



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA**

Dissertação de Mestrado

**MONITORAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE MERCÚRIO
GASOSO E PARTICULADO NA ATMOSFERA DA REGIÃO DE
PAULÍNIA (SP)**

Dissertação de mestrado apresentado à comissão de pós-graduação do Instituto de Química, Departamento de Química Analítica da Universidade Estadual de Campinas, como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre em Ciências, na área de Química Analítica

Autora: Paula Albernaz Machado Michelazzo

Orientadora: Anne Hélène Fostier

Campinas – SP

2003

UNIDADE ICQ
Nº CHAMADA UNICAMP
M582m
V _____ EX _____
TOMBO BC/ 57289
PROC 10/12/04
C _____ D α
PREÇO 12,00
DATA 03/03/04
Nº CPD _____

CM00192942-7

Bib. id 311524

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA
UNICAMP**

M582m

Michelazzo, Paula Albernaz Machado.

Monitoração da concentração de mercúrio atmosférico na região de Paulínia (SP) / Paula Albernaz Machado Michelazzo. -- Campinas, SP: [s.n], 2003.

Orientadora: Anne Hélène Fostier.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Mercúrio. 2. Atmosfera. 3. Monitoração.
4. Atividade antrópica I. Fostier, Anne Hélène.
II. Universidade Estadual de Campinas. III. Título.

*À Deus,
ao Ricardo pelo amor e incentivo,
aos meus pais Paulo e Regina, pela dedicação e amor,
e aos meus irmãos Daniel, Lucas e Matias,
pelo carinho e companheirismo.*

Agradecimentos

À Deus por me guiar e proteger em todos os momentos da minha vida

À Anne pela confiança, orientação e apoio a cada passo do caminho.

Ao Ricardo pelo amor, compreensão e constante incentivo que tornaram leves os dias difíceis.

Aos meus pais Paulo e Regina e aos meus irmãos Daniel, Lucas e Matias, pelo apoio e dedicação sempre.

À Maria do Socorro, pela amizade e companheirismo. Ao Eduardo e à Gabriella, pela amizade e apoio em todos os momentos.

Aos amigos do laboratório D-205, Maria do Socorro, Eduardo, Gabriella, Regiane Gregório, Regiane Favaron, Jamil, Raquel, Mônica, Marcelo, Éder, Silvane, Janaína, Élide, Marcelo, Kleber, Vera e Luciane, que tornaram agradáveis e felizes os dias de trabalhos.

Ao Profº Aleixo (*in memoriam*) e À Profª Susanne Rath pelo incentivo.

Ao Prof. Eduardo Vichi e ao Profº Wilson de Figueiredo Jardim, pelo espaço cedido no laboratório.

A Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental - CETESB, em especial à Maria Helena, Carlos, Cristiane e Paulo pelo auxílio e apoio essenciais para a conclusão do projeto.

À REPLAN, especialmente ao Jorge Mercanti, pelos dados meteorológicos fornecidos.

À Prefeitura de Paulínia, pelo apoio logístico e acolhimento na cidade. À todo o pessoal do Ginásio Poliesportivo do João Aranha, em especial ao Laércio, à Rosana e ao Chico, por me acolherem como parte do grupo.

Ao CNPq pela bolsa concedida.

À FAPESP pelo suporte financeiro ao projeto.

Ao Prof. Edson Tomaz, pelo apoio e experiência.

À CPG, Bel, Rodrigo, Celi e André, pela atenção e eficiência na organização do curso de mestrado em química.

Ao Instituto de Química e à Unicamp pela infra-estrutura oferecida.

Aos professores e funcionários do Instituto de Química.

À todos os meus familiares, minhas tias, tios e primos, que sempre torceram por mim.

Às queridas amigas Patrícia, Isis e Naira.

Curriculum Vitae

Paula Albernaz Machado Michelazzo

Formação Acadêmica

- Superior** **Bacharelado em Química.**
Universidade Estadual de Maringá, UEM
Departamento de Química
Período: 1997 - 2000
- Pós-Graduação** **Mestrado em Química Analítica**
Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP
Departamento de Química Analítica
Período: 2001 - 2003

Atividades de Pesquisa

Projeto de Iniciação Científica – Universidade Estadual de Maringá – UEM

“Estudo eletroquímico da adsorção de P(III) na superfície de sílica modificada com complexos de Ru(III)/Ru(II)-EDTA”. Desenvolvido no Departamento de Química, sob a Orientação da Profª Drª Rosana Lazara Sernaglia. Projeto realizado no período de 08/1999 a 07/2000, carga horária 960 horas, Bolsista PIBIC-CNPq/UEM.

“Imobilização, caracterização e estudo eletroquímico do complexo H[Ru(III)Cl(HEDTA)] suportado quimicamente pelo substituinte amino da superfície da sílica gel modificada pelo método de síntese peptídica em fase sólida”. Desenvolvido no Departamento de Química, sob a Orientação da Profª Drª Rosana Lazara Sernaglia. Projeto realizado no período de 08/1998 a 07/1999, carga horária 960 horas, PIC/UEM.

Projeto de Mestrado – Instituto de Química - UNICAMP

“Monitoração das concentrações de mercúrio gasoso e particulado na atmosfera da região de Paulínia (SP)”. Desenvolvido no Departamento de Química Analítica sob a orientação da Profª Drª Anne Hélène Fostier. Projeto realizado no período de 03/2001 a 07/2003.

Trabalhos resumidos apresentados em Congresso

MICHELAZZO, P. A. M., Fostier A. H. Utilização de um amostrador sequencial para monitoração de mercúrio gasoso atmosférico In: II Encontro de Química Ambiental, Brasília - DF. **CD-ROM do evento**, 2003.

SERNAGLIA, R. L., SCHMITT, E., MAIONCHI, F., MICHELAZZO, P. A. M. Estudo Eletroquímico de Complexos de Ru(III-EDTA) e Cu(II) Acorados nas superfícies de Sílicas modificadas In: 24ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas - MG. **Livro de Resumos**, 2001. p.QI161 - QI161.

MICHELAZZO, P. A. M., SERNAGLIA, R. L., MAIONCHI, F., SCHMITT, E. Caracterização da adsorção do ácido 3-(4-carboxi-fenil-amino)-butano-1-sulfônico na sílica 3-APTS In: IX Seminário Anual de Iniciação Científica, Londrina. **Livro de Resumos**, 2000. v.1. p.253 – 254

MICHELAZZO, P. A. M., SERNAGLIA, R. L., MAIONCHI, F., COLLE, V., SCHMITT, E. Caracterização de complexos de Cu(II) ancorados na superfície de sílicas quimicamente modificadas com o ácido p-aminobenzóico In: 23ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas. **Livro de Resumos**, 2000. v.1. p.135 – 135.

MICHELAZZO, P. A. M., SERNAGLIA, R. L., MAIONCHI, F. Estudo espectrofotométrico e eletroquímico do complexo $H[Ru(III)Cl_2(H_2EDTA)]$ ancorado na superfície SF-3APTS-PBBS In: VIII Encontro de Química da Região Sul, Santa Cruz do Sul. **Livro de Resumos**, 2000.

MICHELAZZO, P. A. M., SERNAGLIA, R. L. Estudo espectrofotométrico e eletroquímico do complexo $H[Ru(III)Cl_2(H_2EDTA)]$ ancorado na superfície SF-3APTS-PBBS In: IX Seminário Anual de Iniciação Científica, Londrina. **Livro de Resumos**, 2000. v.1. p.294 – 295

MICHELAZZO, P. A. M., SERNAGLIA, R. L., MAIONCHI, F., FIGUEIREDO, I. M. Uma reação modelo para modificação de superfícies de sílicas funcionalizadas com grupos amino livres e coordenados com Cu (II) In: 23ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas. **Livro de Resumos**, 2000. v.1. p.134 – 134.

MICHELAZZO, P. A. M., SERNAGLIA, R. L., MAIONCHI, F., COLLE, V. Caracterização da modificação da superfície da sílica funcionalizada SF-PAB com o complexo $H[Ru(III)Cl_2(H_2EDTA)]$ In: VII Encontro de Química da Região Sul, Tubarão. **Livro de Resumos**, 1999.

MICHELAZZO, P. A. M., SERNAGLIA, R. L., MAIONCHI, F. Caracterização de um complexo Ru(III)-EDTA com um ligante aminobenzóico In: VII Encontro de Química da Região Sul, Tubarão. **Livro de Resumos**, 1999.

MICHELAZZO, P. A. M., SERNAGLIA, R. L., MAIONCHI, F., COLLE, V., FIGUEIREDO, I. M. Imobilização de um derivado CFAAS e seu ácido de partida na superfície da sílica gel quimicamente modificada In: 22ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas. **Livro de Resumos**, 1999. v.1.

MICHELAZZO, P. A. M., SERNAGLIA, R. L. Modificação de superfície de sílica funcionalizada 3-aminopropil-trietoxissilano com o ácido 4-(4-carboxi-fenil-amino)-butano-1-sulfônico In: VIII Seminário Anual de Iniciação Científica, Cascavel. **Livro de Resumos**, 1999. v.1.

RESUMO

Monitoração das concentrações de mercúrio gasoso e particulado na atmosfera da região de Paulínia (SP)

Autora: *Paula Albernaz Machado Michelazzo*

Orientadora: *Anne Hélène Fostier*

Palavras chaves: mercúrio, atmosfera, monitoração, atividade antrópica.

Neste trabalho foram determinadas as concentrações de mercúrio gasoso e particulado na atmosfera da região de Paulínia (SP). Foram avaliadas a influência das emissões antrópicas, assim como a influência da sazonalidade, dos parâmetros meteorológicos e da qualidade do ar sobre estas concentrações. O mercúrio gasoso total (MGT) foi amostrado sobre coluna de quartzo preenchida com areia recoberta de ouro e a quantificação do Hg foi realizada por Espectrometria de Fluorescência Atômica com Vapor Frio (CVAFS). As amostragens de Hg particulado foram realizadas sobre filtros de fibra de quartzo, conforme a metodologia da US.EPA. Após digestão dos filtros com BrCl e redução com SnCl₂, o Hg foi quantificado por CVAFS. As concentrações de MGT obtidas apresentaram no período chuvoso (Dez/2002 e Jan/2003) média de 10,8 ng/m³ para o campus da UNICAMP e 5,8 ng/m³ para a cidade de Paulínia e no período de seca (Maio/2003) 4,5 ng/m³ (UNICAMP) e 6,9 ng/m³ (Paulínia). A análise da variação nictemeral (período de 24h) mostrou a ocorrência de maiores concentrações durante o dia. As concentrações médias de mercúrio particulado foram de 337 e 228 pg/m³ no período de chuva e de 593 e 437 pg/m³ no período de seca (UNICAMP e Paulínia, respectivamente). As concentrações de mercúrio encontradas para a região de Paulínia, tanto para o mercúrio gasoso, quanto para o particulado compararam-se com dados encontrados na literatura para regiões que sofrem

influência de emissões antrópicas. Temperatura e umidade são os dois parâmetros que parecem ter a maior influência sobre as concentrações de mercúrio na atmosfera.

ABSTRACT

Monitoring of gaseous and particulate mercury concentrations in the atmosphere of the region of Paulínia (SP)

Author: *Paula Albernaz Machado Michelazzo*

Supervisor: *Anne H       Fostier*

Key words: mercury, atmosphere, measurements, anthropogenic activity.

In this work the concentrations of gaseous and particulate mercury in the region of Paul       (SP) has been investigated. The influence of the anthropogenic emissions as well as the influence of the meteorological parameters at the site was evaluated. The total gaseous mercury (TGM) was collected on a gold-coated glass traps, the analysis of the Hg was carried out by Cold Vapor Atomic Fluorescence (CVAFS). The sampling of particulate Hg was carried through quartz fiber filters, as described in US.EPA (1999). After digestion of the filters with BrCl and reduction with SnCl₂, Hg was quantified by CVAFS. The mean concentration of TGM in the wet period (Dec/2002, Jan/2003) was 10.8 ng/m³ for the campus of UNICAMP and 5.8 ng/m³ for the city of Paul       and in the dry period (May/2003) it was 4.5 ng/m³ (UNICAMP) and 6,9 ng/m³ (Paul      ). The analysis of the diurnal variability (period of 24h) showed the occurrence of higher concentrations during the day. The mean concentrations of particulate mercury was 288 pg/m³ and 337 pg/m³ in the wet season, and of 437 pg/m³ and 593 and pg/m³ in the dry season (UNICAMP and Paul      , respectively). The concentrations of gaseous and particulate mercury for the region of Paul      , are comparable with data found in literature for regions that are affected by anthropogenic sources. Temperature and humidity are the two parameters that seem to have the highest influence on concentrations of mercury in the atmosphere.

Sumário

Lista de Figuras	xii
Lista de Tabelas	xiv
1 Introdução	1
2 Objetivos	5
3 Revisão Bibliográfica	6
3.1 Mercúrio atmosférico	6
3.2 Fontes emissoras	8
3.3 Determinação das concentrações de mercúrio atmosférico	10
3.3.1 Amostragem de mercúrio gasoso total (MGT)	10
3.3.2 Amostragem de mercúrio particulado total (MPT)	12
3.3.3 Métodos instrumentais de quantificação	14
3.4 Dispersão atmosférica de poluentes	16
4 Materiais e métodos	18
4.1 Locais e épocas de amostragem	18
4.2 Reagentes e equipamentos	19
4.3 Amostragem do mercúrio gasoso total	21
4.3.1 Analisador de vapor de mercúrio automatizado (GARDIS-3) ...	22
4.3.2 Amostrador manual	23
4.3.3 Amostrador seqüencial	24
4.4 Amostragem do mercúrio particulado	25
4.5 Quantificação de mercúrio	26
4.5.1 Quantificação do mercúrio gasoso total (MGT)	26
4.5.2 Quantificação do mercúrio particulado total (MPT)	27
5 Resultados e discussão	28
5.1 Avaliação dos métodos	28
5.1.1 Mercúrio gasoso total (MGT)	28
5.1.2 Mercúrio particulado (MPT)	30

5.2 Concentração de mercúrio gasoso total (MGT).....	31
5.3 Concentração de mercúrio particulado total (MPT)	39
5.4 Influência dos parâmetros meteorológicos	43
6 Conclusão	54
7 Sugestões para trabalhos futuros	56
8 Referências bibliográficas	57

Lista de Figuras

Figura 1: Mapa da região de estudo e localização dos pontos de amostragem. (1) UNICAMP e (2) Paulínia/Bairro João Aranha	18
Figura 2: Coluna utilizada para amostragem de MGT	21
Figura 3: Analisador de vapor de mercúrio automatizado GARDIS-3	23
Figura 4: Foto do amostrador seqüencial	24
Figura 5: Esquema do sistema (seqüencial) utilizado para amostragem	25
Figura 6: Foto do amostrador de MPT	25
Figura 7: Foto do dispositivo para amostragem de MGT e mercúrio particulado	26
Figura 8: Curva analítica para mercúrio gasoso	29
Figura 9: Curva analítica para mercúrio particulado	30
Figura 10: Frequência de distribuição das concentrações de MGT (ng m^{-3}) registradas em: a) UNICAMP dezembro de 2002 (amostrador seqüencial); e b) Paulínia maio de 2003 (amostrador seqüencial)	32
Figura 11: Distribuição “Boxplot” das concentrações de MGT medidas na UNICAMP e em Paulínia	33
Figura 12: Variações nictemerais das concentrações de MGT (ng m^{-3}) para a UNICAMP nos períodos: a) úmido e b) seca	35
Figura 13: Média das variações nictemerais para todos os períodos de amostragem no campus da UNICAMP	35
Figura 14: Variações nictemerais (dia e noite) das concentrações de MGT (ng m^{-3}) em Paulínia: a) período úmido e b) período seco	37
Figura 15: Média das variações nictemerais das concentrações de MGT (ng m^{-3}) na UNICAMP e em Paulínia	37
Figura 16: Distribuição “Boxplot” das concentrações de MPT medidas na UNICAMP e em Paulínia	40
Figura 17: Valores diários de MPT (pg m^{-3}) para a UNICAMP e Paulínia nos períodos úmido e seca	41
Figura 18: Comparação dos valores diários de MPT com as médias diárias	

de MGT para UNICAMP (a e b) e Paulínia nos períodos úmido e seca	42
Figura 19: Concentração de MGT (ng m^{-3}) e rosa da velocidade do vento (m s^{-1}) na UNICAMP (período úmido)	45
Figura 20: Concentração de MGT (ng m^{-3}) e rosa da velocidade do vento (m s^{-1}) na UNICAMP (período seco)	46
Figura 21: Concentração de MGT (ng m^{-3}) e rosa da velocidade do vento (m s^{-1}) em Paulínia (período úmido)	48
Figura 22: Concentração de MGT (ng m^{-3}) e rosa da velocidade do vento (m s^{-1}) em Paulínia (período seco)	49
Figura 23: Localização dos pontos de amostragem em relação à área industrial de Paulínia	50
Figura 24: Concentração de MGT vs umidade do ar para a campanha de Paulínia	51

Lista de Tabelas

Tabela 1: Quantidade de mercúrio emitido para atmosfera em Paulínia por diversas fontes (para o ano de 2.000)	10
Tabela 2: Concentrações de MGT (ng m^{-3}) no campus da UNICAMP e no município de Paulínia	31
Tabela 3: Médias diárias de MGT (ng m^{-3}) para os locais de amostragem .	38
Tabela 4: Médias de MPT para os períodos úmido e seco na UNICAMP e em Paulínia	39
Tabela 5: Coeficientes de correlação entre concentração de MGT e os parâmetros meteorológicos	44

1 INTRODUÇÃO

O mercúrio (Hg) é um metal conhecido há muito tempo pelo homem. Seu principal minério, o cinábrio (HgS), tem sido utilizado pela humanidade há mais de 2300 anos. O mercúrio elementar (Hg^0) facilmente se combina com metais nobres (Au, Ag, Pt, Pd) para formar ligas (amalgamas). A amalgamação com o ouro proporciona a base para pré concentração de Hg em amostras gasosas ambientais, primordial para determinação analítica (Schroeder e Munthe, 1998). O mercúrio elementar é utilizado na mineração de ouro e prata; produção de cloro-soda; termômetros; lâmpadas fluorescentes e amalgamas dentários. Os compostos de mercúrio são usados em baterias, tintas, como reagentes de laboratório e catalisadores industriais.

O mercúrio (Hg) é um metal líquido à temperatura e pressão ambiente, podendo ser encontrado na sua forma elementar (Hg^0) ou iônica como Hg^{1+} ou Hg^{2+} , sendo mais comum os sais de Hg^{2+} (ex: HgCl_2) (Lin e Pehkonen, 1999 a). O mercúrio também pode formar compostos organometálicos, tais como metil e dimetilmercúrio (CH_3Hg e $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Hg}$), que são espécies muito tóxicas. As formas inorgânicas de mercúrio liberadas para o ambiente podem ser convertidas, através de processos biológicos, em metilmercúrio (MeHg). A capacidade do MeHg de bioacumular mais de um milhão de vezes na cadeia alimentar em meio aquático é uma das maiores razões para a preocupação sobre a emissão/mobilização do mercúrio na biosfera (Schroeder e Munthe, 1998).

A contaminação por MeHg causa danos no desenvolvimento cerebral, e a exposição durante a gravidez pode causar danos ao feto. De acordo com a agência Internacional de Pesquisas sobre Câncer (IARC, 1993 apud UNEP, 2002), compostos de metilmercúrio são considerados carcinogênicos para humanos. A principal via de contaminação com MeHg é a ingestão de alimentos

contaminados, principalmente peixes. O mercúrio elementar e os compostos inorgânicos de mercúrio têm menor toxicidade que os compostos organometálicos. A contaminação com mercúrio elementar dá-se principalmente por via respiratória. Sua absorção digestiva é praticamente nula, no entanto, seus vapores são rapidamente absorvidos, podendo ser oxidados nos alvéolos pulmonares. Desordem neurológica e comportamental são alguns sintomas observados após a inalação de mercúrio. A contaminação com Hg^0 também afeta os rins e a tireóide (UNEP, 2002). A intoxicação por este elemento recebe o nome de hidragismo, caracterizando-se principalmente por danos ao sistema nervoso central e alteração na composição sangüínea.

O mercúrio é liberado ou reemitido para a atmosfera através de um grande número de fontes naturais e antrópicas. Entre as fontes naturais destacam-se a liberação de mercúrio da crosta terrestre, a evasão do solo e superfícies vegetais, os vulcões e as fontes geotérmicas. As fontes antrópicas dividem-se em fontes difusas (veículos automotores, quebra de lâmpadas, queimadas) e pontuais (queima de combustíveis fósseis, incineração de resíduos urbanos, produção industrial como cloro-soda, aço e ferro e instrumentos (termômetros)). A reemissão envolve a evasão para a atmosfera do mercúrio depositado, previamente emitido por fontes naturais ou antrópicas (Schroeder e Munthe, 1998).

A contaminação do meio ambiente com mercúrio como resultado de emissões do poluente para a atmosfera e conseqüente deposição do mesmo, tem despertado o interesse da comunidade científica e preocupado um número cada vez maior de países que vem adotando medidas para a redução das emissões de Hg na atmosfera como é o caso de México, EUA e Canadá (Pilgrim et al., 2000a; Pilgrim et al., 2000b).

Em 2002, a UNEP (United Nations Environmental Programme), elaborou um documento (decisão 21/5) que visa uma avaliação do mercúrio global. Esta avaliação, que contou com a colaboração de países de todo o mundo, inclusive o Brasil, faz uma estimativa das emissões de Hg em todos os continentes e também sugere medidas a serem tomadas para a redução destas emissões, tais como: a substituição (ou eliminação) de produtos, processos e práticas que contenham ou utilizem mercúrio por outras alternativas que não contenham ou utilizem mercúrio, um gerenciamento de resíduos que contenham mercúrio e controle das emissões diretamente nas fontes.

No Brasil são escassos os dados sobre as emissões antrópicas de Hg para a atmosfera e não existem dados sobre as concentrações de mercúrio em áreas industrializadas, o que torna necessário um estudo sobre as emissões de mercúrio nestas regiões.

A região de Campinas é geradora de 9 % do Produto Interno Bruto Nacional (PIB). No nível estadual, este valor representa 18 %, sendo a terceira maior região industrial do país ultrapassada pela Grande São Paulo e pelo Estado do Rio de Janeiro.

Dentre os municípios que integram a Região Metropolitana de Campinas, Paulínia possui um parque industrial expressivo e complexo, onde destacam-se indústrias químicas e de fertilizantes, refinarias e distribuidoras de derivados de petróleo (combustíveis e GLP). Rhodia, Shell, Cargil, Du Pont do Brasil, Eucatex Química e Mineral Ltda, REPLAN (Refinaria do Planalto de Petróleo), Apliquim (reciclagem de lâmpadas de mercúrio) são alguns dos estabelecimentos industriais encontrados no município de Paulínia. Pela sua concentração e devido ao fato destas indústrias serem grandes consumidoras de combustíveis fósseis, ou envolverem Hg diretamente em suas atividades, o município de Paulínia foi escolhido como sitio de estudo das emissões de

mercúrio atmosférico.

A crescente preocupação com as emissões, deposição e conseqüente contaminação do meio ambiente com mercúrio e a falta de dados existentes no Brasil sobre as concentrações atmosféricas deste elemento principalmente em áreas industrializadas, foram os motivos que levaram à realização deste trabalho que teve como objetivo a monitoração das concentrações de mercúrio atmosférico na região de Paulínia (SP), utilizando a técnica de espectrometria de fluorescência atômica de vapor frio, por se tratar de uma técnica bastante sensível, uma vez que as concentrações de mercúrio na atmosfera são da ordem de pg a ng.m⁻³.

2 OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivo principal quantificar as concentrações de mercúrio atmosférico gasoso e particulado na região de Paulínia (SP), utilizando a técnica de espectrometria de fluorescência atômica do vapor frio.

Foram objetivos particulares deste projeto:

- Implementar e otimizar os métodos de amostragem e de quantificação do mercúrio atmosférico (gasoso e particulado);
- Avaliar as variações espaço temporais das concentrações de mercúrio atmosférico;
- Avaliar a influência dos parâmetros meteorológicos sobre estas concentrações.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Mercúrio Atmosférico

Na atmosfera o mercúrio existe principalmente nas três formas seguintes: Hg gasoso elementar (Hg^0), o mercúrio gasoso reativo (Hg^{+2}) (MGR) e o mercúrio particulado (MPT) (Lin e Pehkonen, 1999 a; Schroeder e Munthe, 1998). Destas três espécies somente o Hg^0 é identificado diretamente por métodos espectroscópicos, enquanto os outros dois são espécies operacionalmente definidas, ou seja, suas estruturas química e física não podem ser exatamente identificadas por métodos experimentais, porém elas são caracterizadas por suas propriedades e capacidade de serem coletadas por diferentes equipamentos. O MGR é definido como uma espécie solúvel em água com pressão de vapor alta o suficiente para existir na fase gasosa. O termo reativo se refere à capacidade do cloreto estano de reduzir esta espécie em soluções aquosas sem pré tratamento. O MPT consiste no mercúrio Hg^0 ou MGR, ligado ou adsorvido ao material particulado (Munthe et al, 2001).

Em áreas remotas as concentrações de MPT são geralmente baixas e MGT contribui com a maior parte (> 99 %) da concentração de mercúrio no ar (Munthe et al., 2001) e este é principalmente composto por Hg^0 (~ 97 %) (Munthe and McElroy, 1992) com pequenas frações de outras espécies voláteis, tais como, HgCl_2 , CH_3HgCl ou $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$. Em regiões industrializadas a concentração de MPT pode chegar a aproximadamente 40% do total do mercúrio presente na atmosfera (Lin e Pehkonen, 1999a).

Devido a sua baixa reatividade e baixa solubilidade em água pura, o Hg^0 tem um tempo de residência na atmosfera de aproximadamente um ano, podendo ser transportado por grandes distâncias, suportando o conceito de poluente global (Schroeder e Munthe, 1998). O mercúrio elementar (Hg^0) é

removido da atmosfera lentamente por deposição úmida e pela transformação em espécies mais solúveis. Em comparação, Hg(II) e mercúrio particulado (Hg(p)) tem um tempo de residência na atmosfera bem mais curto, e são as principais formas de mercúrio removidas da atmosfera através de deposição úmida e seca (Munthe et al, 2001; Lin e Pehkonen, 1999a, Olmez et al, 1998). As gotículas de água e o material particulado presentes na atmosfera, aos quais o mercúrio pode se encontrar associado, são responsáveis pela remoção de uma grande fração de mercúrio da atmosfera (Kothny, 1973 apud Lin e Pehkonen, 1999a).

A deposição de mercúrio em um determinado local vai depender da concentração individual de Hg^0 , Hg(II) e Hg(p) e da presença de outros constituintes atmosféricos envolvidos no processo de remoção (Schroeder e Munthe, 1998), Sakata e Marumoto, 2002), como por exemplo, a oxidação do Hg^0 em fase gasosa e aquosa pelo ozônio (O_3) (Poissant, 1997), a redução em fase aquosa do Hg(II) pelo S(IV) (Munthe et al, 1991 apud Lin e Pehkonen, 1999a). Os processos atmosféricos podem ter um papel de destaque na formação de espécies particuladas de mercúrio Hg(p) . Vários pesquisadores propõem que óxido de mercúrio (HgO) seja o produto primário da oxidação em fase gasosa do Hg^0 pelo O_3 , NO_3 e outros oxidantes (Hall, 1995, Somar, 1997 apud Schroeder e Munthe, 1998). A pressão de vapor do HgO é muito baixa e, se produzido na atmosfera, seria provável que fosse transformado para o estado sólido. A condensação do HgO puro seria improvável devido às baixas concentrações no ar, então, ele seria provavelmente sorvido por superfícies de aerossóis disponíveis (Schroeder e Munthe, 1998).

3.2 Fontes Emissoras

O mercúrio é naturalmente emitido para a atmosfera através de: emissões da crosta terrestre, solos e vegetação, superfícies de águas naturais, vulcões e fontes geotérmicas. Ele é emitido principalmente na sua forma elementar Hg^0 , mas o mercúrio ligado ao material particulado/aerossol pode ser originado em alguns tipos de fontes como vulcões ou erosão do solo. Mason et al, 1994, estimou a emissão global de mercúrio em 2200 t ano^{-1} .

Segundo a Agência de Proteção Ambiental Americana (U. S. EPA, 1997) as fontes antrópicas de mercúrio atmosférico podem ser divididas entre: fontes pontuais que incluem combustão (carvão, óleo, incineração de resíduos (urbanos, hospitalares e lodo de esgoto)) e produção industrializada (cloro-soda, refinarias) e fontes difusas (veículos automotores, quebra de lâmpadas elétricas, amálgamas odontológicos). As fontes pontuais constituem, geralmente, 95 % das emissões antrópicas (Pacyna, 1996; U. S. EPA, 1997).

No relatório apresentado pela UNEP, 2002 estimou-se a contribuição das principais fontes emissoras de mercúrio (combustão, produção de aço e ferro, cimento, disposição de resíduos urbanos) para a atmosfera global em aproximadamente 2200 t ano^{-1} . Nesta estimativa a Ásia contribuiu com 49 % das emissões antrópicas, a Europa com 11 %, a América do Norte com 10 %, a África com 10 %, a América do Sul com 3 % e a Oceania com 5 %. Entretanto, existe uma grande incerteza associada com esta estimativa global, devido ao fato de existirem poucos estudos em escalas regionais principalmente no hemisfério sul.

Pacyna et al, 2001, estimaram as emissões antrópicas de mercúrio em 342 t ano^{-1} para a Europa, em 1995; entre as principais fontes estão combustão de carvão para geração de energia (26 %) e para aquecimento residencial (26 %), produção de cloro-soda (12 %), produção de cimento (8 %) e produção de aço e

ferro (3 %). Estas emissões ficaram acima das emissões naturais estimadas em uma faixa de 250 – 300 t ano⁻¹ para a Europa. Segundo o autor, a principal forma de mercúrio emitida para a atmosfera através de fontes antrópicas na Europa foi mercúrio elementar, contribuindo com aproximadamente 208 toneladas em 1995 (cerca de 61 % do total), mercúrio bivalente com 108 toneladas (32 %) e as emissões de mercúrio particulado foram responsáveis por 26 toneladas (7 % do total).

No Brasil, de acordo com Lacerda e Marins (1997), em 1990 as emissões antrópicas de mercúrio atmosférico, outras que a mineração e as queimadas de vegetação, correspondiam a 25 % das 116 t emitidas a cada ano, ou seja, um pouco mais que o total das emissões antrópicas da França (Pacyna, 1996). Segundo os autores, a produção de cloro-soda contribui com 10,1 % do total emitido (12 t ano⁻¹), a pirometalurgia de Pb, Zn e Cd com 3,9 % (4,6 t ano⁻¹), produção de aço e ferro com 10,4 % (12 t ano⁻¹) e tintas, produção de eletroeletrônicos, e produção de energia a partir de combustíveis fósseis e queima de biomassa correspondiam a menos de 0,5 % do total. Entretanto, não existem medidas de concentração atmosférica de mercúrio em regiões industrializadas no Brasil, o que torna necessário um estudo sobre fontes de mercúrio nestas regiões.

Olivares (2003), realizou um inventário das fontes de emissão de mercúrio em Paulínia (Tabela 1). No total, estima-se que a cidade de Paulínia emite para a atmosfera 147 kg ano⁻¹ de mercúrio. Entre as fontes inventariadas a que mais parece contribuir para a emissão de mercúrio para a atmosfera é o depósito de resíduos urbanos com 47,71 %, seguida da queima de combustíveis fósseis com 32,39 % das emissões.

Tabela 1: Quantidade de mercúrio emitido para a atmosfera em Paulínia por diversas fontes (para o ano de 2.000)

Fontes antrópicas de mercúrio atmosférico em Paulínia	Quantidade emitida kg ano⁻¹	%
Fontes Difusas		
Quebra de lâmpadas elétricas	0,14	0,09%
Laboratórios	Não estimado	-
Amálgamas odontológicos	0,11	0,07%
Depósito de resíduos sólidos	70,14	47,71%
Tintas	Não estimado	-
Fontes móveis (veículos à gasolina ou óleo diesel)	0,569	0,39%
Queimadas agrícolas	Não estimado	-
Pontuais		
<i>Combustão:</i>		
Óleo / gás	42,33 e 5,27	28,8% e 3,59%
Incineração de resíduos hospitalares	3,45	2,35%
<i>Produção industrial:</i>		
Eletro-eletrônico	0	0%
Reciclagem de mercúrio	25	17%
Refinarias	Não estimado	-
Total :	147 kg ano⁻¹	100%

3.3 Determinação das concentrações de mercúrio atmosférico

3.3.1 Amostragem de mercúrio gasoso total (MGT)

Por causa da baixa concentração de mercúrio na atmosfera, a maior parte dos métodos de amostragem de MGT envolvem uma etapa de pré concentração. MGT pode ser concentrado: (i) por amalgamação sobre coluna de metal nobre (Au, Ag) ou (ii) por adsorção sobre camada adsorvente (carvão ativado, Carbotrap[®], Tenax[®]) (Ames et al, 1998, Horvat, 1996). Um método muito

utilizado é a pré concentração em coluna de ouro com bombeamento do ar através da coluna. Entretanto, algumas fontes de interferências foram observadas: (i) a presença de vapor de água pode diminuir a eficiência de amalgamação do mercúrio pela coluna; (ii) a presença de halogênios pode destruir a coluna (Horvat, 1996); (iii) a alta vazão de bombeamento pode diminuir a eficiência de amalgamação da coluna (Magarelli e Fostier, 2003).

Um método manual para determinação de MGT é baseado na pré concentração em ouro e detecção por espectrometria de fluorescência atômica do vapor frio CVAFS (Bloom e Fitzgerald, 1988). Neste método as amostras são coletadas em tubos de quartzo, preenchidos com areia recoberta de ouro, que são então armazenados e analisados posteriormente por CVAFS. Wängberg et al, 2001 utilizando o método manual para amostragem de MGT encontraram um limite de detecção de $0,01 \text{ ng m}^{-3}$ para uma amostragem de 21 horas.

Métodos automatizados como Tekran (Tekran, 1998) (pré concentração em ouro e detecção por CVAFS) e GARDIS (Urba et al, 1995) (pré concentração em ouro e detecção por CVAAS) eliminam o fator humano envolvido nas operações manuais.

No analisador de vapor de mercúrio Tekran a corrente de ar pré filtrada passa através de um cartucho de ouro onde o mercúrio é coletado. O mercúrio é então termicamente desorvido e através de um fluxo de gás argônio ele é arrastado e detectado por CVAFS (Tekran, 1998). Este aparelho utiliza dois cartuchos de ouro em paralelo com modos de operação alternados (amostragem e desorção/análise) em uma base de tempo pré definida de 10 minutos. Sob estas condições e com vazão de $1,5 \text{ L min}^{-1}$, o limite de detecção alcançado por este aparelho pode ser de $0,15 \text{ ng m}^{-3}$ (Wängberg et al, 2001). Ebinghaus et al 2001, sob condições de $1,5 \text{ L min}^{-1}$ e 5 min de amostragem alcançou um limite de detecção de $0,3 \text{ ng m}^{-3}$.

O analisador de mercúrio Gardis é baseado na amalgamação em ouro e detecção por espectrometria de absorção atômica do vapor frio (CVAAS) (Urba et al, 1995). Este aparelho opera com o ar ambiente como gás de arraste, não requerendo o uso de argônio ou hélio para a detecção. A vazão de bombeamento é de aproximadamente 1 L min^{-1} , com amostragem de 10 min. Sob estas condições o limite de detecção alcançado pode ser de $0,1 \text{ ng m}^{-3}$. (Wängberg et al, 2001, Dommergue et al, 2002).

Ebinghaus et al, (1999) compararam métodos de amostragem manual com amalgamação em ouro e prata, com métodos automatizados como Tekran e Gardis, chegando a conclusão de que os resultados obtidos eram bastante similares para os métodos automatizados e manuais.

3.3.2 Determinação de mercúrio particulado total (MPT)

A determinação de MPT também envolve uma etapa de pré concentração. Geralmente, mercúrio particulado é coletado do ambiente por filtração, para tal, uma grande variedade de materiais podem ser utilizados, como: quartzo (Sakata e Marumoto, 2001; Wängberg, 2001), fibra de vidro (Fang et al, 2001), Teflon (Ames et al, 1998), acetato celulose (Horvat, 1996, Schroeder et al, 1995, Munthe et al, 2001). As principais vantagens encontradas na utilização destes materiais para filtração de material particulado são que esses materiais têm os poros de tamanhos específicos, são fáceis de usar e tem um custo relativamente baixo. Entretanto, cuidados extremos devem ser tomados durante o manuseio dos filtros (ex. amostragem, digestão/extração) para evitar a contaminação (Horvat, 1996, Lu e Schroeder, 1999).

A retenção do material particulado pode também ser realizada sobre tampão de lã de quartzo acondicionada em coluna de quartzo (Wängberg et al, 2001). Neste método nenhum contato direto com o meio filtrante ou

transferência de amostra é envolvido quando a pirólise é utilizada no tratamento/análise da amostra. Uma desvantagem encontrada na utilização de tampão de lã de quartzo é a dificuldade (impossibilidade) de empacotar a lã de quartzo uniformemente, de uma coluna para outra (Lu e Schroeder, 1999). Lu et al, 1998 desenvolveu um aparelho miniatura para amostragem e análise de mercúrio particulado no ambiente (“*AES mini trap*”). Este aparelho funciona como concentrador de particulado (durante a amostragem) e como pirolizador (durante a análise) para as espécies particuladas no ar. Ele é utilizado em combinação com amalgamação/desorção térmica/detecção por CVAFS do MPT associado com aerossol.

Na amostragem utilizando métodos de filtração alguns fatores podem causar incerteza nas medidas como: (i) interações entre as partículas retidas, o material do filtro e as espécies de Hg gasosas; (ii) condensação do mercúrio em fase gasosa nas partículas retidas; e (iii) liberação de espécies voláteis de Hg ligadas fracamente ao material particulado para a fase gasosa (Lu e Schroeder, 1999).

Antes de serem analisados, os filtros passam por uma etapa de digestão, normalmente seguida pela redução/volatilização do mercúrio e posterior determinação por CVAAS ou CVAFS. A EPA, 1999, em seu método para determinação de compostos inorgânicos no ar ambiente (capítulo IO-5), utiliza solução de ácido nítrico 10 % e cloreto de bromo (BrCl). Outras misturas de ácidos e oxidantes podem ser utilizadas como: H_2SO_4 (1:1) e KMnO_4 (5 %) (Feng et al, 2001), HCl e BrCl (Sakata e Marumoto, 2002); solução 7:3 $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ (Munthe et al, 2001). A adição de um oxidante é utilizada para certificar que todo o mercúrio da amostra estará na forma oxidada Hg^{2+} , forma solúvel; para a redução do Hg^{2+} para Hg^0 é geralmente utilizado SnCl_2 .

Munthe et al, (2001), compararam métodos de amostragem e análise de mercúrio particulado utilizando “*AES mini traps*”; filtros de acetato celulose, extração com HNO_3 e H_2O_2 e determinação por CVAAS depois de pré concentração em ouro; filtros de fibra de vidro, extração com 10 % HNO_3 em microondas e BrCl , redução com SnCl_2 , processo de dupla-amalgamação e determinação por CVAFS; e filtros de Teflon, extração com 7:3 $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$, BrCl e SnCl_2 , dupla amalgamação e CVFAS. A variabilidade dos resultados foi grande, mas atribuída a influências das condições de cada local (poeira, veículo). Os melhores resultados obtidos foram com “*AES mini traps*” e filtros de Teflon. Segundo os autores, baseado nos resultados obtidos, não foi possível indicar o melhor método.

3.3.3 Métodos instrumentais de quantificação.

De forma geral, a determinação de mercúrio envolve as seguintes etapas: coleta de amostra, pré-tratamento/preservação/estocagem da amostra, liberação do mercúrio da matriz, extração/purificação/pré concentração, separação das espécies de interesse e quantificação (Horvat, 1996). Os métodos analíticos para determinação de mercúrio são selecionados de acordo com a natureza da amostra e o nível de concentração de mercúrio esperado (Horvat, 1996; Micaroni et al, 2000). Entre os métodos analíticos mais utilizados para a determinação de mercúrio encontram-se: espectrometria de absorção atômica do vapor frio (CVAAS), espectrometria de fluorescência atômica do vapor frio (CVAFS), espectrometria atômica com plasma indutivamente acoplado e detecção por espectrometria de massa (ICP-MS), métodos eletroquímicos e análise por ativação de nêutron (NAA). Nas últimas duas décadas CVAAS e CVAFS vêm ocupando um lugar de destaque (Horvat, 1996).

A espectrometria de absorção atômica do vapor frio (CVAAS) baseia-se, como no método de absorção atômica convencional, na absorção da radiação pelos átomos de mercúrio em 253,65 nm. A diferença é que este método não utiliza chama, devido à volatilidade do mercúrio elementar à temperatura ambiente. Neste caso, os íons deste metal são primeiramente reduzidos à forma elementar e carregados por um gás até o caminho óptico, onde os átomos sofrem interação com a radiação. Uma das desvantagens deste método é a possível ocorrência de interferências espectrais devido à presença de NO_2 , SO_2 ou O_3 (Horvat,1996; Micaroni et al, 2000).

A espectrometria de fluorescência atômica do vapor frio (CVAFS) consiste na detecção do sinal de fluorescência emitido pelo mercúrio. Os átomos de mercúrio são excitados do estado fundamental, $^1\text{S}_0$, para o estado excitado, $^3\text{P}_1$, por uma radiação de comprimento de onda 253,7 nm (Micaroni et al, 2000). O mercúrio é considerado um bom elemento para a fluorescência porque absorve e emite no mesmo comprimento de onda. Este método é considerado mais sensível para a determinação do mercúrio do que CVAAS, pois a detecção da energia emitida é feita perpendicularmente ao feixe de luz incidente, sendo medido com relação ao sinal de valor zero, e não como uma pequena variação de um sinal intenso, como no caso da CVAAS. Substâncias gasosas como CO/CO_2 , O_2 e N_2 causam interferência neste método. Assim como a CVAAS, a CVAFS só detecta mercúrio na forma elementar (Hg^0), tornando necessário, para alguns tipos de amostras, uma etapa de redução do mercúrio antes da detecção (Horvat,1996; Micaroni et al, 2000).

3.4 Dispersão atmosférica de poluentes

Entre os fatores que afetam o transporte, a diluição e a dispersão dos poluentes na atmosfera encontram-se as condições atmosféricas e a topografia. No caso da topografia, a presença de montanhas, prédios e outras estruturas, afeta a dispersão dos poluentes atmosféricos, causando um aumento destas concentrações nestes locais, enquanto que áreas de planícies e rurais favorecem a dispersão e conseqüente diluição dos poluentes na atmosfera (Manahan, 2000).

As concentrações dos poluentes na atmosfera estão fortemente relacionadas às condições meteorológicas. Parâmetros como direção do vento, estabilidade e turbulência atmosférica, umidade, temperatura e radiação solar são importantes nas condições locais que determinam os níveis de concentração medidos, influenciando assim a qualidade do ar.

Alguns parâmetros que favorecem elevados índices de poluição são a alta incidência de calmaria, os ventos fracos e as inversões térmicas a baixa altitude. Este fenômeno é particularmente comum no inverno paulista, quando as noites são frias e a temperatura tende a se elevar rapidamente durante o dia, provocando alteração no resfriamento natural do ar (CETESB, 2001). A inversão térmica ocorre quando uma corrente de ar frio se sobrepõe a uma camada de ar quente, impedindo o movimento ascendente do ar atmosférico. Em regiões industrializadas ou grandes centros urbanos, a inversão térmica leva à retenção dos poluentes nas camadas mais baixas, próximo ao solo (CETESB, 2001).

A dispersão dos poluentes pode ser afetada também pela turbulência, que determina a dispersão e diluição dos contaminantes. A direção do vento determina a direção na qual os poluentes irão se mover na atmosfera. De um modo geral, quanto maior for a velocidade do vento menor será a concentração

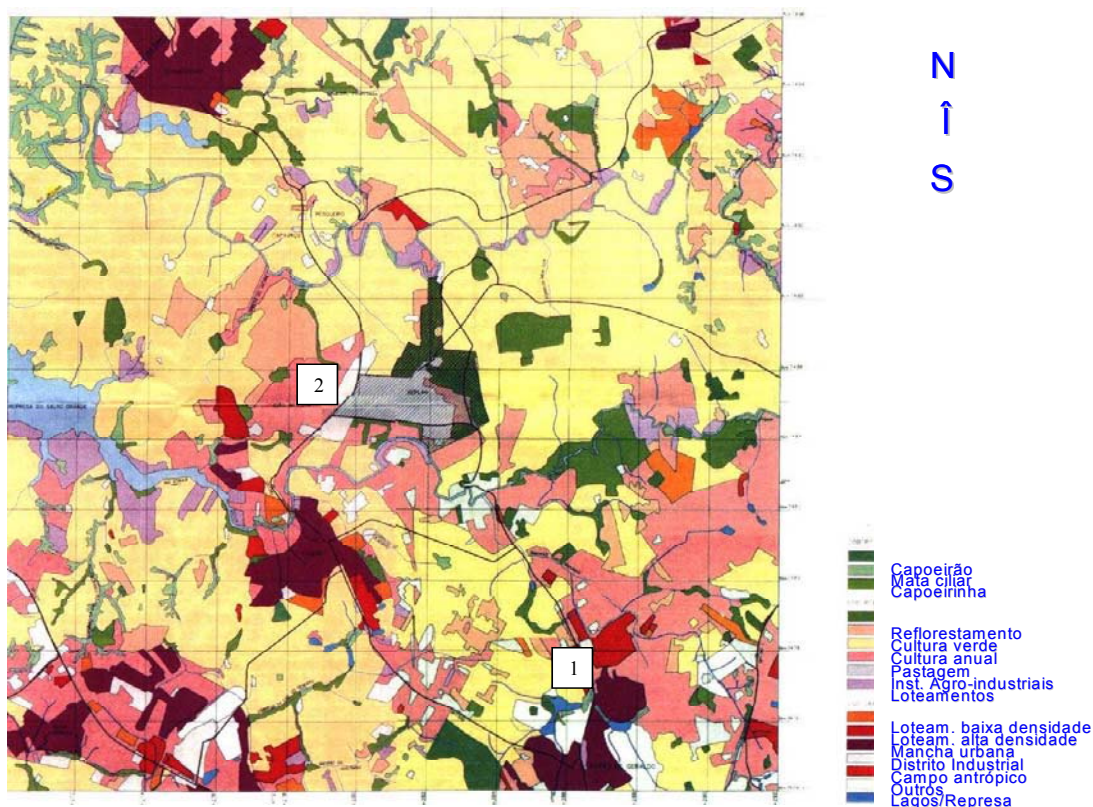
local do poluente, por outro lado, a velocidade de vento mais baixa dificulta a dispersão dos poluentes na atmosfera (Wayne, 2000).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Locais e épocas de amostragem

Foram escolhidos 2 pontos de amostragem (Figura 1). A escolha dos pontos foi determinada pela direção dos ventos predominantes na região de estudo (Sudeste para Noroeste).

- Ponto 1: Campus da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) – localizado em uma área residencial, a sudeste da área industrial de Paulínia.
- Ponto 2: Paulínia/Bairro João Aranha – local que, de acordo com Souza (2002), sofre influência das emissões atmosféricas da área industrial.



1 - Unicamp

2 – João Aranha - Paulínia

Figura 1: Mapa da região de estudo e localização dos pontos de amostragem. (1) UNICAMP e (2) Paulínia/Bairro João Aranha.

Com a finalidade de estudar a variação sazonal das concentrações de mercúrio atmosférico, foram realizadas duas campanhas de amostragens. A primeira campanha (de 15 a 19 de dezembro de 2002 no campus da UNICAMP e de 19 a 23 de janeiro de 2003 em Paulínia) foi realizada durante a estação úmida, correspondente aos meses de outubro a março, período este em que são atingidos os maiores índices pluviométricos da região (Lara, 2001). A segunda campanha (de 13 a 17 de maio de 2003 na UNICAMP e de 20 a 24 de maio de 2003 em Paulínia) foi realizada durante o período seco (estação seca), correspondente aos meses de Abril a Setembro. O período de amostragem em cada local foi de 5 dias.

4.2 Reagentes e Equipamentos

Todas as soluções utilizadas foram preparadas de acordo com o método para amostragem e análise de mercúrio atmosférico da Agência de Proteção Ambiental americana (EPA 1999).

- **Ácido Clorídrico** (Mallinckrodt): submetido a um processo de destilação sub-boiling (Kuehner et al, 1972), para purificação do mesmo. Utilizado no preparo das soluções utilizadas para quantificação de Hg particulado;
- **Ácido Nítrico** (Mallinckrodt): submetido a um processo de destilação sub-boiling (Kuehner et al, 1972), para purificação do mesmo. Utilizado no processo de digestão de filtros para quantificação de Hg particulado;
- **Água ultrapura**: utilizada no preparo das soluções foi obtida em purificador de água Milli-Q Academic;
- **Areia recoberta com película de ouro**: Utilizadas na confecção das colunas de amostragem do mercúrio gasoso. A quantidade utilizada em cada coluna foi de 0,36g;

- **Cal Sodada:** seca em estufa aprox. 150°C, utilizada para secar o ar bombeado para as colunas de amostragem;
- **Cloreto de Bromo:** solução preparada a partir de KBr e KBrO₄ (Alpha-Aesar) e HCl de acordo com EPA 1999. Utilizado na oxidação do mercúrio durante o processo de quantificação do Hg particulado;
- **Cloreto Estanoso** (Mallinckrodt): Utilizado na redução do mercúrio no processo de quantificação do Hg particulado;
- **Cloridrato de Hidroxilamina** (Mallinckrodt): Utilizado na destruição do cloreto de bromo durante o processo de quantificação do Hg particulado;
- **Filtros:** Filtros de quartzo (Pallflex[®], Tissuquartz[™]), 0,3 µm de porosidade, 47 mm de diâmetro. Os filtros passaram por um processo de purificação em mufla a 500 °C por 1h. (EPA 1999);
- **Solução estoque de mercúrio (Tec-Lab)** – solução padrão de 1,000 mg g⁻¹ de Hg, utilizada no preparo das soluções da curva analítica;
- **Suporte de Teflon[®] para filtro (Cole-Parmer);**
- **Tubo de quartzo:** (aprox. 10 cm de largura e 7 mm de diâmetro) utilizado na confecção das colunas de amostragem;
- **Rotâmetro (Allborgg):** 0,500 L min⁻¹, calibrado, utilizado na medida da vazão de ar bombeada através das colunas de amostragem;
- **Bombas de sucção (Shiruba K-202);**
- **Bomba de sucção de capacidade 30 L min⁻¹ (Guest, modelo DOA-V1911-AA);**
- **Amostrador seqüencial (RAC – Research Appliance Company, mod. PV, serial 9);**
- **Analizador de vapor de mercúrio automatizado (GARDIS modelo 3);**
- **Espectrômetro de fluorescência atômica do vapor frio (Brooks Rand, Modelo III).**

4.3 Amostragem do mercúrio gasoso total (MGT)

A amostragem de mercúrio gasoso total (MGT) foi realizada por bombeamento do ar através de uma coluna de quartzo preenchida com areia recoberta de ouro, a qual retém o Hg^0 por amalgamação (Figura 2). Neste sistema, um tampão de fibra de vidro colocado na entrada da coluna assegura a retenção do mercúrio particulado (Bloom e Fitzgerald, 1988)).



Figura 2: Coluna utilizada para amostragem de MGT.

Neste trabalho, foi inicialmente testado um analisador de vapor de mercúrio automatizado (GARDIS-3). Este aparelho é um equipamento portátil desenvolvido para amostrar e determinar vapor de mercúrio no ar. Apesar de ter permitido a aquisição de alguns dados de concentração de MGT na UNICAMP em dezembro de 2001, este equipamento apresentou muitos problemas, como a diminuição progressiva da sensibilidade e instabilidade da linha base. Por estas razões, este sistema foi abandonado e foi, então, utilizado um sistema de amostragem manual concebido inicialmente por Fadini (1999). Uma desvantagem do amostrador manual deve-se ao fato de este sistema dificultar estudos sobre 24 horas com curtos períodos de amostragem, em razão da necessidade da presença de um operador para cada troca de coluna de amostragem. A adaptação de um amostrador seqüencial de ar, que permite a

amostragem de até 12 amostras em ciclo nictemeral (período constituído por um dia e uma noite), foi realizada em colaboração com a CETESB (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental).

4.3.1 Analisador de vapor de mercúrio automatizado (GARDIS-3)

O analisador de vapor de mercúrio, GARDIS-3 é um equipamento portátil, desenvolvido para determinar quantidades da ordem do picograma (pg) de vapor de mercúrio ($\text{Hg}(0)$) no ar ou entre outros gases. O sistema corresponde a um espectrômetro de absorção atômica e opera pela detecção da luz ultravioleta ($\lambda=253,7$ nm) emitida por uma lâmpada de mercúrio, absorvida pelos átomos de Hg presentes na cela de detecção.

O equipamento é constituído de: (1) um sistema de bombeamento do ar, (2) uma coluna de ouro para amalgamação do $\text{Hg}(0)$ envolvida com filamento de aquecimento para a desorção do $\text{Hg}(0)$, (3) uma unidade espectrofotométrica, (4) um microprocessador, (5) um redutor de vazão para operar com vazão de amostragem abaixo de 600 mL/min, (6) um conversor 110 V/12 V-DC, um adaptador para operar diretamente com uma bateria 12 V-DC. O tempo de amostragem pode variar de 1 a 60 minutos. O equipamento pode ser controlado manualmente ou via microcomputador utilizando o software fornecido pelo fabricante, neste ultimo caso os dados são automaticamente arquivados e salvos. A figura 3 mostra o equipamento tal como foi recebido.

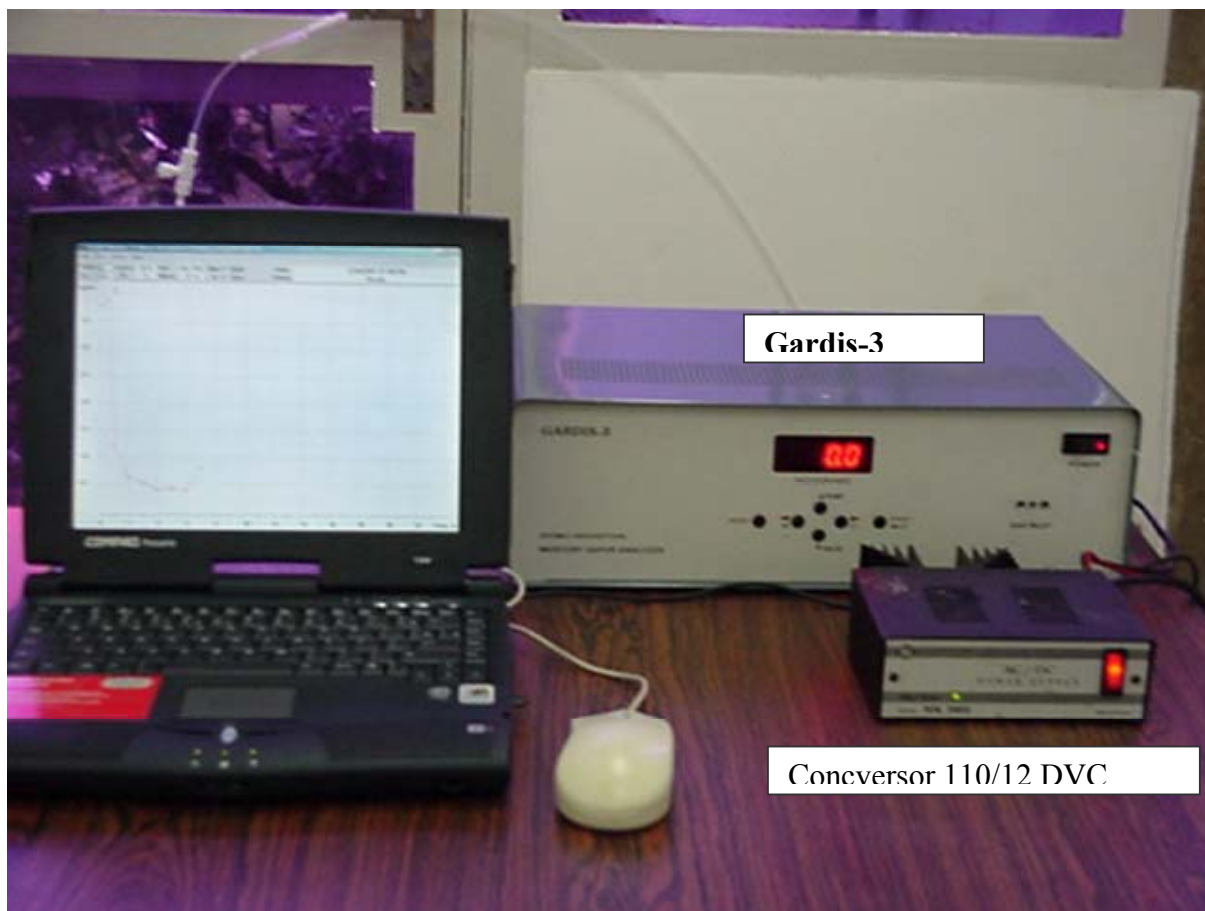


Figura 3: Analisador de vapor de mercúrio automatizado GARDIS-3.

4.3.2 Amostrador manual.

O sistema de amostragem manual era constituído por uma bomba de sucção (marca Shiruba K-202) que funciona com baterias (pilhas) (Fadini, 1999). A esta bomba foram conectados por uma mangueira de silicone, um rotâmetro para determinação da vazão e a coluna de ouro (amostragem). A bomba, o rotâmetro e a coluna foram acondicionados em um suporte de madeira de 1m de altura. As coletas foram efetuadas em triplicata pela manhã, ao meio dia e ao final da tarde. O tempo de amostragem foi de 2 horas e a vazão média de bombeamento foi de $0,300 \text{ L min}^{-1}$. Terminada a amostragem as colunas eram armazenadas a 4°C , para posterior leitura.

4.3.3 Amostrador seqüencial.

O amostrador seqüencial (RAC - Research Appliance Company, mod. PV, serial 509) (Figura 4) de MGT é composto por uma bomba de diafragma, com um orifício regulador de ar, ligada a uma válvula seletora conectada a um timer que, de acordo com uma programação prévia, aciona o motor da válvula e esta muda o canal de amostragem no carrossel que possui doze entradas de ar. Em seis das doze entradas foram conectadas, com mangueiras de silicone, as colunas de amostragem e a estas colunas os recipientes de cal para a secagem do ar (Magarelli e Fostier, 2003) (Figuras 5). As colunas de amostragem e os recipientes contendo cal sodada foram adaptados em um suporte de madeira de 1m de altura, (Figura 7). A amostragem foi realizada durante 2 horas com intervalos de duas horas entre cada medida. A vazão de ar empregada foi de aproximadamente $0,300 \text{ L min}^{-1}$, sendo que a vazão de cada coluna era medida individualmente, utilizando-se para tal um rotâmetro calibrado (marca Allborgg).



Figura 4: Foto do amostrador seqüencial.

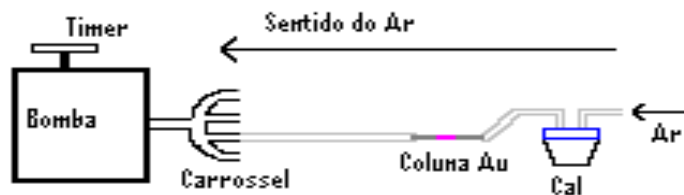


Figura 5: Esquema do sistema (seqüencial) utilizado para amostragem.

4.4 Amostragem do mercúrio particulado

A concentração de mercúrio particulado na atmosfera é da ordem de pg m^{-3} , portanto é essencial uma descontaminação cuidadosa do material de coleta e de tratamento das amostras. Por esta razão, suportes de filtros, filtros e vidrarias foram descontaminados segundo o método descrito pela EPA (1999).

O mercúrio particulado foi amostrado conforme metodologia da U.S. EPA (1999), utilizando filtro de quartzo (Pallflex[®], Tissuquartz[™], 0,3 μm de porosidade, 47 mm de diâmetro) acondicionado em um suporte de filtro de Teflon[®] aberto, por períodos de 24 h e utilizando uma bomba de sucção de capacidade 30L min^{-1} (Gast, mod. DOA-V1911-AA), (U.S. EPA, 1999) (Figura 6). Na saída de ar da bomba foi conectado um gasômetro calibrado para determinação do volume total amostrado. O suporte de filtro foi acondicionado no mesmo suporte de madeira utilizado para as colunas de ouro (Figura 7).



Figura 6: Foto do amostrador de MPT



Figura 7: Foto do dispositivo para amostragem de MGT e mercúrio particulado.

4.5 Quantificação de mercúrio

O mercúrio amalgamado na coluna foi desorvido termicamente e quantificado por Espectometria de Fluorescência Atômica do Vapor Frio (CVAFS) (Brooks Rand mod III) (Brosset, 1987; Bloom e Fitzgerald, 1988).

4.5.1 Quantificação do mercúrio gasoso total MGT

O procedimento analítico para a detecção do MGT usando CVAFS inclui uma etapa de dupla amalgamação com posterior detecção do Hg^0 . A dupla amalgamação consiste no aquecimento, a aprox. 450°C , e liberação do mercúrio amalgamado na coluna de amostragem com posterior amalgamação deste em uma segunda coluna de ouro (analítica). Esta coluna analítica é, então, aquecida e o Hg^0 liberado vai para o detector. A calibração é realizada através da injeção de quantidades conhecidas de ar saturado de vapor de Hg^0 a temperaturas definidas (Dumarey et al., 1985).

4.5.2 Quantificação do mercúrio particulado total (MPT)

O processo de digestão dos filtros para determinação de Hg particulado foi baseado no método para amostragem e análise de mercúrio atmosférico da U.S. EPA (1999), onde após digestão com HNO_3 e BrCl , para oxidação de todo mercúrio da amostra para Hg^{2+} , uma alíquota da amostra é transferida para um frasco borbulhador e SnCl_2 é adicionado para a redução do Hg^{2+} a Hg^0 . Então o Hg^0 é arrastado pelo gás (argônio) e amalgamado em uma coluna de ouro. A quantificação do mercúrio é então realizada como descrito acima.

A calibração foi efetuada adicionando-se diferentes volumes (1, 2, 5 e 10 mL) de uma solução padrão 2 ng mL^{-1} de Hg em erlemeyers contendo filtros de quartzo, estes filtros passaram então pelo mesmo processo de digestão e de análise que as amostras. A solução padrão de 2 ng mL^{-1} Hg em foi obtida através de diluições sucessivas da solução estoque de $1,000 \text{ mg g}^{-1}$ de mercúrio.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Avaliação dos métodos

5.1.1 Mercúrio gasoso total (MGT)

A determinação do mercúrio gasoso total (MGT) foi realizada pelo método de dupla amalgamação com posterior detecção do mercúrio por Espectrometria de Fluorescência Atômica com Vapor Frio (CVAFS).

➤ Limite de detecção

Segundo Miller e Miller (1989) o limite de detecção, expresso em concentração (C_L) ou quantidade de massa (q_L), é definido como a menor medida de sinal (Y_L) que pode ser detectado com razoável certeza em um dado procedimento analítico e que seja diferente do sinal do branco. Segundo os autores, o limite de detecção pode ser obtido pela equação:

$$Y_L = Y_B + kS_B$$

em que:

Y_L é o menor sinal detectável

Y_B é a média das leituras do branco

S_B é o desvio padrão das medidas do branco

k é o fator estatístico escolhido de acordo com o intervalo de confiança. Os valores mais comuns para k são 1, 2 e 3, que correspondem aos níveis de confiança 84,1 %, 97,7% e 99,9 %, respectivamente.

Na prática pode –se obter o limite de detecção construindo uma curva de calibração. Através da equação da reta obtida por regressão linear ($y = ax + b$) obtém-se o valor de b (intersecção da reta com a ordenada) que pode ser estimado como o valor do sinal do branco Y_B . O desvio padrão S_B das medidas

do branco pode ser estimado pelo valor calculado do desvio padrão do coeficiente angular $S_{y/x}$. Este representa a variação do sinal medido em função da concentração do analito ao longo da curva de calibração.

As curvas de calibração para o mercúrio gasoso foram obtidas através de injeções de volumes conhecidos de ar saturado de vapor de mercúrio, com seringa própria para gás, diretamente na coluna analítica. Este ar saturado é obtido através de um frasco gerador de vapor de mercúrio (Dumarey et al, 1985). A Figura 8 apresenta uma curva analítica obtida, cuja equação da reta é $y = 0,15x + 0,62$. O limite de detecção obtido foi $q_L = 18$ pg. O limite de detecção para todo o processo variou de 18 a 65 pg com média de $40 \text{ pg} \pm 25 \text{ pg}$. O limite de detecção pode variar de uma curva para outra pois depende de fatores como a precisão da coluna, que diminui à medida em que ela vai sendo utilizada, o tempo de espera para equilíbrio entre o ar do frasco e o ar interno da seringa e a compactação da coluna analítica.

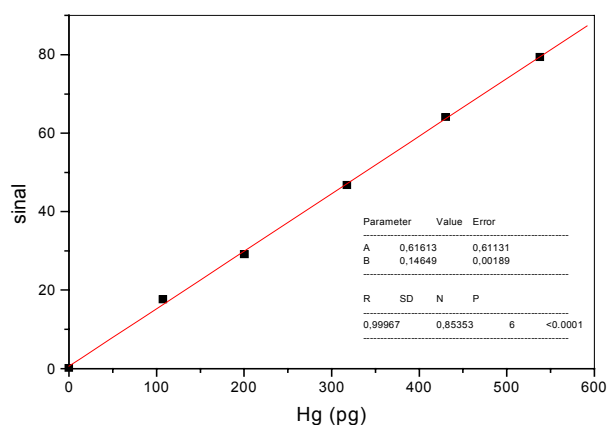


Figura 8: Curva analítica para mercúrio gasoso.

➤ Brancos de campo

Devido à baixa concentração de MGT encontrada na atmosfera (ng.m^{-3}) juntamente com as amostragens (manual e seqüencial) foram obtidos brancos de

campo para avaliar a amostragem passiva. Estes brancos de campo consistiam em 2 colunas de amostragem que eram manuseadas da mesma forma que as colunas de amostragem, com a única diferença de que nestas colunas não era realizada a amostragem do ar. Os valores encontrados para as colunas de branco foram subtraídos dos valores encontrados para as colunas de amostragem. A média dos valores encontrados para o branco foi de 37 ± 24 pg, valores que ficaram abaixo dos valores amostrados no campo, que variam de 80 pg a 990 pg.

5.1.2 Mercúrio particulado (MPT)

A determinação de MPT foi realizada por CVAFS após digestão dos filtros de amostragem. A curva analítica para este método foi gerada a partir dos mesmos procedimentos de digestão e determinação utilizados para os filtros coletados. A curva obtida (Figura 9) é dada pela equação $y = 0,08x + 21,20$. O limite de detecção calculado (segundo Miller e Miller, 1989) obtido para o método foi de 48 pg.

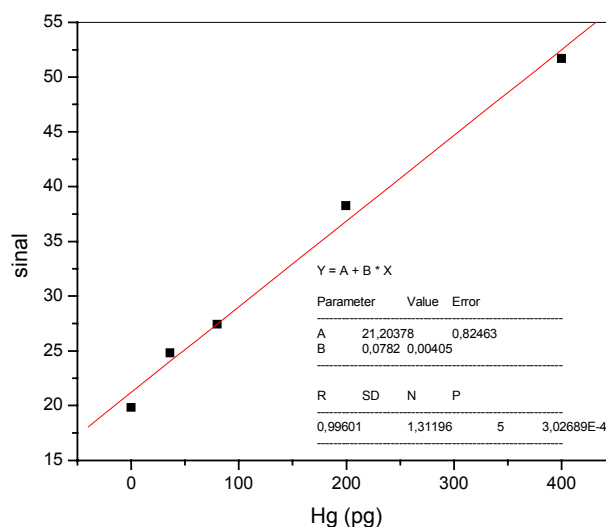


Figura 9: Curva analítica para mercúrio particulado.

5.2 Concentração de MGT

A Tabela 2 mostra um resumo de todos os dados (GARDIS, amostrador manual e amostrador seqüencial) obtidos para as concentrações de MGT no campus da UNICAMP e no bairro de João Aranha, no município de Paulínia. Na Figura 10, são apresentadas as freqüências de distribuição das concentrações para os dados obtidos na UNICAMP e em Paulínia.

Tabela 2: Concentrações de MGT (ng m^{-3}) no campus da UNICAMP e no município de Paulínia.

MGT (ng m ⁻³)						
Local	Data	Conc. Min	Conc. Máx.	Média	Mediana	Método
UNICAMP	Dez. 2001	1,0	11,0	3,6 ± 1,5	2,7	Gardis
	Ago. 2002	1,6	10,2	4,3 ± 2,3	3,5	Manual
	Dez. 2002	3,3	37,8	10,8 ± 8,6	7,2	Seqüencial
	Maio 2003	0,8	11,9	4,5 ± 3,0	3,9	Seqüencial
Paulínia	Ago. 2002	1,4	7,90	4,3 ± 1,6	3,8	Manual
	Jan. 2003	1,2	15,3	5,8 ± 3,3	5,2	Seqüencial
	Maio 2003	0,3	90,8	6,9 ± 4,4	6,2	Seqüencial

A média sazonal dos dados obtidos com o amostrador seqüencial variou entre $10,8 \pm 8,6$ (úmido) e $4,5 \pm 3,0$ (seca) para a UNICAMP e entre $5,8 \pm 3,3$ (úmido) e $6,9 \pm 4,4$ (seca) para Paulínia. Comparando os dados obtidos com os amostradores GARDIS, manual e seqüencial verificou-se que os três métodos apresentaram resultados na mesma faixa de concentração.

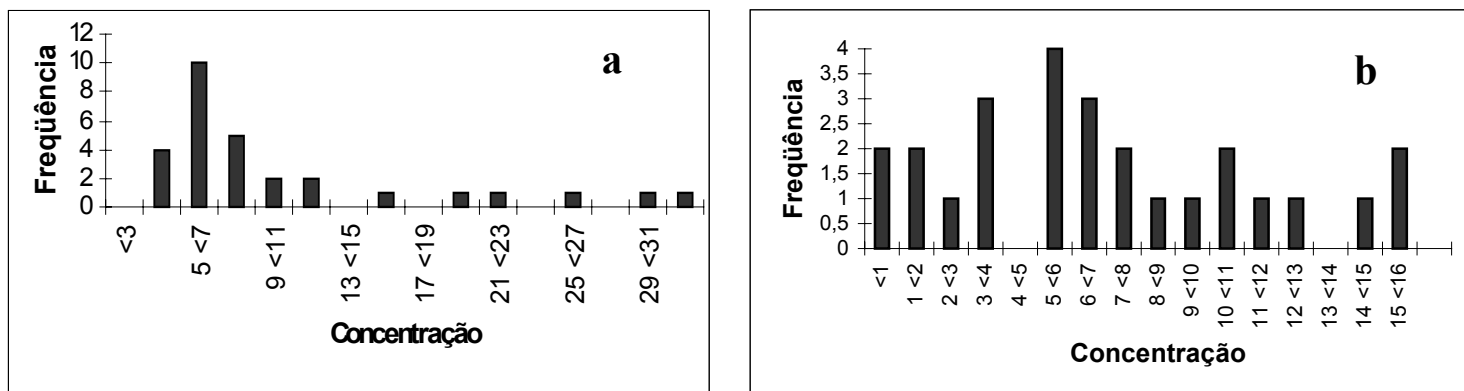


Figura 10: Frequência de distribuição das concentrações de MGT (ng m^{-3}) **a)** UNICAMP dezembro de 2002 (amostrador seqüencial); **b)** Paulínia maio de 2003 (amostrador seqüencial).

As médias obtidas para cada período de amostragem foram analisadas utilizando o teste estatístico não paramétrico de Mann-Whitney. As comparações entre as médias apresentadas para a UNICAMP (períodos úmido e seco) apresentaram valores significativamente diferentes ($p < 0,05$) e o mesmo resultado foi obtido quando se compararam as médias de dez/2002 na UNICAMP e jan/2003 em Paulínia. A Figura 11 apresenta os resultados estatísticos obtidos considerando o conjunto dos dados obtidos na UNICAMP (dez/2002 e maio/2003) e em Paulínia (jan/2003 e maio/2003), verifica-se que não há diferença significativa entre as medianas obtidas para os dois locais de amostragem, resultado confirmado pelo teste de Mann-Whitney (95 % probabilidade).

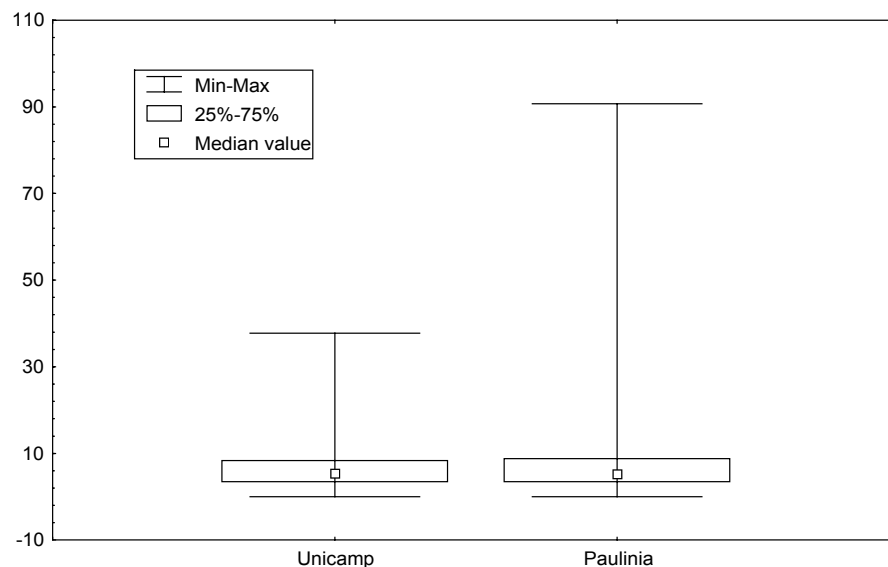


Figura 11: Distribuição “Boxplot” de todas as concentrações de MGT medidas na UNICAMP e em Paulínia.

Observando os dados da Tabela 2 verifica-se que os valores de MGT obtidos variaram de 0,81 a 37,8 ng m^{-3} na Unicamp e de 0,25 a 90,8 ng m^{-3} em Paulínia. Numa escala global, as concentrações de MGT encontradas em áreas não contaminadas variam numa faixa de 1 a 5 ng m^{-3} (e.g. Lee et al., 1998; Ebinghaus et al., 1999). Na bacia do rio Negro a concentração média do MGT é de 1,3 ng m^{-3} (Fadini & Jardim, 2001). Na literatura, não foram encontrados dados sobre MGT em regiões industrializadas no Brasil e mesmo no Hemisfério Sul, para comparação com os dados obtidos. Ao contrário, no Hemisfério Norte várias campanhas de monitoramento atmosférico têm sido realizadas e observa-se que a proximidade das fontes emissoras causa uma grande variabilidade nas medidas de MGT, como reportado por Poissant (2000), em medidas realizadas em locais rurais próximos de Montreal, que mostram em média baixa concentração com alguns pontos de alta concentração, (em L’Assomption média de 1,79 ng m^{-3} com máximo de 57,86 ng m^{-3}).

Em regiões de maior proximidade de grandes fontes de mercúrio, maiores concentrações são esperadas, como observado por Dommergue et al., (2002), em campanha realizada em uma região da França próxima (< 4 km) a uma planta de cloro-soda. Os valores médios anuais de MGT encontrados variam de 1,9 a 4,8 ng m^{-3} com muitos picos acima de 10,0 ng m^{-3} e concentração máxima obtida de 45,9 ng m^{-3} . Valores ainda maiores (média ~ 10 ng m^{-3}) foram encontrados por Kim e Kim, (2000) em Seul, na Coréia. Ebinghaus e Krüger (1996) em medidas realizadas no perímetro de uma planta de cloro-soda encontraram valores que variaram de 10 a 530 ng m^{-3} . Os valores de maior concentração foram encontrados no centro da pluma de dispersão de mercúrio. Foi observado um decréscimo nos valores de concentração em medidas a favor do vento e mais distantes da planta (5 km).

Comparando-se os resultados encontrados na literatura com os obtidos neste trabalho, tanto para a UNICAMP quanto para o bairro de João Aranha em Paulínia, verificou-se que as concentrações de MGT médias são condizentes com as concentrações encontradas em áreas próximas às fontes de emissão, indicando que estas duas áreas sofrem influência de fontes antrópicas.

As variações nictemerais (período que compreende um ciclo de um dia e uma noite) das concentrações de MGT na UNICAMP no período de dezembro de 2002 e maio de 2003 são apresentadas na Figura 12, enquanto as médias horárias destas variações e as médias para os outros períodos de amostragem (dezembro 2001 e agosto de 2002) são apresentadas na Figura 13.

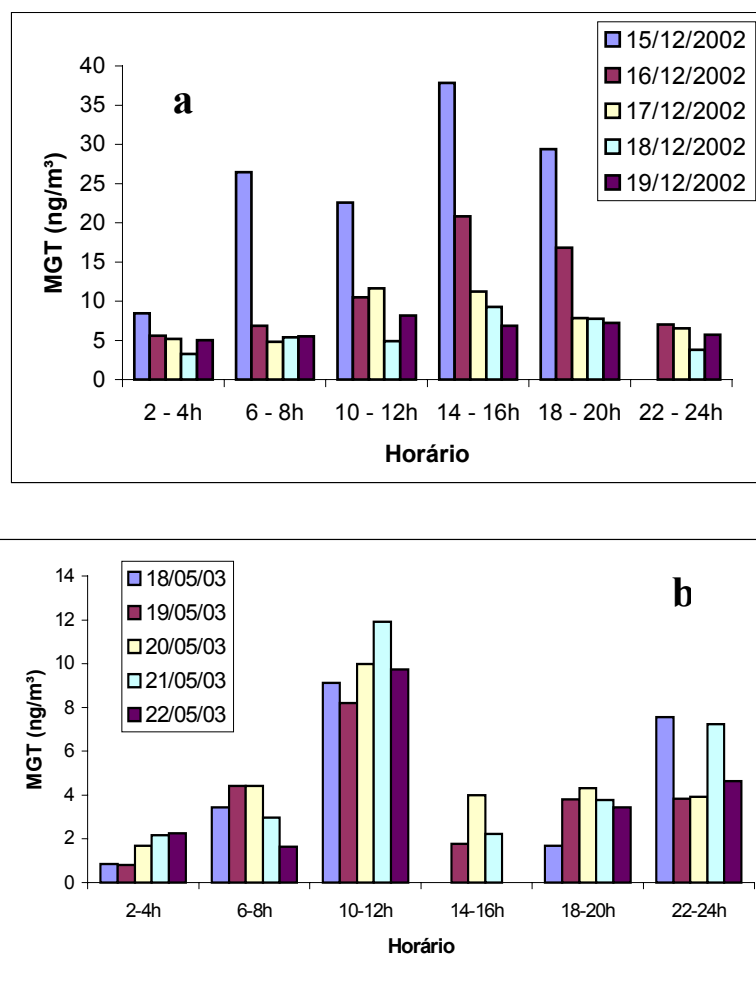


Figura 12: Variações nictemerais das concentrações de MGT (ng m^{-3}) para a UNICAMP nos períodos: **a)** Dez 2002 (úmido) e **b)** Maio 2003 (seca.)

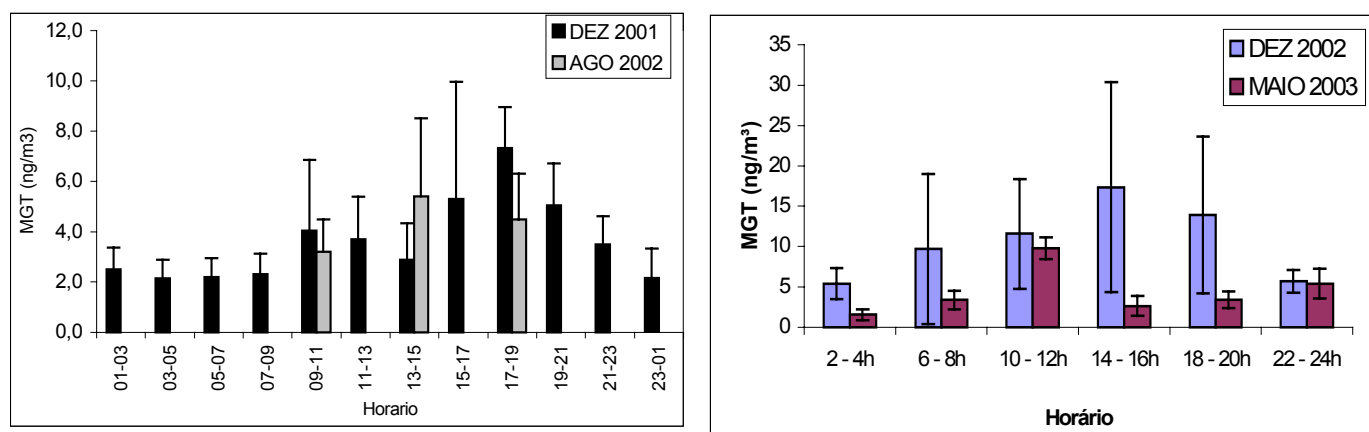


Figura 13: Média das variações nictemerais para todos os períodos de amostragem no campus da UNICAMP.

O comportamento observado para MGT (Fig. 13), maiores concentrações atingidas durante o dia e concentrações geralmente menores durante a noite, também foi observado por Kvietkus e Sakalys (1994) e Kim (2001) que relatam o mesmo comportamento para o ozônio (O_3). Ebinghaus e Krüger (1996) também observaram o mesmo comportamento. Em todos os casos, o padrão de variação foi associado a fontes relativamente próximas de MGT, já que o MGT, presentes em massas de ar provenientes de média e longa distância, é dissipado. Segundo estes autores estas variações podem estar ligadas a fatores como o aumento das emissões antrópicas durante o dia, a remoção do Hg^0 pela umidade do ar durante a noite e as diferenças de turbulência atmosféricas durante o dia e a noite. Este comportamento difere de outros poluentes atmosféricos como SO_2 e NO_2 que atingem suas maiores concentrações durante a noite. Esta variação nictemeral foi observada tanto para o período úmido quanto para o período de seca. A diferença observada está no fato de que no período úmido (dez 2002) as maiores concentrações foram atingidas no período que corresponde à amostragem de 14 h a 16 h e no período de seca (maio de 2003) as maiores concentrações foram atingidas um pouco mais cedo, na amostragem de 10 h a 12 h. É importante notar que existe uma diferença horária entre verão e inverno, por exemplo, o horário de amostragem 2-4 h apresentado na Figura 12 **a** (horário de verão) corresponde ao horário de 1-3 h horário de inverno na Figura 12 **b**.

A variação nictemeral da concentração de MGT para as amostragens realizadas no bairro de João Aranha no município de Paulínia no período de janeiro e maio de 2003 é mostrada na Figura 14. As médias horárias destas concentrações e das concentrações obtidas no período de agosto de 2002 são mostradas na Figura 15.

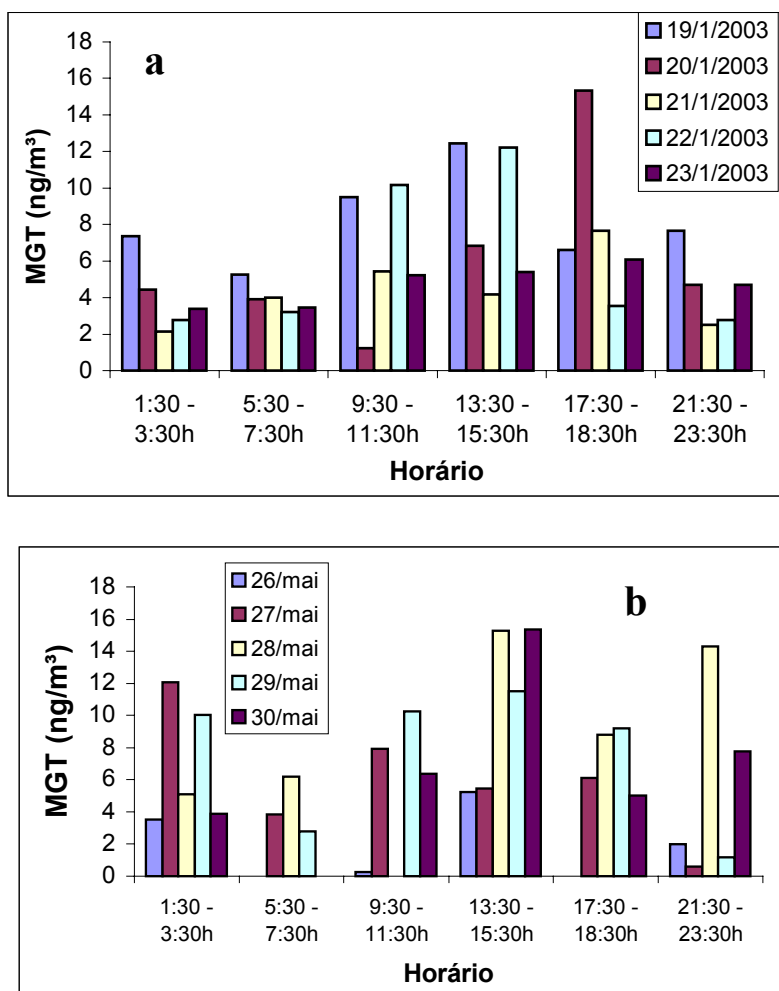


Figura 14: Variações nictemerais (dia e noite) das concentrações de MGT (ng m^{-3}) em Paulínia: **a)** período úmido e **b)** período seco.

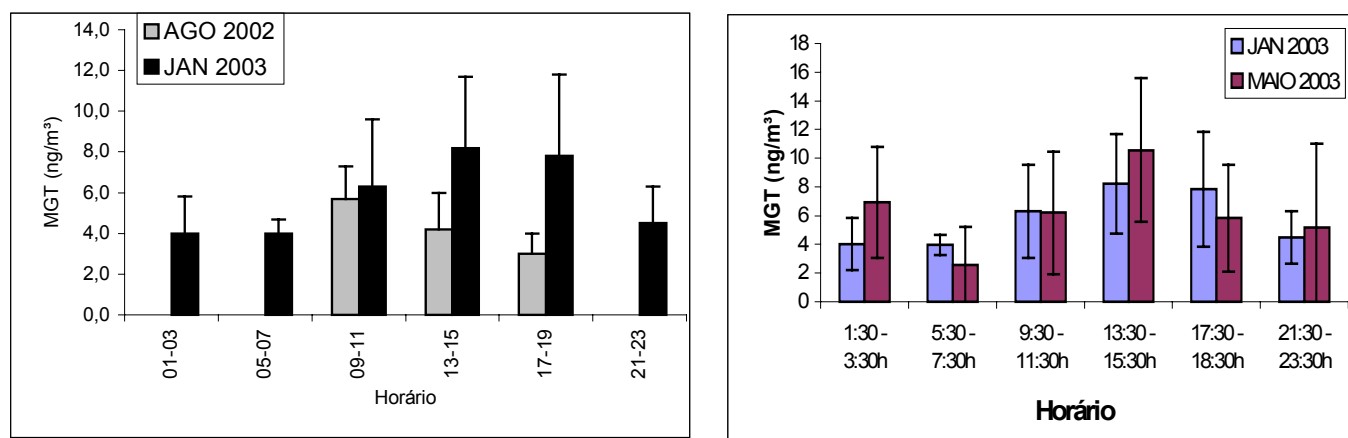


Figura 15: Média das variações nictemerais das concentrações de MGT (ng m^{-3}) em Paulínia.

Para os dados obtidos em Paulínia observou-se o mesmo comportamento de variação nictemeral que na UNICAMP, com maiores concentrações de MGT obtidas durante o dia e menores durante o período da noite. Para Paulínia não foi observada diferença no horário de maior concentração de MGT entre o período de janeiro de 2003 e maio de 2003.

As médias diárias obtidas para os dois locais de amostragem no período úmido e de seca apresentam-se na Tabela 3.

Tabela 3: Médias diárias de MGT (ng m^{-3}) para os locais de amostragem.

Médias diárias da conc. De MGT (ng m^{-3})					
	Dias				
Unicamp	15/Dez	16/Dez	17/Dez	18/Dez	19/Dez
Dez 2002	$24,9 \pm 10,8$	$11,3 \pm 6,2$	$7,9 \pm 3,0$	$5,7 \pm 2,3$	$6,4 \pm 1,2$
	18/Maio	19/Maio	20/Maio	21/Maio	22/Maio
Maio 2003	$3,8 \pm 3,7$	$3,8 \pm 2,6$	$4,7 \pm 2,8$	$5,1 \pm 3,8$	$3,6 \pm 3,4$
Paulínia	19/Jan	20/Jan	21/Jan	22/Jan	23/Jan
Jan 2003	$8,1 \pm 2,5$	$6,1 \pm 4,9$	$4,3 \pm 2,0$	$5,8 \pm 4,3$	$4,7 \pm 1,1$
	26/ Maio	27/ Maio	28/ Maio	29/ Maio	30/ Maio
Maio 2003	$1,8 \pm 2,2$	$6,0 \pm 3,9$	$23,4 \pm 33,3$	$6,4 \pm 4,4$	$6,4 \pm 5,1$

Comparando-se os dados das médias diárias com os limites máximos de concentração de mercúrio permitidos pela Agência de Proteção Ambiental (IRIS/EPA) (300 ng m^{-3} , para inalação diária) e pela Organização Mundial de Saúde ($1 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$), podemos observar que os valores medidos tanto na UNICAMP quanto em Paulínia se encontram bem abaixo desses limites.

5.3 Concentração de mercúrio particulado (MPT)

A determinação de mercúrio particulado total (MPT) foi realizada paralelamente à amostragem de mercúrio gasoso total (MGT). A concentração de MPT é expressa em pg m^{-3} com base no volume total de ar amostrado. As amostragens foram realizadas durante cinco dias com um tempo de amostragem de 24 h. As coletas de MPT foram realizadas durante as campanhas de dezembro de 2002 e maio de 2003 no campus da UNICAMP e janeiro e maio de 2003 para Paulínia. As médias obtidas para as campanhas de amostragem são mostradas na Tabela 4.

Tabela 4: Médias de MPT para os períodos úmido e seco na UNICAMP e em Paulínia.

		MPT (pg m^{-3})		
		Conc. Min.	Conc. Max.	Média
UNICAMP	Dez 2002	104	555	337 ± 219
	Maio 2003	298	778	593 ± 232
PAULÍNIA	Jan 2003	24	458	228 ± 165
	Maio 2003	67	1231	437 ± 473

Observando os dados da Tabela 4, verificou-se que as médias encontradas para a UNICAMP foram maiores que as encontradas para Paulínia. Entretanto nem o teste - t de Student, nem o teste de Mann-Whitney revelaram diferenças significativas (95 % de probabilidade) entre os dois locais de estudo. Vale notar que o número limitado de dados (5 em cada período) e a grande variabilidade das concentrações não permitem tirar conclusões definitivas. Na Figura 16 são apresentados os resultados obtidos para comparações entre os dados obtidos na UNICAMP e em Paulínia.

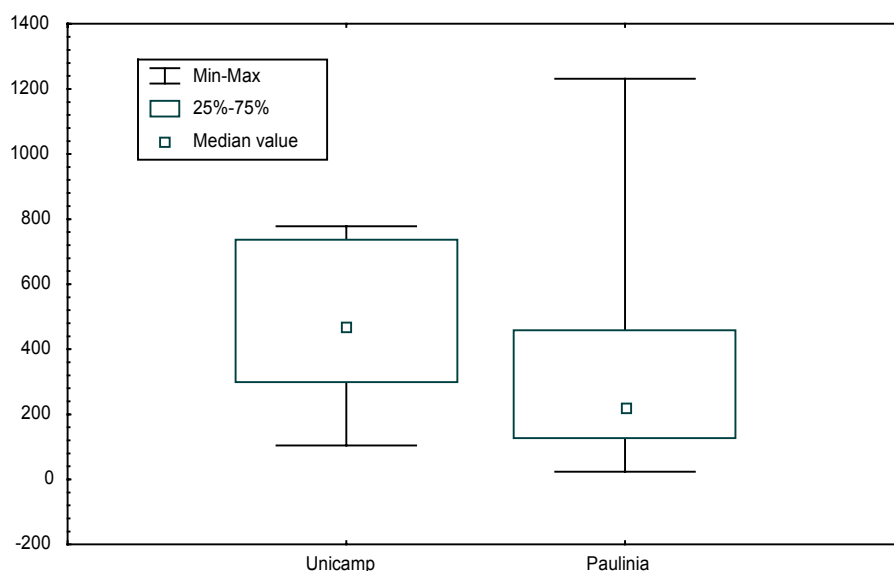


Figura 16: Distribuição “Boxplot” das concentrações de MPT medidas na UNICAMP e em Paulínia.

Para os dados encontrados para a UNICAMP as concentrações de MPT variaram de 104 a 555 pg m^{-3} , para o período úmido, e de 298 a 778 pg m^{-3} no período de seca. Para Paulínia esta variação ficou entre 24 e 458 pg m^{-3} para o período úmido e entre 67 e 1231 pg m^{-3} para o período de seca. Dados encontrados na literatura para medidas de MPT realizadas em um distrito industrial na China, que sofre influência antrópica, apresentaram concentrações que variaram de 22 pg m^{-3} a 1,984 ng m^{-3} (Fang et al, 2001). Estes valores também compararam-se a valores encontrados em áreas urbanas/industrializadas dos Estados Unidos que variaram entre 15 pg m^{-3} e 1,2 ng m^{-3} . Segundo Keeler et al, 1995, apud Fang et al, 2001) os valores de “background” para as concentrações de MPT variam entre 1 pg m^{-3} e 86 pg m^{-3}). Wängberg et al (2003) realizaram medidas de MPT em áreas no norte da Europa; nas áreas onde foram encontradas as maiores concentrações de MPT os valores variaram de 5 pg m^{-3} a 200 pg m^{-3} . Segundo os autores estas áreas recebem influência de fontes

antrópicas da Europa, uma vez que o mercúrio particulado pode ser transportado em escala regional a uma distância de 500 a 800 km.

As concentrações diárias de MPT obtidas para a UNICAMP e para Paulínia (períodos úmido e seco) são apresentadas na Figura 17. Na Figura 18 são comparados os valores diários de MPT com as médias diárias de MGT para UNICAMP e Paulínia para os períodos úmido e seco.

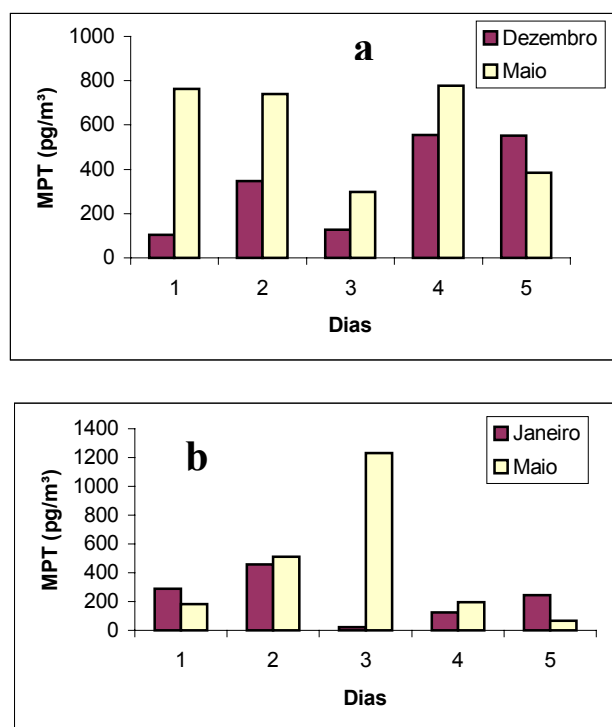


Figura 17: Valores diários de MPT (pg m^{-3}) para: **a)** UNICAMP e **b)** Paulínia nos períodos úmido e seco.

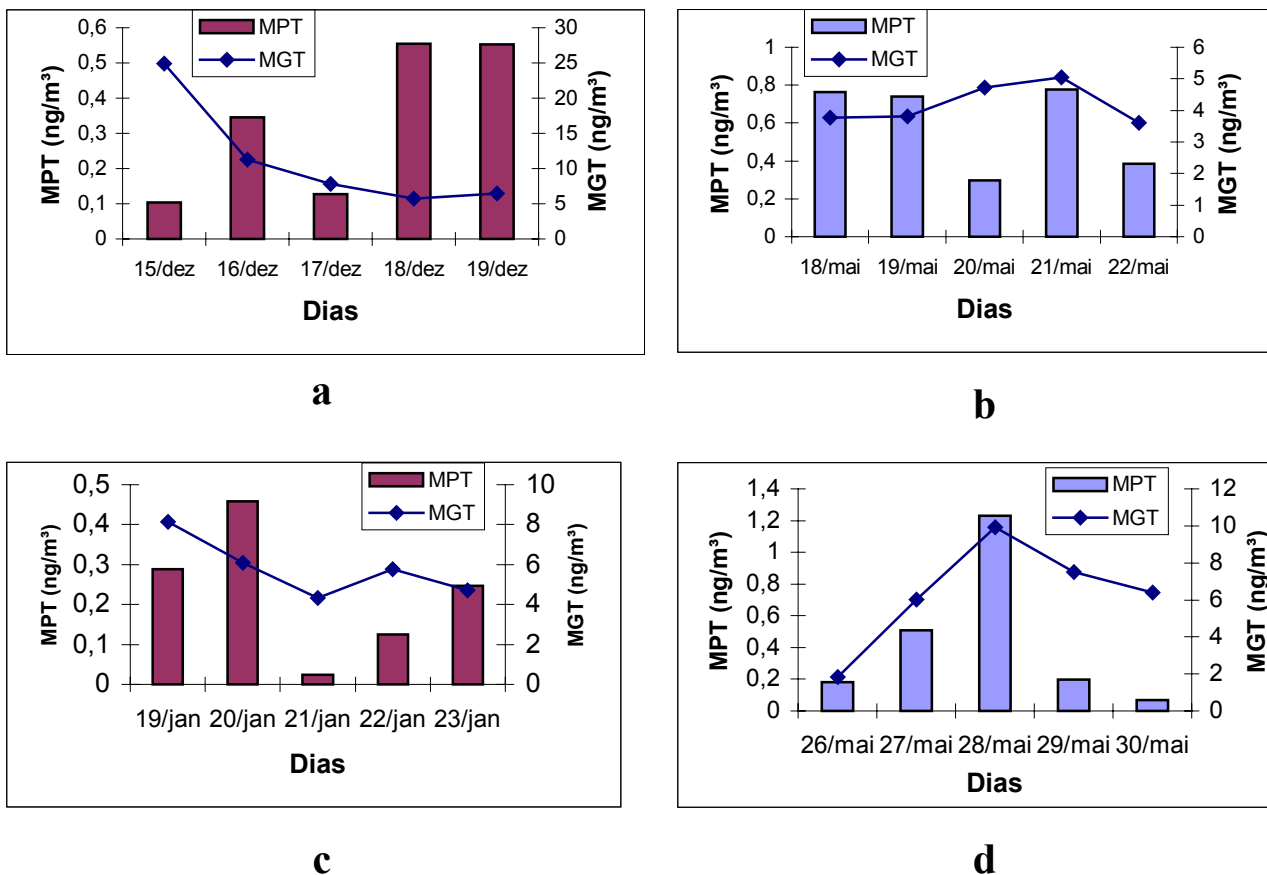


Figura 18: Comparação dos valores diários de MPT com as médias diárias de MGT para UNICAMP (a e b) e Paulínia (c e d) nos períodos úmido e seco.

Na Figura 17 observa-se que os maiores valores de MPT foram encontrados no período de seca comparados àqueles obtidos no período úmido. Acredita-se que estes resultados podem ter uma relação direta com o índice pluviométrico: 10,2 mm sendo que 9,9 mm só no primeiro dia de amostragem para a UNICAMP e 17,3 mm para Paulínia no período úmido e 0mm para UNICAMP e para Paulínia no período seco, neste último período. A chuva arrasta para o solo o material particulado existente no ar (deposição úmida), contribuindo com a remoção destas partículas da atmosfera. A deposição do material particulado faz com que a concentração de mercúrio particulado na atmosfera diminua.

Observando os gráficos da Figura 18, a princípio não se pode fazer nenhuma correlação entre os dados de MGT e MPT, exceto pelo gráfico **d** (Paulínia – Maio) onde aparentemente as concentrações de MGT e MPT seguem um mesmo padrão.

Neste trabalho foram calculadas as porcentagens de MPT em relação ao mercúrio total atmosférico, estas porcentagens foram calculadas assumindo que o mercúrio total atmosférico seja dado pela soma do mercúrio gasoso total e do mercúrio particulado total. As porcentagens de MPT calculadas foram: 4,5 % (úmido) e 12,2 % (seca) para as medidas na UNICAMP e 3,3 % (úmido) e 4,9 % (seca) para Paulínia. Estes resultados são, portanto, condizentes com as concentrações de MPT esperadas em regiões industrializadas onde o MPT pode constituir até 40 % do mercúrio atmosférico total, enquanto que em áreas remotas o MPT contribui com menos de 1 % do mercúrio atmosférico total (Munthe et al, 2001; Lin e Pehkonen, 1999a).

5.4 Influência dos parâmetros meteorológicos

Os dados meteorológicos foram obtidos no Centro de Pesquisa em Agricultura (CEPAGRI) da UNICAMP, na REPLAN e na CETESB Paulínia para os períodos de amostragem de dezembro de 2002, janeiro de 2003 e maio de 2003, realizadas com o amostrador seqüencial.

Na tentativa de avaliar a influência dos parâmetros meteorológicos sobre as concentrações de MGT foi efetuada a correlação entre os dados obtidos. Os coeficientes de correlação (r^2) obtidos para os dois pontos encontram-se na Tabela 5.

Tabela 5: Coeficientes de correlação (r^2) entre concentração de MGT e os parâmetros meteorológicos.

	UNICAMP MGT		PAULÍNIA MGT	
	Dez 2002	Maio 2003	Jan 2003	Maio 2003
Velocidade do vento	0,0004	0,073	0,0004	0,0012
Umidade do ar	0,0009	0,10	0,35	0,0004
Temperatura do ar	0,029	0,068	0,28	0,004
Radiação solar	0,04	0,33	0,10	0,04

Comparando-se os dados de correlação (Tabela 5) observa-se que de modo geral os coeficientes de correlação foram baixos para os dois locais de amostragem. Para os pontos de amostragem foi observada uma pequena correlação com a temperatura e com a radiação solar, mostrada pelo aumento da concentração de mercúrio nas horas de maior calor do dia. Estas correlações podem ser atribuídas ao fato de que durante os períodos de amostragem não foram verificadas mudanças significativas de temperatura e radiação de um dia para outro para os pontos amostrados, por este motivo estes não foram considerados fatores de maior influência na monitoração de mercúrio atmosférico. Para janeiro de 2003 em Paulínia foi obtido um coeficiente de correlação com a umidade $r^2 = 0,35$.

Para tentar determinar a influência da direção do vento nas concentrações de MGT obtidas, foi traçada uma rosa de velocidade dos ventos e comparada com a concentração de MGT (períodos úmido e seco) para os dois pontos de amostragem. Os gráficos traçados para a UNICAMP são apresentados nas Figuras 19 e 20.

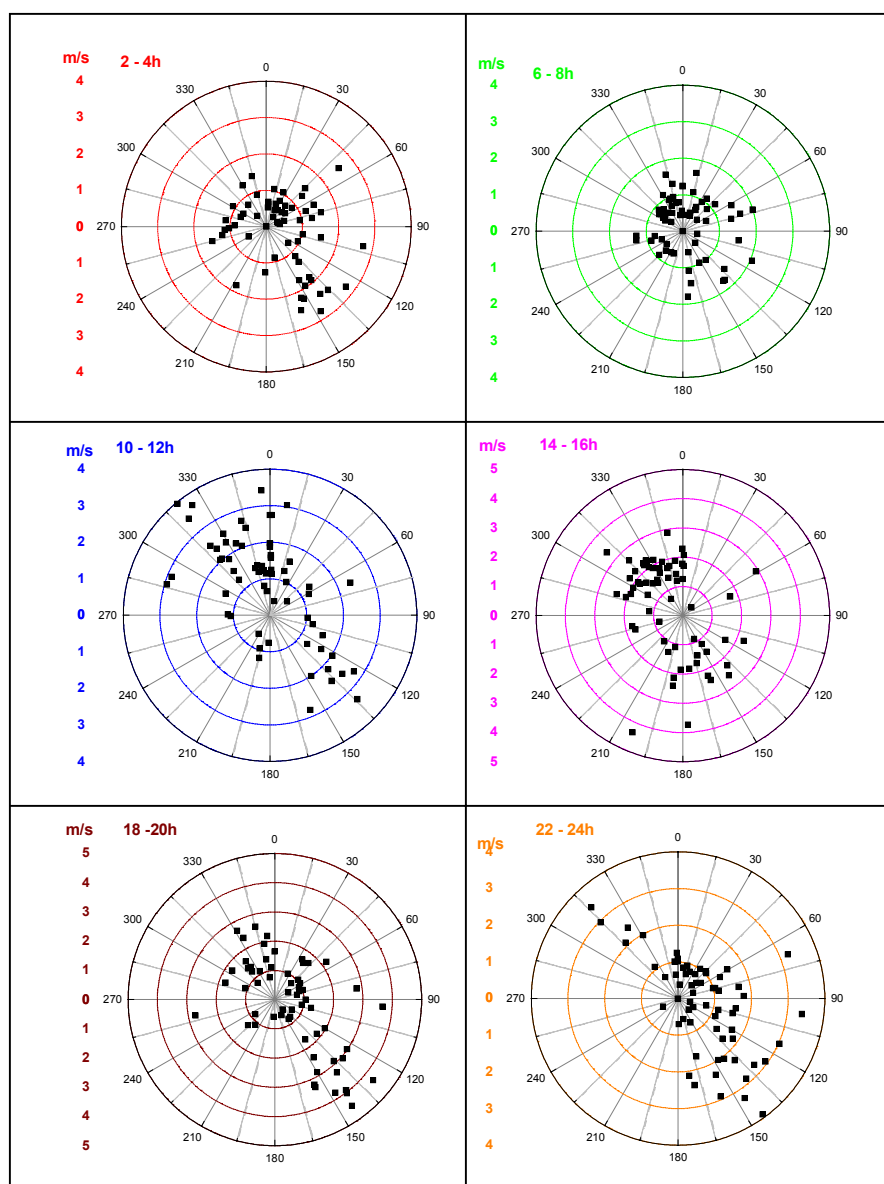
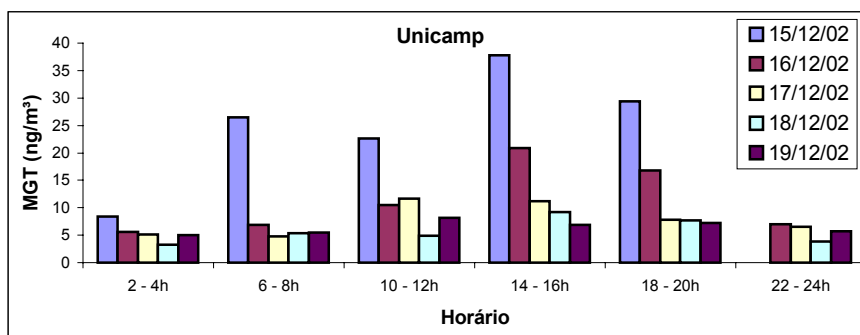


Figura 19: Concentração de MGT (ng m^{-3}) e rosa da velocidade (m s^{-1}) dos ventos para a UNICAMP (período úmido).

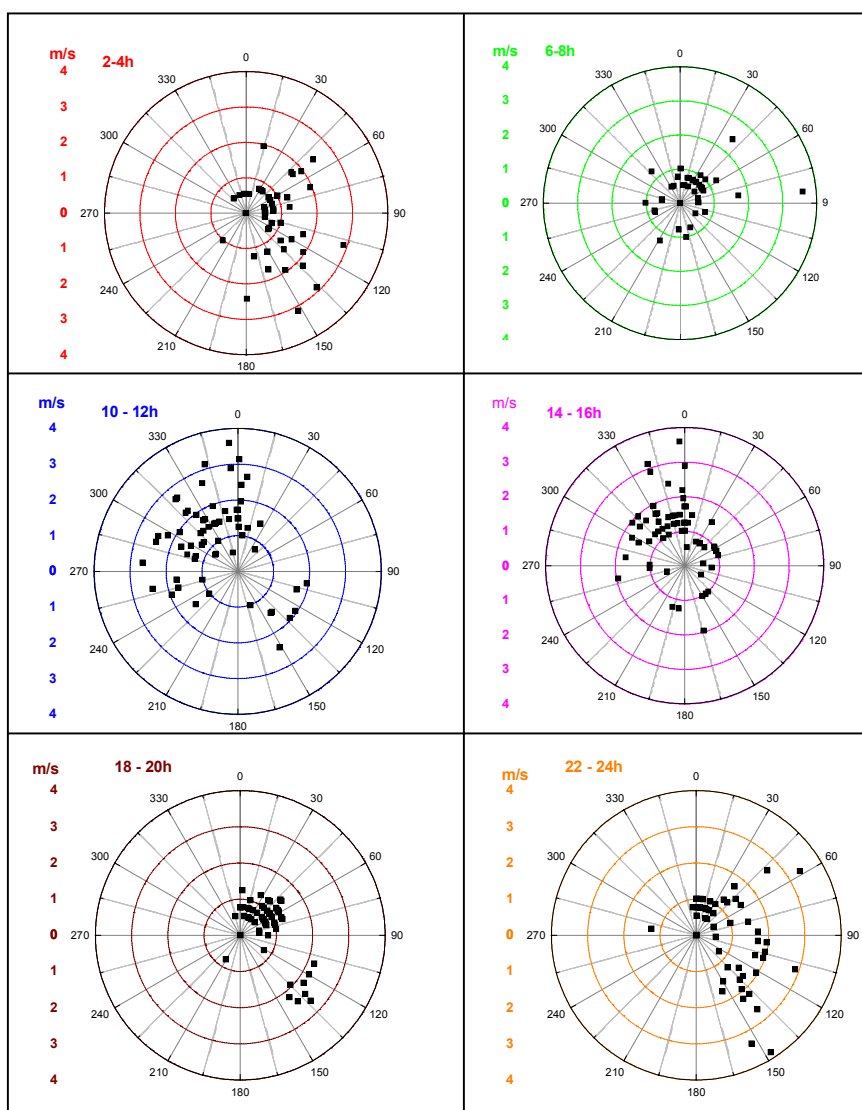
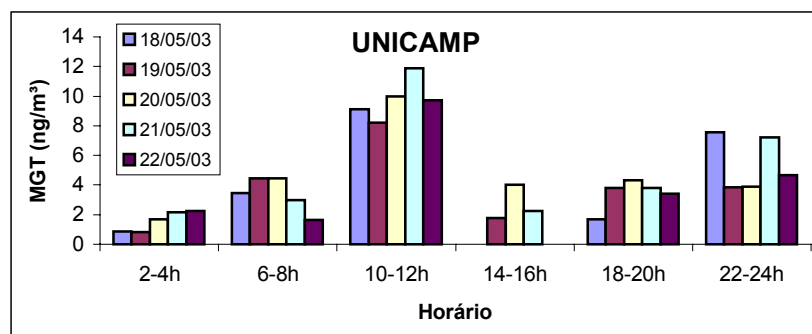


Figura 20: Concentração de MGT (ng m^{-3}) e rosa da velocidade (m s^{-1}) dos ventos para a UNICAMP (período seco).

A rosa de velocidade dos ventos (Figuras 19 e 20) revelou a predominância de ventos das direções sudeste e noroeste para a UNICAMP no período úmido, direções estas em que são observados ventos de maior intensidade para o mesmo período. Para o horário de maior concentração (14-16h) foi observada maior frequência de ventos vindos de noroeste, direção esta onde está localizada a área industrial do município de Paulínia (Figura 23), enquanto que, para os horários de menor concentração (2-4h e 22-24h) verificou-se a predominância de ventos de sudeste e em grande maioria ventos de baixa intensidade. Para o período de seca, verificou-se a alternância de ventos vindos de noroeste e sudeste. Neste período, para o horário de onde foram atingidas as maiores concentrações de MGT foi observado a predominância de ventos de noroeste.

Nas Figuras 21 e 22 são apresentadas as concentrações horárias de MGT e as rosas de velocidade dos ventos, nos períodos úmido e de seca, para o bairro de João Aranha em Paulínia.

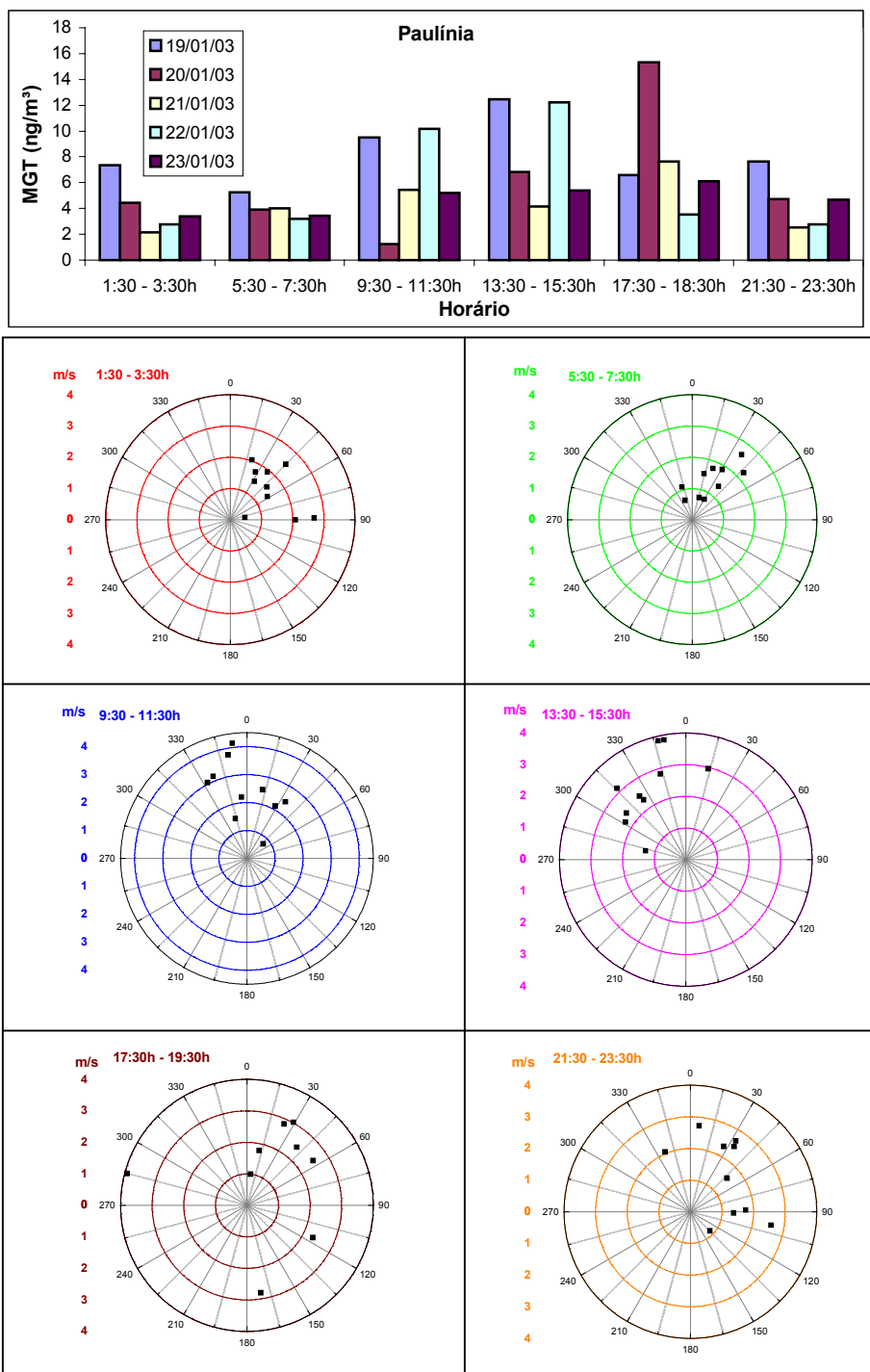


Figura 21: Concentração de MGT (ng m^{-3}) e rosa da velocidade (m s^{-1}) dos ventos para Paulínia (período úmido).

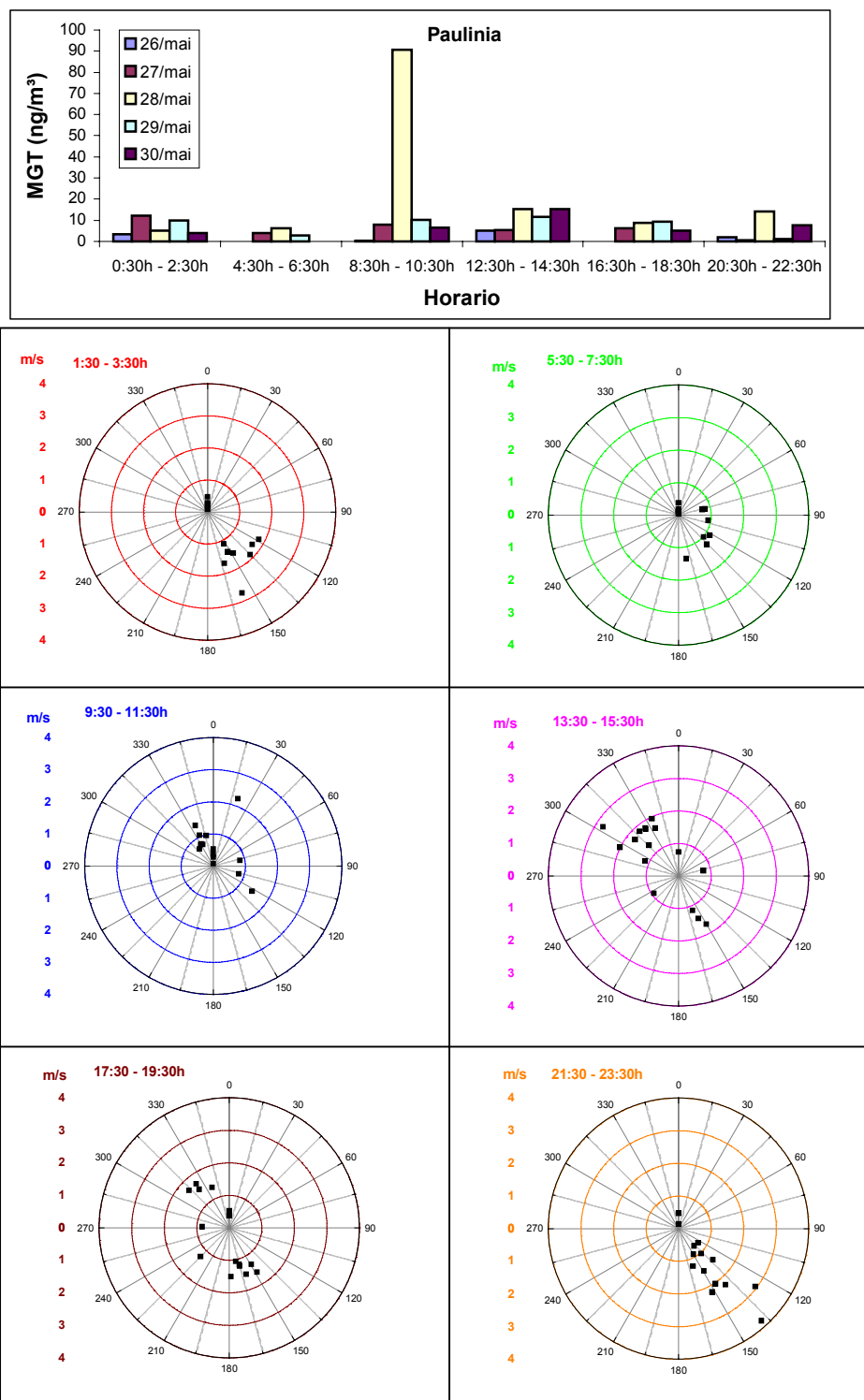


Figura 22: Concentração de MGT (ng m^{-3}) e rosa da velocidade (m s^{-1}) dos ventos para Paulínia (período seco).

Para Paulínia no período úmido, observou-se ventos de maior intensidade vindos de noroeste e norte (Fig. 21). Pontos de alta concentração de MGT (1:30 –15:30h) foram observados para ventos de norte-noroeste, sendo que os ventos de maior intensidade foram provenientes do norte, indicando uma possível influência de sua área industrial (Figura 23). Para o período de seca os ventos foram provenientes de sudeste e noroeste, de maneira geral, neste período, foram observados ventos de menor intensidade quando comparados com o período úmido. Para o horário de maior concentração (1:30 –15:30h) foi observado maior frequência de ventos de direção noroeste (Figura 22). Para este período, enquanto os ventos de norte-nordeste poderiam estar trazendo emissões provenientes da área industrial (Figura 23), uma relação com fontes de emissões para o setor noroeste torna-se mais difícil de ser estabelecida.

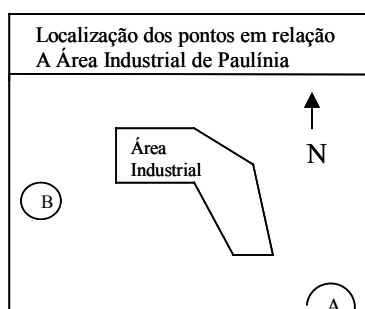


Figura 23: Localização dos pontos de amostragem em relação à área industrial de Paulínia.

Para a campanha de janeiro de 2003 em Paulínia, os dias estavam quentes e nublados com chuvas esparsas durante todo o período. A correlação com a umidade do ar encontrada para este período foi $r^2 = 0,35$ (ou $r = -0,59$). A Figura 24 apresenta o gráfico da correlação de MGT com a umidade do ar para este período em Paulínia.

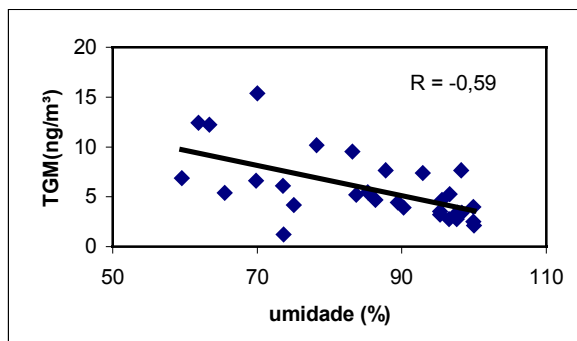


Figura 24: Concentração de MGT vs umidade do ar para a campanha de Paulínia.

Na Figura 24 observa-se um decréscimo da concentração de MGT com o aumento da umidade que durante a campanha manteve-se sempre acima de 60%, chegando muitas vezes a 100% de umidade do ar.

Apesar da baixa solubilidade em água do Hg^0 , a alta taxa de umidade durante a campanha de amostragem pode ter influenciado a concentração de MGT em Paulínia, juntamente com a presença de outros poluentes atmosféricos com O_3 , SO_2 , NO_x .

A concentração de mercúrio atmosférico pode ser regulada pela troca de gás entre ar/vegetação (Lindberg, 1996), trocas na interface solo/atmosfera e água/atmosfera (Kim et al., 1995 apud Poissant, 1996), deposição de partículas (Guentzel et al., 1995 apud Poissant, 1996) ou carregado pela chuva (Burke et al., 1995 apud Poissant, 1996). Este último parece ser o fator dominante para a remoção do mercúrio atmosférico, neste caso Hg^0 deve ser oxidado para $\text{Hg}(\text{II})$ (uma forma mais solúvel) para ser retirado da atmosfera pela chuva. A oxidação $\text{Hg}^0 \rightarrow \text{Hg}(\text{II})$ deve acontecer no aerossol aquoso ou na fase gasosa e, então, $\text{Hg}(\text{II})$ é solubilizado nas gotas de água (Poissant, 1996). Como a química do mercúrio em fase aquosa tem um papel crítico na remoção do mercúrio da atmosfera a maioria dos modelos atuais considera a coexistência das fases aquosa e gasosa (ex. nuvens ou ocorrência de neblina). Estudos de modelagem

desenvolvidos por Pleijel e Munthe, (1995 a, b apud Lin e Pehkonen, 1999a) e Lin e Pehkonen (1998 a,b; 1999b; apud Lin e Pehkonen, 1999a), descrevem transporte de massa e a química do mercúrio em neblina. Neste modelo foram somente consideradas reações em fase aquosa e adsorção em fuligem do Hg(II) dissolvido. Baseado nos resultados deste modelo foi concluído que o aumento da concentração de $O_{3(g)}$ leva a um aumento de Hg(II) nas gotículas de água da neblina, enquanto altas concentrações de $SO_{2(g)}$ provocam baixos níveis de Hg(II) aquoso.

Não foi possível obter os dados para os poluentes atmosféricos para os períodos de amostragem na UNICAMP e em Paulínia, dados estes necessários para que haja uma maior compreensão da influência da umidade na concentração de MGT no período úmido de amostragem em Paulínia. Estes dados também se fazem necessários para um melhor entendimento das variações nas concentrações de mercúrio observadas na região de Paulínia.

Ao iniciar as amostragens nos pontos de estudo, a hipótese inicial era obter concentrações menores na UNICAMP, valores se não próximos aos encontrados em regiões remotas, que pelo menos pudessem servir como valores de referência (área com menores concentrações que Paulínia). Entretanto os resultados obtidos mostraram-se bem diferentes, uma vez que não há diferença nos dados obtidos entre Paulínia e UNICAMP. Estes resultados mostraram que os dois locais estudados são influenciados por fontes antrópicas. Acredita-se que não só a área industrial de Paulínia seja responsável por estes resultados, mas também o distrito industrial de Campinas e fontes difusas.

Atualmente, no Brasil, ainda não se conhece a contribuição de fontes difusas de mercúrio para atmosfera como a emissão veicular e emissão dos solos. É desconhecida também a influência dos centros de pesquisa da

UNICAMP na emissão de mercúrio, assim como de um antigo aterro localizado na proximidade do local de amostragem. O conhecimento destes fatores seria essencial para uma melhor avaliação dos dados obtidos. Outro fato que pode gerar erros nestas avaliações é o fato da distância dos pontos de amostragem e dos locais das estações meteorológicas (principalmente para Paulínia), pois as massas de ar são dinâmicas e os parâmetros meteorológicos medidos no local das estações meteorológicas podem ser diferentes dos parâmetros encontrados nos locais de amostragem, causando erros nas correlações entre estes e as concentrações de mercúrio na atmosfera.

6 CONCLUSÃO

Este trabalho permitiu implementar e otimizar métodos de amostragem e de determinação de mercúrio gasoso total (MGT) e de mercúrio particulado total (MPT) na atmosfera e assim obter um primeiro conjunto de dados inéditos no Brasil (e na América do Sul) sobre concentrações de MPT e MGT em região industrializada.

Os dados de concentração de MGT e de MPT obtidos tanto na Unicamp, quanto em Paulínia nos períodos de amostragem úmido e seco, apresentaram-se em uma faixa de concentração característica de áreas influenciadas por fontes antrópicas de emissão de mercúrio atmosférico. A concentração mediana para MGT foi de $7,5 \text{ ng m}^{-3}$, com concentração máxima encontrada de $90,8 \text{ ng m}^{-3}$ e a concentração mediana de MPT foi de 322 pg m^{-3} , com valor máximo encontrado de 1231 pg m^{-3} . A hipótese inicial de trabalho, segundo a qual o ponto de amostragem em Paulínia poderia apresentar concentrações de mercúrio atmosférico maiores que a Unicamp, por estar localizado próximo da área industrial, não foi verificada. Este resultado mostrou que a Unicamp recebe influência de fontes antrópicas de emissão de mercúrio tanto quanto Paulínia. Entretanto, até o momento, não foi possível identificar estas fontes, as quais poderiam, inclusive, ser do tipo difuso, provenientes de emissões de solos e/ou veiculares.

A análise da variação sazonal das concentrações de MGT e MPT não permitiu identificar um padrão claro de variação de concentração entre época de chuva e época de seca, o que poderia ser ligado em parte ao número limitado de dados obtidos e a sua alta variabilidade. Por outro lado foi nitidamente observado um padrão de variação nictemeral das concentrações de MGT, com maiores concentrações atingidas durante o dia, tanto em Paulínia quanto na

Unicamp. Este padrão de variação já foi observado em vários estudos realizados no hemisfério norte e foi sempre associado a fontes relativamente próximas de MGT, já que o MGT presente em massas de ar provenientes de média e longa distância é dissipado.

Foi também iniciado o estudo da possível influência dos parâmetros meteorológicos sobre as concentrações do mercúrio atmosférico. Nesta parte, foi somente possível observar que existe uma forte correlação negativa entre concentração de MGT e umidade relativa do ar, o que poderia ser ligado tanto à reações químicas do mercúrio em fase aquosa na atmosfera, quanto a modificações dos padrões de dispersão atmosférico em período de chuva. Apesar dos resultados limitados obtidos nesta parte do estudo, esta, junto com a análise da literatura especializada, permitiu evidenciar a complexidade e o conhecimento ainda limitado dos processos físicos e químicos que regem a concentração do mercúrio na atmosfera. Há a necessidade de se obter um maior conjunto de dados de concentrações de MGT e MPT junto com dados de outros poluentes atmosféricos (O_3 , SO_2 , NO_x , matéria particulada, etc.) para poder estudar melhor estes processos.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Determinação da quantidade de mercúrio existente em combustíveis brasileiros.
- Quantificação do mercúrio existente no solo da região e uma análise da emissão desse mercúrio para a atmosfera.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Ames M.; Gullu G.; Olmez I.. “Atmospheric mercury in the vapor phase, and in fine and coarse particulate matter at Perch River, New York”. *Atmos. Environ.*, **1998**, 32, 5, 865-872.

Blanchard P.; Froude F. A.; Martin J. B.; Dryfhout-Clark H.; Woods J. T.. “Four years of continuous gaseous mercury (TGM) measurements at sites in Ontario, Canada”. *Atmos. Environ.*, **2002**, 36, 3735 – 3743.

Bloom N. S.; Fitzgerald W. F.. “Determination of volatile mercury species at the picogram level by low-temperature gas chromatography with cold vapor atomic fluorescence detection”. *Anal. Chim. Acta*, **1988**, 209, 151-161.

Brosset C.. “The behavior of mercury in the physical environment”. *Wat. Air Soil Pollut.*, **1987**, 34, 145-166.

Burke J.; Hoyer M.; Keeler G.; Scherbatskoy T.. “Wet deposition of mercury and ambient mercury concentrations at a site in the lake Champlain Basin”. *Wat. Air Soil Pollut.*, 1995, 80, 353-362. apud Poissant L.. “Field observations of total gaseous mercury behavior: interactions with ozone concentration and water vapor mixing ratio in air at rural site”. *Wat. Air Soil Pollut.*, **1996**, 97, 341 – 353.

CEPAGRI, Centro de Pesquisa em Agricultura. UNICAMP. Disponível na internet: <<http://www.cpa.UNICAMP.Br>>

CETESB (Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental). “Relatório de Qualidade do ar no Estado de São Paulo”. **2000**. disponível em <http://www.cetesb.sp.gov.br>.

Dommergue A.; Ferrari C. P.; Planchon F. A. M.; Bouton C. F.. “Influence of anthropogenic sources on total gaseous mercury variability in Grenoble suburban air (France)”. *Sci. Total Environ.*, **2002**, 297, 203 – 213.

Dumarey, R.; Temmerman, E.; Dams, R e Hoste, J.. “The accuracy of the vapor-injection calibration method for the determination of mercury by amalgamation/cold-vapor atomic absorption spectrometry.” *Anal. Chim. Acta*, **1985**, 170:337-340.

Ebinghaus R.; Jennings S. G.; Schroeder W.; Berg T.; Donahy T.; Guentzel J.; Kenny C.; Kock H. H.; Kvietkus K.; Landing W.; Mühleck T.; Munthe J.; Prestbo E. M.; Schneeberger D.; Slemr F.; Sommar J.; Urba A.; Wallschläger D.; Xiao Z.. “International field intercomparison measurements of atmospheric mercury species at Mace Head, Ireland”. *Atmos. Environ.*, **1999**, 33, 3063 – 3073.

Ebinghaus R.; Kock H. H.; Schmolke S.; “Measurements of atmospheric mercury with high time resolution: Recent applications in environmental research and monitoring”. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **2001**, 371, 806-815.

EPA U. S.. “Mercury Study Report to Congress. Volume II: an inventory of anthropogenic mercury emission in United States”. **1997**. EPA-452/R-97-004.

EPA U. S.. “Sampling and analysis for atmospheric mercury”. **1999**. EPA/625/R-96/010a.

Fadini P.. “Comportamento biogeoquímico do mercúrio na Bacia do rio Negro (AM). Tese de Doutorado, Instituto de Química, UNICAMP. **1999**.

Fadini P. e Jardim W. F.. “Is the Negro River Basin, Amazon impacted by naturally occurring mercury”. *Sci. Total Environ.*, **2001**, 275 (1-3): 71–82.

Fang F.; Wang Q.; Liu R.; Ma Z.; Hao Q.. “Atmospheric particulate mercury in Changchun City, China”. *Atmos. Environ.*, **2001**, 35, 4265-4272.

Fitzgerald W.; Engstrom D.; Mason R.; Nator E.. “The case for atmospheric mercury contamination in remote areas”. *Environ. Sci. Technol.*, **1998**, 32, 1, 1–7.

Guentzel J. L.; Landing W. M.; Gill G. A.; Pollman C. D.. “Atmospheric deposition of mercury in Florida – the FAMS project (1992-1994). *Wat. Air Soil Pollut.*, 1995, 80, 393-402. apud Poissant L.. “Field observations of total gaseous mercury behavior: interactions with ozone concentration and water vapor mixing ratio in air at rural site”. *Wat. Air Soil Pollut.*, **1996**, 97, 341 – 353.

Hall B.. “The gas phase oxidation of elemental mercury by ozone”. *Wat. Air Soil Pollut.*, **1995**, 80, 1069-1077. apud Schroeder W. H.; Munthe J.. Atmospheric Mercury – an overview. *Atmos. Environ.*, **1998**, 32, 5, 809–822.

Horvat, M.. “Mercury analysis and speciation in environmental samples”. In: Global and Regional Mercury Cycles: sources, fluxes and mass balance, Eds R. Ebinghaus, W. Bayens e O. Vasiliev. Novosibersk, Siberia. Kluwer, Dordrecht, Holland, **1996**, 135 - 159.

IARC (Internatonal Agency for Research on Cancer): IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. Vol 58. Berilium, cadmium, mercury and exposures in the manufacturing industry. Lyon, **1993**. apud UNEP (United Nations Environmental Programme). Global mercury assessment. Geneva, Suíça. Dez, **2002**.

IBGE. Censo demográfico 2000. Disponível na internet: <http://www.ibge.gov.br>.

IRIS, Environmental Protection Agency (EPA). Disponível <http://www.epa.gov/iris/subst/0373.htm>, acessado em.

Keeler G. J.; Glinsorn G.; Pirrone N.. “Particulate mercury in the atmosphere: its significance transport transformation and sources”. *Wat. air soil Pollut.*, 80, 1/4, 159-168. apud Fang F.; Wang Q.; Liu R.; Ma Z.; Hao Q.. “Atmospheric particulate mercury in Changchun City, China”. *Atmos. Environ.*, **2001**, 35, 4265-4272.

Kim K-H; Lindberg S. E.; Meyers T. P.. “Micrometeorological measurements of mercury fluxes over background forest soils in eastern Tennessee”. *Atmos. Environ.*, 1995, 27, 267-282. apud Poissant L.. “Field observations of total gaseous mercury behavior: interactions with ozone concentration and water vapor mixing ratio in air at rural site”. *Wat. Air Soil Pollut.*, **1996**, 97, 341 – 353.

Kim K-H; Kim, M-Y. “The effects of anthropogenic sources on temporal distribution characteristics of total gaseous mercury in Korea”. *Atmos. Environ.*, **2000**, 34, 20, 3337 – 3347.

Kothny F. L.. “The three phase equilibrium of Hg in nature”. In: Kothny F. L.(Ed), Trace elements in the Environment Advanced Chemistry. *Am. Chem. Soc.*, 123, 48-80. apud Lin C-J.; Pehkonen S. O.. “The chemistry of atmospheric mercury: a review”. *Atmos. Environ.*, **1999a**, 33, 2067–2079.

Kvietkus K.; Sakalys J.. “Diurnal variations in mercury concentrations in the ground layer atmosphere”. In: Mercury Pollution: Integration and Synthesis. **1994**, 243–250.

Kuehner E. C.; Alvarez R.; Paulsen P. J.; Murphy T. J.. “Production and analysis of special high-purity acids purified by sub-boiling distillation”. *Anal. Chem.*, **1972**, 44, 12, 2050-2056.

Lacerda L. D.; Marins R. V.. “Anthropogenic mercury emissions to the atmosphere in Brazil: The impact of gold mining”. *J. Geochemical Exploration*, **1997**, 58, 223–229.

Lee D. S.; Dollard G. J.; Pepler S.. “Gas-phase mercury in the atmosphere of the United Kingdom”. *Atmos. Environ.*, **1998**, 32, 5, 855–864.

Lin C-J.; Pehkonen S. O.. “Two-phase model of mercury chemistry in the atmosphere”. *Atmos. Environ.*, **1998a**, 32, 2543– 558 apud Lin C-J.; Pehkonen S. O.. “The chemistry of atmospheric mercury: a review”. *Atmos. Environ.*, **1999a**, 33, 2067–2079.

Lin C-J.; Pehkonen S. O.. “Oxidation of elemental mercury by aqueous chlorine: implications for tropospheric mercury chemistry”. *J. Geophysical Research*, **1998b**, 32, 2543–2558 apud Lin C-J.; Pehkonen S. O.. “The chemistry of atmospheric mercury: a review”. *Atmos. Environ.*, **1999a**, 33, 2067–2079

Lin C-J.; Pehkonen S. O.. “The chemistry of atmospheric mercury: a review”. *Atmos. Environ.*, **1999a**, 33, 2067–2079.

Lin C-J.; Pehkonen S. O.. “The aqueous phase reactions of mercury with free radicals and chlorine”. *Chemosphere*, **1999b** 32, 2543–2558.

Lindberg S. E.. “Forests and the global biogeochemical cycle of mercury”. In: Global and Regional Mercury Cycles, NATO Advanced Science Institute Serie, Eds R. Ebinghaus, W. Bayens e O. Vasiliev. Novosibersk, Siberia. Kluwer, Dordrecht, Holland, **1996**, 359-380.

Lu J Y.; Schroeder W. H.; Berg T.; Munthe J.; Schneeberger D.; Schaedlich F.. “A device for sampling and determination of total particulate mercury in ambient air”. *Anal. Chem.*, **1998**, 70, 2403-2408.

Lu J Y.; Schroeder W. H.. "Comparision of conventional filtration and denuder-based methodology for sampling of particulate-phase mercury in ambient air". *Talanta*, **1999**, 49, 15-24.

Magarelli G.; Fostier A. H.. "Otimização das condições de amostragem do mercúrio gasoso total atmosférico". *Encontro Nacional de Química Ambiental*, 2. Brasília-DF. Pôster, **2003**.

Manahan S. E.. "Environmental Chemistry". 7ª edição. Ed. Lewis Publishers. **2000**.

Mason R. P.; Fitzgerald W. F.; Morel F. M.. "The biogeochemical cycling of elemental mercury: Anthropogenic influences". *Geochem. Cosmochem. Acta*, **1994**, 58, 15, 3191-3198.

Micaroni R. C. C. M.; Bueno M. I. M. S.; Jardim W. F.. "Compostos de mercúrio. Revisão de métodos de determinação, tratamento e descarte". *Quim Nova*, **2000**, 23, 4, 487-495.

Miller J. C., Miller J. N.. "Statistics for analytical chemistry". 2nd edition. Ellix Horwood Series in Analytical chemistry. **1989**.

Munthe J.; Xiao Z. F.; Lindqvist O.. "The aqueous reduction of divalent mercury by sulfite". *Wat. Air Soil Pollut.*, **1991**, 56, 621-630. apud Lin C-J.; Pehkonen S. O.. "The chemistry of atmospheric mercury: a review". *Atmos. Environ.*, **1999a**, 33, 2067-2079.

Munthe J.; McElroy W. J.. "Some aqueous reactions of potential importance in the atmospheric chemistry of mercury". *Atmos. Environ.*, **1992**, 26, 553-557.

Munthe J.; Wängberg I.; Pirrone N.; Iyerfeldt Å.; Ferrara R.; Ebinghaus R.; Feng X.; Gårdfeldt; Keeler G.; Lanzillotta; Lindberg S. E.; Lu J.; Mamane Y.; Prestbo E.; Schmolke S.; Schroeder W. H.; Sommar J.; Sprovieri F.; Stevens R. K.; Stratton W.; Tuncel G.; Urba A.. "Intercomparison of methods for sampling and analysis of atmospheric mercury species". *Atmos. Environ.*, **2001**, 35, 3007-3017.

Olivares, I. R. B.. "Emissões antrópicas de mercúrio atmosférico na região de Paulínia (SP)". Dissertação de Mestrado (Faculdade de Engenharia Civil). Universidade Estadual de Campinas. UNICAMP. **2003**.

Omez I.; Ames M. R.; Gullu G.. “Canadian and U. S. sources impacting the mercury levels in fine atmospheric particulate material across New York state”. *Environ. Sci. Technol.*, **1998**, 32, 3048-3040.

Pacyna J. M.. “Emission inventories of atmospheric mercury from anthropogenic sources”. In: Global and Regional Mercury Cycles, NATO Advanced Science Institute Serie, Eds R. Ebinghaus, W. Bayens e O. Vasiliev. Novosibersk, Siberia. Kluwer, Dordrecht, Holland, **1996**, 161-177.

Pacyna E. G.; Pacyna J. M., Pirrone N.. “European emissions of atmospheric mercury from anthropogenic sources in 1995”. *Atmos. Environ.*, **2001**, 35, 2987–2996.

Pilgrim W.; Poissant L.; Trip L.. “The Northeast States and Eastern Canadian Provinces mercury study: a framework for action: summary of the Canadian chapter”. *Sci. Total Environ.*, **2000a**, 261, 177–184.

Pilgrim W.; Schroeder W.; Porcella D. B.; Santos-Burgoa C.; Montgomery S.; Hamilton A., Trip L.. “Developing consensus: mercury science and policy in the NAFTA countries (Canada, the United States and Mexico)”. *Sci. Total Environ.*, **2000b**, 261, 185–193.

Pleijel K.; Munthe J.. “Modeling the atmospheric mercury cycle – chemistry in fog droplets”. *Atmos. Environ.*, **1995a**, 29, 1441–1457. apud Lin C-J.; Pehkonen S. O.. “The chemistry of atmospheric mercury: a review”. *Atmos. Environ.*, **1999a**, 33, 2067–2079

Pleijel K.; Munthe J.. “Modeling the atmospheric Hg chemistry – the importance of a detailed description of the chemistry of cloud water”. *Wat. Air Soil Pollut.*, **1995b**, 80, 317–324, apud Lin C-J.; Pehkonen S. O.. “The chemistry of atmospheric mercury: a review”. *Atmos. Environ.*, **1999a**, 33, 2067–2079

Poissant L.. “Field observations of total gaseous mercury behavior: interactions with ozone concentration and water vapor mixing ratio in air at rural site”. *Wat. Air Soil Pollut.*, **1996**, 97, 341 – 353.

Poissant L.. “Total gaseous mercury in Quebec (Canada) in 1998”. *Sci. Total Environ.*, **2000**, 259, 191–201.

Sakata M.; Marumoto K.. “Formation of atmospheric particulate mercury in the Tokyo metropolitan area”. *Atmos. Environ.*, **2002**, 36, 239-246.

Schmolke S. R.; Schroeder W. H.; Kock H. H.; Schneeberger D.; Munthe J.; Ebinghaus R... “Simultaneous measurements of total gaseous mercury at four sites on a 800 km transect: spatial distribution and short-time variability of total gaseous over central Europe”. *Atmos. Environ.*, **1999**, 33, 1725–1733.

Schroeder W. H.; Munthe J.. “Atmospheric Mercury – an overview”. *Atmos. Environ.*, **1998**, 32, 5, 809–822.

Schroeder W. H.; Keeler G.; Kock H. H.; Roussel P; Schneeberger D, Schaedlich F.. “International field intercomparison of atmospheric mercury measurement methods”. *Wat. Air Soil Pollut.*, **1995**, 80, 611-620.

Somamr J.. “Atmospheric chemistry of mercury – kinetics, mechanisms and speciation”. Licentiate thesis, Department of Inorganic Chemistry, Göteborg University, and Environmental Inorganic Chemistry, Chalmers University of Technology, S-412 96, Göteborg, Sweden, **1997**. apud Schroeder W. H.; Munthe J.. “Atmospheric Mercury – an overview”. *Atmos. Environ.*, **1998**, 32, 5, 809–822.

Souza K. R. P.. “Estudo sobre compostos orgânicos voláteis presentes no ar do município de Paulínia”. Dissertação de Mestrado (Faculdade de Engenharia Química). Universidade Estadual de Campinas. UNICAMP. **2002**.

TEKRAN, “Model 2357 A – principles of operation”. <http://tekran.com/2537/2537/poi.html>.

UNEP (United Nations Environmental Programme). “Global mercury assessment”. Geneva, Suíça. Dez, **2002**.

Urba A.; Kvietkus K.; Sakalys J.; Xiao Z.; Lindqvist L.. “A new sensitive and portable mercury vapor analyzer GARDIS – 1A”. *Wat. Air Soil Pollut.*, **1995**, 80, 1305–309.

Urba A.; Kvietkus K.; Marks R.. “Gas-phase mercury in the atmosphere over the southern Baltic Sea coast”. *Sci. Total Environ.*, **2000**, 259, 203–210.

Wängberg I; Munthe J; Pirrone N; Iverfeldt Å; Bahlman E; Costa P; Ebinghaus R; Feng X; Ferrara R; Gårdfeldt K; Kock H; Lancillota E; Mamane Y; Mas F; Melamed E; Osnat Y; Prestbo E; Sommar J; Schmolke S; Spain G; Sprovieri F; Tuncel G.. “Atmospheric mercury distribution in Northern Europe and in the Mediterranean region”. *Atmos. Environ.*, **2001**, 35, 3019-3025.

Wayne R. P.. “Chemistry of atmospheres”. 3ª edição, ed Oxford University Press, **2000**.

WHO (World Health Organization). Air Quality Guidelines 2ª edição. **2000**.

Xu X.; Yang X.; Miller D. R.; Helble J. J.; Thomas H.; Carley R. J.. “A sensitive analysis on the atmospheric transformation and deposition of mercury in north-eastern USA”. *Sci. Total Environ.*, **2000**, 259, 169–181.