



**UnB**

Instituto de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

TESE DE DOUTORADO

ASPECTOS GEOQUÍMICOS E OTIMIZAÇÃO DA EXTRAÇÃO SEQUENCIAL  
PARA FRACIONAMENTO DE MERCÚRIO EM SEDIMENTOS DO RIO  
MADEIRA - RO, BRASIL

JOÃO PEDRO RUDRIGUES DE SOUZA

ORIENTADOR: JURANDIR RODRIGUES DE SOUZA

Brasília, DF

2024

João Pedro Rodrigues de Souza

ASPECTOS GEOQUÍMICOS E OTIMIZAÇÃO DA EXTRAÇÃO SEQUENCIAL PARA  
FRACIONAMENTO DE MERCÚRIO EM SEDIMENTOS DO RIO MADEIRA - RO,  
BRASIL

Tese de doutorado apresentada à banca  
examinadora em cumprimento às exigências para  
obtenção do título de doutor em Química pelo  
Programa de Pós-Graduação em Química da  
Universidade de Brasília.

Área de concentração: Química Analítica

Orientador: Prof. Dr. Jurandir Rodrigues de Souza

Brasília-DF

2024

*Hoje, em virtude da experiência que mais se aprofunda, vem sendo utilizada muita coisa que era inacessível, a mim e a outrem, no tempo em que foram escritos os textos que se encontram a seguir. Que seja visto historicamente, portanto, o conteúdo destas folhas, mesmo se agora elas devessem ser tidas por supérfluas; posto que podem valer, portanto, como testemunhas de uma atividade quieta, persistente, consistente.*

*Johann Wolfgang von Goethe*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador, prof. ° Jurandir Rodrigues de Souza (nenhum parentesco envolvido, apesar dos nomes parecidos), por me acompanhar durante toda a minha pós-graduação, fornecendo-me, além de suporte técnico-científico, confiança e conselhos valiosos.

Também deixo meus agradecimentos ao prof.° Jeremie Garnier, por ter feito com empenho o papel de coorientador (mesmo sem formalizarmos esse vínculo), por me acolher no LAGEQ novamente, depois de fazê-lo primeiramente na minha graduação, e pela que considero uma de suas principais contribuições na minha formação: despertar em mim o gosto pela geoquímica ambiental.

Obrigado à Joelma, Lucas e ao prof.° José Vicente Bernardi pela ajuda com a estatística. A este último, agradeço ainda pela oportunidade de participar de outros projetos sob sua supervisão, com os quais aprendi muito.

Além disso, agradeço ao Laboratório de Raio-X (LRX – IG – UnB), Laboratório de Microscopia e Microanálise (LMM – IB – UnB), Laboratório HydroSciences (Montpellier, França) e Laboratório Integrado de Pesquisa Multiusuário dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri (LIPEMVALE – UFVJM) pelas análises de DRX, MEV, ICP-MS e COT, respectivamente. Reconheço ainda a ajuda do João Geólogo e da pro.ª Edi Guimarães na interpretação de difratogramas, e da equipe de coleta de amostras: Júlia Quintarelli, Prof.° Henrique Roig, projetos Spectrosed e HYBAM.

À Júlia, obrigado também por ser a melhor parceira de pesquisa que eu poderia ter tido, e pelas conversas durante longas horas de experimentos e nas pausas essenciais em dias de escrita no LAGEQ. Nessas pausas, frequentemente estavam também Ana, Caio, Douglas, Myller e prof.° Uidemar, todos muito queridos.

Ao Myller, agradeço por me ajudar com minhas dúvidas de química, por me ensinar a operar o ICP-OES e pelos cafés. E ao prof.° Uidemar, sou especialmente grato por ter compartilhado comigo diversas referências que utilizei neste trabalho, e pela paciência para me ensinar um pouco de química e mineralogia de solos.

Agradeço aos colegas do LQAA pela boa convivência e parceria: Enoc, Franklin, Thamilin, Iara, Thiago, Renildo, Júnior, Sabrina, Larizza e, especialmente, Camila e Joelma. Além disso, obrigado aos estudantes de iniciação científica, técnica de pesquisa e estágio que me ajudaram com o trabalho experimental: Stefany, Alan, Ítalo e Ana Júlia.

Também agradeço, pelas valiosas contribuições, aos professores das bancas de qualificação e defesa: prof.° Geraldo Boaventura, prof.ª Ana Cristi Dias, prof.° Wanderley Bastos, prof.° Flávio Colmati e prof.° José Vicente Bernardi.

Obrigado à minha família, amigos e namorado pelo apoio em dias bons e ruins.

Obrigado às agências de fomento FAP-DF e CNPq. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

## ÍNDICE DE QUADRO E TABELAS

<b>Quadro 1</b> – Comparação de alguns trabalhos realizados com a metodologia de extração sequencial desenvolvida por Bloom <i>et al.</i> (2003).....	35
<b>Tabela 1</b> – Resumo das etapas da extração sequencial de Hg desenvolvida por Bloom et al. (2003) .	32
<b>Tabela 2</b> - Figuras de mérito para o método de quantificação de Hg nas amostras sólidas .....	49
<b>Tabela 3</b> - Figuras de mérito para o método de quantificação de Hg nas amostras líquidas.....	51
<b>Tabela 4</b> - Figuras de mérito para método de quantificação de Hg nas frações do PES realizado com banho ultrassônico.....	54
<b>Tabela 5</b> - Teores de elementos em maior proporção nas amostras coletadas dentro da draga de garimpo de ouro no curso do Rio Madeira.....	57
<b>Tabela 6</b> - Assembleia mineralógica das amostras coletadas dentro da draga de garimpo de ouro no curso do Rio Madeira .....	58
<b>Tabela 7</b> - Teores de Hg total em amostras coletadas na draga de garimpo de ouro e background de Hg para sedimentos do Rio Madeira .....	62
<b>Tabela 8</b> - Intensidades para picos característicos de hematita, ilmenita e magnetita divididas pela intensidade do pico do zircão em $d = 3,31 \text{ \AA}$ .....	69
<b>Tabela 9</b> - Intensidades para picos característicos de hematita, ilmenita e magnetita divididas pela intensidade do pico do zircão em $d = 3,31 \text{ \AA}$ .....	75
<b>Tabela 10</b> - Procedimento de extração sequencial otimizado proposto para fracionamento de Hg em rejeito de garimpo de ouro .....	78
<b>Tabela 11</b> - Comparação operacional do PES proposto com o desenvolvido por Bloom et al. (2003)	79
<b>Tabela A1</b> - Concentrações de elementos em maior proporção nas amostras de sedimentos e material particulado da BARM .....	95
<b>Tabela A2</b> - Assembleia mineralógica das amostras da BARM .....	96
<b>Tabela A3</b> - Composição em % de massa de cada ponto analisado por EDX.....	97
<b>Tabela A4</b> - Concentrações de mercúrio total nas amostras de sedimento e MPS da Bacia do Alto Rio Madeira no período de março a abril de 2022.....	98
<b>Tabela A5</b> - Estatística descritiva dos resultados de Hg em sedimentos da BARM agrupados por posição de coleta .....	99
<b>Tabela A6</b> - Concentrações de Hg total em amostras de MPS no período de março a abril de 2022 ..	99
<b>Tabela A7</b> - Estatística descritiva de dados de Hg total agrupados por compartimento .....	100

<b>Tabela A8</b> - Replicatas da extração sem etapa de filtração .....	101
<b>Tabela A9</b> - Replicatas da extração em que a secagem do resíduo foi feita em estufa a 40°C .....	101
<b>Tabela A10</b> - Replicatas da extração com adição de enxague com água na F3 .....	102
<b>Tabela A11</b> - Resultados da extração com ultrassom.....	102
<b>Tabela A12</b> - Concentrações de elementos determinadas por ICP-OES nas soluções do PES realizado com agitação mecânica.....	103
<b>Tabela A13</b> -Concentrações de elementos determinadas por ICP-OES nas soluções do PES realizado com banho ultrassônico .....	103

## ÍNDICE DE FIGURAS E ESQUEMAS

<b>Figura 1</b> - Ilustração dos fenômenos de metilação, bioacumulação e biomagnificação do mercúrio em ambientes aquáticos .....	14
<b>Figura 2</b> - Emissão de mercúrio por mineração de ouro em pequena escala .....	17
<b>Figura 3</b> - Ciclo do mercúrio no ambiente .....	19
<b>Figura 4</b> - Teores em mg kg-1 de Cd em amostras de sedimentos coletadas na forma de perfis.....	27
<b>Figura 5</b> - Processos envolvidos em uma extração sólido-líquido utilizando ultrassom.....	28
<b>Figura 6</b> - Concentrações de cobre nas quatro frações do protocolo BCR.....	29
<b>Figura 7</b> - Porcentagem de compostos puros extraídos em cada fração do procedimento de extração sequencial de Bloom et al. (2003).....	32
<b>Figura 8</b> - Gráfico de termodessorção de compostos de Hg puros.....	38
<b>Figura 9</b> - Mapa da Bacia do Alto Rio Madeira e pontos de coleta .....	43
<b>Figura 10</b> - Coleta de amostras.....	45
<b>Figura 11</b> - Esquema do equipamento RA-915+ acoplado ao PYRO-915+ .....	48
<b>Figura 12</b> - Equipamento e sistema utilizado para análise de Hg por CVAAS.....	50
<b>Figura 13</b> - Teores de elementos em maior proporção nas amostras de sedimentos e MPS da Bacia do Alto Rio Madeira.....	56
<b>Figura 14</b> - Gráficos com concentrações de Hg nos sedimentos e MPS na bacia do Alto Rio Madeira .....	59
<b>Figura 15</b> - Boxplot de Hg total em sedimentos e MPS.....	60
<b>Figura 16</b> - Gráficos de dispersão de Hg em função de C nos sedimentos e MPS .....	61
<b>Figura 17</b> - Boxplot representando as concentrações de Hg dos sedimentos de margem e de centro .	62
<b>Figura 18</b> - Concentrações de mercúrio em cada fração de cada replicata do PES.....	64

<b>Figura 19</b> - Gráficos com comparações entre valores de Hg nas frações agrupados por uso de filtração .....	65
<b>Figura 20</b> - Distribuição de valores de concentração de Hg na F4 após secagem em temperatura ambiente ou na estufa.....	66
<b>Figura 21</b> - Concentrações de Hg em cada fração da extração sequencial com ultrassom .....	67
<b>Figura 22</b> - Gráficos com comparações entre valores de Hg obtidos no PES com agitação mecânica e com banho ultrassônico.....	68
<b>Figura 23</b> - Difratoograma de raios X da amostra de rejeito antes e após cada etapa do SEP.....	70
<b>Figura 24</b> - Gráficos das concentrações dos elementos analisados nas soluções de extração sequencial .....	72
<b>Figura 25</b> - Difratoograma da amostra do rejeito durante os passos da extração sequencial com ultrassom .....	75
<b>Figura 26</b> - Gráficos das concentrações dos elementos analisados nas soluções de extração sequencial .....	77
<b>Figura A1</b> - Imagem de amostra de rejeito de garimpo de ouro gerada por MEV .....	98
<b>Esquema 1</b> - Resumo de processos em draga de garimpo de ouro.....	18
<b>Esquema 2</b> - Representação da especiação ou fracionamento de um elemento químico .....	22
<b>Esquema 3</b> – Diferença entre extração seletiva simples e extração seletiva sequencial .....	23
<b>Esquema 4</b> - Frações de Hg no procedimento de extração sequencial realizado .....	52
<b>Esquema 5</b> - Etapas do procedimento de extração sequencial de Hg .....	53
<b>Esquema 6</b> - Possíveis destinos do Hg em cada fração.....	82



## LISTA DE ABREVIações E ACRÔNIMOS

[Hg]	Concentração de mercúrio
AAS	<i>Atomic Absorption Spectroscopy</i> (Espectroscopia de Absorção Atômica)
AFS	<i>Atomic Fluorescence Spectroscopy</i> (Espectroscopia de Fluorescência Atômica)
AM	Agitação mecânica
ASGM	<i>Artisanal Small-scale Gold Mining</i> (Mineração Artesanal de Ouro em Pequena Escala)
BARM	Bacia do Alto Rio Madeira
BCR	Bureau Comunitário de Referência
COT	Carbono orgânico total
CV	Coefficiente de Variação
CVAAS	<i>Cold Vapor Atomic Absorption Spectroscopy</i> (Espectroscopia de Absorção Atômica com Geração de Vapor Frio)
CVAFS	<i>Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectroscopy</i> (Espectroscopia de Fluorescência Atômica com Geração de Vapor Frio)
DP	Desvio padrão
EPTs	Elementos Potencialmente Tóxicos
ESL	Extração Sólido-Líquido
ETAAS	<i>Electrothermal Atomic Absorption Spectroscopy</i> (Espectroscopia de Fluorescência Atômica com Atomização Eletrotérmica)
F1	Fração 1
F2	Fração 2
F3	Fração 3
F4	Fração 4
IB	Instituto de Biologia da Universidade de Brasília
IC <sub>95%</sub>	Intervalo de confiança com nível de confiança de 95%
ICP-OES	<i>Inducted coupled plasma optical emission spectroscopy</i> (Espectroscopia de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado)
ICP-MS	<i>Inducted coupled plasma mass spectrometry</i> (Espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado)

IG	Instituto de Geologia da Universidade de Brasília
IQ	Instituto de Química da Universidade de Brasília
IUPAC	<i>International Union for Pure and Applied Chemistry</i> (União Internacional para Química Pura e Aplicada)
LAGEQ	Laboratório de Geoquímica
LD	Limite de Detecção
LMM	Laboratório de Microscopia e Microanálise
LIPEMVALE	Laboratório Integrado de Pesquisa Multiusuário dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri
LQAA	Laboratório de química Analítica e Ambiental
LQ	Limite de quantificação
LRX	Laboratório de Raio-X
MeHg	Metilmercúrio
MEV-EDX	Microscopia de Varredura Eletrônica Acoplada a Espectroscopia de Dispersão de Raios-x
MO	Matéria Orgânica
MPS	Material Particulado Suspenso
PES	Procedimento de Extração Sequencial
pH	Potencial hidrogeniônico
SEPs	<i>Sequential Extraction Procedures</i> (Procedimentos de Extração Sequencial)
TCLP	<i>Toxic Characteristic Leaching Procedure</i> (Procedimento de Extração de Características Tóxicas)
TDAAS	<i>Thermodesorption Atomic Absorption Spectroscopy</i> (Espectroscopia de Absorção Atômica com Termodesorção)
THg	Mercúrio total
UFVJM	Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri
US	ultrassom

## RESUMO

A mineração de ouro, uma atividade cada vez mais prevalente na América do Sul, gera rejeitos contaminados por mercúrio que são frequentemente descartados no meio ambiente, levando à introdução de mercúrio nos ecossistemas e na cadeia alimentar, onde se bioacumula. Portanto, estudar os processos geoquímicos envolvidos na dessorção e dissolução do mercúrio nesses rejeitos é essencial para avaliações críticas de risco a curto e longo prazo. Para esse fim, os procedimentos de extração sequencial (PES) podem ser úteis, pois ajudam a identificar as fases às quais o Hg está associado, embora também apresentem limitações, como o longo tempo de experimento e adequação às características de cada amostra. Neste trabalho, propomos um PES modificado em quatro etapas: mercúrio trocável (F1), mercúrio oxidável (F2), mercúrio ligado a óxidos de Fe (F3) e mercúrio fortemente ligado (F4). Para testar este método de extração sequencial adaptado, avaliamos a contaminação por Hg em rejeitos contaminados por mercúrio na bacia Amazônica. Os resultados revelaram uma concentração total de mercúrio de  $103 \pm 16 \mu\text{g g}^{-1}$  nos rejeitos, com uma porção significativa na F1 (28% do total), onde o Hg estava biodisponível. A grande concentração de Hg na F3 (36%) sugeriu que os óxidos de Fe provavelmente contribuem para a retenção de mercúrio. Em conjunto, os resultados do SEP enfatizam a urgente necessidade de melhorar a vigilância das atividades de mineração de ouro e práticas responsáveis de gestão de rejeitos para mitigar a contaminação ambiental e proteger a saúde do ecossistema Amazônico.

Palavras-chave: mercúrio, fracionamento, extração sequencial, garimpo de ouro, Amazônia

## ABSTRACT

Gold mining, an increasingly prevalent activity in South America, generates mercury-contaminated tailings that are often disposed of in the environment, leading to the introduction of mercury into ecosystems and the food web, where it bioaccumulates. Therefore, studying the geochemical processes involved in the desorption and dissolution of mercury in these tailings is essential for critical risk evaluations in the short and long term. For this purpose, sequential extraction procedures (SEPs) can be useful because they help to identify the phases to which Hg is associated, although they also have limitations such as a long experiment time and suitability to each sample's features. In this work, we propose a modified four-step SEP: exchangeable mercury (F1), oxidizable mercury (F2), mercury bound to Fe oxides (F3), and strongly bound mercury (F4). To test this adapted sequential extraction method, we evaluated the Hg contamination in mercury-contaminated tailings of the Amazon basin. The results revealed a total mercury concentration of  $103 \pm 16 \mu\text{g g}^{-1}$  in the tailings, with a significant portion in F1 (28% of the total), where Hg was bioavailable. The large Hg concentration in F3 (36%) suggested that Fe oxides likely contribute to mercury retention. Together, the SEP results emphasize the urgent need for improved surveillance of gold mining activities and responsible tailings management practices to mitigate environmental contamination and safeguard the health of the Amazon ecosystem.

Keywords: mercury, fractionation, sequential extraction, gold mining, Amazon

## SUMÁRIO

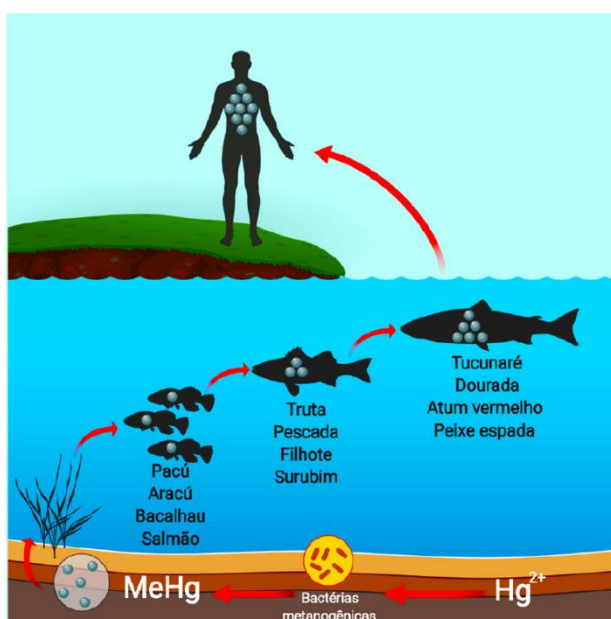
<b>1. Introdução</b> .....	14
<b>2. Revisão Bibliográfica</b> .....	17
2.1. Mercúrio em ambientes aquáticos na Amazônia .....	17
2.2. Mercúrio em sedimentos.....	20
2.3. Extrações seletivas como ferramentas para estudo de fracionamento de elementos potencialmente tóxicos.....	22
2.3.1. Extração sequencial em amostras ambientais.....	25
2.3.2. Análise de fracionamento de mercúrio .....	30
2.3.2.1. Extração sequencial para análise de fracionamento de mercúrio em sedimentos .	31
2.3.2.2. Técnicas complementares.....	38
2.4. Espectroscopia de absorção atômica aplicada à determinação de mercúrio.....	39
<b>3. Objetivos</b> .....	42
3.1. Objetivo geral.....	42
3.2. Objetivos específicos .....	42
<b>4. Materiais e métodos</b> .....	43
4.1. Área de estudo.....	43
4.2. Coleta, armazenamento e preparo de amostras .....	44
4.3. Mineralogia .....	46
4.4. Microscopia eletrônica.....	46
4.5. Determinação de carbono orgânico total .....	46
4.6. Análise geoquímica elementar .....	46

4.7. Determinação de mercúrio total.....	47
4.8. Extrações sequenciais de Hg.....	51
4.9. Tratamento de dados .....	54
<b>5. Resultados e discussões.....</b>	<b>56</b>
5.1. Caracterização geoquímica das amostras.....	56
5.2. Mercúrio total.....	58
5.3. Extrações sequenciais .....	63
5.3.1. Otimizações .....	63
5.3.2. Agitação mecânica vs. banho ultrassônico .....	67
5.4. Mudanças na matriz da amostra durante as extrações sequenciais.....	69
5.4.1. PES com agitação mecânica .....	69
5.4.2. PES com ultrassom .....	74
5.5. Fracionamento de Hg em rejeito de garimpo de ouro.....	79
5.6. Implicações ambientais .....	81
<b>6. Conclusões e perspectivas.....</b>	<b>84</b>
<b>7. Referências bibliográficas .....</b>	<b>86</b>
<b>APÊNDICE.....</b>	<b>95</b>

## 1. INTRODUÇÃO

O mercúrio (Hg) é um metal tóxico para várias espécies de seres vivos, inclusive humanos (Rice *et al.*, 2014). Em sua forma elementar, é um composto tanto hidrossolúvel quanto lipossolúvel, características que também são observadas em muitos complexos formados pelo metal nos estados  $\text{Hg}^{2+}$  e  $\text{Hg}^+$ . Devido a essas propriedades, os compostos de mercúrio conseguem atravessar membranas celulares (Morel; Kraepiel; Amyot, 1998), levando à sua bioacumulação em organismos vivos (Fernandes *et al.*, 2024; Hać; Krzyzanowski; Krechniak, 2000; Wu *et al.*, 2018). Além disso, observa-se concentrações mais elevadas de Hg níveis tróficos mais altos, fenômeno conhecido como biomagnificação (De Castro Moraes *et al.*, 2023; Morel; Kraepiel; Amyot, 1998; Pfeiffer *et al.*, 1991) (Figura 1). Diante desse contexto, estudos a respeito do mercúrio e suas espécies no ambiente são de alta relevância para a sociedade, uma vez que é necessário entender seu ciclo biogeoquímico para avaliar os riscos associados a esse elemento em ecossistemas aquáticos.

**Figura 1** - Ilustração dos fenômenos de metilação, bioacumulação e biomagnificação do mercúrio em ambientes aquáticos



Fonte: Crespo-López *et al.*, 2021

O mercúrio entra na cadeia trófica majoritariamente através de microbiota aquática, que acumula o metilmercúrio ( $\text{MeHg}$ ) produzido em sedimentos por bactérias redutoras de ferro e de sulfato (Ullrich; Tanton; Abdrashitova, 2001) (Figura 1). E nos sedimentos, o Hg inorgânico pode estar ligado tanto a fases minerais quanto à matéria orgânica (MO) (Morel; Kraepiel; Amyot, 1998). No entanto, em locais com baixos teores de MO, como rejeitos industriais e de

mineração, o Hg está principalmente associado a óxidos e hidróxidos de Fe e Mn (Covelli *et al.*, 2021). No geral, a distribuição de mercúrio em várias fases portadoras depende de variáveis como o tamanho das partículas, a área superficial dos minerais, o pH do meio e a presença de ligantes como OH<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, além de moléculas orgânicas como ácidos húmicos e fúlvicos (Morel; Kraepiel; Amyot, 1998; Zhang *et al.*, 2019).

Um desses ecossistemas é a Amazônia, da qual faz parte a Bacia do Alto Rio Madeira (BARM), localizada na região Norte do Brasil, mas com boa parte de sua extensão na Bolívia e Peru. Nesta bacia há Hg natural proveniente dos solos regionais (Lechler *et al.*, 2000) e concentrações mais elevadas encontradas pontualmente (*hot spots*), que podem ser atribuídas à atividade garimpeira (Lacerda *et al.*, 1989; Pfeiffer *et al.*, 1991).

O garimpo de ouro gera rejeitos contaminados com mercúrio que são descartados de maneira irresponsável (Pfeiffer *et al.*, 1993). Nesse contexto, a falta de um protocolo bem definido de gerenciamento de resíduos de garimpo de ouro leva ao despejo indiscriminado de Hg nos rios (Pestana *et al.*, 2022; Veiga; Hinton, 2002), o que eleva o risco de produção de MeHg (Beckers; Rinklebe, 2017).

Portanto, estudar a especiação (identificação de espécies químicas individuais) e o fracionamento (identificação de grupos de espécies em função da solubilidade e propriedades químicas) de mercúrio em rejeitos de mineração de ouro é essencial para avaliar a biodisponibilidade e os riscos ambientais e ocupacionais associados ao Hg na atividade garimpeira. Como exemplo, os impactos da mineração de ouro e a dinâmica do Hg na Bacia do Rio Madeira têm sido estudados há anos, a partir da determinação de mercúrio total (THg) e MeHg em sedimentos, solos, água, material particulado, biota aquática e humanos (Bastos *et al.*, 2006, 2020; Lacerda *et al.*, 1989; Lechler *et al.*, 2000; Pestana *et al.*, 2018, 2019). No entanto, há uma falta de estudos sobre especiação ou fracionamento de Hg nos rejeitos de dragas de garimpo de ouro, que são uma das formas mais intensas de mineração de ouro nesta bacia (Pestana *et al.*, 2022).

A extração sequencial é uma técnica que possibilita a separação de frações de um elemento químico pela solubilização desse elemento em diferentes soluções aplicadas em sequência em uma mesma porção de amostra sólida. Pode ser considerado um procedimento simples e de baixo custo, e que fornece informações sobre sua interação com a matriz e



solubilidade em determinadas condições físico-químicas (Araújo *et al.*, 2019; Eckley *et al.*, 2020; Gutiérrez-Mosquera *et al.*, 2020).

O protocolo de extração sequencial para mercúrio mais utilizado na literatura é o de Bloom *et al.* (2003), que consiste em uma extração de cinco frações: F1 (água deionizada), F2 ( $\text{CH}_3\text{COOH}$   $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{HCl}$   $0.01 \text{ mol L}^{-1}$ ), F3 ( $\text{KOH}$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ), F4 ( $\text{HNO}_3$   $1,02 \text{ mol L}^{-1}$ ) e F5 (água regia). Apesar da sua ampla aplicabilidade, esse protocolo apresenta limitações como falta de seletividade (Reis *et al.*, 2016; Vasques *et al.*, 2020), baixas recuperações em alguns tipos de amostras (Staun *et al.*, 2018; Wadle *et al.*, 2024) e longo tempo de experimento.

Diante disso, a adaptação da metodologia se torna necessária para contornar esses problemas, mas ainda há poucos trabalhos focados em otimização do procedimento analítico e na investigação dos processos moleculares envolvidos nas etapas da extração sequencial.

Motivados por esses desafios, neste trabalho, apresenta-se um procedimento de extração sequencial (PES) adaptado para investigar o fracionamento de mercúrio em rejeitos de dragas de garimpo de ouro. A abordagem utilizada na adaptação do PES se baseou na determinação das fases minerais e caracterização geoquímica da amostra, além da otimização de parâmetros analíticos, a fim de evitar a perda de analito, diminuir o tempo de experimento e garantir uma boa recuperação do analito. A realização deste estudo em um rejeito de draga de garimpo de ouro no Rio Madeira justifica-se pela quantidade significativa destas em seu curso (Pestana *et al.*, 2022) e pela relevância da questão do mercúrio nas populações ribeirinhas na região bacia do Rio Madeira. Assim, pretende-se fazer uma discussão sobre o risco ambiental associado a cada fração de Hg, considerando suas interações químicas com as matrizes em cada compartimento dos rios e a dispersão dos rejeitos nos ecossistemas a jusante.

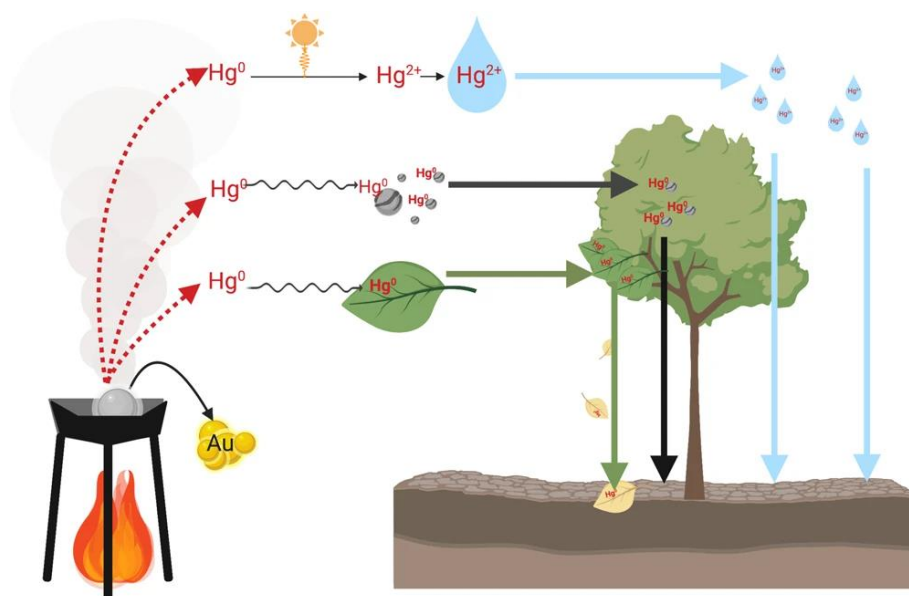
## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

São apresentados brevemente a seguir alguns conceitos e ideias sobre o ciclo biogeoquímico do mercúrio, para então prosseguir a uma exposição do desenvolvimento de metodologias de extração sequencial e seu uso para fracionamento de elementos potencialmente tóxicos. Por fim se encontra o estado da arte do uso dessas metodologias para fracionamento de mercúrio em sedimentos.

### 2.1. Mercúrio em ambientes aquáticos na Amazônia

Apesar de ter assinado, em 2013, o tratado internacional firmado na Convenção de Minamata sobre a redução de emissão e contaminação de mercúrio no ambiente, o Brasil não tem um programa nacional de biomonitoramento desse metal (Crespo-Lopez *et al.*, 2021). Essa situação é agravada pelo conhecimento de que a mineração artesanal de ouro em pequena escala (Figura 2), amplamente presente na Amazônia, é responsável por 37,7% da emissão atmosférica de mercúrio no planeta (Gerson *et al.*, 2022; UN Environment, 2019). Nesse tipo de mineração, mercúrio é liberado para a atmosfera através da queima da amálgama Hg-Au, em que o Hg é liberado no estado de vapor e o Au permanece no estado sólido.

**Figura 2** - Emissão de mercúrio por mineração de ouro em pequena escala

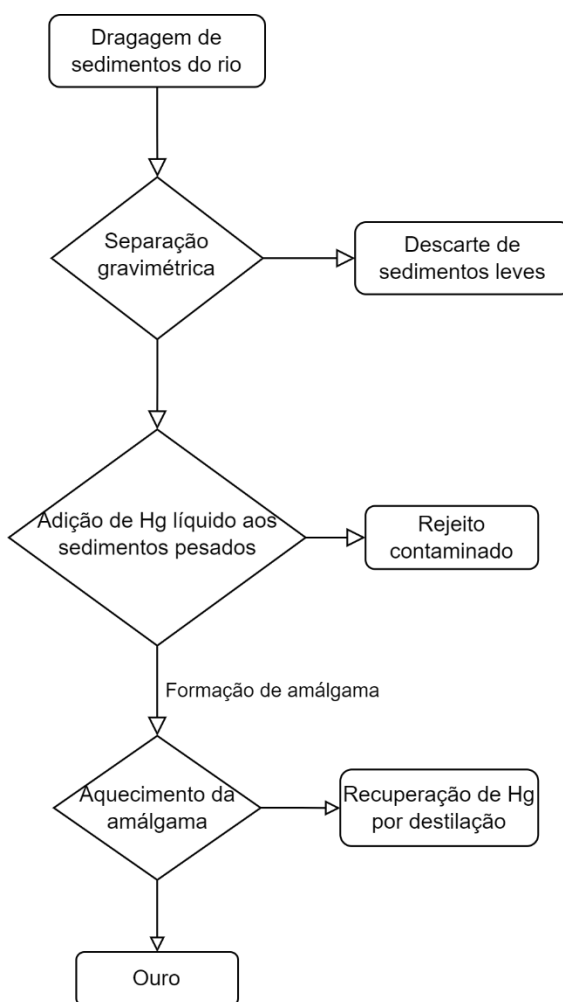


Fonte: Gerson *et al.*, 2022

Um dos desafios relacionados ao mercúrio na Amazônia é mineração de ouro em pequena escala pelo processo de dragagem nos rios (Esquema 1), em que, resumidamente, os sedimentos do rio são sugados e separados por gravimetria dentro de dragas que navegam no

curso do rio. O ouro é separado dos sedimentos mais pesados através da amalgamação com mercúrio em tambores, e mais adiante ocorre a queima da amálgama, onde o ouro permanece no estado sólido e o vapor de Hg é condensado em uma coluna de destilação, para que seja feita a coleta do metal líquido a fim de ser reutilizado. Neste processo, o mercúrio que foi misturado com os sedimentos e não foi separado com a amálgama gera um resíduo perigoso que não é fiscalizado e pode não ser descartado da maneira devida. Portanto o garimpo de ouro é uma fonte de emissão de Hg na Amazônia e de exposição ocupacional das pessoas que trabalham com essa atividade (Lauthartte *et al.*, 2018).

**Esquema 1** - Resumo de processos em draga de garimpo de ouro



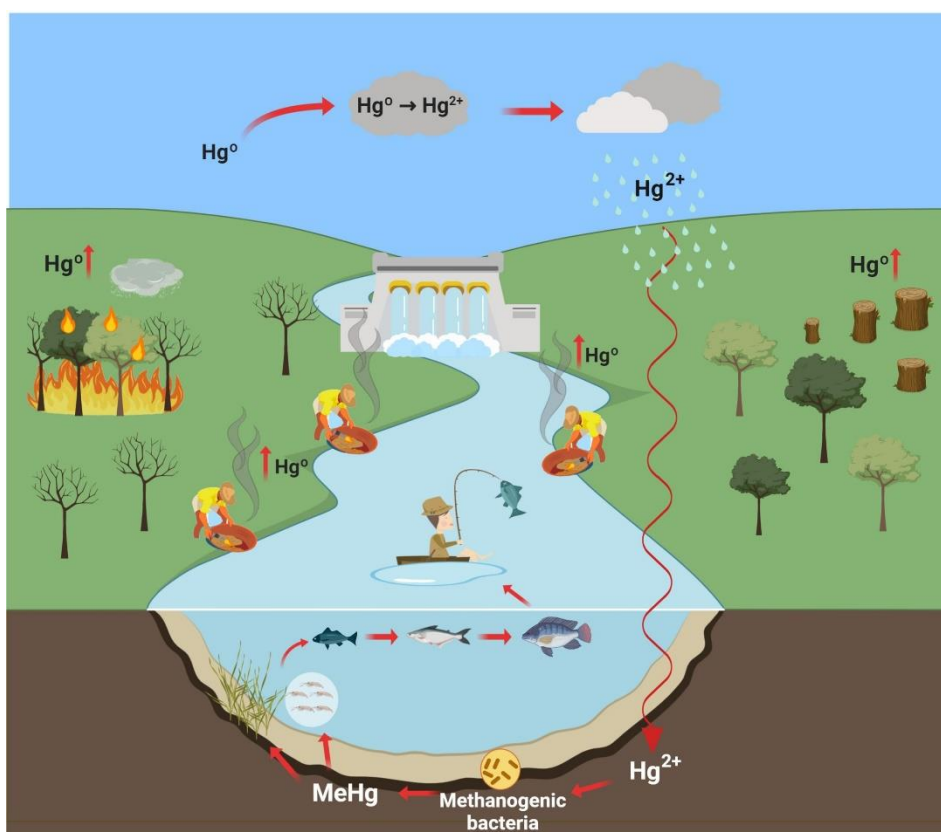
Fonte: Elaborado pelo autor (2024)

Um das áreas com maior presença de garimpo de ouro é a bacia do Rio Madeira, onde essa atividade ocorre desde a década de 1960, com um pico nos anos 1980, e que também é cenário de formação de vilas de dragas garimpeiras (Pestana *et al.*, 2022). Os impactos do garimpo de ouro nas concentrações de Hg nessa área já vem sendo estudada há alguns anos e,

apesar de a Amazônia ser um ambiente com altas concentrações naturais de Hg (Fadini; Jardim, 2001; Lechler *et al.*, 2000), o impacto do Hg utilizado no garimpo de ouro são observados por meio de indicadores de contaminação como concentração de Hg em peixes e na população local (Bastos *et al.*, 2006), além altas concentrações encontradas pontualmente em sedimentos (*hot spots*) (Pfeiffer *et al.*, 1991).

Outra contribuição para as emissões antropogênicas de mercúrio é a queima de biomassa associada ao desmatamento (UN Environment, 2019) (Figura 3). Já foi demonstrado que queimadas podem aumentar a concentração de Hg atmosférico (Engle *et al.*, 2006), sendo as principais fontes a serrapilheira e os solos (Melendez-Perez *et al.*, 2014), e que, de modo indireto, queimadas podem aumentar cinco vezes a concentração de mercúrio em peixes em um reservatório (Kelly *et al.*, 2006).

**Figura 3** - Ciclo do mercúrio no ambiente



Fonte: Crespo-Lopez *et al.*, 2021

E para além das emissões de Hg, as atividades antropogênicas também podem favorecer a introdução do Hg na cadeia alimentar através da influência nos parâmetros físico-químicos e biológicos de um ambiente. Este é o caso da formação de barragens na Amazônia, que têm potencial de criar um ambiente propício para a metilação de mercúrio (Arrifano *et al.*, 2018),

mas ainda são casos que exigem mais estudos para confirmar um aumento da bioacumulação e biomagnificação nesses ambientes, o que já foi observado que pelo menos não acontece imediatamente após a água ser represada (Bastos *et al.*, 2020).

O que se observa, no entanto, é o impacto de todas essas atividades humanas na vida de populações amazônicas, como mostrou o trabalho de Santos-Lima *et al.* (2020), onde se observou que, em crianças e adolescentes de 6 a 14 anos em uma comunidade no Rio Madeira com concentrações de Hg total (HgT) de 4,03 a 21,75  $\mu\text{g g}^{-1}$  no cabelo, o aumento de HgT associa-se a um desempenho mais baixo em testes de funcionamento neuropsicológico (Santos-Lima *et al.*, 2020).

Logo, observa-se que o ciclo biogeoquímico de mercúrio na Amazônia mobiliza esse metal em diversos compartimentos e é altamente influenciado por atividades antropogênicas, especialmente a mineração, desmatamento, queimadas e formação de represas e barragens. Além disso, as emissões de Hg nesse ecossistema contribuí para o seu espelhamento em todo o planeta (Crespo-Lopez *et al.*, 2021). Portanto, se faz relevante estudos para esclarecer a dinâmica desse metal em microescala na Amazônia, a fim de entender os processos que governam as suas transformações químicas e físico-químicas e o risco associado às espécies de Hg.

## **2.2. Mercúrio em sedimentos**

No ambiente, o mercúrio existe como espécies orgânicas (complexos com uma ou mais ligações covalentes Hg-C) e inorgânicas (Hg metálico, cátions livres, minerais, complexos com ânions inorgânicos). Entretanto, como existe interconversão de espécies, o estudo do seu ciclo geoquímico torna-se interessante, pois aborda o conjunto de transformações deste elemento no ecossistema, levando em consideração processos como intemperismo e lixiviação (Aschner; Onishchenko; Ceccatelli, 2010).

A concentração de Hg em solos e sedimentos depende da sua origem litogênica, mas, em geral, em áreas não impactadas por atividades antrópicas, as concentrações de mercúrio total variam de 50 a 500 ng/g (ppb), do qual 0,1 a 10% é MeHg (Beckers; Rinklebe, 2017). Nos sedimentos, há uma pequena fração do Hg em solução (nas águas intersticiais), enquanto a maior parte está interagindo com os minerais e matéria orgânica, seja por adsorção, absorção ou complexação (Brown; Calas, 2011).

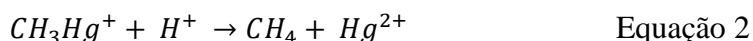
Um outro importante processo no ciclo geoquímico deste metal é a metilação de  $Hg^{2+}$  (Equação 1), cujo produto, metilmercúrio (MeHg), é uma espécie altamente tóxica à qual é associada a capacidade de bioacumulação e bioamplificação (Morel; Kraepiel; Amyot, 1998). As condições mais favoráveis para que ocorra a metilação do mercúrio por microbiota incluem um ambiente de alta atividade microbiológica, baixo nível de oxigênio dissolvido e pH abaixo de 7 (Ullrich; Tanton; Abdrashitova, 2001).



A cinética da formação de MeHg é dependente da atividade microbiológica dos organismos que realizam esse processo, da concentração de íons  $Hg^{2+}$  no meio e, da disponibilidade desses íons, sendo ainda necessário levar em conta fatores que alteram a atividade microbiológica (ex.: temperatura) que podem ter uma influência indireta (Bisogni; Lawrence, 1975).

Há ainda evidências de que vias abióticas de metilação de  $Hg^{2+}$  têm contribuição significativa para o total de MeHg encontrado em ambientes aquáticos e, já foi mostrado que essas vias também dependem de parâmetros como temperatura, pH e presença de íons complexantes, especialmente  $Cl^-$ . Outra observação já feita é de que há formação de MeHg em valores tanto altos quanto baixos de temperatura e pH (Celo; Lean; Scott, 2006).

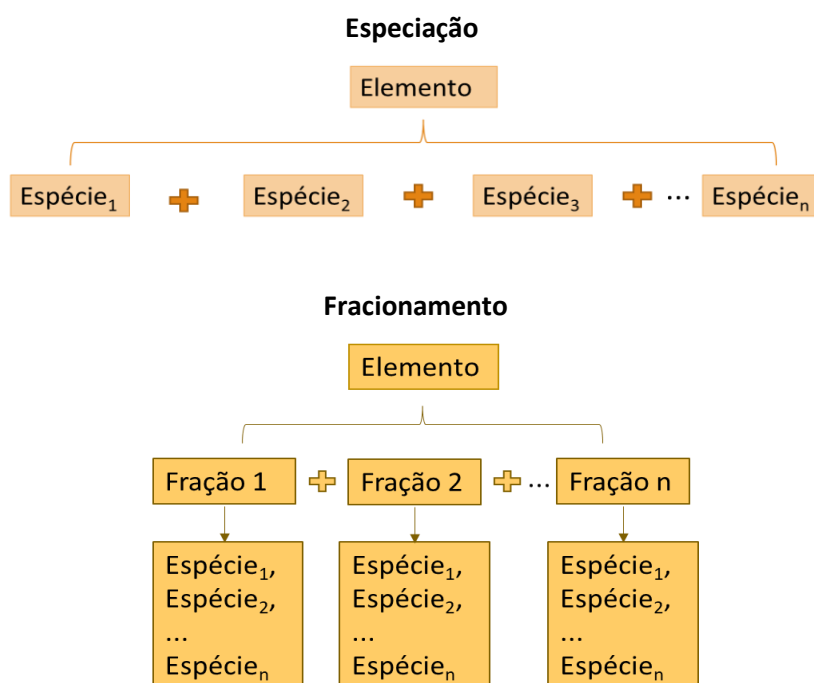
Quando dissolvido, o metilmercúrio reage com outras substâncias presentes no meio. Um exemplo dessas reações é a hidrólise de MeHg (quebra da ligação Hg-C na presença de  $H^+$  e água) (Equação 2), um processo termodinamicamente favorecido, mas cineticamente impedido, tornando-se necessários mecanismos catalíticos enzimáticos ou fotoquímicos para viabilizar a reação. Esse impedimento cinético faz com que esses compostos sejam relativamente estáveis em meio aquoso, um dos motivos pelo qual a bioacumulação do MeHg é favorecida (Morel; Kraepiel; Amyot, 1998).



### 2.3. Extrações seletivas como ferramentas para estudo de fracionamento de elementos potencialmente tóxicos

Um mesmo elemento pode se encontrar em um ambiente em diferentes espécies contidas em diversas frações (Esquema 2). O mercúrio, por exemplo, pode ser encontrado como espécies orgânicas (monometilmercúrio, dimetilmercúrio, etilmercúrio, fenilmercúrio, etc.) e inorgânicas ( $\text{Hg}^0$ ,  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , etc.), que podem se distribuir em frações dependendo de um critério, como solubilidade em uma certa solução, labilidade, mobilidade em um ambiente aquático, etc.

Esquema 2 - Representação da especiação ou fracionamento de um elemento químico



Em Templeton *et al.*, (2000, p. 1456), a União Internacional para a Química Pura e Aplicada (IUPAC) define quatro termos fundamentais para o entendimento da especiação e fracionamento de elementos químicos:

i. Espécies químicas. Elementos químicos: forma específica de um elemento definida em termos de composição isotópica, estado eletrônico ou de oxidação e/ou estrutura molecular ou de complexo.

ii. Análise de especiação. Química analítica: atividades analíticas de identificação e/ou medição das quantidades de uma ou mais espécies químicas individuais em uma amostra.

iii. Especificação de um elemento; especificação. Distribuição de um elemento entre espécies químicas definidas em um sistema.

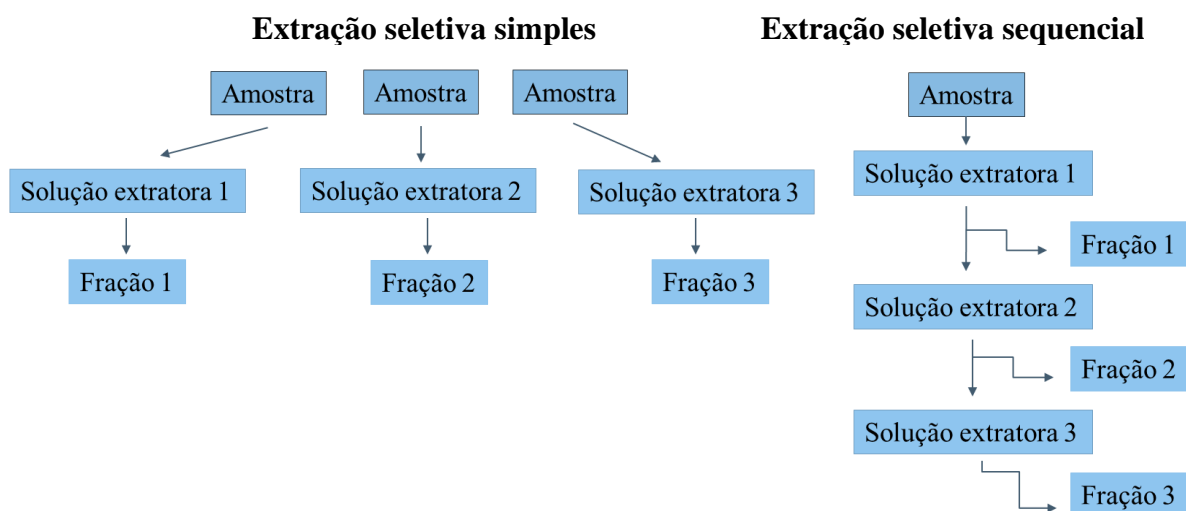
iv. Fracionamento. Processo de classificação de um analito ou grupo de analitos de uma amostra específica de acordo com propriedades físicas (por exemplo, tamanho, solubilidade) ou químicas (por exemplo, ligação, reatividade).

Nesse contexto, as análises de especificação e/ ou fracionamento devem ser levadas em consideração para a avaliação da toxicidade de um elemento no ambiente, uma vez que as propriedades físico-químicas das espécies são diferentes. Isso faz com que a solubilidade, reatividade e biodisponibilidade dessas espécies também sejam distintas, portanto, as técnicas analíticas de fracionamento especificação são essenciais para os estudos de elementos potencialmente tóxicos, levando em conta que a análise do teor total de um elemento não fornece informações sobre as variáveis citadas anteriormente (Brown; Calas, 2011).

Amostras sólidas como solos, sedimentos e material particulado suspenso (MPS) são complexas do ponto de vista da variabilidade de composição das suas matrizes e, seus componentes sofrem alterações constantemente em meio aos vários processos biogeoquímicos que ocorrem no ambiente. Além disso, alguns compostos da matriz da amostra podem causar interferência na detecção do analito.

Uma das formas de extrair substâncias de amostras sólidas é por meio da extração sólido-líquido (ESL), técnica em que é aplicada uma solução para solubilizar o analito, removendo-o da fase sólida. A ESL é uma técnica de separação amplamente empregada em estudos ambientais, sendo utilizada de duas formas: seletiva simples e seletiva sequencial

**Esquema 3** – Diferença entre extração seletiva simples e extração seletiva sequencial





(Esquema 3). A primeira consiste na aplicação de uma solução extratora em uma porção de amostra, sendo necessárias várias porções de amostra caso se queira aplicar diferentes soluções. Já a segunda permite várias extrações uma mesma porção de amostra, aplicando diversas soluções de forma subsequente.

A primeira vantagem da extração seletiva sequencial (ou apenas extração sequencial) é a economia de amostra, uma vez que, de uma mesma porção é possível extrair vários analitos a serem analisados separadamente. Deste modo, é possível fazer a separação de espécies de um mesmo elemento químico, utilizando uma quantidade mais baixa de amostra, o que é essencial quando a massa de amostra disponível é limitada.

Outra vantagem para amostras ambientais é que a extração sequencial pode simular a exposição de uma amostra a várias condições diferentes em um ambiente. Assim, emprega-se soluções em uma sequência de aumento de força extratora (Bacon; Davidson, 2008). Por exemplo: a uma amostra de sedimento pode-se adicionar primeiro uma solução salina (simulando a água de um rio ou de mar) para extrair espécies fracamente ligadas à matriz da amostra, e, em seguida, uma solução ácida de  $\text{pH} \approx 2$  para liberar a fração solúvel em ácido (simulando uma acidificação do ambiente por ação antrópica). E esta mesma amostra ainda poderia ser submetida a uma terceira extração com uma mistura de ácidos concentrados, que conseguiria remover as espécies dos metais na estrutura interna dos minerais na amostra, o que forneceria uma informação sobre as espécies e concentração de um metal presentes no período de formação dos minerais.

O principal problema da extração sequencial é a sua falta de especificidade, desta forma, um metal ligado a apenas uma fase mineral pode ter 50% de seu teor extraído em uma fase e os outros 50% extraídos em outra. Também é difícil manter a distribuição original de um elemento na amostra intacta, uma vez que processos do preparo de amostra como secagem e maceração podem alterar o fracionamento do elemento em sedimentos (Bacon; Davidson, 2008; Vasques *et al.*, 2020). Vasques *et al.* (2020) ainda aponta outra limitação, especificamente para o fracionamento de Hg: os protocolos disponíveis apresentam boa recuperação para amostras preparadas artificialmente (~80%), mas nem sempre para amostras reais, como as de solos brasileiros (~60%).

Levando em conta as suas vantagens e limitações, é possível considerar a extração sequencial uma técnica relevante para pesquisas sobre fracionamento de metais no ambiente,

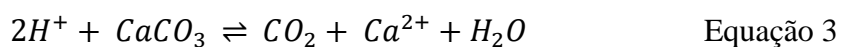
uma vez que podem fornecer informações úteis sobre a solubilidade e biodisponibilidade de elementos potencialmente tóxicos (EPTs). A seguir, serão expostos com mais detalhes alguns procedimentos de extração sequencial para alguns EPTs, porque eles são a base para as aplicações realizadas para fracionamento de Hg, que serão discutidas mais à frente.

### 2.3.1. Extração sequencial em amostras ambientais

O primeiro protocolo de extração sequencial a ser amplamente reproduzido foi o de Tessier *et al.* (1979), cujo procedimento proposto separa, em sedimentos, cinco frações dos elementos Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn, Fe e Mn (Tessier; Campbell; Bisson, 1979).

Na primeira fração, denominada "trocável", são extraídos os elementos ligados fracamente às partículas da amostra. Essa ligação fraca, em sedimentos, se dá por meio da adsorção de cátions e ânions às superfícies carregadas de ácidos húmicos, argilominerais e óxidos e hidróxidos de Fe e Mn. Portanto, a dessorção dos íons metálicos dessa fração pode ser feita alterando-se a força iônica da solução (Posselt; Anderson; Weber, 1968), e no protocolo de Tessier é utilizada uma solução de cloreto de magnésio ( $MgCl_2$ )  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  pH = 7 para promover a liberação dos analitos para fase líquida, pelo processo de troca catiônica.

A segunda fração é a ligada a carbonatos, e é suscetível a mudanças de pH. Por isso a solução extratora dessa fração é de acetato de sódio ( $NaCH_3COO$ )  $1 \text{ mol L}^{-1}$  ajustada para pH = 5 com ácido acético ( $CH_3COOH$ ). Assim ocorre a dissolução dos carbonatos pelos íons  $H^+$  da solução ácida (Equação 3) e a liberação dos íons metálicos adsorvidos por atração eletroestática na superfície destes minerais (Span; Gaillard, 1986).



Em seguida, para extrair a terceira fração, ligada a óxidos de Fe e Mn, é utilizada uma solução de cloridrato de hidroxilamina ( $NH_2OH \cdot HCl$ ) em ácido acético 25%, pH = 2. O mecanismo de extração ocorre pela redução dos íons metálicos ligados aos átomos de oxigênio expostos nas arestas do óxidos Fe e Mn (Smith, 1999).

Na extração da quarta fração, ligada a matéria orgânica, utiliza-se uma solução de peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) 30% em ácido nítrico ( $HNO_3$ ) com acetato de amônio ( $NH_4CH_3COO$ )  $0,8 \text{ mol L}^{-1}$ , pH = 2. Essa solução altamente oxidante é aplicada com objetivo de degradar a matéria orgânica e liberar os íons metálicos complexados com moléculas

orgânicas, principalmente ácidos húmicos e fúlvicos. Nessa etapa, a adição do acetato de amônio na solução é para que os íons dissociados desse sal preencham os sítios oxidados do sedimento, prevenindo a adsorção dos analitos a estes.

Enfim, a fração residual, em que se encontra os íons metálicos presentes na estrutura interna dos cristais de minerais primários e secundários dos sedimentos (Smith, 1999), é removida com a decomposição total da amostra, feita com HF e HClO<sub>4</sub> concentrados.

Além da metodologia de Tessier, um outro protocolo frequentemente adotado para extração sequencial de metais é o BCR, desenvolvido pelo programa *Community Bureau of Reference* da Comissão Europeia e cuja versão otimizada (Rauret *et al.*, 1999) é utilizada desde 1999.

No protocolo BCR, os teores de Cd, Cr, Cu, Ni e Zn são separados em quatro frações (F1, F2, F3 e F4). Essas frações são similares às determinadas por Tessier *et al.* (1979), sendo a principal diferença a junção das frações trocável e ligada a carbonatos.

Deste modo, a F1 do protocolo BCR é extraída com uma solução 0,11 mol L<sup>-1</sup> de CH<sub>3</sub>COOH, que solubiliza de uma só vez os íons metálicos fracamente adsorvidos nas partículas de amostra e os ligados aos carbonatos. Depois disso, a F2, chamada de fração redutível, é extraída com NH<sub>2</sub>OH·HCl 0,5 mol L<sup>-1</sup> em HNO<sub>3</sub> 0,01 mol L<sup>-1</sup> a pH = 2. Em seguida a F3, denominada fração oxidável, é solubilizada com uma solução de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% em HNO<sub>3</sub> com NH<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>COO 1 mol L<sup>-1</sup>, pH = 2. Por fim, a F4, fração residual, é determinada a partir da decomposição da amostra com água régia.

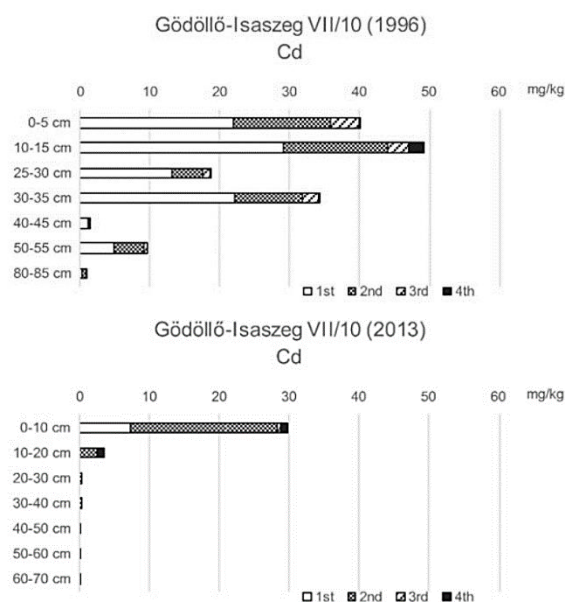
As metodologias de Tessier e BCR ainda seguem sendo aplicadas em diversos trabalhos, seja como forma de estudar o comportamento dos elementos em função das características de amostras ou ambientes (Huang *et al.*, 2020), seja como aplicação para monitoramento de risco de áreas contaminadas (Khan *et al.*, 2021). Além disso, materiais de referência certificados (sedimentos marinhos) já apresentam resultados de extração sequencial seguindo essas duas metodologias (Kumkrong *et al.*, 2021a, 2021b), possibilitando a comparação entre laboratórios. A seguir, algumas aplicações recentes são apresentadas.

No trabalho de Thinh *et al.* (2018), a metodologia de Tessier foi utilizada para estudar o fracionamento de Pb, Cu e Zn em perfis de solo de um estuário no Vietnã, juntamente como um protocolo de extração sequencial para fracionamento de As. A principal diferença da

metodologia para As é que há a separação de duas frações associadas a óxidos e hidróxidos de Fe, Al e Mn: uma para formas amorfas desses minerais, e outra para formas cristalinas. Além disso, os resultados mostraram que a maior parte desses metais se encontravam nas frações de carbonato, óxidos de Fe e Mn e residual, o que pode ser uma consequência do carreamento de coloides no curso de um rio que recebe efluentes de minas e indústrias da China e Vietnã. Da mesma forma, uma maior proporção de arsênio foi encontrada em ambas as frações ligadas a óxidos e hidróxidos de Fe, Al e Mn (Thinh *et al.*, 2018).

Heltai *et al.* (2018) fizeram uma breve revisão bibliográfica sobre problemas e possíveis soluções na aplicação do protocolo BCR, e uma avaliação da mobilidade de EPTs ao longo do tempo. Para a análise temporal da mobilidade dos EPTs, foram analisados sedimentos (perfis de até 70 cm de profundidade) de lagos poluídos na Hungria em duas ocasiões, a primeira em 1996 e a segunda em 2013, tendo em vista que um processo de remediação ocorreu em 2003. Com isso se observou que os valores de EPTs na F1 diminuíram em 2013, sugerindo que os analitos com maior mobilidade contidos nessa fração foram lixiviados pela água corrente. Além disso, houve um aumento da proporção de EPTs na F2, que os autores atribuíram à formação de óxidos insolúveis de Fe e Mn causada pelo processo de remediação em 2003 (Heltai *et al.*, 2018). Na figura 4 se encontram os resultados de Cd para ilustrar esse fenômeno.

**Figura 4** - Teores em mg kg<sup>-1</sup> de Cd em amostras de sedimentos coletadas na forma de perfis.



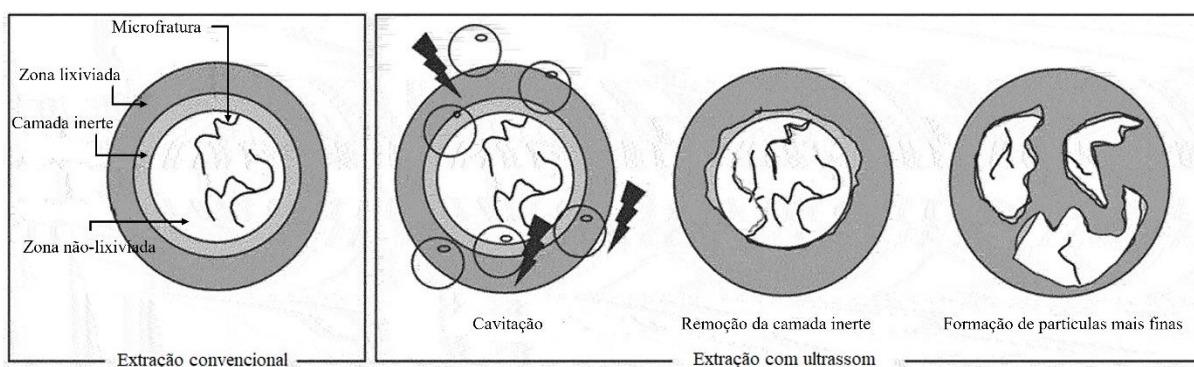
Fonte: Heltai *et al.*, 2018. Adaptado.

Os autores também apresentaram, como perspectivas, otimizações para enfrentar os problemas relacionados à extração sequencial, como a utilização de sistemas de fluxo contínuo

para a extração, o uso de ultrassom para diminuir o tempo, o estudo de fracionamento em outros tipos de amostras como solos, lama e biofilmes (Heltai *et al.*, 2019).

A exposição de sólidos a ultrassom causa mudanças na morfologia da superfície (Suslick; Doktycz, 1989). As ondas de energia ultrassom causam o fenômeno de cavitação nas soluções, onde microbolhas se formam, crescem e implodem na solução. Essas implosões, por sua vez, formam jatos de solução em alta velocidade que atingem as superfícies dos sólidos dispersos na solução (Figura 5) (Bu *et al.*, 2024).

**Figura 5** - Processos envolvidos em uma extração sólido-líquido utilizando ultrassom



Fonte: Bu *et al.*, (2024)

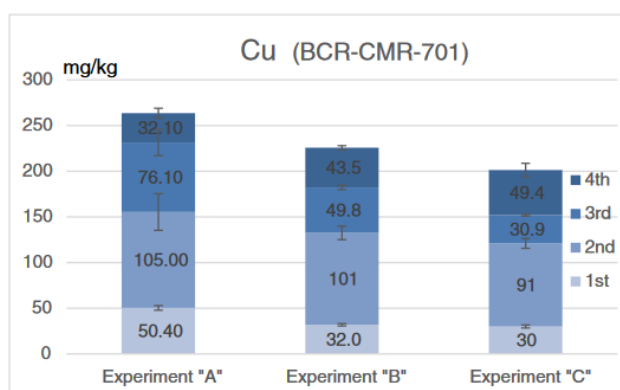
As mudanças estruturais nos sólidos podem ocorrer pelo impacto desses jatos de solução, pela colisão das partículas sólidas decorrente do fluxo turbulento gerado também pela cavitação, ou ainda pela implosão de microbolhas de ar presas nos sólidos da amostra, contribuindo para a formação de fraturas e a eventual fragmentação das partículas (Bendicho *et al.*, 2012). Esses fenômenos levam a uma fragmentação localizada das partículas, causando, portanto, uma mudança nos sítios de ligações dos metais, e quebra de ligações (Priego-Capote; Luque De Castro, 2004).

O trabalho de Kovács *et al.* (2018) descreve uma tentativa de encurtar o tempo do procedimento no protocolo BCR com o uso de ultrassom para substituir a agitação mecânica. Para esse objetivo, os autores relataram três experimentos realizados com o MRC BCR 701: A) procedimento padrão com 16h de agitação mecânica para extrair cada fração, B) 1h de banho ultrassônico seguida de 1h de agitação mecânica para cada etapa de extração e C) 1h de banho ultrassônico para cada etapa de extração, sem agitação mecânica (Kovács *et al.*, 2018).

Os resultados para os testes com ultrassom mostraram que, em média, apenas 77% e 63% do conteúdo de cada fração foi extraído nos experimentos B e C, respectivamente. Na

Figura 6, observa-se o fracionamento de Cu, em que a recuperação de cada fração diminui com a retirada da agitação mecânica. Diante disto, pode-se concluir que o uso de ultrassom para otimizar a extração sequencial BCR ainda se mostra insuficiente para reproduzir os resultados da metodologia original. Um dos motivos para isso pode ser a decantação da amostra no fundo dos tubos, devido a sua posição estática, o que diminui o contato da superfície das partículas da amostra com a solução extratora. Outra razão é o curto período de extração em banho ultrassônico testado, que corresponde a apenas 6,25% do tempo de agitação no protocolo original.

**Figura 6** - Concentrações de cobre nas quatro frações do protocolo BCR



Legenda: Experimento A - apenas com agitação mecânica por 16h; Experimento B - 1h de banho ultrassônico + 1h de agitação mecânica; Experimento C - apenas 1h de agitação mecânica. Fonte: Kovács *et al.*, 2018

Um dos problemas da extração sequencial é a dificuldade de padronizar a agitação das amostras com a solução extratora. Muitos artigos citam um procedimento, mas modificam o tipo de agitador utilizado, a velocidade de rotação (rpm) do agitador e o tempo de agitação. Isso poderia gerar diferenças nos resultados obtidos por diferentes condições de agitação, podendo levar a uma comparação incorreta entre estudos diferentes (Bacon; Davidson, 2008). Diante disso, a troca de agitação por sonicação é uma possibilidade de reduzir as diferenças interlaboratoriais na metodologia, uma vez que os equipamentos de banho de ultrassom são mais semelhantes do que os diferentes tipos de agitadores.

Há ainda algumas metodologias de extração sequencial alternativas às já citadas, que se concentram em desenvolver procedimentos que se adequem a alguma propriedade específica da amostra ou a extrair outros elementos que não estão inclusos nas metodologias de Tessier e BCR. Alguns exemplos são o procedimento para separar seis frações de metais em sedimentos ricos em ferridrita (Leermakers *et al.*, 2019), outro com três etapas para o fracionamento de Cd

em tabaco (Cuello-Núñez *et al.*, 2018), e um que determina sete frações de As, Ni, Cr, Zn, Cu e Hg em solos (Couic *et al.*, 2018).

A principal limitação da extração sequencial é a sua falta de especificidade (Bacon; Davidson, 2008; Vasques *et al.*, 2020), desta forma, um metal ligado a apenas uma fase mineral pode ter 50% de seu teor extraído em uma fase e os outros 50% extraídos em outra. Também é difícil manter a distribuição original de um elemento na amostra intacta, uma vez que processos do preparo de amostra como secagem e maceração podem alterar o fracionamento do elemento em sedimentos. Além disso, ainda há uma escassez de materiais de referência certificados com resultados de extrações sequencial para EPTS, o que é um desafio para a validação das metodologias

Apesar disso, a extração sequencial é uma técnica amplamente aplicada desde o fim da década de 1970 para o fracionamento de metais em amostras sólidas, e seu uso segue em ascensão especialmente para análise ambiental, mesmo com dificuldades como o longo tempo de experimentos e dúvidas sobre a alteração da amostra pelas soluções extratoras. Em contrapartida, a maior vantagem dessa metodologia é que ela pode fornecer mais detalhes sobre um elemento do que apenas a sua concentração total, e assim ser uma ferramenta para estudar a solubilidade e o fracionamento de EPTs em amostras sólidas.

### **2.3.2. Análise de fracionamento de mercúrio**

Por ser um metal que apresenta espécies voláteis a temperatura ambiente, o Hg não é um analito de fácil manipulação e determinação (Reis *et al.*, 2016). Cuidados extras devem ser tomados nos procedimentos aos quais as amostras são submetidas para que a temperatura não se eleve, ou para que não se perca os analitos mesmo à temperatura ambiente. Diante disso, metodologias de preparo de amostras que favoreçam a formação de espécies voláteis devem ser evitadas.

A técnica mais robusta para especiação de Hg é a espectroscopia de absorção de raios-x (XAS), que utiliza radiação síncrotron (Clough *et al.*, 2018). A XAS tem maior especificidade, sendo capaz de fornecer informações sobre o estado de oxidação e a vizinhança dos átomos de mercúrio (O'Connor *et al.*, 2019; Skyllberg *et al.*, 2021), porém o alto custo dos equipamentos e a complexa infraestrutura necessária para os ensaios torna o acesso a ela limitado. Devido a isso, técnicas como a extração sequencial e a dessorção térmica em etapas

são ainda muito utilizadas como alternativas, porque já conseguem fornecer informações importantes sobre a solubilidade e biodisponibilidade de espécies em solos e sedimentos e, se combinadas com outros métodos de especiação como análise de isótopos, conseguem dar um panorama ainda mais completo do ciclo biogeoquímico do Hg (Reis *et al.*, 2016).

### **2.3.2.1. Extração sequencial para análise de fracionamento de Hg em sedimentos**

Em um procedimento de extração sequencial, cada fração do HgT (mercúrio total) correspondente a diferentes tipos de interações com a matriz é removida desta em etapas separadas e consecutivas. Além disso, essas frações e as espécies nelas contidas podem ser classificadas quanto à sua mobilidade, reatividade, ou tipos de interação com a matriz (fraca ou fortemente ligado, adsorvido, absorvido) (Reis *et al.*, 2016).

A extração sequencial, apesar de não ser capaz de realizar a especiação de mercúrio com especificidade, ainda apresenta pontos fortes para justificar sua utilização em amostras sólidas de interesse ambiental: tem procedimentos fáceis de serem reproduzidos e não necessita de equipamentos e reagentes caros para sua realização e fornece informações sobre a fracionamento do Hg.

O procedimento desenvolvido por Bloom *et al.* (2003) é um que tem demonstrado alto potencial, uma vez que, desde sua publicação, vem sendo utilizado por muitos trabalhos na área de análise ambiental de Hg, o que indica uma boa reprodutibilidade, além de contemplar, na classificação das frações, não só propriedades químicas das espécies, mas também suas formas de interação com a matriz.

A metodologia de Bloom *et al.* (2003) consiste em uma extração de cinco frações de Hg, e foi desenvolvido através da separação de espécies de Hg em uma amostra artificial (caulinita) fortificada com sais de mercúrio (Bloom *et al.*, 2003).

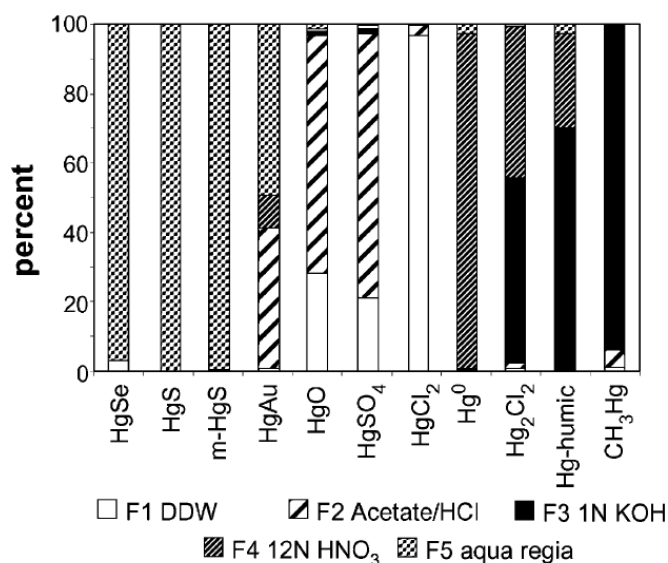
O procedimento (Tabela 1) começa pela extração da fração de Hg solúvel em água, com a aplicação de água deionizada como solução extratora. Nesta etapa, as espécies mais extraídas na solução são sais inorgânicos de mercúrio como  $\text{HgCl}_2$  e  $\text{HgSO}_4$ , mas também podem estar presentes  $\text{HgO}$  e outras espécies que estejam complexados com íons inorgânicos ou orgânicos e que são altamente solúveis em água (Figura 7).



**Tabela 1** – Resumo das etapas da extração sequencial de Hg desenvolvida por Bloom *et al.* (2003)

Fração	Espécies alvo	Reagentes utilizados
F1 – Hg solúvel em água	HgCl <sub>2</sub> , HgSO <sub>4</sub> ,	Água deionizada
F2 – Hg solúvel em ácido gástrico	HgO	CH <sub>3</sub> COOH 0,1 mol L <sup>-1</sup> + HCl 0,01 mol L <sup>-1</sup>
F3 – Hg ligado a matéria orgânica	Hg-MO (MO = ácidos fúlvicos, ácidos húmicos), MeHg	KOH 1,0 mol L <sup>-1</sup>
F4 – Hg elementar	Hg <sup>0</sup> , Hg na estrutura interna de minerais, Hg ligado a compostos organossulfurados amorfos	HNO <sub>3</sub> 12,0 mol L <sup>-1</sup>
F5 – Hg residual	HgS, HgSe	Água régia (HNO <sub>3</sub> + HCL 1:3)

**Figura 7** - Porcentagem de compostos puros extraídos em cada fração do procedimento de extração sequencial de Bloom *et al.* (2003)



Fonte: Bloom *et al.*, 2003

A segunda fração (Hg solúvel em ácido gástrico) é extraída com uma solução de CH<sub>3</sub>COOH 0,1 mol L<sup>-1</sup> + HCl 0,01 mol L<sup>-1</sup>, este último utilizado para alcançar um pH = 2. Essa solução simula o ácido gástrico, encontrado no estômago de mamíferos, e remove das amostras as espécies fracamente ligadas a superfícies de partículas coloidais e que se tornam solúveis em meio ácido. O principal sal inorgânico extraído nessa fração é o HgO, mas também podem ser encontrados HgCl<sub>2</sub>, HgSO<sub>4</sub>, além de amálgama de Hg com ouro (HgAu) e até mesmo uma pequena quantidade de MeHg.

Em seguida, a terceira fração (Hg ligado a matéria orgânica) é extraída com solução oxidante de KOH 1,0 mol L<sup>-1</sup>, e são removidos complexos de Hg com ácidos húmicos e fúlvicos e espécies organomercuriais como MeHg e Me<sub>2</sub>Hg.

Posteriormente, na quarta fração (Hg elementar) utiliza-se HNO<sub>3</sub> 12,0 mol L<sup>-1</sup>, que é um ácido fortemente oxidante e em concentração elevada, para extrair as espécies oxidáveis restantes, ou de menor mobilidade. Assim, podem ser encontrados nesta fração Hg<sup>0</sup>, complexos com ácidos húmicos, Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, além de uma pequena porção de amálgama HgAu. Essas espécies de baixa mobilidade põem inclusive fazer parte da estrutura interna de minerais formados por intemperismo na matriz da amostra.

Por último, a quinta fração (Hg residual) é analisada depois da digestão da amostra com água régia (mistura de 1 parte de HNO<sub>3</sub> com 3 partes de HCl, ambos concentrados). Nesta etapa são solubilizados principalmente os minerais de mercúrio e compostos muito estáveis e insolúveis: HgS (cinábrio), m-HgS (*meta*-cinábrio) e HgSe. Entretanto, uma a amálgama HgAu também é dissolvida nessa etapa.

O mercúrio mais difícil de ser removido da amostra, que é encontrado nas frações residual ou na extraída com HNO<sub>3</sub> concentrado, tende a ser mais imobilizável do que o Hg extraído nas etapas iniciais da extração sequencial, mas não deixa de ser importante de avaliar, pois é a fração encontrada em maior proporção em estudos em locais onde há inserção de Hg(0) antropogênico, e este tende a ser transformado em espécies mais estáveis e encontrados nas frações mais insolúveis (Crowther *et al.*, 2021; Kim; Rytuba; Brown, 2004)

Um aspecto importante do trabalho de Bloom *et al.* (2003), é que compostos puros foram adicionados à amostra artificial individualmente, obtendo onze amostras, cada uma com um composto de Hg. Logo, não podemos assumir que, na presença de duas ou mais dessas espécies, não haja interação entre elas. Os compostos Hg-MO, por exemplo, podem ter mais de um sítio de ligação com Hg, além do que já está ocupado, e uma interação com sais inorgânicos ou Hg elementar poderia levar a uma redistribuição dessas espécies, quebrando ligações de Hg<sup>2+</sup> com ligantes inorgânicos (O<sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) e formando novas ligações Hg-MO. Da mesma forma, o Hg<sup>0</sup> poderia formar ligações Hg-MO, mudando seu número de oxidação para +2.

Uma outra observação é que quando os compostos puros são adicionados, primeiro eles podem interagir com a matriz da amostra, mudando sua especiação, e em seguida, quando

entram em contato com as soluções de extração, eles também podem se transformar em outras espécies. O  $\text{Hg}^0$ , por exemplo, pode ter sido oxidado pelas soluções da F2 e da F3 e readsorvido nos grãos de caulinita (material utilizado para preparar a amostra artificial). Portanto, não é possível afirmar que as espécies adicionadas são as mesmas extraídas.

Essa falta de especificidade já era uma característica conhecida dos procedimentos de extração sequencial, portanto, a sua aplicação exige cautela no momento de nomear as frações e atribuir espécies individuais a cada etapa de extração. Isso não impede, no entanto, que a metodologia de Bloom *et al.* (2003) seja utilizada para estudar o comportamento do Hg e seu ciclo biogeoquímico em um sistema, considerando que cada fração representa uma porção do mercúrio que interage de forma diferente com a matriz de uma amostra. Esses motivos levaram à escolha dessa metodologia como base para este trabalho.

Além disso, a extração sequencial pode ser utilizada em conjunto com técnicas complementares para o estudo do ciclo biogeoquímico do Hg. A difratometria de raios-x (DRX) é um exemplo, em que as informações da mineralogia de uma amostra pode mostrar quais os possíveis sítios de ligação disponíveis para o mercúrio. Além disso, a análise de carbono pode ser interessante para relacionar a concentração de mercúrio em uma fração oxidável com o teor de matéria orgânica em uma amostra.

Outra maneira de complementar as informações da extração sequencial é utilizando outras extrações seletivas simples, como a *toxic characteristic leaching procedure* (TCLP) (Bloom *et al.*, 2003) ou extração de MeHg (Gutiérrez-Mosquera *et al.*, 2020; Liang *et al.*, 2019; Pinedo-Hernández; Marrugo-Negrete; Díez, 2015; Wadle *et al.*, 2024; Ziaei *et al.*, 2023). Um outro método de separação utilizado são as membranas ou filmes finos para difusão (DGT), que separam o Hg lábil (Wadle *et al.*, 2024; Ziaei *et al.*, 2023).

As técnicas complementares para estudo do ciclo biogeoquímico do mercúrio serão discutidos mais à frente na seção 2.3.2.2, mas já podem ser observadas no Quadro 1, que lista alguns trabalhos que utilizaram a metodologia de Bloom *et al.* (2003) e a proporção de Hg em cada fração (quando a informação estava disponível). A seleção das referências nesse quadro foi feita levando em consideração os trabalhos mais recentes, os tipos de amostras analisadas e as técnicas complementares utilizadas.

**Quadro 1** – Comparação de alguns trabalhos realizados com a metodologia de extração sequencial desenvolvida por Bloom *et al.* (2003)

<b>Amostras</b>	<b>F1</b>	<b>F2</b>	<b>F3</b>	<b>F4</b>	<b>F5</b>	<b>Metodologias complementares ou adaptações</b>	<b>Referência</b>
Sedimentos de área impactada por mineração de ouro	1,7%	4,7%	48,4%	28,5%	18,7%	Determinação de MeHg	Pinedo-Hernández; Marrugo-Negrete; Díez, 2015
Solos e sedimentos de área de mina de carvão	0,057% <sup>a</sup>	3,44% <sup>a</sup>	25,7% <sup>a</sup>	49,2% <sup>a</sup>	21,7% <sup>a</sup>	Determinação de MeHg e de Hg em arroz plantado na área	Liang <i>et al.</i> , 2019
	0,36% <sup>b</sup>	8,55% <sup>b</sup>	68,2% <sup>b</sup>	14,7% <sup>b</sup>	8,15% <sup>b</sup>		
Solo de uma área contaminada com HgCl <sub>2</sub>	1,73%	16,7%	- <sup>c</sup>	47,1%	34,4%	Determinação de isótopos de Hg	Brocza <i>et al.</i> , 2019
Perfis de sedimentos de um rio em uma área poluída na Itália	0,3%	<LD	4,2%	93,1%	2,3%	Fracionamento de outros metais tóxicos	Emili <i>et al.</i> , 2016
Bauxitas	<LD	<LD	23,7 a 76,9%	<LD a 37,3%	9,7 a 55,3%	Comparação com perfis de termodessorção	Staun <i>et al.</i> , 2018
Sedimentos de lagos em zonas do ártico e subártico	0,5 a 2,3%	0,2 a 1%	60 a 87%	9 a 33%	4 a 9%	Estudo da variação temporal de THg por meio de perfis de sedimentos	Outridge <i>et al.</i> , 2019
Solos de mangue de área contaminada por indústria cloro-alcalina	<LD	<LD	até 47%	33 a 100%	0,09 a 2,93%	Determinação de Hg em biota para investigar bioacumulação	Araújo <i>et al.</i> , 2019

Sedimentos de um golfo contaminado por mineração	0,08 a 0,18%	0,04 a 0,18%	0,71 a 1,47%	32,6 a 59,7 %	39,3 a 56,7%	Análise de perfis de termodessorção de mercúrio nas amostras	Covelli <i>et al.</i> , 2021
Sedimentos de leito de um rio contaminado com rejeito industrial	0,1 a 1,6%	>0,1 a 0,5%	1,5 a 20,5%	6,5 a 34,4%	60,9 a 87,5%	Determinação de assinaturas isotópicas do Hg nos sedimentos	Crowther <i>et al.</i> , 2021
Sedimentos de poços abandonados de garimpo de ouro artesanal	0,14%	0,44%	41,7%	48,8%	8,9%	Determinação de MeHg	Gutiérrez-Mosquera <i>et al.</i> , 2020
Sedimento de área alagada construída artificialmente	<10%	<10%	>90%	<10%	<10%	Dopagem com isótopos, determinação de MeHg e Hg lábil por difusão em membrana fina	Wadle <i>et al.</i> , 2024
Solos e rejeitos de área de mina de Hg	...	...	...	...	>57%	Modificação da F2 – troca do reagente para NH <sub>4</sub> OAc 1 mol L <sup>-1</sup>	Zhao <i>et al.</i> , 2023
Sedimentos de margem de um rio contaminado com sulfato de mercúrio	0,5%	1,9%	5,5%	...	...	Determinação de MeHg e Hg lábil por difusão em membrana fina	Ziaei <i>et al.</i> , 2023

---

THg – mercúrio total; a – sedimentos; b – solo; c – etapa não realizada devido ao baixo teor de matéria orgânica na amostra; LOQ - limite de quantificação.

Os trabalhos apresentados no Quadro 1 mostram uma recorrente associação da metodologia de extração sequencial com técnicas para quantificação de MeHg e de determinação de Hg em bioindicadores. Isso revela que um dos focos das pesquisas nessa área é a identificação das consequências da contaminação de mercúrio, e que há uma lacuna de trabalhos que propõe otimizações da metodologia ou tentam investigar melhor os processos moleculares envolvidos nas extrações.

Um dos poucos exemplos, no trabalho de Gutierrez-Mosquera *et al.* (2020), realizado com amostras de lagos com alto teor de matéria orgânica e contaminação industrial, observou-se que a maior parte do Hg foi extraído nas frações F3 (KOH 1M) e F4 (HNO<sub>3</sub> 12M), o que mostra que a metodologia pode não ser seletiva para as espécies de mercúrio na amostras, mas reflete as características da área de estudo, o que é desejado em estudos ambientais porque sabe-se que a distribuição de mercúrio, assim como outros elementos, depende de variáveis como presença de matéria orgânica, mineralogia, granulometria e tipos de rocha e minerais que compõe a amostra, e esses fatores vão definir os sítios de ligação aos quais as espécies de Hg vão se associar (Gutiérrez-Mosquera *et al.*, 2020).

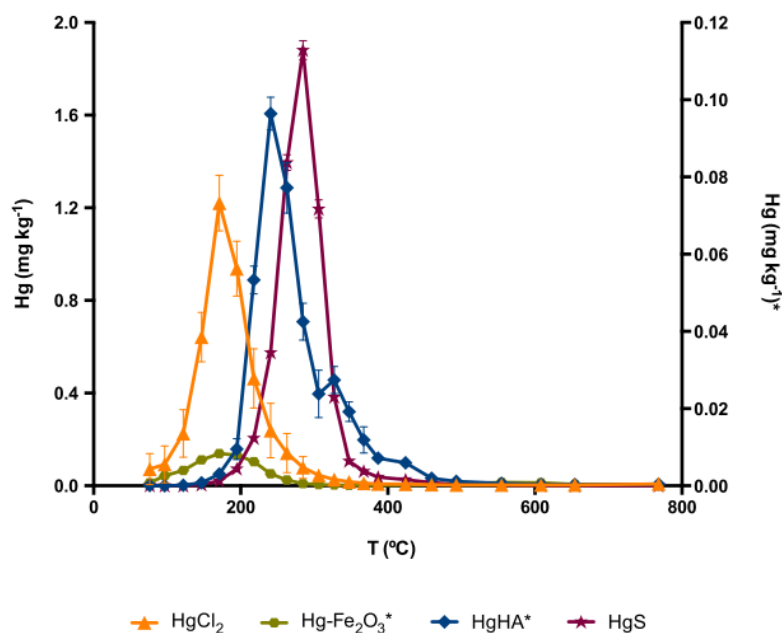
Vasques *et al.* (2020) aponta outra limitação do procedimento original de Bloom e de extrações sequenciais em geral porque elas funcionam com boa recuperação para amostras preparadas artificialmente (~80%), mas não para amostras de solos tropicais (~60%). Além disso o trabalho propõe a adição de mais uma etapa (HCL 6 mol L<sup>-1</sup>) no protocolo de Bloom para adaptá-lo a amostras de solos tropicais com alto teor de óxidos e hidróxidos de Fe, Al e Mn.

Uma das modificações já propostas para fracionamento de outros EPTs pelo protocolo BCR é o uso de sonicação como alternativa à agitação mecânica (Kovács *et al.*, 2018), mas ainda faltam trabalhos que mostrem uma melhora consistente no procedimento e resultados de recuperação comparáveis ou maiores do que os procedimentos com agitação mecânica, especialmente para fracionamento de mercúrio. Outra dúvida relacionada ao uso de sonicação em extrações sequenciais é se a diferença de mecanismos de quebra de ligações e interações intermoleculares decorrente da substituição da agitação mecânica não acarretaria resultados que não devem ser comparados com os dos procedimentos que utilizam agitação mecânica.

### 2.3.2.2. Técnicas complementares

Um método alternativo para realizar o fracionamento de mercúrio é a espectroscopia de absorção atômica combinada com termodessorção (TDAAS). Nesta técnica, a identificação das espécies é feita através de picos formados pela sublimação do Hg na amostra em diferentes temperaturas, uma vez que cada espécie de Hg é liberada da matriz da amostra em uma temperatura diferente (Reis *et al.*, 2016) (Figura 8).

**Figura 8** - Gráfico de termodessorção de compostos de Hg puros



Legenda: a concentração de Hg para os compostos Hg-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e HgHA (*humic acids*) está representada no eixo y do lado direito, e a concentração para HgCl<sub>2</sub> e HgS está representada no eixo y do lado esquerdo. Fonte: Reis *et al.*, 2015.

Apesar de ser possível identificar bem os picos em experimentos com compostos puros, a análise de TDAAS em amostras reais não possibilita a completa separação de espécies de Hg, por isso essa técnica também deve ser combinada com outras para que se possa fazer uma discussão mais aprofundada dos resultados. É um exemplo da combinação de TDAAS com extração sequencial é o trabalho de Staun *et al.* (2018), em que resultados referentes à presença, em bauxitas, de cinábrio (HgS) e Hg ligado à matéria orgânica foram obtidos tanto por termodessorção quanto por extração sequencial (Staun *et al.*, 2018) (Quadro 1).

Outro método complementar é a análise da composição isotópica de uma amostra, que mostra se esta está enriquecida em isótopos mais leves ou mais pesados de Hg e, a partir da análise em materiais de possíveis fontes do analito (rochas originárias dos solos e sedimentos locais, rejeitos industriais ou de minas, lodo de esgoto, escoamento urbano etc.), é possível

comparar as assinaturas isotópicas e examinar se o Hg nas amostras tem composição isotópica mais semelhante à do *background* geológico (rocha) ou à dos produtos de processos antrópicos (rejeitos, etc.) (Wiederhold, 2015).

Em razão de a análise de isótopos poder ser utilizada para traçar fontes de poluição e relacionar o mercúrio presente em amostras ambientais a processos industriais ou naturais, ela oferece uma grande contribuição a trabalhos de fracionamento de mercúrio, porque pode indicar a fonte de cada fração ou espécie encontradas em uma amostra. Então, nessa linha, alguns trabalhos já utilizaram a combinação com a extração sequencial para estudar o impacto de atividade de indústrias em solos e sedimentos, e encontraram resultados que possibilitaram ver uma clara influência desse tipo de atividade na composição geoquímica e isotópica das amostras (Brocza *et al.*, 2019), ou puderam concluir que o Hg no local de estudo é advindo de fontes heterogêneas naturais e antropogênicas (Grigg *et al.*, 2018).

Como uma alternativa, as extrações seletivas simples são um dos métodos mais utilizados em paralelo com a extração sequencial de Bloom *et al.* (2003), principalmente as aplicadas para análise de metilmercúrio, como pode ser observado no Quadro 1. Essas extrações são procedimentos que consistem na utilização de apenas uma solução extratora nas amostras sólidas, com o objetivo de capturar apenas uma fração ou espécie de Hg específica. Um exemplo é extração de MeHg realizada pela lixiviação com solução de  $\text{CuSO}_4$  em  $\text{HNO}_3$  seguida de extração com  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (Liang *et al.*, 2019).

Outro exemplo é o trabalho de Yu *et al.*, 2012, em que a extração sequencial é combinada com extrações seletivas simples para estudar não só o fracionamento do Hg, mas também sua biodisponibilidade em sedimentos de um estuário de área urbanizada na China. Em uma das extrações seletivas, se utilizou fluidos intestinais da espécie *Sipunculus nudus* para extrair Hg dos sedimentos e, os resultados mostraram que a quantidade de Hg encontrada nesta solução extratora foi maior do que a encontrada na soma das frações F1 e F2. Isso levou aos autores sugerirem que uma pequena quantidade de Hg das frações F3 e F4 possam estar biodisponíveis (Yu *et al.*, 2012).

#### **2.4. Espectroscopia de absorção atômica (AAS) aplicada à determinação de mercúrio**

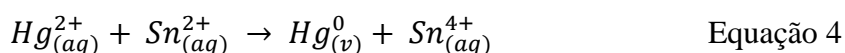
As técnicas de separação para fazer o fracionamento do mercúrio precisam ser utilizadas em conjunto com técnicas de detecção, sendo que as mais comuns para determinação de



mercúrio são as espectroscopias de absorção atômica (AAS) e fluorescência atômica (AFS). Essas duas técnicas são baseadas em fenômenos de interação do analito com a luz.

Nas técnicas AAS e AFS, existem algumas formas de atomizar o analito, entre elas a geração de vapor frio, a atomização em chama, a atomização eletrotérmica e o plasma indutivamente acoplado. Dentre estas, para o mercúrio, as mais comuns são a geração de vapor frio e a atomização eletrotérmica, que por sua vez também pode ser em forno de grafite ou em uma câmara de dessorção térmica.

Os instrumentos para análise de mercúrio que utilizam a geração de vapor frio (CVAAS e CVAFS) operam com a realização de uma reação de redução do  $Hg^{2+}$  presente na solução de amostra por um agente redutor, por exemplo o estanho (Equação 4), processo que gera mercúrio elementar no estado gasoso. Depois, um gás de arraste é borbulhado na solução e o vapor de mercúrio é carregado até a célula analítica (Gil *et al.*, 2015). Logo, observa-se que essa técnica exige que a amostra esteja em estado líquido para a análise, o que torna o preparo de amostra mais longo e trabalhoso e aumenta as possibilidades de introdução de erros no protocolo analítico. Além disso, deve-se levar em conta que uma grande quantidade de resíduos contendo estanho, permanganato de potássio ou tetrahydroborato de sódio (opções de agentes redutores) é gerada, o que agrega à análise um impacto ambiental, a depender do tratamento dado aos resíduos. Em contrapartida, a geração de vapor frio é amplamente utilizada, porque permite limites de detecção da ordem de  $ng\ L^{-1}$  na CVAFS e  $\mu g\ L^{-1}$  na CVAAS, pelo baixo custo dos reagentes utilizados e altas reprodutibilidade e repetibilidade.



Quanto à atomização eletrotérmica (ETAAS), nesse tipo de técnica, o analito é atomizado através da queima da amostra em um forno aquecido por resistências elétricas. Nos equipamentos que utilizam forno de grafite, uma rampa de temperatura (de até 3000°C) é estabelecida e o analito é liberado da amostra, vaporizado e atomizado durante o tempo de análise (Bermejo-Barrera *et al.*, 1999). A principal desvantagem da ETAAS está no tempo de análise, que pode chegar a mais de uma hora por amostra, dependendo da rampa de temperatura programada.

A atomização por dessorção térmica (TDAAS), utiliza também resistências elétricas para aquecer um forno e liberar o analito da amostra. Nessa técnica, não é utilizada rampa de temperatura, porque a amostra é introduzida no forno já quente, na temperatura ideal para

decomposição da amostra e vaporização do mercúrio, depois o vapor contendo o analito é carregado por um fluxo de gás até uma outra câmara de aquecimento, onde é atomizado (Panichev; Panicheva, 2015). Além disso, em alguns equipamentos, são incorporados os processos de amalgamação do Hg em uma folha de ouro e seu subsequente aquecimento, para que ocorra a liberação do analito para a célula analítica (Reis *et al.*, 2015), deste modo o Hg pode ser pré-concentrado, diminuindo o limite de detecção da técnica.

A ETAAS e a TDAAS possibilitam a análise direta de amostras sólidas, o que é uma vantagem porque elimina do preparo de amostras as etapas de decomposição e solubilização (digestão ácida), além de diminuir as chances de que amostras com baixa concentração do analito sejam muito diluídas e fiquem abaixo dos limites de detecção e quantificação. Além disso, o LD e o LQ são menores do que na CVAAS. Dentre TDAAS e ETAAS, a primeira tem como vantagens um menor tempo de análise, e um menor custo de operação por não precisar de gases inertes, uma vez que os equipamentos utilizam gás do ambiente comprimido.

Considerando todos os aspectos apresentados nessa fundamentação teórica, contata-se uma falta de pesquisas sobre o fracionamento ou especiação de mercúrio em amostras de garimpo de ouro na Amazônia. Observa-se ainda que o Rio Madeira é um bom candidato para estudar o risco do mercúrio utilizado no garimpo de ouro, uma vez que há uma intensa atividade de dragas garimpeiras em seu curso. Diante disso, a hipótese apresentada neste trabalho é de que o fracionamento do mercúrio em um rejeito de draga garimpo de ouro pode contribuir para entender seu comportamento nesse tipo de material, além de possibilitar uma avaliação de risco considerando as características biogeoquímicas do rejeito e do ambiente onde ele pode ser descartado. Para esse fim, também se pretende adaptar a metodologia de extração sequencial de Bloom *et al.* (2003) a uma amostra de rejeito de garimpo de ouro, levando em conta sua caracterização geoquímica e tentando diminuir o tempo de experimento.

### **3. OBJETIVOS**

#### **3.1. Objetivo Geral:**

Utilizar um procedimento de extração sequencial (PES) para fazer uma avaliação de risco ambiental associado ao Hg no rejeito de uma draga de garimpo de ouro no Rio Madeira.

#### **3.2. Objetivos específicos:**

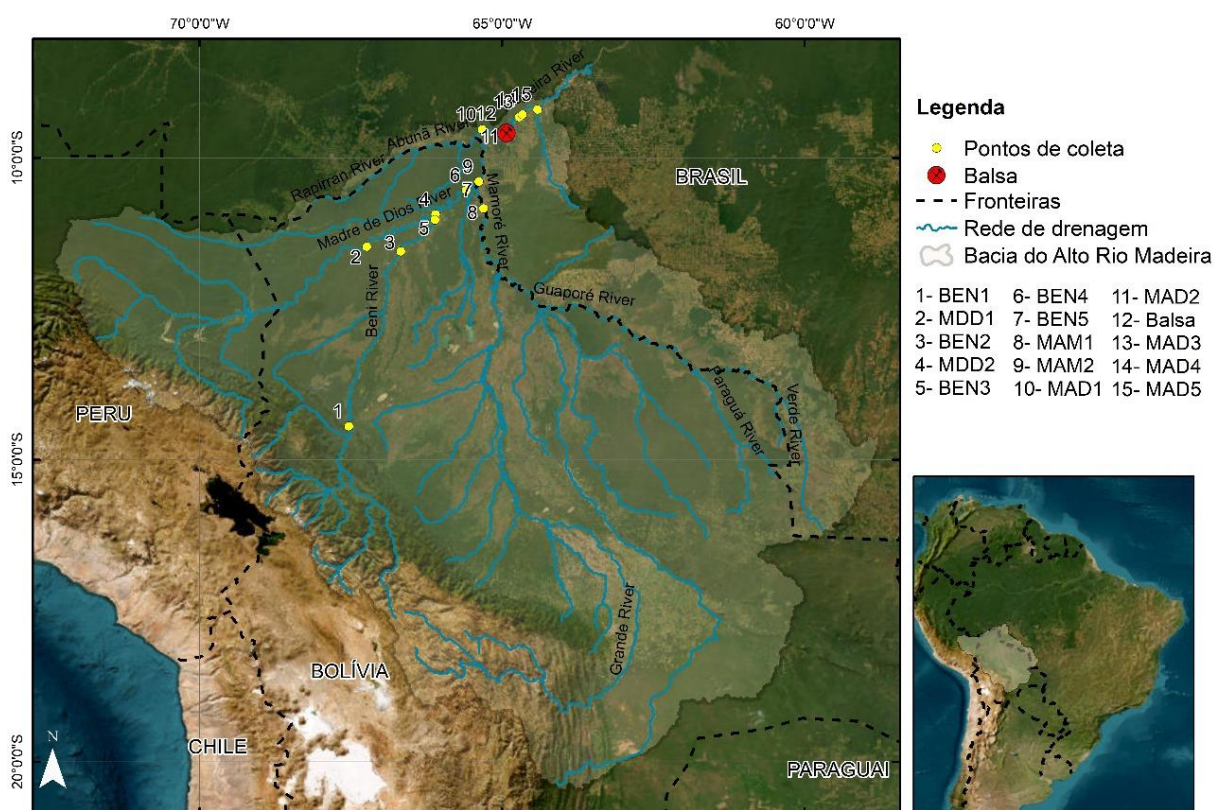
- Caracterizar amostras de sedimento e MPS da Bacia do Alto Rio Madeira (BARM)
- Identificar distribuição de Hg em amostras de sedimento e MPS da BARM
- Propor um procedimento de extração sequencial (PES) adaptado para fracionamento de Hg em amostras de rejeito de garimpo de ouro;
- Otimizar um protocolo de extração sequencial de mercúrio;
- Investigar as mudanças na composição química da matriz de amostra durante o PES de mercúrio;
- Estudar o fracionamento de Hg em rejeito de draga de garimpo de ouro;
- Avaliar risco ambiental associado ao rejeito de garimpo de ouro no Rio Madeira.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. Área de estudo

A região estudada é localizada na Bacia do Alto Rio Madeira (BARM) (Figura 9). A litologia desta bacia é composta por rochas ígneas, vulcânicas, vulcanossedimentares, sedimentares e metamórficas, compreendendo quatro unidades geomorfológicas: escudo do Brasil central, planície amazônica, Andes e arco de Fitzcarraldo. Os rios da região são classificados como rios de água branca com grande abundância de material em suspensão e pH entre 6 e 7 (Molina-Carpio *et al.*, 2017).

**Figura 9** - Mapa da Bacia do Alto Rio Madeira e pontos de coleta



Legenda: UMRB – sigla em inglês para Bacia do Alto Rio Madeira

O Rio Madeira tem um perímetro de massa de água de 2.752,39 km, com uma área de 1.566,03 km<sup>2</sup>. É o segundo maior tributário do Rio Amazonas e contribui com aproximadamente 50% da carga de sedimentos deste. A sua origem é a confluência dos Rios Mamoré e Beni. Sua carga de sedimentos suspensos apresenta composição geológica característica das regiões andinas (rochas sedimentares e vulcânicas) e do escudo do Brasil

central (rochas ígneas e metamórficas) (Ayes Rivera *et al.*, 2019; Leite *et al.*, 2011). A vazão medida no período de coleta foi de 29130 m<sup>3</sup>/s.

#### **4.2. Coleta, armazenamento e preparo de amostras**

Foram coletadas dezoito amostras de sedimentos e quatorze de material particulado suspenso (MPS) em quinze pontos indicados no mapa (Figura 9) no período de março a abril de 2022, período de águas altas, por uma equipe de pesquisadores dos projetos Spectrosed (IG-UnB) e HYBAM (IRD-França). A coleta dos sedimentos foi feita no centro do curso d'água (leitos dos rios) e nas margens dos rios (quando acessíveis). Nas margens, os sedimentos foram coletados com o próprio saco amostrador (Figura 10A), e no centro, com um amostrador artesanal feito em campo (Figura 10B).

Para obtenção do (MPS), a água dos rios foi coletada em garrafas de plástico Nalgene, e depois foram filtradas em unidades de filtração, utilizando membranas de poros de 0,22 µm de nitrocelulose (MCE Membrane, MF-Millipore®) no hotel no mesmo dia de sua coleta.

Também foram coletadas amostras de sedimentos dragados e rejeito de garimpo de ouro em uma draga no curso do Rio Madeira. Nessa draga, os sedimentos que estavam sendo dragados foram coletados em um cano anterior ao local onde é feita a separação gravimétrica em carpetes, e o rejeito foi coletado dentro de um tanque onde estavam sendo armazenados temporariamente os sedimentos depois da mistura com Hg e separação da amálgama de Au e Hg (Figura 10C).

As amostras de sedimentos foram armazenadas em sacos plásticos e organizadas em caixas plásticas. Já as garrafas com água dos rios foram armazenadas em caixas térmicas até o momento da filtração. Posteriormente, as membranas com MPS foram armazenadas individualmente em placas com tampa. Todos os materiais coletados foram transportados até o Laboratório de Geoquímica (LAGEQ) do IG-UnB para preparo de amostras.

No laboratório, os sedimentos e rejeito foram homogeneizados dentro dos sacos plásticos de amostragem, misturando o material dentro de cada saco. Após essa homogeneização, uma porção de cada foi transferida para um cadinho de porcelana e levada para secar em estufa a 40°C. Após secos, os sedimentos foram peneirados para separação da fração menor que 63 µm (argila e silte). A fração mais fina foi triturada em almofariz e pistilo de ágata e armazenada em frascos plásticos de acrílico até a análise.

**Figura 10** - Coleta de amostras



Legenda: A - coleta de sedimentos na margem. B - coleta de sedimentos de fundo com amostrador artesanal. C – coleta de rejeito em draga de garimpo de ouro.

As membranas com MPS também foram secas em estufa a 40°C. Posteriormente, os sólidos foram removidos das membranas com auxílio de um estilete de aço inoxidável e transferidos para tubos Eppendorf® de 2 mL.

Todos os materiais utilizados na coleta e análise passaram por limpeza em banho de HNO<sub>3</sub> de 5 a 20% durante no mínimo 24h, seguida de enxague tríplice com água MilliQ ou Nanopure (resistividade = 18,0 ± 0,2 MΩ.cm<sup>-1</sup>) e secagem em *cleanbox* (no LAGEQ) ou recipiente plástico semifechado no Laboratório de Química Analítica Ambiental (LQAA – IQ – UnB).

### **4.3. Mineralogia**

A composição mineralógica do sedimentos de rio, rejeito e resíduos de cada etapa da extração sequencial foi determinada na fração <63 µm por difração de raios-X com o difratômetro Rigaku®, Ultima IV (Laboratório de Raio-X, IG-UnB) utilizando radiação Cu Kα ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ), operando em 45 kV e 15 mA. O intervalo 2θ foi de 2° a 60° com varredura de 2°/min. A identificação dos minerais foi feita a partir de seus picos característicos no software Jade®.

### **4.4. Microscopia eletrônica**

Para identificar a morfologia microscópica e a composição química dos grãos, foi realizado a análise do rejeito macerado por microscopia eletrônica de varredura acoplada a espectroscopia de dispersão de raios-x (MEV-EDX). Para isso, uma porção da amostra foi depositada em uma fita adesiva dupla face e analisada sem metalização no equipamento Jeol JSM-7000F, 15 kV no Laboratório de Microscopia e Microanálise no Instituto de Biologia – UnB.

### **4.5. Determinação de carbono orgânico total**

A determinação de carbono orgânico total (COT) em sedimentos e MPS foi realizada em um analisador elementar LECO® CHNS/O, modelo TruSpec Micro no Laboratório Integrado de Pesquisa Multiusuário dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri – LIPEMVALE (Campus JK, UFVJM). As amostras foram incineradas a 1075 °C em tubo de quartzo, onde os gases gerados foram quantificados por detector de infravermelho. As amostras de sedimentos (< 63 µm maceradas) e as de MPS (maceradas), foram removidas das membranas com espátula de teflon sem raspar as membranas (elas formavam placas que eram facilmente removidas aos quebrá-las com a espátula) e desagregadas com a espátula. Todas as amostras foram pesadas ( $2,00 \pm 0,15 \text{ mg}$ ) em cápsulas de prata e inseridas no amostrador do equipamento. Os padrões utilizados foram: soil 1 (C% = 3,35; código E11035-A); soil 2 (C% = 0,732; código E11036-A); soil 3 (C% = 4,401; código E11037-A); soil 4 (C% = 2,417; código E11038-A) e soil 5 (C% = 0,141; código E11039-A).

### **4.6. Análise geoquímica elementar**

Os elementos Na, K, P, Al, Si, Mg, Mn, Ti, Fe e Zr nas amostras de sedimentos e MPS foram determinados por ICP-MS (Thermo Scientific® iCAP-Q no laboratório HydroSicences

Montpellier, França), enquanto no rejeito de garimpo de ouro e nas soluções da extração sequencial foi utilizado um ICP-OES (Agilent 5100) no Laboratório de Geoquímica da UnB. Todas as amostras sólidas foram analisadas após um procedimento de decomposição ácida total em sala limpa com ácidos bidestilados (Merk, Alemanha) (Tonhá, 2021).

De forma resumida, essas amostras foram decompostas em frascos de PFA Savilex® em 4 etapas com duração mínima de 24h cada, contando a evaporação das soluções entre cada etapa, que foram as seguintes: (1) tratamento com solução HF 40% (v/v) e HNO<sub>3</sub> 65% (v/v) 3:1 a 130°C; (2) tratamento com solução HCl 6 mol L<sup>-1</sup>, e HNO<sub>3</sub> 65% (v/v) 3:1 a 130° C; e (3) tratamento com solução HNO<sub>3</sub> 65% (v/v) e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 35% (v/v) 2:1 em temperatura ambiente. Depois da última etapa as solução restantes foram evaporadas e as amostras decompostas foram redissolvidas em 10 ml de HCl 2 mol L<sup>-1</sup> (v/v) e diluídas com água ultrapura MilliQ.

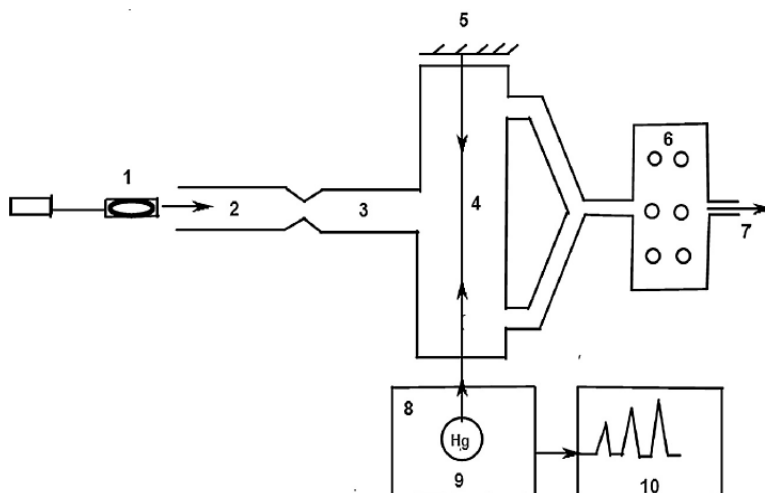
O material de referência certificado NIST 1646a foi utilizado para verificar a qualidade analítica e a recuperação para cada elemento analisado ficou entre 86 e 94%, com coeficientes de variação abaixo de 10%.

#### **4.7. Determinação de mercúrio total**

A determinação de Hg total foi realizada por espectroscopia de absorção atômica, no equipamento ZAAS RA-915+ Lumex® (São Petersburgo, Rússia) no LQAA. Para sedimentos, MPS e resíduos sólidos de extrações, utilizou-se o acessório de forno de pirólise PYRO, que possibilita a análise de amostras sólidas por termodesorção (TDAAS). O modo de operação utilizado tinha fluxo de ar (do ambiente) de 1,2 a 0,8 L/min, temperatura da primeira câmara do atomizador de 680 a 740 °C, temperatura da segunda câmara do atomizador de 600 a 770 °C e, temperatura da célula analítica de 680 a 730 °C (Figura 11).



**Figura 11** - Esquema do equipamento RA-915+ acoplado ao PYRO-915+



Legenda: 1 – Amostra dentro do *boat* de quartzo, 2 – primeira câmara de aquecimento, 3 – segunda câmara de aquecimento, 4 – célula analítica pirolítica, 5 – espelho, 6 – filtro de ar, 7 – saída de ar, 8 – detector, 9 – lâmpada de mercúrio, 10 – computador. Fonte: (Panichev; Panicheva, 2015)

Uma lâmpada de Hg é a fonte de radiação do equipamento e, na célula analítica, os átomos de Hg absorvem a radiação incidida neles. Essa célula contém janelas de quartzo e espelhos, que refletem a radiação para a direção do detector. A lâmpada emite radiação continuamente em um campo magnético e, pela ação de um modulador magnético, a linha espectral característica do mercúrio ( $\lambda=254$  nm) é separada em três componentes polarizadas:  $\sigma^-$ ,  $\pi$ ,  $\sigma^+$  e somente a radiação da componente  $\sigma^-$  é detectada, evitando a interferência dos vapores da matriz da amostra. O sinal é mostrado em um software em um computador, onde é calculada a área sobre a curva de absorção gerada para cada amostra

No método TDAAS, a curva analítica (área do pico em função da massa de Hg) foi elaborada pesando diferentes massas do material de referência PACS-3 (sedimento marinho). A exatidão foi determinada pela análise do material de referência NIST 1646a (sedimento de estuário), que apresenta valor de concentração de Hg próximo às amostras do Rio Madeira ( $40,0$  ng  $g^{-1}$ ) e apresentou recuperação entre 94 e 105%. O coeficiente de variação para cada análise em triplicata deste material de referência ficou abaixo de 13%, garantindo a precisão das análises.

A Tabela 2 mostra algumas figuras de mérito utilizadas para a validação da quantificação de Hg nos sedimentos, MPS e nos resíduos sólidos da extração sequencial, onde é possível observar que o método se apresentou linear, exato e preciso, considerando os valores do coeficiente de determinação das curvas ( $R^2$ ), a recuperação dos padrões e o coeficiente de

variação da análise do padrão, respectivamente. Portanto, pode-se considerar o método de TDAAS adequado para determinação de Hg nas amostras sólidas.

**Tabela 2** - Figuras de mérito para o método de quantificação de Hg nas amostras sólidas

	Análise de sedimentos	Análise de MPS	Análise de resíduo da extração (F4)
Equação da curva	$y = 369,5x + 21,477$	$y = 343,02 + 2,3485$	$326,78x + 43,58$
R <sup>2</sup>	0,998	0,999	0,999
LQ	0,47 ng	0,17 ng	0,27 ng
Faixa linear de trabalho	0,47 a 35,66 ng	0,17 a 31,39 ng	0,27 a 25,23 ng
Recuperação do material de referência certificado	93% <sup>a</sup>	94% <sup>a</sup>	95% <sup>a</sup>
CV da análise do material de referência certificado	10%	6%	4%

a – NIST 1646a

R<sup>2</sup> - coeficiente de determinação. Utilizado para avaliar linearidade

LQ – limite de quantificação.  $10 \times DP_{\text{branco}}/b$

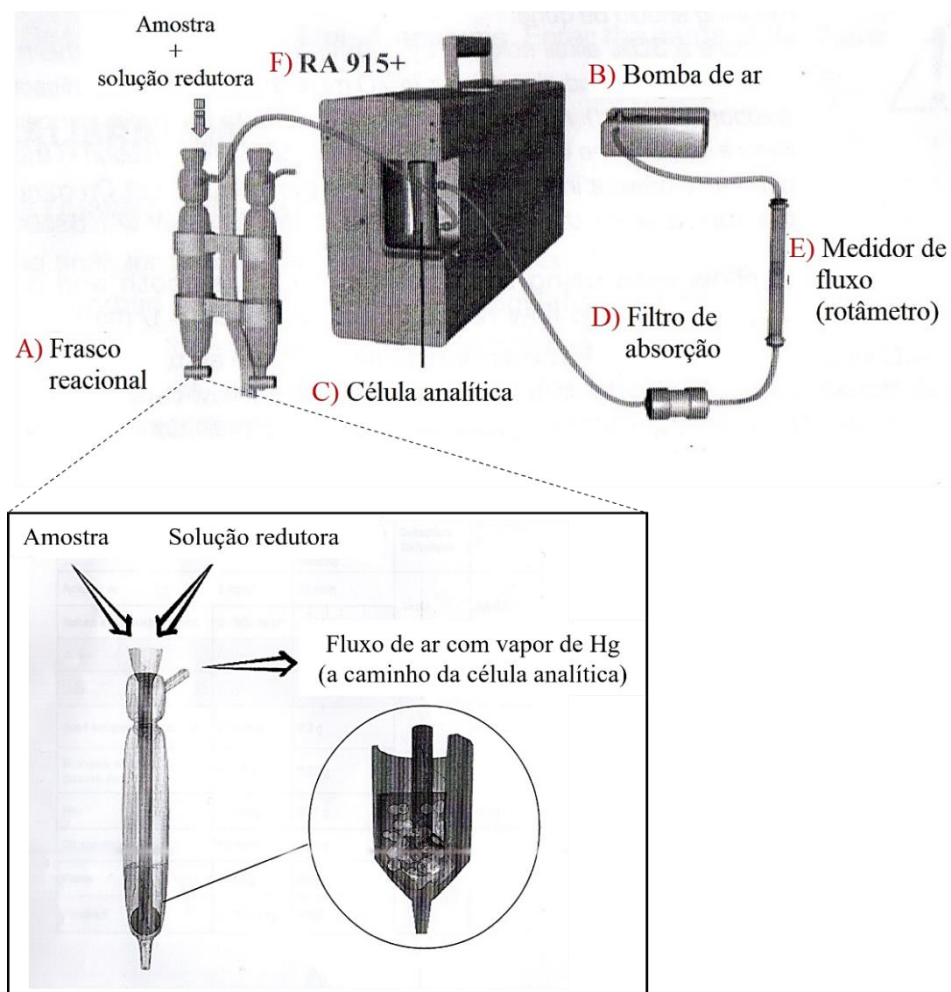
DP<sub>branco</sub> – desvio padrão do branco (n = 7).

b- coeficiente angular da curva analítica

CV – coeficiente de variação

A análise por CVAAS foi realizada o LQAA com um sistema de geração de vapor frio como o da Figura 12. Primeiramente, adicionou-se uma solução de NaCl 1%, em seguida a solução de SnCl<sub>2</sub> 10% (agente redutor) em HCl 10% e, por último a solução de amostra no frasco reacional (Figura 12A). Quando o Hg<sup>2+</sup> na solução de amostra entra em contato com solução com o Sn<sup>2+</sup> no frasco reacional, a reação demonstrada na Equação 4 ocorre, produzindo Hg em vapor.

**Figura 12** - Equipamento e sistema utilizado para análise de Hg por CVAAS



Fonte: Lumex Instruments. Adaptado

Uma bomba de ar (Figura 12B) é responsável por sugar o ar pela abertura do frasco reacional e o bombear em um fluxo constante que carrega o vapor de mercúrio gerado para a célula analítica (Figura 12C), onde a radiação é incidida nos átomos de Hg à medida que eles chegam. Em seguida o ar vai para um filtro de absorção de impurezas (Figura 12D), e segue para um medidor de fluxo (Figura 12E) antes de ser descartado na atmosfera pela própria bomba de ar. O sinal de absorção é gerado no equipamento RA-915+ (Figura 12F) e transmitido para o software RA915P em um computador, onde a área do pico de absorção é integrada.

Os parâmetros operacionais das análises por CVAAS foram: fluxo de ar (ar do ambiente) de  $1,2 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ , volume de amostra de  $1,00 \text{ mL}$ , volume de solução de  $\text{SnCl}_2$  10% de  $0,40 \text{ mL}$  e volume de solução de NaCl 1% de  $10,0 \text{ mL}$ . As curvas analíticas do método CVAAS foram preparadas a partir de uma solução padrão de  $1000 \mu\text{g mL}^{-1}$  de Hg em  $\text{HNO}_3$  15% da marca Fluka. As diluições para fazer as soluções padrão na faixa linear de trabalho foram feitas

em uma solução que simulava o branco da amostra (solução de extração e BrCl nas mesmas concentrações das amostras).

A Tabela 3 mostra algumas figuras de mérito utilizadas para a validação da quantificação de Hg nas 3 primeiras frações da extração sequencial, onde é possível observar que o método se apresentou linear e exato, considerando os valores do coeficiente de determinação das curvas ( $R^2$ ) e a recuperação dos padrões. Portanto, pode-se considerá-lo adequado para determinação de Hg nas frações do PES aplicado.

**Tabela 3** - Figuras de mérito para o método de quantificação de Hg nas amostras líquidas

	F1	F2	F3
Equação da curva	$y = 300,23x + 199,62$	$y = 252,95 + 66,41$	$y = 323,64 - 419,7$
$R^2$	0,999	0,999	0,995
LQ	$0,2 \mu\text{g L}^{-1}$	$0,3 \mu\text{g L}^{-1}$	$1,3 \mu\text{g L}^{-1}$
Faixa linear de trabalho	0,2 a $80 \mu\text{g L}^{-1}$	0,3 a $80 \mu\text{g L}^{-1}$	1,3 a $80 \mu\text{g L}^{-1}$
Recuperação do material de referência certificado	90% <sup>a</sup>	97% <sup>a</sup>	89% <sup>a</sup>
CV da análise do material de referência certificado	0,5%	2%	2%

a – solução de  $40 \mu\text{g L}^{-1}$  preparada a partir de solução padrão Aldrich

$R^2$  - coeficiente de determinação. Utilizado para avaliar linearidade

LQ – limite de quantificação.  $10 \times \text{DP}_{\text{branco}}/b$ .

$\text{DP}_{\text{branco}}$  – desvio padrão do branco ( $n = 7$ ).

b- coeficiente angular da curva analítica

CV – coeficiente de variação

#### 4.8. Extrações sequenciais de Hg

O procedimento de extração sequencial (PES) realizado foi baseado na metodologia original de Bloom *et al.* (2003), que consiste na aplicação de cinco soluções para a separação de cinco frações de Hg: F1 (água deionizada), F2 ( $\text{CH}_3\text{COOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1} + \text{HCl } 0,01 \text{ mol L}^{-1}$ ), F3 ( $\text{KOH } 1 \text{ mol L}^{-1}$ ), F4 ( $\text{HNO}_3 \text{ } 12 \text{ mol L}^{-1}$ ) e F5 ( $\text{HCl}:\text{HNO}_3 \text{ } 3:1$ ). No entanto, foram realizadas adaptações para simplificar a metodologia e o adequar à amostra de rejeito utilizada neste trabalho.

Apesar de o protocolo de Bloom ser o mais utilizado na literatura, outros trabalhos publicaram contribuições importantes para esse PES, como o de Pinedo-Hernandez *et al.* (2015), que modifica a massa de amostra utilizada para 2 g e o volume de solução extratora para 25 mL, a fim de gerar soluções mais concentradas para análise de Hg em amostras com

concentrações de Hg na faixa de  $100 \text{ ng g}^{-1}$  (Pinedo-Hernández; Marrugo-Negrete; Díez, 2015). além do de Hall *et al.* (2005), que definiu a diminuição da concentração de ácido nítrico na extração da quarta fração de  $12 \text{ mol L}^{-1}$  para  $6 \text{ mol L}^{-1}$  para evitar a dissolução de sulfeto de Hg (HgS), aumentando assim a seletividade da metodologia (Hall; Pelchat; Percival, 2005).

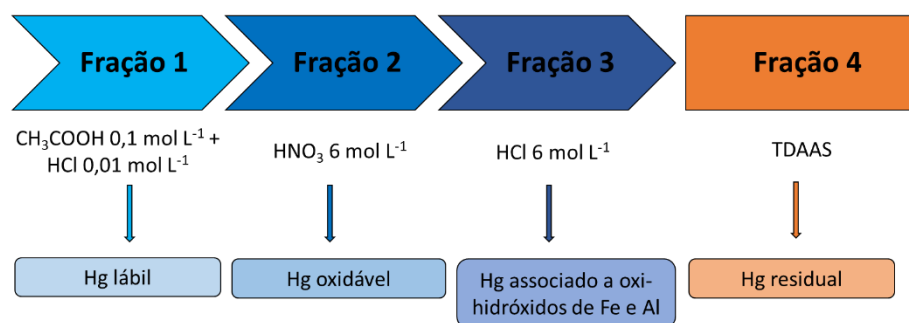
Juntamente com as duas adaptações citadas anteriormente, decidiu-se por incorporar a adição de uma etapa de extração de Hg ligado a oxi-hidróxidos de Fe, Al e Mn, utilizando uma solução de HCl  $6 \text{ mol L}^{-1}$ . Essa etapa foi elaborada por Vasques *et al.* (2020) e se alinha com objetivo deste trabalho de adaptar a metodologia de Bloom para amostras como rejeito de garimpo de ouro, que é rica em óxidos de Fe.

Outras modificações implementadas foram a remoção das frações de Hg solúvel em água e Hg associado a matéria orgânica, ou solúvel em KOH  $1 \text{ mol L}^{-1}$  (F1 e F3 no protocolo original, respectivamente). A primeira foi removida a partir da avaliação de que a extração com solução de ácido acético e ácido clorídrico (F2 no procedimento original) já era suficiente para determinar o mercúrio lábil (ou trocável) na amostra, juntando assim o Hg nas duas primeiras frações do procedimento original. Enquanto isso, a remoção da etapa de extração com KOH feita porque o rejeito não continha quantidade significativa de matéria orgânica para justificar esse passo.

Além disso, a extração da última fração com água régia foi removida, pois já havia relatos da ineficiência dessa etapa para extrair a totalidade do Hg residual (Vasques *et al.*, 2020). Então se substituiu a técnica de determinação de Hg residual, escolhendo pela análise do resíduo sólido das extrações líquidas. Desta forma, a amostra foi lavada com água após a extração da F3 e secada para análise por TDAAS.

O Esquema 4 apresenta as quatro frações de Hg a serem determinadas pelo PES proposto nesse trabalho, juntamente com as referências utilizadas em cada passo.

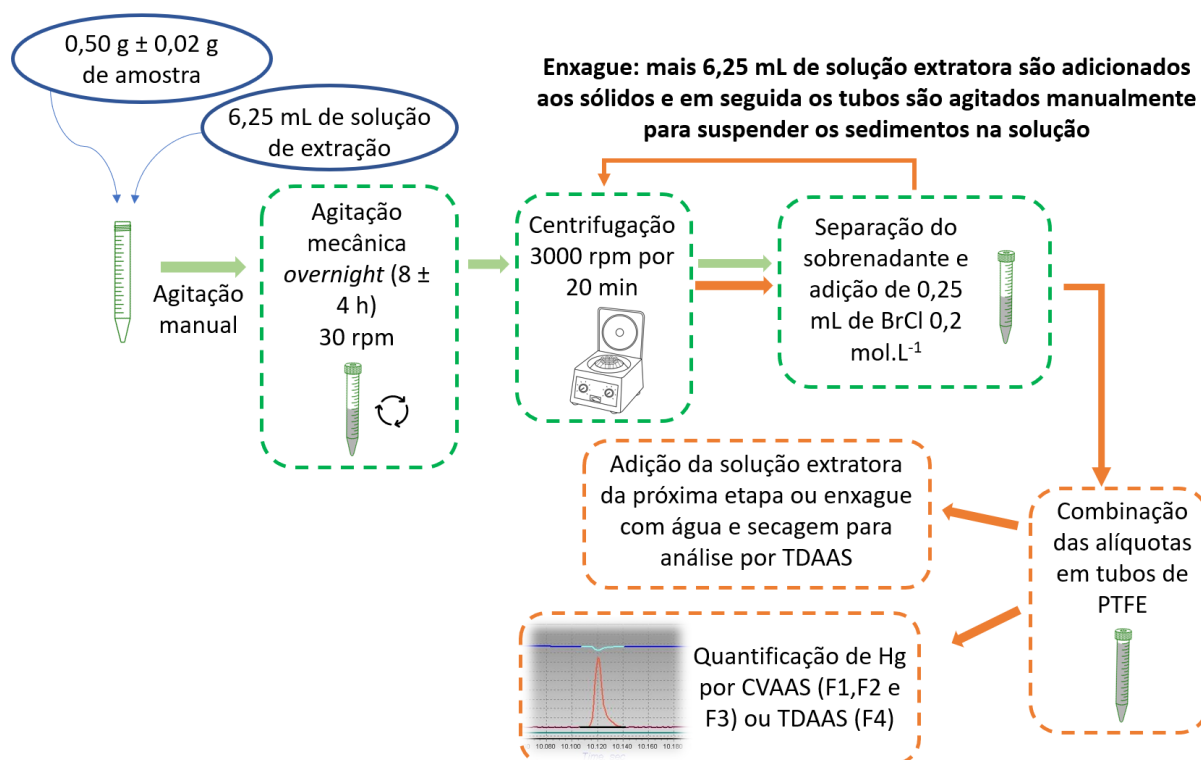
**Esquema 4** - Frações de Hg no procedimento de extração sequencial realizado



Após a retirada do sobrenadante com a terceira fração, o resíduo foi lavado com água MilliQ, retido em uma membrana de ésteres de celulose Milipore® de 0,22 µm após filtração a vácuo, seco em estufa a 40 °C, removido da membrana com espátula de teflon e levados para análise por TDAAS.

Em resumo, o procedimento aplicado está representado no Esquema 5, e começa com a pesagem de  $0,50 \pm 0,02$  g de amostra macerada em um tubo de centrífuga de polipropileno. Em seguida é adicionada a primeira solução do PES, que fica em contato com a amostra por  $8 \pm 4$  h em agitação em uma mesa agitadora Tecnal®, onde os tubos ficam em posição horizontal, de modo que o movimento circular da mesa agitadora mantém a solução e o sólido se movimentando o tempo todo. Então, após a agitação, a amostra é centrifugada e o sobrenadante é vertido em uma seringa com um filtro de poros de 0,45 µm encaixado na saída. Seguindo a filtração, é feito um enxague com a solução de extração e as duas alíquotas de sobrenadante são combinadas com BrCl  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  em um outro tubo de polipropileno. Ao final da extração de cada fração, a próxima solução é imediatamente adicionada, e ao final da extração da F3, o resíduo é enxaguado com água e seco.

**Esquema 5** - Etapas do procedimento de extração sequencial de Hg



Foi feita ainda um experimento para comparar a técnica de agitação mecânica e a de banho de ultrassom na extração sequencial. Para isso, adotou-se o tempo de 30 min de ultrassom para substituir a agitação mecânica, e utilizou-se um banho ultrassônico Elma E30H com frequência de 50/60 Hz.

A Tabela 4 mostra algumas figuras de mérito utilizadas para a validação da quantificação de Hg nas quatro frações do PES, onde é possível observar que o método se apresentou linear e exato, considerando os valores do coeficiente de determinação das curvas ( $R^2$ ) e a recuperação dos padrões. Portanto, pode-se considerá-lo adequado para determinação de Hg nas frações do PES com banho ultrassônico.

**Tabela 4** - Figuras de mérito para método de quantificação de Hg nas frações do PES realizado com banho ultrassônico

	F1	F2	F3	F4
Equação da curva	$y = 250,77x + 31,495$	$y = 244,23 + 76,267$	$y = 273,71 + 230,97$	$338,13x - 5,281$
$R^2$	0,999	0,999	0,999	0,999
LQ	$0,4 \mu\text{g L}^{-1}$	$0,5 \mu\text{g L}^{-1}$	$1,5 \mu\text{g L}^{-1}$	0,3 ng
Faixa linear de trabalho	0,4 a $80 \mu\text{g L}^{-1}$	0,5 a $80 \mu\text{g L}^{-1}$	1,5 a $80 \mu\text{g L}^{-1}$	0,3 a 20,1 ng
Recuperação do material de referência certificado	100 % <sup>a</sup>	101 % <sup>a</sup>	102 % <sup>a</sup>	95 % <sup>c</sup>
CV da análise do material de referência certificado	0,6 %	0,5 %	2 %	5 %

Para F1, F2 e F3, utilizou-se a técnica CVAAS. Para F4, utilizou-se a técnica TDAAS.

a – solução de  $40 \mu\text{g L}^{-1}$  preparada a partir de solução padrão Aldrich

c – NIST 1646a

$R^2$  - coeficiente de determinação. Utilizado para avaliar linearidade

LQ – limite de quantificação.  $10 \times \text{DP}_{\text{branco}}/b$ .

$\text{DP}_{\text{branco}}$  – desvio padrão do branco ( $n = 7$ ).

b- coeficiente angular da curva analítica

CV – coeficiente de variação

#### 4.9. Tratamento de dados

A compilação de todos os dados e os cálculos de concentração de Hg foram feitas no software Microsoft Excel versão 365. A análise descritiva dos dados, assim como os testes de normalidade, foram realizados pelo software jamovi versão 2.3.28, enquanto a verificação de valores *outliers* e testes de comparação de médias foram feitas pelos softwares GraphPad Prism versão 8.0.1 e Statistica versão 10, respectivamente. Esses dois últimos softwares também foram utilizados na elaboração de gráficos.

O teste de Shapiro-Wilk foi utilizado para determinar a normalidade dos conjuntos de dados, após a retirada, caso houvesse, de valores outliers verificados pelo teste de Grubbs ( $\alpha = 0,05$ ). Para dados com distribuição normal, utilizou-se análise de variância (ANOVA) para comparar três ou mais conjuntos de dados, e teste t de Student não-pareado para comparações entre dois grupos. Enquanto isso, para comparações em que pelo menos um dos conjuntos de dados apresentava distribuição não-paramétrica, o teste de Mann-Whitney foi aplicado.



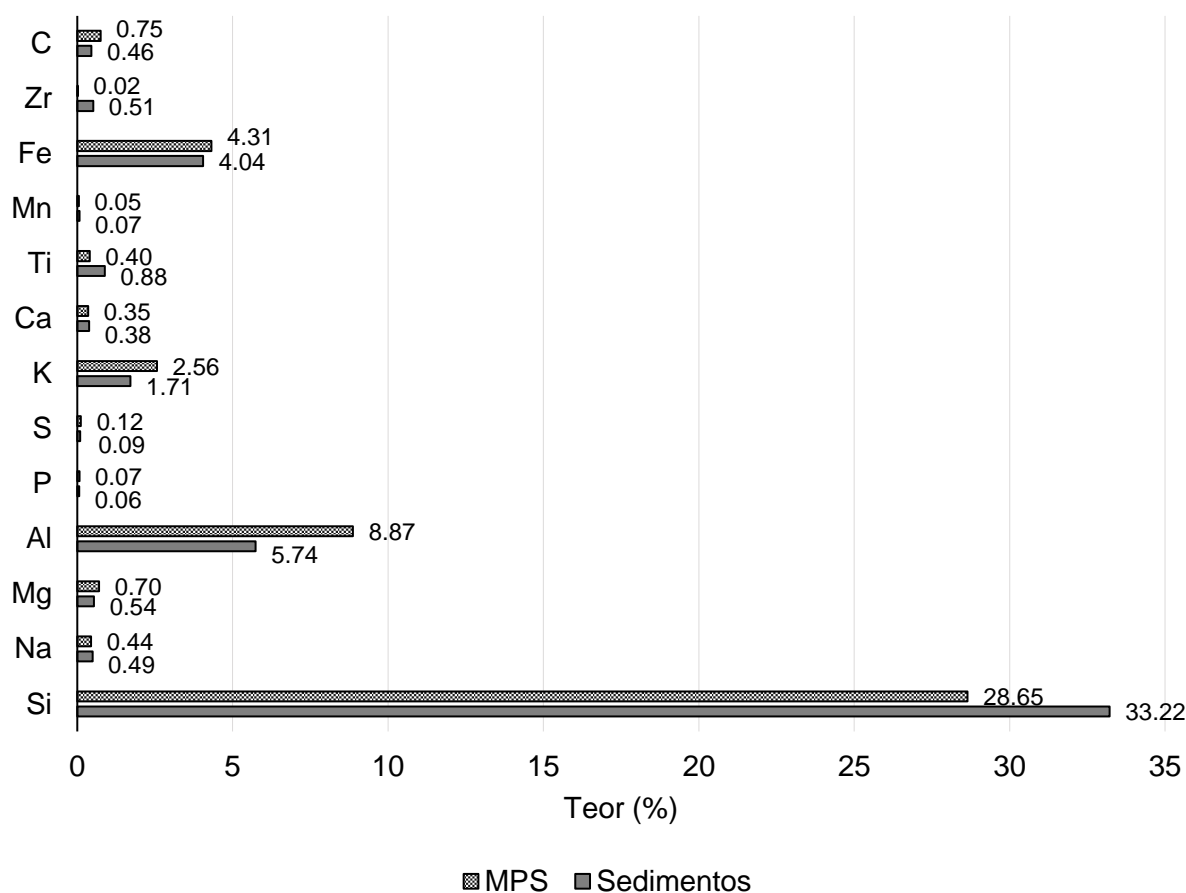
## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1. Caracterização geoquímica das amostras.

Primeiramente será apresentada a caracterização geoquímica das amostras coletadas, a fim de, mais a frente, relacionar os resultados de concentrações de mercúrio à essas características. Além disso essas informações serão utilizadas na interpretação do fracionamento de Hg no rejeito de garimpo de ouro e na avaliação das possíveis implicações ambientais do descarte desse material no rio.

Na Figura 13 são mostrados os teores médios dos elementos em maior proporção nas amostras de sedimentos e material particulado suspenso (MPS). E observa-se que os dois tipos de amostra têm sua composição elementar rica em Si, Al, Fe e K, com outros elementos com concentrações abaixo de 1% (para os dados completos, ver Tabela A1). Isso sugere uma matriz rica em argilominerais e óxidos e hidróxidos de Fe e Al.

**Figura 13** - Teores de elementos em maior proporção nas amostras de sedimentos e MPS da Bacia do Alto Rio Madeira



A assembleia mineralógica, determinada por análise de difração de raios-X (DRX) (Tabela A2) reflete a composição elementar, contendo quartzo, filossilicatos (muscovita/ilita, clinocloro, esmectita, rectorita, caulinita), hidróxido de alumínio (gibbsite) e óxidos de ferro (hematita, goetita). Logo, pode concluir que as amostras de sedimentos e MPS são formadas majoritariamente por minerais de baixa densidade, com abundância de argilominerais.

Dentre as amostras de sedimento, um ponto no centro do Rio Beni, em contraste com todas as outras amostras, apresentou mais minerais pesados (densidade acima de  $2,87 \text{ g cm}^{-3}$ ), como zircão e magnetita. Essa exceção pode se dar pela característica de corredeira do ponto sed-BEN4-c, em que os minerais menos densos podem ser carregados com mais facilidade pelo fluxo d'água, enquanto os minerais mais densos se acumulam nos sedimentos do leito do rio. Outra possibilidade é que esse sedimentos podem estar enriquecidos em minerais pesados porque passaram pelo processo de separação gravimétrica em uma draga de garimpo de ouro e foram devolvidos ao rio.

A Tabela 5 contém os teores dos elementos em maior proporção nas amostras de sedimentos e rejeito coletadas dentro da draga de garimpo de ouro no curso do Rio Madeira. As duas amostras coletadas na draga têm baixo teor de carbono, indicando que são deficientes em matéria orgânica. Além disso, na composição química do rejeito, Fe é o elemento em maior abundância (21,56 %), seguido de Zr (13,92 %), Si (12,71 %) e Ti (6,33 %). Os outros elementos apresentaram concentrações abaixo de 1%. Os sedimentos dragados, por sua vez, são mais ricos em Si (28,08 %) e alumínio (8,48 %), contendo também uma quantidade significativa de Fe (5,44 %).

**Tabela 5** - Teores de elementos em maior proporção nas amostras coletadas dentro da draga de garimpo de ouro no curso do Rio Madeira

	Rejeito	Sedimentos
C (%)	0,072	0,162
Fe (%)	21,56	5,44
Zr (%)	13,92	0,03
Si (%)	12,71	28,08
Ti (%)	6,33	0,47
Al (%)	0,81	8,48
P (%)	0,60	0,03
Mn (%)	0,32	0,08
Ca (%)	0,21	0,23

Mg (%)	0,16	0,35
K (%)	0,53	2,1
Na (%)	0,07	0,16

Os minerais identificados por DRX no rejeito incluem quartzo ( $\text{SiO}_2$ , densidade =  $2,62 \text{ g cm}^{-3}$ ), zircão ( $\text{ZrSiO}_4$ , densidade =  $4,65 \text{ g cm}^{-3}$ ), ilmenita ( $\text{FeTiO}_3$ , densidade =  $4,72 \text{ g cm}^{-3}$ ), magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , densidade =  $5,15 \text{ g cm}^{-3}$ ) e hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , densidade =  $5,30 \text{ g cm}^{-3}$ ) (Tabela 6). Adicionalmente, em alguns pontos analisados por MEV-EDS, foram encontrados minerais com composição química similar à monazita ( $(\text{Ce,La,Nd,Th})\text{PO}_4$ , densidade =  $5,15 \text{ g cm}^{-3}$ ) (Tabela A3).

**Tabela 6** - Assembleia mineralógica das amostras coletadas dentro da draga de garimpo de ouro no curso do Rio Madeira

Minerais	Sedimentos	Rejeito
Quartzo	x	x
Muscovita/Ilita	x	
Caulinita	x	
Albita	x	
Rutilo	x	
Ilmenita		x
Hematita		x
Zircão		x
Monazita		x
Magnetita		x

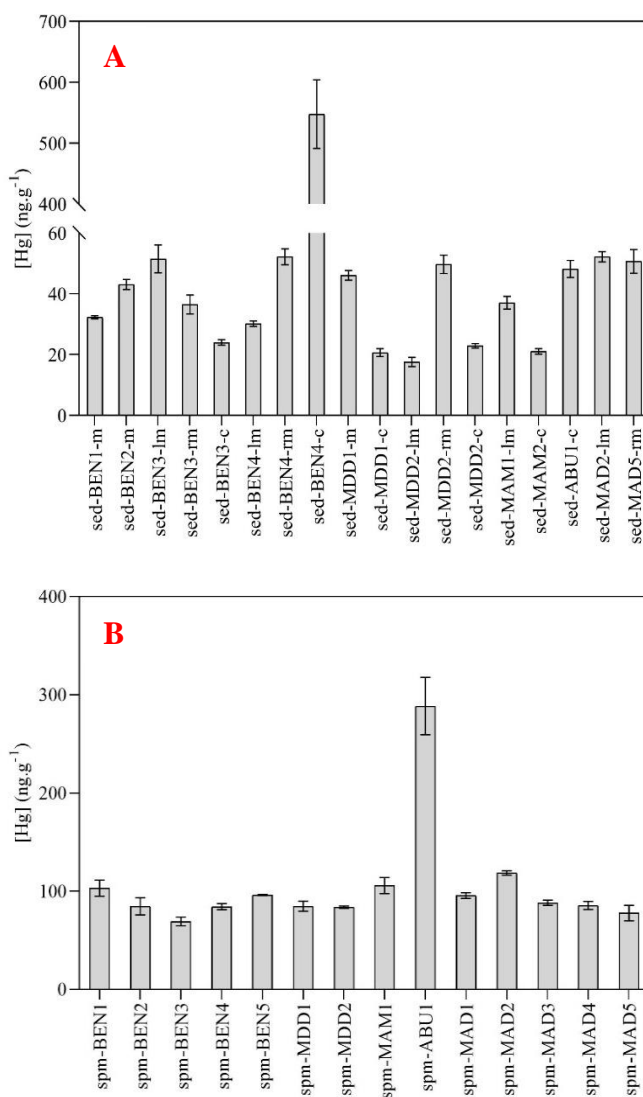
Exceto pelo quartzo, esses minerais são considerados pesados devido às suas densidades acima de  $2,87 \text{ g cm}^{-3}$ , e refletem o processo de separação gravimétrica pelo qual os sedimentos passam na draga de garimpo de ouro. Na amostra de sedimentos dragados, a mineralogia é semelhante à das outras amostras de sedimentos coletadas nos rios, com um predominância de argilominerais. Contudo, esses resultados não significam que não há minerais pesados na amostra de sedimentos, mas sim que esses minerais não são detectados porque estão diluídos na amostra devido à maior abundância dos argilominerais.

## 5.2. Mercúrio total

Uma vez que as amostras foram caracterizadas, a seguir serão apresentados os resultados das determinações de Hg total nas mesmas.

A Tabela A4 e Figura 14A, mostram as concentrações de mercúrio total (HgT) nos sedimentos da Bacia do Alto Rio Madeira. Na tabela A4, observa-se que, nos sedimentos, os valores foram de  $17,6 \pm 1,5 \text{ ng g}^{-1}$  (sed-MDD2-lm, Rio Madre de Dios) a  $547,8 \pm 56,4 \text{ ng g}^{-1}$  (sed-BEN4-c, Rio Beni), sendo este último valor um *outlier* neste conjunto de dados (teste de Grubs,  $\alpha = 0,05$ ). Esses valores apresentaram distribuição não-paramétrica, determinada pelo teste de Shapiro-Wilk ( $p = 0,037$ ; Tabela A5), e a mediana foi  $37,1 \pm 2,1 \text{ ng g}^{-1}$ , desconsiderando o ponto *outlier*.

**Figura 14** - Gráficos com concentrações de Hg nos sedimentos e MPS na bacia do Alto Rio Madeira



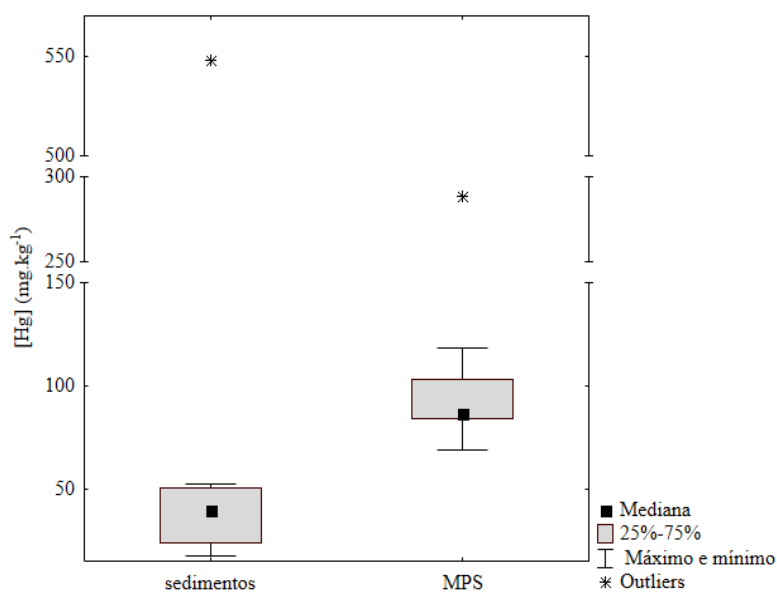
Legenda: A – concentrações de Hg em sedimentos; B – concentrações de Hg em MPS; sed – sedimentos; m – margem (*margin*); lm – margem esquerda (*left margin*); rm – margem direita (*right margin*); c – centro (*center*); spm – material particulado suspenso (*suspended particulate material*). As barras de erro representam o desvio padrão calculado a partir da análise de três replicatas ( $[\text{Hg}] \pm \text{DP}$ ;  $n = 3$ ).

Na Tabela A6 e Figura 14B, são listadas as concentrações de mercúrio total em amostras de MPS, que variaram de  $69,2 \pm 4,5 \text{ ng g}^{-1}$  (spm-BEN3, Rio Beni) a  $288,5 \pm 29,2 \text{ ng g}^{-1}$  (smp-ABU1-s, Rio Abunã), sendo este valor mais alto um *outlier* (teste de Grubbs,  $\alpha = 0,05$ ). Após a remoção deste *outlier*, foi observada uma distribuição normal dos dados de HgT (Shapiro-Wilk,  $p = 0,514$ ; Tabela A7), com média  $90,5 \pm 13,1 \text{ ng g}^{-1}$  ( $N = 13$ ).

Os *outliers*, tanto nos sedimentos quanto no MPS, refletem um fenômeno já observado por outros trabalhos na BARM, em que poucos pontos apresentam concentrações de Hg acima da média das outras amostras (Bastos *et al.*, 2020), e podem ser interpretados como *hotspots* de Hg (Lacerda *et al.*, 1989; Pfeiffer *et al.*, 1991).

Ao comparar os teores de Hg total entre as amostras de sedimentos ( $N = 18$ ; distribuição não-normal) e de MPS ( $N = 14$ ; distribuição normal) (Figura 15), observou-se uma diferença estatística entre os dois grupos (teste de Mann-Whitney,  $p < 0,0001$ ).

**Figura 15 - Boxplot de Hg total em sedimentos e**

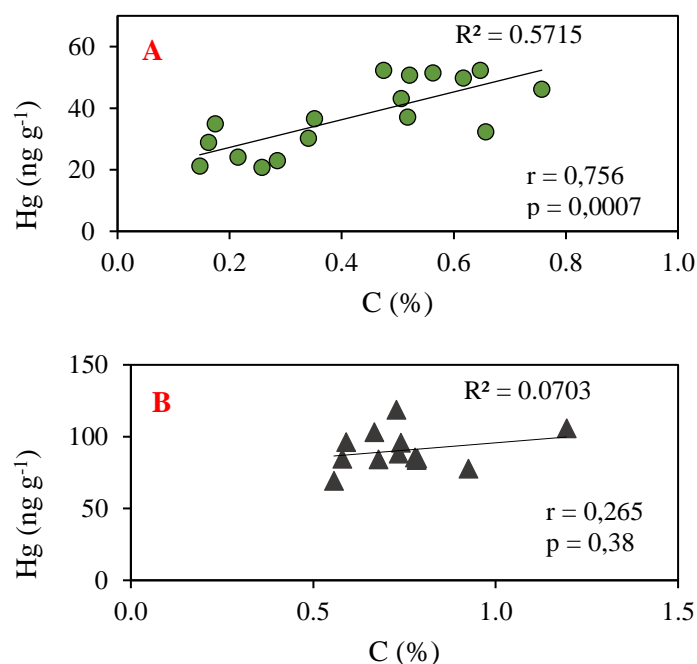


O material particulado suspenso é majoritariamente responsável pelo transporte de Hg em rios (Lino *et al.*, 2019; Roulet *et al.*, 2000; Telmer *et al.*, 2006). Além disso, é proveniente de erosão de solos nas margens e da ressuspensão dos sedimentos do leito do rio, tendo alto teor de sílica e matéria orgânica, compostos aos quais o Hg se agrega por meio de processos de sorção, oclusão e complexação com os grupos funcionais nas superfícies dos materiais, onde pode inclusive servir de fonte para metilação por bactérias sulfato-redutoras (Zhang *et al.*, 2019).

A ocorrência de maiores concentrações de Hg no MPS pode ser causada pela suspensão de grãos mais finos dos solos erodidos nas margens dos rios como também pela transferência para a matéria orgânica de Hg dissolvido ou ligado a fases minerais de sedimentos de fundo. Isso acontece porque as partículas mais finas tem maior superfície de contato e, conseqüentemente, mais sítios para ligação e adsorção de mercúrio. Também devemos considerar que o Hg é um ácido macio (densidade eletrônica dispersa e facilmente polarizável), e tem alta afinidade com grupos -SH que são bases macias (densidade eletrônica dispersa e facilmente polarizável) e estão presentes na matéria orgânica.

A Figura 16 mostra dois gráficos com a dispersão dos valores de Hg nos sedimentos e no MPs em função dos teores de carbono. Na Figura 16A, observa-se uma correlação positiva significativa entre o Hg e o C nos sedimentos, indicando que a matéria orgânica é uma importante fase portadora de mercúrio nos sedimentos. Por outro lado, na Figura 16B nota-se que não há relação significativa entre Hg e C no MPS, indicando que as fases minerais, e não a matéria orgânica, estava sendo responsável pelo transporte de Hg nos pontos amostrados.

**Figura 16** - Gráficos de dispersão de Hg em função de C nos sedimentos e MPS

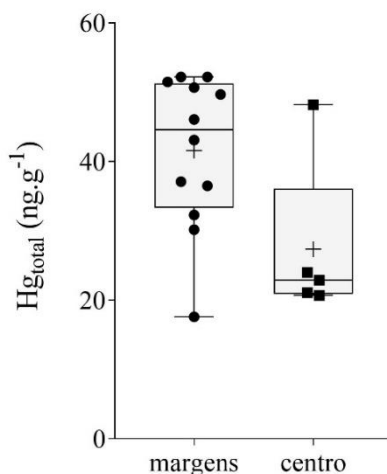


Legenda: r – coeficiente de correlação de Pearson. p – valor de p para verificar significância da correlação de Pearson.

Continuando com as comparações, foi observada uma diferença sutil (teste de Mann-Whitney,  $p = 0,0465$ ) entre os sedimentos coletados nas margens dos rios ( $N = 12$ , distribuição não-normal) e no centro do rio ( $N = 5$ ; distribuição normal) (Figura 17), o que pode ser

explicado pelo caráter mais estático dos sedimentos na margem, que estão menos suscetíveis à lixiviação constante pela água do rio como os sedimentos de fundo. Além disso, na margem, os sedimentos podem acumular mais partículas finas (granulometrias argila e silte), onde normalmente se encontram adsorvidos a maior parte dos elementos potencialmente tóxicos, incluindo o mercúrio (Brown; Calas, 2011). Enquanto isso, no fundo, a fração mais fina dos sedimentos, é ressuspensa e pode passar a fazer parte do MPS, deixando os grãos maiores e com menos mercúrio.

**Figura 17** - Boxplot representando as concentrações de Hg dos sedimentos de margem e de centro



Legenda: o ponto outlier sed-BEN4-c não está representado no gráfico, e não foi considerado no teste de Mann-Whitney.

Seguindo para as amostras coletadas na draga de garimpo de ouro, as concentrações de HgT nos sedimentos dragados e no rejeito estão na Tabela 7, juntamente com o valor de *background* de Hg no Rio Madeira.

**Tabela 7** - Teores de Hg total em amostras coletadas na draga de garimpo de ouro e *background* de Hg para sedimentos do Rio Madeira

	HgT ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )
Background do Rio Madeira (Pfeiffer <i>et al.</i> , 1991)	0,01
Sedimentos dragados	$0,03485 \pm 0,0002$ (IC <sub>95%</sub> , n = 3)
Rejeito	$103 \pm 16$ (IC <sub>95%</sub> , n = 6)

Valor de referência para os sedimentos do Rio Madeira descrito como o "nível natural" em Pfeiffer *et al.* (1991). DP – desvio padrão. IC<sub>95%</sub> - intervalo de confiança 95%. a – parte profunda. b – parte superficial.

Pode-se observar que a concentração de Hg total nos sedimentos da draga estão na mesma faixa das concentrações encontradas nos sedimentos de rio coletados, enquanto no

rejeito foi de  $103 \pm 16 \mu\text{g g}^{-1}$  ( $n = 6$ ), o que excede em 10.300 vezes o valor de *background* de  $0,01 \mu\text{g g}^{-1}$  para os sedimentos do Rio Madeira (Pfeiffer *et al.*, 1991) e aproximadamente 2.500 vezes o valor dos sedimentos dragados.

Considerando a alta afinidade do Hg por superfícies carregadas negativamente (Brown; Calas, 2011), o alto valor de Hg total retido no rejeito pode estar relacionado à presença de óxidos de Fe, que são abundantes nessa amostra e exibem carga negativa em pH neutro (Milonjić; Kopečni; Ilić, 1983; Smith, 1999).

### **5.3. Extrações sequenciais**

Uma vez que as amostras foram caracterizadas e as concentrações de Hg total foram determinadas, na sequência serão apresentados os resultados das extrações sequenciais realizadas no rejeito de garimpo de ouro. Essa amostra foi escolhida para testar a metodologia porque apresentou altos níveis de mercúrio, além de que do ponto de vista ambiental é mais relevante, pois já sabemos que uma houve uma intervenção antropogênica nesse material.

#### **5.3.1 Otimizações**

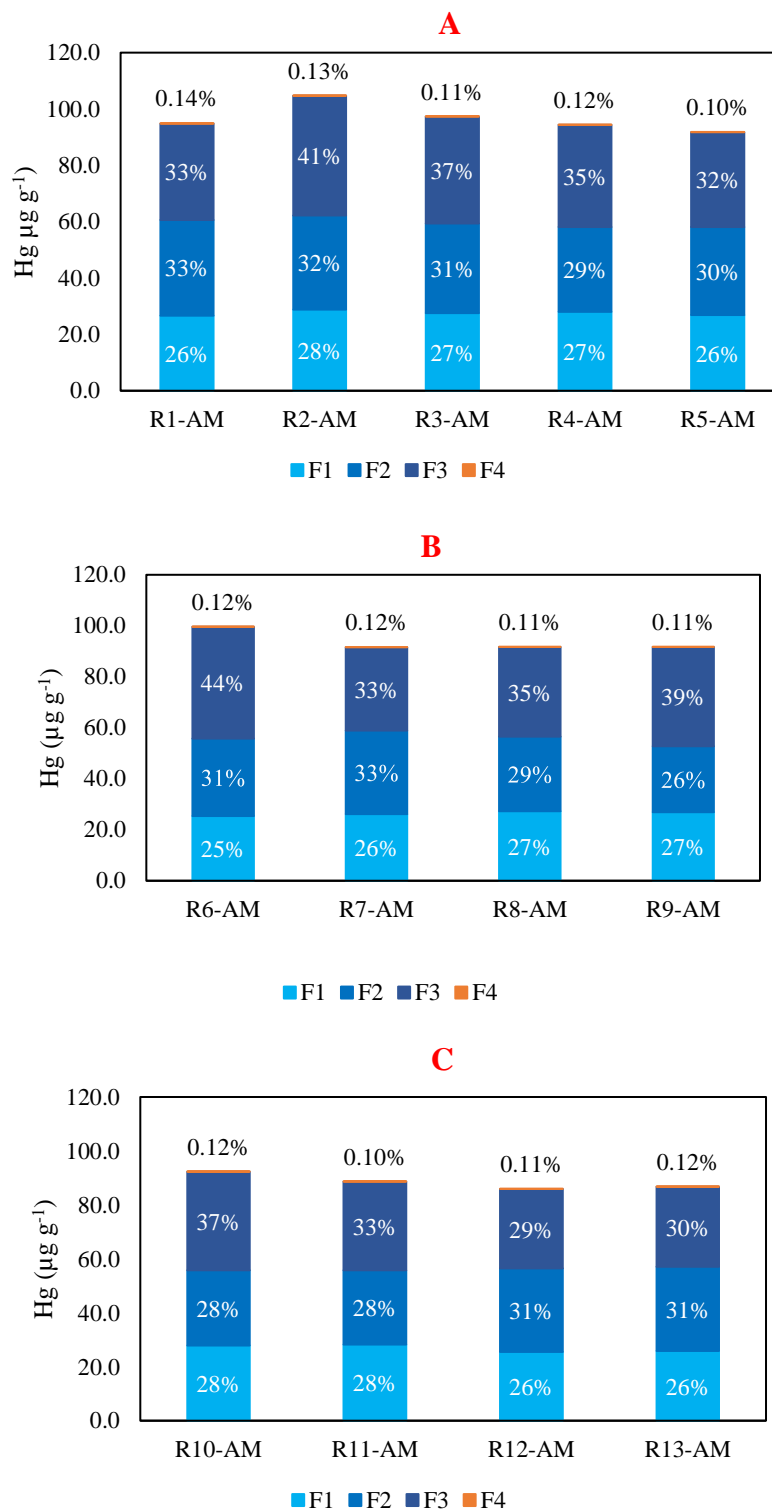
Os dados apresentados a seguir foram gerados a partir de um procedimento de extração sequencial (PES) já adaptado de Bloom *et al.* (2003), como descrito na seção Materiais e Métodos. Entretanto, serão mostrados os resultados de mais três modificações realizadas para otimizar o tempo gasto no experimento e o número de processos envolvidos, a fim de simplificar o PES aplicado.

As Tabelas A8, A9 e A10 e a Figura 18 apresentam os teores de mercúrio encontrados em cada fração da extração sequencial no rejeito, e a recuperação em relação à concentração total de Hg na amostra ( $\Sigma F_n/\text{HgT}$ ). Esses resultados estão apresentados em três grupos, o primeiro (A) corresponde ao experimento de extração feito sem a etapa de filtração do sobrenadante após a centrifugação de cada fração (Tabela A8, Figura 18A). Já o segundo grupo (B) representa o experimento em que os resíduos da amostra após o enxague com água seguido da F3 foram secados em temperatura ambiente, ao invés de  $40^\circ\text{C}$  (Tabela A9, Figura 18B). E por último, o terceiro grupo (C) é aquele em que a água do enxague pós-F3 foi adicionada à solução recolhida na F3 (Tabela A10, Figura 18C).



A recuperação média da extração para o grupo A foi de  $94\% \pm 5\%$ , para o grupo de B  $91\% \pm 4\%$ , e para o grupo de C  $86\% \pm 3\%$ . Todos os valores de recuperação estão entre 80% e 110%, intervalo considerado adequado para garantir a precisão das análises (INMETRO, 2018).

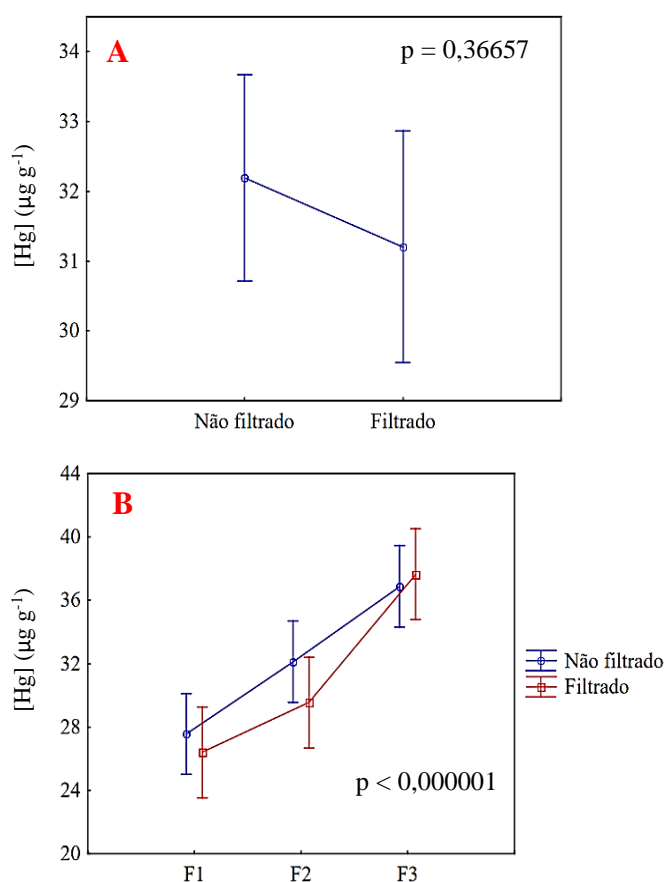
**Figura 18** - Concentrações de mercúrio em cada fração de cada replicata do PES



Legenda: A - remoção da etapa de filtração. B - secagem do resíduo em T ambiente. C - F3 com água de enxague. Os valores dentro das barras são a porcentagem de Hg em cada fração

Para avaliar a influência da filtração foi utilizado o teste *nested* ANOVA com os resultados, em  $\mu\text{g g}^{-1}$  de concentração de Hg na F1, F2 e F3. Como pode ser visto na Figura 19, não há diferença significativa entre as concentrações nas três primeiras frações com e sem a etapa de filtração, o que implica que a processo de filtração não altera significativamente as concentrações de Hg no procedimento de extração. Com isso, pode-se afirmar que a filtração das soluções de cada fração é um processo desnecessário quando se utiliza um equipamento com sistema de injeção que não corre risco de entupimento, como é o caso do sistema de geração de vapor frio utilizado nos experimentos deste trabalho.

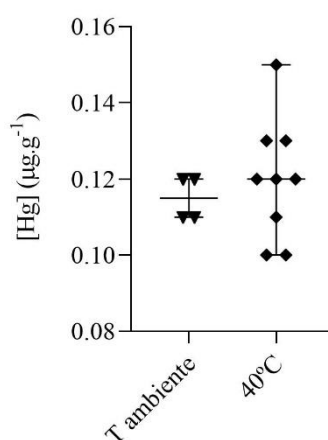
**Figura 19** - Gráficos com comparações entre valores de Hg nas frações agrupados por uso de filtração



A filtração é importante quando se utiliza um sistema em que a amostra é aspirada em tubos capilares passíveis de entupimento, como nebulizadores ou sistemas de injeção em fluxo. Para o equipamento utilizado neste trabalho, a injeção da amostra é feita de forma discreta (não contínua) e manual, por meio de micropipeta, e não foi observado entupimento de ponteiros durante as análises.

Para verificar se estava havia diferença na secagem do resíduo a 40° C ou à temperatura ambiente, foi feito um teste de Mann Whitney comparando os valores da concentração de Hg na F4, e com  $p = 0,5385$ , foi constatado que as concentrações de Hg na F4 do grupo B são semelhantes às dos grupos A e C (Figura 20), logo, conclui-se que não há perda significativa de mercúrio na secagem em estufa a 40° C. Isso implica que a secagem do resíduo da F3 em temperatura ambiente e fora da estufa seria um excesso de cuidado que tornaria o experimento mais longo e não traria vantagens para o resultado final.

**Figura 20** - Distribuição de valores de concentração de Hg na F4 após secagem em temperatura ambiente ou na estufa



Outra tentativa de evitar perdas foi o recolhimento da água de enxague do resíduo da F3. Então, em um dos experimentos, a água que era usada para enxaguar o rejeito após a extração das três primeiras frações foi reservada e adicionada à solução extraída na F3. O teste t realizado para comparar as concentrações de Hg na F3 do grupo C com as concentrações dos demais grupos indicou uma diferença significativa entre os dados comparados. Essa diferença revela que nas replicatas do grupo C foi encontrado menos mercúrio na F3 e, como consequência, as recuperações nesse grupo são mais baixas do que no A e B.

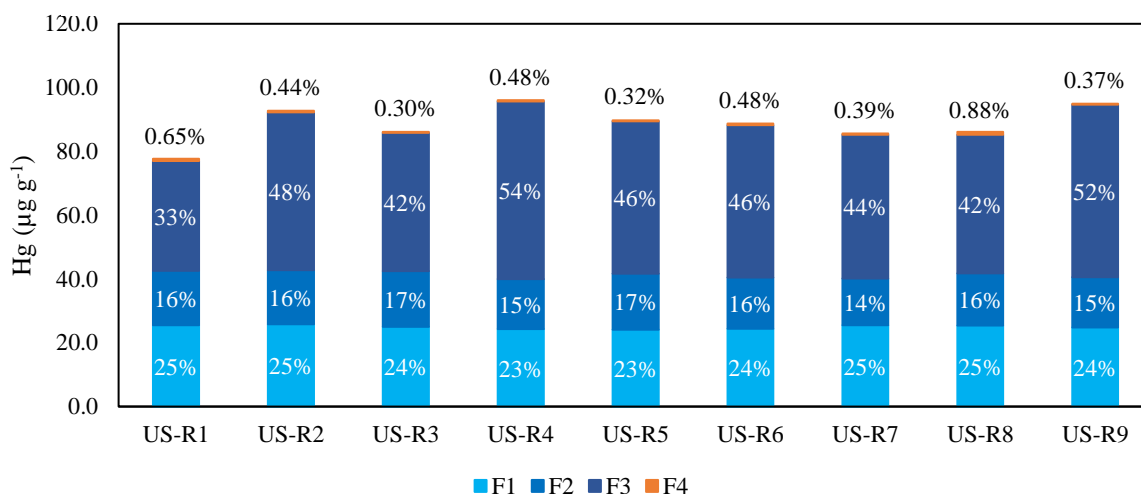
A razão das recuperações mais baixas no grupo C podem ser erros experimentais não percebidos, como vazamento de solução dos tubos no período de agitação mecânica, perdas de gotas de solução retidas nos filtros no momento de filtração, ou perdas de pequenas massas de sedimento no momento de verter a solução do tubo de centrífuga para a seringa antes da filtração. De qualquer maneira, foram analisadas águas de enxague reservadas das extrações nos grupos A e B e não foram observados níveis de mercúrio acima do limite de detecção, confirmando que o descarte da água de enxague após a F3 não leva a perdas significativas do analito. Logo, foi decidido por não se armazenar essa água no PES.

### 5.3.2. Agitação mecânica vs. banho ultrassônico

Depois de otimizar o procedimento removendo a etapa de filtração e utilizando a estufa a 40°C para secagem do resíduo, foi avaliada a troca da agitação mecânica pela sonicação. E esses experimentos foram realizados para atender ao objetivo de verificar se essas duas técnicas geram resultados semelhantes, uma vez que a extração auxiliada por ultrassom tem o potencial de diminuir drasticamente o tempo despendido na realização do PES.

A Figura 21 e a Tabela A11 apresentam os teores de mercúrio encontrados em cada fração da extração sequencial realizada com banho ultrassom no rejeito, e a recuperação em relação à concentração total de Hg na amostra ( $\Sigma F_n/THg$ ). A recuperação média foi  $86\% \pm 6\%$ , com todos os valores entre 80% e 110%, intervalo considerado adequado para garantir a precisão das análises (INMETRO, 2018).

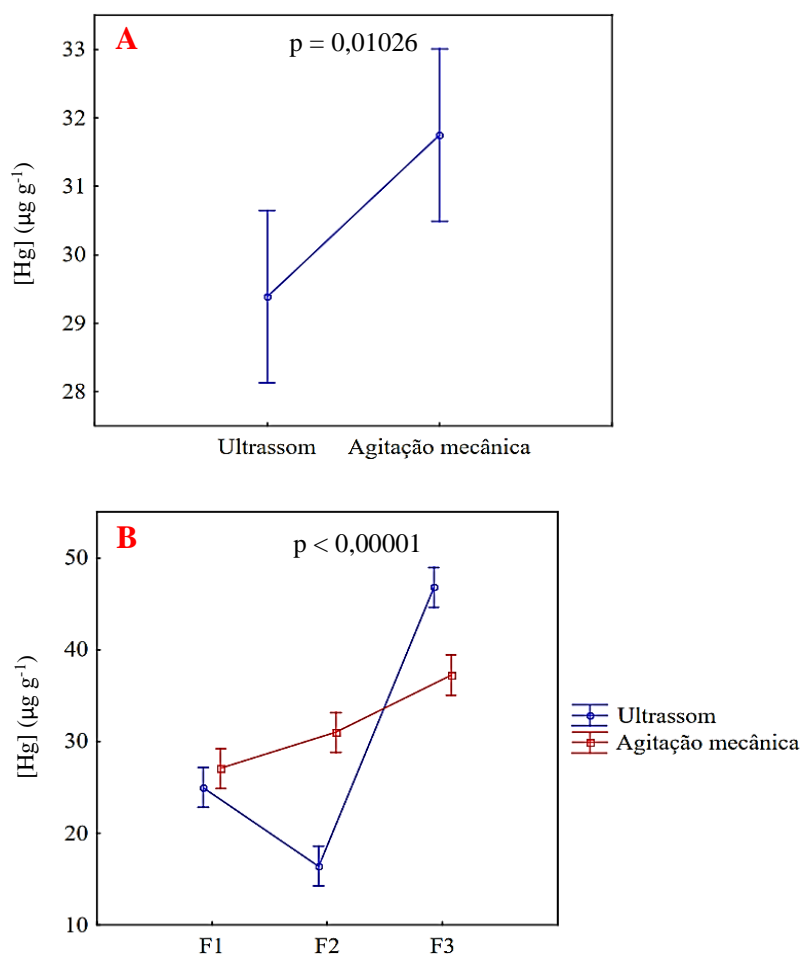
**Figura 21** - Concentrações de Hg em cada fração da extração sequencial com ultrassom



Como se observa na Figura 21 e Tabela A11, a recuperação ficou entre 75% e 93%, com média  $86\% \pm 5\%$ . Assim como nos experimentos realizados com agitação mecânica, a F3 é a fração com a maior porcentagem do mercúrio total, porém com um teor mais elevado, em média  $45\% \pm 6\%$ . Enquanto isso, na F1 encontramos uma recuperação média de  $24\% \pm 1\%$ , na F2  $1\% \pm 6\%$ , e na F4  $0,5\% \pm 0,2\%$ .

Para avaliar se havia diferença entre a agitação mecânica e banho ultrassônico, foi utilizado o teste *nested ANOVA* com os resultados de concentração de Hg na F1, F2, F3 e F4 (Figura 21). Como pode ser visto na Figura 22A, há uma diferença significativa ( $p = 0,01026$ ) entre as concentrações de Hg obtidas com cada técnica. E na Figura 22B pode-se observar que não há diferença significativa entre as concentrações na F1, porém se nota uma diferença nas frações F2 e F3 ( $p < 0,00001$ ).

**Figura 22** - Gráficos com comparações entre valores de Hg obtidos no PES com agitação mecânica e com banho ultrassônico



Diante do observado, pode-se constatar que os dados de fracionamento de Hg são diferentes quando obtidos por extração sequencial com uso de ultrassom, além de que a diferença está nos resultados das frações F2 e F3.

Outros trabalhos na literatura já chegaram a conclusões semelhantes, como Canepari et al. (2005) que obteve valores mais altos de extração entre 20 e 30 min, e observaram que os resultados foram menos repetíveis do que os obtidos por agitação mecânica, além de obterem

recuperações abaixo de 80% para Cr, Al, As e Fe (Canepari *et al.*, 2005). Da mesma maneira, Hristozov et al. (2004) encontrou recuperações mais baixas para Co, Cr e Ni em um material de referência, ao realizar a extração sequencial com ultrassom e comparar com a metodologia de referência (realizada com micro-ondas). Além disso, quando aplicado a amostras reais, o método não forneceu valores de recuperações aceitáveis (80 a 110%) (Hristozov *et al.*, 2004).

## 5.4. Mudanças na matriz da amostra durante as extrações sequenciais

### 5.4.1. PES com agitação mecânica

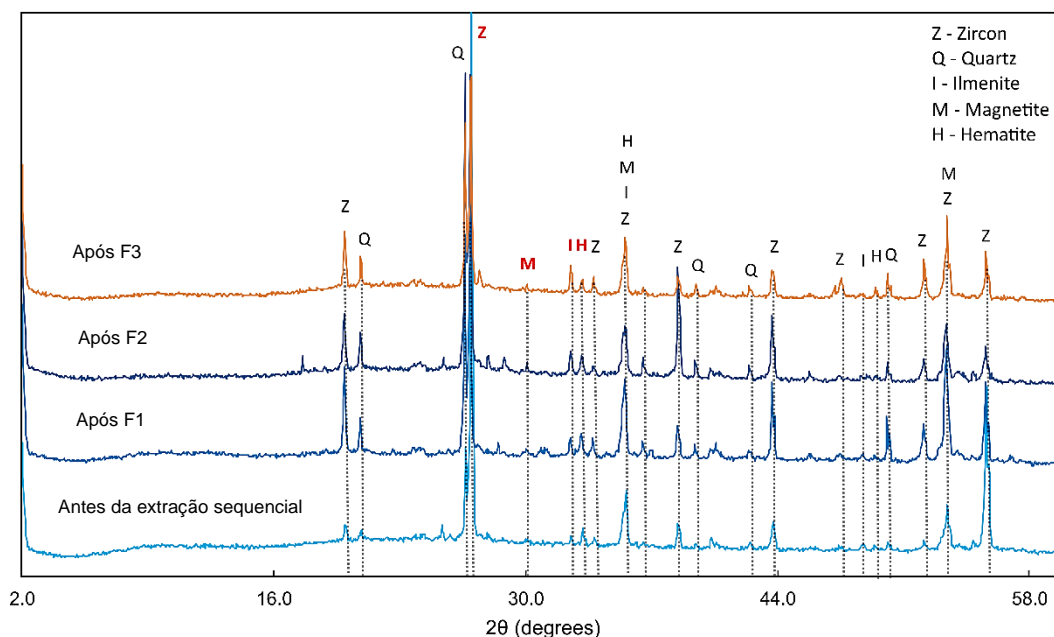
Para avaliar as mudanças ocorridas na matriz em cada etapa de extração, utilizou-se uma abordagem semiquantitativa para avaliar a dissolução de óxidos de Fe. Este método envolve a comparação de picos de difração de raios-x entre duas etapas consecutivas de PES, utilizando um pico de referência de um mineral com caráter conservativo. Para isso, utilizamos o zircão como referência, pois é um mineral extremamente resistente à dissolução ácida. Dessa maneira, a intensidade do pico mais alto do zircão, a uma distância interplanar ( $d$ ) de 3,31 Å, foi comparada com a intensidade dos picos de hematita ( $d = 2,70$  Å), magnetita ( $d = 2,97$  Å) e ilmenita ( $d = 2,76$  Å) (Tabela 8). Após a F1, observa-se um aumento na contribuição do zircão, hematita, magnetita e ilmenita para a composição mineral geral da amostra. Isso pode ser atribuído à dissolução de resíduos de minerais mais solúveis que não são identificáveis no difratograma (Figura 23).

**Tabela 8** - Intensidades para picos característicos de hematita, ilmenita e magnetita divididas pela intensidade do pico do zircão em  $d = 3,31$  Å

	Hematita	Ilmenita	Magnetita
	Razão	Razão	Razão
	$d_{2,70}/d_{3,31}$	$d_{2,76}/d_{3,31}$	$d_{2,97}/d_{3,31}$
Antes do SEP	0,01	0,02	- <sup>a</sup>
Pós F1	0,07	0,05	0,02
Pós F2	0,07	0,08	0,04
Pós F3	0,05	0,12	0,03

As proporções representam a contribuição de cada mineral em relação ao zircão, que foi escolhido como o denominador devido ao seu comportamento conservador na amostra. a - a magnetita não pôde ser identificada antes do SEP.

**Figura 23** - Difratograma de raios X da amostra de rejeito antes e após cada etapa do SEP



Os picos citados na discussão estão representados em letras vermelhas:  $d = 2,70 \text{ \AA}$  (hematita),  $d = 2,76 \text{ \AA}$  (ilmenita),  $d = 2,97 \text{ \AA}$  (magnetita) e  $d = 3,31 \text{ \AA}$  (zircão).

Após a F2, as proporções da magnetita e da ilmenita aumentam em relação ao zircão (Tabela 8), sugerindo a preservação desses óxidos na amostra. Enquanto isso, a proporção do pico da hematita permanece constante, indicando que não houve alteração significativa nesses minerais após o tratamento com  $\text{HNO}_3$ .

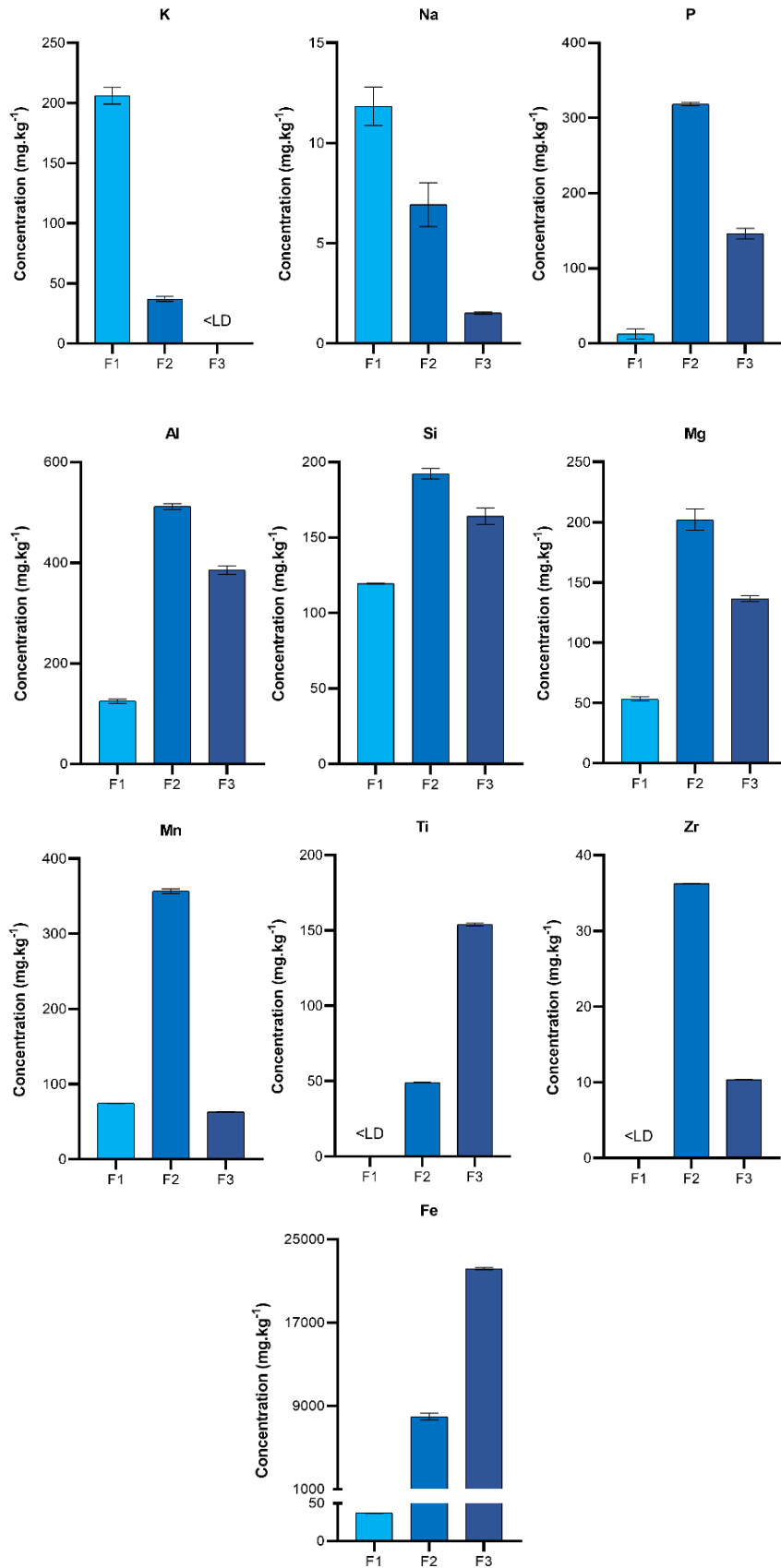
Após a F3, observa-se uma diminuição nas proporções dos picos de hematita e magnetita em relação ao zircão, indicando que o  $\text{HCl}$  dissolveu parcialmente os minerais alvo da fração (óxidos de ferro), já que os picos desses minerais ainda estão presentes no difratograma. Inversamente, a proporção do pico da ilmenita em relação ao zircão aumenta, revelando a resistência do mineral à solução de  $\text{HCl } 6 \text{ mol.L}^{-1}$ .

Com exceção do Hg, não foi conduzida uma verificação da recuperação para a extração de outros elementos nas soluções, uma vez que existem protocolos de PES mais adequados para estes, como os métodos do Bureau Comunitário de Referência (BCR) e de Tessier. No entanto, uma análise do perfil de extração (Figura 24) desses elementos foi realizada para complementar as informações sobre as mudanças químicas na matriz da amostra durante as extrações (Tabela A12).

As baixas concentrações de Zr extraídas demonstram uma alta resistência do zircão às soluções extratoras, considerando que é um dos minerais mais abundantes no rejeito, de acordo com a análise de DRX, e que o Zr constitui 13,92% da amostra. Da mesma forma, a quantidade de Si extraída não reflete a contribuição significativa dos picos de quartzo no difratograma, confirmando que o quartzo é insolúvel nos reagentes utilizados. Além disso, apesar das concentrações significativas de Si no perfil de extração, a soma ainda é pequena quando comparada à da amostra total (0,4% do Si total). Portanto, pode-se presumir que o Si extraído origina-se de argilominerais menos resistentes e menos abundantes na amostra, como illita, clorita, caulinita e esmectita, que não apareceram nos difratogramas do rejeito, mas são minerais argilosos típicos da bacia do Rio Madeira (Guyot *et al.*, 2007) e foram identificados nos difratogramas dos sedimentos de rio coletados.



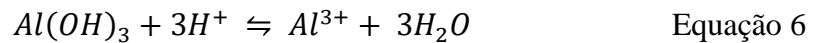
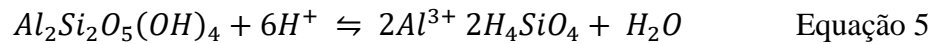
**Figura 24** - Gráficos das concentrações dos elementos analisados nas soluções de extração sequencial



Legenda: as barras de erro representam os intervalos de confiança no nível de 95% de confiança (n = 3).

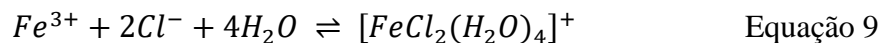
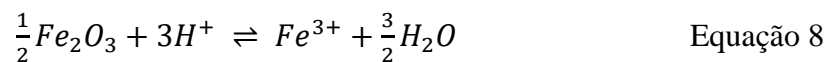
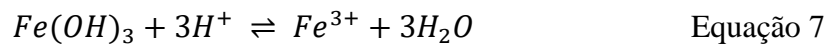
K e Na tiveram as maiores concentrações na F1 (Figura 24), indicando que a solução pode de fato dissolver a maioria dos elementos que participam de interações eletrostáticas fracas, conhecidos por estarem ligados a superfícies carregadas negativamente de minerais e liberados no processo de troca de cátions com  $H^+$  dos ácidos (Brown; Calas, 2011).

Na F2, Al, Mg, Mn, P, Si e Zr apresentaram suas maiores concentrações (Figura 24), indicando uma maior suscetibilidade desses elementos à oxidação promovida pelo  $HNO_3$  e provável dissolução de argilominerais e óxidos, hidróxidos e oxi-hidróxidos de Al e Mn, além da liberação de cátions como  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ , presentes nas entrecamadas de argilominerais (Melo; Alleoni, 2019). As Equações 5 e 6 representam a dissolução da caulinita ( $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ ) (Cama; Ganor, 2015) e gibsita ( $Al(OH)_3$ ), respectivamente, em meio ácido.



Na F3, Fe e Ti apresentaram suas maiores concentrações (Figura 24). Entretanto, a hipótese mais provável é de que a maioria do Fe extraído não se origina dos óxidos de ferro observados na análise de DRX, pois seus picos não desapareceram após a extração da F3. Isso nos leva a supor que óxidos e hidróxidos de Fe formados por intemperismo (secundários) sejam os responsáveis pela presença de Fe nas soluções da extração.

As equações 7 e 8 representam a hidrólise de hidróxidos e óxidos de Fe em meio ácido, respectivamente (Lindsay, 1995). Já a equação 9 representa a formação de complexos de  $Fe^{3+}$  com íons cloreto em meio aquoso (Persson, 2018).



Embora não identificados nos difratogramas, minerais intemperizados podem existir em proporções menores (< 2%) e em formas amorfas, que contribuem para o ruído da linha de base observado nos difratogramas da Figura 23. Esses minerais secundários são conhecidos por sequestrar elementos como o Ti (Brown; Calas, 2011) e podem também ser a fonte de Ti extraído na F3.

Finalmente, com base nas mudanças na mineralogia e nos perfis de extração de elementos, propomos nomear as frações (ou os passos de extração) da seguinte forma:

- F1 – mercúrio lábil – fracamente ligado à matriz da amostra e, portanto, mais biodisponível. A extração acompanha a dissolução de minerais altamente solúveis e elementos conhecidos por troca de cátions.
- F2 – mercúrio oxidável – pouco solúvel e extraído através da oxidação das ligações com HNO<sub>3</sub>. A extração acompanha a dissolução de óxidos hidróxidos de Fe, Al e Mn.
- F3 – mercúrio ligado a oxi-hidróxidos de Fe e Al – pouco solúvel e principalmente associado a óxidos e oxi-hidróxidos de Fe. A extração acompanha a dissolução de minerais formados por intemperismo (óxidos e hidróxidos de Fe, Al e Mn), bem como a dissolução parcial de magnetita e hematita.
- F4 – mercúrio residual ou fortemente ligado à matriz – formando ligações altamente estáveis com minerais na matriz da amostra. Possivelmente fortemente ligado a zircão, ilmenita, hematita e magnetita ou incluído na estrutura interna de minerais.

#### **5.4.2. PES com ultrassom**

Para o PES com banho ultrassônico, também foram realizadas o acompanhamento dos picos dos difratogramas ao longo das etapas do procedimento e análise dos perfis de extração dos elementos determinados por ICP-OES. Com isso, tinha-se os objetivos de compreender melhor as mudanças nas características geoquímicas causadas pelo ultrassom na amostra, e investigar mais as diferenças em relação ao PES com agitação mecânica.

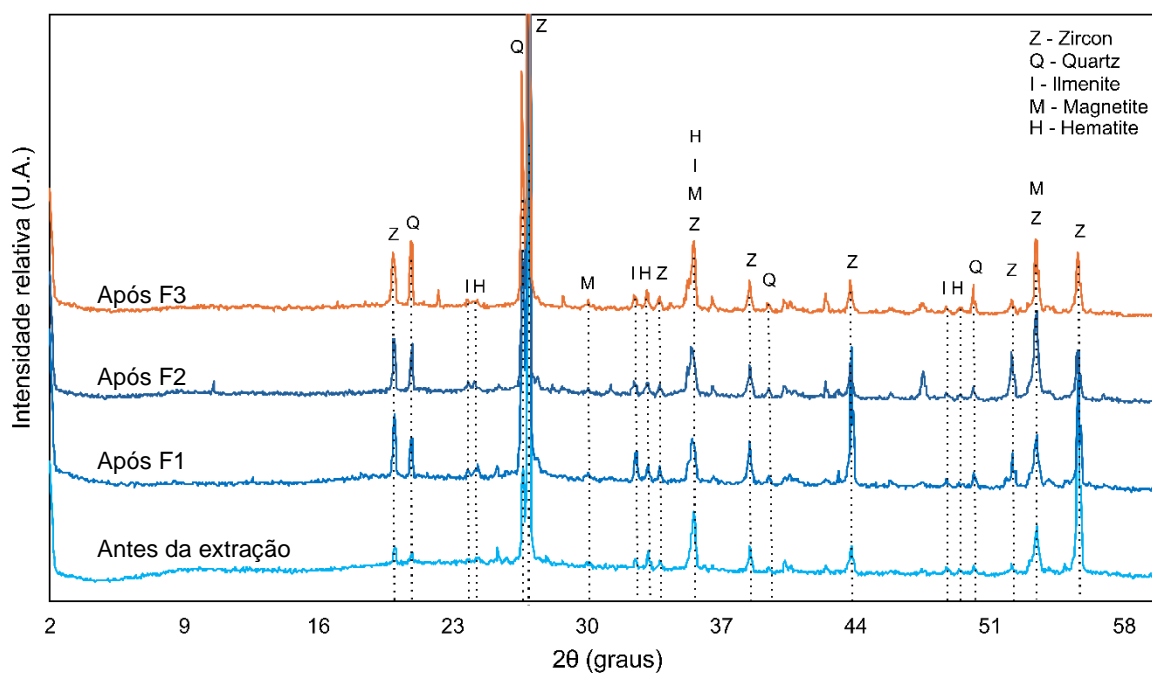
A Tabela 9 mostra as intensidades de picos característicos da hematita ( $d = 2,70 \text{ \AA}$ ), ilmenita ( $d = 2,76 \text{ \AA}$ ) e magnetita ( $d = 2,97 \text{ \AA}$ ) divididas pela intensidade do pico característico do zircão ( $d = 3,31 \text{ \AA}$ ) ao longo das quatro etapas do PES. A figura 25 representa os difratogramas sobrepostos do rejeito durante as quatro etapas do PES realizado em banho ultrassônico. Além disso, são mostrados picos característicos dos minerais identificados na amostra.

**Tabela 9** - Intensidades para picos característicos de hematita, ilmenita e magnetita divididas pela intensidade do pico do zircão em  $d = 3,31 \text{ \AA}$

	Hematita	Ilmenita	Magnetita
	Razão	Razão	Razão
	$d_{2,70}/d_{3,31}$	$d_{2,76}/d_{3,31}$	$d_{2,97}/d_{3,31}$
Antes do SEP	0,01	0,02	- <sup>a</sup>
Pós F1	0,02	0,03	0,01
Pós F2	0,01	0,01	0,01
Pós F3	0,04	0,03	0,01

As proporções representam a contribuição de cada mineral em relação ao zircão, que foi escolhido como o denominador devido ao seu comportamento conservador na amostra. a - a magnetita não pôde ser identificada antes do SEP.

**Figura 25** - Difratograma da amostra do rejeito durante os passos da extração sequencial com ultrassom



Comparando os valores da Tabela 9 entre si, pode-se observar que após a extração da F1, as razões aumentam para os três minerais, indicando um aumento da sua proporção na assembleia mineralógica da amostra. Já depois da extração da F2, vemos a diminuição dessas razões, mostrando a diminuição da proporção desses minerais no rejeito. E por último, após a extração da F3, as razões dos picos da hematita e ilmenita aumentam, o que indica que após a extração com as três soluções, esses minerais terminam tendo uma maior proporção na assembleia mineralógica.

Também é possível observar que em comparação com as razões para o procedimento realizado com agitação mecânica, os valores indicam uma menor contribuição da hematita, ilmenita e magnetita na composição mineralógica do rejeito nas três etapas a partir da extração da F1.

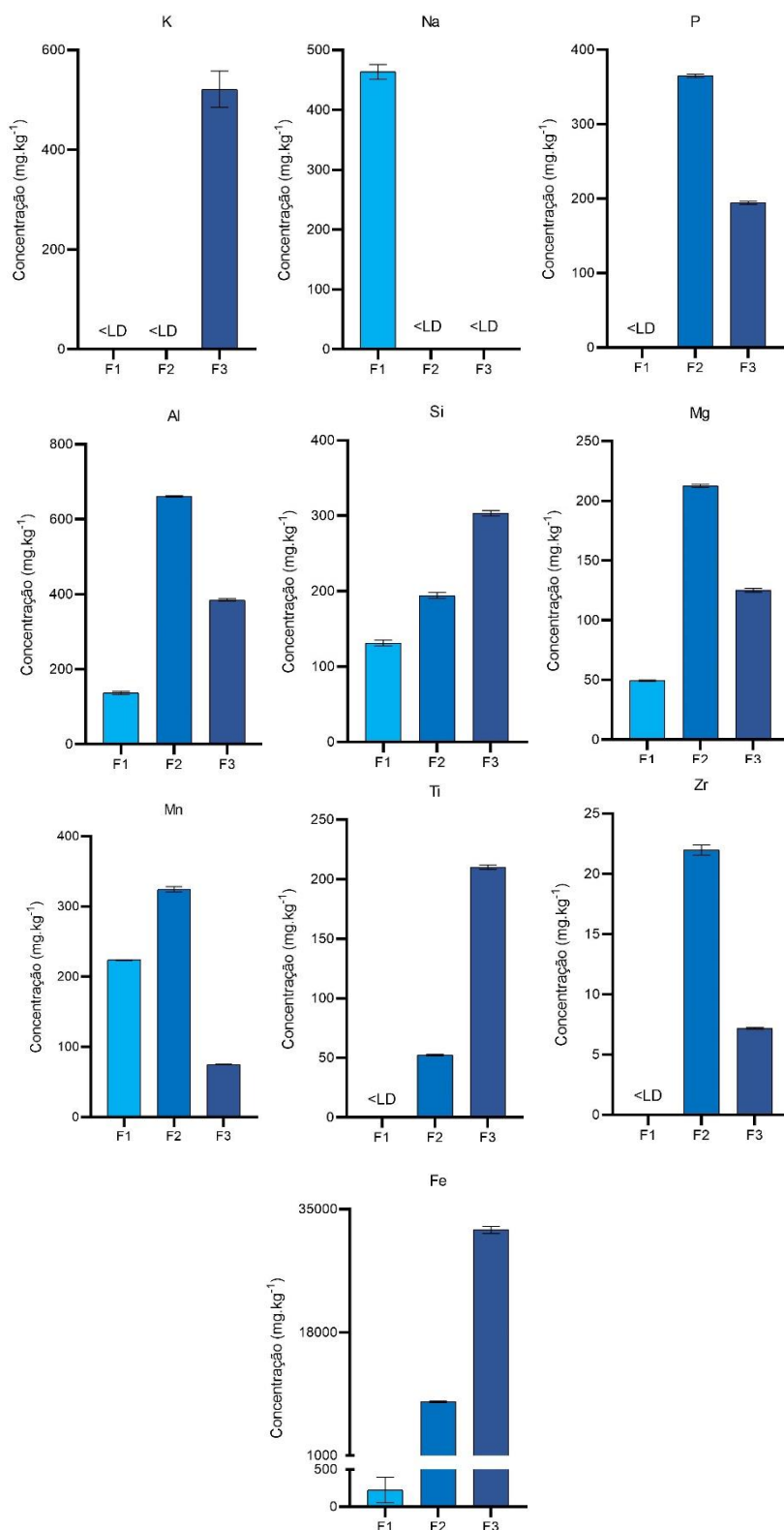
Considerando as pequenas variações das razões na Tabela 9, é possível concluir que não foi possível observar grandes mudanças na mineralogia durante o SEP realizado com banho ultrassônico, ou seja, não foi possível fazer diferenciação dos minerais dissolvidos em cada fração. Além disso, observando o aumento das razões dos picos pós-F1, pode-se supor que assim como ocorre no PES com agitação mecânica, a extração da F1 acompanha uma dissolução de minerais mais solúveis presentes em menores proporções no rejeito.

A diminuição das razões dos picos da hematita e ilmenita após a extração da F2 sugere uma dissolução desses minerais após o tratamento com  $\text{HNO}_3$  6 mol  $\text{L}^{-1}$  em banho ultrassônico, enquanto o aumento das mesmas razões após a F3 indica a dissolução de outros minerais presentes na amostra pelo  $\text{HCL}$  6 mol  $\text{L}^{-1}$ , o que torna a proporção de hematita e ilmenita maior.

A Figura 26 mostra o perfil de extração de cada elemento, com exceção do mercúrio, nas soluções da F1, F2 e F3. Essas concentrações foram determinadas por ICP-OES após a quantificação de mercúrio nas mesmas soluções, e os valores encontrados estão apresentados na Tabela A9, no Apêndice.

Pode-se observar que os elementos Na, P, Al, Mg, Mn, Ti, Zr e Fe apresentam o mesmo comportamento visto no PES com agitação mecânica, enquanto os perfis de extração de K e Si são diferentes com o uso de ultrassom. A partir disso, pode-se inferir que os compostos dissolvidos em cada fração do PES em banho de ultrassom são os mesmos dissolvidos no procedimento realizado com agitação mecânica, e que os perfis de extração de dois elementos (K e Si) indicam uma diferença sutil entre as duas técnicas, provavelmente relacionada a dissolução de argilominerais presentes em pequena quantidade no rejeito.

**Figura 26** - Gráficos das concentrações dos elementos analisados nas soluções de extração sequencial



Legenda: as barras de erro representam os intervalos de confiança no nível de 95% de confiança (n = 3).

Ao fim, como a extração sequencial realizada com banho ultrassônico não forneceu resultados semelhantes à realizada com agitação mecânica, decidiu-se pela utilização dos

resultados do PES otimizado com agitação mecânica para o estudo do fracionamento de Hg no rejeito de garimpo de ouro. Dessa forma, o procedimento experimental otimizado proposto neste trabalho está descrito em forma instrucional na Tabela 10, que apresenta os passos realizados em cada etapa da extração sequencial.

**Tabela 10** - Procedimento de extração sequencial otimizado proposto para fracionamento de Hg em rejeito de garimpo de ouro

Fração	Metodologia de extração	Fase alvo
1	Pesar 0,5 g de sedimento seco em um tubo de centrífuga de 40 mL e adicionar 6,25mL de CH <sub>3</sub> COOH 0,1 mol L <sup>-1</sup> + HCl 0,01 mol L <sup>-1</sup> . Deixar em agitação por 18h ± 4h. Centrifugar a 3000 rpm por 20 min. Verter a solução sobrenadante (alíquota 1) para outro tubo. Adicionar 0,25 mL de BrCl 0,2 mol L <sup>-1</sup> à alíquota 1. Realizar o enxágue do resíduo (adicionar mais 6,25 mL da mesma solução extratora, agitar vigorosamente). A segunda alíquota resultante do enxágue deve ser adicionada à primeira. Analisar a solução via CVAAS imediatamente após finalizar o procedimento de extração.	Hg lábil
2	Ao resíduo da etapa 2 e em uma capela, adicionar 6,25 mL de HNO <sub>3</sub> 6 mol L <sup>-1</sup> ao resíduo da etapa 1. Centrifugar a 3000 rpm por 20 min. Verter a solução sobrenadante (alíquota 1) para outro tubo. Adicionar 0,25 mL de BrCl 0,2 mol L <sup>-1</sup> à alíquota 1. Realizar o enxágue do resíduo (adicionar mais 6,25 mL da mesma solução extratora, agitar vigorosamente). A segunda alíquota resultante do enxágue deve ser adicionada à primeira. Analisar a solução via CVAAS imediatamente após finalizar o procedimento de extração.	Hg oxidável
3	Ao resíduo da etapa 1 e em uma capela, adicionar 6,25 mL de HCl 6 mol L <sup>-1</sup> ao resíduo da etapa 1. Centrifugar a 3000 rpm por 20 min. Verter a solução sobrenadante (alíquota 1) para outro tubo. Adicionar 0,25 mL de BrCl 0,2 mol L <sup>-1</sup> à alíquota 1. Realizar o enxágue do resíduo (adicionar mais 6,25mL da mesma solução extratora, agitar vigorosamente). A segunda alíquota resultante do enxágue deve ser adicionada à primeira. Analisar a solução via CVAAS imediatamente após finalizar o procedimento de extração.	Hg ligado a oxihidróxidos de Fe e Al
4	Enxaguar o resíduo da etapa 3 com água ultrapura: adicionar água aproximadamente 10ml de água ao tubo com resíduo, agitar manualmente, centrifugar a 3000 rpm por 10 min e descartar sobrenadante. Repetir essa etapa 3 vezes, e por fim secar o resíduo em estufa (40°C). Analisar o resíduo sólido seco por dessorção termal (TDAAS).	Hg residual

Na Tabela 11 podemos observar a comparação da metodologia original de Bloom *et al.* (2003) com a proposta neste trabalho, levando em conta o número de frações, etapas do

processo analítico e o tempo utilizado para realizar cada um. E nota-se de que um dos pontos fortes do PES proposto aqui é a diminuição de dias gastos para terminar o experimento, além de facilitar o procedimento analítico ao eliminar a filtração. A retirada da decomposição ácida também implica em uma economia, pois a secagem do resíduo e análise direta por TDAAS dispensa o uso de ácidos ultrapuros ou bidestilados.

**Tabela 11** - Comparação operacional do PES proposto com o desenvolvido por Bloom *et al.* (2003)

	Bloom <i>et al.</i> (2003)	Este trabalho
Frações	5	4
Etapas analíticas em cada fração	8 (2x adição de solução, agitação mecânica, agitação manual, 2x centrifugação, 2x filtração de solução)	6 (2x adição de solução, agitação mecânica, agitação manual, 2x centrifugação)
Determinação de Hg residual	Por decomposição ácida da amostra ( $\pm$ dois dias)	Secagem do resíduo sólido e análise direta por TDAAS (um dia)
Duração média do experimento	7 dias	5 dias

Mas apesar de ter vantagens em relação ao PES de Bloom *et al.* (2003), o deste trabalho tem a limitação de precisar de dois tipos de equipamentos para determinação de mercúrio, um de CVAAS e um de TDAAS. Além disso, a metodologia proposta aqui ainda não apresenta dados de replicabilidade, pois não foi aplicada em outras amostras de matriz semelhante e nem por analistas diferente em laboratórios diferentes. Logo, veremos nas perspectivas a necessidade de testar o PES em outras amostras e laboratórios.

### 5.5. Fracionamento do Hg no rejeito de garimpo de ouro

Depois de definir o PES a ser utilizado, a seguir será analisado como o Hg está distribuído no rejeito, quais as possíveis espécies presentes na amostra e a que fases minerais o mercúrio pode estar associado.



A fração com o maior teor de Hg foi a F3, com uma média de  $36,9 \pm 3,6 \mu\text{g g}^{-1}$  e uma proporção de 36% do HgT. Isso indica uma interação preferencial do mercúrio com óxidos de Fe. Essa interação foi observada em estudos anteriores (Covelli *et al.*, 2021; Debure *et al.*, 2020), e há relatos de Hg ligado a óxidos e hidróxidos de Fe em solos pobres em matéria orgânica perto de uma indústria de cloro-álcali (Biester; Müller; Schöler, 2002).

Após a F3, as frações com os maiores teores de Hg são a F2 e F1, compreendendo 31% e 27% do total, respectivamente. Embora o Hg proveniente da F1, fracamente ligado e mais disponível, constitua uma proporção menor nos rejeitos do que o da F2 e F3, a concentração média de  $27,6 \pm 0,9 \mu\text{g g}^{-1}$  encontrada nesta fração já indica um sério risco de contaminação para a biota do Rio Madeira. Este valor ultrapassa significativamente o *background* de  $0,01 \mu\text{g g}^{-1}$  e, sendo a fração mais biodisponível, destaca a nocividade dos rejeitos para o ecossistema e a saúde humana, como será discutido posteriormente na seção de Implicações Ambientais.

O trabalho original de Bloom atribuiu o mercúrio elementar à fração solúvel em  $\text{HNO}_3$  (F2 neste trabalho). No entanto, essa espécie é escassamente encontrada em amostras armazenadas por mais de dez dias (Reis *et al.*, 2015). Além disso, estudos que identificaram mercúrio nesta fração e conduziram ensaios de especiação por TDAAS enfatizam que o Hg(0) não é uma espécie relevante na composição das amostras. As espécies presentes nesta fração podem ser Hg(II) ligado a organossulfetos amorfos e óxidos e hidróxidos de Fe e Mn (Covelli *et al.*, 2021; Gilli *et al.*, 2018). Gilli *et al.* (2018) até observaram um aumento na concentração de Fe acompanhando o aumento de mercúrio na fração solúvel em  $\text{HNO}_3$ . Portanto, podemos inferir que, enquanto parte do Hg(0) adicionado ao sedimento evapora localmente durante o processo de mineração, outra parte oxida para Hg(II) durante o breve período em que é armazenado em tanques dentro das balsas. Devido à estabilidade do Hg(0) em relação ao processo de oxidação, a quantidade substancial de mercúrio adicionada para amalgamar com o ouro já leva a altas concentrações de Hg(II), mesmo que apenas uma fração mínima seja oxidada.

Para comparação, Magalhães e Tubino (1995) mostram que o Hg adicionado em gotas a uma solução de  $\text{NaCl } 30 \text{ g L}^{-1}$  sob agitação é oxidado e alcançou uma concentração de  $13 \mu\text{g mL}^{-1}$  em menos de 3 horas de experimento (Magalhães; Tubino, 1995). Além disso, outro estudo em áreas contaminadas por indústrias de cloro-álcali indica que ao longo do tempo, o Hg(0) oxida e forma compostos pouco solúveis com enxofre ( $\text{HgS}$ ,  $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$ ), ou compostos

mais solúveis como  $\text{HgSO}_4$  e  $\text{HgO}$  (Eckley *et al.*, 2020). Como o enxofre não foi detectado em nossa amostra, espera-se que, antes de entrar em contato com os sedimentos do rio, o Hg já esteja oxidado e interagindo com outros elementos. No entanto, uma vez em um ambiente com átomos de enxofre e matéria orgânica, pode ocorrer a formação de compostos com ligações Hg-S e complexos Hg-MO.

Os baixos valores de Hg na F4, com uma média de 0,1% do total ou  $0,13 \pm 0,02 \mu\text{g g}^{-1}$ , indica que o mercúrio fortemente ligado contribui minimamente para o total nos rejeitos. Isso pode sugerir que ele compreende o mercúrio naturalmente presente nos minerais pesados dos sedimentos do Rio Madeira e, portanto, está imobilizado.

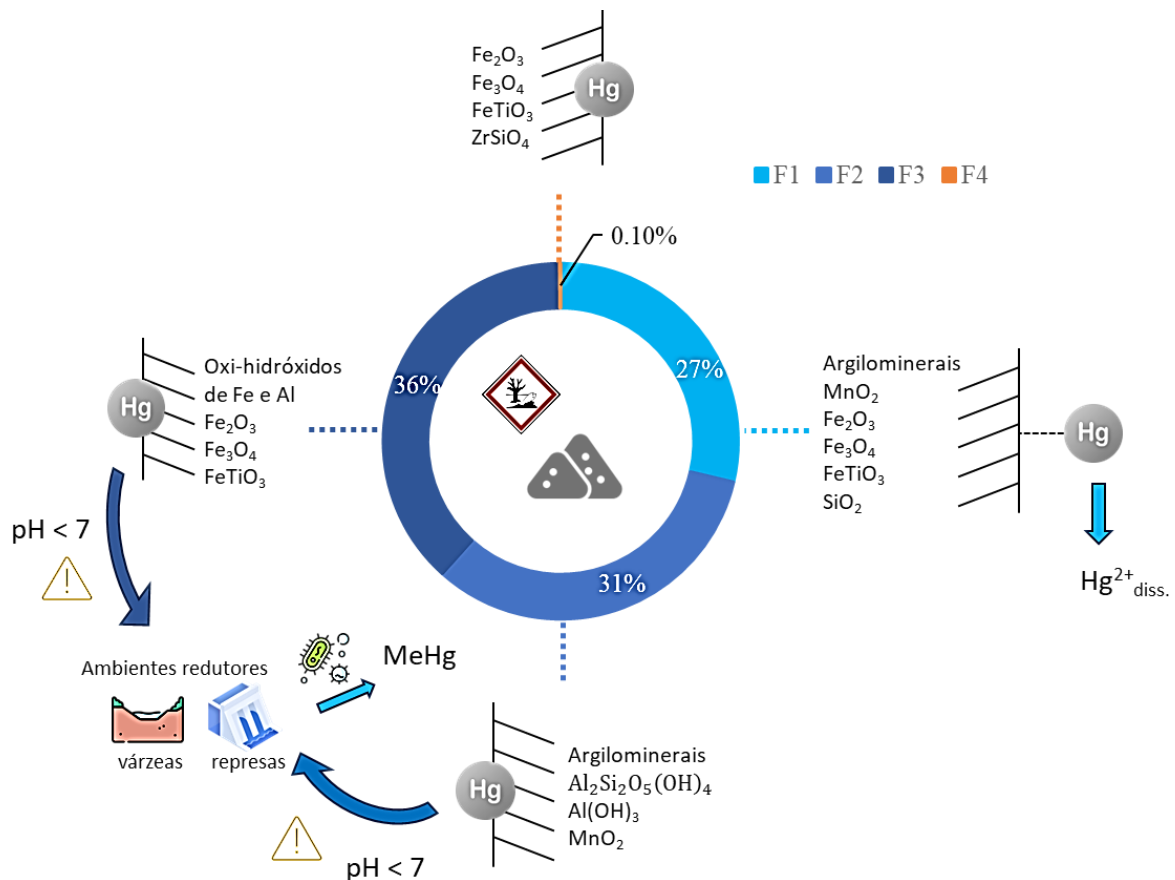
## 5.6. Implicações ambientais

Diante do exposto até aqui, faz-se adiante uma discussão sobre os riscos associados ao descarte do rejeito de garimpo de ouro, tendo em vista as possíveis interações entre o Hg e o ambiente em que o rejeito seria despejado.

Enquanto a maioria do Hg nos rejeitos está presente em frações que sugerem baixa mobilidade (pouco solúveis), o valor médio de  $27,6 \pm 0,9 \mu\text{g g}^{-1}$  em F1 (trocável) já é mais de 2.700 vezes maior do que o background para sedimentos no Rio Madeira (Pfeiffer *et al.*, 1991). O descarte não regulamentado deste material no rio, juntamente com a dragagem contínua de sedimentos, leva à ressuspensão de sedimentos na coluna d'água. Isso facilita o transporte de rejeitos contaminados ao longo do curso do rio por meio de sólidos em suspensão e leva à dispersão de grandes quantidades de Hg. Além disso, a reintrodução de rejeitos ricos em mercúrio com um grande *pool* biodisponível no rio pode resultar em interações com outras fases minerais e processos biogeoquímicos, alterando sua mobilidade, biodisponibilidade e bioacessibilidade no ambiente natural.

O Esquema 6 apresenta possíveis destinos do Hg em cada fração do PES, considerando os ambientes onde o rejeito pode ser descartado e as características físico-químicas destes.

**Esquema 6** - Possíveis destinos do Hg em cada fração



Fonte: elaborado pelo autor com ícones disponíveis em flaticon.com (2024)

A porção na fração trocável (F1) pode contribuir para o fluxo de Hg para a água e biofilmes, que servem como compartimentos para a entrada de Hg na cadeia alimentar (Crowther *et al.*, 2021). Isso ocorre porque o Hg nesta fração está ligado à matriz por interações eletrostáticas fracas que podem ser facilmente quebradas por processos de troca de cátions (Huang; Shetaya; Osterwalder, 2020). Quando o mercúrio é desorvido da matriz no rio, ele pode ser liberado para a fase dissolvida ou resorvido na fase particulada, formando ligações mais estáveis com os átomos de S da MO (Coulibaly *et al.*, 2016). Em seguida, uma vez associado à MO, o Hg pode ser transportado por maiores distâncias do que poderia quando estava adsorvido nos rejeitos, aumentando o alcance da contaminação.

Enquanto isso, F2 (oxidável) e F3 (ligado a óxidos de Fe), juntas, compreendem 67% ( $69 \mu\text{g g}^{-1}$ ) do mercúrio total nos rejeitos e são definidas como frações pouco solúveis. Apesar disso, elas também poderiam ser consideradas fontes de poluição dependendo do pH e do potencial redox do ambiente em que são introduzidas. Por exemplo, Liang *et al.* (2019) observaram que em ambientes com pH variando de 4,33 a 7,07, o mercúrio nos rejeitos

descartados no rio pode migrar, ao longo do tempo, da fração solúvel em HNO<sub>3</sub> para uma solúvel em KOH (associada à matéria orgânica) (Liang *et al.*, 2019). Isso sugere que em rios de água branca, como o Rio Madeira, com um pH variando de 6 a 8,5 (Ríos-Villamizar *et al.*, 2020), a redistribuição de espécies de Hg pode ocorrer em situações onde esses intervalos coincidem.

Além disso, nossos resultados indicam um risco severo de redistribuição de espécies de Hg em amostras de rejeitos de ASGM do Rio Madeira. Após o transporte das partículas de rejeitos, o Hg nas frações F1, F2 e F3 (94% do THg, 96,6 µg g<sup>-1</sup>) pode eventualmente transformar-se em MeHg nos sedimentos se alcançar ambientes como planícies aluviais, estimadas em 800.000 km<sup>2</sup> na bacia Amazônica (L.L. Hess *et al.*, 2012), e reservatórios de água associados a barragens de usinas hidrelétricas (Forsberg *et al.*, 2017; Huguet *et al.*, 2010). Seus sedimentos, ricos em frações de argila e matéria orgânica (OM), podem proporcionar condições adequadas para a metilação, como baixos níveis de oxigênio no fundo da coluna de água e condições redutoras nos sedimentos superficiais, nos quais bactérias redutoras de sulfato e de ferro assimilam Hg(II) dos sedimentos e produzem MeHg (Maia *et al.*, 2018; Muresan *et al.*, 2018; Pestana *et al.*, 2019). Estudos anteriores mostraram que reservatórios, como o da usina hidrelétrica de Jirau, a jusante da draga onde os rejeitos foram amostrados, não são apenas responsáveis pelo aumento da produção de MeHg localmente, mas também podem impactar áreas a jusante (Pestana *et al.*, 2019).

Em um cenário onde os rejeitos estudados alcancem uma planície aluvial, onde ocorrem mudanças sazonais no potencial redox (Maia *et al.*, 2009), o Hg nas frações F2 e F3 poderia alterar sua especiação e tornar-se mais lábil, levando a uma redistribuição mais fácil para as fases mineral e orgânica nos sedimentos de fundo e na matéria particulada. Isso tornaria o Hg disponível para a metilação, como observado anteriormente por Pestana *et al.* (2019) no Lago Cuniã, uma planície aluvial na Bacia do Rio Madeira, onde os autores também demonstraram a transferência de Hg do sedimento para a biota (Pestana *et al.*, 2018).

Finalmente, vale ressaltar que Crowther *et al.* (2021) relataram a dissolução de compostos de Hg fortemente ligados em sedimentos de uma área impactada com Hg(0) e enfatizaram que o Hg solúvel em HNO<sub>3</sub> ou água régia pode ser dissolvido na água e reabsorvido nos sedimentos como compostos com maior mobilidade do que originalmente tinham. Isso implica que até mesmo a fração F4 poderia ser uma fonte de Hg para o processo de metilação a longo prazo.

## 6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Diante dos dados obtidos, pode-se concluir que um procedimento de extração sequencial de Hg foi otimizado para aplicação em rejeito de garimpo de ouro, possibilitando a separação de quatro frações: mercúrio lábil ou trocável (F1), mercúrio oxidável (F2), mercúrio ligado a oxi-hidróxidos de Fe e Al (F3) e mercúrio residual ou fortemente ligado à matriz (F4). A adaptação realizada mostrou a importância de levar em consideração a mineralogia da amostra antes de aplicar a metodologia, reduziu o tempo de experimento e simplificou o protocolo com a remoção do procedimento de filtração das soluções, além de substituir o dispendioso processo de decomposição ácida ao fim da extração pela análise do resíduo diretamente no estado sólido.

Os resultados de fracionamento de Hg no rejeito de garimpo de ouro revelam um elevado risco ambiental associado a essa amostra, uma vez que parte considerável do Hg se encontra na fração trocável, que é mais bioacessível, e uma parte mínima na fração residual, de menor mobilidade.

A diferença encontrada entre os níveis de mercúrio em sedimentos das margens e dos centros dos rios, e entre sedimentos e MPS, revelam a preferência do Hg por amostras compostas por mais partículas finas, o que indica que ele pode estar ligado a compostos como óxidos e hidróxidos de Fe e Al, matéria orgânica e minerais secundários formados por intemperismo. E de fato, o Hg nos sedimentos da Bacia do Alto Rio Madeira (BARM) está associado à matéria orgânica (MO), mas o mercúrio no material particulado suspenso (MPS) não. Para entender melhor a dinâmica do Hg na BARM, outros trabalhos do grupo de pesquisa já estão sendo realizados, utilizando, além dos dados apresentados aqui, mais resultados de análises geoquímicas e isotópicas.

A substituição da agitação mecânica pelo banho ultrassom não forneceu resultados semelhantes na distribuição de Hg nas frações do rejeito. A diferença na forma de extrair o Hg não ficou clara pela análise das mudanças das características geoquímicas da matriz da amostra ao longo da extração, portanto o uso da técnica de ultrassom ainda deve ser mais investigado, especialmente a respeito dos mecanismos moleculares de transferência do Hg da amostra para a solução, utilizando técnicas com maior especificidade, como XAS e inclusive investigando se não existe interconversão de espécies durante o processo de extração.

Apesar disso, os resultados da F1 na PES com ultrassom não diferiram das concentrações de Hg na F1 do PES com agitação mecânica. E pensando em como muitos

estudos utilizam uma solução como a aplicada na extração da F1 ( $\text{CH}_3\text{COOH}$  0,1 mol L<sup>-1</sup> + HCl 0,01 mol L<sup>-1</sup>) como uma extração de única etapa para determinar o Hg trocável (mais bioacessível), o uso de banho ultrassônico pode ser uma alternativa para esse fim.

Também como perspectivas, tem-se a aplicação da metodologia otimizada em mais amostras de rejeitos de garimpo de ouro, além de outras amostras com altas concentrações de mercúrio, como outros rejeitos industriais de processos que utilizam esse elemento.

Como consideração final, nota-se que os processos de separação gravimétrica dos sedimentos e queima de amálgama em sistema fechado em dragas de garimpo de ouro reduzem significativamente as emissões desse metal no ambiente. Entretanto, as concentrações de mercúrio em rejeitos encontradas neste trabalho revelam que o uso de Hg no garimpo de ouro ainda gera um risco de contaminação do ambiente. Além disso, a falta de uniformidade de procedimentos nas dragas de garimpo de ouro é um desafio, porque como cada uma pode realizar um procedimento diferente, utilizando concentrações de mercúrio não definidas em documentos de orientação e descartando os rejeitos da forma como melhor julgarem, não é possível prever o quanto de Hg é emitido por cada draga, nem traçar os responsáveis por eventuais crimes ambientais. Diante disso, observa-se a importância de implementação de práticas de gerenciamento de resíduos perigosos nas áreas mineração artesanal de ouro em pequena escala. Essas práticas poderiam incluir um método de remoção de Hg desses sedimentos, lançando mão de alternativas testadas por outras pesquisas. Para isso, as informações do fracionamento de mercúrio obtidas pelo procedimento de extração sequencial proposto nessa tese podem ajudar a direcionar ao tipo de tratamento mais adequado.

**Artigo derivado da tese:** DE SOUZA, J. P. R. et al. Adapted Sequential Extraction Protocol to Study Mercury Speciation in Gold Mining Tailings: Implications for Environmental Contamination in the Amazon. *Toxics*, v. 12, n. 5, p. 326, 30 abr. 2024.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ARAÚJO, P. R. M. *et al.* Bioavailability and sequential extraction of mercury in soils and organisms of a mangrove contaminated by a chlor-alkali plant. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, [s. l.], v. 183, p. 109469, 2019.
- ARRIFANO, G. P. F. *et al.* Large-scale projects in the amazon and human exposure to mercury: The case-study of the Tucuruí Dam. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, [s. l.], v. 147, n. February 2017, p. 299–305, 2018.
- ASCHNER, M.; ONISHCHENKO, N.; CECCATELLI, S. Toxicology of Alkylmercury compounds. In: SIGEL, A.; SIGEL, H.; SIGEL, R. K. O. (org.). **Organometallics in Environment and Toxicology**. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2010. (Metal Ions in Life Sciences). p. 403–434. Disponível em: <http://ebook.rsc.org/?DOI=10.1039/9781849730822>.
- AYES RIVERA, I. *et al.* Decline of Fine Suspended Sediments in the Madeira River Basin (2003–2017). **Water**, [s. l.], v. 11, n. 3, p. 514, 2019.
- BACON, J. R.; DAVIDSON, C. M. Is there a future for sequential chemical extraction?. **The Analyst**, [s. l.], v. 133, n. 1, p. 25–46, 2008.
- BASTOS, W. R. *et al.* Dynamics of Hg and MeHg in the Madeira River basin (Western Amazon) before and after impoundment of a run-of-river hydroelectric dam. **Environmental Research**, [s. l.], v. 189, p. 109896, 2020.
- BASTOS, W. R. *et al.* Mercury in the environment and riverside population in the Madeira River Basin, Amazon, Brazil. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 368, n. 1, p. 344–351, 2006.
- BECKERS, F.; RINKLEBE, J. Cycling of mercury in the environment: Sources, fate, and human health implications: A review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, [s. l.], v. 47, n. 9, p. 693–794, 2017.
- BENDICHO, C. *et al.* Ultrasound-assisted pretreatment of solid samples in the context of green analytical chemistry. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, [s. l.], v. 31, p. 50–60, 2012.
- BERMEJO-BARRERA, P. *et al.* Rapid acid leaching and slurry sampling procedures for the determination of methyl-mercury and total mercury in human hair by electrothermal atomic absorption spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, [s. l.], v. 398, n. 2–3, p. 263–272, 1999.
- BIESTER, H.; MÜLLER, G.; SCHÖLER, H. F. Binding and mobility of mercury in soils contaminated by emissions from chlor-alkali plants. **Science of The Total Environment**, [s. l.], v. 284, n. 1–3, p. 191–203, 2002.
- BISOONI, J. J.; LAWRENCE, A. W. Kinetics of mercury methylation in aerobic and anaerobic aquatic environments. **Journal of the Water Pollution Control Federation**, [s. l.], v. 47, n. 1, p. 135–152, 1975.

BLOOM, N. S. *et al.* Selective extractions to assess the biogeochemically relevant fractionation of inorganic mercury in sediments and soils. **Analytica Chimica Acta**, [s. l.], v. 479, n. 2, p. 233–248, 2003.

BROCZA, F. M. *et al.* Mercury Isotope Fractionation in the Subsurface of a Hg(II) Chloride-Contaminated Industrial Legacy Site. **Environmental Science & Technology**, [s. l.], v. 53, n. 13, p. 7296–7305, 2019.

BROWN, G. E.; CALAS, G. Environmental mineralogy – Understanding element behavior in ecosystems. **Comptes Rendus Geoscience**, [s. l.], v. 343, n. 2–3, p. 90–112, 2011.

BU, X. *et al.* Metal extraction from ores and waste materials by ultrasound-assisted leaching - an overview. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review**, [s. l.], v. 45, n. 1, p. 28–45, 2024.

CAMA, J.; GANOR, J. Dissolution Kinetics of Clay Minerals. *In: DEVELOPMENTS IN CLAY SCIENCE*. [S. l.]: Elsevier, 2015. v. 6, p. 101–153. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780081000274000048>. Acesso em: 26 maio 2024.

CANEPARI, S. *et al.* Ultrasound and microwave-assisted extraction of metals from sediment: a comparison with the BCR procedure. **Talanta**, [s. l.], v. 66, n. 5, p. 1122–1130, 2005.

CELO, V.; LEAN, D. R. S.; SCOTT, S. L. Abiotic methylation of mercury in the aquatic environment. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 368, n. 1, p. 126–137, 2006.

CLOUGH, R. *et al.* Atomic Spectrometry Update: review of advances in elemental speciation. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, [s. l.], v. 33, n. 7, p. 1103–1149, 2018.

COUIC, E. *et al.* Mercury behaviour and C, N, and P biogeochemical cycles during ecological restoration processes of old mining sites in French Guiana. **Environmental Science: Processes & Impacts**, [s. l.], v. 20, n. 4, p. 657–672, 2018.

COULIBALY, M. *et al.* Some aspects of speciation and reactivity of mercury in various matrices. **Comptes Rendus Chimie**, [s. l.], v. 19, n. 7, p. 832–840, 2016.

COVELLI, S. *et al.* Can Sediments Contaminated by Mining be a Source of Mercury in the Coastal Environment Due to Dredging? Evidence from Thermo-Desorption and Chemical Speciation. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, [s. l.], v. 106, n. 6, p. 942–948, 2021.

CRESPO-LÓPEZ, M. E. *et al.* Mercúrio na Amazônia uma breve contextualização do problema. *In: IMPACTOS SOCIOAMBIENTAIS DA MINERAÇÃO SOBRE POVOS INDÍGENAS E COMUNIDADES RIBEIRINHAS NA AMAZÔNIA*. Manaus, AM: UEA, 2021. v. 1, p. 11–29. Disponível em: <http://repositorioinstitucional.uea.edu.br/handle/riuea/3355>.

CRESPO-LOPEZ, M. E. *et al.* Mercury: What can we learn from the Amazon?. **Environment International**, [s. l.], v. 146, p. 106223, 2021.



- CROWTHER, E. R. *et al.* Use of sequential extraction and mercury stable isotope analysis to assess remobilization of sediment-bound legacy mercury. **Environmental Science: Processes & Impacts**, [s. l.], v. 23, n. 5, p. 756–775, 2021.
- CUELLO-NUÑEZ, S. *et al.* Fractionation of cadmium in tobacco and cigarette smoke condensate using XANES and sequential leaching with ICP-MS/MS. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, [s. l.], v. 410, n. 26, p. 6795–6806, 2018.
- DE CASTRO MORAES, L. *et al.* Mercury Contamination as an Indicator of Fish Species' Trophic Position in the Middle Araguaia River, Brazil. **Toxics**, [s. l.], v. 11, n. 11, p. 886, 2023.
- DEBURE, M. *et al.* Influence of soil redox state on mercury sorption and reduction capacity. **Science of The Total Environment**, [s. l.], v. 707, p. 136069, 2020.
- ECKLEY, C. S. *et al.* The assessment and remediation of mercury contaminated sites: A review of current approaches. **Science of The Total Environment**, [s. l.], v. 707, p. 136031, 2020.
- EMILI, A. *et al.* Mobility of heavy metals from polluted sediments of a semi-enclosed basin: in situ benthic chamber experiments in Taranto's Mar Piccolo (Ionian Sea, Southern Italy). **Environmental Science and Pollution Research**, [s. l.], v. 23, n. 13, p. 12582–12595, 2016.
- ENGLE, M. A. *et al.* Mercury distribution in two Sierran forest and one desert sagebrush steppe ecosystems and the effects of fire. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 367, n. 1, p. 222–233, 2006.
- FADINI, P. S.; JARDIM, W. F. Is the Negro River Basin (Amazon) impacted by naturally occurring mercury?. **Science of The Total Environment**, [s. l.], v. 275, n. 1–3, p. 71–82, 2001.
- FERNANDES, I. O. *et al.* Mercury distribution in organisms, litter, and soils of the Middle Araguaia floodplain in Brazil. **Environmental Science and Pollution Research**, [s. l.], v. 31, n. 14, p. 20925–20940, 2024.
- FORSBERG, B. R. *et al.* The potential impact of new Andean dams on Amazon fluvial ecosystems. **PLOS ONE**, [s. l.], v. 12, n. 8, p. e0182254, 2017.
- GERSON, J. R. *et al.* Amazon forests capture high levels of atmospheric mercury pollution from artisanal gold mining. **Nature Communications**, [s. l.], v. 13, n. 1, p. 559, 2022.
- GIL, R. A. *et al.* Vapor generation – atomic spectrometric techniques. Expanding frontiers through specific-species preconcentration. A review. **Analytica Chimica Acta**, [s. l.], v. 875, p. 7–21, 2015.
- GILLI, R. *et al.* Speciation and Mobility of Mercury in Soils Contaminated by Legacy Emissions from a Chemical Factory in the Rhône Valley in Canton of Valais, Switzerland. **Soil Systems**, [s. l.], v. 2, n. 3, p. 44, 2018.
- GRIGG, A. R. C. *et al.* Mercury isotope signatures of digests and sequential extracts from industrially contaminated soils and sediments. **Science of The Total Environment**, [s. l.], v. 636, p. 1344–1354, 2018.

GUTIÉRREZ-MOSQUERA, H. *et al.* Distribution of chemical forms of mercury in sediments from abandoned ponds created during former gold mining operations in Colombia. **Chemosphere**, [s. l.], v. 258, p. 127319, 2020.

GUYOT, J. L. *et al.* Clay mineral composition of river sediments in the Amazon Basin. **CATENA**, [s. l.], v. 71, n. 2, p. 340–356, 2007.

HAC, E.; KRZYŻANOWSKI, M.; KRECHNIAK, J. Total mercury in human renal cortex, liver, cerebellum and hair. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 248, n. 1, p. 37–43, 2000.

HALL, G. E. M.; PELCHAT, P.; PERCIVAL, J. B. The design and application of sequential extractions for mercury, Part 1. Optimization of HNO<sub>3</sub> extraction for all non-sulphide forms of Hg. **Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis**, [s. l.], v. 5, n. 2, p. 107–113, 2005.

HELTAI, G. *et al.* Application of flexible multi-elemental ICP-OES detection in fractionation of potentially toxic element content of solid environmental samples by a sequential extraction procedure. **Microchemical Journal**, [s. l.], v. 149, p. 104029, 2019.

HELTAI, G. *et al.* Longterm study of transformation of potentially toxic element pollution in soil/water/sediment system by means of fractionation with sequential extraction procedures. **Microchemical Journal**, [s. l.], v. 136, p. 85–93, 2018.

HRISTOZOV, D. *et al.* Direct ultrasound-assisted extraction of heavy metals from sewage sludge samples for ICP-OES analysis. **Analytica Chimica Acta**, [s. l.], v. 516, n. 1–2, p. 187–196, 2004.

HUANG, B. *et al.* Effects of soil particle size on the adsorption, distribution, and migration behaviors of heavy metal(loid)s in soil: a review. **Environmental Science: Processes & Impacts**, [s. l.], v. 22, n. 8, p. 1596–1615, 2020.

HUANG, J. H.; SHETAYA, W. H.; OSTERWALDER, S. Determination of (Bio)-available mercury in soils: A review. **Environmental Pollution**, [s. l.], v. 263, p. 114323, 2020.

HUGUET, L. *et al.* Mercury methylation rates of biofilm and plankton microorganisms from a hydroelectric reservoir in French Guiana. **Science of The Total Environment**, [s. l.], v. 408, n. 6, p. 1338–1348, 2010.

INMETRO. **DOQ-CGCRE-008 Orientação sobre validação de métodos analíticos**. [S. l.: s. n.], 2018.

KELLY, E. N. *et al.* Forest fire increases mercury accumulation by fishes via food web restructuring and increased mercury inputs. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, [s. l.], v. 103, n. 51, p. 19380–19385, 2006.

KHAN, S. *et al.* Global soil pollution by toxic elements: Current status and future perspectives on the risk assessment and remediation strategies – A review. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 417, p. 126039, 2021.

KIM, C. S.; RYTUBA, J. J.; BROWN, G. E. Geological and anthropogenic factors influencing mercury speciation in mine wastes: an EXAFS spectroscopy study. **Applied Geochemistry**, [s. l.], v. 19, n. 3, p. 379–393, 2004.

KOVÁCS, K. *et al.* Study of ultrasound-assisted sequential extraction procedure for potentially toxic element content of soils and sediments. **Microchemical Journal**, [s. l.], v. 136, p. 80–84, 2018.

KUMKRONG, P. *et al.* Determination of 27 metals in HISS-1, MESS-4 and PACS-3 marine sediment certified reference materials by the BCR sequential extraction. **Talanta**, [s. l.], v. 221, p. 121543, 2021a.

KUMKRONG, P. *et al.* Tessier sequential extraction on 17 elements from three marine sediment certified reference materials (HISS-1, MESS-4, and PACS-3). **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, [s. l.], v. 413, n. 4, p. 1047–1057, 2021b.

LACERDA, L. D. de *et al.* Mercury Contamination in the Madeira River, Amazon-Hg Inputs to the Environment. **Biotropica**, [s. l.], v. 21, n. 1, p. 91, 1989.

LAUTHARTTE, L. C. *et al.* Potencial exposição ao mercúrio atmosférico no ambiente ocupacional de comércios de ouro de Porto Velho, Rondônia. **Química Nova**, [s. l.], v. 2018, 2018. Disponível em: [http://quimicanova.sbq.org.br/audiencia\\_pdf.asp?aid2=6807&nomeArquivo=NT20180013.pdf](http://quimicanova.sbq.org.br/audiencia_pdf.asp?aid2=6807&nomeArquivo=NT20180013.pdf) f. Acesso em: 20 jan. 2023.

LECHLER, P. J. *et al.* Elevated mercury concentrations in soils, sediments, water, and fish of the Madeira River basin, Brazilian Amazon: a function of natural enrichments?. **The Science of The Total Environment**, [s. l.], v. 260, n. 1–3, p. 87–96, 2000.

LEERMAKERS, M. *et al.* An alternative sequential extraction scheme for the determination of trace elements in ferrihydrite rich sediments. **Talanta**, [s. l.], v. 199, p. 80–88, 2019.

LEITE, N. K. *et al.* Intra and interannual variability in the Madeira River water chemistry and sediment load. **Biogeochemistry**, [s. l.], v. 105, n. 1–3, p. 37–51, 2011.

LIANG, L. *et al.* Characteristics, speciation, and bioavailability of mercury and methylmercury impacted by an abandoned coal gangue in southwestern China. **Environmental Science and Pollution Research**, [s. l.], v. 26, n. 36, p. 37001–37011, 2019.

LINDSAY, W. L. Chemical reactions in soils that affect iron availability to plants. A quantitative approach. In: ABADÍA, J. (org.). **Iron Nutrition in Soils and Plants**. Dordrecht: Springer Netherlands, 1995. p. 7–14. Disponível em: [http://link.springer.com/10.1007/978-94-011-0503-3\\_2](http://link.springer.com/10.1007/978-94-011-0503-3_2). Acesso em: 22 maio 2024.

LINO, A. S. *et al.* Total and methyl mercury distribution in water, sediment, plankton and fish along the Tapajós River basin in the Brazilian Amazon. **Chemosphere**, [s. l.], v. 235, p. 690–700, 2019.

L.L. HESS *et al.* LBA-ECO LC-07 JERS-1 SAR Wetlands Masks and Land Cover, Amazon Basin: 1995-1996. [object Object], , 2012. Disponível em: [http://daac.ornl.gov/cgi-bin/dsvviewer.pl?ds\\_id=1079](http://daac.ornl.gov/cgi-bin/dsvviewer.pl?ds_id=1079). Acesso em: 10 mar. 2024.

MAGALHÃES, M. E. A. de; TUBINO, M. A possible path for mercury in biological systems: the oxidation of metallic mercury by molecular oxygen in aqueous solutions. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 170, n. 3, p. 229–239, 1995.

MAIA, P. D. *et al.* Mercury distribution and exchanges between the Amazon River and connected floodplain lakes. **Science of The Total Environment**, [s. l.], v. 407, n. 23, p. 6073–6084, 2009.

MAIA, P. D. *et al.* Role of the floodplain lakes in the methylmercury distribution and exchanges with the Amazon River, Brazil. **Journal of Environmental Sciences**, [s. l.], v. 68, p. 24–40, 2018.

MELLENDEZ-PEREZ, J. J. *et al.* Soil and biomass mercury emissions during a prescribed fire in the Amazonian rain forest. **Atmospheric Environment**, [s. l.], v. 96, p. 415–422, 2014.

MELO, V. de F.; ALLEONI, L. R. F. (org.). **Química e mineralogia do solo: conceitos básicos e aplicações**. 1. ed. [S. l.]: SBCS, 2019.

MILONJIĆ, S. K.; KOPEČNI, M. M.; ILIĆ, Z. E. The point of zero charge and adsorption properties of natural magnetite. **Journal of Radioanalytical Chemistry**, [s. l.], v. 78, n. 1, p. 15–24, 1983.

MOLINA-CARPIO, J. *et al.* Hydroclimatology of the Upper Madeira River basin: spatio-temporal variability and trends. **Hydrological Sciences Journal**, [s. l.], v. 62, n. 6, p. 911–927, 2017.

MOREL, F. M. M.; KRAEPIEL, A. M. L.; AMYOT, M. The chemical cycle and bioaccumulation of mercury. **Annual Review of Ecology and Systematics**, [s. l.], v. 29, n. 1, p. 543–566, 1998.

MURESAN, B. *et al.* A multiscale study of mercury transformations and dynamics at the chemocline of the Petit-Saut tropical reservoir (French Guiana). **Science of The Total Environment**, [s. l.], v. 630, p. 1401–1412, 2018.

O'CONNOR, D. *et al.* Mercury speciation, transformation, and transportation in soils, atmospheric flux, and implications for risk management: A critical review. **Environment International**, [s. l.], v. 126, p. 747–761, 2019.

OUTRIDGE, P. M. *et al.* Algal scavenging of mercury in preindustrial Arctic lakes. **Limnology and Oceanography**, [s. l.], v. 64, n. 4, p. 1558–1571, 2019.

PANICHEV, N. A.; PANICHEVA, S. E. Determination of total mercury in fish and sea products by direct thermal decomposition atomic absorption spectrometry. **Food Chemistry**, [s. l.], v. 166, p. 432–441, 2015.

PERSSON, I. Ferric Chloride Complexes in Aqueous Solution: An EXAFS Study. **Journal of Solution Chemistry**, [s. l.], v. 47, n. 5, p. 797–805, 2018.

PESTANA, I. A. *et al.* Let's talk about mercury contamination in the Amazon (again): The case of the floating gold miners' village on the Madeira River. **Extractive Industries and Society**, [s. l.], v. 11, n. March, 2022.

PESTANA, I. A. *et al.* Methylmercury in environmental compartments of a hydroelectric reservoir in the Western Amazon, Brazil. **Chemosphere**, [s. l.], v. 215, p. 758–765, 2019.

PESTANA, I. A. *et al.* Total Hg and methylmercury dynamics in a river-floodplain system in the Western Amazon: Influence of seasonality, organic matter and physical and chemical parameters. **Science of The Total Environment**, [s. l.], v. 656, p. 388–399, 2018.

PFEIFFER, W. C. *et al.* Environmental fate of mercury from gold mining in the Brazilian Amazon. **Environmental Reviews**, [s. l.], v. 1, n. 1, p. 26–37, 1993.

PFEIFFER, W. C. *et al.* Mercury in the Madeira River ecosystem, Rondônia, Brazil. **Forest Ecology and Management**, [s. l.], v. 38, n. 3–4, p. 239–245, 1991.

PINEDO-HERNÁNDEZ, J.; MARRUGO-NEGRETE, J.; DÍEZ, S. Speciation and bioavailability of mercury in sediments impacted by gold mining in Colombia. **Chemosphere**, [s. l.], v. 119, p. 1289–1295, 2015.

POSSELT, H. S.; ANDERSON, F. J.; WEBER, W. J. Cation sorption on colloidal hydrous manganese dioxide. **Environmental Science & Technology**, [s. l.], v. 2, n. 12, p. 1087–1093, 1968.

PRIEGO-CAPOTE, F.; LUQUE DE CASTRO, M. D. Analytical uses of ultrasound I. Sample preparation. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, [s. l.], v. 23, n. 9, p. 644–653, 2004.

RAURET, G. *et al.* Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials. **Journal of Environmental Monitoring**, [s. l.], v. 1, n. 1, p. 57–61, 1999.

REIS, A. T. *et al.* Overview and challenges of mercury fractionation and speciation in soils. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, [s. l.], v. 82, p. 109–117, 2016.

REIS, A. T. *et al.* Thermo-desorption: A valid tool for mercury speciation in soils and sediments?. **Geoderma**, [s. l.], v. 237–238, p. 98–104, 2015.

RICE, K. M. *et al.* Environmental Mercury and Its Toxic Effects. **Journal of Preventive Medicine & Public Health**, [s. l.], v. 47, n. 2, p. 74–83, 2014.

RÍOS-VILLAMIZAR, E. A. *et al.* New insights on the classification of major Amazonian river water types. **Sustainable Water Resources Management**, [s. l.], v. 6, n. 5, p. 83, 2020.

ROULET, M. *et al.* Increase in mercury contamination recorded in lacustrine sediments following deforestation in the central Amazon. **Chemical Geology**, [s. l.], v. 165, n. 3–4, p. 243–266, 2000.

SANTOS-LIMA, C. dos *et al.* Neuropsychological Effects of Mercury Exposure in Children and Adolescents of the Amazon Region, Brazil. **NeuroToxicology**, [s. l.], v. 79, p. 48–57, 2020.

SKYLLBERG, U. *et al.* Chemical speciation of mercury, sulfur and iron in a dystrophic boreal lake sediment, as controlled by the formation of mackinawite and framboidal pyrite. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, [s. l.], v. 294, p. 106–125, 2021.

SMITH, K. S. Metal Sorption on Mineral Surfaces: An Overview with Examples Relating to Mineral Deposits. *In: REVIEWS IN ECONOMIC GEOLOGY*. 1. ed. [S. l.]: Society of Economic Geologists, 1999. v. 6A, p. 25.

SPAN, D.; GAILLARD, J.-F. An investigation of a procedure for determining carbonate-bound trace metals. **Chemical Geology**, [s. l.], v. 56, n. 1–2, p. 135–141, 1986.

STAUN, C. *et al.* Geochemical speciation of mercury in bauxite. **Applied Geochemistry**, [s. l.], v. 93, p. 30–35, 2018.

SUSLICK, K. S.; DOKTYCZ, S. J. The sonochemistry of zinc powder. **Journal of the American Chemical Society**, [s. l.], v. 111, n. 6, p. 2342–2344, 1989.

TELMER, K. *et al.* The source and fate of sediment and mercury in the Tapajós River, Pará, Brazilian Amazon: Ground- and space-based evidence. **Journal of Environmental Management**, [s. l.], v. 81, n. 2, p. 101–113, 2006.

TEMPLETON, D. M. *et al.* Guidelines for terms related to chemical speciation and fractionation of elements. Definitions, structural aspects, and methodological approaches (IUPAC Recommendations 2000). **Pure and Applied Chemistry**, [s. l.], v. 72, n. 8, p. 1453–1470, 2000.

TESSIER, A.; CAMPBELL, P. G. C.; BISSON, M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. **Analytical Chemistry**, [s. l.], v. 51, n. 7, p. 844–851, 1979.

THINH, N. V. *et al.* Chemical speciation and bioavailability concentration of arsenic and heavy metals in sediment and soil cores in estuarine ecosystem, Vietnam. **Microchemical Journal**, [s. l.], v. 139, p. 268–277, 2018.

TONHÁ, M. D. S. **Dinâmica dos Metais Em Ambiente Costeiro Contaminado por Atividade Metalúrgica (Baía de Sepetiba - RJ)**. 2021. 249 f. Tese de doutorado - Universidade de Brasília, Brasília - DF, 2021.

ULLRICH, S. M.; TANTON, T. W.; ABDRAHITOVA, S. A. Mercury in the aquatic environment: A review of factors affecting methylation. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, [s. l.], v. 31, n. 3, p. 241–293, 2001.

UN ENVIRONMENT. **Global Mercury Assessment 2018**. Geneva, Switzerland: UN Environment Programme Chemicals and Health Branch, 2019. Disponível em: <https://www.unep.org/resources/publication/global-mercury-assessment-2018>. .

VASQUES, I. C. F. *et al.* Mercury fractionation in tropical soils: A critical point of view. **Chemosphere**, [s. l.], v. 257, p. 127114, 2020.

VEIGA, M. M.; HINTON, J. J. Abandoned artisanal gold mines in the Brazilian Amazon: A legacy of mercury pollution. **Natural Resources Forum**, [s. l.], v. 26, n. 1, p. 15–26, 2002.

WADLE, A. *et al.* Distribution and Homogenization of Multiple Mercury Species Inputs to Freshwater Wetland Mesocosms. **Environmental Science & Technology**, [s. l.], v. 58, n. 3, p. 1709–1720, 2024.

WIEDERHOLD, J. G. Metal Stable Isotope Signatures as Tracers in Environmental Geochemistry. **Environmental Science & Technology**, [s. l.], v. 49, n. 5, p. 2606–2624, 2015.

WU, C. *et al.* Soil mercury speciation and accumulation in rice (*Oryza sativa* L.) grown in wastewater-irrigated farms. **Applied Geochemistry**, [s. l.], v. 89, n. December 2017, p. 202–209, 2018.

YU, X. *et al.* Mercury distribution, speciation and bioavailability in sediments from the Pearl River Estuary, Southern China. **Marine Pollution Bulletin**, [s. l.], v. 64, n. 8, p. 1699–1704, 2012.

ZHANG, L. *et al.* Mercury Sorption and Desorption on Organo-Mineral Particulates as a Source for Microbial Methylation. **Environmental Science & Technology**, [s. l.], v. 53, n. 5, p. 2426–2433, 2019.

ZHAO, B. *et al.* Assessing mercury pollution at a primary ore site with both ancient and industrial mining and smelting activities. **Environmental Pollution**, [s. l.], v. 336, p. 122413, 2023.

ZIAEI, H. *et al.* Assessment and Management of Mercury Leaching from a Riverbank. **Toxics**, [s. l.], v. 11, n. 2, p. 179, 2023.

## APÊNDICE

**Tabela A1** - Concentrações de elementos em maior proporção nas amostras de sedimentos e material particulado da BARM

<b>Amostras</b>	<b>Si</b> %	<b>Na</b> %	<b>Mg</b> %	<b>Al</b> %	<b>P</b> %	<b>S</b> %	<b>K</b> %	<b>Ca</b> %	<b>Ti</b> %	<b>Mn</b> %	<b>Fe</b> %	<b>Zr</b> %	<b>C</b> %
sed-BEN1-m	32,95	0,40	0,57	6,25	0,05	0,13	2,06	0,28	0,45	0,05	3,31	0,06	0,66
sed-BEN2-m	32,21	0,56	0,61	7,12	0,06	0,13	2,29	0,42	0,46	0,05	3,70	0,03	0,51
sed-BEN3-lm	32,94	0,56	0,61	7,26	0,06	0,12	2,31	0,25	0,44	0,05	3,66	0,03	0,56
sed-BEN3-rm	35,61	0,53	0,48	5,52	0,05	0,10	1,80	0,22	0,44	0,04	3,00	0,07	0,35
sed-BEN4-lm	35,18	0,54	0,54	5,61	0,05	0,06	1,71	0,38	0,52	0,04	3,28	0,07	0,34
sed-BEN4-rm	34,05	0,52	0,62	6,69	0,06	0,11	1,96	0,39	0,51	0,06	3,86	0,05	0,65
sed-MDD1-m	29,93	0,53	0,68	7,31	0,07	0,13	1,92	0,5	0,59	0,06	4,22	0,06	0,76
sed-MDD2-rm	31,15	0,56	0,72	7,66	0,07	0,11	1,97	0,53	0,61	0,07	4,23	0,04	0,62
sed-MDD2-lm	37,32	0,59	0,55	5,26	0,05	0,09	1,42	0,56	0,62	0,05	3,15	0,08	NA
sed-MAM1-lm	35,08	0,50	0,5	6,11	0,06	0,05	1,96	0,22	0,42	0,04	2,99	0,05	0,52
sed-MAD2-lm	34,59	0,48	0,58	6,69	0,06	0,12	2,03	0,31	0,49	0,06	3,73	0,04	0,47
sed-MAD5-rm	31,76	0,50	0,55	6,56	0,05	0,06	1,98	0,24	0,42	0,04	3,18	0,04	0,52
sed-BEN3-c	40,38	0,39	0,37	4,19	0,06	0,07	1,37	0,19	0,74	0,04	3,16	0,83	0,21
sed-BEN4-c	21,72	0,24	0,35	2,25	0,11	0,05	0,56	0,49	5,56	0,28	12,78	6,43	NA
sed-MDD1-c	31,29	0,63	0,69	6,06	0,07	0,08	1,56	0,67	1,25	0,1	5,08	0,36	0,26
sed-MDD2-c	33,22	0,56	0,64	5,27	0,06	0,08	1,41	0,68	1,15	0,09	4,45	0,29	0,28
sed-MAM2-c	35,33	0,23	0,12	1,77	0,02	0,06	0,83	0,09	0,34	0,03	0,98	0,20	0,15
média	33,22	0,49	0,54	5,74	0,06	0,09	1,71	0,38	0,88	0,07	4,04	0,51	0,46
spm-BEN1	30,53	0,48	0,61	8,53	0,05	0,14	2,56	0,23	0,39	0,05	4,08	0,02	0,67
spm-BEN2	28,6	0,43	0,69	8,55	0,06	0,11	2,62	0,27	0,37	0,04	3,95	0,02	0,58
spm-BEN3	27,56	0,46	0,75	9,36	0,07	0,14	2,86	0,3	0,41	0,05	4,46	0,02	0,56
spm-BEN4	28,21	0,45	0,7	8,46	0,07	0,13	2,45	0,35	0,41	0,05	4,20	0,02	0,68
spm-BEN5	28,92	0,43	0,7	9,01	0,07	0,13	2,62	0,32	0,4	0,04	4,22	0,02	0,59



spm-MDD1	27,89	0,41	0,79	9,56	0,08	0,10	2,46	0,48	0,41	0,05	4,85	0,02	0,78
spm-MDD2	27,8	0,44	0,78	9,46	0,08	0,10	2,45	0,49	0,46	0,06	4,86	0,02	0,78
spm-MAM1	27,58	0,37	0,6	7,49	0,08	0,12	2,32	0,29	0,32	0,05	3,82	0,01	1,19
spm-MAD1	28,8	0,43	0,72	9,42	0,07	0,11	2,69	0,33	0,39	0,04	4,37	0,02	0,74
spm-MAD2	29,5	0,48	0,69	8,87	0,07	0,12	2,61	0,33	0,43	0,05	4,30	0,02	0,73
spm-MAD3	30,59	0,47	0,70	8,89	0,07	0,10	2,56	0,33	0,42	0,05	4,31	0,02	0,73
spm-MAD4	28,63	0,44	0,69	8,93	0,07	0,11	2,57	0,43	0,4	0,05	4,28	0,02	0,78
spm-MAD5	27,79	0,42	0,71	8,81	0,07	0,12	2,57	0,35	0,4	0,05	4,36	0,02	0,92
média	28.65	0.44	0.70	8.87	0.07	0.12	2.56	0.35	0.40	0.05	4.31	0.02	0.75

**Tabela A2** - Assembleia mineralógica das amostras da BARM

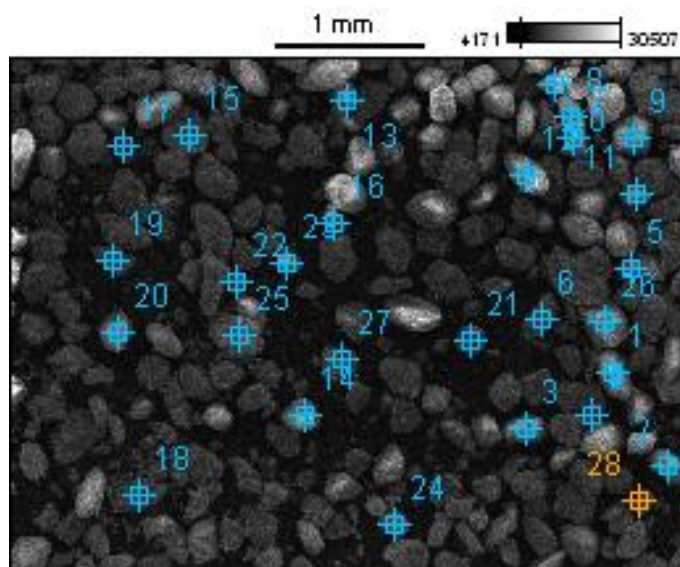
Minerais	Alto Beni (BEN2 / BEN3)			Baixo Beni (BEN4)			Madre de Dios (MDD1)			Mamoré (MAM1 / MAM2)			Madeira <sup>3</sup> (MAD5)	
	SPM	M-SED	C-SED <sup>1</sup>	SPM	M-SED	C-SED	SPM	M-SED	C-SED	SPM	M-SED	C-SED <sup>2</sup>	SPM	M-SED
Quartzo	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Muscovita/Ilita	x	x	x	x	x		x	x	x	x	x	x	x	x
Caulinita	x	x	x	x	x		x	x		x	x		x	x
Clinocloro	x	x		x	x		x	x	x		x	x	x	x
Montmorilonita		x			x			x			x			x
Rectorita		x			x			x			x			x
Albita	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Rutilo		x	x	x	x	x		x	x					x
Goetita		x			x	x		x			x			x
Ilmenita						x								
Hematita			x			x								
Zircão			x			x								
Monazita						x								
Magnetita						x								

**Tabela A3** - Composição em % de massa de cada ponto analisado por EDX

Ponto	O	F	Mg	Al	Si	P	K	Ti	Fe	Zr	Sn	La	Ce	Hg	Th
<b>1</b>	<b>40.31</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>1.81</b>	<b>15.13</b>	<b>4.88</b>	<b>0</b>	<b>0.67</b>	<b>4.69</b>	<b>29.02</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0.51</b>	<b>1.51</b>	<b>1.49</b>
2	37.69	0	0	5.98	14.31	11.12	0	0.61	16.41	9.11	0	0	2.06	0	2.72
3	32.63	0	0	0.25	14.33	2.14	0	0.75	3.49	36.88	0.65	3.35	0.81	0	4.7
4	0	0	0	0	11.62	3.45	0	10.28	49.17	25.48	0	0	0	0	0
5	27.74	0	0	0	22.83	3.29	0	2.52	0	43.62	0	0	0	0	0
6	30.18	0	0	0	1.17	0	0	31.8	30.4	0	0.59	2.19	3.67	0	0
<b>7</b>	<b>41.46</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>21.12</b>	<b>14.68</b>	<b>1.58</b>	<b>0</b>	<b>0.6</b>	<b>15.58</b>	<b>3.18</b>	<b>0</b>	<b>0.87</b>	<b>0</b>	<b>0.94</b>	<b>0</b>
<b>8</b>	<b>42.93</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>3.76</b>	<b>11.97</b>	<b>2.86</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>14.38</b>	<b>19.53</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>2.92</b>	<b>1.64</b>	<b>0</b>
<b>9</b>	<b>33.89</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0.31</b>	<b>13.34</b>	<b>3.77</b>	<b>0</b>	<b>0.55</b>	<b>2.1</b>	<b>45.17</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0.5</b>	<b>0.29</b>	<b>0.08</b>
10	38.01	0	0	1.38	2.25	11.55	0	1.57	17.05	0	0	2.71	20.35	0	5.12
11	38.57	0	0	3.42	12.64	1.63	0	0.77	18.17	21.99	0	1.51	1.31	0	0
12	38.97	0	0	0.33	12.08	2.77	0	0	2.09	43.76	0	0	0	0	0
13	32.48	0	0	1.14	2.87	12.36	0	0	6.1	0	1.33	12.67	28.23	0	2.82
14	37.19	0	0	0.53	0.68	14.68	0	0	2.76	0	0.63	8.88	29.38	0	5.26
<b>15</b>	<b>26.52</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0.66</b>	<b>1.51</b>	<b>0.44</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>2.35</b>	<b>0.15</b>	<b>65.21</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0.71</b>	<b>2.45</b>
<b>16</b>	<b>39.42</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>3.91</b>	<b>15.09</b>	<b>4.2</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>9.39</b>	<b>25.93</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>2.06</b>	<b>0</b>
17	25.14	0	0	0.27	15.39	3.29	0	0.77	6.28	42.61	0	3.61	2.64	0	0
18	27.46	1.55	0	1.39	0.31	0.32	0	0.33	65.58	0	1.35	1.7	0	0	0
<b>19</b>	<b>36.08</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0.97</b>	<b>1.76</b>	<b>0.45</b>	<b>0</b>	<b>0.62</b>	<b>54.07</b>	<b>1.54</b>	<b>0.95</b>	<b>3.11</b>	<b>0</b>	<b>0.48</b>	<b>0</b>
<b>20</b>	<b>40.26</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>11.87</b>	<b>2.43</b>	<b>0</b>	<b>0.27</b>	<b>4.35</b>	<b>36.84</b>	<b>2.27</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>1.72</b>	<b>0</b>
<b>21</b>	<b>25.13</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0.08</b>	<b>0.06</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>72.64</b>	<b>0</b>	<b>0.44</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0.87</b>	<b>0.78</b>
<b>22</b>	<b>38.21</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0.78</b>	<b>12.86</b>	<b>3.68</b>	<b>0</b>	<b>1.31</b>	<b>9.52</b>	<b>32.02</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>1.47</b>	<b>0.15</b>
<b>23</b>	<b>27.49</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0.29</b>	<b>15.84</b>	<b>4.53</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>1.68</b>	<b>48.59</b>	<b>0.82</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0.76</b>	<b>0</b>
24	36.41	0	0	0.75	20.56	2.66	0	2.5	6.83	29.98	0	0	0	0	0.31
<b>25</b>	<b>52.68</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0.7</b>	<b>41.04</b>	<b>0.34</b>	<b>0</b>	<b>0.59</b>	<b>0.86</b>	<b>0</b>	<b>1.1</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>1.59</b>	<b>1.1</b>
26	50.79	0	3.08	10.9	20.32	0.05	4.79	0.77	4.11	0	1.76	0	2.28	0	1.17
27	49.61	0	2.81	9.35	22.07	0	4.04	0.37	9.79	0.11	1.39	0.46	0	0	0
<b>28</b>	<b>47.94</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>39.23</b>	<b>0.41</b>	<b>0</b>	<b>0.11</b>	<b>7.03</b>	<b>1.98</b>	<b>0.46</b>	<b>0.72</b>	<b>0</b>	<b>1.62</b>	<b>0.51</b>

Linhas em negrito são as que contém Hg na composição elementar.

**Figura A1** - Imagem de amostra de rejeito de garimpo de ouro gerada por MEV



Legenda: os números e os símbolos de alvos representam os pontos onde foram realizadas análises de EDS.

**Tabela A4** - Concentrações de mercúrio total nas amostras de sedimento e MPS da Bacia do Alto Rio Madeira no período de março a abril de 2022

Amostra	Posição de coleta	Rio	HgT (ng g <sup>-1</sup> )
sed-BEN1-m	margem	Beni	32,3 ± 0,5
sed-BEN2-m	margem	Beni	43,1 ± 1,7
sed-BEN3-lm	margem esquerda	Beni	51,5 ± 4,6
sed-BEN3-rm	margem direita	Beni	36,5 ± 3,1
sed-BEN3-c	centro	Beni	24,0 ± 0,9
sed-BEN4-lm	margem esquerda	Beni	30,2 ± 0,9
sed-BEN4-rm	margem direita	Beni	52,2 ± 2,6
sed-BEN4-c	centro	Beni	547,8 ± 56,4
sed-MDD1-m	margem	Madre de Dios	46,1 ± 1,6
sed-MDD1-c	centro	Madre de Dios	20,7 ± 1,3
sed-MDD2-lm	margem esquerda	Madre de Dios	17,6 ± 1,5
sed-MDD2-rm	margem direita	Madre de Dios	49,7 ± 3,0
sed-MDD2-c	centro	Madre de Dios	22,9 ± 0,7
sed-MAM1-lm	margem esquerda	Mamoré	37,1 ± 2,1

sed-MAM2-c	centro	Mamoré	21,1 ± 0,9
sed-ABU1-c	centro	Abunã	48,2 ± 2,8
sed-MAD2-lm	margem esquerda	Madeira	52,2 ± 1,7
sed-MAD5-rm	margem direita	Madeira	50,7 ± 3,9

Legenda: sed – sedimentos; m – margem (*margin*); lm – margem esquerda (*left margin*); rm – margem direita (*right margin*); c – centro (*center*). As concentrações de HgT estão acompanhadas do desvio padrão calculado a partir da análise de três replicatas ([Hg] ± DP; n = 3).

**Tabela A5** - Estatística descritiva dos resultados de Hg em sedimentos da BARM agrupados por posição de coleta

	Posição de coleta	
N	margem	12
	centro	5
Média (ng g <sup>-1</sup> )	margem	41,6
	centro	27,4
Mediana (ng g <sup>-1</sup> )	margem	44,6
	centro	22,9
Desvio-padrão (ng g <sup>-1</sup> )	margem	11,0
	centro	11,7
Mínimo (ng g <sup>-1</sup> )	margem	17,6
	centro	20,7
Máximo (ng g <sup>-1</sup> )	margem	52,2
	centro	48,2
W de Shapiro-Wilk	margem	0,882
	centro	0,656
p Shapiro-Wilk	margem	0,092
	centro	0,003

**Tabela A6** - Concentrações de Hg total em amostras de MPS no período de março a abril de 2022

Amostra	Rio	HgT (ng g <sup>-1</sup> )
spm-BEN1	Beni	103,1 ± 8,2
spm-BEN2	Beni	84,6 ± 8,8
spm-BEN3	Beni	69,2 ± 4,5

spm-BEN4	Beni	84,2 ± 3,1
spm-BEN5	Beni	96,1 ± 0,6
spm-MDD1	Madre de Dios	84,7 ± 5,1
spm-MDD2	Madre de Dios	83,7 ± 1,2
spm-MAM1	Mamoré	105,7 ± 8,1
spm-ABU1	Abunã	288,5 ± 29,2
spm-MAD1	Madeira	95,6 ± 2,9
spm-MAD2	Madeira	118,6 ± 2,2
spm-MAD3	Madeira	88,2 ± 2,6
spm-MAD4	Madeira	85,4 ± 4,1
spm-MAD5	Madeira	77,7 ± 7,8

spm – material particulado em suspensão (*suspended particulate material*). As concentrações de HgT estão acompanhadas do desvio padrão calculado a partir da análise de três replicatas ([Hg] ± DP; n = 3)

**Tabela A7** - Estatística descritiva de dados de Hg total agrupados por compartimento

Compartimento		
N	sedimentos <sup>1</sup>	17
	MPS <sup>2</sup>	13
Média (ng g <sup>-1</sup> )	sedimentos	37,4
	MPS	90,5
Mediana (ng g <sup>-1</sup> )	sedimentos	37,1
	MPS	85,4
Desvio-padrão (ng g <sup>-1</sup> )	sedimentos	12,7
	MPS	13,0
Mínimo (ng g <sup>-1</sup> )	sedimentos	17,6
	MPS	69,2
Máximo (ng g <sup>-1</sup> )	sedimentos	52,2
	MPS	119
W de Shapiro-Wilk	sedimentos	0,884
	MPS	0,944
p Shapiro-Wilk	sedimentos	0,037
	MPS	0,514

1 – não inclui ponto *outlier* sed-BEN4-c. 2 – não inclui ponto *outlier* spm-BEN3.

**Tabela A8** - Replicatas da extração sem etapa de filtração

Replicatas	F1		F2		F3		F4		$\Sigma F_n$ $\mu\text{g g}^{-1}$	Recuperação %
	$\mu\text{g g}^{-1}$	F1/THg	$\mu\text{g g}^{-1}$	F2/THg	$\mu\text{g g}^{-1}$	F3/THg	$\mu\text{g g}^{-1}$	F4/THg		
R1-AM	26,66 ± 0,04	26%	34,0 ± 0,1	33%	34,2 ± 0,3	33%	0,15 ± 0,02	0,1%	95,0 ± 0,3	92
R2-AM	28,76 ± 0,04	28%	33,4 ± 0,1	32%	42,5 ± 0,4	41%	0,132 ± 0,007	0,1%	104,8 ± 0,4	101
R3-AM	27,52 ± 0,04	27%	31,8 ± 0,1	31%	37,9 ± 0,3	37%	0,12 ± 0,01	0,1%	97,4 ± 0,4	94
R4-AM	28,03 ± 0,04	27%	30,1 ± 0,1	29%	36,2 ± 0,3	35%	0,13 ± 0,02	0,1%	94,5 ± 0,3	91
R5-AM	26,88 ± 0,04	26%	31,3 ± 0,1	30%	33,6 ± 0,3	32%	0,10 ± 0,02	0,1%	91,8 ± 0,3	89
Média	27,6	27%	32,1	31%	36,9	36%	0,13	0,1%	96,7	94
DPR	3%	3%	5%	5%	10%	10%	14%	14%	5%	5%

Rn corresponde ao número da replicata e AM é a sigla para agitação mecânica, técnica utilizada na extração.

**Tabela A9** - Replicatas da extração em que a secagem do resíduo foi feita em estufa a 40°C

Replicatas	F1		F2		F3		F4		$\Sigma F_n$ $\mu\text{g g}^{-1}$	Recuperação %
	$\mu\text{g g}^{-1}$	F1/THg	$\mu\text{g g}^{-1}$	F2/THg	$\mu\text{g g}^{-1}$	F3/THg	$\mu\text{g g}^{-1}$	F4/THg		
R6-AM	25,34 ± 0,04	25%	30,5 ± 0,1	29%	43,7 ± 0,4	42%	0,12 ± 0,01	0,1%	99,6 ± 0,4	96
R7-AM	26,18 ± 0,04	25%	32,7 ± 0,1	32%	32,7 ± 0,3	32%	0,12 ± 0,01	0,1%	91,7 ± 0,3	89
R8-AM	27,25 ± 0,04	26%	29,3 ± 0,1	28%	35,2 ± 0,3	34%	0,11 ± 0,02	0,1%	91,8 ± 0,3	89
R9-AM	26,90 ± 0,04	26%	25,79 ± 0,09	25%	39,0 ± 0,3	38%	0,11 ± 0,01	0,1%	91,8 ± 0,4	89
Média	26,4	26%	29,6	29%	37,6	36%	0,12	0,1%	93,7	91
DPR	3%	3%	10%	10%	13%	13%	3%	3%	4%	4%

Rn corresponde ao número da replicata e AM é a sigla para agitação mecânica, técnica utilizada na extração.

**Tabela A10** - Replicatas da extração com adição de enxague com água na F3

Replicatas	F1		F2		F3		F4		$\Sigma F_n$ $\mu\text{g g}^{-1}$	Recuperação %
	$\mu\text{g g}^{-1}$	F1/THg	$\mu\text{g g}^{-1}$	F2/THg	$\mu\text{g g}^{-1}$	F3/THg	$\mu\text{g g}^{-1}$	F4/THg		
R10-AM	27,85 ± 0,04	27%	27,9 ± 0,1	27%	36,6 ± 0,3	35%	0,12 ± 0,02	0,1%	92,5 ± 0,3	89
R11-AM	28,25 ± 0,04	27%	27,5 ± 0,1	27%	32,9 ± 0,3	32%	0,10 ± 0,01	0,1%	88,8 ± 0,3	86
R12-AM	25,54 ± 0,04	25%	30,9 ± 0,1	30%	29,4 ± 0,3	28%	0,11 ± 0,01	0,1%	86,0 ± 0,3	83
R13-AM	25,82 ± 0,04	25%	31,2 ± 0,1	30%	29,7 ± 0,3	29%	0,12 ± 0,01	0,1%	86,9 ± 0,3	84
Média	26,9	26%	29,4	28%	32,2	31%	0,11	0,1%	88,5	86
DPR	5%	5%	7%	7%	10%	10%	5%	0,1%	3%	3%

Rn corresponde ao número da replicata e AM é a sigla para agitação mecânica, técnica utilizada na extração.

**Tabela A11** - Resultados da extração com ultrassom

Replicatas	F1		F2		F3		F4		$\Sigma F_n$ $\mu\text{g g}^{-1}$	Recuperação %
	$\mu\text{g g}^{-1}$	F1/THg	$\mu\text{g g}^{-1}$	F2/THg	$\mu\text{g g}^{-1}$	F3/THg	$\mu\text{g g}^{-1}$	F4/THg		
R1-US	25.52 ± 0.08	25%	17.01 ± 0.03	16%	34.5 ± 0.1	33%	0.67 ± 0.09	0.6%	77.7 ± 0.2	75
R2-US	25.84 ± 0.08	25%	16.95 ± 0.03	16%	49.5 ± 0.2	48%	0.5 ± 0.1	0.4%	92.7 ± 0.2	90
R3-US	25.01 ± 0.08	24%	17.42 ± 0.03	17%	43.4 ± 0.2	42%	0.31 ± 0.09	0.3%	86.2 ± 0.2	83
R4-US	24.29 ± 0.08	23%	15.65 ± 0.03	15%	55.7 ± 0.2	54%	0.50 ± 0.07	0.5%	96.1 ± 0.2	93
R5-US	24.10 ± 0.07	23%	17.54 ± 0.03	17%	47.8 ± 0.2	46%	0.33 ± 0.05	0.3%	89.8 ± 0.2	87
R6-US	24.39 ± 0.08	24%	16.07 ± 0.03	16%	47.8 ± 0.2	46%	0.49 ± 0.08	0.5%	88.7 ± 0.2	86
R7-US	25.49 ± 0.08	25%	14.68 ± 0.03	14%	45.0 ± 0.2	44%	0.40 ± 0.04	0.4%	85.6 ± 0.2	83
R8-US	25.41 ± 0.08	25%	16.37 ± 0.03	16%	43.5 ± 0.2	42%	0.91 ± 0.04	0.9%	86.2 ± 0.2	83
R9-US	24.76 ± 0.08	24%	15.82 ± 0.03	15%	54.0 ± 0.2	52%	0.38 ± 0.04	0.4%	95.0 ± 0.2	92
Média	25.0	24%	16.4	16%	46.8	45%	0.49	0.5%	89	86
DPR	3%	3%	6%	6%	13%	13%	38%	38%	6%	6%

Rn corresponde ao número da replicata e US é a sigla para ultrassom, técnica utilizada na extração

**Tabela A12** - Concentrações de elementos determinadas por ICP-OES nas soluções do PES realizado com agitação mecânica

	<b>F1</b> ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	<b>F2</b> ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	<b>F3</b> ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )
Na	13 $\pm$ 1	7 $\pm$ 1	2.1 $\pm$ 0.7
K	206 $\pm$ 7	37 $\pm$ 2	< LD
Al	125 $\pm$ 4	512 $\pm$ 6	385 $\pm$ 9
P	12 $\pm$ 3	319 $\pm$ 2	146 $\pm$ 7
Si	119,5 $\pm$ 0,3	192 $\pm$ 4	164 $\pm$ 5
Mg	51 $\pm$ 2	209 $\pm$ 9	134 $\pm$ 3
Mn	65,3 $\pm$ 0,4	369 $\pm$ 3	62,0 $\pm$ 0,4
Ti	< LD	49,0 $\pm$ 0,2	154 $\pm$ 1
Fe	36,9 $\pm$ 0,2	7987 $\pm$ 320	22185 $\pm$ 107
Zr	< LD	36,3 $\pm$ 0,2	10,4 $\pm$ 0,1

Valores acompanhados de intervalo de confiança no nível 95% (n = 3).

**Tabela A13** -Concentrações de elementos determinadas por ICP-OES nas soluções do PES realizado com banho ultrassônico

	<b>F1</b> ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	<b>F2</b> ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	<b>F3</b> ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )
Na	463 $\pm$ 12	< LD	< LD
K	< LD	< LD	521 $\pm$ 36
Al	136 $\pm$ 1	661 $\pm$ 2	385 $\pm$ 4
P	< LD	365 $\pm$ 2	195 $\pm$ 2
Si	131 $\pm$ 4	194 $\pm$ 4	303 $\pm$ 4
Mg	49,2 $\pm$ 0,5	213 $\pm$ 1	125 $\pm$ 1
Mn	223,6 $\pm$ 0,6	325 $\pm$ 4	74,9 $\pm$ 0,5
Ti	< LD	52,5 $\pm$ 0,7	210 $\pm$ 2
Fe	223 $\pm$ 172	8411 $\pm$ 153	32130 $\pm$ 494
Zr	< LD	22,0 $\pm$ 0,4	7,18 $\pm$ 0,08

Valores acompanhados de intervalo de confiança no nível 95% (n = 3).




**DECLARAÇÃO DE ORIGINALIDADE DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO OU TESE DE DOUTORADO**

Declaro que a presente dissertação/tese é original, elaborada especialmente para este fim, não tendo sido apresentada para obtenção de qualquer título e que identifico e cito devidamente todas as autoras e todos os autores que contribuíram para o trabalho, bem como as contribuições oriundas de outras publicações de minha autoria.

Declaro estar ciente de que a cópia ou o plágio podem gerar responsabilidade civil, criminal e disciplinar, consistindo em grave violação à ética acadêmica.

Brasília, (dia) de (mês) de (ano).

09 de julho de 2024

 Documento assinado digitalmente  
JOAO PEDRO RUDRIGUES DE SOUZA  
Data: 09/07/2024 10:11:18-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Assinatura do/a discente: \_\_\_\_\_

Programa: Programa de Pós-Graduação em Química

Nome completo: João Pedro Rodrigues de Souza

Título do Trabalho: ASPECTOS GEOQUÍMICOS E OTIMIZAÇÃO DA EXTRAÇÃO SEQUENCIAL PARA FRACIONAMENTO DE MERCÚRIO EM SEDIMENTOS DO RIO MADEIRA - RO, BRASIL

Nível: ( ) Mestrado (x) Doutorado

Orientador/a: Jurandir Rodrigues de Souza