas da Bacia.

Considerando as particularidades da região e como a dinâmica do mercúrio está associada à do carbono orgânico, este trabalho teve por objetivo principal avaliar o estoque pedológico de mercúrio total na região do rio Aracá (médio e alto rio Negro - AM), correlacionando as características físico-químicas do solo com o mercúrio para verificar a sua contribuição no ciclo do mercúrio na Bacia do Rio Aracá - AM.

## PARTE EXPERIMENTAL

### Amostragem

As amostras foram coletadas em 4 pontos de amostragem e perfis com quadro horizontes ao longo das margens do rio Aracá - AM até uma região de turfeiras denominadas pelos ribeirinhos de "Chavascais". A escolha das seções medidas foi baseada no grau de exposição do afloramento natural (vale de rio), facilidade de acesso e espessura da coluna estratigráfica. A forma externa da unidade litológica apresentava certa regularidade e persistência, estratificação com passagem brusca entre as camadas sedimentares, camadas horizontais e espessura constante. Havia a presença de constituintes orgânicos na superfície e presença atípica abaixo das seções (4 m).

Pontos de amostragem e suas respectivas coordenadas geográficas obtidas por GPS: Ponto 1: N (00°15'8,18") O (63°14'6,58"); Ponto 2: N (00°16'5,05") O (63°15'18,5"); Ponto 3: N (00°19'12,0") O (63°16'15,0") e Ponto 4: N (00°17'4,36") O (63°16'15,7").

Para cada ponto, as amostras simples A<sub>1</sub>-D<sub>3</sub> foram coletadas utilizando trincheiras abertas com cavadeira. Após mistura e homogeneização das amostras simples, foram retirados cerca de 500 g de cada mistura, constituindo as respectivas amostras compostas A-D (Figura 1).

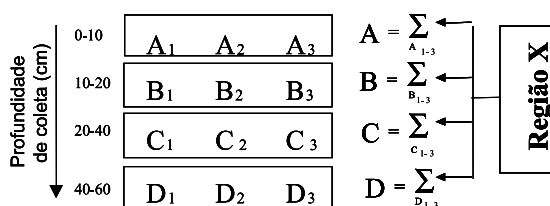


Figura 1. Esquema dos procedimentos utilizados na coleta das amostras de solos

Nas amostras dos Pontos 1 e 4 coletaram-se também duas amostras na profundidade de 4 m ( $4_{mM}$  e  $4_{mp}$ ), e no Ponto 3 coletou-se uma amostra na profundidade 4 m ( $4_m$ ). As amostras na profundidade de 4 m foram coletadas, pois apresentam características ímpares frente às demais amostras coletadas.

### Preparo da amostra

As amostras de solos foram transferidas para bandejas de madeira e secas ao ar.

### Determinação do teor de matéria orgânica e inorgânica

Aproximadamente 10,0 g das amostras de solo foram calcinados em mufla a 750 °C por 4 h em cadinho previamente tarado. O teor de matéria orgânica foi obtido pela diferença de massa após a calcinação, considerando-se a média entre 3 determinações. Considera-se o resíduo final de calcinação como matéria inorgânica.<sup>10</sup>

### Análise granulométrica das amostras de solo

Utilizou-se o método de peneiramento associado ao método de pipetagem, este baseado na lei de Stokes, conforme proposto por Suguio.<sup>11</sup> Após secagem, quartearamento e desagregação em béquer de 250 mL contendo 50,0 g de amostra, adicionaram-se 30,0 mL de água destilada e 1,0 mL de solução de amônia (16 mol L<sup>-1</sup>) para defloculação. Transferiu-se o sobrenadante para proveta de 1,0 L e o sólido decantado para almofariz. Após desagregação física utilizando pistilo de borracha, esse material foi também transferido quantitativamente para a proveta, completando-se o volume a 1,0 L com água destilada.

Na proveta, agitou-se a mistura por cerca de 30 s e iniciou-se a série de pipetagens conforme tabela proposta por Suguio,<sup>11</sup> transferindo-se as respectivas alíquotas para formas de alumínio, previamente taradas, para posterior secagem em estufa a 60 °C. Em seguida (descarte da argila) transferiu-se todo o material restante na proveta para funil (25 cm) adaptado com fluxo de água contínuo. Após lavagem completa da fração restante na proveta (escoamento de água), a areia foi transferida para placa de Petri, seca em estufa a 60 °C, passada por 10 min em coluna de 8 peneiras com aberturas entre 2 e 0,062 mm, pesando-se o material retido em cada peneira.

### Determinações de ferro e alumínio

As determinações de ferro e alumínio foram feitas por fluorescência de raios-X utilizando um EDX-700 Shimadzu. Fonte de ródio (potência de 15 kV, 470 μA para análise de alumínio e 50 kV, 65 μA para análise de ferro), resolução de 1,3-1,6 keV para alumínio e 6,2-6,6 keV para ferro, tempo de análise de 100 s.

As amostras foram analisadas *in natura*, eliminando-se a etapa de formação de pastilhas, onde cerca de 400 mg de amostra foram pesadas diretamente nas celas próprias para análise. Juntamente com as amostras de solo foram analisadas duas amostras certificadas de solos NIST-SRM 2709, San Joaquin Soil e SRM 2710, Montana Soil.

### Digestão das amostras de solo para determinação de mercúrio

As amostras de solo para determinação de mercúrio foram digeridas segundo método adaptado da *Environmental Protection Agency* (EPA), o qual consiste em adicionar aproximadamente 2,0 g de amostra, 10,0 mL de água desionizada, 5,0 mL de ácido sulfúrico concentrado, 2,5 mL de ácido nítrico concentrado e 10,0 mL de solução de permanganato de potássio 7,5% (m v<sup>-1</sup>). Após 15 min, adicionaram-se 5,0 mL de solução de persulfato de potássio 8% (m v<sup>-1</sup>). A mistura foi aquecida por 2 h a 95 °C. Após a solução ter resfriado, o excesso de permanganato foi reduzido pela adição de solução de cloridrato de hidroxilamina 15% (m v<sup>-1</sup>).<sup>1</sup>

### Determinação de mercúrio

As determinações de mercúrio foram feitas por espectrometria de absorção atômica com geração de vapor frio (CVAAS) segundo Rocha *et al.*<sup>12</sup> Juntamente com as amostras de interesse, foi analisada amostra de solo certificada NIST - SRM 2709.

### Análise quimiométrica

Na análise quimiométrica, os tratamentos dos dados experimentais foram feitos utilizando-se o programa Statistica. As análises estatísticas foram feitas normalizando os dados, utilizando distância euclidiana e *linkage* simples.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

As características físico-químicas de amostras de solos fornecem informações importantes para o entendimento de suas propriedades e reatividades com espécies metálicas, por exemplo, o Hg(II).

A análise granulométrica, também chamada análise textural, tem por finalidade fornecer os elementos necessários para conhecimento das propriedades do solo, ou seja, a distribuição de suas partículas unitárias. O êxito na análise granulométrica está na dependência de se obter suspensões de solo onde as partículas unitárias estão realmente individualizadas e assim se manterem durante toda a fase de separação. Dentre os métodos de análise, destacam-se: o método do densímetro, cujas determinações são feitas por densitometria das suspensões de solo selecionadas em diferentes tempos, conforme a Lei de Stokes, e o método de “pipetagem”, cujas determinações são feitas por pipetagens da suspensão de solo a diferentes alturas e tempos, de acordo com os mesmos princípios da Lei de Stokes.

O método do densímetro é mais rápido, porém menos preciso.<sup>13</sup> No método de “pipetagem” as quantidades de materiais em cada uma das classes granulométricas são obtidas a partir das mudanças na concentração de material em suspensão (a determinação é feita pela pesagem do resíduo seco). Em geral, a velocidade de decantação das partículas depende do raio, forma, densidade, textura de superfície, densidade e viscosidade do fluido.<sup>11</sup> A Tabela 1 lista as velocidades de queda das partículas.

**Tabela 1.** Velocidade de queda de esferas com peso específico 2,65 (correspondente ao do quartzo) em água destilada. Adaptada da ref. 11

Diâmetro/mm	Velocidade/cm s <sup>-1</sup>
0,062	0,347
0,031	0,0869
0,016	0,0217
0,008	0,00543
0,004	0,00136
0,002	0,00034
0,001	0,000085
0,0005	0,000021

Pelos resultados da análise granulométrica (Tabela 2) observa-se um elevado teor da fração areia nas camadas superficiais, indicando adiantados processos de podzolização.

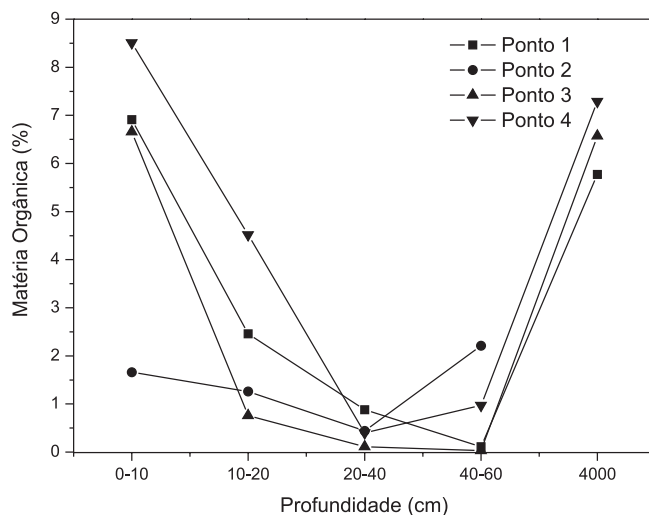
Os teores de matéria orgânica determinados nas amostras de solos do rio Aracá – AM variaram de 0,03 a 8,51% (Tabela 2). Caracterizou-se para os pontos de amostragens (0-10, 10-20, 20-40 e 40-60 cm) tendência em diminuir o teor de matéria orgânica com a profundidade de coleta, porém nas profundidades de 4,0 m verificase elevado teor de matéria orgânica devida à presença de matéria orgânica petrificada (Figura 2).

Os resultados das porcentagens de alumínio nas amostras de solos variaram de 4,17 a 15,54%. Fadini e Jardim,<sup>1</sup> estudando diferentes tipos de amostras de solos da Bacia do médio Rio Negro – AM, determinaram teores de alumínio variando de 5,56 a 20,22%. Os teores de ferro (Tabela 3) variaram de 0,98 a 1,64%.

As concentrações de alumínio e ferro aumentaram em função da profundidade (Tabela 3), corroborando os dados obtidos por Roulet e colaboradores,<sup>14</sup> os quais atribuem esse aumento aos processos de arenização (eluviação e/ou erosão seletiva da argila) e podzolização (migração de complexos organo-metálicos).

**Tabela 2.** Teores de matéria orgânica (%) e porcentagens de argila, silte e areia das amostras de solo na região do Rio Aracá - AM

Amostras de solo	Matéria orgânica (%)	Areia (%)	Silte (%)	Argila (%)
Ponto 1 <sub>(base)</sub>	7,24 ± 0,07	34,04	25,66	32,66
Ponto 1 <sub>(0-10)</sub>	6,91 ± 0,25	68,53	18,50	2,47
Ponto 1 <sub>(10-20)</sub>	2,46 ± 0,04	68,81	17,73	1,05
Ponto 1 <sub>(20-40)</sub>	0,88 ± 0,01	64,56	26,00	2,08
Ponto 1 <sub>(40-60)</sub>	0,11 ± 0,01	59,58	32,71	1,21
Ponto 1 <sub>(4mM)</sub>	5,77 ± 0,17	81,50	6,54	4,09
Ponto 1 <sub>(4mP)</sub>	4,96 ± 0,32	72,57	7,60	20,26
Ponto 2 <sub>(0-10)</sub>	1,66 ± 0,25	90,06	4,85	1,21
Ponto 2 <sub>(10-20)</sub>	1,26 ± 0,19	85,30	7,42	2,97
Ponto 2 <sub>(20-40)</sub>	0,44 ± 0,03	88,51	2,33	1,16
Ponto 2 <sub>(40-60)</sub>	2,21 ± 0,04	71,17	6,67	3,34
Ponto 3 <sub>(0-10)</sub>	6,66 ± 0,18	69,04	13,60	4,53
Ponto 3 <sub>(10-20)</sub>	0,76 ± 0,03	75,77	17,27	0,84
Ponto 3 <sub>(20-40)</sub>	0,11 ± 0,02	67,89	18,18	0,81
Ponto 3 <sub>(40-60)</sub>	0,03 ± 0,001	68,37	27,66	0,82
Ponto 3 <sub>(4m)</sub>	6,57 ± 0,45	72,09	1,06	6,36
Ponto 4 <sub>(0-10)</sub>	8,51 ± 0,048	64,88	24,12	4,64
Ponto 4 <sub>(10-20)</sub>	4,52 ± 0,62	76,15	11,93	4,34
Ponto 4 <sub>(20-40)</sub>	0,40 ± 0,002	79,04	6,45	2,15
Ponto 4 <sub>(40-60)</sub>	0,97 ± 0,005	74,97	11,78	2,36
Ponto 4 <sub>(4mM)</sub>	6,80 ± 0,03	73,70	10,12	1,01
Ponto 4 <sub>(4mP)</sub>	7,29 ± 0,18	65,42	8,10	0,87



**Figura 2.** Porcentagem de matéria orgânica em amostras de solo coletadas na Bacia do Rio Negro - AM em função da profundidade

Embora seja uma região sem histórico de atividades garimpeiras, de acordo com a Tabela 4, as concentrações de mercúrio determinadas nas amostras de solos coletadas na Bacia do Rio Negro - AM são comparáveis àquelas de solos considerados impactados por atividades de mineração e maiores que os valores médios globais citados na literatura.

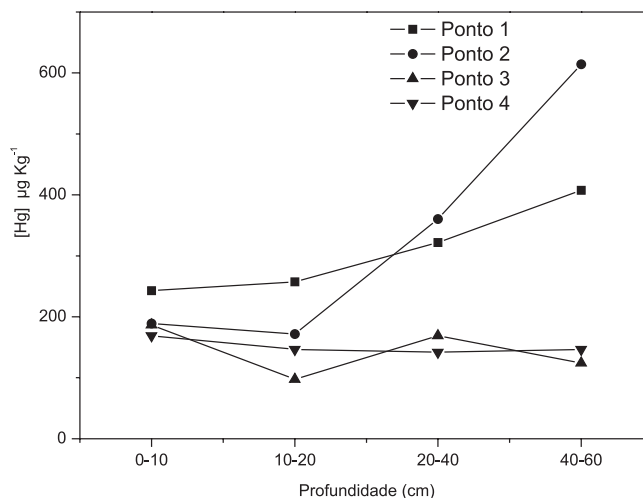
De acordo com Fadini e Jardim,<sup>1</sup> a distribuição vertical de mercúrio na Bacia do Rio Negro indica que estes solos são natu-

**Tabela 3.** Resultados de alumínio, ferro e mercúrio nas amostras de solo coletadas na Bacia do Médio Rio Negro - AM

Amostras	Al (%)	Fe (%)	Hg ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )
Ponto 1 <sub>(base)</sub>	8,57	0,85	964,4
Ponto 1 <sub>(0-10)</sub>	13,5	1,24	242,8
Ponto 1 <sub>(10-20)</sub>	13,97	1,35	257,4
Ponto 1 <sub>(20-40)</sub>	14,6	1,38	321,7
Ponto 1 <sub>(40-60)</sub>	15,54	1,95	407,4
Ponto 1 <sub>(4mM)</sub>	6,35	1,23	364,5
Ponto 1 <sub>(4mP)</sub>	4,17	1,47	193,1
Ponto 2 <sub>(0-10)</sub>	7,83	1,04	188,9
Ponto 2 <sub>(10-20)</sub>	9,13	1,58	171,7
Ponto 2 <sub>(20-40)</sub>	9,05	1,64	360,2
Ponto 2 <sub>(40-60)</sub>	9,91	1,95	614,3
Ponto 3 <sub>(0-10)</sub>	11,54	0,98	186,7
Ponto 3 <sub>(10-20)</sub>	12,76	1,39	97,4
Ponto 3 <sub>(20-40)</sub>	12,95	1,45	168,8
Ponto 3 <sub>(40-60)</sub>	12,45	1,57	124,1
Ponto 3 <sub>(4m)</sub>	12,61	1,63	615,4
Ponto 4 <sub>(0-10)</sub>	5,6	0,73	168,8
Ponto 4 <sub>(10-20)</sub>	7,82	0,84	146,5
Ponto 4 <sub>(20-40)</sub>	8,64	0,93	142,0
Ponto 4 <sub>(40-60)</sub>	9,01	0,95	146,5
Ponto 4 <sub>(4mM)</sub>	5,6	0,98	667,7
Ponto 4 <sub>(4mP)</sub>	8,80	0,83	571,0
Carvoeiro 1 *	1,0	2,9	84,34
Carvoeiro 3*	1,0	4,5	106,49
Tucandera *	1,1	4,6	133,76
Araçá *	2,2	4,2	150,86
SRM 2709	7,097	3,53	1,41
SRM 2710	6,201	2,89	-----

Padrões certificados: SRM 2709: %Al  $7,50 \pm 0,06$ , %Fe  $3,50 \pm 0,11$ , Hg  $1,41 \pm 0,08 \mu\text{g kg}^{-1}$ ; SRM 2710: %Al 6,53, %Fe  $2,89 \pm 0,06$ . \*amostras de solos da Bacia do Rio Negro-AM (Rocha, 2004).

ralmente enriquecidos com mercúrio. A Figura 3 mostra aumento da concentração de mercúrio em função da profundidade. Elevadas concentrações de mercúrio nas maiores profundidades de solos podem estar associadas a possíveis mecanismos de lixiviação que ocorrem na superfície, seguidos da retenção por oxi-hidróxidos de ferro e alumínio nos horizontes minerais.<sup>14</sup>

**Figura 3.** Porcentagens de mercúrio total nas amostras de solo coletadas na região do Rio Aracá - AM em diferentes profundidades

A técnica de análise exploratória AHA (análise hierárquica de agrupamento) foi utilizada para interpretação dos dados experimentais gerados a partir das determinações das concentrações de mercúrio, análise granulométrica (teores de argila, silte e areia), matéria orgânica e teores de Fe e Al.

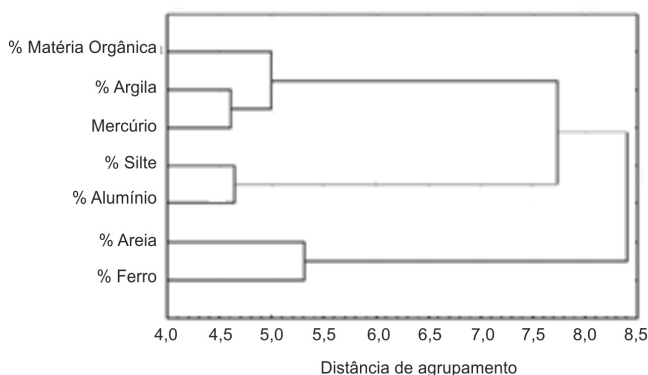
A análise hierárquica de agrupamentos tem como objetivo observar a formação de agrupamentos naturais, em uma estrutura hierárquica em que as amostras são colocadas em um sistema de grupos e subgrupos, dependendo do grau de similaridade entre elas.<sup>21</sup>

Na AHA, a estrutura hierárquica é organizada na forma de um gráfico bidimensional chamado dendrograma onde é possível observar as correlações e similaridades entre as amostras. A AHA pode ser igualmente aplicada nas variáveis, para avaliar as similaridades e correlações.<sup>22</sup>

**Tabela 4.** Níveis de mercúrio ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) determinados em amostras de solos coletadas na região Norte do Brasil

Localização	Descrição	Intervalo de concentração ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Ref.
Média global		0,05 - 0,100	1
Rio Madeira / RR	Floresta tropical	0,030 - 0,340	15
Rio Madeira/PA	Solos oxisóis	0,232 - 0,406	16
Rio Negro /AM	Floresta tropical	0,081 - 0,320	1
Serra do Navio / AP	Solo com cobertura argilosa	0,1 - 0,3	17
Sul da AM	Solos de florestas	0,05 - 0,100	18
	Solos de pastagem	0,01 - 0,05	
Rio Madeira / RR	Solos latossóis	0,025 - 0,641	19
Candeias do Jamari/RR	Solos de florestas	0,128 - 0,150	20
	Silvicultura	0,094 - 0,112	
	Pastagem	0,069 - 0,135	
Bacia do Rio Negro - AM	Floresta tropical 0-60 cm e 4 m	0,097 - 0,964	Este trabalho

Na Figura 4, observa-se a formação de três agrupamentos, sendo o primeiro formado pelos parâmetros matéria orgânica, argila, e concentração de mercúrio; o segundo, por porcentagem de silte e alumínio e o terceiro, por porcentagem de areia e ferro. No primeiro agrupamento há a indicação que nas amostras de solos, o mercúrio possivelmente se encontra retido pela argila e/ou matéria orgânica. Neste, a maior similaridade observada entre mercúrio e argila, possivelmente está relacionada à elevada área superficial das partículas finas de argila, possuindo uma maior capacidade de adsorção, sendo a argila considerada um importante fator na adsorção de mercúrio em solos.<sup>23</sup> Roulet *et al.*<sup>15</sup> determinaram concentrações de mercúrio em diferentes frações granulométricas em amostras de solos de formação em Alter do chão, na Amazônia central, obtendo teores cerca de 2 a 7 vezes maiores nas frações finas (argila) que nas frações médias (silte) e grossas (areia), indicando forte interação entre mercúrio e argila, corroborando com o observado nas análises estatísticas deste trabalho. Além disso, o tipo de argila presente nos solos influencia diretamente na retenção de mercúrio.<sup>23</sup> A capacidade de retenção de mercúrio pelos principais tipos de argila obedece a seguinte ordem decrescente: ilita>montmorilonita>k aolinita.<sup>23</sup> Assim, dentre os tipos de argila, a kaolinita é considerada a mais fraca adsorvente de mercúrio.<sup>15,23</sup> Há estudos que mostram que a adsorção do mercúrio pela kaolinita é influenciada pelo pH, força iônica e presença dos grupos silanol e alumínio em sua estrutura.<sup>24</sup> Sendo este último o menos impactante na retenção do mercúrio.<sup>24</sup>



**Figura 4.** Dendrograma obtido a partir das determinações de Hg; análise granulométrica (teores de argila, silte e areia); matéria orgânica, teores de ferro e alumínio determinados em amostras de solo da região do Rio Aracá, Bacia do Rio Negro - AM

Em relação à forte interação observada entre matéria orgânica e mercúrio, esta tem sido atribuída à ligação de mercúrio com grupos funcionais contendo enxofre presentes na matéria orgânica.<sup>25</sup> Em solos ácidos, vários autores têm descrito correlações entre mercúrio e matéria orgânica, nos quais a matéria orgânica, principalmente na forma de substâncias húmicas, compreende a principal classe de compostos que atua nos processos de complexação, redução e transporte de mercúrio para o ambiente.<sup>4,26,27</sup>

A investigação do comportamento do mercúrio com as diferentes partículas presentes nos solos é de extrema importância para compreender e verificar se o mercúrio poderá ser lixiviado para os sistemas aquáticos e se poderão ocorrer outros tipos de reações, como a metilação, ou se o mercúrio ficará fortemente retido nas partículas do solo.<sup>23</sup>

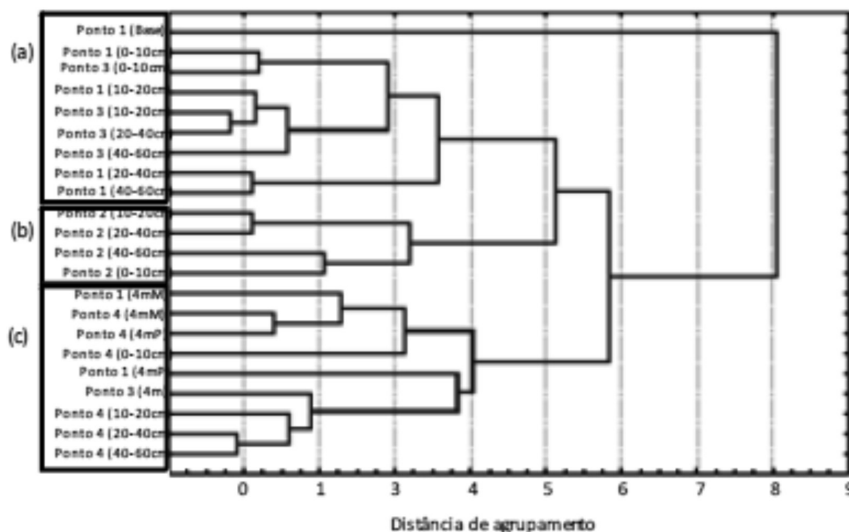
O segundo grupo é formado pelos parâmetros silte e alumínio, indicando que os teores de alumínio no solo estão correlacionados principalmente à fração silte e o terceiro grupo é formado pelos parâmetros ferro e areia, indicando que nestes solos as concentrações de ferro estão principalmente ligadas na fração de areia. Em relação à interação de óxidos metálicos, oxi-hidróxidos e mercúrio esta é considerada secundária em relação à interação mercúrio matéria orgânica,<sup>23</sup> corroborando as análises estatísticas deste trabalho em que os metais analisados, Fe e Al, interagem com as outras frações minerais e não diretamente com o teor de mercúrio em solos.

Quanto à Figura 5, o tratamento estatístico teve como objetivo correlacionar as amostras coletadas nos diferentes solos e a separação hierárquica também apresentou três *clusters* principais (a, b, c). As amostras se agruparam em função do tipo de solo. Nas amostras coletadas nas profundidades de 4,0 m observa-se que houve agrupamento das mesmas (*cluster* c), devido principalmente à semelhança na sua idade geológica.

## CONCLUSÕES

O perfil dos solos estudados é composto por uma camada de matéria orgânica superficial (0-60 cm), na qual o teor diminui com a profundidade, seguido de camada arenosa (60-400 cm) e, logo após, na profundidade de 400 cm há presença de matéria orgânica fossilizada, sendo este tipo de perfil uma particularidade desta região.

Os teores de alumínio e ferro nas amostras de solo aumentaram em função da profundidade de coleta, indicando ocorrência dos processos de arenização e podzolização.



**Figura 5.** Dendrograma das amostras coletadas em diferentes profundidades na região do Rio Aracá, Bacia do Rio Negro - AM

As concentrações de mercúrio variaram de 97,4 a 964,4  $\mu\text{g g}^{-1}$  sendo comparáveis àquelas de solos considerados impactados por atividades garimpeiras. Os resultados das análises estatísticas mostraram elevado grau de similaridade entre amostras coletadas no mesmo solo, inclusive aquelas coletadas a 400 cm de profundidade, o que pode estar relacionado com a semelhança na idade geológica destas amostras.

As maiores concentrações de mercúrio nas amostras de solos estão diretamente relacionadas com os solos com maiores teores de matéria orgânica, indicando a importância da matéria orgânica na capacidade de retenção de metais, influenciando diretamente no destino e biodisponibilidade dessas espécies para o ambiente.

A região em estudo apresenta características ímpares e seu melhor entendimento contribui para o conhecimento da influência dessas características na biodisponibilidade e mobilidade de contaminantes na região do rio Aracá - AM.

## REFERÊNCIAS

1. Fadini, P. S.; Jardim, W. F.; *Sci. Total Environ.* **2001**, 275, 71.
2. Bisinoti, M. C.; Jardim, W. F.; Rocha, J. C.; *Quim. Nova* **2005**, 28, 62.
3. Fostier, A. H.; Magarelli, G.; *Atmos. Environ.* **2005**, 39, 7518.
4. Oliveira, L. C.; Serudo, R. L.; Botero, W. G.; Mendonça, A. G. R.; Santos, A.; Rocha, J. C.; Carvalho Neto, F. S.; *Quim. Nova* **2007**, 30, 274.
5. Bisinoti, M. C.; Sargentini Junior, E.; Jardim, W. F.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2007**, 18, 544.
6. Sioli, H.; *Amazônia: fundamentos da ecologia da maior região de florestas tropicais*, 1ª ed., Vozes: Petrópolis, 1985.
7. Wallace, A. R.; *A narrative of travels on the Amazon and Rio Negro*, 1ª ed., Reeve: London, 1953.
8. Leenheer, J. A.; *Acta Amazônica* **1980**, 10, 513.
9. Carneiro, A. F.; Yee, M.; Hatsue, S. T.; *Ciência Hoje* **2003**, 32, 181.
10. van Raij, B.; Andrade, J. C.; Cantarella, H.; Quaggio, J. A.; *Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais*, 1ª ed., Instituto Agrônomo: Campinas, 2001.
11. Suguio, K.; *Introdução à sedimentologia*, 1ª ed., Edgard Blücher: Porto Alegre, 1973.
12. Rocha, J. C.; Santos, A.; Sene, J. J.; *Eclética Quím.* **1994**, 19, 119.
13. Camargo, O. A.; Moniz, A. C.; Jorge, J. A.; Valadares, J. M. A. S.; *Métodos de análise química, mineralógica e física de solos do Instituto Agrônomo de Campinas*, 1ª ed., IAC: Campinas, 1986.
14. Roulet, M.; Lucotte, M.; Saint-Aubin, A.; Tran, S.; Rhéault, I.; Farella, N.; Silva, E. J.; Dezencourt, J.; Passos, C. J.; Soares, G. S.; Guimarães, J. R.; Mergler, D.; Amorim, M.; *Sci. Total Environ.* **1998**, 1, 223.
15. Malm, O.; Castro, M. B.; Bastos, W. B.; Branches, F. J. P.; Guimarães, J. R. D.; Zuffo, C. E.; Pfeiffer, W. C.; *Sci. Total Environ.* **1995**, 175, 127.
16. Lechler, P. J.; Miller, J. R.; Lacerda, L. D.; Vinson, D.; Bonzongo, J. C.; Lyons, W. B.; Warwick, J. J.; *Sci. Total Environ.* **2000**, 260, 87.
17. Oliveira, S. B.; Melfi, A. J.; Fostier, A. H.; Forti, M. C.; Favaro, D. I. T.; Boulet, R.; *Water, Air, Soil Pollut.* **2001**, 26, 321.
18. Lacerda, L. D.; Souza, M.; Ribeiro, M. G.; *Environ. Pollut.* **2004**, 129, 247.
19. Linhares, D. P.; Silva, J. M.; Lima, T. R.; Oliveira, R. C.; Gomes, J. P. O.; Bastos, W. R.; Silveira, E. G.; *Sociedade e Natureza* **2005**, 2, 369.
20. Almeida, M. D.; Lacerda, L. D.; Bastos, W. R.; Herrmann, J. C.; *Environ. Pollut.* **2005**, 137, 179.
21. Hair, J. R.; Anderson, R. E.; Tatham, R. L.; Black, W. C.; *Multivariate data analysis with readings*, 4ª ed., Prentice Hall: New Jersey, 1995.
22. Ribeiro, F. A. L.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 2001.
23. Gabriel, M. C.; Willianson, D. G.; *Environmental Geochemistry and Health* **2004**, 26, 421.
24. Sarkar, D.; Essington, M. E.; Misra, K. C.; *Soil Sci. Soc. Am. J.* **2000**, 64, 1968.
25. Ravinchandran, M.; *Chemosphere* **2004**, 55, 319.
26. Valle, C. M.; Santana, G. P.; Augusti, R.; Egreja Filho, F. B.; Windmoller, C. C.; *Chemosphere* **2005**, 58, 779.
27. Serudo, R. L.; Oliveira, L. C.; Rocha, J. C.; Paterlini, W. C.; Rosa, A. H.; Silva, H. C.; Botero, W. G.; *Geoderma* **2007**, 138, 229.