

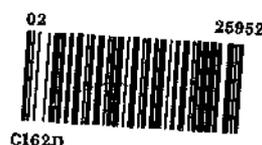
Universidade Estadual de Campinas  
Instituto de Química

Dissertação de Mestrado

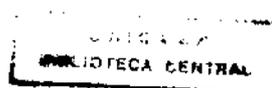
DETERMINAÇÃO DE MERCÚRIO A NÍVEL DE TRAÇO:  
APLICAÇÃO EM AMOSTRAS DE INTERESSE AMBIENTAL.

Candidata: Maria Cristina Canela

Orientador: Wilson de Figueiredo Jardim



Campinas  
Setembro de 1995



C/m 00078442-4

UNIDADE	IG		
N.º CHAMADA:			
V. E.			
TEMPO	37/2595.6		
PROC.	33/95		
C	<input type="checkbox"/>	D	<input type="checkbox"/>
PREÇO	RAI. 55		
DATA	20/10/95		
N.º CPD			

Canela, Maria Cristina

Determinação de mercúrio a nível de traço aplicação em amostras de interesse ambiental  
T/UNICAMP/C162d  
DEVGLVER NOME LEIT. (25952/95)

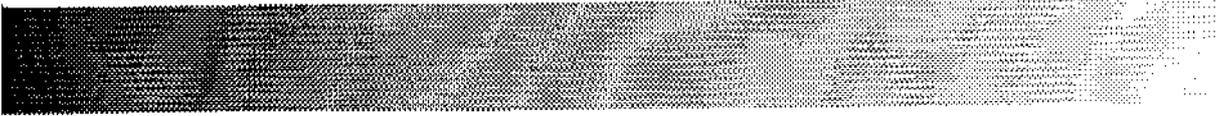
**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA  
UNICAMP**

Canela, Maria Cristina  
C162d Determinação de mercúrio a nível de traço : aplicação em amostras de interesse ambiental / Maria Cristina Canela. -- Campinas, [SP : s.n.], 1995.

Orientador: Wilson de Figueiredo Jardim.

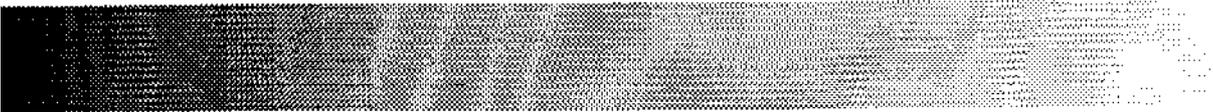
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química.

1. Mercúrio. 2. Amalgamação. 3. Solubilidade. I. Jardim, Wilson de Figueiredo. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.



*Esta dissertação não é só minha: pertence a  
Deus, meus pais, Claudio e Nair,  
meus irmãos, cunhadas, sobrinhos e  
todos que me apoiaram.*





*A você, Toy, por sua companhia, por seu sorriso,  
por suas palavras que sempre foram  
expressão de amor. Um muito obrigado por  
todas aquelas inúmeras vezes em que você me  
ouviu e me deu seu apoio.*



## AGRADECIMENTOS

- Ao Wilson pelas oportunidades concedidas e pela confiança que sempre depositou em mim.
- Ao Garbas pela grande ajuda durante o meu trabalho, paciência, amizade e carinho.
- Ao Dr. Bruce Forsberg (MPA-Manaus) pela colaboração no trabalho e pela hospitalidade.
- Ao Prof. Johnny (MECC) pela colaboração no ajuste matemático realizado para os experimentos de adsorção.
- Ao pessoal do laboratório, Ailton, Célio, Cláudia, Fernando, Neana, Ivo, Margarette, Marta, Pedro, Raquel, Roberta, Rosana, Sonaya, Tuca e Vera, pelo companheirismo no dia a dia.
- Aos amigos que já passaram pelo laboratório, Edgar, Marco, Sandra e Sônia, que muito ajudaram no início do trabalho.
- Aos amigos, Malu, Guerreiro, Aré, Cláudia, Carla, Raquel, Rita, Rosana, Aninha, Paula e Fabiana, pela grande amizade.
- Aos amigos de Jacutinga, Arthur, Geraldo, Luciana, Marti, Viviane, Simone, Kleber, Rodrigo, Gustavo, Daniela, Lurdinha, pela amizade e carinho que sempre me trataram.
- Ao CNPq e à FAPESP pela concessão das bolsas e auxílio pesquisa deste trabalho.
- Ao Instituto de Química e seus funcionários pelo apoio técnico e material.
- À D. Tana pelo carinho na edição da tese.

## ÍNDICE GERAL

Índice de Figuras.....	i
Índice de Tabelas.....	iii
Lista de Abreviaturas .....	iv
Resumo.....	v
Abstract.....	vii
<b>1. Introdução</b>	
1.1.A Química do Mercúrio.....	01
1.2.O Mercúrio e sua Toxicidade .....	09
1.3.Solubilidade de Mercúrio .....	11
1.4.O Uso do Mercúrio no Brasil .....	13
1.5.Determinação de Mercúrio .....	17
1.6.Objetivos do trabalho .....	20
<b>2. Parte Experimental</b>	
2.1. Reagentes e Soluções .....	21
2.2. Equipamentos e Acessórios.....	21
2.3. Sistema Automático para Determinação de Hg com uma etapa de amalgamação.....	22
2.4. Aplicações do Sistema de Determinação de Mercúrio.....	28
<b>3. Resultados e Discussão</b>	
3.1. Sistema Automático para Determinação de Hg com uma etapa de amalgamação.....	33
3.2. Aplicações do Sistema de Determinação de Mercúrio.....	39
<b>4. Conclusão .....</b>	<b>66</b>
<b>5. Bibliografia.....</b>	<b>68</b>
<b>6. Apêndice .....</b>	<b>78</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

<u>Figura 1</u>	Ciclo do mercúrio para sistemas naturais (adaptado a partir de Hudson <i>et alii</i> , 1994; Hentschel e Prierster, 1992).	02
<u>Figura 2</u>	Distribuição das espécies de mercúrio em sedimentos de acordo com o $E_H$ e o pH (Jardim, 1988).	08
<u>Figura 3</u>	Sistema FIA adaptado ao absorção de vapor frio, conforme descrito por Pasquini <i>et alii</i> , 1988.	23
<u>Figura 4</u>	Sistema Automático para Determinação de Hg com uma etapa de amalgamação (Válvulas em posição de amostragem).	25
<u>Figura 5</u>	Fluxograma para determinação de mercúrio com o sistema automático. 1- Ciclo de análise; 2- Etapa de amalgamação	26
<u>Figura 6</u>	Sinais analíticos obtidos com o sistema automático para determinação de mercúrio.	37
<u>Figura 7</u>	Adsorção de ions $Hg^{2+}$ no material particulado em função do tempo, variando a massa e a granulometria do particulado. $[Hg^{2+}] = 10 \mu g L^{-1}$ , ■ 400 mesh; ○ 200 mesh; ◆ "in natura".	41
<u>Figura 8</u>	Descrição da cinética de adsorção de ions $Hg^{2+}$ obtidos experimentalmente e por ajuste matemático. (400 mesh) ■ Experimental; ○ Ajuste.	42
<u>Figura 9</u>	Descrição da cinética de adsorção de ions $Hg^{2+}$ obtidos experimentalmente e por ajuste matemático. (200 mesh) ■ Experimental; ○ Ajuste.	42
<u>Figura 10</u>	Descrição da cinética de adsorção de ions $Hg^{2+}$ obtidos experimentalmente e por ajuste matemático. ("in natura") ■ Experimental; ○ Ajuste.	43
<u>Figura 11</u>	Dissolução de $Hg^0$ na presença e ausência de material particulado (400 mesh) . $[Hg] = [Hg^{2+} + Hg^0]$ ; ○ Sistema sem particulado; ■ Sistema com particulado.	44

- Figura 12** Dissolução de  $Hg^0$  na presença e ausência de material particulado (200 mesh) .  $[Hg] = [Hg^{2+} + Hg^0]$ ; ○ Sistema sem particulado; ■ Sistema com particulado. 45
- Figura 13** Dissolução de  $Hg^0$  na presença e ausência de material particulado (“in natura”) .  $[Hg] = [Hg^{2+} + Hg^0]$ ; ○ Sistema sem particulado; ■ Sistema com particulado. 45
- Figura 14** Solubilidade de  $Hg^0$  em água destilada em função do tempo  $[Hg] = [Hg^{2+} + Hg^0]$ , (26 °C). 50
- Figura 15** Solubilidade de  $Hg^0$  em uma amostra de água doce em função do tempo  $[Hg] = [Hg^{2+} + Hg^0]$  (26°C) 51
- Figura 16** Variação das funções termodinâmicas para a transferência de mercúrio em água e em solução de NaCl 6,10 M. 53
- Figura 17** Solubilidade de Hg em água de mar (Ubatuba-SP) em função do tempo,  $[Hg] = [Hg^{2+} + Hg^0]$  (26 °C) 54
- Figura 18** Solubilidade de Hg em solução de NaCl 0,1M em função do tempo,  $[Hg] = [Hg^{2+} + Hg^0]$  55
- Figura 19** Concentração de Hg no equilíbrio para estudos de solubilidade do metal em diferentes concentrações de  $NaNO_3$ ,  $[Hg] = [Hg^{2+} + Hg^0]$  56
- Figura 20** Solubilidade de  $Hg^0$  em diferentes valores de pH. 58
- Figura 21** Estudo da recuperação de mercúrio reativo adicionado em amostra natural com alta concentração de matéria orgânica dissolvida . ■ água destilada/  $HNO_3$  2%; ● água destilada; Δ Igarapé do Inácio; ◇ Igarapé do Inácio/ $HNO_3$  2%. 62

## ÍNDICE DE TABELAS

<u>Tabela 1</u>	Comparação entre alguns parâmetros físico-químicos e biológicos dos rios Negro e Madeira (Forsberg <i>et alii</i> , 1994).	15
<u>Tabela 2</u>	Concentração de mercúrio em águas e sedimentos de áreas de garimpo do Brasil.	16
<u>Tabela 3</u>	Condições experimentais para o sistema automático	34
<u>Tabela 4</u>	Limite de detecção e frequência de injeções	35
<u>Tabela 5</u>	Constantes obtidas para as diferentes granulometrias	40
<u>Tabela 6</u>	Solubilidade de mercúrio metálico em água (25°C).	48
<u>Tabela 7</u>	Concentrações das espécies de mercúrio no equilíbrio nos experimentos de solubilidade ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ).	49
<u>Tabela 8</u>	Solubilidade de Hg em função da $[\text{NaNO}_3]$ - $[\text{Hg}]$ em $\mu\text{g L}^{-1}$ no equilíbrio.	56
<u>Tabela 9</u>	Comparação dos valores de mercúrio total obtidos na intercalibração - Padrão: UnB-H001; Matriz: Cabelo.	59
<u>Tabela 10</u>	Comparação dos valores de mercúrio total obtidos na intercalibração - Padrão: UnB-F002; Matriz: Peixe.	59
<u>Tabela 11</u>	Concentração de mercúrio em águas naturais.	64
<u>Tabela 12</u>	Concentração de mercúrio total em águas naturais utilizando dois métodos de digestão.	65

## LISTA DE ABREVIATURAS

AAS - Espectrofotômetro de Absorção Atômica

COT - Carbono Orgânico Total

CVAAS - Espectrofotometria de Absorção Atômica do Vapor Frio

CVAFS - Espectrofotometria de Fluorescência Atômica do Vapor Frio

FIA - Análise por Injeção em Fluxo

LC<sub>50</sub> - Concentração que provoca a morte de 50% dos organismos expostos a um tempo específico

LD - Limite de Detecção

MeCo - metilcobalamina

MOD - Matéria Orgânica Dissolvida

UV - Ultra Violeta

## RESUMO

### DETERMINAÇÃO DE MERCÚRIO A NÍVEL DE TRAÇO: APLICAÇÃO EM AMOSTRAS DE INTERESSE AMBIENTAL.

**Autora:** Maria Cristina Canela

**Orientador:** Prof. Dr. Wilson de Figueiredo Jardim

Um método automático e sensível para determinar mercúrio a nível de traço, foi desenvolvido neste trabalho, utilizando a espectrofotometria de absorção atômica de vapor frio (CVAAS). A introdução de uma coluna de amalgamação ao sistema FIA e posterior automação do sistema proporcionou uma diminuição no limite de detecção para  $5,3 \text{ ng L}^{-1}$  utilizando  $5730 \mu\text{L}$  de amostra numa frequência analítica de 6 amostras/h. A reprodutibilidade obtida com este método foi de aproximadamente 5%. A aplicação deste método foi feita em estudos da química aquática do mercúrio e em amostras reais de peixe, cabelo e águas naturais.

Em estudos de adsorção de íons mercúricos e mercúrio elementar ao material particulado constatou-se que esta é dependente da área superficial disponível, obedecendo a seguinte ordem de preferência para as frações de material utilizada: 400 mesh > 200 mesh > "in natura".

Nos experimentos de solubilidade de mercúrio observou-se que esta é dependente da concentração de mercúrio inicial em solução, da velocidade de oxidação do metal (presença de oxigênio), concentração de material particulado, natureza e concentração de ânions (ex.: NaCl e NaNO<sub>3</sub>) e diferentes valores de pH. Além destes parâmetros, que contribuem para disponibilidade de mercúrio na coluna d'água tem-se também a complexação do metal com matéria orgânica dissolvida.

Para as amostras reais, os valores de Hg obtidos em  $\mu\text{g g}^{-1}$  para peixe foi de  $6,2 \pm 0,6$  e para cabelo de  $7,01 \pm 1,48$ , próximos dos valores obtidos nos exercícios de intercalibração com outros laboratórios. Nas amostras de águas naturais estudadas, a

concentração de mercúrio reativo foi quantificada, apenas para o Rio Atibaia ( $15,4 \text{ ng L}^{-1}$ ). No entanto, o mercúrio total foi alto em águas de rios da região de Campinas-SP (ex.: Córrego Anhumas ( $295 \text{ ng L}^{-1}$ )) e baixo para águas da Amazônia (ex.: Igarapé do Inácio ( $32,2 \text{ ng L}^{-1}$ )).

## ABSTRACT

### DETERMINATION OF MERCURY TRACES LEVEL: APPLICATION IN ENVIRONMENTAL INTEREST SAMPLE

Author: Maria Cristina Canela

Supervisor: Prof. Dr. Wilson de Figueiredo Jardim

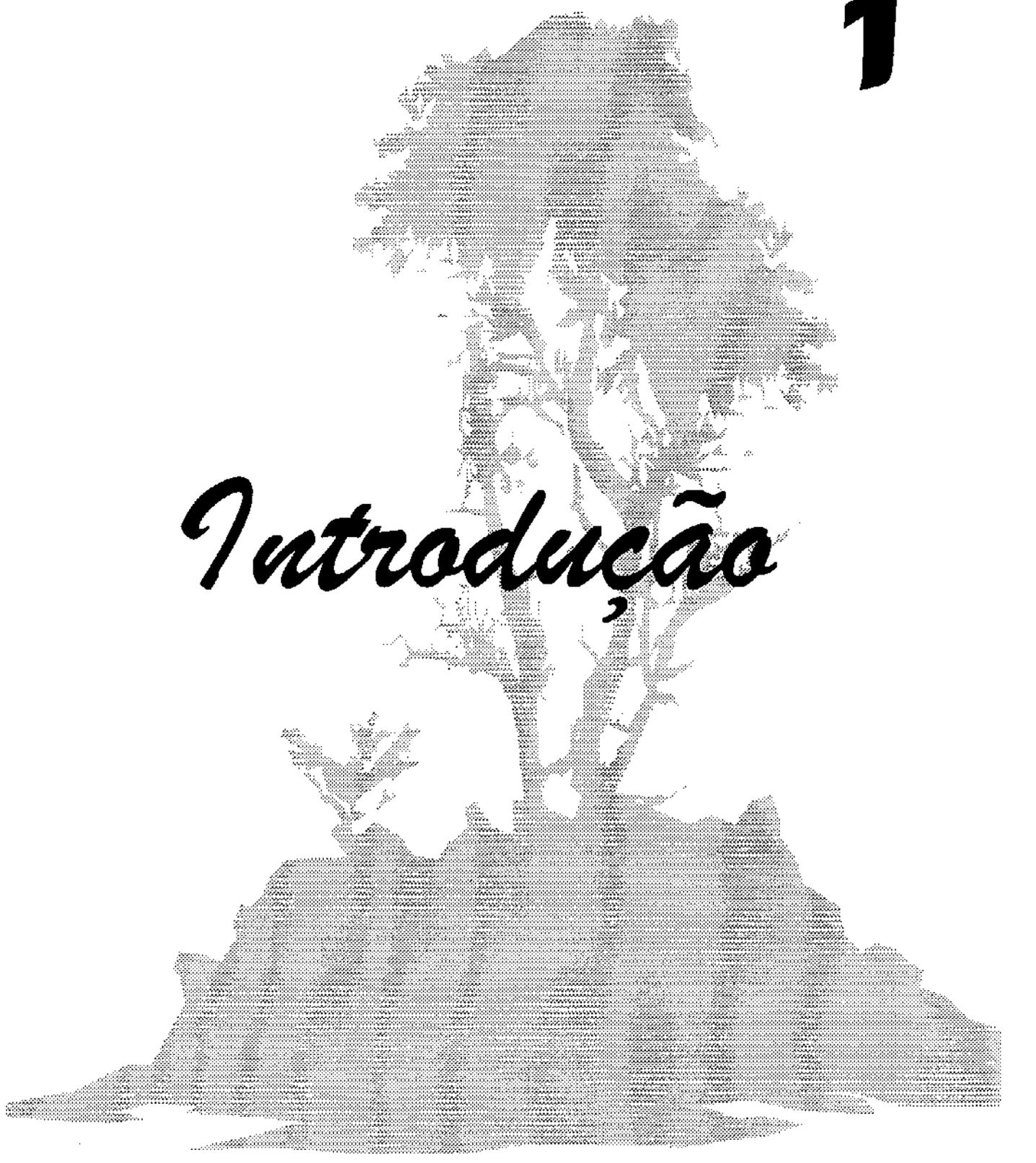
An automatic and sensitive method for the determination of mercury, was developed using a Cold Vapour Atomic Absorption Spectrophotometer. With the introduction of a gold amalgamation column at the FIA system and automation, the accomplished detection limit was  $5.3 \text{ ng L}^{-1}$  using  $5730 \mu\text{L}$  of sample to an analytical frequency of 6 samples/h. The reproducibility was approximately of 5%. This method was used in the determination of mercury in fish, hair and natural water's samples.

Adsorption studies of mercuric ions and elemental mercury species onto particulates showed a dependence with the available surface area. The observed adsorption preference followed  $400 \text{ mesh} > 200 \text{ mesh} > \text{"in natura."}$

Solubility of elemental mercury showed to be dependent of the initial mercury concentration in solution, the metal oxidation rate, particulate material concentration, nature and concentration of anions (i.e.,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ) and pH. Dissolved organic matter also plays an important role in mercury solubilization due to complexation.

Mercury concentration ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) obtained in certified samples of fish was  $6.2 \pm 0.6$  and  $7.01 \pm 1.48$ , for hair, values in good agreement with other laboratories. In natural waters, reactive mercury was detected in the Atibaia river ( $15,4 \text{ ng L}^{-1}$ ) only. Nevertheless, total mercury concentration was high in freshwater samples around Campinas (SP) (e.g.: Anhumas "Córrego", with  $295 \text{ ng L}^{-1}$ ) and low for freshwater samples collected in the Amazon region (e.g.: Inácio "igarapé", with  $32,2 \text{ ng L}^{-1}$ ).

1



# *Introdução*

## 1.1. A QUÍMICA DO MERCÚRIO

Naturalmente, o mercúrio ocorre no meio ambiente associado a outros elementos. O mais comum é o enxofre, com quem forma o minério cinabre ( $\text{HgS}$ ), composto de cor vermelha ou preta, sendo sua maior reserva encontrada em Almaden, Espanha (Magalhães, 1995). O mercúrio metálico é obtido com o aquecimento do cinabre e posterior condensação. Outras contribuições naturais são provenientes de erupções vulcânicas, evaporação natural e minas de mercúrio as quais são responsáveis pela emissão de mercúrio de 2700-6000 toneladas/ano (Clarkson, 1992; Rasmussen, 1994; W.H.O., 1990).

O aporte antrópico ocorre através de indústrias que queimam combustíveis fósseis, produção de cloro-soda, produção de acetaldeído, incineradores de lixo, polpa de papel, tintas, pesticidas, fungicidas, equipamento elétrico, produtos odontológicos, amalgamação com mercúrio em extração de ouro, entre outros (Clarkson, 1992; Reeder *et alii*, 1979; Meili, 1991; Osa, 1994). A emissão de mercúrio em função destas atividades industriais estão estimadas entre 2000 a 3000 toneladas/ano (W.H.O., 1990). Estimativas recentes indicam que das 200.000 toneladas de mercúrio emitidas para a atmosfera desde 1890, por volta de 95% permanecem no solo terrestre, 3% nas águas oceânicas superficiais e 2% na atmosfera (Osa, 1994).

A distribuição das diversas espécies de mercúrio que entram no sistema aquático é regulada por processos físicos, químicos e biológicos, os quais ocorrem nas interfaces ar/água e água/sedimento e são chamados de "ciclo do mercúrio". O mercúrio que aporta no sistema aquático pode se apresentar como inorgânico e/ou orgânico. Na forma inorgânica pode ser encontrado sob três diferentes estados de oxidação. O Hg elementar ( $\text{Hg}^0$ ), o qual está principalmente na forma de gás, o íon mercurioso ( $\text{Hg}_2^{2+}$ ), forma pouco estável em sistemas naturais e o íon mercúrico ( $\text{Hg}^{2+}$ ). Já a forma orgânica apresenta o íon mercúrico ligado covalentemente a um radical orgânico, por exemplo metilmercúrio, dimetilmercúrio e fenilmercúrio, ou com ligantes orgânicos naturais (Jardim, 1988; Seigneur *et alii*, 1994; W.H.O., 1990). Uma ilustração

da composição química, bem como, exemplos generalizados de reações químicas e físicas associadas com incorporação biológica, transformações de fase, processos de regeneração e transferência nas águas superficiais, estão demonstrados na figura 1.

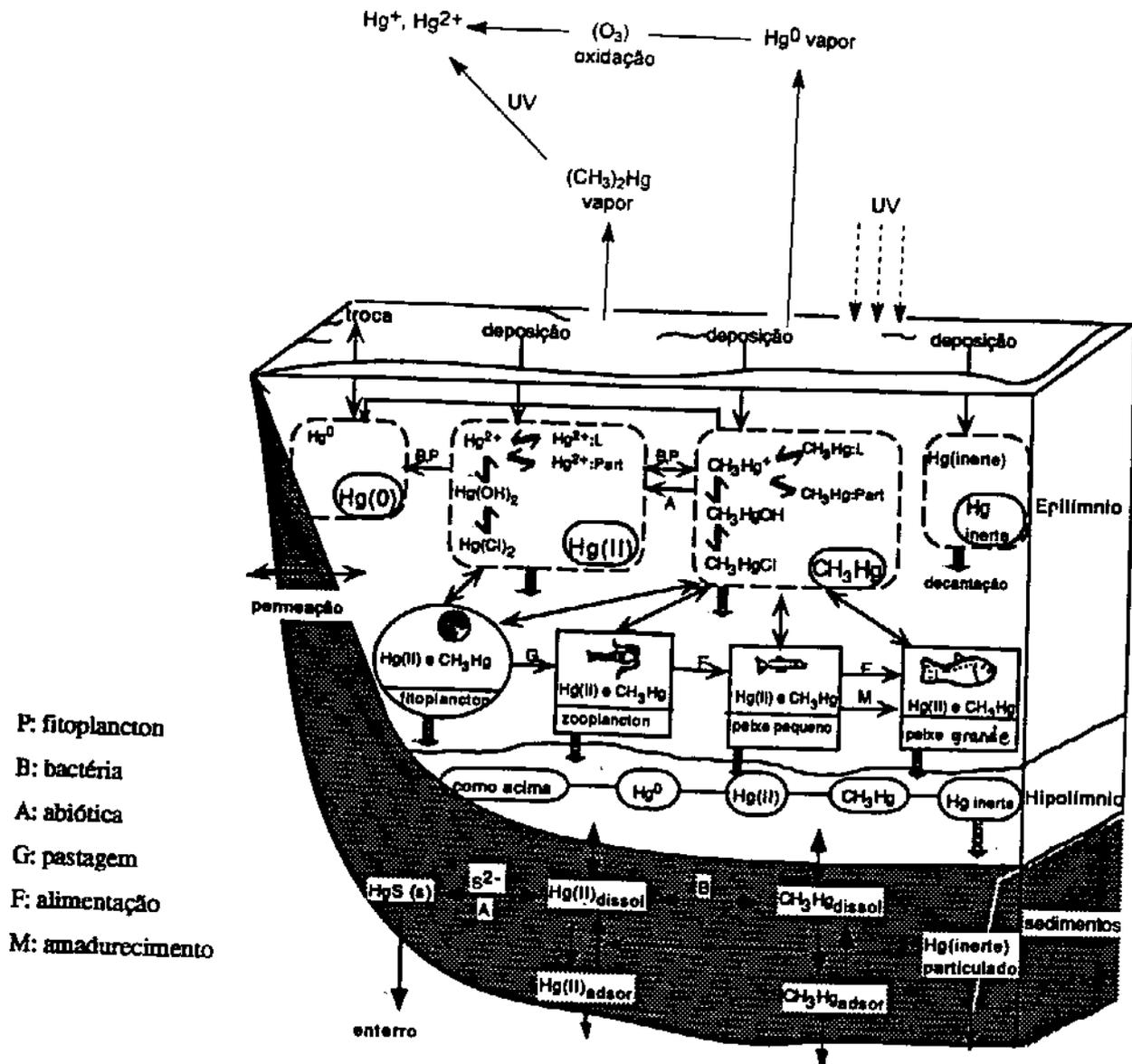


Figura 1 - Ciclo do mercúrio para sistemas naturais (adaptado a partir de Hudson *et alii*, 1994; Hentschel e Prierster, 1992).

O mercúrio é emitido para a atmosfera nas formas elementar ( $\text{Hg}^0$ ) e divalente ( $\text{Hg}^{2+}$ ) gasosa ou particulada, embora o vapor de mercúrio elementar esteja presente em maior parte (> 95-99%). Emissões antrópicas diretas e processos de re-emissão indireta (biótica e abiótica) são a maior fonte do metal na atmosfera (Osa, 1994; Lindberg *et alii*, 1995).<sup>x</sup>

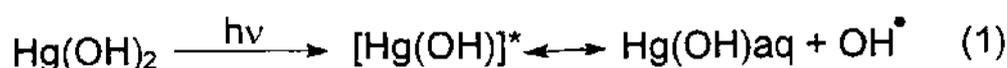
O tempo de residência deste metal na atmosfera vai depender da velocidade de deposição e oxidação do vapor de mercúrio a íons mercúricos, a qual é dependente da concentração de mercúrio na atmosfera e de agentes oxidantes ( $\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), complexantes ( $\text{Cl}^-$ ) e acidificantes ( $\text{HNO}_3$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). O ozônio é considerado o mais importante oxidante, enquanto que o  $\text{SO}_3^{2-}$  e complexantes como o  $\text{Cl}^-$  e materiais particulados são considerados controladores das reações de redução (Seigneur *et alii*, 1994). A emissão de mercúrio e compostos acidificantes, por exemplo, está diretamente associada às atividades antrópicas e ambas estão sujeitas a processos de transformação de complexos atmosféricos, incluindo redução e oxidação, complexação com ligantes, reações ácido-base e transições entre fase gasosa, líquida e particulada (Meili, 1991).<sup>x</sup>

Recentemente, muitos estudos têm sido realizados sobre o transporte e deposição de mercúrio presente na atmosfera, mostrando que mesmo em áreas distantes de fontes do metal, este transporte atmosférico é suficiente para contaminar a coluna d'água e peixes, bem como acumular Hg em sedimentos, influenciando diretamente no ciclo biogeoquímico e na sua bioacumulação no ecossistema (Lindberg *et alii*, 1995; Morrison *et alii*, 1995; Rasmussen, 1994; Osa, 1994).

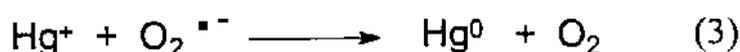
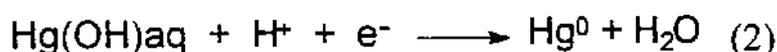
Os processos de re-emissão de Hg para a atmosfera fazem parte dos mecanismos ocorridos com o metal na interface ar/água, principalmente redução de íons mercúricos para mercúrio elementar. A redução abiótica de  $\text{Hg}^{2+}$  em água pode ser iniciada por substâncias húmicas ou fotoquimicamente, ou ainda, por ambos (Allard e Arsenie, 1991; Amyot *et alii*, 1994; Nriagu, 1994).

Fotoquimicamente, as espécies de Hg absorvem energia solar incidente e são reduzidas em seu estado excitado. Isto pode acontecer porque muitas espécies de mercúrio, tais como complexos com  $\text{OH}^-$ ,  $\text{HS}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  e ligantes orgânicos (incluindo

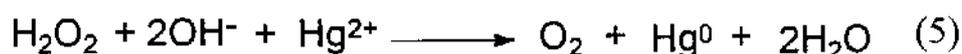
$\text{CH}_3\text{Hg}^0$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ ,  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ ,  $\text{CH}_3\text{HgCl}$ ,  $\text{CH}_3\text{HgOH}$ , e outros), podem absorver radiação em uma faixa de UV altamente energética (270-400 nm) do espectro solar. Normalmente, os fótons iniciam uma série de reações de transferência de elétrons que resultam na formação de íon Hg reduzido e um radical livre ligante:



Como o  $\text{Hg}(\text{OH})\text{aq}$  é instável em águas naturais ele é rapidamente reduzido para  $\text{Hg}^0$  (Nriagu, 1994):



Schroeder *et alii* (1992) têm sugerido também que o peróxido de hidrogênio, originado principalmente da fotoprodução de matéria orgânica dissolvida em águas superficiais, pode agir como agente redutor ou oxidante para o mercúrio, dependendo do pH. As equações propostas para estas transformações são as seguintes:



Processos bióticos também têm sido identificados na redução do mercúrio (Amyot *et alii*, 1994; Cheng Yan *et alii*, 1994; Nriagu, 1994). Mason *et alii* (1993) sugeriram que organismos fotossintéticos (principalmente cianobactérias e picoplânctons (< 3  $\mu\text{m}$ )), podem reduzir  $\text{Hg}^{2+}$  por processos enzimáticos na superfície da célula. Amyot *et alii* (1994) também observaram um pequeno aumento na concentração de  $\text{Hg}^0$  no hipolímnio, o qual atribuíram à ação de microorganismos no sedimento. Muitas bactérias aeróbicas e facultativamente anaeróbicas reduzem íons mercúricos em seus mecanismos de detoxificação.

/ Por outro lado, o comportamento da fração de mercúrio lançado nas águas diretamente de fonte antrópica ou através de deposição atmosférica vai depender da

forma química do metal e das características físico-químicas da coluna d'água (Seigneur *et alii*, 1994).

Uma vez na água, o mercúrio deve preferencialmente ser incorporado ao sedimento. Uma fração pode ser solubilizada ou então adsorvida por partículas grossas e finas em suspensão. Tanto o  $\text{Hg}^{2+}$  quanto o  $\text{Hg}^0$  possuem uma grande interação com o material particulado, o que favorece a adsorção, diminuindo consideravelmente o potencial tóxico deste metal na coluna d'água. Esta adsorção pode ocorrer em questão de minutos dependendo da área disponível do adsorvente (Jardim, 1988).

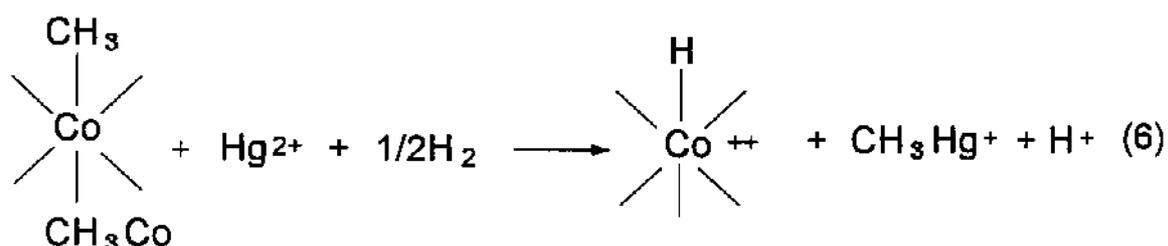
A solubilidade e a especiação química do mercúrio em águas naturais são governadas por condições redox, determinando o estado de oxidação (0, +1 e +2) e pela formação de complexos inorgânicos e orgânicos. Complexos com  $\text{OH}^-$  e  $\text{Cl}^-$  são dominantes na maioria dos sistemas de água doce,  $(\text{Hg}(\text{OH})_n)^{2-n}$ ,  $n=1,2$ ;  $\text{HgCl}_n^{2-n}$ ,  $n=1,4$ ;  $\text{HgOHCl}$ ) enquanto que outros ligantes inorgânicos ( $\text{F}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ) normalmente não afetam a especiação em solução. Por outro lado,  $\text{HgS}(s)$  pode ser formado como uma espécie com solubilidade limitante na presença de  $\text{SH}^-$  (Allard e Arsenie, 1991; Cheng Yan *et alii*, 1994; Schuster, 1991; Seigneur *et alii*, 1994, ).

Dentre os complexos orgânicos de mercúrio, estão compreendidas as espécies ligadas à matéria orgânica dissolvida e as formas alquiladas ( $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ ,  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ ,  $\text{CH}_3\text{HgCl}$ ,  $\text{CH}_3\text{HgOH}$ ). As substâncias aquáticas húmicas geralmente têm alta capacidade complexante devido a presença de grupos carboxílicos. Possivelmente a presença de grupos sulfidrilas nas substâncias húmicas aumentam a estabilidade destes complexos de Hg (Allard e Arsenie, 1991; Hudson *et alii*, 1994). Em lagos estudados por Meili *et alii* (1991), os autores observaram que a concentração de mercúrio estava altamente correlacionada com a concentração de matéria orgânica e esta era três vezes maior em lagos ácidos (pH 5) que em lagos neutros. O baixo valor de pH foi atribuído à acidez de compostos húmicos os quais agem como carregadores de Hg em água.

Outro processo importante que ocorre no ciclo do mercúrio é a metilação do metal realizada por microorganismo através de sua ação enzimática ou não (Cheng

Yan *et alii*, 1994; Ebinghaus e Wilken, 1993; Zillioux *et alii*, 1993). Esta metilação depende da população bacteriana, da biodisponibilidade dos íons  $\text{Hg}^{2+}$ , temperatura e baixos valores de pH e condutividade (Forsberg *et alii*, 1994; Jardim, 1988; Gill e Bruland, 1990; Regnell, 1994). Outro fator que tem mostrado influenciar o nível de metilmercúrio é o oxigênio dissolvido. Vários estudos têm apresentado que condições anóxicas favorecem a produção de metilmercúrio em sedimentos e águas (Regnell, 1994).

A metilação enzimática é mediada pela homocisteína (N-metiltetra-hidrofolato transmetilase) (Pfeiffer *et alii*, 1992). O processo de metilação não enzimático, em condições redutoras envolve microorganismos, inclusive bactérias metanogênicas e anaeróbias. Estes organismos são numerosos em sedimentos de rios e possuem metilcobalamina, participante na síntese do metilmercúrio. Este processo ocorre com a transferência do grupo metil a partir da metilcobalamina ( $\text{CH}_3 \text{B}_{12}$ ) para o  $\text{Hg}^{2+}$ .



Para a formação do  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ , é necessário um metil carbânion doador. A metilcobalamina (MeCo), um análogo da vitamina  $\text{B}_{12}$ , tem a função de metil-doador em muitas reações de transmetilação (Ebinghaus e Wilken, 1993).

As bactérias sulfato-redutoras são também importantes metiladoras de mercúrio, principalmente em sedimentos anóxicos (Regnell, 1994) e podem ser estimuladas pelo aumento na concentração de sulfato, o que provoca um aumento em suas atividades. No entanto, tem-se uma faixa de concentração ideal de sulfato, pois a atividade bacteriana muito intensa promove um aumento de sulfetos, que por sua vez diminuem a quantidade de substrato disponível (Zillioux *et alii*, 1993; Gilmour *et alii*, 1992; Gilmour e Henry, 1991). A metilação também pode ocorrer abioticamente, principalmente através de substâncias húmicas que funcionam como doadoras de grupos metila (Gilmour e Henry, 1991).

A desmetilação do mercúrio ( $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  transformado a  $\text{Hg}^{2+}$  e posteriormente a  $\text{Hg}^0$ ) é também mediada enzimaticamente. Os mesmos tipos de organismos que metilam, como sulfato-redutores e metanogênicos, parecem estar também envolvidos na desmetilação. A taxa de metilação e desmetilação pode ser afetada diretamente por fatores ambientais. Um exemplo é citado por Zillioux *et alii* (1993), onde experimentos demonstraram que a velocidade de metilação é maior que a velocidade de desmetilação com o aumento da temperatura. Outra observação é o aumento da metilação com a diminuição do pH do meio (Zillioux *et alii*, 1993; Gilmour e Henry, 1991). Alguns estudos sobre a metilação de mercúrio em rios da Amazônia indicam que 10% da concentração total de Hg em águas e 2% em sedimentos, ocorrem na forma de metil-Hg (Lacerda e Pfeiffer, 1992). //

No sedimento, o mercúrio está constantemente submetido a processos de redissolução, principalmente dos íons  $\text{Hg}^{2+}$  adsorvidos e  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  adsorvido. A metilação no próprio sedimento é importante, sendo considerada uma fonte de metilmercúrio para a coluna d'água. Outra espécie importante presente no sedimento é o  $\text{HgS}(s)$ , o qual dificilmente retornam a coluna d'água devido a sua baixa solubilidade. No entanto, se há um excesso de íons sulfeto livres, sob baixo  $E_H$  (potencial redox) e alto pH, poderá ocorrer a formação do complexo solúvel  $\text{HgS}_2^{2-}$  (Stumm e Morgan, 1981). O mercúrio pode, ainda, estar presente no sedimento através da complexação de íons  $\text{Hg}^{2+}$  e com substâncias orgânicas que possuem grupos sulfidril (-SH), e com substâncias inorgânicas do tipo ferro e manganês, formando compostos que podem ser oxidados ou reduzidos quando o potencial redox do meio variar (Schuster, 1991). Os óxidos de Fe e Mn, por exemplo, são mais estáveis na superfície dos sedimentos do que no fundo, devido ao fato do  $E_H$  ser mais positivo na superfície. Um aumento destes constituintes próximo à interface água/sedimento pode ser acompanhada por uma diminuição na mobilidade de Hg, devido à tendência do Hg e Hg-matéria orgânica serem adsorvidos sobre superfícies de óxidos e hidróxidos (Rasmussen, 1994). x

O diagrama  $E_H \times \text{pH}$  (figura 2), pode ilustrar como as diversas espécies estão presentes no sedimento, controladas por estes dois parâmetros. Pressupondo-se que a concentração de cloreto e sulfeto seja da ordem de  $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , a espécie

predominante (90%) é de mercúrio elementar (Jardim, 1988). Embora o mercúrio que aporta na forma metálica possa ser oxidado pelo oxigênio dissolvido na água, o íon mercúrio tende a ser reduzido à sua forma elementar após a precipitação e incorporação ao sedimento.

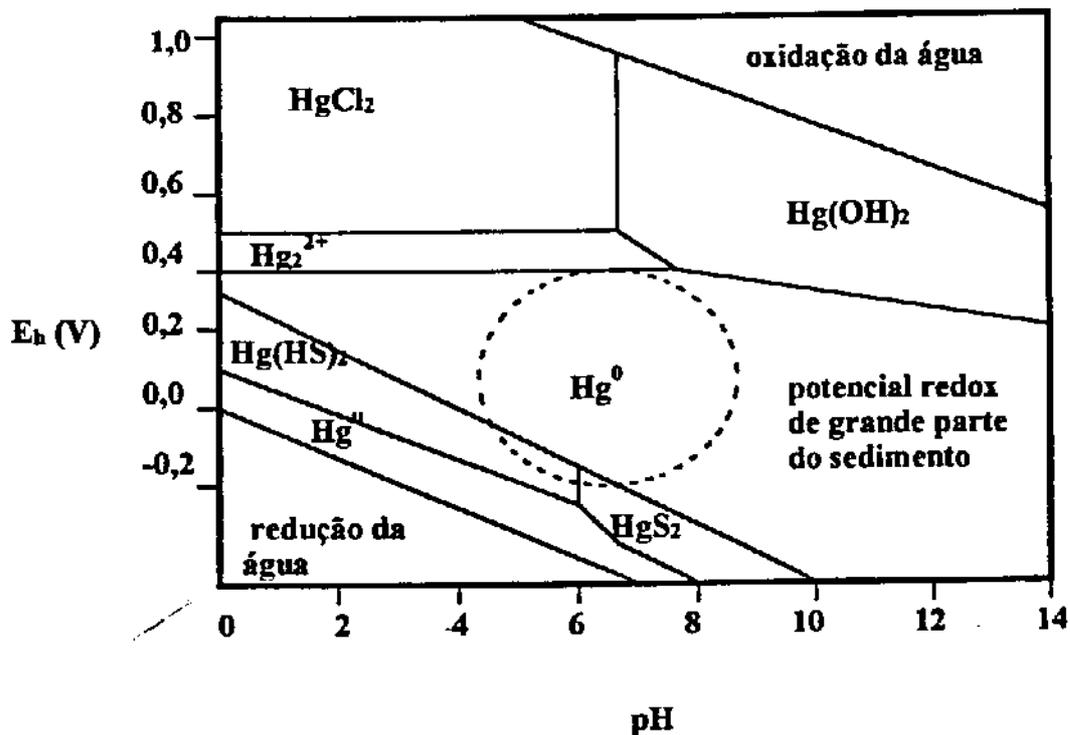


Figura 2 - Distribuição das espécies de mercúrio em sedimentos de acordo com o  $E_h$  e o pH (Jardim, 1988).

Nestes diversos compartimentos do sistema aquático, o fenômeno da bioacumulação e biomagnificação do mercúrio ocorre em espécies desde fitoplâncton, passando pelo zooplâncton, peixes pequenos até seus predadores (peixes maiores) (Watras e Bloom, 1992; Krishnamurthy, 1992; Hentschel e Priester, 1992). Esta biomagnificação ocorre através da cadeia alimentar e muitas vezes a concentração de mercúrio nestes organismos aquáticos é maior do que a concentração na água em que

vivem. A acumulação em peixes é fortemente influenciada pela idade, comprimento, peso, espécies e posição trófica. Cheng Yan *et alii* (1994) observaram um aumento na concentração de mercúrio em músculos de tecidos de peixe com o aumento da idade. Os autores atribuíram este aumento à mudança no hábito alimentar de peixes jovens de zooplâncton para invertebrados maiores com maior nível de mercúrio. Forsberg *et alii* (1994) observaram que a concentração de mercúrio para peixes predadores (como o tucunaré), que se alimentam de peixes e outros animais, são maiores do que em peixes não-predadores (como curimatã), que se alimentam de resíduos vegetais.

## 1.2. O MERCÚRIO E SUA TOXICIDADE

No Período Medieval diversos compostos de mercúrio eram utilizados como produtos farmacêuticos, como por exemplo o óxido de mercúrio (usado como germicida e fungicida) e diversos organomercúrios. No século XVI, nas minas de cinabre, foram observados os primeiros sintomas da manipulação de mercúrio. Os mineiros apresentavam tremores devido a constante inalação de vapor de mercúrio (Magalhães, 1995). No entanto, a toxicologia do mercúrio só recebeu sua devida atenção com o acidente na Baía de Minamata no Japão, por volta de 1953 a 1960. Um efluente contendo metilmercúrio, proveniente de uma indústria de acetaldeído (Chisso Co. Ltd.), contaminou a biota marinha e águas de sua vizinhança chegando até a população, através da ingestão de peixes e frutos do mar (Harada, 1995). A doença de Minamata foi oficialmente descoberta em 1956, quando uma criança foi hospitalizada com mãos e pés paralisados, e a partir daí muitos casos similares foram encontrados, chegando a uma proporção epidêmica. Desde 1953, fatos inexplicáveis até então, estavam sendo observados próximo à Baía de Minamata: um número de pessoas começou a sofrer entorpecimento de seus dedos, lábios e língua; morte de peixes e mariscos foram observadas, enquanto pássaros e gatos morriam violentamente com desordens nervosas. Por volta de 1960, no mínimo 111 pacientes foram identificados com esta estranha doença. A mortalidade foi de 20% e os sobreviventes ficaram permanentemente incapacitados (Harada, 1995; Kudo, 1992). A concentração de

mercúrio encontrada na Baía foi assustadora: no sedimento próximo a fábrica foi de 2.000 mg L<sup>-1</sup> (peso seco), em peixes foi de 20 a 40 mg L<sup>-1</sup> e acima de 705 mg L<sup>-1</sup> de mercúrio foram detectados no cabelo de pacientes após três anos do acidente de Minamata (Harada, 1992).

Outros acidentes no Iraque, Paquistão e Guatemala, em função do uso de fungicidas na produção agrícola, confirmaram o problema do uso intensivo do mercúrio, principalmente na forma de organomercúrios, nas atividades industriais (Magalhães, 1995). No Brasil, Branches *et alii* (1993) em seus estudos com pacientes expostos ao mercúrio na região Norte, observaram vários sintomas como, vertigens, dores de cabeça, palpitações e tremores.

A toxicidade do mercúrio depende das diferentes espécies que o mercúrio pode apresentar. A forma orgânica é extremamente tóxica, não apenas para o ser humano, mas para toda a biota. Devido ao radical orgânico, esta espécie pode entrar rapidamente na corrente sanguínea, causando danos irreparáveis ao sistema nervoso central (Berman, 1989; Cheng Yan *et alii*, 1994; Hentschel e Priester, 1992; Zillioux *et alii*, 1993). Em incidentes por intoxicação, constatou-se que a vida intrauterina é mais suscetível aos danos cerebrais causados pelo metilmercúrio, uma vez que este parece interferir nos processos de divisão celular. Em casos de exposição severa do feto, houve relatos de problemas neurológicos graves e inclusive má formação cefálica (Magalhães, 1995; Silva, 1994). Silva (1994), constatou a transferência do mercúrio da mãe para o feto através de um trabalho realizado com gestantes contaminadas com mercúrio.

O metilmercúrio pode-se ligar aos grupos sulfidrilas existentes nas proteínas dos seres vivos. Uma vez no organismo, ele rapidamente se converte a um complexo proteico, mantendo grande mobilidade através dos tecidos animais. A lipossolubilidade dos organomercuriais também facilita a sua passagem através dos tecidos (Krishnamurthy, 1992; Pfeiffer *et alii*, 1992). Estes compostos também podem ser absorvidos pela pele, e aproximadamente 100% (comparado com menos de 10% para compostos inorgânicos) pelo trato gastrointestinal (Krishnamurthy, 1992). Fazendo-se uma comparação do valor de LC<sub>50</sub> (concentração que provoca a morte de 50% dos

organismos expostos a um tempo específico) para trutas, observa-se que para mercúrio orgânico e inorgânico os valores são 84 e 903  $\mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente (W.H.O, 1989). No Brasil, estudos sobre a contaminação de mercúrio em peixes da Amazônia mostram que o metilmercúrio corresponde a 90% da concentração total de Hg analisado e a dieta da maioria da população indígena e ribeirinha é constituída de peixe, aumentando assim a exposição da população à fontes de contaminação de mercúrio (Lacerda e Pfeiffer, 1992; Veiga *et alii*, 1995).

Já o mercúrio metálico, por exemplo, é empregado na fabricação de amálgamas para uso odontológico e soluções de  $\text{Hg}^{2+}$  são usadas na conservação de lentes de contato gelatinosas, susceptíveis a ataques de fungos (Bueno, 1990). Em um estudo sobre a diferença de toxicidade das espécies  $\text{Hg}^0$  e  $\text{Hg}^{2+}$  em meio de cultura contendo *Escherichia coli*, obteve-se uma inibição na respiração das bactérias em função do tempo usando 10  $\mu\text{g L}^{-1}$  de íons  $\text{Hg}^{2+}$ , similar àquela causada por 5000  $\text{mg L}^{-1}$  de  $\text{Hg}^0$ , evidenciando a baixa toxicidade da espécie elementar (Jardim *et alii*, 1993).

No entanto, o mercúrio na forma de vapor, como é liberado na maior parte em garimpos de ouro, é absorvido pelo organismo humano através do pulmão pelas membranas aveolares com uma proporção de 75 a 80% quando é inalado (Hentschel e Priester, 1992; Magalhães, 1995). No sangue, o mercúrio é oxidado pelos eritrócitos (células vermelhas do sangue) e, uma vez oxidado, o íon  $\text{Hg}^{2+}$  é rapidamente distribuído pelo corpo através do sangue, podendo se ligar também à albumina e à hemoglobina (Magalhães, 1995).

Os principais sintomas associados à toxicidade por exposição ao mercúrio incluem tremor, vertigem, entorpecimento, dor de cabeça, câibra, fraqueza, depressão, distúrbios visuais, dispnéia, tosse, inflamações gastrointestinais, queda de cabelo, náusea e vômitos (Aks *et alii*, 1995; Hentschel e Priester, 1992; Branches *et alii*, 1993).

### 1.3 SOLUBILIDADE DE MERCÚRIO

O conhecimento da solubilidade de mercúrio metálico e a relação de equilíbrio de solução é o primeiro passo para o conhecimento do transporte e das

transformações do poluente em sistemas aquáticos, principalmente no Brasil, onde o aporte de mercúrio é na forma metálica.

As primeiras tentativas para se avaliar a solubilidade de  $\text{Hg}^0$  em água foram feitas por Bonhoeffer e Reichardt (1929). Os autores mostraram a existência de  $\text{Hg}^0$  (aq) a partir do espectro de absorção, o qual mostrava uma linha de ressonância característica de mercúrio em 253,7 nm. Observaram também, que a densidade e pressão de vapor são duas propriedades do mercúrio metálico que têm relevância para a solubilidade, assim como muitos fatores físicos e químicos do meio em que o metal se encontra. O mercúrio dissolvido em água é monoatômico e não ionizado, com átomos de mercúrio no estado fundamental  $^1\text{S}_0$  de simetria esférica (Clever, 1985). A solubilização do mercúrio em água passa por processos que envolvem perda de mercúrio por volatilização na interface água/ar na forma elementar, bem como a oxidação a ions mercúricos:



Os equilíbrios (7) e (8), correspondentes à distribuição de mercúrio entre a fase gasosa e líquida, são descritos pela Lei de Henry (Seigneur *et alii*, 1994). A constante de Henry é determinada pela relação entre a pressão parcial do vapor de mercúrio e a fração molar do metal dissolvido (Sanemasa, 1975; Bisogni, 1989). Já o processo de oxidação de mercúrio (equilíbrio 9) depende da disponibilidade de elétrons no meio em que se dá a solubilização, sendo portanto, dependente das condições redox do meio. As condições redox determinam os estados de oxidação do mercúrio (0, +1, +2) e a formação de complexos inorgânicos e orgânicos (Allard e Arsenie, 1991, Regnell, 1994). Um estado intermediário de oxidação do mercúrio pode existir na forma de íons mercurosos. No entanto, esta espécie é pouco estável em ambientes aquáticos. O grau de oxidação ou redução do mercúrio é fortemente influenciado pela presença de agentes complexantes (Bisogni, 1989).

Com menor probabilidade pode-se encontrar ainda no meio de solubilização de mercúrio o seguinte equilíbrio:



Segundo Moser e Voigt (1956), a instabilidade destes íons diméricos com respeito ao  $\text{Hg}^0(\text{aq})$  e  $\text{Hg}^{2+}(\text{aq})$  é bastante comprovada.

O estudo da solubilidade de  $\text{Hg}^0$  em função da temperatura também foi realizado por vários autores (Moser e Voigt (1957); Choi e Tuck (1962); Spencer e Voigt (1968); Glew e Hames (1971); Onat (1974); Sanemasa (1975)). Sanemasa (1975) observou que a 5°C a solubilidade não obedecia a Lei de Henry, e que em valores muito altos de temperatura a solubilidade era menor que a esperada devido à condensação do vapor. No entanto, entre 10 e 30°C, a solubilidade do mercúrio em água pode ser avaliada pela Lei de Henry. Glew e Hames (1971) definiram a equação  $\log X_2 = -128,089 + 4715,2/T + 42,0288 \log T$ , a qual descreve a solubilidade de mercúrio elementar em água com relação à temperatura, onde  $X_2$  é a fração molar de mercúrio dissolvido e T é a temperatura em K.

O estudo do efeito de sais na solubilidade de mercúrio tem sido mostrado como dependente da concentração e do tipo de sal presente na solução (Sanemasa, 1981). Várias teorias suportam que o efeito de eletrólitos na solubilidade de um não-eletrólito pode ser resultante de fenômenos como hidratação, forças eletrostáticas, forças de Van der Waals e pressão interna.

#### 1.4. O USO DO MERCÚRIO NO BRASIL

O uso do mercúrio na indústria e agricultura tem sido reduzido drasticamente nos últimos anos, tanto no mundo como no Brasil. A utilização de mercúrio em instalações de cloro-soda tem diminuído sistematicamente durante a última década, o que foi responsável por mais de 50% do consumo total de mercúrio no Brasil em 1979, diminuindo para menos de 5% em 1989, sendo atualmente insignificante no total de Hg importado pelo país (Lacerda e Salomons, 1991). No entanto, a crescente atividade de

garimpo de ouro em regiões do centro e do norte do país tem aumentado o aporte deste metal no meio ambiente.

O mercúrio é utilizado como amalgamador na extração de ouro. O cascalho com o ouro, ou o ouro residual da bateia, é misturado ao mercúrio metálico formando um amálgama (Lacerda e Salomons, 1991). A posterior queima desta pasta resulta na volatilização do mercúrio, fazendo com que sejam lançados entre 50 a 60% do metal empregado, diretamente para o meio ambiente (Forsberg, 1992; Lacerda e Pfeiffer, 1992). Este valor pode ser minimizado com o uso de retortas, método barato e simples, que propicia uma emissão de vapor de mercúrio para atmosfera, 95% menor, mas que nem sempre é utilizado nas regiões de garimpo (Lacerda e Salomons, 1991; Veiga *et alii*, 1995).

Aproximadamente 1.500 a 3.000 toneladas de mercúrio foram lançadas na Amazônia Legal nos últimos 15 anos pela atividade garimpeira, com taxas de lançamento anual médio variando de 40 a 170 toneladas, contaminando águas, sedimentos e biota (Lacerda e Pfeiffer, 1992; Veiga *et alii*, 1994). Calcula-se que são emitidos para o ambiente entre 1,3 e 2,0 Kg de mercúrio por Kg de ouro produzido (Lacerda e Pfeiffer, 1992; Forsberg, 1992). Os efeitos da emissão deste mercúrio em ambientes como a Amazônia e Pantanal são difíceis de serem estudados e previstos devido a grande complexidade destes ambientes. Na Amazônia, por exemplo, as águas do rio Negro apresentam valores excepcionalmente baixos de pH e condutividade, além de conter altas concentrações de matéria orgânica dissolvida (MOD) (Tabela 1). Estas condições encontradas no rio Negro são ideais para metilação. Além disso, as águas do rio Negro também contém alta densidade de bactérias (Forsberg *et alii*, 1994). Desta maneira, o rio Negro se destaca neste contexto frente a outros rios da Amazônia já impactados pelo garimpo. O rio Madeira, por exemplo, apresenta valores de pH e condutividade bem maiores e densidade bacteriana menor do que os encontrados no rio Negro. Em consequência, o processo de metilação nas águas do rio Madeira é muito lento (Lacerda e Pfeiffer, 1989).

O complexo formado entre mercúrio e a matéria orgânica ajuda a manter o mercúrio em solução e facilita seu movimento através do sistema aquático, resultando

na contaminação das cadeias alimentares e populações humanas longe do local de garimpo.

**Tabela 1-** Comparação entre alguns parâmetros físico-químicos e biológicos dos rios Negro e Madeira (Forsberg *et alii*, 1994).

Parâmetro	Negro	Madeira
Mat. orgânica diss. (mgL <sup>-1</sup> )	8,49	2,95
	14,25	-
Ácidos Húmicos (mg L <sup>-1</sup> )	2,28	0,18
Ácidos Fúlvicos (mg L <sup>-1</sup> )	3,51	1,14
pH	4,95	6,71
	4,67	-
Condutividade (µS cm <sup>-1</sup> )	21,2	67,4
Bactérias (10 <sup>9</sup> orgs L <sup>-1</sup> )	2,81	2,09

De acordo com Lacerda e Pfeiffer (1992), a principal entrada de Hg na Amazônia é via atmosférica, podendo chegar a 83%. O restante é lançado diretamente em rios e solos durante as diferentes fases da extração do ouro. A atmosfera sobre áreas de atividade garimpeira intensiva no Rio Madeira apresentam concentrações de até 0,5 µg m<sup>-3</sup>, enquanto que sobre áreas que concentram queimadores de ouro nas cidades de Porto Velho e Poconé, as concentrações de mercúrio chegam a valores de 3,20 e 1,68 µg m<sup>-3</sup>, respectivamente. Embora a maior parte do mercúrio lançado na atmosfera se deposite próximo às fontes, uma outra parte pode ser transportada pelo vento por distâncias variáveis, podendo ser acumulado em sistemas lênticos, solos e vegetação.

As concentrações de mercúrio em algumas amostras de água e sedimento em áreas de mineração de ouro contaminadas, são mostradas na tabela 2.

As concentrações de mercúrio nas águas e sedimentos nas áreas de garimpo são significativamente mais altas do que os valores do *background* medidos nos rios da Amazônia fora da influência dos garimpos. Observa-se, no entanto, que a maior

parte do Hg está presente no sedimento, diminuindo a disponibilidade do metal para a biota. Com relação ao transporte de mercúrio para rios da Amazônia, a fase dissolvida, parece ser pouco importante. A maior parte do transporte é realizado pelo material particulado em suspensão.

**Tabela 2** - Concentração de mercúrio em águas e sedimentos de áreas de garimpo do Brasil

Localidade	Hg sedimento ( $\mu\text{gKg}^{-1}$ )	Hg água ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Referência
Rio Madeira, RO	50-280	0,04-0,046	Pfeiffer <i>et alii</i> , 1992
Mutum Paraná, RO	210-19.800	0,20-8,60	Pfeiffer <i>et alii</i> , 1989
Rio Poconé, MT	0,05-0,18	< 0,04	Lacerda <i>et alii</i> , 1991
Córrego Fundo, MT	23-198	0,018-0,16	Tümping <i>et alii</i> , 1993
Rio não contamina- do da Amazônia	<300	<0,01	Lacerda e Salomons, 1991

Em rejeitos de garimpo em Poconé (MT), quantidades significativas de mercúrio são exportadas, associadas à argilas em suspensão, principalmente durante a época da cheia (Lacerda e Pfeiffer, 1992). No rio Madeira foram encontrados peixes com concentrações elevadas de mercúrio em regiões com mais de 100 Km de distância de áreas de garimpo, indicando que parte deste metal lançado no rio pode chegar em áreas ainda não contaminadas através da migração destes peixes (Lacerda e Pfeiffer, 1992).

Segundo Forsberg *et alii* (1994), foram encontradas concentrações de mercúrio em peixes do rio Negro e seus tributários (áreas distantes de garimpo) de até  $2,63 \text{ mg Kg}^{-1}$ , enquanto que o valor máximo encontrado em áreas isentas de garimpo em outras regiões foi de  $0,71 \text{ mg Kg}^{-1}$ .

Em peixes de águas próximas a garimpos, muitos estudos observaram que a concentração de mercúrio é maior em peixes carnívoros e, dentro de uma mesma espécie em indivíduos de grande tamanho, comprovando a bioacumulação e biomagnificação (Forsberg *et alii*, 1994; Lacerda e Pfeiffer, 1992; Pfeiffer *et alii*, 1992).

A concentração média de mercúrio total encontrado em herbívoros (incluindo detritívoros), onívoros e peixes predadores foram de 0,14, 0,35 e 0,73 mg Kg<sup>-1</sup>, respectivamente (Forsberg, 1994). A concentração de mercúrio em geral varia de 0,5 a 1,5 µg g<sup>-1</sup>, podendo atingir valores de 2,2 µg g<sup>-1</sup> em carnívoros. Deste total de mercúrio em peixe, 90% corresponde a metilmercúrio (Lacerda e Pfeiffer, 1992).

Principalmente através do consumo de peixe, a contaminação de mercúrio chega mais rapidamente até a população destas regiões. A ingestão diária de peixes contaminados justifica os altos níveis de mercúrio no cabelo de ribeirinhos do rio Madeira. Resultados mostram que a ingestão média na região é de 200 g dia<sup>-1</sup>, o que pode levar a um teor de contaminação no cabelo de 10 a 50 µg g<sup>-1</sup> (Silva, 1994).

Silva (1994), em seu trabalho, observou em cabelos de várias crianças índias e ribeirinhas com menos de 1 ano, teores de mercúrio acima de 20,0 µg g<sup>-1</sup>, valor considerado alto pela Organização Mundial de Saúde.

O que se observa é que embora a contaminação de Hg proveniente de garimpos seja através de Hg metálico, este metal ao entrar em contato com o ar, solo e água pode dar início a formação de Hg orgânico e chegar até a população como um composto altamente tóxico.

Outra fonte de mercúrio na região amazônica que vem sendo considerada maior que a de garimpo é o descarte deste metal através do desflorestamento ocorrido em grande escala, nas últimas décadas. Calcula-se que 117 a 585 toneladas ano<sup>-1</sup> de Hg oriundo da queima de florestas são lançados na atmosfera (Veiga *et alii*, 1994).

## 1.5.DETERMINAÇÃO DE MERCÚRIO

O interesse em determinar mercúrio para estimar o seu real impacto no meio ambiente, principalmente para o sistema aquático, vegetações e seres humanos, fez com que houvesse um progresso no desenvolvimento de técnicas para análises deste metal.

Os baixos níveis de mercúrio em algumas amostras, bem como a sua natureza volátil e a sua associação com outros compostos, faz com que haja necessidade de se ter técnicas eficientes para sua determinação.

Muitos métodos são empregados para a determinação de mercúrio, dentre eles estão: colorimetria, espectrofotometria de absorção atômica, espectrofotometria de absorção atômica do vapor frio (CVAAS), análise por ativação com nêutrons, cromatografia gás-líquido, espectrofotometria de fluorescência atômica de vapor frio (CVAFS) e em menor extensão, gravimetria, cromatografia de camada delgada, fluorescência de raio-X, pirólise, diluição isotópica, microbalança de ouro e voltametria diferencial de redissolução de pulso anódico (ASV-DP) (Bueno, 1990; Mitra, 1986).

O método colorimétrico é o mais clássico para determinar mercúrio, sendo o mais usado por muito tempo devido às suas vantagens como: simplicidade, baixo custo e rapidez quando comparado aos outros métodos. No entanto, este método sofre uma série de interferências por outros elementos, necessitando de várias etapas de separação. O agente colorimétrico mais usado é a ditizona, que reage com o mercúrio para formar um complexo colorido que absorve na região do visível (490 nm) (Mitra, 1986). Os métodos cromatográficos são os mais utilizados para análise de organomercuriais, os quais são os mais difíceis de serem detectados. Quando o metal está presente na forma orgânica o composto é apenas extraído por um solvente orgânico e quando o metal está na forma inorgânica, é feita uma derivatização do composto (por exemplo, difenilmercúrio) e em seguida ele é extraído (Bueno, 1990).

A análise por ativação com nêutrons é um método específico e sensível para determinação de mercúrio, no entanto é uma técnica de alto custo e baixa velocidade. O método consiste da irradiação da amostra com um fluxo de nêutrons onde são produzidos cinco nuclídeos, mas somente o  $^{197}\text{Hg}$ , com meia vida de 65 horas e o  $^{203}\text{Hg}$  com uma meia vida de 47 dias, são determinados (Mitra, 1986).

A absorção atômica convencional, utilizando chama, é um método simples baseado na absorção da radiação pelos átomos de mercúrio em 253,65 nm. No entanto, é pouco sensível, possui uma faixa linear de calibração estreita e alguns interferentes espectrais como o cobalto, podem comprometer o resultado analítico

(Corns *et alii*, 1994; Mitra, 1986). Devido a volatilidade apresentada pelo átomo de  $\text{Hg}^0$ , este pode ser determinado diretamente na absorção atômica sem a necessidade da utilização de chama. Neste caso, os íons deste metal são primeiramente reduzidos à forma elementar e carregados por um gás até o compartimento de detecção. Por não utilizar chama este método é denominado de absorção atômica do vapor frio.

Esta técnica foi primeiramente descrita por Polluektov e Vitkun em 1963 e mais tarde popularizada por Hatch e Ott (Andrade *et alii*, 1983; Corns *et alii*, 1992; Daniels e Wigfield, 1991).

A espectrofotometria de fluorescência atômica 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 de 253,7 nm (Janjic e Kiurski, 1994). O mercúrio é considerado um bom elemento para a fluorescência porque ele absorve e emite no mesmo comprimento de onda. Este método é considerado um dos mais sensíveis para determinação de mercúrio e livre de interferências (Cossa *et alii*, 1995).

Devido aos problemas de contaminação e necessidade de determinar Hg à nível de traço em amostras ambientais e biológicas, houve um desenvolvimento de novos métodos, sendo atualmente os mais utilizados a espectrofotometria de absorção atômica do vapor frio (CVAAS) e a espectrofotometria de fluorescência atômica do vapor frio (CVAFS). No entanto, existem vários trabalhos em que são feitas modificações nestes sistemas, no sentido de aumentar a sensibilidade e reprodutibilidade do método, rapidez de análise e diminuir a quantidade de amostra (Andrade *et alii*, 1983; Bloom e Fitzgerald, 1988; Corns *et alii*, 1991; Cossa *et alii*, 1995; Liang e Bloom, 1993; Pasquini *et alii*, 1988; Termmerman *et alii*, 1990; Zachariadis e Stratis, 1991; Winfield *et alii*, 1994). As modificações incluem adaptação do espectrofotômetro de vapor a frio ao sistema FIA (Análise por Injeção em Fluxo), introdução de colunas cromatográficas para especiação, utilização de coluna de ouro para uma ou duas etapas de amalgamação do mercúrio, automação do sistema de análise, entre outras.

## 1.6. OBJETIVOS DA PESQUISA

Devido aos baixos níveis de mercúrio encontrados em determinadas amostras naturais, o principal objetivo deste trabalho foi desenvolver um método automático com uma coluna de amalgamação adaptada a um espectrofotômetro de absorção atômica de vapor frio (CVAAS) para determinação de mercúrio a nível de traço.

Em uma outra parte do trabalho o objetivo foi a aplicação deste método em amostras naturais com altos ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) e baixos ( $\text{ng L}^{-1}$ ) teores de mercúrio. Foram realizados também estudos de adsorção de mercúrio no material particulado em suspensão e solubilidade do metal em sistemas naturais, avaliando-se o efeito de soluções salinas e de água doce na química do mercúrio, além de outros parâmetros que podem influenciar a disponibilidade do mercúrio em sistemas aquáticos.

2



*Parte  
experimental*

## 2.1. REAGENTES E SOLUÇÕES

- Ácido Nítrico 5% V/V ( $\text{HNO}_3$  - Nuclear)
- Cloreto Estanoso 10% P/V ( $\text{SnCl}_2$ -Nuclear), em 1:1 ácido clorídrico (Nuclear)
- Nitrogênio gasoso (Oxigênio do Brasil)
- Mercúrio metálico (Nuclear)
- Padrões: 0,5, 1,0, 2,5, 5,0 e 10  $\mu\text{g L}^{-1}$  de  $\text{Hg}^{2+}$  estas soluções foram feitas utilizando solução estoque de 1  $\text{g L}^{-1}$  de  $\text{Hg}^{2+}$  (Merck) e a adição de 1 mL de ácido nítrico concentrado (Nuclear) e 25  $\mu\text{L}$  de dicromato de potássio 0,01  $\text{g L}^{-1}$  (Cinética Química Ltda.) em 50 mL de solução.
- Solução 6:4 de ácido nítrico 5% (Nuclear) e cloreto estanoso 10% (Nuclear)
- Tampão ftalato: 0,05 M  $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$  (Merck)  
pH 4,008 (25 °C)
- Tampão fosfato: 0,025 M  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  e 0,025M  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (Merck)  
pH 6,865 (25 °C)
- Fio de ouro (Degusa) - 0,21 mm de diâmetro
- Cal sodada (Darex)
- Nitrato de sódio ( $\text{NaNO}_3$  - Cinética Química Ltda) 0,1 M.
- Cloreto de Potássio (KCl - Granel), solução estoque de 100  $\text{g L}^{-1}$ .
- Cloreto de Sódio ( $\text{NaCl}$  -Nuclear) 0,1 M.
- Solução de  $\text{BrCl}$  (11 g de  $\text{KBrO}_3$  (Nuclear) e 15 g de  $\text{KBr}$  (Synth) e 200 mL de água destilada e 800 mL de  $\text{HCl}$  concentrado (Nuclear)).
- Solução 12% de hidroxilamina monoclorídrica ( $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$  - Aldrich)

## 2.2. EQUIPAMENTOS E ACESSÓRIOS

- Analisador de mercúrio por absorção de vapor frio (Büch Scientific -400-A)
- Bomba peristáltica (Ismatec)
- Medidor de vazão (Gas Flowmeter- Phase Sep)

- Microcomputador compatível ao IBM-PC/XT
- Software Quickbasic 4.5
- Válvulas Solenóides (Cole-Parmer)
- Varivolt 0-130 V (STPSoc. Tec. Paulista Ltda.)
- Microventilador (Ventisilva)
- Fio de níquel-cromo  $R = 38,0 \Omega$
- Coluna de Quartzo - 4 cm de comprimento e 3,5 mm de diâmetro interno
- Coluna de vidro - 2,5 cm de comprimento e 3,5 mm de diâmetro interno
- Lã de vidro
- Eletrodo de dupla junção Analion (R684-E762)
- Eletrodo Seletivo para Cloreto Orion
- Eletrodo de vidro combinado Cole-Parmer
- pHmetro PROCYON digital, modelo PHD-10
- Agitador magnético (Fisaton)
- Termômetro de mercúrio de 0-100°C
- Membrana GF/C (Whatman)
- Analisador de Carbono Orgânico Total Shimadzu, Modelo TOC-5000
- Medidor Portátil para campo de pH, condutividade e oxigênio dissolvido (Corning)
- Forno Microondas (National)

### 2.3. SISTEMA AUTOMÁTICO PARA DETERMINAÇÃO DE Hg COM UMA ETAPA DE AMALGAMAÇÃO

A introdução da coluna de amalgamação e automação do sistema para determinação de mercúrio foi realizada através de modificações no absorção atômica do vapor frio adaptado ao sistema FIA (figura 3), descrito por Pasquini *et alii* (1988). O sistema descrito por Pasquini *et alii* (1988) consiste de dois cabos carregadores contendo uma solução de ácido nítrico 5% V/V. A adição de  $\text{SnCl}_2$  10% P/V em 1:1 de

água e ácido clorídrico ocorre em confluência com a amostra, promovendo a redução a mercúrio metálico, que é a forma possível de detectá-lo. Neste ponto, há também a introdução do gás de arraste (nitrogênio). O fluxo é levado a uma câmara de separação gás/líquido, onde o mercúrio metálico, na fase gasosa, é levado até a cela aberta onde a detecção espectrofotométrica é feita na região do ultra-violeta (253,7 nm). Este equipamento tem a capacidade de realizar 60 determinações/h com um limite de detecção em torno de  $0,2 \mu\text{g L}^{-1}$  de mercúrio utilizando  $600 \mu\text{L}$  de amostra.

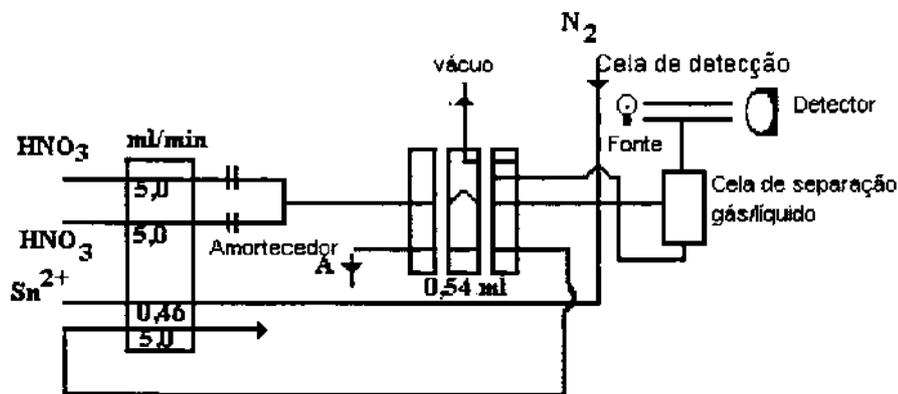


Figura 3 - Sistema FIA adaptado ao absorção de vapor frio, conforme descrito por Pasquini *et alii* (1988).

A introdução de uma coluna de amalgamação destinada a tornar o sistema mais sensível, aumenta o número de operações de uma análise. Tal processo envolve o controle de várias etapas, dificultando o procedimento de análise manual. Desta forma um sistema automático foi desenvolvido para assegurar uma maior reprodutibilidade nas várias etapas necessárias a uma análise (figura 4). O sistema é totalmente automático, sendo controlado por um microcomputador. O programa de controle e aquisição dos dados foi desenvolvido em linguagem Quickbasic 4.5. A figura 4 mostra o sistema automático desenvolvido.

A coluna de amalgamação consiste de uma coluna de quartzo preenchida com 201 mg de fio de ouro enrolados de forma aleatória. O aquecimento para liberação do

Hg amalgamado é feito com uma resistência construída com um fio de níquel-cromo submetida a uma tensão de 30 V através de um varivolt durante 30 s. Uma pré-coluna de vidro preenchida com cal sodada e lã de vidro é usada para retenção de vapores de água e de ácido.

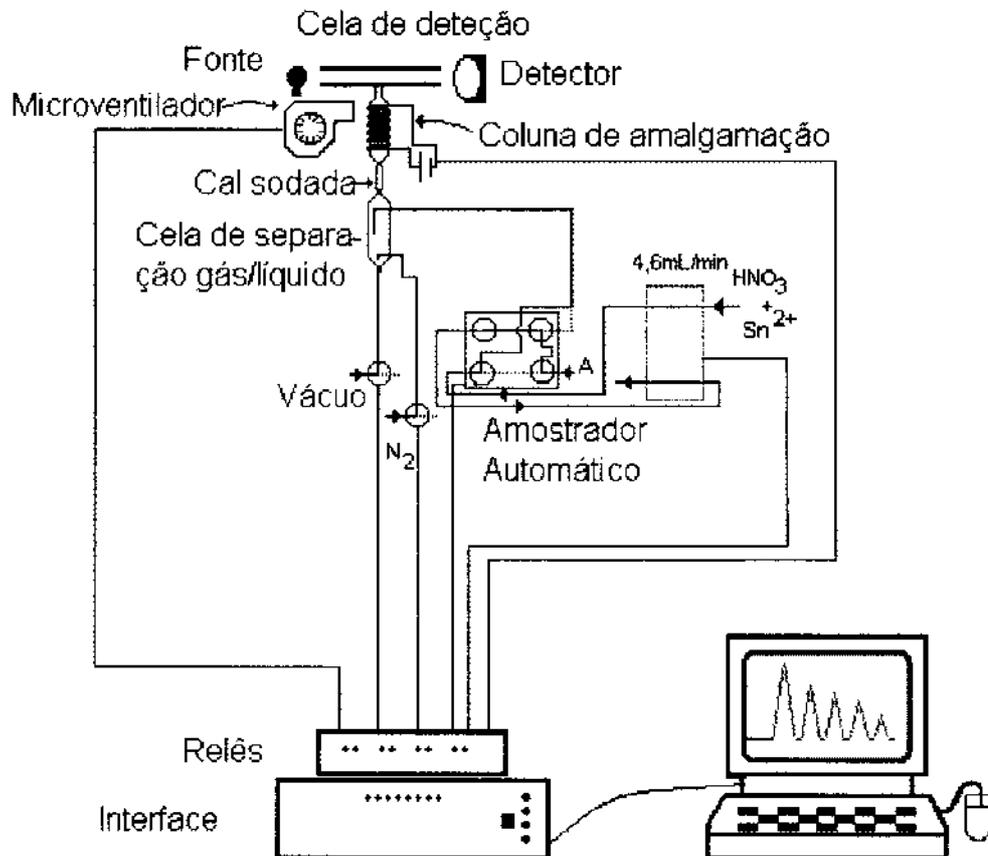
Neste sistema (figura 4), os reagentes  $\text{HNO}_3$  5% (V/V) e  $\text{SnCl}_2$  10% (P/V) (6:4) são transportados para a cela de separação gás/líquido por uma única linha. A amostra é injetada automaticamente na cela de reação através de um sistema composto por quatro válvulas solenóides. Outras duas válvulas controlam a entrada de  $\text{N}_2$ , responsável pelo arraste de Hg até a coluna de amalgamação, e vácuo para a posterior limpeza da cela de reação. O mercúrio dessorvido do ouro, após o aquecimento, é arrastado pelo  $\text{N}_2$  até a cela de detecção. Finalmente a coluna de amalgamação é resfriada com auxílio de um microventilador. Nesta etapa é também acionada a bomba de vácuo (presente no próprio analisador de mercúrio), para a limpeza do compartimento onde se localiza a cela de detecção. Em seguida, o sistema está apto para iniciar uma nova determinação (figura 5).

A calibração do equipamento é obtida a partir de soluções-padrão de mercúrio em concentrações adequadas à faixa de trabalho.

Como o método de absorção atômica do vapor a frio detecta apenas mercúrio elementar torna-se necessária a utilização de reações químicas para converter as diferentes espécies do metal para sua forma reduzida. Em uma amostra que contenha  $\text{Hg}^0$  e  $\text{Hg}^{2+}$ , pode-se determinar apenas a espécie reduzida, injetando-se a amostra sem o agente redutor. Na presença do agente redutor, determina-se mercúrio reativo<sup>1</sup> ( $\text{Hg}^{2+}$  e  $\text{Hg}^0$ ). A concentração de  $\text{Hg}^{2+}$  é obtida por diferença. Portanto, temos a possibilidade de especiação das formas inorgânicas.

---

<sup>1</sup> Por definição, o mercúrio obtido por redução com  $\text{Sn}^{2+}$  em amostras naturais é chamado de "mercúrio reativo", visto que o procedimento não reduz todas as formas de mercúrio inorgânico.



**Figura 4** - Sistema automático para determinação de Hg com uma etapa de amalgamação.

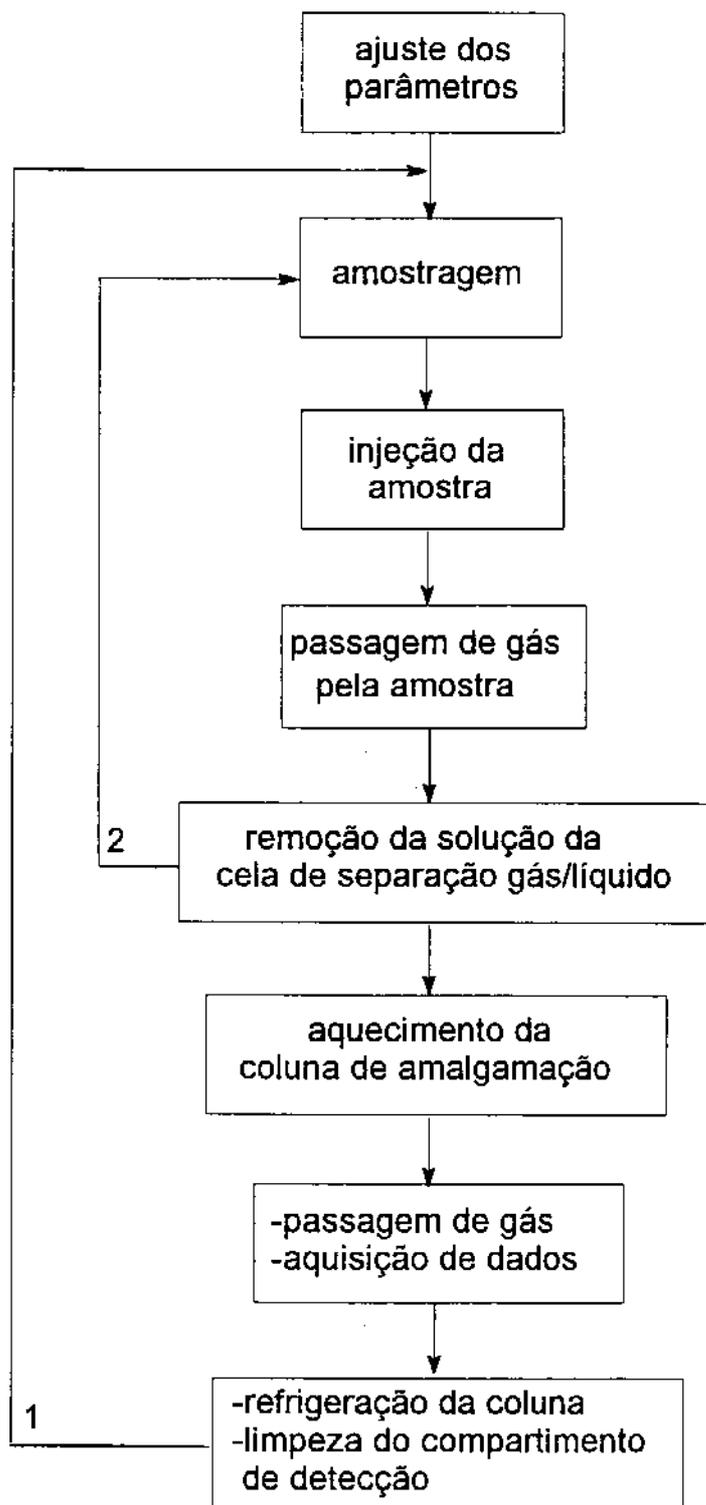


Figura 5 - Fluxograma para determinação de mercúrio com o sistema automático.

1- Ciclo de análise; 2- Etapa de amalgamação

O sistema automático permite fazer injeções sequenciais de amostra, ou seja, várias etapas de pré-concentração e posterior dessorção do mercúrio amalgamado.

Este sistema foi otimizado para se ter a melhor sensibilidade, reprodutibilidade e menor tempo de análise. Variou-se volume da amostra utilizando-se alças de amostragens de 540  $\mu\text{L}$  (tubo de Teflon<sup>®</sup>), 1910  $\mu\text{L}$  e 4100  $\mu\text{L}$  (tubo de vidro), vazão do gás, tempo de amostragem, tempo de injeção e tempo de purga com  $\text{N}_2$ . O limite de detecção foi calculado fazendo-se três vezes o desvio padrão do branco dividido pelo coeficiente angular da curva de calibração (Nomenclature, Symbols..., 1978; Temmerman *et alii*, 1985).

## 2.4. APLICAÇÕES DO SISTEMA DE DETERMINAÇÃO DE MERCÚRIO

### 2.4.1. APLICAÇÃO EM AMOSTRAS COM ALTOS TEORES DE Hg ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ).

#### 2.4.1.1. ADSORÇÃO DAS ESPÉCIES $\text{Hg}^{2+}$ e $\text{Hg}^0$ NO MATERIAL PARTICULADO EM SUSPENSÃO

O material particulado foi obtido a partir do sedimento coletado no Lago da Unicamp. O sedimento foi primeiramente peneirado em malha de nylon de 1 mm, em seguida seco à temperatura ambiente e peneirado novamente em peneiras de 200 e 400 mesh.

Nos experimentos de adsorção usaram-se dois béqueres de 2 L sob agitação constante. Um dos béqueres recebeu 150 mg de material particulado de granulometria determinada, em 1,5 L de água destilada. O controle foi feito usando apenas 1,5 L de água destilada. Ambos foram contaminados com a solução estoque de mercúrio, de modo que a solução final apresentasse uma concentração de  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  do íon  $\text{Hg}^{2+}$ . Este experimento foi repetido utilizando-se concentrações de 10 e 100  $\text{mg L}^{-1}$  de material particulado, bem como com granulometrias de 200 e 400 mesh, além do sedimento "in natura".

Os experimentos foram realizados também com mercúrio metálico na concentração de  $1 \text{ g L}^{-1}$ . A partir dos resultados obtidos foi feito um ajuste matemático, chegando a uma equação que descreve o processo de adsorção do mercúrio neste material particulado.

#### 2.4.1.2. SOLUBILIDADE DE Hg

##### 2.4.1.2.1- Solubilidade de $\text{Hg}^0$ em águas naturais

Nos experimentos com águas naturais, usaram-se 3 béqueres de 2 L sob agitação constante. Um dos béqueres recebeu 1,5 L de água de mar (Ubatuba-SP) e

outro recebeu 1,5 L de água doce (Lago da UNICAMP). O controle foi feito com 1,5 L de água destilada. As soluções foram contaminadas com  $1 \text{ g L}^{-1}$  de  $\text{Hg}^0$  e a concentração de  $\text{Hg}^0$  e  $\text{Hg}^{2+}$  monitorada em intervalos de tempo pré-estabelecidos. As amostras de água doce foram centrifugadas antes da determinação. Fez-se também um experimento similar usando-se uma solução 0,1 M de NaCl.

Foram monitoradas as seguintes variáveis: temperatura, pH, condutividade, concentração de cloreto e concentração de material particulado. Os experimentos foram conduzidos até atingir um provável equilíbrio.

#### 2.4.1.2.2- Solubilidade de $\text{Hg}^0$ em diferentes valores de pH e Força Iônica

O estudo da solubilidade da espécie  $\text{Hg}^0$  em diferentes valores de pH foi feito utilizando-se o seguinte procedimento: 1,5 L de água destilada foram contaminados com 1,5 g de mercúrio metálico em béquer de 2,0 L. A força iônica foi ajustada em 0,1 M de  $\text{NaNO}_3$  e a solução agitada magneticamente. Este procedimento foi realizado à temperatura ambiente, para valores de pH iguais a 4,0, 7,0 e 9,0. Para o estudo de força iônica foi usado o mesmo procedimento descrito acima, ajustando-se sempre o pH em 7 e variando-se a força iônica para as seguintes concentrações de  $\text{NaNO}_3$ : 0,01, 0,10, 0,25, 0,50 e 1,00 M. Foram feitas determinações de Hg total inorgânico e  $\text{Hg}^0$ .

#### 2.4.1.2.3- Solubilidade em várias concentrações de $\text{Hg}^0$

Além do experimento realizado com água destilada e  $1 \text{ g L}^{-1}$  de  $\text{Hg}^0$ , foi realizado um experimento similar ao descrito acima, utilizando  $10 \text{ g L}^{-1}$  e  $100 \text{ g L}^{-1}$  de  $\text{Hg}^0$ . Fez-se ainda um experimento usando-se  $100 \text{ g L}^{-1}$  de  $\text{Hg}^0$  nas mesmas condições descritas por Glew e Hames (1971).

#### 2.4.1.2.4- Determinação de pH e cloreto

O pHmetro foi calibrado com os tampões ftalato e fosfato sob agitação. O pH das soluções usadas nos experimentos foi determinado com a introdução do eletrodo de vidro no béquer e a leitura realizada sob agitação.

A quantificação potenciométrica de cloreto por eletrodo seletivo e eletrodo de referência de dupla junção foi realizada com amostra de água de mar e água doce diluídas em 100 mL de uma solução de  $\text{NaNO}_3$  0,1 M. A leitura do potencial foi feita sob agitação constante. Uma curva de calibração para cloreto foi feita com uma solução de KCl de  $100 \text{ g L}^{-1}$ , em solução 0,1 M de  $\text{NaNO}_3$ , com a finalidade de se manter a força iônica do meio constante.

#### 2.4.1.2.5- Material Particulado.

Para determinação de material particulado nas águas naturais foram usadas membranas GF/C que foram previamente lavadas com 1 L de água destilada e em seguida secas em estufa a  $100^\circ\text{C}$ , por duas horas. Estas foram pesadas e usadas para filtrar as soluções de interesse. As membranas foram levadas novamente à estufa nas mesmas condições citadas acima e em seguida pesadas obtendo-se por diferença a massa de material particulado.

#### 2.4.1.3. DETERMINAÇÃO DE Hg EM AMOSTRAS DE CABELO E PEIXE

Foram realizadas determinações de mercúrio total em amostras liofilizadas de cabelo (UnB.H-001) e peixe (UnB.F-002) fornecidas pela Universidade de Brasília (DF).

A digestão das amostras UnB.H-001 e UnB.F-002 foram feitas em chapa de aquecimento utilizando-se uma determinada massa da amostra, 8 mL de ácido nítrico concentrado e 2 mL de água destilada. A solução de digestão foi aquecida por aproximadamente 30 minutos à  $90^\circ\text{C}$  e em seguida foi transferida para um balão

volumétrico de 10 mL e o volume completado com água destilada. As amostras foram determinadas em seguida no analisador de mercúrio.

#### **2.4.2. APLICAÇÃO EM AMOSTRAS COM BAIXOS TEORES DE Hg (ng L<sup>-1</sup>).**

##### **2.4.2.1. COMPLEXAÇÃO DE MERCÚRIO EM MATÉRIA ORGÂNICA DISSOLVIDA**

O estudo da complexação de mercúrio em matéria orgânica foi realizado utilizando-se uma série de soluções contaminadas com íons mercúricos. Foram feitas soluções com água destilada (controle) e Igarapé do Inácio (Manaus-AM). As águas foram contaminadas com concentrações de 250, 500, 750 e 1000 ng L<sup>-1</sup> de Hg<sup>2+</sup>. Estas soluções foram feitas em duplicatas sendo que em uma delas adicionou-se ácido nítrico concentrado com uma concentração final de 2%. Soluções não contaminadas com mercúrio foram usadas como branco.

Determinações de mercúrio reativo (mercúrio reduzido pelo SnCl<sub>2</sub>) foram realizadas nestas soluções em função do tempo, no sentido de acompanhar o processo de complexação sendo que o mesmo altera o chamado "mercúrio reativo".

Nas águas naturais foram realizadas determinações de carbono orgânico total (COT) através de um Analisador de Carbono Orgânico Total, o qual utiliza o método da oxidação catalisada em altas temperaturas. Neste método a amostra é injetada em uma câmara de reação contendo um catalisador oxidativo em um forno de 680°C. A amostra é vaporizada e o -carbono orgânico é oxidado a CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O. O CO<sub>2</sub> (proveniente da oxidação e o inorgânico) liberado é carregado até um detector de infravermelho não dispersivo onde é quantificado. Como a medida refere-se a carbono total, o carbono inorgânico é quantificado com a acidificação da amostra, onde o CO<sub>2</sub> liberado é medido da mesma maneira que o carbono total. A concentração de carbono orgânico é obtido por diferença.

As medidas de pH, condutividade e oxigênio dissolvido foram feitas no campo utilizando um medidor portátil para campo (Corning). As calibrações foram feitas com soluções padrão que acompanhavam o medidor.

#### 2.4.2.2. DETERMINAÇÃO DE MERCÚRIO EM ÁGUAS NATURAIS A NÍVEL DE TRAÇO

Coletaram-se amostras de água do Rio Jundiá, Rio Atibaia, Córrego Anhumas (região de Campinas-SP) e Igarapés do Inácio e do Paulista (Manaus-AM) em frascos de vidro, preservando as amostras com 2,5 mL de ácido nítrico concentrado (Nuclear) para 500 mL de amostra.

As amostras foram injetadas diretamente no sistema automático para determinação de mercúrio, utilizando-se 3 etapas de amalgamação antes do aquecimento da coluna. Uma digestão da amostra também foi feita para determinar mercúrio total. Para isso, utilizaram-se 5 mL de amostra e 5 mL de ácido nítrico concentrado. As digestões foram feitas em forno Microondas por 5 minutos a uma potência média-baixa (350 W) em uma bomba de Teflon<sup>®</sup> e em seguida transferidas para um balão volumétrico de 25 mL e o volume completado com água destilada. As amostras foram determinadas logo em seguida.

Um outro tratamento das amostras da região de Campinas-SP foi testado para determinação de Hg total em comparação com o método citado acima. Este tratamento consiste na adição de 5 mL de uma solução de BrCl em 1 L de amostra. A solução resultante é deixada em repouso por alguns minutos e em seguida é adicionada uma solução de hidroxilamina 12% para destruição do Br<sub>2</sub> remanescente e a amostra é então determinada no sistema automático.

Nestas amostras também foram realizadas determinações de carbono orgânico total (COT) como descrito no item 2.4.2.1.

3

*Resultados*

*e*

*Discussão*



### 3.1. SISTEMA AUTOMÁTICO PARA DETERMINAÇÃO DE Hg COM UMA ETAPA DE AMALGAMAÇÃO

Apesar do sistema para determinação de Hg descrito por Pasquini *et alii* (1988) ser de grande simplicidade, alta reprodutibilidade e baixo limite de detecção ( $0,2 \mu\text{g L}^{-1}$ ) frente a muitas outras técnicas, tornou-se necessário a introdução de uma coluna de amalgamação de Hg para melhorar o limite para determinação de Hg em águas naturais ou mesmo em estudos que simulam condições naturais. Segundo Cossa *et alii* (1995), o mercúrio dissolvido em águas naturais está presente a nível de picomolar ( $0,2\text{-}100 \text{ ng L}^{-1}$ ) e em alguns casos em níveis menores.

Com a introdução da coluna de amalgamação tornou-se necessária a modificação no sistema FIA e posterior automação. Verificou-se, por exemplo, que não havia necessidade das soluções de  $\text{HNO}_3$  e  $\text{SnCl}_2$  estarem em linhas de fluxo separadas e desta forma, ambas poderiam estar presentes em um mesmo frasco e serem carregados por uma única linha.

Observaram-se contaminações de mercúrio no sistema através do alto sinal obtido com o branco. Foi possível diminuir este efeito com o borbulhamento de  $\text{N}_2$  na solução de  $\text{SnCl}_2$  antes de sua utilização. Como o meio é redutor, pressupõe-se que todo o Hg esteja na forma elementar e com a passagem de nitrogênio, ele seja carregado para fora do frasco.

O nitrogênio, que antes confluiu com a amostra antes da cela de separação, passou a entrar pela parte inferior desta câmara, promovendo uma maior eficiência no arraste dos átomos de  $\text{Hg}^0$  da solução, após sua redução.

A primeira tentativa para introdução de uma coluna de amalgamação foi feita com fios de ouro em uma coluna de quartzo acoplada ao sistema FIA. A coluna de cal sodada foi utilizada no sistema antes da coluna de ouro para retenção de vapores de água e ácido que estavam interferindo na quantificação e danificando a coluna de ouro. No entanto, este adsorvente deve ser trocado diariamente para que não adsorva Hg quando estiver úmido. Este procedimento foi usado também por outros autores (Liang e Bloom, 1993; Fitzgerald e Gill, 1979; Winfield *et alii*, 1994). Temmerman *et alii* (1985) utilizam  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$  como adsorvente e sua recuperação é feita com fluxo de  $\text{N}_2$  antes da conexão da coluna de adsorvente ao sistema. Corns *et alii* (1992), por sua vez, utilizam tubos com membranas semi-permeáveis secantes, as quais são recuperadas constantemente com fluxo de gás. A opção por cal sodada, neste

trabalho, foi devido ao seu baixo custo, facilidade no manuseio e disponibilidade no laboratório.

As determinações manuais de mercúrio envolvendo uma etapa de amalgamação mostrou-se, no entanto, de baixa reprodutibilidade. Este fato teve sua causa principal no aumento do número de operações necessárias para uma determinação, dificultando o seu controle manual. Desta forma, tornou-se necessário o desenvolvimento de um sistema automático que pudesse controlar as diversas etapas da determinação.

Este sistema foi otimizado com alça de amostragem de 540  $\mu\text{L}$ , 1910  $\mu\text{L}$  e 4100  $\mu\text{L}$ , variando vazão de gás, tempo de amostragem, tempo de injeção e tempo de purga (tabela 3).

Tabela 3 - Condições experimentais para o sistema automático

Alça de amostragem ( $\mu\text{L}$ )	540	1910	4100
Vazão do gás ( $\text{mL min}^{-1}$ )	70	93	93
Tempo de amostragem (s)	20	40	70
Tempo de injeção (s)	15	50	75
Tempo de purga (s)	30	45	55

A vazão do gás foi controlada para que houvesse uma maior eficiência na transferência de  $\text{Hg}^0$  da fase líquida para a fase gasosa e também no arraste para a coluna de amalgamação e cela de detecção. O aumento na vazão de gás foi devido a um aumento do volume de amostra e da cela de separação gás/líquido. A vazão do gás é um parâmetro muito importante. Uma vazão baixa de nitrogênio diminui a sensibilidade do método. Por outro lado, vazões muito altas podem levar pequenas gotas de água para a coluna de cal sodada e reter mercúrio, diminuindo o sinal analítico.

O tempo de amostragem foi variado para cada alça para que houvesse um tempo maior de limpeza e total preenchimento da alça. O tempo de injeção foi ajustado para garantir que toda a amostra fosse carregada pelo reagente até a cela de separação gás/líquido.

O tempo de purga foi outro parâmetro importante na remoção de  $\text{Hg}^0$  da solução. Os tempos apresentados na tabela 3 foram os que apresentaram maior sinal de Hg quando utilizados, ou seja, maior eficiência na remoção do  $\text{Hg}^0$  da fase líquida.

O tempo de aquecimento e resfriamento da coluna, por sua vez, não foram alterados com o volume da amostra. Obteve-se um tempo de 30 s para o aquecimento. A temperatura obtida na coluna com estas condições de aquecimento foi de 320°C, suficiente para dessorver todo o mercúrio amalgamado, mesmo em altas concentrações. O tempo de resfriamento foi de 75 s, tempo necessário para que a coluna estivesse à temperatura ambiente antes de se iniciar a amalgamação de Hg da próxima amostra.

Após o estabelecimento destas condições foram realizados estudos para avaliar o limite de detecção do sistema. Os valores obtidos estão apresentados na tabela 4. A partir destes resultados é possível observar, inicialmente, que o aumento da alça de amostragem proporciona uma diminuição do limite de detecção. O mesmo é observado quando são feitas várias etapas de amalgamação com uma mesma alça.

Tabela 4 - Limite de detecção e frequência de injeções

Alça de 540 $\mu$ L		
Nº de amalgamações	LD* (ng L <sup>-1</sup> )	Amostras/h
1	37,5	19
2	36,0	12
3	26,6	10
Alça de 1910 $\mu$ L		
Nº de amalgamações	LD (ng L <sup>-1</sup> )	Amostras/h
1	18,3	12
2	7,9	8
3	5,3	6
Alça de 4100 $\mu$ L		
Nº de amalgamações	LD (ng L <sup>-1</sup> )	Amostras/h
1	11,6	10
2	10,3	6

\* Limite de Detecção

Um melhor limite de detecção é observado principalmente quando se compara a alça de 540  $\mu$ L e 1910  $\mu$ L. Por outro lado, quando comparamos a alça de 1910  $\mu$ L com a de 4100  $\mu$ L, observamos que é possível obter melhores resultados com a alça menor. Por exemplo, quando é empregada a alça de 1910  $\mu$ L com duas etapas de

amalgamação (volume total de amostra=3820  $\mu\text{L}$ ) obtém um limite de detecção de  $7,9 \text{ ng L}^{-1}$  e com a alça de 4100  $\mu\text{L}$  obteve-se  $10,3 \text{ ng L}^{-1}$ . Como ambas as alças utilizadas, neste caso, foram construídas com tubos de vidro de 2,6 mm de diâmetro interno, é possível que a perda do limite de detecção observado para o último caso tenha sido consequência da adsorção de Hg da amostra nas paredes internas da alça, pelo fato desta apresentar uma maior área superficial. Desta forma é necessário que novos materiais utilizados na alça de amostragem sejam avaliados. Por outro lado, melhorando o limite de detecção, observa-se também uma menor frequência de injeção, devido ao aumento no tempo necessário para amostragem, tempo de injeção e tempo de purga. O mesmo é também observado pelo aumento dos volumes de amostra e número de etapas de amalgamações. Na figura 6 são mostrados os sinais típicos da curva de calibração realizada com alça de 1910  $\mu\text{L}$  e duas injeções sequenciais. Observa-se que estes sinais possuem boa reprodutibilidade, sendo que o desvio padrão relativo foi menor que 5%. A equação obtida para esta curva é  $y = 0,375x - 2,72$ , onde  $y$  é a altura do pico (em uma unidade arbitrária) e  $x$  é a concentração em  $\text{ng L}^{-1}$  com coeficiente de correlação de 0,9962.

Os resultados obtidos para o limite de detecção mostraram que a introdução da coluna de amalgamação e otimização do sistema melhorou o limite de detecção para Hg em águas naturais. Desta forma é possível determinar este metal a níveis de  $10 \text{ ng L}^{-1}$  utilizando um CVAAS, ou seja, 20 vezes melhor que o método descrito por Pasquini *et alii* (1988) (limite de detecção de  $0,2 \mu\text{g L}^{-1}$ ).

Esta faixa de trabalho pode ser considerada muito boa, levando-se em conta que os reagentes utilizados neste trabalho são de grau analítico e não supra puros. Além disso, o CVAAS não é considerado um método muito sensível para determinar Hg em baixas concentrações. Corns *et alii* (1991), por exemplo, consideram que o CVAAS tem a desvantagem de não realizar medidas a nível de traço, enquanto que utilizando o CVAFS, os autores obtiveram limite de detecção de  $10 \text{ ng L}^{-1}$ , similar ao obtido neste trabalho.

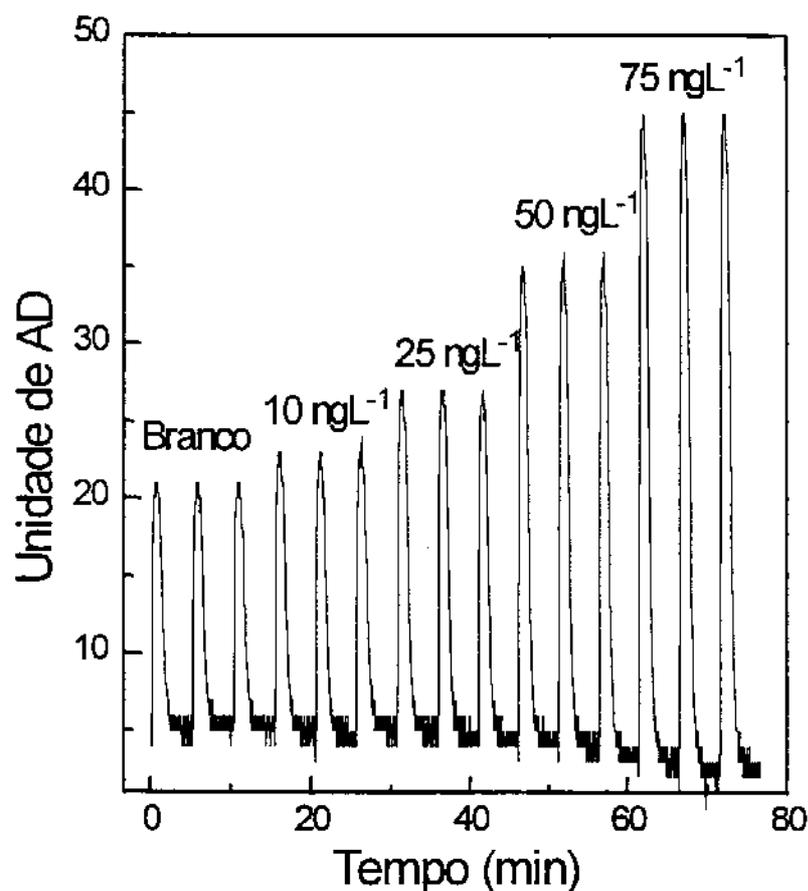


Figura 6 - Sinais analíticos obtidos com o sistema automático para determinação de mercúrio.

Stockwell (1994), através de um sistema completamente automático acoplado a um CVAFS obtém o mesmo limite. No entanto, a vantagem de seu sistema é a velocidade analítica (40 amostras/h). Winfield *et alii* (1994) também obtiveram um limite de 10 ng L<sup>-1</sup>, mas utilizaram um CVAFS e dois estágios de amalgamação. Por outro lado, alguns autores (Corns *et alii*, 1994; Cossa *et alii*, 1995; Janjic e Kiurski, 1994) desenvolveram métodos utilizando fluorescência atômica com limite de detecção variando desde 0,001 a 1 ng L<sup>-1</sup>. No entanto, existem diversas vantagens do sistema automático para determinação de Hg desenvolvido neste trabalho, como por exemplo:

a) **baixo volume de amostra:** alguns autores têm quantificado Hg em uma faixa de 10 ng L<sup>-1</sup>. Para tal, necessitam utilizar um volume de aproximadamente 50 mL (Zachariadis e Stratis, 1991; Stockwell, 1994; Liang e Bloom, 1993). Esta quantidade é uma desvantagem quando se trabalha com amostras como urina e sangue, ou não se tem disponibilidade de grande quantidade de amostra.

b) **baixo custo do aparelho de detecção:** o CVAAS é considerado um método de baixo custo e maior simplicidade quando comparado ao CVAFS e outros aparelhos para detecção de metal como por exemplo o AAS (Espectrofotômetro de absorção atômica).

c) **versatilidade em se trabalhar com amostras com diferentes faixas de concentração:** dependendo da concentração de Hg em uma determinada amostra, o sistema proposto pode ser modificado facilmente, bastando trocar a alça de amostragem, retirar a coluna de amalgamação e utilizar a subrotina apropriada do programa desenvolvido.

d) **repetibilidade:** o sistema automático desenvolvido torna possível obter um desvio padrão relativo menor que 5% para concentrações da ordem de  $10 \text{ ng L}^{-1}$ .

e) **baixo consumo de reagentes.**

As desvantagens do sistema estão na baixa velocidade analítica comparada com outras técnicas (Stockwell, 1994) e contaminação da linha quando se trabalha com concentrações muito altas e em seguida deseja-se trabalhar com uma faixa muito baixa. Este último item pode ser resolvido através de uma limpeza com solução de dicromato de potássio  $1 \text{ g L}^{-1}$ , hidroxilamina 12% e ácido nítrico 5%.

## 3.2. APLICAÇÕES DO SISTEMA DE DETERMINAÇÃO DE MERCÚRIO

### 3.2.1. APLICAÇÃO EM AMOSTRAS COM ALTOS TEORES DE Hg ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ).

#### 3.2.1.1. ADSORÇÃO DAS ESPÉCIES $\text{Hg}^{2+}$ e $\text{Hg}^0$ NO MATERIAL PARTICULADO EM SUSPENSÃO

Um estudo da cinética de adsorção de íons  $\text{Hg}^{2+}$  e da espécie  $\text{Hg}^0$  no material particulado em suspensão foi realizado para identificar em qual fração deste material o mercúrio tem uma maior afinidade.

De acordo com Thanabalasingam e Pickering (1985), o mercúrio presente em sistemas naturais está concentrado em mais de 90% no sedimento. Tanto mercúrio inorgânico como mercúrio orgânico tendem a se ligar fortemente à compostos orgânicos e óxidos como o de manganês que possui uma alta capacidade de adsorção.

Segundo Ramamoorthy e Rust (1978), a associação de metais pesados com sedimentos pode variar de fracas forças de Van der Waals para fortes ligações covalentes ou incorporação com a estrutura de cristais. Os autores demonstraram que a adsorção de mercúrio no sedimento está diretamente relacionada com a área superficial média das partículas, e que a mobilidade e persistência do metal no processo de adsorção é controlada pelo tipo de sedimento, natureza do metal ligante e sua química aquática.

Os resultados obtidos no estudo da adsorção dos íons  $\text{Hg}^{2+}$  pelo particulado encontram-se na figura 7. No eixo das ordenadas,  $C(t)$  representa a concentração de mercúrio detectada no tempo  $t$ , normalizada pela concentração do controle o qual não continha material particulado.

Conforme pode ser observado, a adsorção dos íons  $\text{Hg}^{2+}$  é inversamente proporcional ao diâmetro do particulado, sendo  $400 \text{ mesh} > 200 \text{ mesh} > \text{sedimento "in natura"}$ . Na suspensão contendo  $100 \text{ mg L}^{-1}$  de particulado, o tempo de meia-vida dos íons  $\text{Hg}^{2+}$  em solução é de aproximadamente 130, 15 e 5 minutos para os sedimentos "in natura", 200 e 400 mesh, respectivamente. O mesmo comportamento, porém em menor

escala, é observado para a suspensão contendo dez vezes menos material particulado, conforme é mostrado na figura 7.

O ajuste matemático da adsorção da espécie  $Hg^{2+}$  nos sólidos em suspensão foi feito partindo-se da seguinte equação:

$$dC/dT = a + bC \quad (I)$$

com o desenvolvimento matemático (Apêndice) chegou-se a uma equação final, a qual descreve a adsorção do mercúrio nas diferentes granulometrias do material particulado:

$$C(t) = (a + b)/b e^{bt} - a/b \quad (II),$$

onde  $a/b$  é a concentração de mercúrio na coluna d'água quando há a saturação deste metal no material particulado em solução.

As figuras 8, 9 e 10 apresentam os valores experimentais de  $C(t)$  comparados com aqueles modelados pela equação (II). A tabela 5 apresenta os valores das constantes  $a$  e  $b$ .

Tabela 5 - Constantes obtidas para as diferentes granulometrias.

	a	b
400 mesh	0,0244	0,1989
200 mesh	0,00898	0,07648
"in natura"	0,00785	0,02447

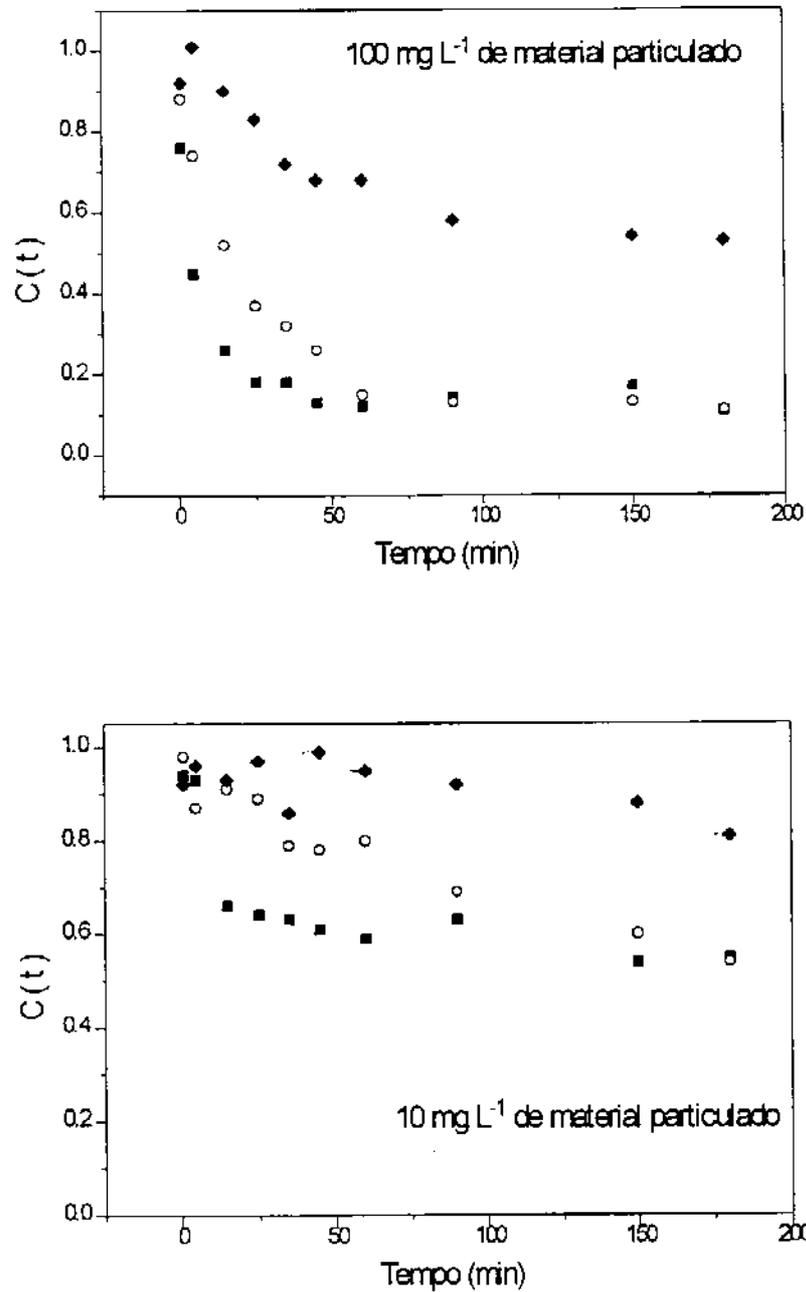


Figura 7 - Adsorção de íons  $Hg^{2+}$  no material particulado em função do tempo, variando a massa e a granulometria do particulado.  $[Hg^{2+}] = 10 \mu g L^{-1}$ , ■ 400 mesh; ○ 200 mesh; ◆ "in natura".

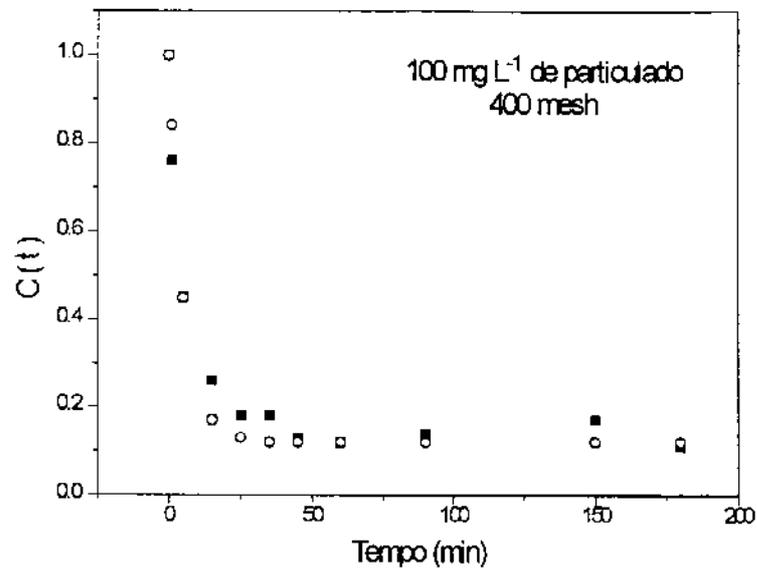


Figura 8 - Descrição da cinética de adsorção de íons Hg<sup>2+</sup> obtidos experimentalmente e por ajuste matemático. (400 mesh) ■ Experimental; ○ Ajuste.

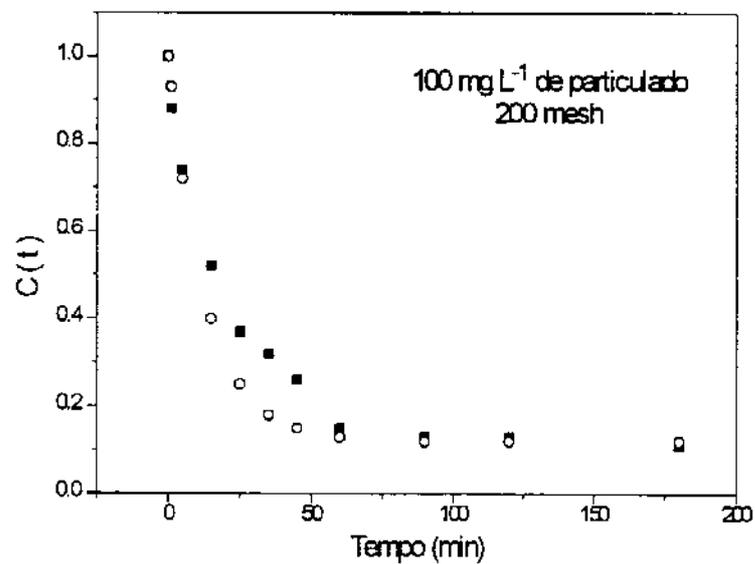


Figura 9 - Descrição da cinética de adsorção de íons Hg<sup>2+</sup> obtidos experimentalmente e por ajuste matemático. (200 mesh) ■ Experimental; ○ Ajuste.

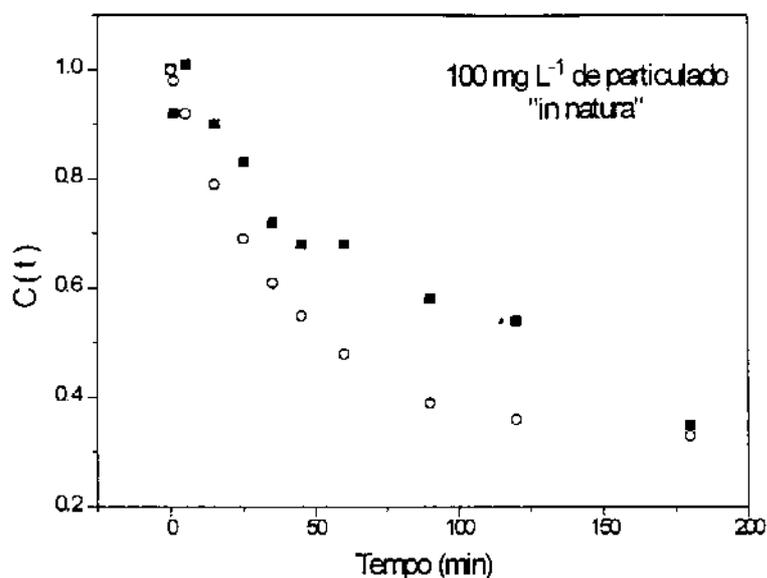


Figura 10 - Descrição da cinética de adsorção de íons  $\text{Hg}^{2+}$  obtidos experimentalmente e por ajuste matemático. ("in natura") ■ Experimental; ○ Ajuste.

Observa-se que a diferença entre o ajuste matemático e os dados experimentais são pequenos, levando-se em conta que nenhuma aproximação foi usada para tal tratamento, e que a curva ajustada descreve razoavelmente a cinética observada experimentalmente.

Nos estudos de dissolução de  $\text{Hg}^0$  com adição de material particulado pode-se observar a ocorrência de vários processos além da adsorção. Tais processos podem ser melhor constatados quando se avalia a concentração de Hg total inorgânico ( $\text{Hg}^{2+}$  e  $\text{Hg}^0$ ) e  $\text{Hg}^0$  no controle, onde se tem apenas água e mercúrio metálico. Parte do mercúrio metálico dissolvido pode ser perdido por volatilização na interface água/ar ou oxidado a íons mercúricos. A concentração da espécie  $\text{Hg}^{2+}$  é obtida por diferença das concentrações de Hg total e  $\text{Hg}^0$ . O mercúrio dissolvido por sua vez pode ser então adsorvido pelo material particulado.

Nos experimentos de dissolução de  $\text{Hg}^0$ , na ausência de particulado, a concentração de mercúrio inorgânico (ou seja,  $\text{Hg}^{2+}$  e  $\text{Hg}^0$ ) aumenta em função do tempo.

Após 480 minutos, a solução encontra-se em aparente equilíbrio, estando a concentração total de mercúrio inorgânico em solução, próxima de  $3,4 \mu\text{g L}^{-1}$  de Hg total, sendo que  $1,5 \mu\text{g L}^{-1}$  está na forma de  $\text{Hg}^{2+}$ .

Por outro lado, nos experimentos contendo material particulado, além dos processos de solubilização, volatilização e oxidação de mercúrio metálico, deve-se considerar também a adsorção ao material particulado. O controle, portanto, é utilizado para observar por comparação a adsorção do mercúrio dissolvido no material particulado.

Comparando-se nas figuras 11, 12 e 13, o perfil dos pontos obtidos para experimentos com material particulado e sistemas de controle, pode-se concluir que a adsorção segue a ordem de 400 mesh > 200 mesh > sedimento "in natura", como observado para a cinética de adsorção de  $\text{Hg}^{2+}$ . No sistema contendo material particulado de 400 mesh, 67% do Hg dissolvido foram adsorvidos, enquanto que com 200 mesh e "in natura" esta cifra foi de 53% e 18%, respectivamente.

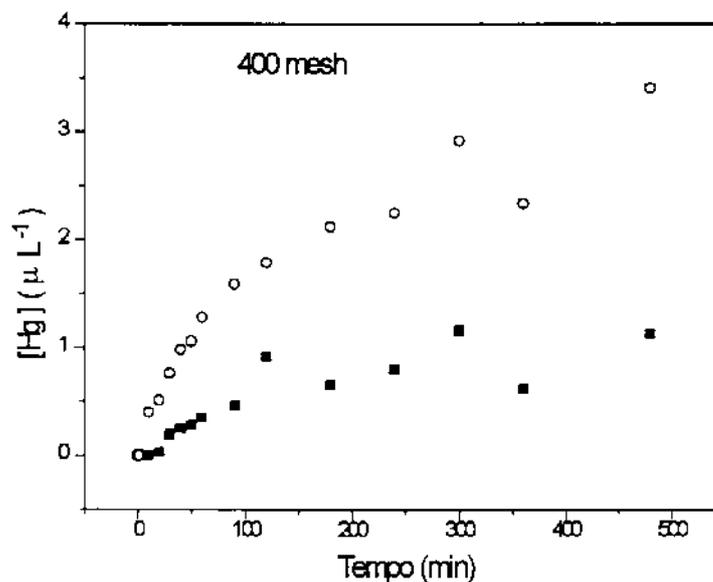


Figura 11 - Dissolução de  $\text{Hg}^0$  na presença e ausência de material particulado (400 mesh) .

$[\text{Hg}] = [\text{Hg}^{2+} + \text{Hg}^0]$ ; ○ Sistema sem particulado; ■ Sistema com particulado.

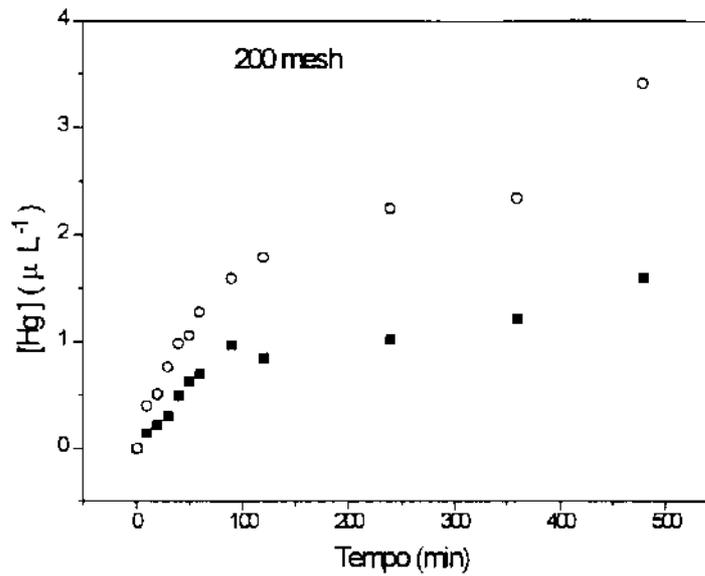


Figura 12 - Dissolução de  $Hg^0$  na presença e ausência de material particulado (200 mesh) .

$[Hg] = [Hg^{2+} + Hg^0]$ ; ○ Sistema sem particulado; ■ Sistema com particulado.

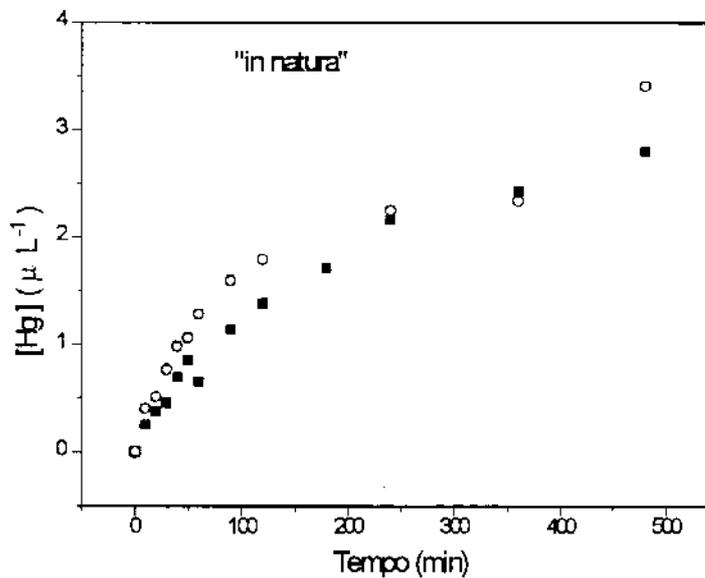


Figura 13 - Dissolução de  $Hg^0$  na presença e ausência de material particulado ("in natura") .

$[Hg] = [Hg^{2+} + Hg^0]$ ; ○ Sistema sem particulado; ■ Sistema com particulado.

Em rios e lagos, a fração de material particulado que está em suspensão geralmente é a mais fina a qual adsorve mercúrio e mantém o metal disponível na coluna d'água por mais tempo. Estas espécies Hg-particulado podem então ser adsorvidas pelo fitoplâncton e zooplâncton e por sua vez entrar na cadeia alimentar do sistema aquático. A dinâmica dos rios também contribui para a mobilização do Hg adsorvido ao longo do leito do rio, transportando o metal para regiões ainda não contaminadas.

### 3.2.1.2. SOLUBILIDADE DE Hg.

#### 3.2.1.2.1- Solubilidade de Hg<sup>0</sup> em águas naturais

A solubilidade de Hg metálico e a relação de equilíbrio de solução, assim como, a sua especiação, são necessárias para o conhecimento da química do mercúrio. Não é possível conhecer o verdadeiro impacto do aporte de Hg<sup>0</sup> nas regiões brasileiras próximas ao garimpo sem conhecer os processos físicos e químicos que envolvem este metal. O mercúrio elementar tem sido considerado pouco reativo em função de sua baixa mobilidade no meio ambiente e de sua baixa solubilidade.

A maior parte dos trabalhos apresentados pela literatura sobre solubilidade de mercúrio foram feitos em altas concentrações de Hg<sup>0</sup> (100 g L<sup>-1</sup> Hg por Sanemasa (1975) e Glew e Hames (1971), 22 g L<sup>-1</sup> por Onat (1973)), na ausência de oxigênio dissolvido e presença de agente redutor. A ausência de oxigênio e a adição de redutor adotada pelos autores é para evitar a formação das espécies Hg<sup>2+</sup> (Moser e Voigt, 1957; Choi e Tuck, 1962; Spencer e Voigt, 1968; Glew e Hames, 1971 e 1972; Onat, 1974; Sanemasa, 1975; Sanemasa *et alii*, 1981). Choi e Tuck (1962) e Spencer e Voigt (1968) usaram Hg radioativo em águas óxidas e comprovaram a oxidação do mercúrio elementar para Hg<sup>2+</sup>.

No entanto, estes estudos sobre solubilidade, além de serem pouco recentes, não se aplicam à realidade brasileira. Embora o aporte de Hg nos ambientes brasileiros seja principalmente na forma elementar líquido ou gasoso, as condições naturais são bem distintas daquelas encontradas nos trabalhos de laboratório já realizados. Além do mais, em ambientes naturais, as condições são óxidas, e a matriz é mais complexa, tendo a participação de diferentes íons, material particulado, matéria orgânica, diferentes valores de pH e outros fatores climáticos que fazem com que a solubilidade nestes ambientes naturais seja muito diferente daquela encontrada na literatura. Observa-se que a solubilidade do mercúrio obtida em laboratório atinge valores próximos de 60 µg L<sup>-1</sup> a 25°C (Tabela 6), enquanto que nas águas próximas a

garimpos (Rio Madeira) a concentração do metal na coluna d'água é de  $0,44 \mu\text{g L}^{-1}$  (Lacerda *et alii*, 1989).

Inicialmente realizou-se um experimento utilizando-se  $100 \text{ g L}^{-1}$  de  $\text{Hg}^0$  e as mesmas condições de solubilidade utilizada por Glew e Hames (1971), no sentido de avaliar se os dados citados na literatura poderiam ser reproduzidos. Observa-se pela tabela 6 que a concentração de Hg obtida no equilíbrio para este trabalho foi igual ou muito próxima dos resultados apresentados pela literatura. Os valores apresentados pelos diversos autores apresentam um desvio de 4% quando comparados entre si, portanto o valor obtido neste trabalho está dentro deste desvio, o que comprova a reprodução do experimento.

Tabela 6 - Solubilidade de mercúrio metálico em água ( $25^\circ\text{C}$ ).

$[\text{Hg}^0]$ ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Referência
60,0	Moser e Voigt (1957)
61,0	Onat (1974)
64,0	Sanemasa (1975)
63,0	Choi e Tuck (1962)
59,0	Glew e Hames (1971)
58,0	Spencer e Voigt (1968)
61,0	neste trabalho( $25,5^\circ\text{C}$ )*

\* Reprodução do experimento feito por Glew e Hames (1971)

Com o objetivo de chegar mais próximo da realidade brasileira, foram realizados experimentos de solubilidade de Hg onde se usou a concentração de  $1 \text{ g L}^{-1}$  de mercúrio elementar e condições óxidas (o  $\text{O}_2$  do meio não foi eliminado e não houve adição de agente redutor).

O primeiro experimento de solubilidade com baixa concentração de Hg foi feito usando-se água destilada (figura 14). A concentração de mercúrio total no equilíbrio foi de  $5,4 \mu\text{g L}^{-1}$  (tabela 7).

Tabela 7- Concentrações das espécies de mercúrio no equilíbrio nos experimentos de solubilidade ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ).

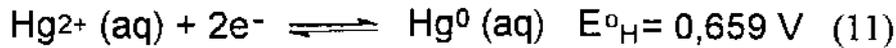
Sistema	$[\text{Hg}^{2+}]$	$[\text{Hg}^0](\text{aq})$	$[\text{Hg}^{2+} + \text{Hg}^0]$
água destil. <sup>1</sup>	3,2	2,2	5,4
água doce <sup>1</sup>	2,4	0,7	3,1
sol. 1g L <sup>-1</sup> Hg <sup>0</sup> 1*	4,4	2,6	7,0
sol. 10 g L <sup>-1</sup> Hg <sup>0</sup> 2*	2,9	12,9	15,9
sol. 100g L <sup>-1</sup> Hg <sup>0</sup> 2	-	60,7	-

1- 1g L<sup>-1</sup> de Hg<sup>0</sup>, 2- Ausência de oxigênio e adição de agente redutor

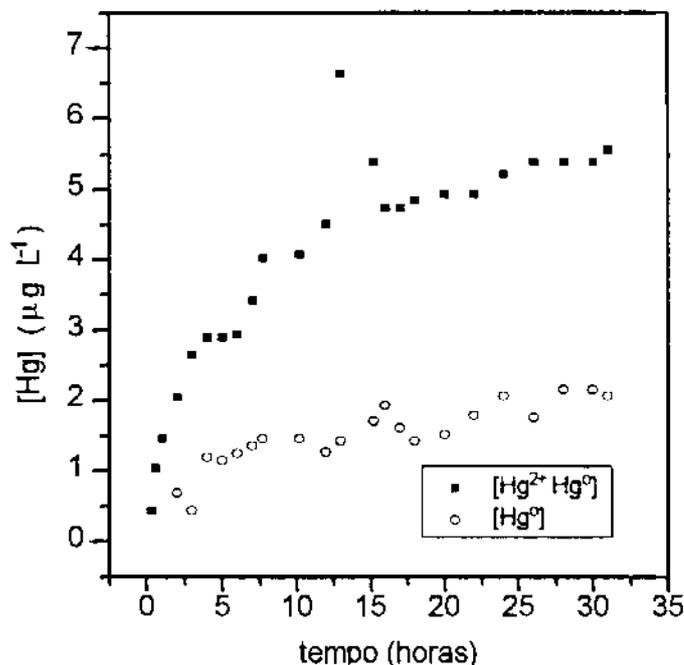
\* Sistemas em solução com força iônica constante (0,1M de NaNO<sub>3</sub>)

O baixo valor encontrado para mercúrio na coluna d'água, neste experimento em comparação à literatura, pode estar relacionado com a baixa concentração inicial de mercúrio elementar (1g L<sup>-1</sup>) e agitação branda usadas neste trabalho. Fazendo-se experimentos com 10 g L<sup>-1</sup> e 1 g L<sup>-1</sup> de Hg em solução com força iônica constante (0,1 M de NaNO<sub>3</sub>), observou-se que a concentração de mercúrio na fase aquosa depende da massa (ou área superficial) do mercúrio elementar (tabela 7). Observa-se também, que para 10 g L<sup>-1</sup> de Hg, a concentração das espécies Hg<sup>0</sup> é aproximadamente seis vezes maior que para 1 g L<sup>-1</sup>. A dependência da área superficial do mercúrio elementar foi comprovada com a reprodução de um dos experimentos citados na literatura o qual apresentou uma concentração de 61  $\mu\text{g L}^{-1}$  de Hg<sup>0</sup> no equilíbrio, quando partiu-se de 100 g L<sup>-1</sup> de metal (tabela 6). Um outro experimento utilizando esta mesma concentração foi realizado em presença de oxigênio, porém sem adição do agente redutor ao meio. O resultado obtido foi de 316  $\mu\text{g L}^{-1}$  de Hg total (Hg<sup>0</sup> + Hg<sup>2+</sup>), sendo 226  $\mu\text{g L}^{-1}$  de Hg<sup>0</sup> e 90  $\mu\text{g L}^{-1}$  de Hg<sup>2+</sup>, mostrando a grande influência da oxidação na solubilidade do mercúrio elementar. Spencer e Voigt (1968) já mostraram em seu trabalho que há um aumento na solubilidade de Hg com o processo de oxidação se não for adicionado um agente redutor no meio. O grau de oxidação ou redução do Hg é fortemente influenciada pela presença de ligantes

complexantes de mercúrio e do potencial redox do meio. O equilíbrio redox entre mercúrio elementar e íons mercúricos é dado pela equação abaixo (Bisogni, 1989):



Magalhães (1995) observou que o oxigênio e o dióxido carbono dissolvidos afetam a velocidade de dissolução/oxidação do mercúrio. O  $\text{CO}_2$  interfere no pH da solução e a presença de oxigênio é fundamental no processo de oxidação do  $\text{Hg}^0$ .



**Figura 14** - Solubilidade de  $\text{Hg}^0$  em água destilada em função do tempo  $[\text{Hg}] = [\text{Hg}^{2+} + \text{Hg}^0]$ , (26 °C).

Através da tabela 7 é possível observar que em água a dissolução/oxidação de mercúrio é pequena, e a quantidade de  $\text{Hg}^{2+}$  formado é maior do que a de  $\text{Hg}^0$  em sistemas oxigenados. Comparando-se água destilada com água doce, observa-se que na última a concentração da espécie oxidada é maior, sendo atribuído à presença de complexantes que aumentam a oxidação do metal.

O estudo realizado com uma amostra de água doce (lago da Unicamp) não filtrada (pH 7,1; COT-5,84 mg L<sup>-1</sup>), apresentou uma curva de dissolução/oxidação

similar aquela obtida com água destilada (figura 15), embora a concentração de Hg total no equilíbrio seja menor que a da água pura devido à alta concentração de material particulado presente na amostra ( $25 \text{ mg L}^{-1}$ ), parâmetro importante na diminuição de Hg na coluna d'água, como foi apresentado na sessão 3-2-1.1.

Estes resultados exemplificam os possíveis mecanismos a que está sujeito o mercúrio metálico quando é aportado nos rios e lagos próximos a garimpos, ou seja, uma pequena fração do mercúrio é dissolvido, sendo que desta fração, parte fica na coluna d'água e parte fica adsorvido ao material particulado em suspensão.

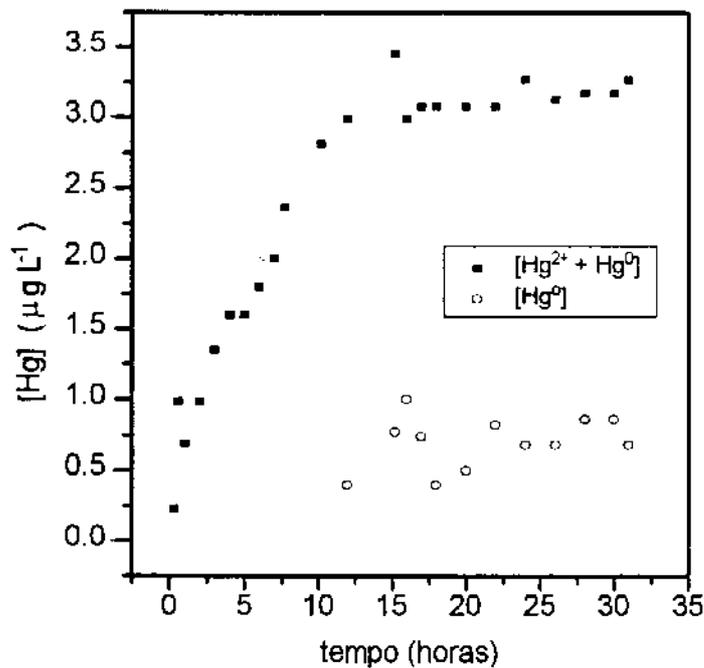


Figura 15 - Solubilidade de  $\text{Hg}^0$  em uma amostra de água doce em função do tempo  $[\text{Hg}] = [\text{Hg}^{2+} + \text{Hg}^0]$  ( $26^\circ\text{C}$ )

Já os estudos realizados sobre a solubilidade de mercúrio em solução aquosa eletrolítica e em água de mar são muito citados na literatura. Sanemasa (1981) mostra que a solubilidade do metal em soluções deste tipo é dependente da concentração e do tipo de sal presente na solução. Várias teorias concluem que o efeito do sal na

solubilidade de um não-eletrólito pode ser resultante de fenômenos como hidratação, forças de Van der Waals e pressão interna.

Glew e Hames (1972) estudaram a solubilidade de mercúrio em soluções salinas (NaCl 6,10 molar) em função da temperatura e observaram que a solubilidade do metal diminui até 55°C, e aumenta à temperaturas maiores que 60°C em relação às soluções contendo apenas água. Os resultados apresentados por Glew e Hames (1972) a 25°C foram de 33 e 59  $\mu\text{g L}^{-1}$  de mercúrio para soluções salinas e soluções aquosas, respectivamente. No entanto, a 70°C, a concentração foi de 224  $\mu\text{g L}^{-1}$  para soluções salinas e 181  $\mu\text{g L}^{-1}$  para soluções aquosas. É importante salientar que esses resultados estão relacionados com medidas de mercúrio elementar.

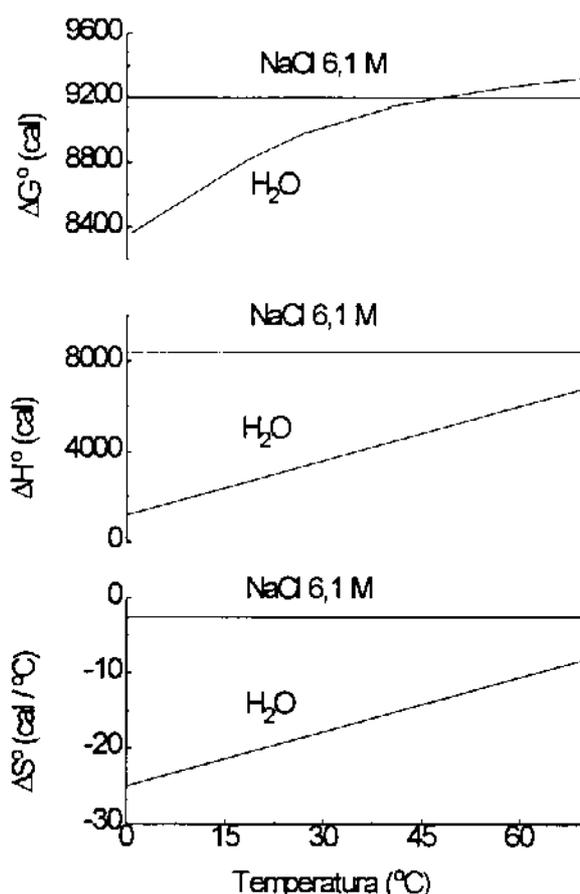
A diferença na solubilidade de mercúrio em soluções salinas em relação às soluções aquosas é explicada por Sanemasa (1975) pelo efeito "salting out". Este efeito corresponde a uma diminuição na solubilidade de um não-eletrólito em soluções iônicas, portanto explica a baixa solubilidade até 55°C em relação às soluções aquosas. O resultado obtido por Sanemasa para água de mar no equilíbrio foi de 54,9  $\mu\text{g L}^{-1}$  em contrapartida ao valor obtido com água pura que foi de 63,9  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

Outra mudança que ocorre em soluções salinas está relacionada às funções termodinâmicas, isto porque em presença de sais, como por exemplo cloreto de sódio, tem-se os íons sódio e cloreto ligados fortemente à água, não apresentando variação na sua estrutura em relação à temperatura no intervalo de 5 a 70°C (figura 16).

Por outro lado, em soluções contendo apenas água, a mudança de energia livre, entropia e entalpia são muito sensíveis à mudança de temperatura. Em altos valores de temperatura ocorre uma maior variação das funções termodinâmicas devido a grande mudança na estrutura da água. Tem-se portanto, que a entropia e entalpia para a transferência de Hg em NaCl entre 5 a 70°C é similar a transferência em água a 90°C.

O primeiro estudo realizado neste trabalho com soluções eletrolíticas foi feito com água de mar (Ubatuba-SP) com as seguintes características: pH 8,12, Carbono Orgânico Total 2,77  $\text{mg L}^{-1}$ , salinidade (S‰) 33,10 e 13  $\text{mg L}^{-1}$  de material particulado. Neste experimento pode-se observar (figura 17) que houve um aumento progressivo

na concentração de mercúrio chegando a um máximo de  $17,8 \mu\text{g L}^{-1}$  em 10 horas de agitação. A partir deste ponto iniciou-se um decaimento na concentração de mercúrio total, atingindo  $4,8 \mu\text{g L}^{-1}$  no equilíbrio.



**Figura 16** - Variação das funções termodinâmicas para a transferência de mercúrio em água e em solução de NaCl 6,10 molar.

Através de uma análise da figura 17, observa-se que há uma alta concentração das espécies oxidadas ( $\text{Hg}^{2+}$ ) durante a dissolução em águas deste tipo. Uma hipótese para este processo é a alta concentração de íons cloreto ( $19,3 \text{ g L}^{-1}$ ). A presença destes íons faz com que haja formação de complexos estáveis ( $\text{HgCl}_4^{2-}$ ,  $\text{HgCl}_3^-$ ,  $\text{HgCl}^+$ ,  $\text{HgCl}_2$ , etc.) favorecendo o aumento da concentração de íons mercúricos. Embora a literatura cite a eliminação de oxigênio e conseqüentemente o processo de oxidação de  $\text{Hg}^0$  não ocorra, o valor obtido por Sanemasa (1975) e Glew

e Hames (1972) no equilíbrio para água de mar foi menor do que o de água pura. Este dado coincide com o obtido neste trabalho,  $4,81 \mu\text{g L}^{-1}$  para água de mar e  $5,40 \mu\text{g L}^{-1}$  para água pura, no equilíbrio. No entanto, estes autores justificam este menor valor para água de mar usando a teoria do efeito "salting out" que ocorre em soluções eletrolíticas. Este efeito pode estar ocorrendo também nos experimentos realizados neste trabalho, já que se trata do estudo da solubilidade de um não-eletrólito em uma solução eletrolítica. Para comprovar este efeito e para eliminar possíveis propriedades da água de mar que poderiam estar interferindo na concentração de mercúrio, foi feito um experimento usando uma solução de NaCl 0,1 M e  $1 \text{ g L}^{-1}$  de  $\text{Hg}^0$ . Pode-se observar (figura 18) que a variação na concentração é muito similar, embora os valores sejam maiores devido a ausência de material particulado. A concentração no equilíbrio neste caso foi de  $8,10 \mu\text{g L}^{-1}$ .

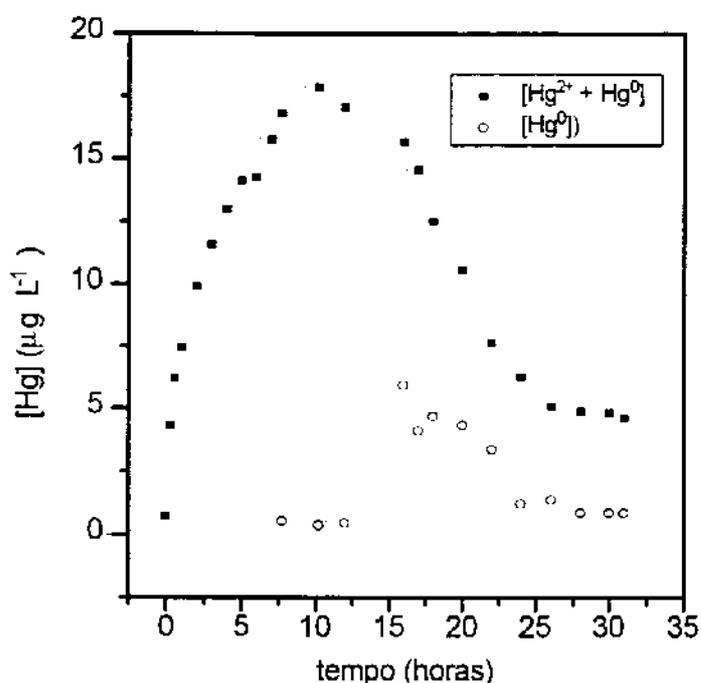


Figura 17 - Solubilidade de Hg em água de mar (Ubatuba-SP) em função do tempo,  $[\text{Hg}] = [\text{Hg}^{2+} + \text{Hg}^0]$  (26 °C)

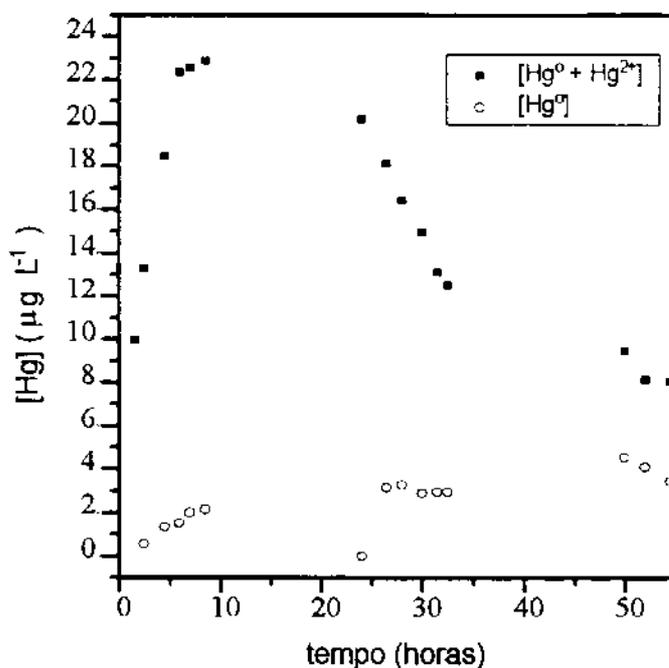
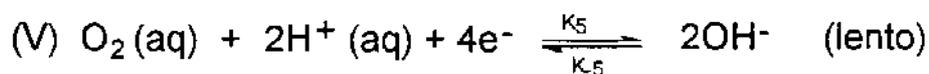
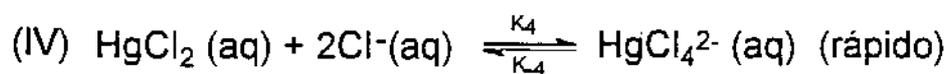
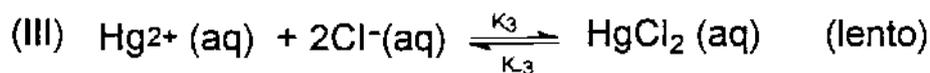
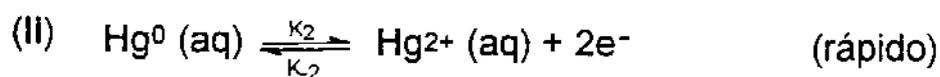
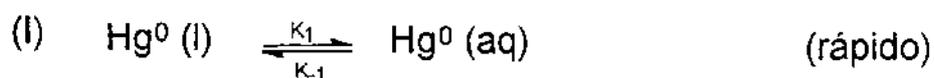


Figura 18 - Solubilidade de Hg em solução de NaCl 0,1M em função do tempo,  $[Hg] = [Hg^{2+} + Hg^0]$

Magalhães (1995) propôs em seu trabalho um mecanismo para dissolução/oxidação do Hg metálico em solução aquosa de NaCl, o qual é mostrado abaixo:



3.2.1.2.2- Solubilidade de  $\text{Hg}^0$  em diferentes valores de pH e Força Iônica

Outro tipo de experimento realizado em soluções eletrolíticas foi feito com  $\text{NaNO}_3$  em diferentes concentrações. Os resultados obtidos estão presentes na tabela 8 em comparação aos resultados da literatura:

Tabela 8 - Solubilidade de Hg em função da  $[\text{NaNO}_3]$  -  $[\text{Hg}]$  em  $\mu\text{g L}^{-1}$  no equilíbrio.

$[\text{NaNO}_3]$ (M)	Neste trabalho	Sanemasa (1981)
0,01	7,35	-
0,10	7,44	-
0,25	8,52	61,62
0,50	14,14	59,50
0,75	-	57,78
1,00	14,57	55,28

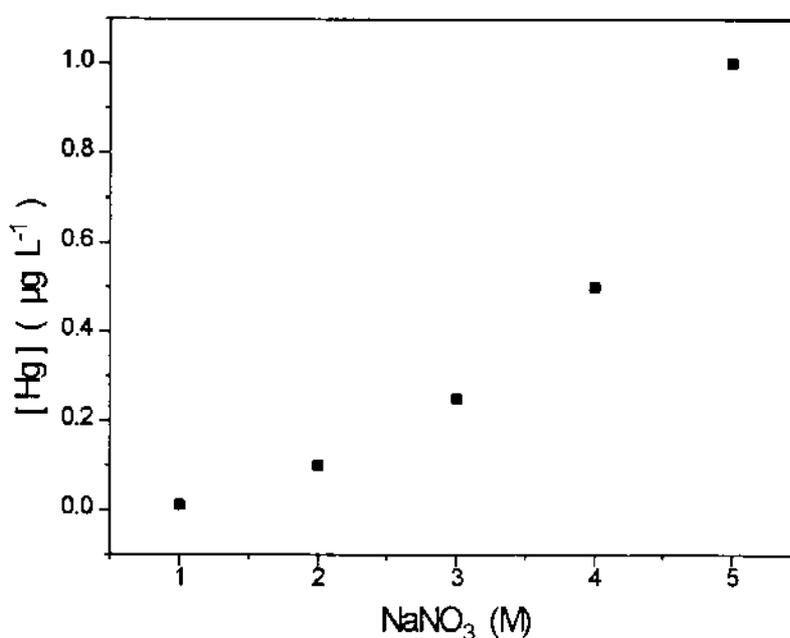


Figura 19 - Concentração de Hg no equilíbrio para estudos de solubilidade do metal em diferentes concentrações de  $\text{NaNO}_3$ .  $[\text{Hg}] = [\text{Hg}^{2+} + \text{Hg}^0]$

Primeiramente, deve-se ressaltar que os experimentos descritos na literatura são similares aqueles realizados para água pura, ou seja, com ausência de oxigênio e alta concentração de Hg ( $100 \text{ g L}^{-1}$ ). Observa-se, portanto, que a concentração de  $\text{Hg}^0$ , apresentada por Sanemasa (1981), diminui de acordo com o aumento da concentração de eletrólito, e neste trabalho há um aumento exponencial da concentração de Hg total ( $\text{Hg}^0 + \text{Hg}^{2+}$ ) (figura 19). Embora a concentração de sal de nitrato utilizada tenha sido igual e maior que a de cloreto no item anterior, a concentração de Hg neste meio foi menor. No caso da solução de NaCl 0,1 M, a solubilidade atingiu  $23,0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  e  $8,1 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  no equilíbrio, e na mesma concentração para o  $\text{NaNO}_3$  foi de  $7,4 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  no equilíbrio. Além do mais, o perfil da curva para  $\text{NaNO}_3$  é similar ao sistema com água destilada ou água doce. Schuster (1991) atribui este resultado ao fato do valor da constante de estabilidade para complexos de  $\text{Hg}^{2+}$  com  $\text{Cl}^-$  ser maior do que para complexos com  $\text{NO}_3^-$ .

Outro parâmetro importante na solubilidade e na química aquática do mercúrio é a variação de pH. Cheng Yan *et alii* (1994) fizeram estudos da concentração de mercúrio total e metilmercúrio em lagos da região de Adirondack (norte do estado de Nova Iorque-EUA), que são caracterizados por águas ácidas, baixa força iônica e altas concentrações de carbono orgânico dissolvido. Os resultados obtidos mostraram que existe um aumento na concentração de Hg total e Metil-Hg com a diminuição do pH. Na Amazônia, por exemplo, as águas do rio Negro apresentam valores excepcionalmente baixos de pH e condutividade, além de altas concentrações de carbono orgânico dissolvido. Estas condições encontradas no rio Negro são ideais para a metilação. Além disso, estas águas também contêm alta densidade de bactérias (Forsberg *et alii*, 1994). Neste sentido foram realizados experimentos de solubilidade em diferentes valores de pH (figura 20).

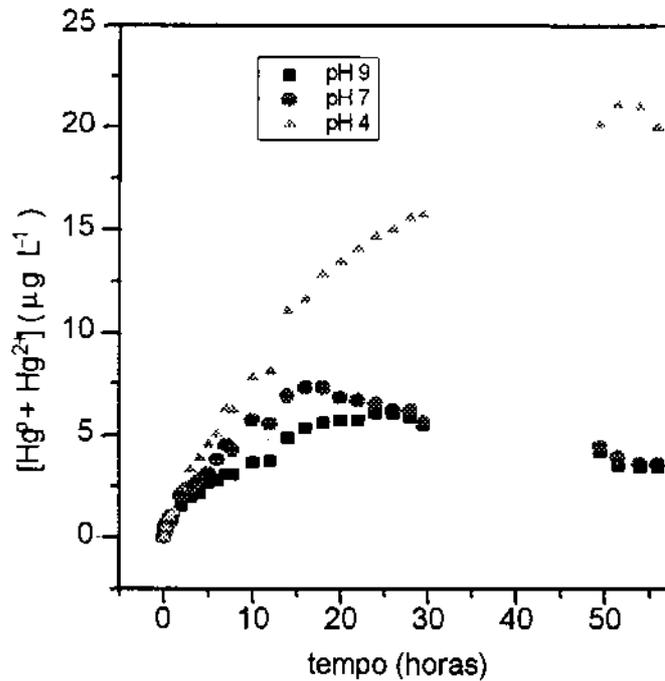


Figura 20 - Solubilidade de  $Hg^0$  em diferentes valores de pH.

Observou-se que em pH 4 a solubilidade de  $Hg^0$  é favorecida, atingindo um valor de  $20,0 \mu g L^{-1}$ , sendo  $3,6 \mu g L^{-1}$  de espécies  $Hg^0$ , ou seja, apenas 18% do mercúrio solubilizado encontra-se na forma reduzida. Já para pH 7 e 9 as espécies  $Hg^0$  são da ordem de 74% e 58%, respectivamente, do total de espécies inorgânicas (pH 7 =  $3,63 \mu g L^{-1}$  e pH 9 =  $3,42 \mu g L^{-1}$ ). Nos valores de pH 7 e 9, a solubilidade é praticamente igual, sendo pouco favorecida. No entanto, em pH 4 esta solubilidade é alta devido ao favorecimento da oxidação das espécies  $Hg^0$ , deslocando o equilíbrio de dissolução. Com estes dados pode-se ter uma pequena idéia da química do  $Hg^0$  em relação ao pH, nos rios da Amazônia. No caso do rio Madeira, que possui pH 6,71 (Forsberg *et alii*, 1994), pode-se dizer que a solubilidade é pouco favorecida com relação a este parâmetro. Por outro lado, no rio Negro (pH 4,67) (Forsberg *et alii*, 1994), a solubilidade é altamente favorecida, aumentando o potencial tóxico da coluna

d'água devido a alta concentração de espécies  $Hg^{2+}$  formadas (Jardim *et alii*, 1993) e o meio ideal para ocorrer a metilação (Forsberg *et alii*, 1994).

### 3.2.1.3. DETERMINAÇÃO DE Hg EM AMOSTRAS DE CABELO E PEIXE

As amostras de peixe (UnB-F002) e cabelo (UnB-H001) foram analisadas como parte do exercício de intercalibração de mercúrio. Os resultados obtidos estão apresentados na tabela 9 e 10. Observa-se que os valores para estas amostras, obtidos neste trabalho, foram muito próximos dos encontrados por outros laboratórios de universidades e centros de pesquisa do país.

Tabela 9 - Comparação dos valores de mercúrio total obtidos na intercalibração - Padrão: UnB-H001; Matriz: Cabelo.

n	20	1	1	3	20	4	2
Labor	I	II	III	IV	V	V	Unicamp
[Hg] $\mu g g^{-1}$	$7,6 \pm 0,6$	$6,1 \pm 0,3$	6,7	$7,61 \pm 0,11$	$7,48 \pm$ 0,23	$7,98 \pm$ 0,80	$7,01 \pm 1,48$

Tabela 10 - Comparação dos valores de mercúrio total obtidos na intercalibração - Padrão: UnB-F002; Matriz: Peixe.

n	4	3	1	1	3	27	2
Labor	I (ácida) <sup>1</sup>	I (básica) <sup>1</sup>	II	III	IV	V	Unicamp
[Hg] $\mu g g^{-1}$	$6,2 \pm 0,8$	$5,6 \pm 0,4$	$4,7 \pm 0,3$	5,0	$6,1 \pm 0,3$	$6,72 \pm 0,18$	$6,2 \pm 0,6$

1- ácida e básica corresponde ao tipo de digestão utilizada.

O exercício de intercalibração é muito importante porque avalia a exatidão de um método e pode ser usado para aferir o método periodicamente, dando maior confiabilidade aos resultados das amostras de interesse. Além disso, modificações ou

substituições de materiais no sistema podem ser avaliados através do exercício de intercalibração. O fato dos resultados obtidos neste trabalho estar muito próximo dos obtidos por outras universidades e centros de pesquisa confirma a eficiência e exatidão do método de determinação desenvolvido, uma vez que os participantes do processo são laboratórios que possuem uma rotina para determinação de mercúrio, além de grande experiência nesta área.

### 3.2.2. APLICAÇÃO EM AMOSTRAS COM BAIXOS TEORES DE Hg (ng L<sup>-1</sup>).

#### 3.2.2.1. COMPLEXAÇÃO DE MERCÚRIO EM MATÉRIA ORGÂNICA DISSOLVIDA

Muitos trabalhos têm apresentado a importância da complexação de mercúrio pela matéria orgânica dissolvida (MOD) (Allard e Arsenie, 1991; Cheng e Yan, 1994; Hudson *et alii*, 1994; Meili *et alii*, 1991). O mercúrio forma fortes complexos com substâncias húmicas. Estes complexos estáveis também podem levar a subsequente redução para Hg<sup>0</sup>, como por exemplo, por transferência de elétrons intracelular (Allard e Arsenie, 1991). Segundo Schuster (1991), a presença de matéria orgânica em solução, inibe a adsorção de Hg<sup>2+</sup> sobre a superfície de minerais. As substâncias húmicas, seriam assim, importantes para a especiação e mobilidade do mercúrio no ambiente aquático, agindo como fortes complexantes (e solubilizantes) e como agentes redutores (Allard e Arsenie, 1991). Cheng Yan (1994), por exemplo, observou em lagos Adirondack (norte de Nova Iorque), que a concentração de mercúrio total e metilmercúrio em lagos com concentrações de COT > 6 mg C L<sup>-1</sup> foram mais altas do que em lagos com concentrações de COT < 6 mg C L<sup>-1</sup>.

Devido a grande influência de altas concentrações de MOD na química do mercúrio, foram realizados experimentos preliminares com água proveniente da Bacia do Rio Negro (Amazonas), mais especificamente de um igarapé denominado "Igarapé do Inácio", para observação da concentração de mercúrio reativo em águas com altos teores de matéria orgânica. Como os métodos utilizados para determinar mercúrio em águas naturais utilizam normalmente SnCl<sub>2</sub> como agente redutor, apenas o mercúrio reativo é determinado, com isso em águas com níveis altos de matéria orgânica podem estar sendo avaliadas erroneamente, daí a importância de se avaliar quanto de mercúrio reativo persiste na coluna d'água, após a contaminação. Os resultados obtidos estão apresentados na figura 21.

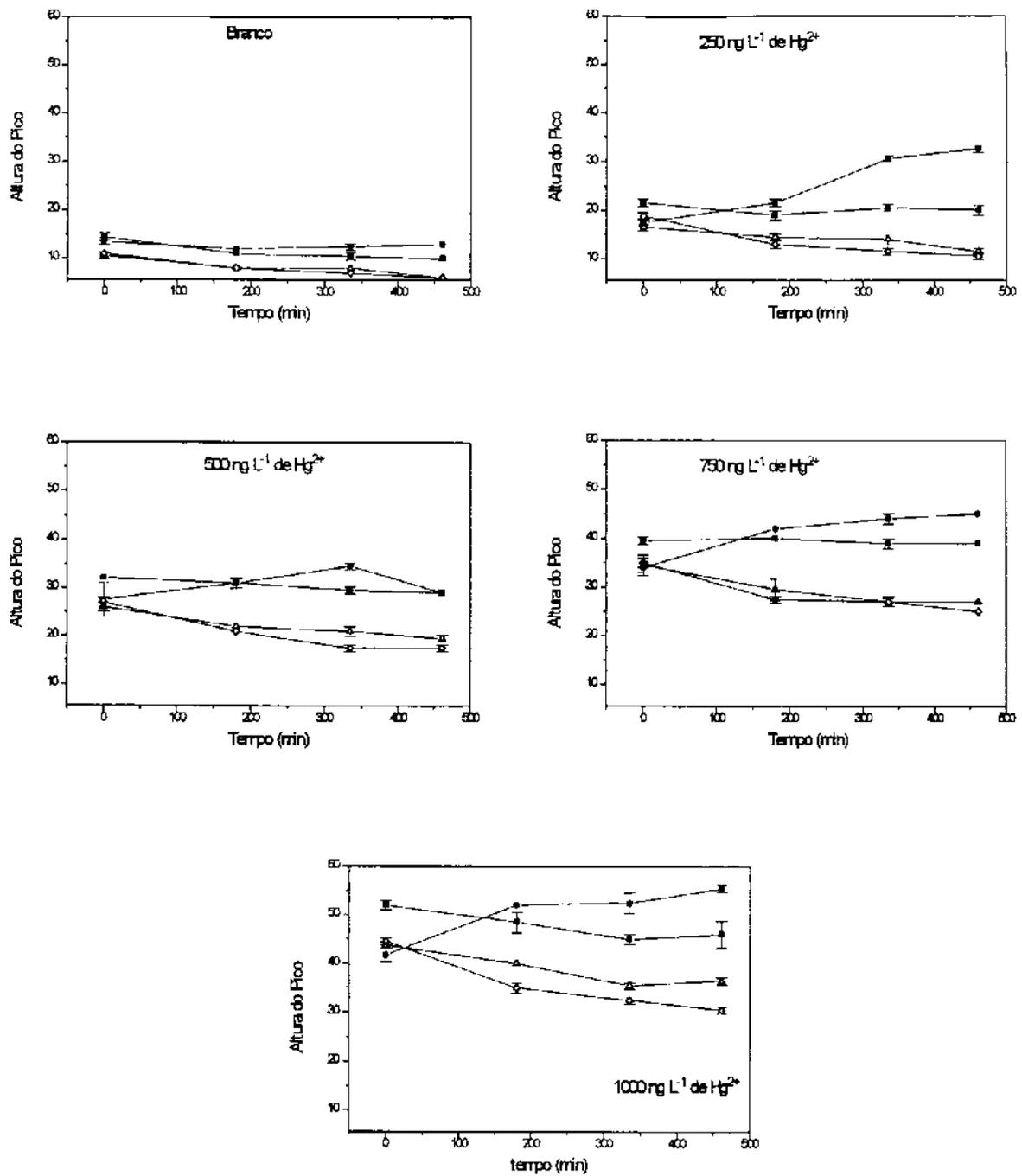


Figura 21 - Estudo da recuperação de mercúrio relativo adicionado em amostra natural com alta concentração de matéria orgânica dissolvida . ■ água destilada/ HNO<sub>3</sub> 2%; ● água destilada; △ Igarapé do Início; ○ Igarapé do Início/HNO<sub>3</sub> 2%.

As águas do Igarapé do Inácio possuem um pH de 4,11, condutividade de  $28,3 \mu\text{S cm}^{-2}$ , concentração de oxigênio dissolvido de  $5,5 \text{ mg L}^{-1}$  (69%) e COT  $18,5 \text{ mg L}^{-1}$ .

Através da figura 21, pode-se observar que para as amostras do Igarapé do Inácio, as quais possuem alta concentração de matéria orgânica dissolvida, a altura dos sinais analíticos foram bem menores, ou seja, a concentração de Hg reativo foi menor do que no sistema com água destilada, mostrando que está ocorrendo a complexação do mercúrio com a matéria orgânica. Observa-se também que a cinética de complexação é muito rápida no início, pois no tempo 0 o esperado seria que todos pontos coincidisse, mas o pequeno intervalo de tempo entre a adição de  $\text{Hg}^{2+}$  e a injeção foram suficientes para que ocorresse a complexação.

Com o aumento na formação de complexos Hg-MOD, a concentração de mercúrio reativo é menor, diminuindo assim o sinal analítico. De acordo com Meili *et alii* (1991), em muitos sistemas a influência do pH sobre a mobilidade de mercúrio e seu ciclo é resultado parcial da intercorrelação de pH com a concentração de substâncias húmicas. Estas substâncias geralmente tem alta capacidade complexante devido a presença de grupos carboxílicos em sua estrutura. Acredita-se também, que a presença de grupos sulfidrilas nestas substâncias possam aumentar a estabilidade destes complexos de mercúrio (Allard e Arsenie, 1991). Portanto, águas com altos teores de MOD apresentam valores muito baixos de mercúrio reativo, sendo que a maior parte deste está ligado à matéria orgânica.

### 3.2.2.2. DETERMINAÇÃO DE MERCÚRIO EM ÁGUAS NATURAIS A NÍVEL DE TRAÇO.

A concentração muito baixa de mercúrio em águas naturais faz com que seja difícil determiná-lo por métodos convencionais. Com a introdução da coluna de amalgamação e automação do sistema de determinação de mercúrio, este problema pode ser resolvido para águas que contêm baixos níveis de mercúrio. Para a aplicação deste sistema foram realizadas determinações de mercúrio em águas de rios próximos

às indústrias, mas que não possuíam aporte direto do metal, e em águas da bacia do Rio Negro (Amazonas), distantes de garimpos. Os resultados obtidos estão apresentados na tabela 11.

Tabela 11 - Concentração de mercúrio em águas naturais.

Amostras	[Hg] reativo (ng L <sup>-1</sup> )	[Hg] total (ng L <sup>-1</sup> )	COT (mg L <sup>-1</sup> )
Rio Atibaia <sup>1</sup>	15,4	148,0	4,2
Rio Jundiá <sup>1</sup>	< 5,0	217,0	22,3
Córrego Anhumas <sup>1</sup>	< 5,0	295,0	40,6
Igarapé do Inácio	< 5,0	32,2	18,5
Igarapé do Paulista	< 5,0	40,4	6,1

1 - Amostras coletadas no dia 02-06-95.

Através destes resultados foi possível observar que a concentração de mercúrio em águas naturais é baixa, quando diz respeito a mercúrio reativo, estando abaixo, inclusive do limite de detecção do sistema desenvolvido neste trabalho. Por outro lado, para mercúrio total as concentrações de mercúrio foram maiores em todas as águas estudadas.

Fazendo-se uma avaliação da concentração de mercúrio nas águas de rios e córrego da região de Campinas (SP), observa-se que a única amostra que apresentou mercúrio reativo foi a amostra do Rio Atibaia (amostra coletada no dia 02-06-95). Por outro lado, não foi possível detectar mercúrio reativo nas amostras do Rio Jundiá e Córrego Anhumas, embora a concentração de mercúrio total foi maior para estes dois casos. Acredita-se, que o aporte de mercúrio, via efluente industrial e doméstico, seja maior nestes casos.

Outra coleta de água dos rios e córrego da região de Campinas-SP foi realizada em outra data (09-08-95). Os resultados para mercúrio total através de dois métodos de digestão foram avaliados para estas amostras (tabela 12).

Tabela 12 - Concentração de mercúrio total em águas naturais utilizando dois métodos de digestão.

Amostras	[Hg] total (ng L <sup>-1</sup> )	[Hg] total (ng L <sup>-1</sup> )	COT (mg L <sup>-1</sup> )
	BrCl <sup>1</sup>	HNO <sub>3</sub> <sup>1</sup>	
Rio Atibaia	46,0	38,0	2,4
Rio Jundiá	13,1	< 5,0	38,0
Córrego Anhumas	49,0	38,0	22,9

<sup>1</sup> Digestões realizadas com BrCl e HNO<sub>3</sub>

Primeiramente, observa-se através da tabela 12 que os resultados encontrados para as amostras tratadas com BrCl e HNO<sub>3</sub> são diferentes, sendo que o primeiro possui valores mais altos de mercúrio. Este fato pode ser atribuído a maior eficiência do BrCl em destruir compostos organomercúricos do que o HNO<sub>3</sub>, aumentando-se assim a concentração de íons mercúricos que podem ser reduzidos pelos cloreto estano.

Em uma comparação com das tabelas 11 e 12, observa-se que a concentração de Hg nestas águas variou bruscamente, mostrando que possa ter ocorrido um aporte maior de mercúrio próximo a data da primeira coleta. Este aporte pode ser proveniente de efluentes de indústrias da região.

A baixa concentração de mercúrio encontrada nos igarapés com relação as amostras da região de Campinas-SP deve-se provavelmente ao pequeno aporte de mercúrio nestes sistemas. Como estes igarapés estão distantes de garimpos e indústrias, o mercúrio encontrado pode ser resultado de transporte atmosférico do metal para outras áreas.

O limite recomendado para águas potáveis pela OMS (Organização Mundial de Saúde) é de 2 µg L<sup>-1</sup>, ou seja, muito maior do que o encontrado nestas águas (W.H.O., 1990). No entanto, este mercúrio está disponível na coluna d'água para assimilação e acumulação pela biota.

4

# Conclusão



Podemos concluir com este trabalho que as modificações e adaptações realizadas junto ao espectrofotômetro de absorção atômica do vapor frio (CVAAS) foram úteis para melhorar o limite de detecção do sistema, aumentar a reprodutibilidade e tornar possível a realização de experimentos para o estudo da química do mercúrio em ambientes aquáticos.

Com a introdução da coluna de amalgamação no sistema FIA, com várias etapas de pré-concentração, foi possível melhorar o limite de detecção do método. A automação foi de grande importância, visto que as diversas etapas durante a análise poderiam prejudicar a reprodutibilidade dos dados devido principalmente à fadiga do analista. Com uma alça de amostragem de 1910  $\mu\text{L}$  e três injeções sequenciais (5730  $\mu\text{L}$  de amostra) foi possível obter um limite de 5,3  $\text{ng L}^{-1}$  com uma frequência de injeção de 6 amostras/h. Com este limite é possível determinar mercúrio em muitas águas naturais que possuem este metal em pequenas quantidades e aplicar este sistema em vários estudos com o mercúrio.

No estudo da adsorção de Hg em material particulado, concluiu-se que para íons mercúricos e mercúrio elementar, a adsorção é dependente da área superficial disponível, obedecendo a seguinte ordem para as frações de material utilizada: 400 mesh > 200 mesh > "in natura".

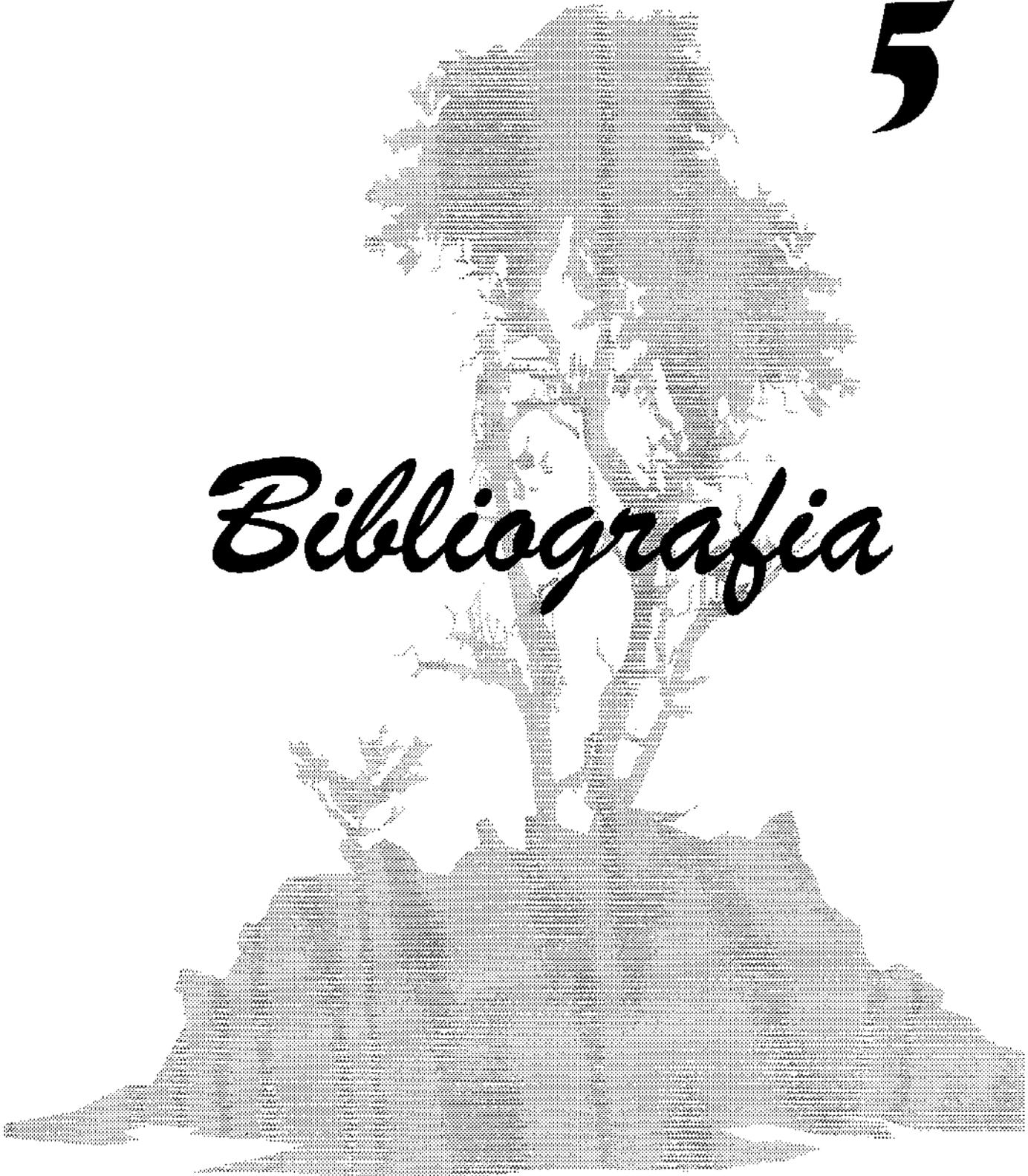
Nos estudos de solubilidade de mercúrio foi possível concluir que esta depende da concentração de mercúrio em solução e das características químicas das águas em que se dá a solubilização. Utilizando água destilada e 1  $\text{g L}^{-1}$  de  $\text{Hg}^0$ , obteve-se no equilíbrio, 5,4  $\mu\text{g L}^{-1}$  de Hg total, sendo que destes, 3,2  $\mu\text{g L}^{-1}$  estavam na forma oxidada. O equilíbrio de solubilização foi alcançado em 24 horas. Os resultados obtidos com água doce apresentaram um curva de solubilização similar àquela obtida com água destilada, embora a concentração de mercúrio total no equilíbrio fosse menor (3,1  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) que a aquela obtida para água destilada, devido à alta concentração de material particulado presente na amostra (25  $\text{mg L}^{-1}$ ). Nos experimentos com água marinha, a concentração total de mercúrio atingiu um máximo de 17,8  $\mu\text{g L}^{-1}$  em 10 horas de agitação, decaindo para 4,8  $\mu\text{g L}^{-1}$  no equilíbrio. Dados obtidos sobre a solubilidade de Hg em soluções de força iônica variada mostraram que esta aumenta

de acordo com o aumento da concentração de sais em solução. Para experimentos realizados em diversos valores de pH (4, 7 e 9), a solubilização é bastante diferente. Observou-se que em pH 4, após 56 horas de agitação, a concentração de mercúrio na fração aquosa atingiu  $20 \mu\text{g L}^{-1}$ , enquanto que em valores de pH 9, esta concentração atingiu um máximo de  $3,2 \mu\text{g L}^{-1}$ .

Concluiu-se também, que outro parâmetro importante na química do mercúrio é a concentração de matéria orgânica dissolvida. Isto foi observado tanto em experimentos realizados com águas contendo altas concentrações de COT (Igarapé do Inácio) e adição de mercúrio, como em águas coletadas em rios, para determinação de mercúrio, que possuíam diferentes concentrações de COT. A matéria orgânica dissolvida em águas naturais complexa o mercúrio, impedindo-o de se associar com o material particulado e em seguida sedimentar, além de ser responsável pela formação de metilmercúrio, aumentando assim, o potencial tóxico na coluna d'água.

Em um exercício de intercalibração, os valores de Hg obtidos para peixe foram de  $6,2 \pm 0,6 \mu\text{g g}^{-1}$  e para cabelo de  $7,01 \pm 1,48 \mu\text{g g}^{-1}$ , valores estes próximos daqueles obtidos por outros laboratórios participantes da intercalibração. Em águas naturais, o mercúrio reativo foi detectado, apenas para o Rio Atibaia ( $15,4 \text{ ng L}^{-1}$ ). No entanto, o mercúrio total foi alto em águas de rios da região de Campinas-SP (ex.: Córrego Anhumas ( $295 \text{ ng L}^{-1}$ )) e baixo para águas da Amazônia (ex.: Igarapé do Inácio ( $32,2 \text{ ng L}^{-1}$ )).

5



*Bibliografia*

- AKS, S.E., Erickson, T.B., Branches, F.J.O. e Hryhorczuk, D.O. (1995) Blood-Mercury Concentrations and Renal Biomarkers in Amazonian Villagers. *Ambio*, 24 (2): 103-105.
- ALLARD, B. e Arsenie, I. (1991) Abiotic Reduction of Mercury by Humic Substances in Aquatic System - An Important Process for the Mercury Cycle. *Water, Air and Soil Pollution*, 56: 457-464.
- AMYOT, M., Mierle, G., Lean, D.R.S. e McQueen, D.J. (1994) Sunlight-Induced Formation of Dissolved Gaseous Mercury in Lake Waters. *Environ. Sci. Technol.*, 28 (13): 2366-2371.
- ANDRADE, J.C., Pasquini C., Baccan, N. e Van Loon, J.C. (1983) Cold Vapor Atomic Absorption Determination of Mercury by Flow Injection Analysis Using a Teflon Membrane Phase Separator Coupled to the Absorption Cell. *Spectrochim. Acta*, 38B (10): 1329-1338.
- BERMAN, S.S.; Siu, K.W.M.; Maxwell, P.S.; Beauchemin, D. and Clancy, V.P. (1989) Marine biological reference materials for methylmercury: analytical methodologies used in certification. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 333: 641-644.
- BISOONI, J.J.Jr. (1989) Using Mercury Volatility to Measure Redox Potential in Oxidic Aqueous Systems. *Environ. Sci. Technol.*, 23 (7), 828-831.
- BLOOM, N. e Fitzgerald, W.F. (1988) Determination of Volatile Mercury Species at the Picogram Level by Low-Temperature Gas Chromatography with Cold-Vapour Atomic Fluorescence Detection. *Anal. Chim. Acta*, 208: 151-161.

- BONHOEFFER, K.F. e Reichardt, H. (1929) *Naturwissenschaften*, 17: 933. Apud Clever, H.L., Johnson, S.A. e Derrick, M.E. (1985) The solubility of mercury an some sparingly soluble mercury salts in water and aqueous electrolyte solutions. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 14 (3): 631-680.
- BRANCHES, F.J.P., Erickson, T.B., Aks, S.E. e Hryhorczuk, D.O. (1993) The Price of Gold: Mercury Exposure in the Amazonian Rain Forest. *Clin. Toxicol.*, 31 (2): 295-306.
- BUENO, M.I.M.S. (1990) "Determinação de traços de mercúrio em Fluxo Contínuo, por Emissão Atômica em Plasma de Hélio de Baixa Potência", Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- CHENG YAN, C.D., Schofield, C.L., Munson, R. e Holsapple, J. (1994) The mercury cycle and fish in the Adirondack lakes. *Environ. Sci. Technol.*, 28 (3): 136-143.
- CHOI, S.S. e Tuck, D.G. (1962) A Neutron-activation Study of the Solubility of Mercury in Water. *J. Chem. Soc.*: 4080-4088.
- CLARKSON, T.W. (1992) Mercury: Major Issues in Environmental Health. *Environ. Health Perspect.*, 100: 31-38.
- CLEVER, H.L., Johnson, S.A. e Derrick, M.E. (1985) The solubility of mercury an some sparingly soluble mercury salts in water and aqueous electrolyte solutions, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 14 (3): 631-680.
- CORNS, W.T., Ebdom, L.C., Hill, S.J. e Stockwell, P.B. (1991) Automated Cold Vapor Flow-Injection Analysis of Mercury at High Concentrations. *J. Automat. Chem.*, 13 (6): 267-271.

- CORNS, W.T., Ebdom, L.C., Hill, S.J. e Stockwell, P.B. (1992) Effects of Moisture on the Cold Vapour Determination of Mercury and Its Removal by Use of Membrane Dryer tubes. *Analyst*, 117: 717-720.
- CORNS, W.T., Stockwell, P.B. e Jameel, M. (1994) Rapid Method for the Determination of Total Mercury in Urine Samples Using Cold Vapour Atomic Fluorescence Spectrometry. *Analyst*, 119, 2481-2484.
- COSSA, D., Sanjuan, J., Cloud, J., Stockwell, P.B. e Corns, W.T. (1995) Automated Technique for Mercury Determination at Sub-nanogram per Litre Levels in Natural Waters. *J. Anal. At. Spectrom.*, 10: 287-291.
- DANIELS, R.S. e Wigfield, D.C. (1991) Gas-Phase Adsorptional Losses of Elemental Mercury in Cold-Vapor Atomic Absorption Spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, 248: 575-577.
- EBINGHAUS, R. e Wilken, R.-D (1993) Formation and Decomposition of Methylmercury in the Presence of Bacteria. Proceedings of the International Conference on Heavy Metals in the Environmental , vol. 2, Toronto; CEP Consultants Ltd.: Edinburgh, 305-308.
- FITZGERALD, W.F. e Gill, G.A. (1979) Subnanogram Determination of Mercury by Two-Stage Gold Amalgamation and Gas Phase Detection Applied to Atmospheric Analysis. *Anal. Chem.*, 51 (11): 1714-1720.
- FORSBERG, B.R. (1992) Mercury Contamination in the Amazon: Another Minamata? *Water Report*, 2 (4): 6-8.

- FORSBERG, B.R., Padovani, C.R., Forsberg, M.C.S. e Silva, R. O. (1994) PARECER TÉCNICO - Comentários sobre o "Estudo de Impacto Ambiental da Frente de Lavra do Médio Rio Negro - Estado do Amazonas apresentado pela Cooperativa dos Garimpeiros no Estado de Amazonas" (COOGAM)
- GILL, G.A. and Bruland, K.W. (1990) Mercury Speciation in Surface Freshwater Systems in California and Other Areas, *Environ. Sci. Technol.*, 24(9): 1392-1400.
- GILMOUR, C.C. e Henry, E.A. (1991) Mercury Methylation in Aquatic Systems Affected by Acid Deposition. *Environ. Pollut.*, 71: 131-169.
- GILMOUR, C.C., Henry, E.A. e Mitchell, R. (1992) Sulfate Stimulation of Mercury Methylation in Freshwater Sediments. *Environ. Sci. Technol.*, 26 (11): 2281-2287.
- GLEW, D.N. e Hames, D.A. (1971) Aqueous Nonelectrolyte solutions. Part X. Mercury solubility in Water. *Can. J. Chem.*, 49: 3114-3118.
- GLEW, D.N. e Hames, D.A. (1972) Aqueous Nonelectrolyte solutions. Part XI. Mercury solubility in 6,10 molal Sodium Chloride. *Can. J. Chem.*, 50: 3124-3128.
- HARADA, M. (1992) History of Minamata Disease: The End of Minamata Disease Not Yet in Sight. *Water Report*, 2 (4): 1-3.
- HARADA, M. (1995) Minamata Disease: Methylmercury Poisoning in Japan Caused by Environmental Pollution. *Critical Reviews in Toxicology*, 25 (1): 1-24.
- HENTSCHEL, T., Priester, M. (1992) Mercury Contamination in Developing Countries Through Gold Amalgamation in Small-Scale Mining: Some Processing Alternatives. *Nat. Res.and Develop.*, 35: 67-77.

- HUDSON, J.M., Gherini, S., Watras, C.J. e Porcella, D.B. (1994) Modelling the Biogeochemical Cycle of Mercury in Lakes: The Mercury Cycling Model (MCM) and Its Application to the MTL Study Lakes, em: "Mercury as a Global Pollutant: Towards Integration and Synthesis" (ed. Watras e J.W. Huckabee), Lewis Publishers.
- JANJIC, J. e Kiurski, J. (1994) Non-Flame Atomic Fluorescence as a Method for Mercury Traces Determination. *Wat. Res.*, 28 (1): 233-235.
- JARDIM, W.F. (1988) Contaminação por mercúrio: fatos e fantasias. *Ciência Hoje*, 7: 78-79.
- JARDIM, W.F., Gimenez, S.M.N., Canela, M.C. e Moraes, S.G. (1993) Acute toxicity of  $Hg^0$  and  $Hg^{2+}$  ions to *Escherichia coli*. *Chem. Spec. and Bioav.*, 5(3): 97-100.
- KRISHNAMURTHY, S. (1992) Biomethylation and Environmental Transport of Metals. *J. Chem. Educ.*, 69 (5): 347-350.
- KUDO, A. (1992) Natural and Artificial Mercury Decontamination - Ottawa River and Minamata Bay (Yatsushiro Sea). *Wat. Sci. Tech.*, 26 (12): 217-226.
- LACERDA, L.D. e Pfeiffer, W.C. (1989) Mercury contamination in the Madeira river, Amazon-Hg inputs to the Environment. *Biotropica*, 21: 91-93.
- LACERDA, L.D. e Pfeiffer, W.C. (1992) Mercury from gold mining in the Amazon environment - an overview. *Química Nova*, 15: 155-160.
- LACERDA, L.D., Pfeiffer, W.C., Bastos, W.R. (1991) Mercury Dispersal in the Poconé region, State of Mato Grosso, Central Brazil. *Ciência e Cultura*, 43(4): 317-320.

- LACERDA, L.D. e Salomons, W. (1991) "Mercúrio na Amazônia: Uma Bomba Relógio Química?" CETEM: 1-71.
- LIANG, L. e Bloom, N. S. (1993) Determination of Total Mercury by Single-Stage Gold Amalgamation with Cold Vapor Atomic Spectrometric Detection. *J. Anal. Atomic Spectr.*, 8: 591-594.
- LINDBERG, S.E., Kim, K., Meyers, T.P. e Owens, J.G. (1995) Micrometeorological Gradient Approach for Quantifying Air/Surface Exchange of Mercury Vapor: Tests over Contaminated Soils. *Environ. Sci. Technol.*, 29 (1): 126-135.
- MAGALHÃES, M.E.A. (1995) "Estudo Cinético de Dissolução do Mercúrio Metálico, por Oxidação, em Solução Aquosa de Cloreto de Sódio", Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas.
- MASON, R.P., Morel, F.M.M. e Hemond, H.F. (1993) The Role of Microorganisms in Elemental Mercury Formation in Natural Waters, Proceedings of the International Conference on Heavy Metals in the Environment, vol. 2, Toronto; CEP Consultants Ltd.: Edinburgh, 293-296.
- MEILI, M. (1991) The Coupling of Mercury and Organic Matter in the Biogeochemical Cycle - Towards a Mechanistic Model for the Boreal Forest Zone. *Water, Air, and Soil Pollution*, 56: 333-347.
- MEILI, M., Iverfeldt A. e Hakanson, L. (1991) Mercury in the Surface Water of Swedish Forest Lakes - Concentrations, Speciation and Controlling Factors. *Water Air and Soil Pollution*, 56: 439-453.
- MITRA, S. (1986) "Mercury in the Ecosystem - Its Dispersion and Pollution Today", Transtech Publication Ltd., Suíça, Capítulo V.

- MORRISON, K.A., Kuhn, E.S. e Watras, C.J. (1995) Comparison of Three Methods of Estimating Atmospheric Mercury Deposition. *Environ. Sci. Technol.*, 29 (3): 571-576.
- MOSER, H.C. e Voigt, A.F. (1957) Dismutation of the Mercurous Dimer in Dilute Solutions. *J. Am. Chem. Soc.*, 79: 1837-1839.
- NOMENCLATURE, Symbols, Units and Their Usage in Spectrochemical Analysis - II. Data Interpretation. (1978) *Spectrochim. Acta*, 33B: 245.
- NRIAGU, J.O. (1994) Mechanistic Steps in the Photoreduction of Mercury in Natural Waters. *Sci. Total Environ.*, 154: 1-8.
- ONAT, E. (1974) Solubility studies of metallic mercury in pure water at various temperatures. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 36: 2029-2032.
- OSA, R.H., ed. (1994) "Mercury Atmospheric Processes: A Synthesis Report". Workshop Proceedings, Tampa, Flórida, E.U.A.
- PASQUINI, C., Jardim, W.F. e Faria L.C. (1988) Adaptation of a cold vapor mercury analyser to flow injection analysis. *J. Automat. Chem.*, 10: 188-191.
- PFEIFFER, W.C., Lacerda, L.D., Malm, O., Souza, C.M.M., Silveira, E.G. e Bastos, W.R. (1989) Mercury Concentrations in Inland Waters of Gold Mining Areas in Rondônia, Brazil. *Sci. Total Environ*, 87/88: 233-240.
- PFEIFFER, W.C., Malm, O., Souza, C.M.M., Lacerda, L.D. e Silveira, E.G. (1992) A Ameaça do Mercúrio nos Garimpos, *Ciência Hoje*, 11 (61): 10-12.

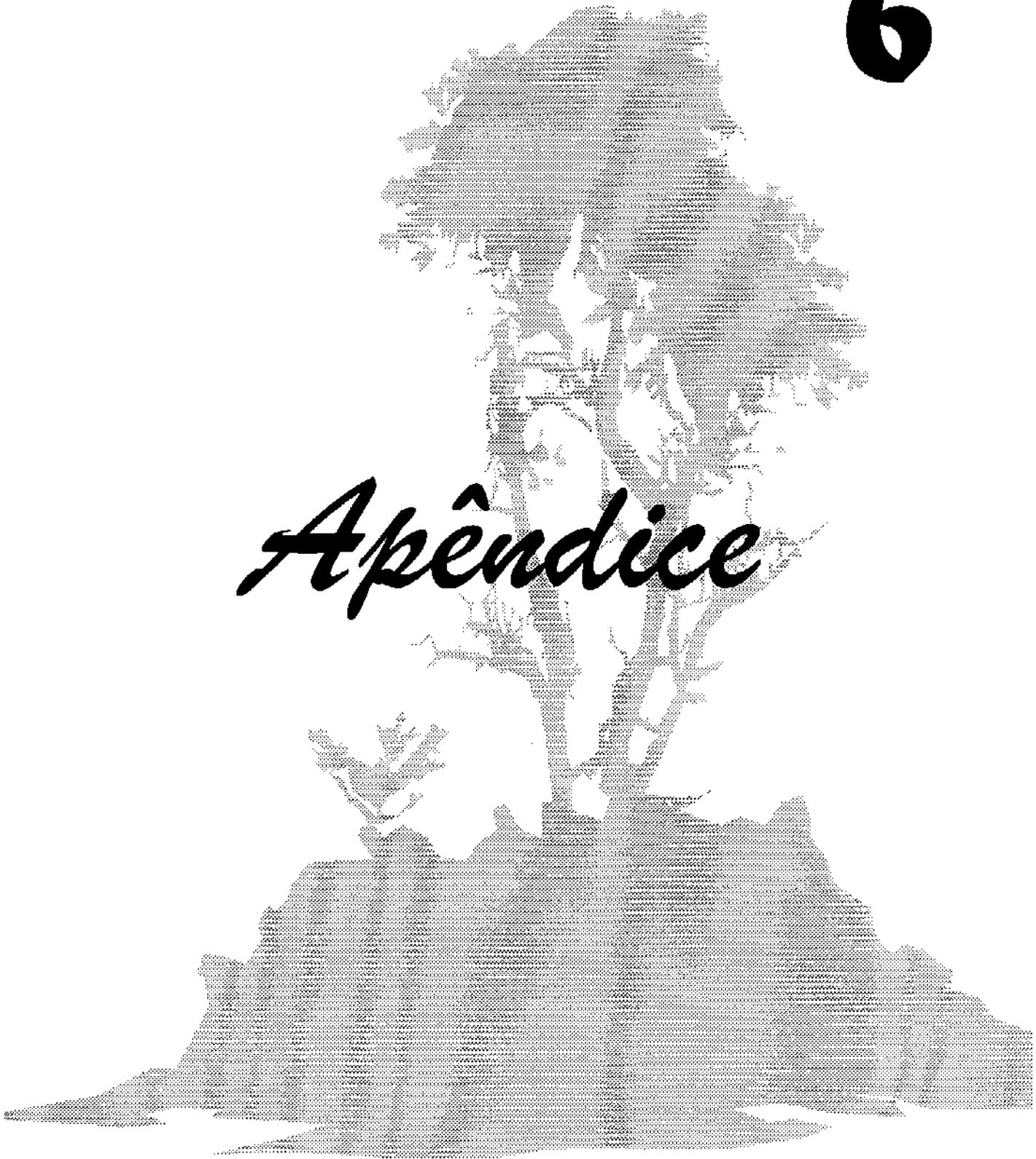
- RAMAMOORTHY, S. e Rust, B.R. (1978) Heavy Metal Exchange Processes in Sediment-Water Systems. *Environ. Geology*, 2 (3): 165-172.
- RASMUSSEN, P.E. (1994) Current Methods of Estimating Atmospheric Mercury Fluxes in Remote Areas. *Environ. Sci. Technol.*, 28 (13): 2233-2241.
- REEDER, S.W.; Demayo, A. and Taylor, M.C. (1979) Environment Canada, "Guidelines for Surface Water Quality - vol 1 Inorganic Chemical Substances: Mercury."
- REGNELL, O. (1994) The Effect of pH and Dissolved Oxygen Levels on Methylation and Partitioning of Mercury in Freshwater Model Systems. *Environ. Pollut.*, 84: 7-13.
- SANEMASA, I. (1975) The solubility of elemental mercury vapor in water. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 48 (6): 1795-1798.
- SANEMASA, I., Haraguchi, K. e Nagai, H. (1981) Effects of salts on the solubility of elemental mercury in water. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 54 (4): 1040-1043.
- SCHROEDER, W., Lindqvist, O., Munthe, J. e Xiao, Z. (1992). Volatilization of mercury from lake surfaces, *Sci. Total-Environ.*, 125, 47-66.
- SCHUSTER, E. (1991) The Behavior of Mercury in the Soil with Special Emphasis on Complexation and Adsorption Processes - A Review of the Literature. *Water Air, and Soil Pollution*, 56: 667-680.
- SEIGNEUR, C., Wrobel, J. e Constantinou, E. (1994) A Chemical Kinetic Mechanism for Atmospheric Inorganic Mercury. *Environ. Sci. Technol.*, 28: 1589-1597.

- SILVA, S.R.L. (1994) "Contaminação por Mercúrio em Ribeirinhas e Índias da Amazônia: Transferência mãe-filho". Tese de Mestrado, Universidade de Brasília, Brasília, DF.
- SPENCER, J.N. e Voigt, A.F. (1968) Thermodynamics of the Solution of Mercury Metal. *J. Phys. Chem.*, 72: 464-470.
- STOCKWELL, P.B. (1994) Developments in Laboratory Automation - Just Matter of Time. *J. Automat. Chem.*, 16 (5): 155-160.
- STUMM, W. e Morgan, J.J. (1981) "Aquatic Chemistry - An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters". John Wiley & Sons, Inc., 2ª Edição, USA.
- TEMMERMAN, E., Dumarey, R. e Dams. R. (1985) Optimization and Evaluation of Reduction-Aeration/Amalgamation for the Analysis of Mercury in Drinking-Water by Cold-Vapour Atomic Absorption Spectrometry (CVAAS). *Anal. Letters*, 18 (A2): 203-216.
- THANABALASINGAM, P. e Pickering, W.F. (1985) Sorption of Mercury(II) by Manganese (IV) Oxide. *Environ. Pollut.*, 10: 115-128.
- TÜMPLING, W.V.JR., Wilken, R.-D. e Einax, J. (1993). Mercury Contamination in the Pantanal Area, Brazil. Proceedings of the International Conference on Heavy Metals in the Environmental , vol. 2, Toronto; CEP Consultants Ltd.: Edinburgh: 74-77.
- VEIGA, M.M., Meech, J.A. e Onate, N. (1994) Mercury Pollution from Deforestation. *Nature*, 368: 816-817.

- VEIGA, M.M., Meech, J.A. e Hypolito, R. (1995) Educational Measures to Address Mercury Pollution from Gold-mining Activities in the Amazon. *Ambio*, 24 (4): 216-220.
- ZACHARIADIS, G.A., Stratis, J.A. (1991) Optimization of Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometric Determination of Mercury with and without Amalgamation by Subsequent Use of Complete and Fractional Factorial Designs with Univariate and Modified Simplex Methods. *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 6: 239-245.
- ZILLIOUX, E.J., Porcella, D.B. e Benoit, J.M. (1993) Mercury Cycling and Effects in Freshwater Wetland Ecosystems. *Environ. Toxic. Chem.*, 12: 2245-2264.
- WATRAS, C.J., Bloom, N.S. (1992) Mercury and Methylmercury in Individual Zooplankton: Implications for Bioaccumulation. *Limnol. Oceanogr.*, 37 (6): 1313-1318.
- W.H.O. Environmental Criteria 1: (1989) "Mercury - Environmental Aspects"; World Health Organization, Geneva, 86: 26-30.
- W.H.O. Environmental Criteria 1: (1990) Methylmercury, World Health Organization, Geneva: 1-24.
- WINFIELD, S.A., Boyd, N.D., Vimy, M.J. e Lorscheider, F.L. (1994) Measurement of Total Mercury in Biological Specimens by Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectrometry. *Clin. Chem.*, 40: 206-210.

6

*Apêndice*



## AJUSTE MATEMÁTICO DA ADSORÇÃO DE $Hg^{2+}$ EM MATERIAL PARTICULADO

Partiu-se da seguinte equação, onde  $a/b$  é a concentração de mercúrio na coluna d'água quando há a saturação deste metal no material particulado.

$$dC/dT = a + bC \quad (I)$$

Rearranjando-se e integrando-se a equação (I), tem-se:

$$1/b \int b dC / (a + bC) = \int dT \quad (II)$$

considerando:  $u = a + bC$ , e derivando-se:

$$du = b dC \quad (III)$$

Substituindo-se  $u$  e  $du$  na equação (II) e fazendo-se o cálculo da integral temos:

$$1/b \ln |a + bC| = t + K_0 \quad (IV),$$

a qual pode ser escrita como:  $\ln |a + bC| = bt + K_1 \quad (V)$

A equação (V) pode então ser escrita em forma exponencial:

$$a + bC(t) = K e^{bt} \quad (VI)$$

$$C(t) = K e^{bt}/b - a/b \quad (VII)$$

sendo  $K/b$  denominado de  $D$ , tem-se:

$$C(t) = D e^{bt} - a/b \quad (VIII)$$

Estabelecendo-se uma condição inicial onde  $t = 0$  e  $C(0) = 1$ , temos:

$$1 = D - a/b \quad \text{ou} \quad D = 1 + a/b$$

Substituindo o valor de  $D$  na equação (VIII), obtém-se a equação final:

$$C(t) = (a + b)/b e^{bt} - a/b \quad (IX)$$

Para construção da curva modelada foi necessário calcular o valor de **a** e **b**. Para isto construiu-se uma tabela a partir dos valores experimentais, sendo  $(C_i - C_{i-1})/2$  e  $(C_i - C_{i-1})/(t_i - t_{i-1})$  e chamou-se cada coluna de  $x_i$  e  $y_i$ , respectivamente. A partir destes valores montou-se um sistema matricial e calculou-se portanto, **a** e **b**:

$$\begin{vmatrix} N & \sum x_i \\ \sum x_i & \sum x_i^2 \end{vmatrix} \cdot x = \begin{vmatrix} a \\ b \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \sum y_i \\ \sum x_i y_i \end{vmatrix}$$

Com os valores de **a** e **b** aplicados na equação (IX), obtém-se, portanto, novos valores de **C** (t) para cada valor de t. Estes cálculos foram aplicados para cada uma das curvas de adsorção.