

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
UNICAMP
INSTITUTO DE QUÍMICA



1150025274



T/UNICAMP M119e

TESE DE DOUTORADO

**"ESTUDO CINÉTICO DE DISSOLUÇÃO/OXIDAÇÃO DO
MERCÚRIO METÁLICO EM SOLUÇÃO AQUOSA DE
CLORETO DE SÓDIO"**

candidata : *MARIA ELIZABETH AFONSO DE MAGALHÃES*

orientador : Prof. Dr. MATTHIEU TUBINO



CAMPINAS
MAIO DE 1995

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

UNIDADE	IQ		
N.º CHAMADA:			
	M 27e		
V.	Ex.		
TOMBO BC/	25279		
PROC.	433795		
C	<input type="checkbox"/>	D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 11,00		
DATA	10/08/95		
N.º CPD			

CM-00073504-1

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

Magalhães, Maria Elizabeth Afonso de
M27e Estudo cinético de dissolução do mercúrio metálico, por
oxidação, em solução aquosa de cloreto de sódio / Maria Eliza-
beth Afonso de. -- Campinas, [SP : s.n.], 1995.

Orientador: Mattieu Tubino.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas.
Instituto de Química.

1. Mercúrio. 2. Cinética. 3. Dissolução. I. Tubino,
Matthieu. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de
Química. III. Título.

RUÍNAS

Se é sempre Outono o rir das primaveras,
Castelos, um a um, deixa-os cair...
Que a vida é um constante derruir
De palácios do Reino das Quimeras!

E deixa sobre as ruínas crescer heras.
Deixa-as beijar as pedras e florir!
Que a vida é um contínuo destruir
De palácios do Reino das Quimeras!

Deixa tombar meus rútilos castelos!
Tenho ainda mais sonhos para erguê-los
Mais altos do que as águias pelo ar!

Sonhos que tombam! Derrocada louca!
São como beijos de uma linda boca!
Sonhos!... Deixa-os tombar... deixa-os tombar...

— 0 —

Quem nos deu asas para andar de rastros ?
Quem nos deu olhos para ver os astros
—Sem dar braços para os alcançar?

Florbelia Espanca

Procuro despir-me do que aprendi,
Procuro esquecer-me do modo de lembrar que me ensinaram,
E raspar a tinta com que me pintaram os sentidos,
Desencaixotar as minhas emoções verdadeiras,
Desembrulhar-me e ser eu ...
...um animal humano que a Natureza produziu.

O único sentido íntimo das coisas
É elas não terem sentido íntimo nenhum.

Fernando Pessoa (Alberto Caeiro)

AGRADECIMENTOS

⇒ Ao Prof. Dr. Matthieu Tubino, orientador desde a iniciação científica, que dedicou muito do seu tempo, esforço e idéias à concepção, realização e conclusão deste trabalho. Agradeço de forma especial à sua imensa compreensão aos momentos difíceis ao longo do tempo dedicado à esta tese, além da ajuda e amizade estabelecida, de forma sincera entre seres humanos em constante crescimento.

⇒ À Adriana V. Rossi, que dividiu ao longo destes anos, angústias e alegrias, na difícil tarefa da convivência de trabalho, de uma forma muito particular e gratificante, colaborando sem dúvida para o objetivo maior do doutorado que é o amadurecimento pessoal e profissional.

⇒ À todos os amigos do laboratório, Cida, Lorena, Nívia, Paulo, Billy, Margareth, Dena, Bellato, Ileana, Helena, Cláudio, César, Sandrinha, Denise e Nádia Gaúcha pelo apoio logístico e companherismo.

⇒ Aos Profs. Jarbas, Ivo, Ronei, Célio, Bell Maretti, Solange, Wilson, Nivaldo e João Carlos pela colaboração científica e apoio dentro do laboratório, facilitando e agilizando este trabalho.

⇒ À todos funcionários e colegas do Instituto de Química que colaboraram direta ou indiretamente para o bom andamento desta tese.

⇒ Aos meus amigos Eduardo, Aninha, Marcelo Rocco, Sônia, Eunice, Zé Carlos, Roni, Berenice, Raquel, Adriana, Lili, Afonso, Carlão, Zezão, Família Manucci Spinelli, Grande família Nogueira, aos Bicalho, pela grande força e amizade.

⇒ Ao CNPq e a FAPESP pelas bolsas concedidas.

*Esta tese é dedicada à minha mãe **Lígia**, minhas irmãs **Ana**, **Vera**, **Tita**, **Liginha**, aos meus sobrinhos **Adriana**, **Thiago**, **Felipe** e **Caio**, ao **Rui**, **Nelson** e **Léo**, e muito à minha amiga e grande companheira **Nádia**. Obrigada pelo Amor cego e dedicado.*

RESUMO

O mercúrio metálico tem sido descrito na literatura ambiental e toxicológica como pouco reativo, e conseqüentemente como não ou pouco tóxico. A toxicidade deste elemento tem sido normalmente associada aos íons alquil-mercúrio, que parecem serem formados por alguns microorganismos. Neste trabalho, são descritos experimentos apontando que o mercúrio metálico pode ser facilmente oxidado pelo oxigênio molecular dissolvido em solução aquosa, na presença de espécies como o cloreto, que complexa o Hg^{2+} . Os experimentos foram feitos utilizando-se mercúrio metálico em contato com soluções aquosas de NaCl em diferentes concentrações, num sistema aberto de reação, mantendo-se contudo constantes a temperatura e a velocidade de agitação da solução. Foram também efetuados experimentos em condições mais controladas, isto é, borbulhamento de CO_2 , com velocidade controlada, proporcionando pH = 4,2; borbulhamento de ar, proporcionando concentração constante de O_2 ; temperatura e velocidade de agitação constantes. As reações eram monitoradas espectrofotometricamente a 230nm (HgCl_4^{2-}). Valores significativos de concentração de Hg^{2+} na forma de HgCl_4^{2-} são facilmente conseguidos nestas soluções, em ambas as condições. Por exemplo, em condições de sistema aberto sem controle de pH e da concentração de O_2 , a 25°C, para $[\text{NaCl}] = 30\text{g/L}$ ($0,51\text{ mol.dm}^{-3}$) atingiu-se um valor de Hg^{2+} da ordem de 13ppm(mg/L) ($6,44 \times 10^{-5}\text{ mol.dm}^{-3}$) na forma de HgCl_4^{2-} , em 120 minutos; para $[\text{NaCl}] = 5\text{g/L}$ ($0,085\text{ mol.dm}^{-3}$) atingiu-se uma concentração de mercúrio da ordem de 0,3ppm(mg/L) ($1,53 \times 10^{-6}\text{ mol.dm}^{-3}$) em 10 minutos. As constantes de velocidade, k_{obs} , da oxidação do mercúrio metálico nas condições usadas são de pseudo ordem zero, e seu valor varia de $1,0 \times 10^{-7}\text{ mol.dm}^{-3}\text{min}^{-1}$ ($[\text{NaCl}] = 5\text{g/L} \equiv 0,085\text{ mol.dm}^{-3}$) até $20,0 \times 10^{-7}\text{ mol.dm}^{-3}\text{min}^{-1}$ ($[\text{NaCl}] = 300\text{g/L} \equiv 5,12\text{ mol.dm}^{-3}$) na condição mais controlada, na mesma temperatura. A constante de velocidade aumenta direta e proporcionalmente com a temperatura até 25°C, permanecendo então constante até 40°C. Analisando os dados experimentais, foi possível propor um mecanismo de oxidação do mercúrio metálico por oxigênio dissolvido em solução de NaCl. A oxidação é proposta como uma rota alternativa de introdução do mercúrio metálico nos sistemas biológicos, até agora considerada pouco importante.

ABSTRACT

Metallic mercury has been assumed by several authors as not very reactive and, as a consequence, with little or no toxicity. The toxicity of this element is usually ascribed to alkyl-mercury ions considered to be formed by some microorganisms. In this work, we describe experiments that clearly show that metallic mercury can be easily oxidized by molecular oxygen in aqueous solution in the presence of species such as chloride, which complex Hg(II). The experiments were done with metallic mercury in an aqueous NaCl solution under "open air" (temperature and agitation rate maintained constant) and under more controlled conditions (CO₂ bubbling, i.e., pH = 4.2; air bubbling, i.e., constant O₂ concentration; temperature; agitation rate). The reaction were monitored spectrophotometrically at 230nm (HgCl₄²⁻). Significant values of Hg(II) concentration in the form of HgCl₄²⁻ were soon attained under these solutions. For example, in "open air" conditions, at 25°C and [NaCl] = 30g/L (0.51 mol.dm⁻³) the maximum concentration of 13ppm(mg/L) (6.44x10⁻⁵mol.dm⁻³) of Hg(II), in the form of HgCl₄²⁻ is reached in 120 minutes; for [NaCl] = 5g/L at 25°C, (0.085 mol.dm⁻³) the maximum concentration of 0.3ppm (mg/L) (1.53x10⁻⁶mol.dm⁻³) of Hg(II), in the form of HgCl₄²⁻ is reached in 10 minutes. The rate constants, k_{obs}, of the oxidation of the metallic mercury under the studied conditions are pseudo-zero order and at 25°C, and under more controlled conditions have ranged from 1.0x10⁻⁷mol.dm⁻³min⁻¹ ([NaCl]= 5g/L ≡ 0.085 mol.dm⁻³) to 20.0x10⁻⁷mol.dm⁻³.min⁻¹ ([NaCl]= 300g/L ≡ 5.12 mol.dm⁻³). The rate constant increases with temperature increasing up to 25°C, from where k_{obs} remains constant up to 40°C. From the analysis of the experimental results it is possible to propose a mechanism of oxidation of metallic mercury by O₂ in an aqueous solution containing NaCl. This oxidation is proposed as a possible route for the introduction of mercury into biological systems.

Key words: mercury; dissolution; kinetics; mechanism; toxicology

SUMÁRIO

Capítulo 1 - HISTÓRICO DO MERCÚRIO

1.1 História do Mercúrio	1
1.2 História da toxicologia do Mercúrio	2
1.2.1 Mercúrio na Amazônia	6
1.2.2 Efeitos tóxicos do Mercúrio	9
1.3 Química do Mercúrio	11
1.3.1 Ciclo biogeoquímico do Mercúrio	12
1.4 Reatividade do Mercúrio metálico	13
1.4.1 Oxidação e solubilidade do Mercúrio metálico	16
1.5 Química ambiental	19
1.5.1 Mobilização de Ions metálicos	21

Capítulo 2 - MONITORAMENTO CINÉTICO

2.1 Determinação de Mercúrio	26
2.2 Mercúrio metálico em solução	27
2.3 Princípios cinéticos	29
2.3.1 Velocidade de reação	30
2.3.2 Cinética e mecanismo	31
2.3.2.1 Ordem de reação	32
2.3.3 Aspectos termodinâmicos	33
2.4 Primeiros experimentos	33
2.4.1 Purificação do Mercúrio metálico	36
2.4.2 Fatores que afetam a velocidade	41
2.5 Monitoramento do HgCl_4^{2-}	45
2.6 Concentração de O_2 e CO_2 (pH): fatores importantes	55

Capítulo 3 - ESTUDOS CONCLUSIVOS

3.1 Borbulhamento de gases	59
3.2 Constantes observadas na presença de gases	68
3.3 Efeito da temperatura	72

Capítulo 4 - PROPOSTA DE MECANISMO

4.1 Idéias iniciais	78
4.2 Comparação k_{obs} com $[\text{O}_2]$ e pH constantes	84
4.3 Mecanismo	87

Capítulo 5 - DISCUSSÃO E FUTURO DO TRABALHO

5.1 Importância da formação do HgCl_4^{2-}	91
5.2 Possíveis interrelações	93
5.3 Futuro do trabalho	95
5.4 Comentários finais	98
5.5 Conclusão	99

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Referências	100
-------------	-----

ÍNDICE DE FIGURAS

Capítulo 1 - HISTÓRICO DO MERCÚRIO

<i>Figura 1.2.1</i>	8
---------------------	---

Capítulo 2 - MONITORAMENTO CINÉTICO

<i>Figura 2.4.1.1</i>	36
<i>Figura 2.4.1.2</i>	40
<i>Figura 2.4.1.3</i>	41
<i>Figura 2.4.2.1</i>	42
<i>Figura 2.4.2.2</i>	43
<i>Figura 2.4.2.3</i>	44
<i>Figura 2.5.1</i>	47
<i>Figura 2.5.2</i>	48
<i>Figura 2.5.3</i>	49
<i>Figura 2.5.4</i>	51
<i>Figura 2.5.5</i>	53
<i>Figura 2.6.1</i>	56
<i>Figura 2.6.2</i>	57

Capítulo 3 - ESTUDOS CONCLUSIVOS

<i>Figura 3.1.1</i>	61
<i>Figura 3.1.2</i>	62
<i>Figura 3.1.3</i>	63
<i>Figura 3.1.4</i>	64
<i>Figura 3.1.5</i>	66
<i>Figura 3.1.6</i>	67
<i>Figura 3.2.1</i>	68
<i>Figura 3.2.2</i>	70
<i>Figura 3.3.1</i>	73
<i>Figura 3.3.2</i>	75
<i>Figura 3.3.3</i>	76
<i>Figura 3.3.4</i>	77

Capítulo 4 - PROPOSTA DE MECANISMO

<i>Figura 4.2.1</i>	86
---------------------	----

Capítulo 1

HISTÓRICO DO MERCÚRIO

1.1 História do Mercúrio

O mercúrio se confunde com a própria história da civilização. O mineral de mercúrio, HgS, de cor vermelha brilhante, foi usado como pigmento pelos Egípcios ao redor de 1600 a.C., posteriormente pelos Romanos, há três milênios na China e também no Peru ^{1,2}. Em 400 a.C. já se conhecia, ainda que empiricamente, a capacidade germicida do mercúrio¹.

Os médicos do período Medieval foram os primeiros a extrair o mercúrio metálico do mineral cinábrio, pelo aquecimento sob corrente de oxigênio e captação do metal por condensação². Mais tarde diversos compostos de mercúrio de aplicação farmacêutica foram identificados, como o óxido de mercúrio (usado como germicida e fungicida) e diversos organo-mercúrios¹⁻³.

Por volta de 500 a.C. o mercúrio já era usado para a extração de metais por amalgamação¹⁻³.

O nome Mercúrio é originário do planeta homônimo⁴. O símbolo Hg, por sua vez teve origem no termo grego *hydrargyrum* = prata líquida⁴.

O mercúrio é um elemento presente na natureza numa concentração variável nos diferentes ambientes, sendo da ordem de 0,1 ppm(mg/kg) em solos e rochas, caindo bastante quando passamos para ar e água. Ele ocorre normalmente associado à outros elementos, sendo o mais comum o enxofre, formando o mineral cinabar, vermelho ou preto, de onde é extraído até hoje pelo simples aquecimento da rocha. O maior depósito de cinabar é encontrado em Almaden, na Espanha, que produz muito mercúrio desde os tempos do Império Romano¹⁻³.

A intensificação do uso de mercúrio ocorreu em função da aplicação de suas diversas propriedades, como, por exemplo, sua habilidade de formar amalgamas^{1,3}. Esta propriedade foi responsável pela intensificação na produção de metais preciosos, como ouro e prata, na América então espanhola, introduzindo, já no início do século XVI, uma considerável quantidade de mercúrio metálico no meio ambiente⁵⁻⁷.

Com o início da era industrial o mercúrio passou a ser usado em diversas áreas. Outras de suas propriedades como, ser um pobre condutor de calor e um razoável condutor de eletricidade, ser líquido em um grande intervalo de temperatura e se expandir uniformemente com o aumento desta, fez com que o metal fosse usado na produção de cloro-soda, equipamentos elétricos, termômetros, instrumentos de laboratório, catálise, amálgama dentária. Além disso, alguns de seus compostos foram ou são usados como bactericidas nas indústrias de papel e de tintas, fungicidas para agricultura (organo-mercúrios), remédios (Hg_2Cl_2 , muito usado no tratamento da sífilis) e o muito conhecido germicida mercúriocromo etc.¹⁻⁴.

Já no fim dos anos 60, a produção e consumo mundial de mercúrio era estimada ao redor de 10.000 toneladas/ano, sendo a maior parte usada na indústria de produção de soda e cloro, e na indústria de equipamentos elétricos^{2,3,8}. Consequentemente, em função de suas diversas aplicações, a descarga de mercúrio no meio ambiente, nessa época, pôde ser estimada, como sendo da ordem de 4.000-5.000 toneladas/ano⁹.

1.2 História da Toxicologia do Mercúrio

O histórico de sintomas advindos da manipulação de mercúrio iniciou-se no século XVI, nas minas de cinabar, onde os mineiros apresentavam tremores

constantes, em função das péssimas condições de trabalho, levando à inalação permanente de vapor de mercúrio. O "mercurialismo" então identificado era, no entanto, restrito à exposição ocupacional¹⁰.

No mesmo período se iniciou a extração de ouro e prata na América, e o mercúrio foi introduzido na região⁵⁻⁷. O próprio Cristóvão Colombo trazia consigo alguns gramas de mercúrio⁶. Estima-se que entre 1570-1900, só nas minas de prata da América Espanhola, cerca de 196.000 toneladas de mercúrio tenham sido liberadas ao meio ambiente⁵⁻⁷.

No Brasil do século XVIII, a capitania de Goiás produzia 25 toneladas de ouro por ano¹¹. Somente em 1987 foi possível correlacionar a altíssima concentração de mercúrio nos sedimentos soterrados há mais de dois séculos, com a inquietante incidência de debilidade mental e defeitos de má formação congênita naquele local¹¹. Paralelamente, a doença conhecida como "mad hatter" no século XIX, na Europa, era oriunda do uso de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ no tratamento dado aos chapéus, sendo que o óxido de mercúrio liberado era absorvido direta e rapidamente pela pele, levando o elemento diretamente à corrente sanguínea^{10,12}.

O problema toxicológico do mercúrio passou a merecer maior atenção quando este ultrapassou as barreiras ocupacionais de contato. No período de 1953 a 1960 na Baía de Minamata, Japão, dezenas de pessoas foram acometidas de um conjunto de sintomas até então desconhecidos, atraindo a atenção mundial, para a então chamada "doença de Minamata" ^{2,3,8}. Posteriormente se identificou um sério envenenamento por mercúrio oriundo da catálise para a produção de PVC de uma fábrica às margens da Baía, que lançava como resíduo, na Baía, o metilmercúrio. Os níveis de mercúrio nas águas próximas à descarga eram de 2000 ppm(mg/L), sendo que o máximo permitido poderia ser de 1,6 a 3,6 ppb($\mu\text{g/L}$). Os peixes, base da dieta alimentar da

população da região^{2,3,8,9}, apresentavam de 5 a 20ppm(mg/L) de mercúrio, quando o máximo permitido atualmente é de 0,5ppm(mg/L).

Posteriormente, outros incidentes de grandes proporções no Iraque, Paquistão e Guatemala, em função do uso de fungicidas na produção agrícola, confirmaram o problema do uso intensivo de mercúrio, principalmente na forma de organo-mercúrios, nas atividades industriais^{2,3,8,9}.

Nos anos 70 o impacto que o descarte do mercúrio poderia ter no mundo industrializado começou a preocupar vários segmentos da sociedade, muito em função do desastre de Minamata^{13,14}. Os impactos ambientais, que fontes poluidoras de metilmercúrio poderiam causar passaram a ser estudados com atenção¹⁵.

Quimicamente, a metilação passou a ser de grande interesse, e os meios prováveis pelos quais esta ocorre são objeto de estudo até hoje. A mobilidade do mercúrio no meio ambiente é facilitada pelo fato de que tanto o mercúrio metálico quanto o iônico podem ser convertidos facilmente às formas alquil-mercúrio mais problemáticas².

Atualmente o uso de mercúrio foi bastante restringido, o que torna a exposição ao elemento delimitada a certas ocupações. Há naturalmente as fontes naturais de emissão, oriundas dos vulcões, das minas de mercúrio e outras fontes naturais, que perfazem uma estimativa de emissão entre 2700 a 6000 toneladas/ano¹⁵.

As últimas estimativas de emissão de mercúrio em função de atividades industriais estão entre 2000 a 3000 toneladas/ano¹⁵. No total a média considerada está entre 5000 a 6000 toneladas/ano¹⁶. Este número pode variar de ano a ano e, mesmo sendo reduzido, apresenta problemas pois algumas emissões podem se tornar desastrosas devido as regiões limitadas em que estas parecem ocorrer^{3,15}.

A exposição aguda ao mercúrio ocorre principalmente em atividades industriais ligadas à produção eletrolítica de cloro, confecção de aparelhos elétricos, processos catalíticos que utilizam mercúrio, manufatura de termômetros, tintas e amálgamas^{15,17}. Os níveis de exposição permitidos para o mercúrio variam de acordo com o meio, bem como da fonte de exposição. Os grupos não ocupacionais são levados à exposição através da dieta alimentar¹⁵. Grande parte dos valores de exposição ao elemento, nos diversos meios, estão correlacionados à determinação da concentração dos alquil-mercúrios¹⁵.

No ar, grande parte do mercúrio determinado está sob a forma de vapor de mercúrio elementar, e sua concentração varia de país para país, de área para área, estando entre de 2 ng/m³ até 27 ng/m³. Na água a concentração padrão de mercúrio dissolvido é considerada bastante baixa, variando entre 0,5 a 25 ng/L, dependendo da água analisada¹⁵. Nos alimentos, normalmente, a concentração de mercúrio encontrada é inferior ao limite de detecção para o elemento, neste tipo de matriz, ao redor de 20µg/kg, sendo os peixes a maior fonte de metilmercúrio nos alimentos, principalmente os de nível trófico superior¹⁵.

As formas de intoxicação variam muito e a grande preocupação atual são as formas até agora desconsideradas. Nriagu⁵⁻⁷, por exemplo, vem apontando recentemente o aumento da concentração padrão de mercúrio nos oceanos do hemisfério sul e dos campos de neve da região Antártica, como um reflexo tardio do descarte de mercúrio das minas de ouro e prata já há muito abandonadas na América. No entanto tem se discutido muito esta possibilidade, e outros autores^{18,19} apontam que mesmo com o descarte acentuado do passado, o mercúrio, em função de sua biotransformação e transporte, deve estar acumulado nos oceanos próximos, passando a serem estes grandes reservatórios de mercúrio que é liberado lentamente para o ecossistema do globo.

Há inúmeras controvérsias sobre a concentração padrão de mercúrio nos oceanos e se esta vem gradativamente aumentando, pois as técnicas analíticas de controle dos anos 70 apresentavam limites de detecção muito altos comparadas às atuais, o que leva à uma grande discrepância de números^{18,19}.

No mundo todo a queima de combustíveis vem sendo analisada como outra fonte importante de poluição de mercúrio. Porém, recentemente, um estudo do desflorestamento amazônico, por queimadas em grande escala, nas últimas décadas, aponta para números de descarte de mercúrio, na região, maiores do que os provocados pela ação do garimpo²⁰.

Levando em consideração uma concentração de mercúrio na madeira entre 0,01 a 0,3 ppm(mg/kg) (5×10^{-8} a $1,5 \times 10^{-6}$ mol.dm⁻³) por massa seca, conjuntamente com a velocidade de queima destas florestas, podemos ter entre 117 a 585 toneladas/ano de descarte de mercúrio oriundo da queima de madeira naquela região²⁰.

1.2.1 Mercúrio na Amazônia

Desde o acidente de Minamata, no Japão, onde até hoje o controle de descontaminação é monitorado rigorosamente²¹, inúmeras possibilidades de contaminação de mercúrio e seus compostos vem sendo analisados e considerados²².

O interesse pelo mercúrio tem levado ao controle do uso de amálgamas dentárias no tratamento de cáries, até a preocupação com a incineração de corpos com estes resíduos dentários²². Algumas doenças sem causa conhecida, como a chamada "pink disease", que atingia crianças recém nascidas, puderam ser associadas ao uso de cloreto de mercúrio na formulação de compostos dentários²².

Outra fonte de contaminação de mercúrio, que vem chamando mais a atenção, é a relacionada ao garimpo da Amazônia. A mineração de ouro aluvial por amalgamação com mercúrio, conhecida desde o Império Romano, foi introduzida no Brasil Colônia e vem crescendo assustadoramente²³. Este processo já envolveu cerca de 600 mil garimpeiros, principalmente na região Amazônica²³.

A extração consiste de uma pré-concentração do sedimento fluvial, por procedimentos gravimétricos. Posteriormente o pré-concentrado é misturado ao mercúrio, ocorrendo a amalgamação das partículas de ouro²³. Estima-se que anualmente mais de 100 toneladas de mercúrio são lançadas no meio ambiente^{23,24}.

No garimpo, o mercúrio depois de amalgamado é separado do ouro por aquecimento, contaminando a atmosfera^{23,24}. A inalação deste vapor de mercúrio pode levar à exposição ocupacional dos garimpeiros, mesmo que estudos de controle da concentração de mercúrio nos garimpeiros não tenham revelado ainda uma contaminação generalizada^{25,26}. De 50% a 60% do descarte de mercúrio no meio ambiente amazônico é resultante deste processo^{23,24}.

O restante, ou seja, o excesso de mercúrio utilizado no processo de amalgamação é lançado diretamente nos rios e solos^{23,24}. A cada quilo de ouro obtido, calcula-se uma perda de 1,32 kg de mercúrio²³.

Os efeitos destes descartes em um ecossistema tão complexo como o da região amazônica podem ser muito maiores do que até agora registrados²³. A contaminação de rios, águas e peixes já é evidente²⁴, e a população desta região começa a ser afetada, principalmente aquela que tem nos peixes a base da fonte protéica da dieta alimentar^{23,24}. Como o meio ambiente amazônico é bastante complexo, qualquer previsão sobre o comportamento deste problema é inútil em função da diversificidade e da mutabilidade do meio ambiente

amazônico. De qualquer modo já existem evidências esparsas de contaminação por mercúrio em várias regiões²⁴⁻²⁸.

Em função do problema sócio econômico do Brasil, eliminar o garimpo seria difícil. Há tentativas de tornar o processo de purificação da amalgama de ouro-mercúrio, menos poluente, com o uso de retortas, que propiciam 95% menos emissão de vapor de mercúrio na atmosfera durante o processo de queima da amálgama²⁹.

A Figura 1.2.1 a seguir resume o ciclo do mercúrio no garimpo, segundo Pfeiffer et al.²³, a partir do ciclo esquemático mais abrangente, mostrando várias possibilidades de contaminação.

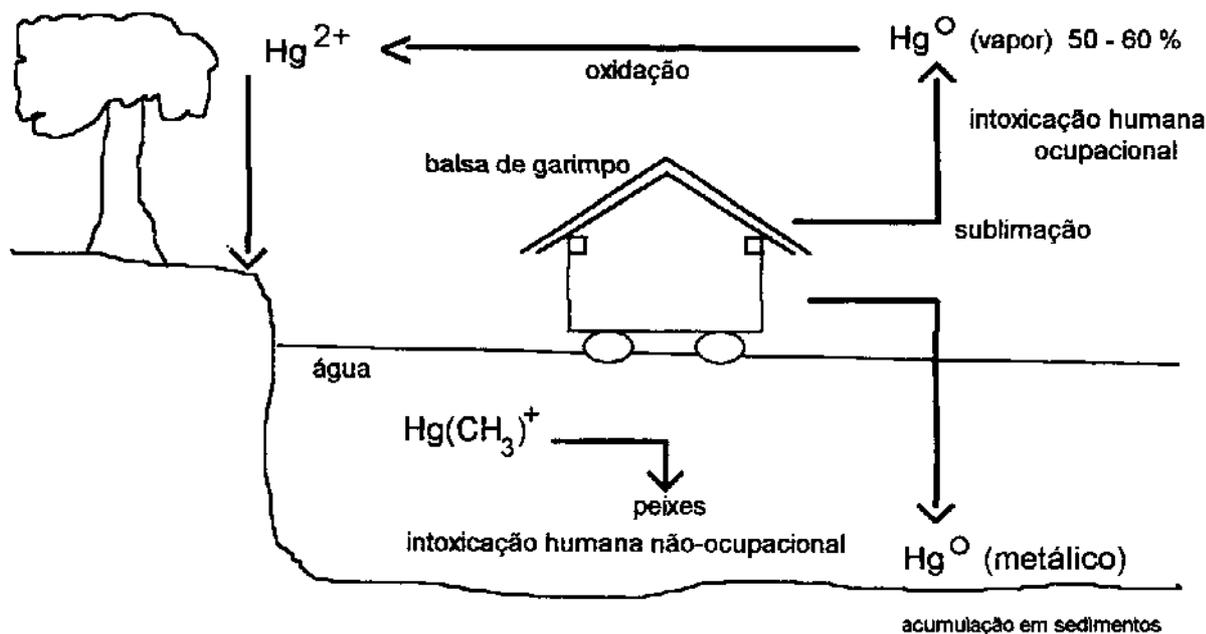


Figura 1.2.1 - Ciclo esquemático da contaminação ambiental por mercúrio de origem garimpeira, segundo Pfeiffer et al.²³.

1.2.2 Efeitos Tóxicos do Mercúrio

Até hoje grande parte dos estudos relacionados aos efeitos tóxicos do mercúrio no homem são relacionados ao metilmercúrio ou dimetilmercúrio. Isto ocorre pois os desastres ambientais epidemiologicamente importantes de intoxicação por mercúrio ocorreram pelo descarte ou uso destes compostos.

Pouco se sabe, por exemplo, do caminho percorrido pelo mercúrio metálico, tanto na sua forma líquida como na forma de vapor. É certo, no entanto, que o íon metilmercúrio, CH_3Hg^+ , e o dimetilmercúrio, $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$, são responsáveis pelos danos permanentes dos indivíduos afetados². Estas espécies se ligam facilmente às pontes de hidrogênio-enzofre (H—S), encontradas nas proteínas, principalmente nas enzimas, ficando então ligadas às membranas celulares, alterando suas funções. A metabolização destas espécies de mercúrio é relativamente lenta (meia-vida biológica de 70 dias)².

No desastre de Minamata, os sintomas mais comuns associados à intoxicação por mercúrio eram a diminuição do campo de visão, enfraquecimento muscular progressivo, mudez, surdez, paralisia e nos casos mais graves coma levando à morte¹⁵. A exposição do ser humano ao metilmercúrio era associada ao grande consumo de peixe, ou de produtos derivados¹⁶.

O sistema nervoso central parece ser o alvo principal dos efeitos do metil e dimetilmercúrio no ser humano adulto¹⁵. Nos subseqüentes incidentes por intoxicação por mercúrio constatou-se que a vida intrauterina é mais suscetível ao danos cerebrais causados pelo metilmercúrio, uma vez que este parece interferir nos processos de divisão celular^{15,16,17}. Em casos de exposição severa do feto houve relatos de problemas neurológicos graves e inclusive má formação cefálica¹⁵, como parece já ter ocorrido no Brasil do século XVIII no garimpo da

capitania de Goiás, onde um alto grau de debilidade mental e má formação cerebral de recém nascidos foi registrado e erroneamente associado à problemas genéticos em função de casamentos co-sangüíneos¹¹.

Casos como este ainda despertam grande interesse na pesquisa sobre o mercúrio. Pode-se imaginar que uma grande quantidade de informação foi avaliada de forma imprecisa ao longo dos últimos anos. Deste modo, tem sido grande o interesse em estudar grupos controle expostos a diversas formas de mercúrio, tentando classificar, de forma mais específica, as diferenças na exposição às várias espécies do metal. Em laboratórios, onde o metilmercúrio é manipulado de maneira cuidadosa, a eventual exposição ao vapor de metilmercúrio causa pouco ou nenhum dano³⁰.

Os trabalhadores das indústrias de cloro-soda tem sido estudados devido ao contato ocupacional com vapor de mercúrio metálico. Eles são considerados como expostos à uma baixa concentração de vapor de mercúrio metálico por um longo período de tempo, apresentando pequenas alterações no sistema nervoso central³¹. Estas alterações podem estar associadas com uma menor velocidade de eliminação do mercúrio, em comparação a indivíduos expostos por períodos mais curtos³².

Há também indicações apontando que indivíduos já expostos uma primeira vez ao mercúrio, parecem ter maior dificuldade de eliminação numa exposição subsequente³³. Certamente, não há ainda um modelo metabólico elaborado sobre a exposição a vapor de mercúrio elementar³⁴. Uma exposição crônica parece levar à consequências permanentes nas funções neurocomportamentais³⁵, ainda que alguns indivíduos expostos tenham se recuperado totalmente³⁶. Finalmente, parece haver especulações de uma ligação entre esclerose múltipla e intoxicação por mercúrio³⁷.

1.3 Química do Mercúrio ^{1,38}

O mercúrio pertence ao grupo IIB da tabela periódica de elementos, tendo como mais comum o estado de oxidação II, Hg^{2+} . Existe, no entanto, o íon Hg_2^{2+} de relativa estabilidade. O comportamento do mercúrio e seus compostos, comparado a Cd e Zn do mesmo grupo, é bastante diferente. A base $\text{Hg}(\text{OH})_2$ é bastante fraca, e os compostos de mercúrio II, como o HgCl_2 , possuem ligação de carácter molecular. Além disso, o Hg é um metal de alto potencial padrão de redução, ou seja, não se oxida tão facilmente como Cd e Zn. Por outro lado, as constantes de formação de complexos de Hg^{2+} são maiores do que as de Zn e Cd.

O mercúrio metálico é considerado pouco reativo em condições normais. Oxigênio ou ar seco, por exemplo, não reagem com o metal à temperatura ambiente. Em contrapartida, os halogênios reagem facilmente nestas condições, até a formação de uma camada protetora de haleto sobre o mercúrio, que cessa a reação. Hidretos, óxidos, ácidos e bases não reagem com o mercúrio metálico em condições normais. Soluções de amônia, no entanto, reagem formando a base (Hg_2NOH). Alguns sais, na presença de agentes oxidantes, conseguem reagir, como o KI e ZnI_2 .

Essencialmente quase todos os agentes oxidantes são capazes de oxidar o mercúrio metálico ao mercúrio I, seguido de posterior oxidação ao mercúrio II, Hg^{2+} , uma vez que os potenciais padrão de eletrodo dos pares Hg^{2+}/Hg e $\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}$ são muito similares. Na presença de mercúrio metálico compostos de mercúrio I podem ser isolados, mas somente se nenhum reagente preferencial ao mercúrio II estiver presente. Compostos como HgCl_2 , na presença de mercúrio metálico, tendem a se reduzir parcialmente à Hg_2Cl_2 .

Para o íon Hg^{2+} , apenas ânions como fluoreto, nitrato e perclorato, são capazes de formar compostos de estrutura e características iônicas. Os demais ânions, principalmente óxidos, sulfetos e haletos formam compostos de natureza covalente, e existem em solução quase totalmente não dissociados, ocorrendo como moléculas discretas de, por exemplo, HgCl_2 .

1.3.1 Ciclo Biogeoquímico do Mercúrio

O mercúrio circula na natureza entre a litosfera, hidrosfera e atmosfera há muito tempo. No entanto, a ação do homem aumentou sua frequência e amplitude. Atualmente as maiores indagações recaem sobre o mercúrio metálico lançado por fábricas de cloro e soda e ainda pelo garimpo. A toxicidade dos compostos de mercúrio varia de acordo com a forma (metal, sais inorgânicos, compostos orgânicos) como é introduzido no corpo humano, bem como pela rota pela qual ele entra. Há pouca informação sobre em que forma este se encontra em cada parte do ciclo e sobre as velocidades de interconversão entre elas³⁹.

Uma das observações ambientais mais intrigantes sobre o mercúrio vem da descoberta que, em algumas águas onde não há liberação de metilmercúrio, são encontrados peixes com altíssima concentração de metilmercúrio em seus tecidos^{39,40}.

A metilação do mercúrio inorgânico pode ser feita por algumas classes de microorganismos^{39,40}. Ela ocorre mais intensamente numa zona de transição, intermediária entre condições "anaeróbicas e oxidantes" nos sedimentos naturais. Nos sedimentos, o pH pode variar de 6 a 8, enquanto o potencial redox, E_H , varia entre -0,2 a +0,4 V, para essa condição⁴¹. Em sedimentos estuários a velocidade de metilação é maior⁴¹. No entanto, as variações nos diferentes ambientes do ecossistema tornam o estudo do comportamento da metilação

muito difícil⁴¹. A atividade biológica intensa, ou seja, tanto a presença de microorganismos quanto de compostos organometálicos como a metilcobalamina (Vitamina B₁₂), parece fator determinante na metilação do íon Hg²⁺ como mostram alguns estudos^{42,43}.

Diferentemente do mercúrio metálico, íons mercúricos, Hg²⁺, são relativamente um pouco absorvidos pelo trato gastrointestinal¹⁷. De 5 a 10% do total de mercúrio eventualmente ingerido é absorvido desta forma. Já os compostos de íons Hg₂²⁺ são menos solúveis que os dos íons Hg²⁺ sendo, portanto, pouco absorvidos no sistema digestivo¹⁷. Sais mercúricos inalados na forma de aerossol são absorvidos pelos pulmões mas menos eficientemente que o vapor de mercúrio metálico¹⁷. O íon mercúrico é pouco absorvido pela pele¹⁷.

A polaridade dos biocomplexos, as possíveis trocas de ligantes tanto para o Hg²⁺ quanto para o Hg(CH₃)⁺, bem como a solubilidade aquosa e lipídica, contribuem substancialmente para o transporte através das barreiras de membranas, para a distribuição entre células e plasma no sangue e conseqüentemente, para a acumulação em diversos órgãos⁴¹.

1.4 Reatividade do Mercúrio Metálico

Em temperatura ambiente o mercúrio não reage com o ar, CO₂, SO₂, H₂S, NO, fósforo ou oxigênio. É muito pouco solúvel em HCl e solventes orgânicos, como benzeno e dioxano. Em contrapartida é altamente reativo frente à ozônio, halogênios, peróxido de hidrogênio, ácido nítrico, H₂SO₄ concentrado, cloreto férrico e perclorato, cloreto de tionila e fósforo branco líquido^{1,41}.

Na presença de amônia e água forma um composto altamente reativo. O mercúrio é muito conhecido por suas propriedades catalíticas e pela facilidade de formar amálgamas ou soluções metálicas líquidas⁴¹.

A característica mais marcante do mercúrio metálico é sua baixa reatividade aliada a sua alta volatilidade. Sua pressão de vapor aumenta com a temperatura, de 14mg/m³ a 20°C para 72mg/m³ a 100°C ⁴¹. Estes valores de pressão de vapor são maiores do que os valores médios de saturação do ar com vapor de mercúrio, de 0,05mg/m³ para exposição ocupacional, e de 0,015mg/m³ para exposição ambiental contínua, recomendados pela Organização Mundial de Saúde ⁴¹. A propensão do mercúrio metálico líquido de se dividir em pequenas gotículas aumenta a velocidade de vaporização⁴¹. O tempo de residência do vapor de mercúrio na atmosfera pode ser medido em meses ou anos e, uma vez liberado à atmosfera, o vapor de mercúrio é amplamente distribuído⁴⁰.

A absorção humana de vapor de mercúrio varia de 30ng/dia a 150ng/dia⁴⁴. Depois de inalado o vapor de mercúrio metálico é absorvido quase que totalmente através das membranas alveolares⁴⁵. Este atravessa posteriormente as membranas pulmonares, ainda na forma de vapor de mercúrio metálico elementar⁴⁶. Antes da oxidação, e durante o período de exposição, o vapor de mercúrio metálico pode atravessar a barreira entre o sangue e o cérebro devido à ausência de carga e solubilidade lipídica, sendo então rapidamente oxidado e acumulado devido à alta concentração protéica deste órgão^{39,41,45-47}. A cinética de absorção de mercúrio pela pele não é muito bem entendida até hoje, em função da dificuldade de diferenciar-se entre a absorção cutânea e pela via respiratória^{46,48}.

Uma vez na corrente sangüínea, o mercúrio é oxidado pelos eritrócitos (células vermelhas do sangue)^{39,45-47} e, uma vez oxidado, o íon Hg²⁺ é rapidamente distribuído pelo corpo através do sangue⁴⁷, podendo se ligar

também à albumina e à hemoglobina³⁹. A grande afinidade do mercúrio por grupos tionílicos, encontrados principalmente nas proteínas, torna o enxofre o principal alvo do mercúrio³⁹.

A capacidade de oxidação do mercúrio parece ser dependente tanto de variações genéticas nas atividades enzimáticas e/ou da influência de diferentes fatores ambientais⁴⁸. Há fortes indícios que a oxidação do vapor é um passo importante na ação tóxica do mercúrio⁴⁸. Estes indícios foram estudados por Hayes e Rothstein, em 1962, onde eles perceberam que na ausência de oxigênio dissolvido no sangue, não há absorção de mercúrio⁴⁹. No entanto, o primeiro a perceber a oxidação de mercúrio elementar em solução foi Stock⁵⁰, observando que uma maior quantidade de mercúrio se dissolvia em solução salina de KCl em função da presença de um fluxo de ar. Na ausência deste havia pouca dissolução⁵⁰. Mesmo assim, em função da sistemática experimental usada, era um processo lento, ao redor de 2 meses⁵⁰.

Em função destas observações, vários estudos passaram a observar a oxidação do mercúrio metálico como passo determinante na toxicologia do metal, onde foi possível perceber, inicialmente, que em organismos simples como algas verdes e leveduras, a oxidação do metal ao íon mercúrico, Hg^{2+} , ocorria dentro da célula⁴⁶. Nos animais de forma geral, pode se dizer que a oxidação do mercúrio está diretamente relacionada à presença de células vermelhas do sangue, e é influenciada pela oxigenação deste, podendo ser complexado depois de oxidado⁴⁶.

Apesar da rápida oxidação, em períodos curtos de exposição, foi possível observar de 4 a 8 $\mu g/L$ de mercúrio elementar dissolvido no sangue, o que ocasiona a presença considerável de mercúrio no cérebro após exposição ao vapor⁴⁶.

Em um estudo mais recente, Hursh et al.⁵¹ estudaram a cinética de oxidação do mercúrio metálico no sangue, *in vitro*, na presença de NaCl, e fluxo constante de ar na vazão de 30L/h. Puderam concluir que para concentrações, de mercúrio elementar dissolvido no sangue, maiores que 16 μ g/L, a reação de oxidação segue uma lei de velocidade de ordem zero. Por exemplo, para 20 μ g/L de mercúrio oxidado, o valor de constante de velocidade é de 1,54 μ g.min⁻¹.L⁻¹. Abaixo desta concentração de mercúrio a lei de velocidade da oxidação passou a ser de primeira ordem e proporcional à concentração de mercúrio⁵¹. Por exemplo para 9 μ g/L de mercúrio oxidado, o valor de constante de velocidade é de 0,178 min⁻¹. Isto implica que para ar inalado contendo vapor de mercúrio em concentrações abaixo de 50 μ g/m³, grande parte do mercúrio não é oxidado pelo sangue, passando ao cérebro sem carga, penetrando nas células cerebrais⁵¹.

1.4.1 Oxidação e Solubilidade do Mercúrio Metálico

Pouco tem sido enfatizado sobre a importância da oxidação do mercúrio metálico nos estudos de solubilidade do metal. A associação direta entre a presença de oxigênio em solução e a composição da solução, não parece ter sido ainda levada em consideração para a presença de mercúrio dissolvido em solução e, conseqüentemente, para o início do seu ciclo toxicológico.

Nos últimos anos, a despeito dos diversos trabalhos lidando com a identificação e determinação do mercúrio metálico, passou-se a estudar a oxidação do mercúrio metálico, de valência zero, ao íon mercúrico de valência II, que pode ser efetivada, na presença de um oxidante, pela enzimas catalase e peroxidase, comumente presente nas células, que possuem quatro átomos de nitrogênio reativos⁵².

Em seus estudos polarográficos, de 1942, Kolthoff ⁵³ percebeu que na presença de despolarizadores, como haletos e hidróxidos, o mercúrio apresenta um potencial de meia-onda próximo ao do Hg_2Cl_2 ou do $\text{Hg}(\text{OH})_2$. Observou-se também, que pequenas quantidades de oxigênio presentes na cela polarográfica são capazes de oxidar o mercúrio para formar compostos insolúveis. Quando a solução contém compostos que formam complexos estáveis e solúveis, ou pouco dissociáveis com o mercúrio, por exemplo, CN^- e I^- , a velocidade de interação entre o mercúrio e o oxigênio é grandemente aumentada.

Em sistemas polarográficos mais complexos, como o do par cisteína/cistina há a formação do complexo cistina-mercúrio, quando um potencial constante é aplicado, por um período maior de tempo⁵⁴. De qualquer forma parece haver uma forte interação entre o mercúrio e ligantes contendo enxofre, como a cisteína e a cistina⁵⁵. Outro exemplo deste tipo foi observada para sistemas contendo ácidos húmicos, bastante interessante em termos de análises ambientais⁵⁶.

Ambientalmente se considera que o vapor de mercúrio metálico é convertido em formas aquosas solúveis, presumivelmente pela oxidação ao mercúrio divalente⁴⁰, não importando qual o agente oxidante.

A compreensão do mecanismo de solubilidade do mercúrio em solução pode esclarecer o modelo de transporte e transformações do mercúrio no sistema aquoso⁵⁷. Este mecanismo passa a ser bastante complexo em função de diferentes fatores, como :

(a) a baixa solubilidade do mercúrio e seus sais, em relação à outros metais;

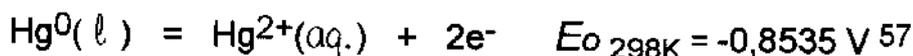
(b) a natureza ácida do cátions de mercúrio, especialmente o Hg^{2+} , resultando em diversos produtos hidrolizados;

(c) a tendência destes mesmos cátions, principalmente o Hg^{2+} , de formar complexos estáveis em solução aquosa;

(d) os efeitos da atividade da solução em função de ajustes de força iônica, relacionados com processos de equilíbrio de soluções;

(e) e o equilíbrio $\text{Hg}^0(\ell) + \text{Hg}^{2+}(\text{aq.}) = \text{Hg}_2^{2+}(\text{aq.})$ que tende a dificultar a solubilidade⁵⁷.

É importante considerar para os dados de solubilidade do mercúrio, o potencial padrão de eletrodo, que para o equilíbrio mercúrio metálico/íon mercúrico, a 25°C, é :



O mercúrio metálico dissolvido em solução deaerada é monoatômico e não-ionizado, onde o átomo de valência zero se encontra numa simetria esférica⁵⁷. A fração molar de solubilidade aumenta com a temperatura e diminui com a pressão⁵⁷.

Em água a solubilidade foi medida por uma série de diferentes técnicas^{57,58}. Para soluções deaeradas o valor recomendado é de $(3,03 \pm 0,12) \times 10^{-7}$ mol/kg, ou seja, ao redor de 60ppb($\mu\text{g/L}$), a 298,15K(⁵⁷ e referências ali contidas). Outros estudos de solubilidade de mercúrio em água apresentam valores próximos ao valor médio recomendado⁵⁹, quando cuidados de deaeração foram tomados. Sanemasa^{60,61} não considera as possíveis alterações no valor de solubilidade de mercúrio em água com oxigênio dissolvido. No entanto, seu valor de solubilidade a 298K é muito próximo do valor médio adotado. Em contrapartida, em temperaturas abaixo e acima de 298K seus valores de solubilidade são bastante diferentes de outros já relatados⁵⁷. Pode-se salientar que cálculos termodinâmicos simplificados indicam que, mesmo valores de pressão de oxigênio tão baixos quanto 10^{-3} bar, são suficientes para oxidar o mercúrio metálico à mercúrio II, afetando assim os valores de sua solubilidade

em solução aquosa⁵⁷. Esta situação parece estar correlacionada com aspectos cinéticos⁵⁷.

Já a solubilidade do mercúrio metálico em soluções eletrolíticas não encontra valores concordantes⁵⁷, uma vez que foram efetuadas medidas que podem ser classificadas como tentativas de estudo de solubilidade, além de terem sido efetuadas em concentrações salinas muito variadas e num intervalo de temperatura grande⁶⁰⁻⁶³. Os dados relatados por Sanemasa^{60,61} para soluções salinas, em condições abertas ao ar, são até menores do que os valores de solubilidade de mercúrio em água, ou seja, abaixo de 60ppb($\mu\text{g/L}$), para NaCl de concentração próxima à água do mar e temperatura de 298K. Num estudo realizado em solução salina de NaCl saturado, ou seja, $6,10 \text{ mol.dm}^{-3}$, e temperatura de 298K, foi encontrado um valor de $1,65 \times 10^{-7} \text{ mol.dm}^{-3}$ (33ppb($\mu\text{g/L}$)) para a solubilidade do mercúrio⁶².

1.5 Química Ambiental

As mudanças rápidas observadas, nas últimas décadas, nas propriedades biológicas e químicas em várias águas costeiras e naturais, refletem a influência do homem no meio ambiente e são uma consequência do aumento da demanda no uso de energia⁶⁴. Por exemplo, a queima de combustíveis para geração de energia produz uma variedade de óxidos gasosos, compostos de metais pesados, ácidos e partículas sólidas⁶⁴. A redistribuição dessas substâncias entre a água e a terra é influenciada pelo tempo de residência destas na atmosfera⁶⁴. As substâncias que são de interesse especial são as que se dispersam em grandes áreas e podem prejudicar a ecologia das águas naturais⁶⁴.

Apesar da grande capacidade de recuperação da ecosfera e dos mecanismos de retroalimentação, o homem possui, atualmente, um grande poder

de influenciar os ciclos químicos globais. Uma das grandes preocupações é o descarte de metais pesados perturbando os ciclos biológicos naturais⁶⁴.

A poluição da água pode ser o resultado de uma descarga de resíduos contendo, por exemplo, substâncias inorgânicas em córregos, lagos e rios, resultando numa água de qualidade inferior. Neste sentido, a importância da análise da água aponta para a verificação de todas as impurezas presentes, bem como das respectivas concentrações e das possíveis rotas ecológicas, geológicas e biológicas que estas percorreram até o contato com o sistema aquático⁶⁵.

De maneira geral, as águas podem receber poluentes de diversas maneiras⁸:

- a) pelo descarte direto no sistema aquático;
- b) pelo descarte no solo e escape para o sistema aquático;
- c) transporte pela correnteza;
- d) reação e transporte através da interface água-ar;
- e) reação e transporte através da interface água-sedimentos.

De qualquer modo, a contaminação se dará pela forma dissolvida ou particulada, podendo ser convertida por reações dentro da hidrosfera. Tudo depende da reatividade e da viabilidade de sítios físicos, químicos ou biológicos reativos⁸.

Dependendo da impureza, além do conhecimento da concentração, várias informações são necessárias⁶⁵. No sistema aquático, informações sobre pH, presença de cátions e ânions, potenciais eletroquímicos, etc., são necessários⁶⁵. Essas informações, em conjunto com possíveis efeitos físico-químicos das impurezas, são importantes no sentido de fornecer um panorama geral do sistema estudado⁸.

1.5.1 Mobilização de Íons Metálicos

A mobilidade dos metais na atmosfera é no mínimo igual ou superior à mobilidade mecânica natural, pois os metais são descartados na atmosfera, tanto como vapor ou partículas⁶⁶. A poluição de águas costeiras e naturais aumentou muito nas últimas décadas⁶⁶. Os sedimentos são bons indicadores desse aumento e indicam a presença de metais nas águas imediatamente superiores, porque o fundo dos sedimentos biogênicos e outras partículas, atuam como carregadores, transportando, principalmente, os cátions de metais pesados⁶⁶. Os metais são eficientemente sequestrados também pela superfície do solo e pela matéria húmica⁶⁶. Este fenômeno, que ocorre principalmente com metais pesados, descreve um sistema não-conservativo, onde as variações de concentração dependem de diversas variáveis, como localização, tempo, estação climática, temperatura, salinidade e mais importante, atividade biológica⁸. Os elementos, como sódio e potássio, encontrados em altas concentrações na natureza, descrevem um sistema conservativo, onde alterações de concentração não afetam o sistema onde estão inseridos⁸.

Muitas propriedades dos íons metálicos em solução dependem da carga e do tamanho do íon. Os elementos do grupo 12(IIB), entre os quais está o mercúrio, fornecem, em solução, espécies do tipo M^{2+}_{aq} . Em solução o mercúrio II forma complexos razoavelmente estáveis e somente sais de ânions razoavelmente não complexantes (como perclorato e nitrato) geram o íon Hg^{2+} em solução. Mesmo assim, essas soluções devem ser ácidas para evitar a formação de espécies hidróxidas e polinucleares. O mercúrio também fornece o íon dimérico Hg_2^{2+} de grande estabilidade em solução aquosa. O cátion Hg^+ , se existe em solução, é de natureza transiente⁶⁶.

A importância bioquímica para a reação de formação do cátion alquilmercúrio, RHg^+ , a partir de $\text{Hg}^{2+}_{\text{aq}}$ e alquilcobalaminas, tem sido estudada e a cinética desta reação parece complicada com respeito à cobalamina, mas em relação ao cátion $\text{Hg}^{2+}_{\text{aq}}$ pode ser descrita simplesmente como a heterólise da ligação cobalto / carbono de alquila, pelo ataque eletrófilo do mercúrio II⁶⁶.

Há várias evidências mostrando que microorganismos formam o cátion de metilmercúrio, mesmo que a identificação deste composto em águas naturais e sedimentos seja ainda difícil. Há uma possibilidade de que o CH_3Hg^+ possa ser decomposto biologicamente. Talvez seja esta a explicação para a baixa concentração de mercúrio encontrada, num meio ambiente contaminado pelo elemento⁶⁷.

Diferentes formas de mercúrio podem ser transformadas no metilmercúrio altamente tóxico. É possível sintetizar o metilmercúrio com extratos, sem células de bactérias metalogênicas. O metilmercúrio pode, também, ser formado no fundo de sedimentos ou em peixes em decomposição⁶⁷.

No meio ambiente aquático, a mobilização do mercúrio pode ocorrer de duas formas, ou ele se liga aos sedimentos onde é descartado e então se move, ou ele se move individualmente, em ciclos, dentro do meio ambiente⁶⁷.

Para o deslocamento do mercúrio, o fator limitante está fundamentalmente na capacidade microbiana do meio ambiente. As bactérias são essenciais nesta mobilização e conseqüentemente na distribuição do mercúrio na cadeia alimentar⁶⁷.

A mobilidade do mercúrio em vários compartimentos do meio ambiente, pode ser classificada relativamente entre alta, média e imóvel, dependendo das condições, sendo considerado altamente móvel em ambientes ácidos, de mobilidade média em ambientes oxidantes e de baixíssima mobilidade ou imóvel em ambientes neutros a alcalinos e/ou redutores⁸.

Quando o descarte ocorre num meio ambiente aquático dinâmico, como o dos rios, o movimento dos sedimentos é bastante intenso e influencia a mobilização do mercúrio. Os sedimentos absorvem mercúrio e, predominantemente nas partículas superiores, mais móveis, há o arraste do elemento. Esse movimento é gradual, e a velocidade de transporte do mercúrio depende do tipo de sedimentos, bem como da velocidade média da água. Aproximadamente 80% do mercúrio, que inicialmente é absorvido originalmente nos sedimentos, é transportado nos mesmos ao longo do leito do rio. Não se tem notícia, ainda, da possível desorção do mercúrio do sedimento em direção à água que está em contato com o sedimento e que conseqüentemente o carrega⁶⁷.

Como as bactérias anaeróbicas são conversoras do mercúrio ao metil-mercúrio, que pode ocorrer tanto no fundo das águas, quanto nos peixes e até nos mamíferos, o mercúrio descartado no fundo das águas não pode ser considerado como um resíduo inerte. Esta situação é uma fonte potencial para conversões bioquímicas do mercúrio para compostos que entram na cadeia alimentar e circulam dentro desta aumentando a concentração, de forma a alcançar concentrações problemáticas do mercúrio para o homem⁶⁴.

O meio ambiente oceânico é caracterizado pela complexidade. No entanto algumas informações gerais podem ser obtidas⁸. As espécies inorgânicas estão presentes em diferentes formas químicas e concentrações, encontrando-se normalmente complexadas⁸. A água do mar contém alta concentração salina,

principalmente⁶⁷ de Na^+ , K^+ , Cl^- e SO_4^{2-} . O mercúrio, quando numa abundância considerada natural na água do mar, ou seja, ao redor de 3×10^{-5} g/L, se apresenta como HgCl_3^- e HgCl_4^{2-} , principalmente^{66,67}.

Seria fácil concluir, sob tais circunstâncias, que o melhor seria abolir o uso do mercúrio, se fosse possível. Isso não é necessário, uma vez que o homem tem um nível de tolerância bastante bom para o mercúrio. Esta tolerância é variável, e pode mudar de acordo com as circunstâncias. De qualquer forma, pode-se afirmar que qualquer elemento metálico se torna tóxico se encontrado em altas concentrações. O mais importante é que o perigo do mercúrio, e de outros metais, está na possibilidade de desbalancear o delicado equilíbrio do ecossistema⁶⁴.

Principalmente em função das discrepâncias dos valores de solubilidade em soluções salinas, das observações sobre a importância da oxidação do mercúrio para a determinação de sua rota toxicológica e da forte associação que o íon mercúrio pode apresentar com halogênios como o Cl^- , este trabalho foi idealizado no sentido de acompanhar a oxidação/dissolução do mercúrio metálico em solução, tentando entender uma possível rota de introdução deste elemento a partir do seu estado metálico.

É importante salientar que estudos ambientais, até agora realizados, estavam muito voltados aos problemas advindos do íon metilmercúrio, em função do descarte deste em algumas regiões do mundo. Pouco ou nada se sabe sobre a rota do mercúrio metálico descartado nos rios, solos e ar do garimpo, onde o descarte do mercúrio elementar ocorre tanto na forma de vapor como líquida.

A pouca reatividade do mercúrio metálico em água e a aparente baixa mobilidade deste em sedimentos, parece ser a justificativa para não se ter, até hoje, estudos mais específicos sobre esta forma de contaminação. Pesa também neste caso, a cinética de dissolução relativamente lenta do mercúrio em solução. Uma alternativa, que constitui a idéia central deste trabalho, seria acompanhar este processo aumentando sua velocidade, num pequeno volume de solução aquosa, em contato com uma massa de mercúrio metálico. Esta simplificação da sistemática da reação, proporcionou maiores concentrações de mercúrio dissolvido, possibilitando um monitoramento espectrofotométrico da reação, dando chances à uma exploração mecanística.

Capítulo 2 MONITORAMENTO CINÉTICO

2.1 Determinação de Mercúrio

A especiação e determinação do mercúrio são descritas na literatura associadas à inúmeras técnicas. O grande objetivo tem sido a procura por métodos cada vez mais sensíveis, confiáveis e rápidos, com baixo custo operacional, facilmente adaptáveis em diferentes sítios e tipos de amostragem⁶⁸.

Dentre as técnicas mais utilizadas podemos citar: colorimetria, análise por ativação com neutrons, diluição isotópica, métodos cromatográficos, fluorescência atômica, espectrometria de absorção atômica (convencional e vapor frio), métodos catalíticos, fluorescência de raio-X, espectrometria de emissão atômica, métodos volumétricos, espectrometria de massa, eletrogravimetria, polarografia, etc.⁶⁸.

O método analítico mais usado para a determinação de mercúrio total é a espectrometria de absorção atômica (vapor frio)^{69,70}. A especiação entre as várias espécies de mercúrio exige técnicas mais específicas, dependendo do analito e da amostra⁷¹. Ao longo do tempo, foi possível perceber que algumas técnicas analíticas não possuíam sensibilidade adequada para certos tipos de amostra. Foram desenvolvidas técnicas mais sensíveis o que levou à diminuição da concentração considerada normal ('background') para o mercúrio em várias amostras ambientais⁷¹.

Dos métodos espectrofotométricos existentes, aquele usando a ditizona⁷²⁻⁷⁴ como agente colorimétrico foi por muito tempo o mais usado para o

mercúrio, já que exibe relativo baixo limite de detecção⁶⁸. No entanto, muitos elementos interferem e são necessárias várias separações⁶⁸.

2.2 Mercúrio Metálico em Solução

Sabe-se pouco do comportamento químico do mercúrio elementar em solução aquosa. Por outro lado, a compreensão do comportamento das várias formas em que o mercúrio pode se apresentar, no meio ambiente aquoso, depende da identificação destas e do estudo de suas possíveis transformações. As características e interações dessas espécies com o meio-ambiente determinam o transporte, as transformações químicas ou fotoquímicas, bem como os mecanismos de remoção⁷⁵.

No meio ambiente, considera-se que o cátion Hg^{2+} é, normalmente, o resultado de uma oxidação direta a partir do mercúrio metálico, pela perda simultânea de dois elétrons, sempre que houver um ambiente oxidante⁷⁶. Na toxicidade do mercúrio elementar, admite-se que o passo químico mais importante é justamente a oxidação do mercúrio de valência zero ao íon divalente⁵². Uma vez oxidado, a metilação é facilmente atingida⁷⁷. O cátion metilmercúrio complexa facilmente com aminoácidos⁷⁸ e outros fluidos corporais e ambientais^{2,30,41}.

Porém, também o íon mercúrico pode complexar diretamente com nucleosídeos⁷⁹, grupos tionílicos⁸⁰, com a glicina⁸¹ e outros aminoácidos sob condições fisiológicas⁸². Para nucleosídeos como a guanosina e a uridona, o mercúrio se liga ao grupamento NO. Para adenosina e citidina a ligação ocorre no grupo amino⁷⁹. Ligantes contendo enxofre, como a cisteína, formam complexos de alta estabilidade com o Hg^{2+} , levando a crer que grande parte do Hg^{2+} presente no sangue e tecidos do corpo humano pode complexar pelos

grupos sulfidril da cisteína, presentes em peptídeos e proteínas⁸⁰. Quando o íon cloreto está presente em conjunto com aminoácidos, por exemplo, em condições fisiológicas, pode haver uma competição na complexação, uma vez que o cloreto também se liga fortemente ao mercúrio II, formando compostos de alta estabilidade^{80,81}. Por isso mesmo, é necessário um melhor entendimento do sistema cloreto/mercúrio^{80,81}.

Quando a exposição humana ocorre ao mercúrio elementar, como já mencionado no Capítulo 1, são observadas diferenças no acúmulo e distribuição do elemento, no corpo humano^{39,41,45-47}.

Quando a exposição ocorre, por exemplo, numa combinação de vapor de Hg⁰ e gás cloro (exposição ocupacional dos trabalhadores da indústria de cloro e soda), o mercúrio, que entra em contato com a saliva e com a superfície da mucosa do trato respiratório, se oxida, aumentando a concentração de mercúrio absorvido. Nestes fluidos respiratórios, a presença de cloreto, oriundo da redução do Cl₂, aumenta o potencial de oxidação destes, favorecendo a oxidação. Termodinamicamente, em condições normais, esta situação leva à formação de cloretos de mercúrio⁸³.

A oxidação do mercúrio elementar em contato com soluções aquosas é controlada pela capacidade oxidante da solução, que é inclusive influenciada pela presença de ligantes que formam complexos com íons metálicos^{66,83}. Quanto maior for a constante de formação do complexo, mais a oxidação do mercúrio metálico é facilitada^{66,83}.

Pode-se, portanto, considerar o estudo da química e do comportamento do mercúrio metálico em solução, na presença de complexantes, como um caminho para esclarecer, pelo menos em parte, o mecanismo de dissolução e distribuição do mercúrio no meio ambiente.

Um estudo cinético, da oxidação do mercúrio, encontrado na literatura, foi feito em solução de isooctano. Mercúrio metálico e iodo, ambos numa concentração da ordem de 10^{-6} mol.dm⁻³, proporcionam uma reação bastante rápida, com lei de velocidade de primeira ordem com respeito a cada um dos reagentes. A etapa determinante da reação é a oxidação do mercúrio metálico na presença de I₂, formando o composto HgI₂, solúvel, que reage rapidamente na presença de Hg⁰(l) formando o Hg₂I₂, que é detectado espectrofotometricamente⁸⁴.

O sistema cloreto-mercúrio pode aparecer em várias situações ambientais, como nas condições fisiológicas, no meio ambiente marinho, na exposição ocupacional em fábricas de cloro-soda, eventualmente no garimpo etc. O estudo deste sistema, cloreto-mercúrio, pode indicar eventuais caminhos de entrada do elemento em ciclos biológicos.

2.3 Princípios Cinéticos ^{85,86}

Pode-se dizer que uma reação se completa quando atinge, depois de um certo tempo, a região de equilíbrio. Antes disso a reação é caracterizada por um período de mudanças nas concentrações de reagentes e produtos, que chamaremos de região cinética.

Na região cinética, em função da velocidade de progresso da reação, tem-se uma relação "sinal x tempo" característica de cada sistema químico. Portanto, o comportamento desta relação está diretamente e individualmente relacionado à reação em estudo.

2.3.1 Velocidade de Reação

O estudo da velocidade de uma reação pode indicar tanto a concentração da espécie estudada (sendo a velocidade proporcional à concentração de uma dada espécie na reação), quanto o mecanismo pelo qual se processa a reação.

Para uma reação genérica :



a velocidade da reação, considerada etapa determinante, pode ser indicada, tanto pela diminuição da concentração dos reagentes quanto pelo aparecimento do produto, sendo :

$$v = - \frac{d[A]}{dt} = - \frac{d[B]}{dt} = \frac{d[X]}{dt} \quad (2.2.2)$$

A velocidade de uma reação é proporcional à concentração de todas as espécies que efetivamente fazem parte desta. Se a velocidade de formação de X depender de A e B, então :

$$v = \frac{d[X]}{dt} = k [A]^a [B]^b \quad (2.2.3)$$

onde k é a constante de velocidade para a formação de X e representa a velocidade da reação por unidade de concentração dos reagentes, A e B. Os expoentes a e b representam a proporção com que cada um está presente na etapa determinante da velocidade da reação. Individualmente, cada um expressa

a ordem da reação em relação a cada um dos reagentes. A soma de \underline{a} e \underline{b} representa a ordem total da reação. Estes só podem ser determinados empiricamente, podendo ser inteiros ou fracionados. Para facilitar a interpretação dos dados e a determinação empírica da ordem de reação, um dos reagentes, por exemplo B, pode estar em grande excesso, de modo que pequenas variações em sua concentração não alteram o fator $[B]^b$, podendo este ser incorporado à constante de velocidade, $k' = k[B]^b$, donde :

$$v = k' [A]^a \quad (2.2.4)$$

Desta forma a ordem de reação será indicada por \underline{a} , passando a se chamar pseudo-ordem de reação. Por exemplo: pseudo ordem zero; pseudo primeira ordem.

2.3.2 Cinética e Mecanismo

Para a investigação do mecanismo de uma reação, onde reações sucessivas podem estar envolvidas, deve-se estabelecer a ordem de reação, a constante de velocidade e portanto a lei de velocidade em relação à produtos e reagentes. Deste modo é possível, pela identificação dos reagentes que efetivamente participam da reação, e da determinação da importância de cada um deles, estabelecer o mecanismo de uma reação. Numa reação de etapas sucessivas, é possível determinar qual será a etapa mais lenta e portanto determinante da velocidade e andamento da reação.

2.3.2.1 Ordem de Reação

As leis de velocidade para as diversas ordens de reação são deduzidas a partir da equação 2.2.4, levando-se em consideração as imposições propostas à equação genérica 2.2.1. O valor de a pode ser substituído matematicamente por, 0, 1 ou 2, etc, para reações de ordem zero, primeira ordem e segunda ordem, respectivamente. Assim, as leis de velocidade mais comuns são :

ordem	forma diferencial	forma integrada	dimensões de k
0	$\frac{dX}{dt} = k$	$kt = x$	$\text{molL}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
1	$\frac{dX}{dt} = k(A - X)$	$kt = \ln \frac{A}{(A - X)}$	s^{-1}
2	$\frac{dX}{dt} = k(A - X)^2$	$kt = \frac{X}{A(A - X)}$	$\text{L mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

Os dados da concentração de X, em vários instantes do tempo, são introduzidos nas várias leis de velocidade, até a obtenção de uma lei que forneça um gráfico linear quando a função conveniente de X é expressa em função do tempo. Neste método é importante acompanhar a cinética da reação durante uma extensão razoável da mesma, para que o ajuste matemático tenha sentido.

Experimentalmente, a monitoração de uma reação deve ser efetuada de modo a afetar o menos possível o andamento desta. Por isso mesmo, métodos contínuos de monitoramento, sem a retirada de alíquotas, são preferíveis.

2.3.3 Aspectos Termodinâmicos

Em termos cinéticos, a maioria dos sistemas é bastante influenciados pela temperatura. A mudança na constante de velocidade de uma reação em função da temperatura é dada pela equação de Arrhenius :

$$\frac{d(\ln k)}{dt} = \frac{E}{RT^2} \quad \text{ou}$$

$$\ln k = -\frac{E}{RT} + \text{constante}$$

onde E é a energia de ativação e R é a constante universal dos gases. A energia de ativação representa a energia que as moléculas reagentes devem possuir para chegarem ao estado de transição. Essa energia não pode ser medida diretamente. Porém, E pode ser determinado se a constante de velocidade ou outro parâmetro cinético proporcional à esta for conhecido em várias temperaturas. Um gráfico de $\ln k$ em função do inverso da temperatura absoluta ($1/T$) fornece uma reta cuja inclinação é $-E/R$. Desse modo E é definida como a energia de ativação de Arrhenius, e se $R=8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$, E terá como unidade, J.mol^{-1} .

2.4 Primeiros Experimentos

A velocidade de dissolução do mercúrio metálico em solução é lenta⁵⁰, e está diretamente relacionada com a oxidação do metal ao íon mercúrico (etapa determinante)^{47,52}. A oxidação depende do potencial de oxidação, dado pelas espécies presentes^{53,83}. Este trabalho foi direcionado na elaboração de um

sistema que possibilitasse o acompanhamento da cinética de dissolução/oxidação do mercúrio em solução.

O idéia inicial foi estabelecer condições para que o mercúrio fosse detectado espectrofotometricamente na forma de complexo ou de um composto formado a partir do metal.

Nas tentativas iniciais de complexação do mercúrio foram testados diversos ligantes contendo sítios ativos e estrutura supostamente semelhantes aos encontrados em diversas "condições ambientais". O íon Hg^{2+} complexa com diferentes compostos que contenham, por exemplo, grupamento nitrosil $-\text{NO}$, amino $-\text{NH}_2$, sulfidril $-\text{SH}$, azo $-\text{N}=\text{N}-$, além de outros¹. A intenção inicial foi verificar a possível dissolução e oxidação do mercúrio metálico em água destilada na presença de um ligante, formando um complexo.

Foi escolhido um ligante bastante sensível para a determinação de diversos metais em solução. O ligante 4(2-piridilazo)resorcinol = PAR foi inicialmente testado diretamente para a complexação do íon mercúrico, Hg^{2+} , eventualmente formado em solução. Apesar do PAR não ser seletivo para o mercúrio, nas condições de trabalho utilizadas não haveria problemas de interferentes¹.

Uma solução incolor de Hg^{2+} , obtida pela dissolução HgCl_2 em água destilada, em contato com solução de PAR, amarela, ambas numa concentração da ordem de $10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$, reage rapidamente, com a formação de um complexo avermelhado, que precipita facilmente. Em soluções 10 e 100 vezes mais diluídas a solução resultante adquire coloração avermelhada.

Os testes com mercúrio metálico, foram efetuados pela simples mistura, em tubo de ensaio, de solução de PAR da ordem de $10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$ a $10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$, em contato com uma gota de mercúrio metálico. Depois de alguns dias, as soluções adquiriram, ao redor da gota de mercúrio, uma coloração

vermelha característica do complexo de PAR com mercúrio II. Como o PAR não é seletivo em relação ao mercúrio, o metal foi purificado para a eliminação de eventuais impurezas, e novamente testado. As experiências cinéticas realizadas, tanto com mercúrio metálico purificado, como com o originalmente usado, apresentaram os mesmos resultados. O método de purificação do mercúrio é descrito mais adiante.

Como a velocidade de formação do complexo era bastante lenta neste caso, foram tentados diversos métodos de aceleração da reação, como, por exemplo, a dispersão do metal em uma certa quantidade de sílica neutra. A reação foi mais rápida mas o complexo ficou totalmente impregnado na superfície da sílica, não sendo possível acompanhar a sua formação em solução e proceder medidas quantitativas. Passou-se então a dispersar o mercúrio sob agitação com barra magnética revestida de Teflon[®]. O mercúrio assim dispersado foi testado também com outros possíveis complexantes. O objetivo foi acompanhar a formação de um complexo detectável espectrofotometricamente na região do visível. Foram testados alguns ligantes, em solução aquosa em contato com mercúrio metálico, sob agitação, por um período de 24 horas.

Dentre os ligantes testados, apenas o PAR desenvolveu mudança de coloração detectável espectrofotometricamente após 24 horas, em solução aquosa. Acompanhando então mais detalhadamente a reação entre o PAR e o mercúrio metálico, pudemos observar que a velocidade era relativamente lenta. Verificamos então, a influência do pH na velocidade para uma concentração de PAR da ordem de 10^{-5} mol.dm⁻³. Os estudos de dissolução do mercúrio metálico foram monitorados cineticamente da maneira descrita adiante.

2.4.1 Purificação do Mercúrio Metálico

Inicialmente passou-se o mercúrio metálico por pequeno orifício localizado na parte inferior do cone de papel de filtro. O mercúrio escoou através do orifício e as impurezas sobrenadantes aparentes ficaram retidas no papel. O procedimento foi repetido várias vezes, com a renovação do papel utilizado.

Cerca de 100 mL de mercúrio foram então transferidos à um kitassato, onde adicionou-se um mesmo volume de ácido nítrico a 10%. O frasco foi "fechado" com rolha de borracha contendo um tubo de vidro que alcançava o mercúrio. A retirada de ar do interior do kitassato, pela saída lateral, com o auxílio de uma trompa, proporcionou o borbulhamento de ar no mercúrio (Figura 2.4.1.1). Deste modo podem ser oxidados os metais indesejáveis, que se dissolvem na solução aquosa de ácido. Este tratamento dura 24 horas.

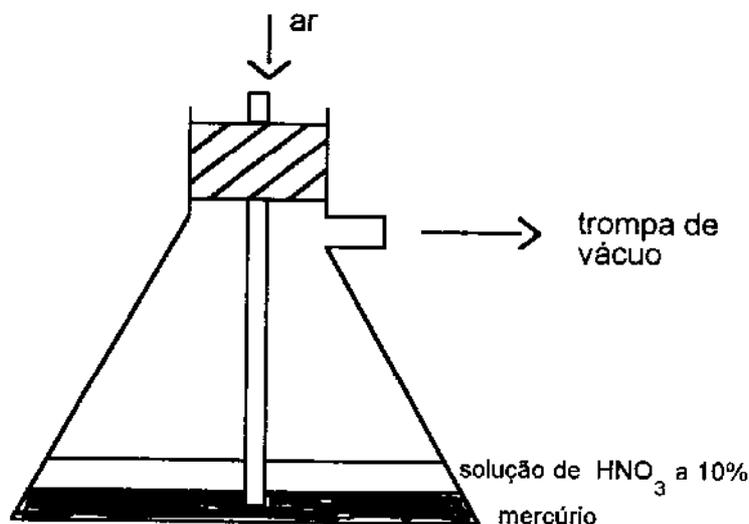


Figura 2.4.1.1 - Sistema montado para purificação do mercúrio metálico, em contato com ácido nítrico 10%, sob borbulhamento de ar.

Em seguida o metal foi lavado intensamente com água destilada, separado e seco sob vácuo em dissecador. Com este procedimento apenas os metais nobres, como o ouro e platina, podem resistir ao tratamento. Após este tratamento o mercúrio foi destilado sob baixa pressão.

As cinéticas utilizando o mercúrio tratado e a solução de PAR, em 3 diferentes valores de pH, foram acompanhadas, retirando-se 4mL da solução, transferindo-os à cela de medida num espectrofotômetro PM2D Carl Zeiss, em 380nm.

Misturou-se, então, 20,00mL de solução de PAR a $3,25 \times 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$ com 20,00 mL de solução tampão. Para pH=4,5 usou-se uma mistura de soluções de acetato de sódio e ácido acético. Para pH=7,0 usou-se uma mistura de soluções de NaOH e KH_2PO_4 . Para pH=9,0 usou-se uma mistura de soluções de KCl e H_3BO_4 .

À esta mistura adicionaram-se aproximadamente 10g de mercúrio metálico, sob agitação constante para a dispersão do metal, dentro do tubo reacional. Em intervalos de uma hora, alíquotas de 4,00 mL foram retiradas para as medidas de absorvância, retornando posteriormente ao tubo reacional.

Dentro destas condições os dados cinéticos foram bastante difíceis de interpretar, pois houve pouca variação no valor da absorvância. Neste ponto foi possível verificar que a cinética, nas condições utilizadas, era lenta e a quantidade de mercúrio dissolvido, bastante pequena. De acordo com as observações, já efetuadas para o processo de dissolução do mercúrio metálico, foi possível admitir que a presença de oxigênio e de um complexante, eram fatores importantes. Testamos a reação, por 24 horas, na ausência de oxigênio, e a reação com PAR não se processou. As cinéticas realizadas em solução de pH ao redor de 7, ou seja, PAR dissolvido em água destilada, eram muito lentas (um

dia para serem observadas), o que levou à idéia de que íons presentes em solução, provenientes do tampão, poderiam ser em parte responsáveis pela oxidação e posterior complexação com PAR.

Esta última observação, reforçou uma idéia inicial de trabalharmos com íons cloreto, bastante comuns no meio ambiente, e que forma complexo bem estável com o íon mercúrico.

Iniciaram-se estes estudos com solução aquosa de cloreto de sódio P.A. dissolvido em água destilada, numa concentração de 30g/L(0,51mol.dm⁻³), próxima a salinidade marinha. O mercúrio foi pesado e colocado em contato com a solução de cloreto de sódio, num reator com camisa de termostatização ajustada para 25,0 ± 0,1°C, sob agitação constante, com barra magnética revestida de Teflon[®], com auxílio de um agitador magnético acoplado à um Varivolt.

O monitoramento da quantidade de mercúrio dissolvido na solução foi inicialmente acompanhado pelo método da ditizona simplificado⁷²⁻⁷⁴, ou seja: pequenas alíquotas de 0,5 mL eram retiradas da solução salina, diluídas à 3mL com água, aciduladas com 2 gotas de ácido acético 6mol.dm⁻³, e extraídas em funil de separação com solução de ditizona dissolvida em tetracloreto de carbono, numa concentração de 3,12x10⁻⁵mol.dm⁻³(8ppm(mg/L)). Utilizou-se solvente até que, com extrações sucessivas de 0,5mL, o mercúrio fosse totalmente extraído pela solução orgânica de tetracloreto de carbono. As frações de 0,5 mL extraídas foram transferidas para um balão volumétrico de 5,00mL. O volume do balão foi então acertado com solução de tetracloreto de carbono-ditizona procedendo-se, então, a medida a 485nm, contra um branco desta última solução, num espectrofotômetro MICRONAL mod.B382.

A curva padrão realizada para uma concentração de NaCl de $0,51\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, apresenta uma relação linear até $10\text{ppm}(\text{mg}/\text{L})$ ($5\times 10^{-5}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) de mercúrio, com um valor de $\epsilon = 3,381\times 10^3\text{mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{cm}^{-1}$ (coeficiente linear= $0,140$ unidades de absorvância).

As primeiras medidas realizadas deste modo puderam revelar que uma proporção de 4g de mercúrio metálico para 40mL de solução de cloreto de sódio eram adequadas às medidas cinéticas, proporcionando um tempo reacional da ordem de 2 horas. As cinéticas realizadas com esta proporção metal-solução, para uma concentração de NaCl de $30\text{g}/\text{L}$ ($0,51\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$), apresentaram uma curva cinética mostrada na Figura 2.4.1.1 com ajuste para lei de velocidade de ordem zero. Na Figura 2.4.1.2 apresentamos, para efeito de comparação, um ajuste dos mesmos dados para uma lei de velocidade de primeira ordem.

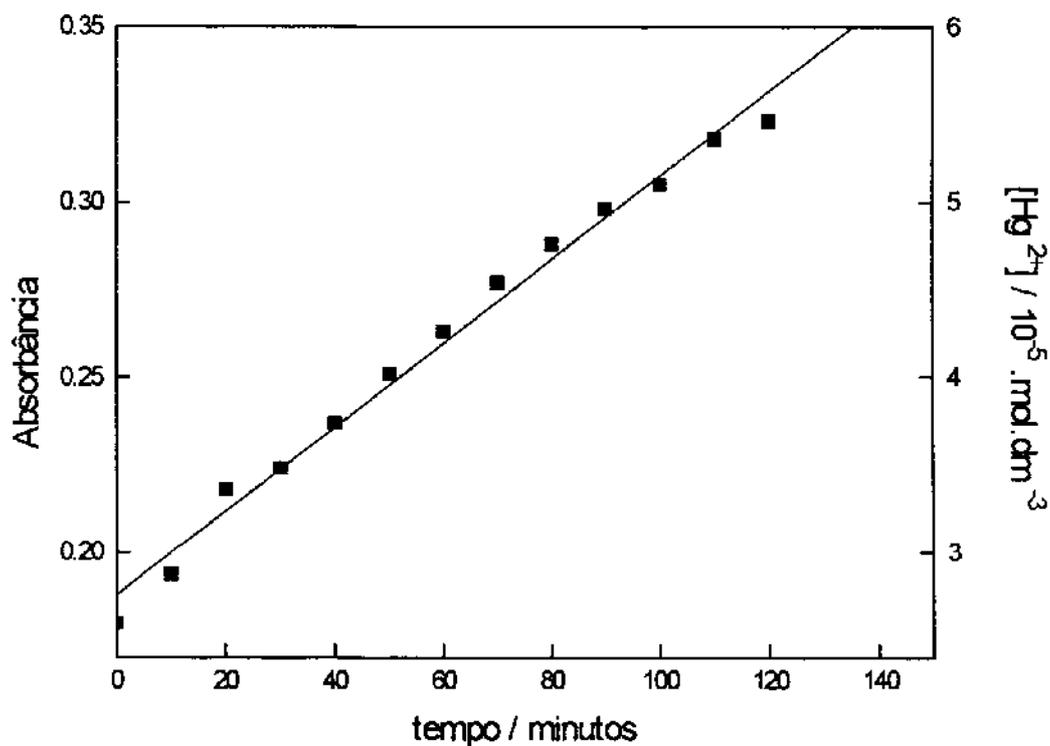


Figura 2.4.1.2 - Monitoramento da reação do mercúrio metálico com NaCl a 30g/L(0,51mol.dm⁻³), temperatura 25,0 ± 0,1°C. Constante de velocidade de ordem zero, $k_{obs}=3,6 \times 10^{-7}$ mol.dm⁻³.min⁻¹. Concentração de mercúrio determinada por extração e formação do complexo com ditizona em fase orgânica de tetracloreto de carbono, para $\lambda=485\text{nm}$.

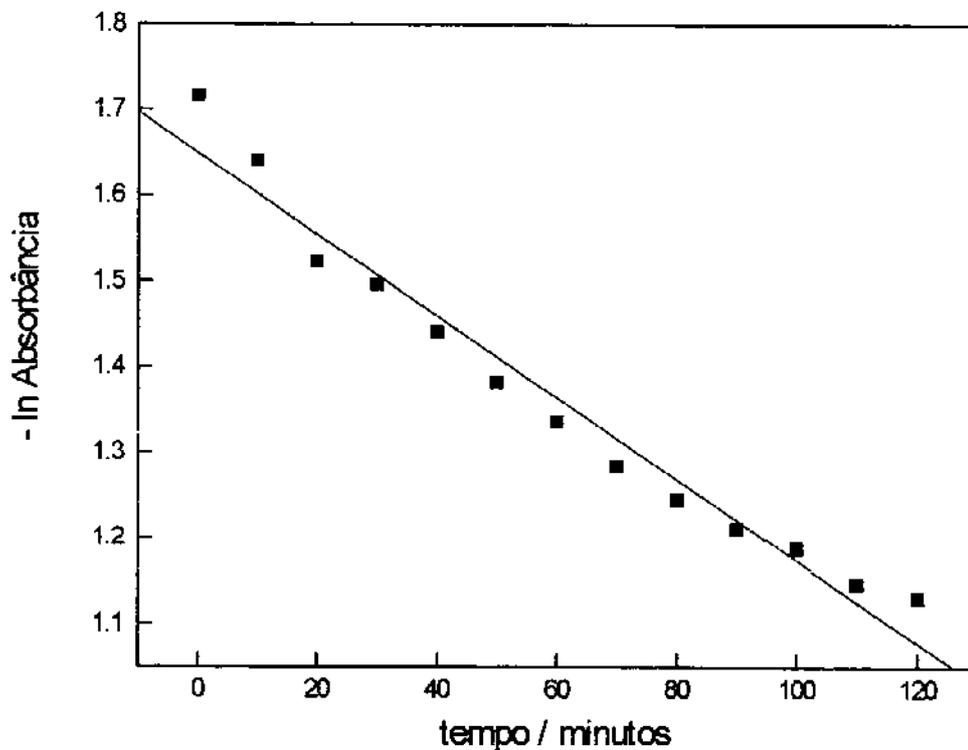


Figura 2.4.1.3 - Ajuste de primeira ordem para a reação do mercúrio metálico com NaCl a 30g/L ($0,51 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$). Os dados são os mesmos da Figura 2.4.1.2.

2.4.2 Fatores que Afetam a Velocidade

Durante os estudos cinéticos iniciais, foi possível verificar a influência da velocidade de agitação do mercúrio metálico, diretamente relacionada com a eficiência da dispersão do metal. Cinéticas realizadas sem dispersão, ou seja, em recipientes maiores onde o mercúrio ficava isolado e apenas a solução salina

era agitada, apresentaram resultados muito baixos. Experimentos onde se variou a velocidade de agitação do mercúrio, provocando maior ou menor dispersão, mostraram variações consideráveis no valor da constante observada. Verificou-se, também, que o tamanho do frasco de reação e o formato de seu fundo influenciavam a dispersão do mercúrio e, portanto, a reação. Assim sendo, a velocidade de agitação e o formato do fundo do recipiente de reação foram padronizados.

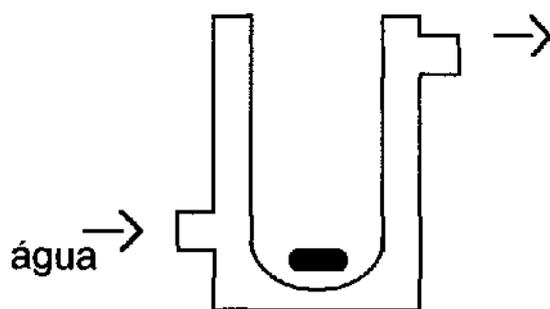


Figura 2.4.2.1 - Desenho esquemático do frasco de reação termostatizado, com fundo arredondado para melhor dispersão do mercúrio, com o auxílio de uma barra magnética adequada.

Foi possível perceber, pela Figura 2.4.1.1, que o ajuste de ordem zero é adequado para o início da reação. Com o desenvolver da reação, como há consumo de H^+ e de O_2 , a velocidade vai diminuindo.

Como já tinha sido verificada a limitação imposta pelo oxigênio (reação com PAR) para que a reação ocorra, passamos a investigar a importância do pH para a reação.

Medindo-se o pH ao longo da reação, com um eletrodo de vidro Ingold, observou-se um aumento considerável do mesmo para $[\text{NaCl}] = 30\text{g/L}$ ($0,51\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$), como mostrado a seguir pela Figura 2.4.2.2. Mesmo levando-se em consideração que para as concentrações mais altas de sal, a atividade da solução influencia a resposta do eletrodo e, portanto, o valor medido do pH, o erro introduzido não é grande o suficiente para modificar as conclusões.

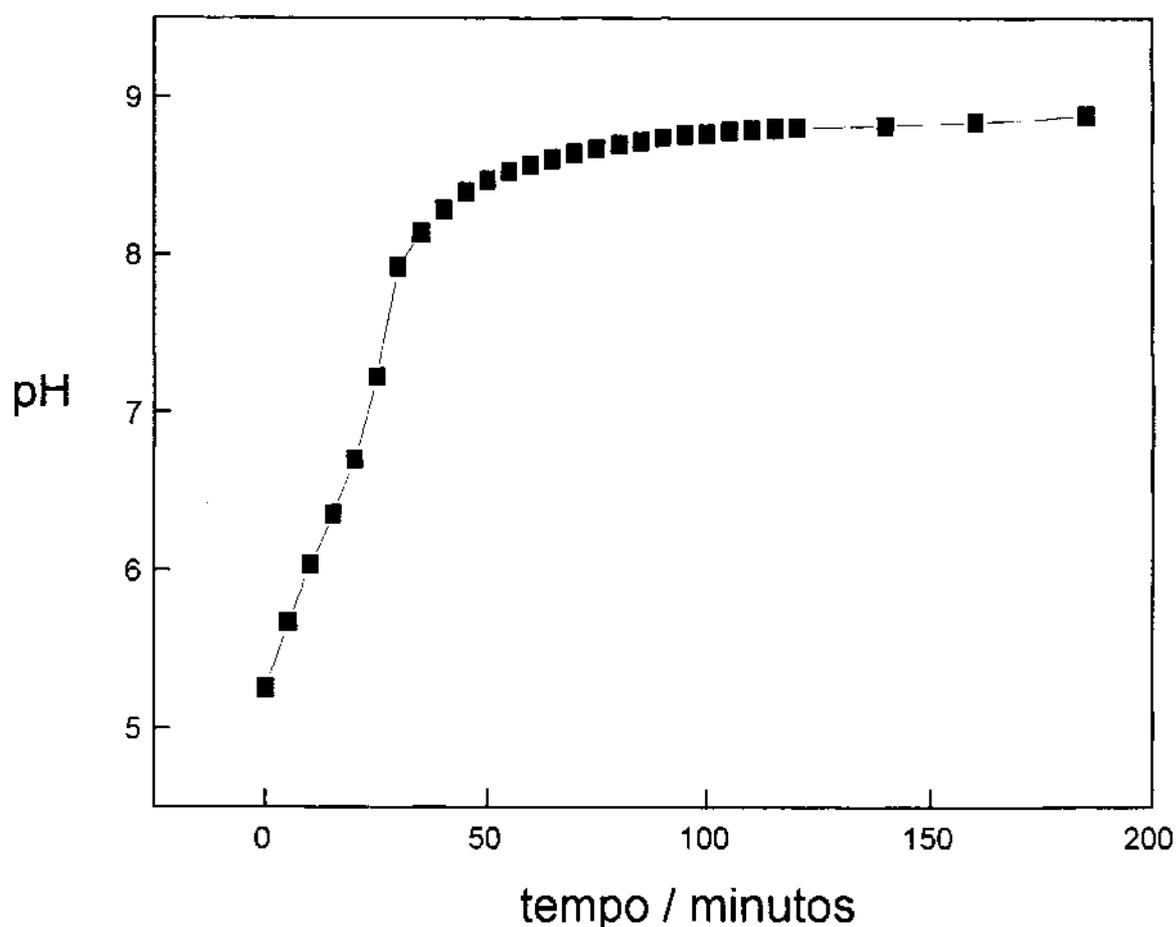


Figura 2.4.2.2 - Monitoramento do pH, com eletrodo de vidro, para a reação de mercúrio metálico em solução de NaCl a 30g/L ($0,51\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$).

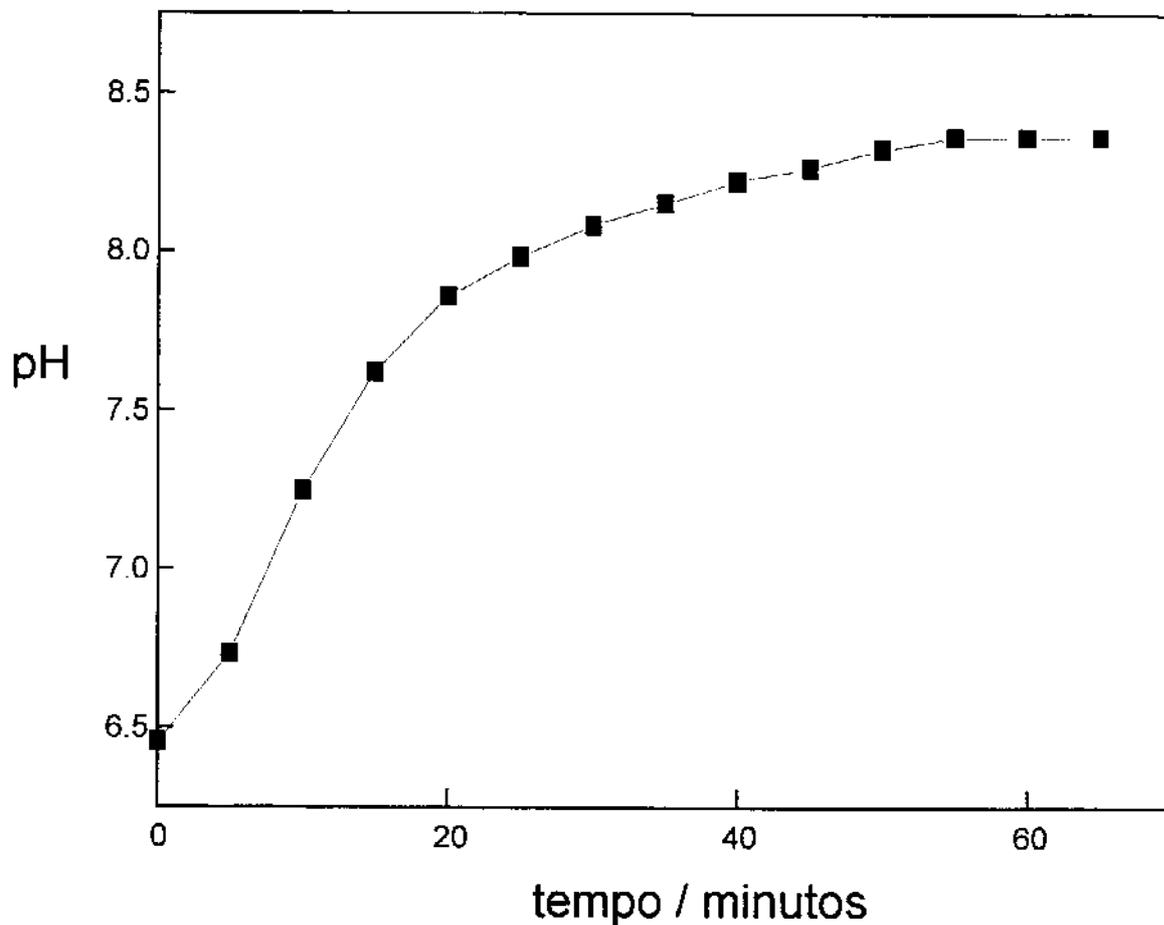


Figura 2.4.2.3 - Monitoramento do pH, com eletrodo de vidro, para a reação de mercúrio metálico em solução de NaCl a 150g/L($2,55\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$).

Para soluções mais concentradas de NaCl, pode haver diminuição da dissolução de CO_2 .

Tanto a influência do oxigênio, quanto do pH foram estudadas mais detalhadamente como mostrado a seguir, quando as condições de monitoramento se tornaram mais definidas. Pudemos observar melhor possíveis

influências que estes fatores poderiam ter na cinética de dissolução/oxidação do mercúrio metálico em solução de NaCl. O conhecimento destes fatores e da extensão com que eles possam afetar a cinética observada é importante no esclarecimento do mecanismo da reação.

2.5 Monitoramento do HgCl_4^{2-}

Para a determinação de mercúrio total, ou especificamente do íon metilmercúrio em meio ambiente aquoso contendo sais dissolvidos, como o da água do mar, geralmente se utiliza a técnica de Espectrometria de Absorção Atômica de vapor frio⁶⁸ ou até Espectrometria de Fluorescência Atômica⁸⁷. Estes métodos tem sido grandemente estudados nos últimos anos, no sentido de diminuir o limite de detecção, bem como tentar diferenciar o íon metilmercúrico, do mercúrio total em solução⁸⁷.

Pouco se tem feito a respeito da possível determinação por técnicas espectrofotométricas, em função de sua relativa baixa sensibilidade. Em alguns casos, no entanto a técnica pode ser bastante útil, dependendo das condições estudadas. Alguns reagentes extremamente sensíveis para o mercúrio têm sido estudados, no sentido de tornar a técnica atraente em termos de sensibilidade^{88,89}.

Em águas naturais, normalmente, a concentração de íon cloreto é da ordem de $10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$ e em águas marinhas esta concentração⁶⁶ aumenta para $0,6 \text{ mol.dm}^{-3}$. Em soluções aquosas que apresentam íons cloreto e brometo, a determinação espectrofotométrica dos complexos HgCl_4^{2-} e HgBr_4^{2-} é facilmente obtida na região do Ultra-Violeta⁹⁰, embora em concentrações da ordem de ppm(mg/L). O íon HgCl_4^{2-} absorve a 230nm.

Diante desta informação, no estudo da dissolução do mercúrio, em soluções de NaCl, passamos a acompanhar a reação do mercúrio metálico, monitorando diretamente a formação do complexo HgCl_4^{2-} .

Para a obtenção de dados cinéticos mais confiáveis, e para que as subsequentes variações necessárias fossem possíveis para o estudo mecanístico, foi elaborado um arranjo experimental para a aquisição dos dados. Foi utilizado um espectrofotômetro Diode-Array, HP8452A, onde os espectros podem ser resolvidos no tempo. Uma cela de quartzo de fluxo ($250\mu\text{L}$) com caminho ótico de 1cm possibilitou a aquisição contínua de dados sem alteração do volume reacional. Para circular a solução entre o frasco de reação e a cela no espectrofotômetro, foi usada uma bomba peristáltica Ismatec MP 13GJ4. Para manter a temperatura constante, usou-se um banho termostaticado MGW Lauda RC6. Circulou-se água termostaticada na camisa do frasco de reação e na cela ótica. Observou-se uma constância melhor do que $\pm 0,1^\circ\text{C}$, apesar da circulação da solução. O laboratório estava climatizado em 25°C o que favoreceu as experiências. Como já relatado e mostrado na Figura 2.4.2.1, o frasco de reação foi desenhado de modo a possibilitar boa dispersão do metal pela agitação. Usou-se uma barra magnética revestida de Teflon® acionada por agitador magnético acoplado à Varivolt (divisor de tensão de corrente alternada) para obter velocidade de agitação constante. A Figura 2.5.1, a seguir, esquematiza de forma simplificada esta unidade experimental.

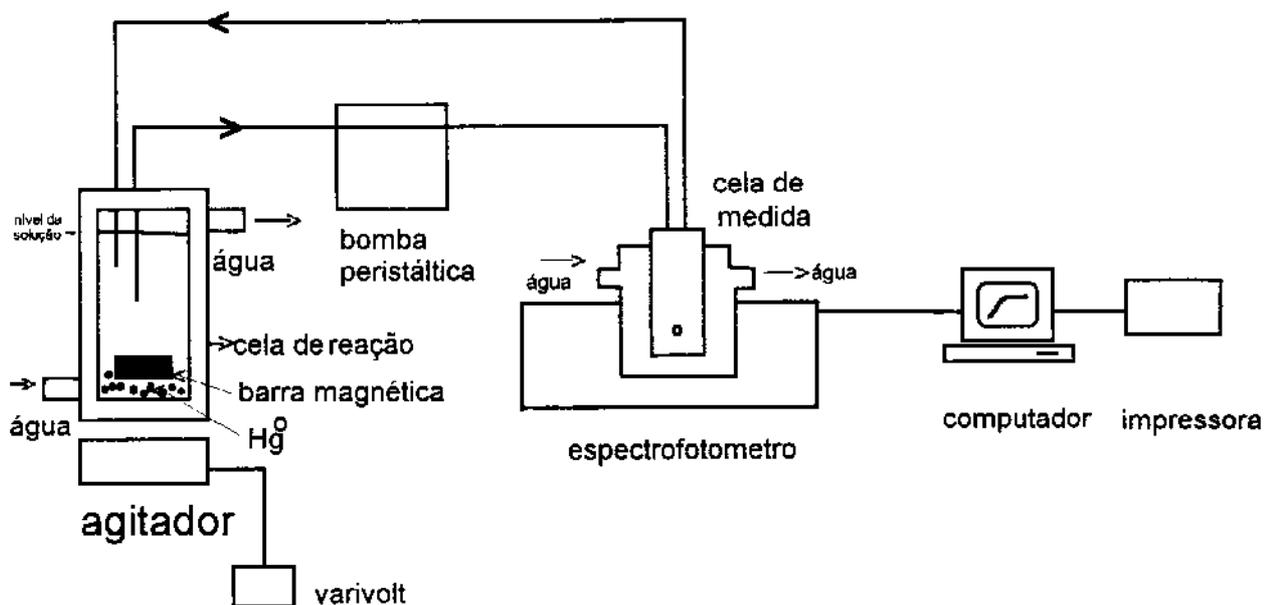


Figura 2.5.1 Esquema simplificado da unidade experimental para monitoramento cinético. O desenho do frasco de reação foi simplificado. A Figura 2.4.1.1 destaca o desenho detalhado do fundo do frasco.

A Figura 2.5.2 mostra um espectro resolvido no tempo de uma cinética de dissolução do mercúrio metálico, com a formação do complexo HgCl_4^{2-} , em uma faixa de comprimento de onda (190nm a 280nm). É possível notar portanto, que o complexo se forma em soluções de NaCl e pode ser facilmente monitorado.

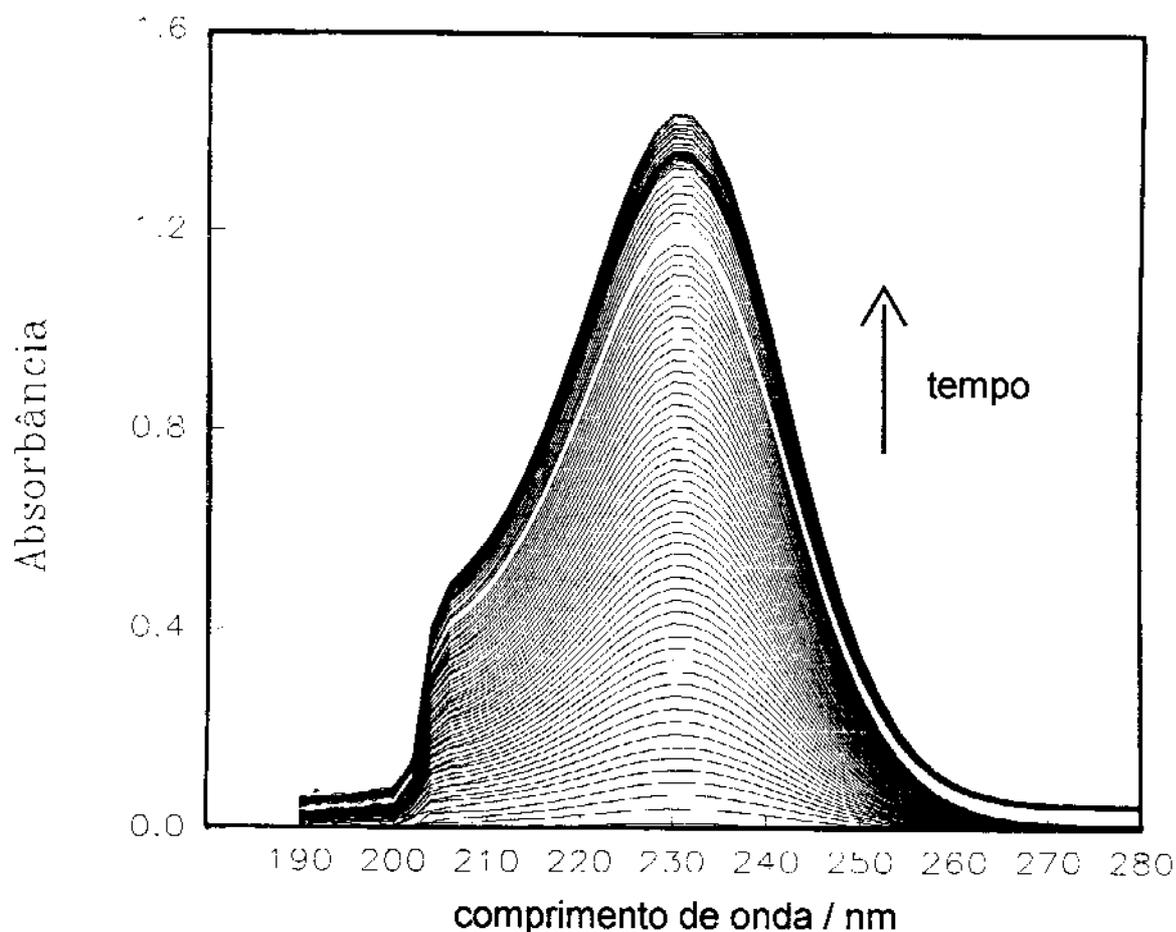


Figura 2.5.2 - Espectro de absorção da espécie HgCl_4^{2-} , formado pela reação de mercúrio metálico com solução salina de NaCl a 30g/L, ou $0,51 \text{ mol.dm}^{-3}$, monitorado em intervalos de tempo de 1 minuto.

A unidade experimental possibilitou o monitoramento da reação pela formação do complexo HgCl_4^{2-} de forma muito cômoda. Uma curva padrão de concentração de HgCl_4^{2-} foi realizada nas mesmas condições das soluções das cinéticas. Assim, HgCl_2 foi dissolvido em NaCl a 30g/L ($0,51 \text{ mol.dm}^{-3}$) e NaCl 150g/L ($2,55 \text{ mol.dm}^{-3}$) em concentrações apropriadas. A curva apresentada na

Figura 2.5.3 e os dados numéricos, apresentados na Tabela 2.5.1 revelam a boa correlação obtida para estas condições. Não houve diferença considerável entre os valores de absorvância das curvas padrão nas duas diferentes concentrações de sal.

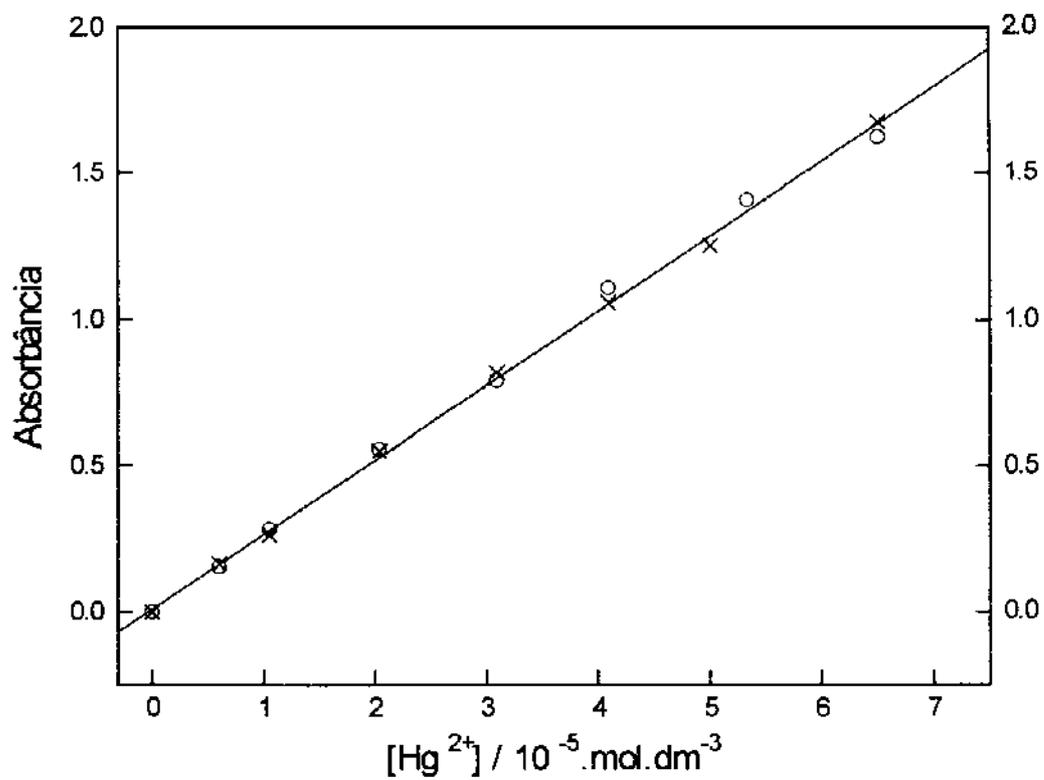


Figura 2.5.3 Curva padrão para a determinação do mercúrio em NaCl na forma de HgCl_4^{2-} a 230 nm; (o) 30g/L ($0,51\text{mol.dm}^{-3}$) de NaCl e (x) 150g/L ($2,56\text{mol.dm}^{-3}$).

Tabela 2.5.1 - Curva padrão para o Hg^{2+} em solução de NaCl a 30g/L($0,51\text{ mol.dm}^{-3}$) e 150g/L($2,55\text{ mol.dm}^{-3}$). Espécie detectada: $HgCl_4^{2-}$, em $\lambda=230\text{nm}$, em espectrofotometro HP8452A. Coeficiente de correlação entre os pontos da média = 1,00, sendo o valor da absorvidade molar = $2,55.10^4\text{ mol}^{-1}.L.cm^{-1}$.

[Hg ²⁺] / 10^{-5} .mol.dm ⁻³	Absorbância			desvio %
	30g/L	150 g/L	média	
0,00	0,000	0,000	0,000	-
0,60	0,154	0,165	0,160	3,4
1,05	0,283	0,264	0,274	3,5
2,04	0,558	0,551	0,555	0,6
3,09	0,793	0,820	0,807	1,7
4,09	1,109	1,059	1,084	2,3
5,00	-----	1,265	1,256	--
5,33	1,410	-----	1,410	--
6,50	1,625	1,677	1,651	1,6

Nas condições iniciais de trabalho, ou seja, sistema aberto ao ar, para a obtenção de um valor médio confiável de constante observada para diferentes concentrações de sal, necessitou-se de uma grande quantidade de experimentos. O oxigênio e o CO₂ dissolvidos afetam a velocidade. Dependendo da "idade da solução" a concentração destes pode variar, provocando resultados diferentes.

Uma forma de evitar este problema foi realizar cinéticas com soluções recém preparadas. Mesmo assim a variação foi grande. Pela Figura 2.5.4 podemos comparar duas cinéticas realizadas nas "mesmas condições".

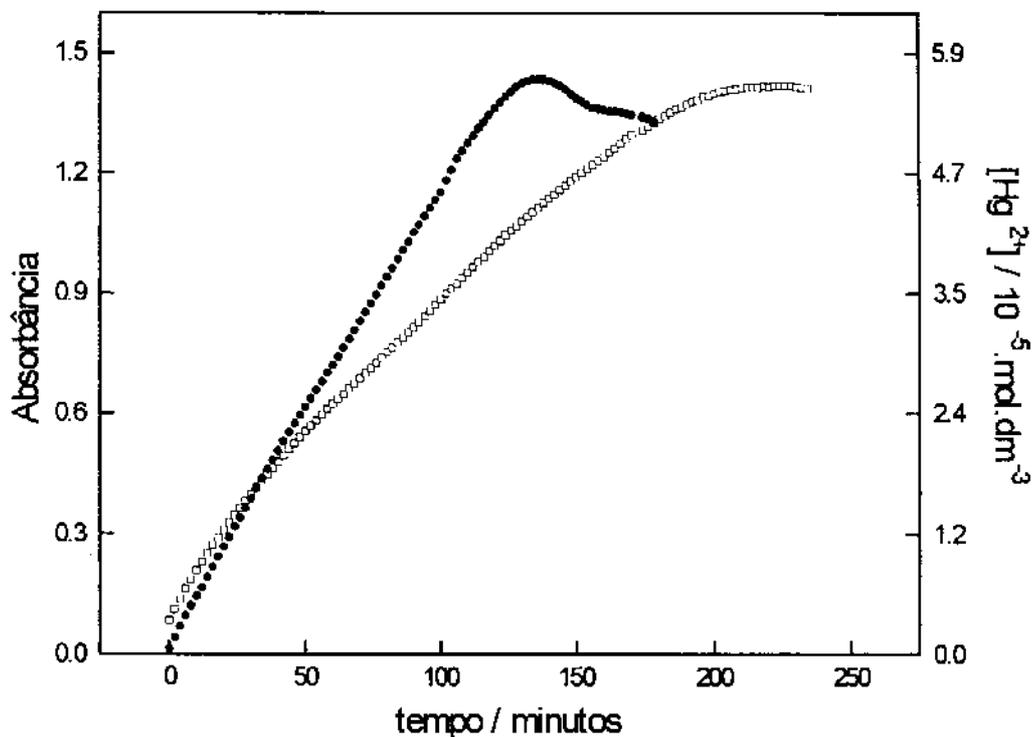


Figura 2.5.4 - Exemplo de coleta de dados experimental de duas curvas cinéticas do mercúrio metálico oxidado na presença de NaCl a 30g/L(0,51mol.dm⁻³) a 25°C. Absorbância do complexo HgCl₄²⁻ em função do tempo. Intervalo das medidas 2 minutos. $\lambda=230\text{nm}$.

Na Figura 2.5.4 vemos curvas bastante diferentes. Inclusive o tempo necessário para ser atingido o fim da reação foi diferente. No entanto a concentração final atingida, que reflete o valor máximo de mercúrio dissolvido, na forma de HgCl_4^{2-} , é praticamente a mesma, ou seja cerca de $5,50 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ (equivalente à aproximadamente 11 ppm(mg/L)). Por outro lado, o valor da constante observada, se tomada ao longo da reação, entre 0 e 120 ou 200 minutos, revelou uma grande diferença, ou seja $4,35 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$ e $3,09 \cdot 10^{-7} \cdot \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$.

Considerando que as variações das curvas cinéticas eram consequência da variação das concentrações de O_2 e CO_2 (pH) nas soluções, resolvemos usar os primeiros minutos da reação para a determinação da constante de velocidade. Assim, supondo que O_2 e CO_2 estivessem em concentrações próximas de valores reprodutíveis, obteríamos constantes de velocidade também reprodutíveis. Escolhemos o intervalo entre 2 e 11 minutos de reação, com o que k_{obs} (constante observada de velocidade de reação) passou a ser reprodutível, dentro da precisão do método ($\pm 5\%$). Por exemplo, as constantes obtidas desta maneira para os experimentos mostrados na Figura 2.5.4 são, respectivamente, $5,31 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$ e $5,62 \cdot 10^{-7} \cdot \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$.

Esta forma de cálculo da constante permitiu que fosse estudada a sua variação em função da concentração de NaCl, estudo esse apresentado na Figura 2.5.5 que resume a influência da concentração de sal na dissolução/oxidação do mercúrio metálico nestas condições de trabalho. A reprodutibilidade dos dados mostrou-se difícil para as concentrações mais altas de NaCl, onde variações nas concentrações de CO_2 e O_2 parecem ser mais importantes devido, justamente, à diminuição de sua solubilidade na solução.

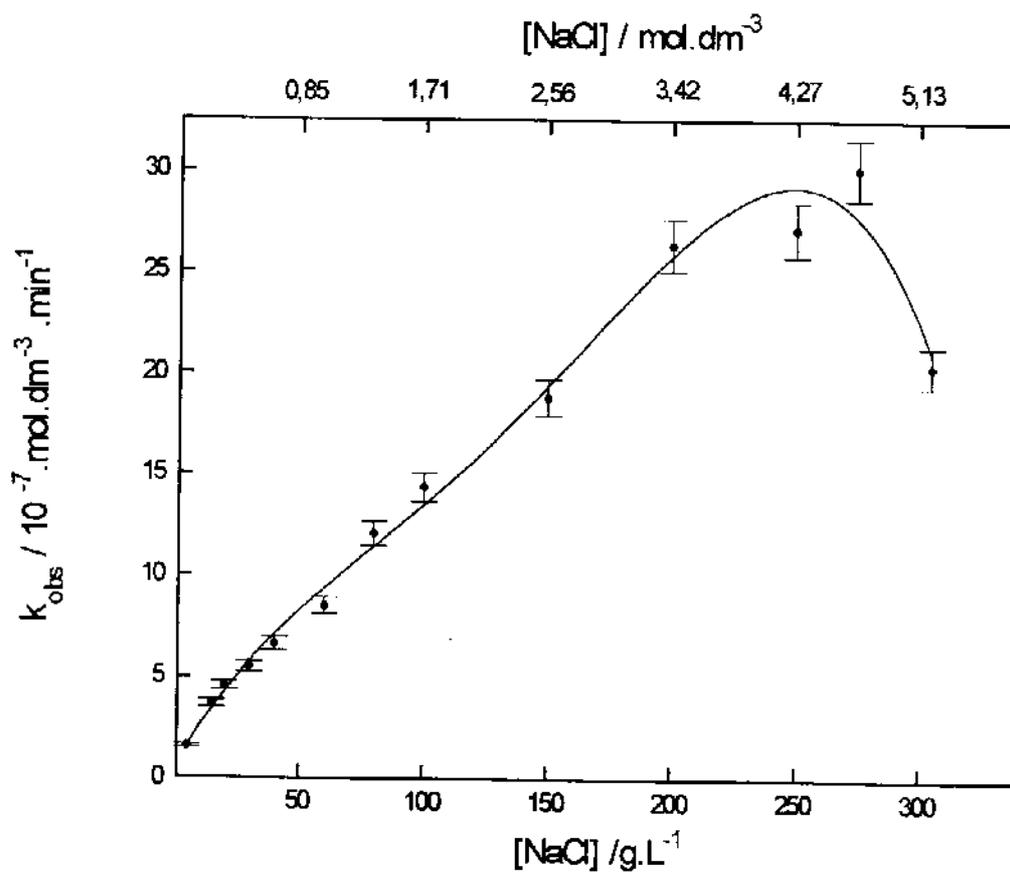


Figura 2.5.5 - Relação da constante observada com a concentração de NaCl. Temperatura $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$; ajuste de ordem zero entre 2 e 11 minutos; comprimento de onda de 230nm, para o complexo observado de HgCl_4^{2-} .

Tabela 2.5.2 - Dados da relação da constante observada com a concentração de NaCl. Temperatura $25,0 \pm 0,1$ °C; ajuste de ordem zero. Intervalo de tempo considerado: entre 2 e 11 minutos. Espécie detectada : HgCl_4^{2-} , em $\lambda=230\text{nm}$.

[NaCl] / mol.dm ⁻³	kobs/ 10 ⁻⁷ .mol.dm ⁻³ .min ⁻¹ ± 4,9 %
0,01	1,57
0,26	3,68
0,34	4,58
0,51	5,51
0,68	6,61
1,03	8,51
1,37	12,1
1,71	14,4
2,56	18,8
3,41	26,3
4,27	27,1
4,70	30,1
5,21	20,4

2.6 Concentração de O₂ e CO₂ (pH) : Fatores Importantes

Realizamos uma cinética com contínuo borbulhamento de argônio, em uma solução de NaCl a 30g/L (0,51mol.dm⁻³), onde o sal foi dissolvido em água destilada previamente fervida para eliminação de CO₂ e O₂. O espectro tirado ao fim de 2 horas mostrou que não se forma HgCl₄²⁻.

A concentração de O₂ dissolvido nas soluções, que se reflete no valor de pH (Figuras 2.4.2.2 e 2.4.2.3) influencia a velocidade, provavelmente em função da reação $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightleftharpoons 4OH^-$. Portanto, a presença de ions H⁺ pode ser considerada fator importante. Colocando-se duas gotas de HCl 0,1mol.dm⁻³ no frasco de reação (concentração final ~ 2,5.10⁻⁴ mol.dm⁻³) pode-se observar valores maiores de k_{obs}, além das curvas cinéticas (Abs.X tempo) serem lineares num maior intervalo de absorbância. As Figuras 2.6.1 e 2.6.2 revelam estas diferenças, em duas concentrações diferentes de sal, comparadas com as cinéticas em condições sem borbulhamento.

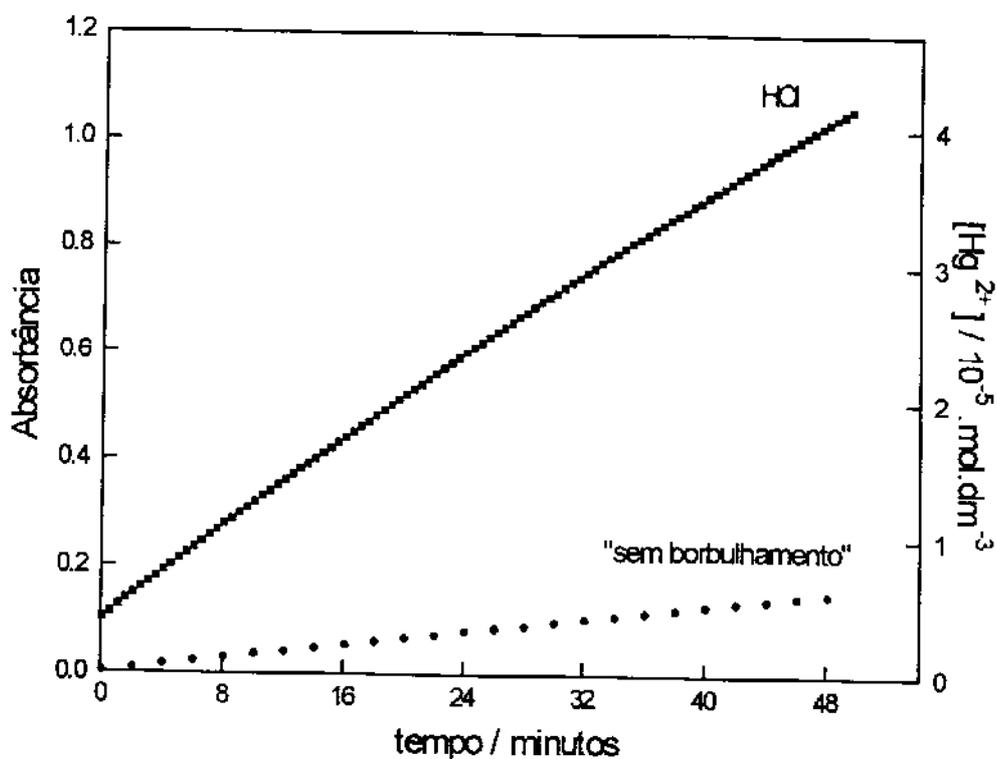


Figura 2.6.1- Figura comparativa mostrando as cinéticas realizadas em condições sem e com adição de 2 gotas de HCl $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$, (concentração final $\sim 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$) para uma concentração de NaCl de 30g/L ($0,51 \text{ mol.dm}^{-3}$). Vide também Figura 2.6.2.

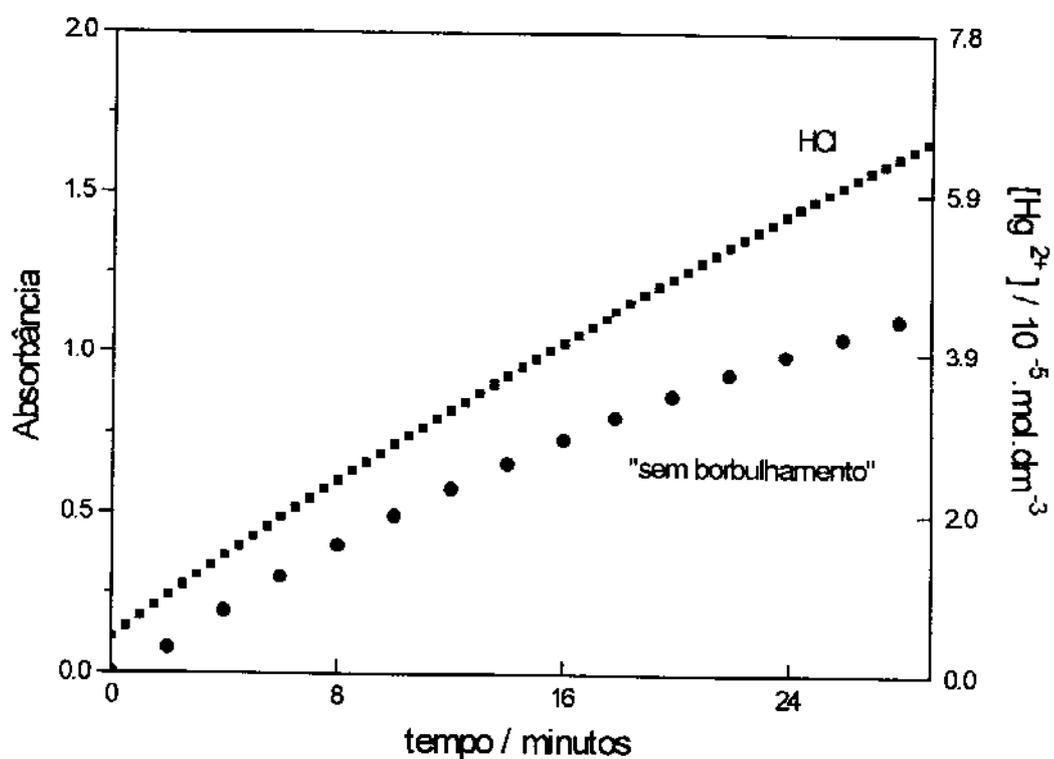


Figura 2.6.2 - Figura comparativa mostrando as cinéticas realizadas em condições sem e com adição de 2 gotas de HCl $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, (concentração final $\sim 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) para uma concentração de NaCl de 150g/L ($2,56 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$). Vide também Figura 2.6.1.

Ficou bastante evidente por estes estudos a importância do pH e do oxigênio na reação. Para evitar ou, pelo menos, diminuir a variação das concentrações de CO_2 e O_2 na solução, resolvemos borbulhar ar, com o uso de uma bomba de membrana (bomba de aquário) e CO_2 (proveniente de cilindro). Para a manutenção das concentrações foi necessário regular as vazões de borbulhamento do gases, como veremos adiante.

Capítulo 3 ESTUDOS CONCLUSIVOS

3.1 Borbulhamento de Gases

Nas condições usadas, ou seja, reações realizadas em sistema aberto ao ar, as variações no pH e na oxigenação das soluções eram esperadas. Estas variações influenciam na reação de dissolução/oxidação do mercúrio metálico em solução de NaCl, como mostrado no Capítulo 2. O ar, que se dissolve na solução ao longo da reação, contém O_2 e CO_2 . O dióxido de carbono afeta a acidez da solução e, como foi visto, a presença de O_2 é fundamental na etapa de oxidação, que parece ser determinante para a reação.

Manter pH e $[O_2]$ constantes numa cela reacional, sem introduzir íons interferentes foi tarefa difícil a ser idealizada. O borbulhamento de gases nos pareceu a solução mais apropriada, ainda que sua adequação às condições experimentais tenha sido difícil. Com o auxílio de rotâmetros, foi possível controlar a vazão dos gases a serem borbulhados, entre 3 e 4 L/h. O primeiro passo foi selecionar os gases possíveis. Para manter a concentração de oxigênio havia duas possibilidades, ar e O_2 puro. Para o pH tanto ar como CO_2 puro eram possíveis. No início nos pareceu que o simples borbulhamento de ar seria suficiente para manter a oxigenação e o pH constantes ao longo da reação.

Para cinéticas com concentração de NaCl ao redor de 30g/L(0,51mol.dm⁻³) o borbulhamento de ar não mudou muito a curva cinética. Porém, para concentrações mais altas de NaCl, se esperava que os valores das constantes observadas fossem mais confiáveis. Pelo simples borbulhamento de ar, não

houve alteração significativa no ajuste, ainda que o valor da constante, para soluções saturadas de sal, tenha aumentado.

Como o borbulhamento de ar não foi suficiente para melhorar a curva cinética, foi tentado o borbulhamento de CO₂ puro. A idéia era proporcionar um pH baixo e esperava-se que a quantidade de oxigênio dissolvido em solução fosse suficiente para permitir a oxidação do mercúrio. As cinéticas realizadas assim apresentaram velocidades bastante baixas. Provavelmente, o CO₂, por ser mais solúvel que o oxigênio em solução salina diminuiu muito a concentração de oxigênio dissolvido, dificultando um dos passos determinantes da reação. Na literatura^{91,92}, valores descritos para a solubilidade do CO₂ em soluções eletrolíticas são bastante discrepantes, em função das diferentes soluções estudadas, da pressão utilizada, da origem do CO₂ dissolvido em solução e dos diferentes intervalos selecionados para estudo. De acordo com a literatura^{93,94} a solubilidade do oxigênio molecular em soluções aquosas de NaCl cai de aproximadamente 8ppm(mg/L) ($0,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) em [NaCl]=7,3g/L ($0,12 \cdot \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) para aproximadamente 2,3 ppm(mg/L) ($7,2 \cdot 10^{-5} \cdot \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) em [NaCl]=240g/L ($4,10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$). A Figura 3.1.1 mostra esta relação.

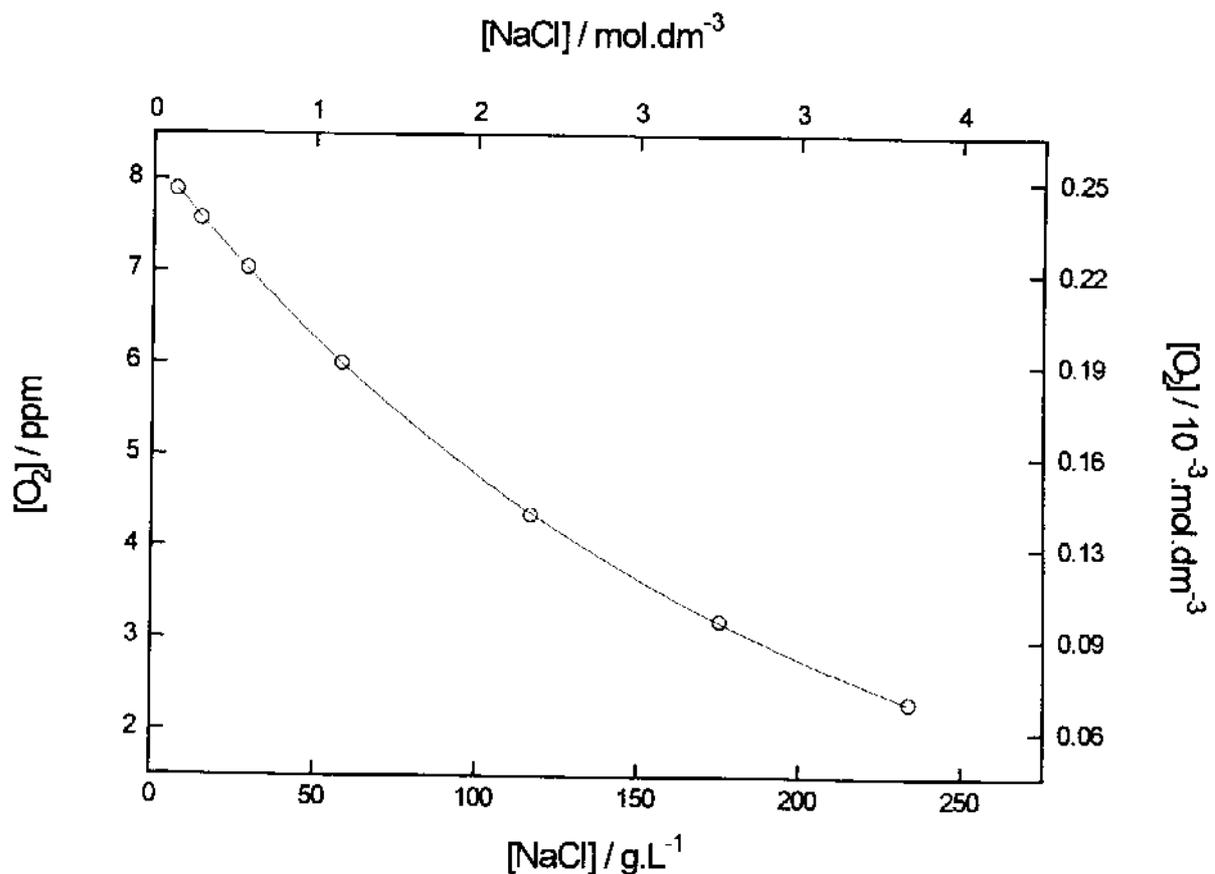


Figura 3.1.1- Relação da solubilidade de oxigênio em função da concentração de NaCl, a 25°C, segundo a literatura^{93,94}.

Deste modo foi necessário que se borbulhasse ao mesmo tempo gases que mantivessem ambos os fatores, pH e [O₂] controlados. A melhor possibilidade era o borbulhamento simultâneo de uma combinação de gases, como "CO₂ e ar" ou "CO₂ e O₂". Ambos foram testados e se mostraram bastante eficazes, principalmente em soluções de concentração salina maior, onde o ajuste de ordem zero era mais problemático.

Para a melhor visualização destes estudos, apresentamos nas Figuras 3.1.2, 3.1.3 e 3.1.4, um resumo da influência dos gases na cinética, dentro do intervalo de tempo considerado para a determinação das constantes observadas, em tres diferentes concentrações de sal.

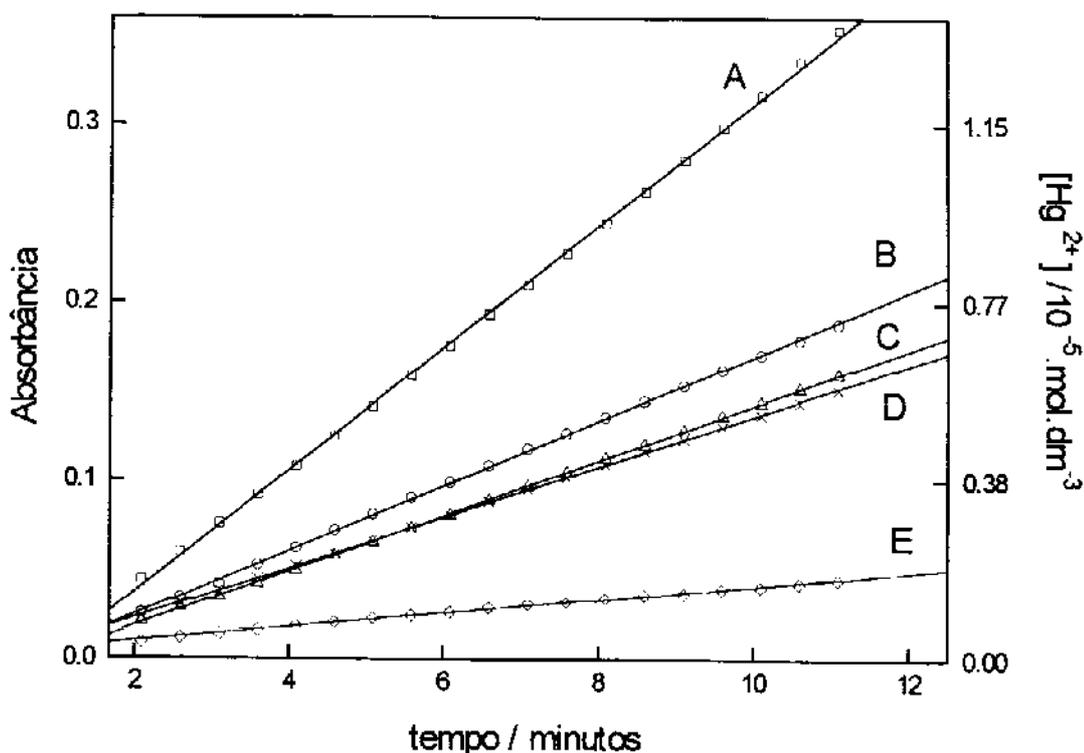


Figura 3.1.2 - Resumo do teste da combinação de vários gases para o controle de pH e da concentração de oxigênio ao longo do monitoramento cinético, para $[NaCl]=30\text{g/L}$ ($0,51 \text{ mol.dm}^{-3}$). A = "CO₂ e O₂" ; B = " ar" ; C = sem borbulhamento; D = " CO₂ e ar" e E = " CO₂".

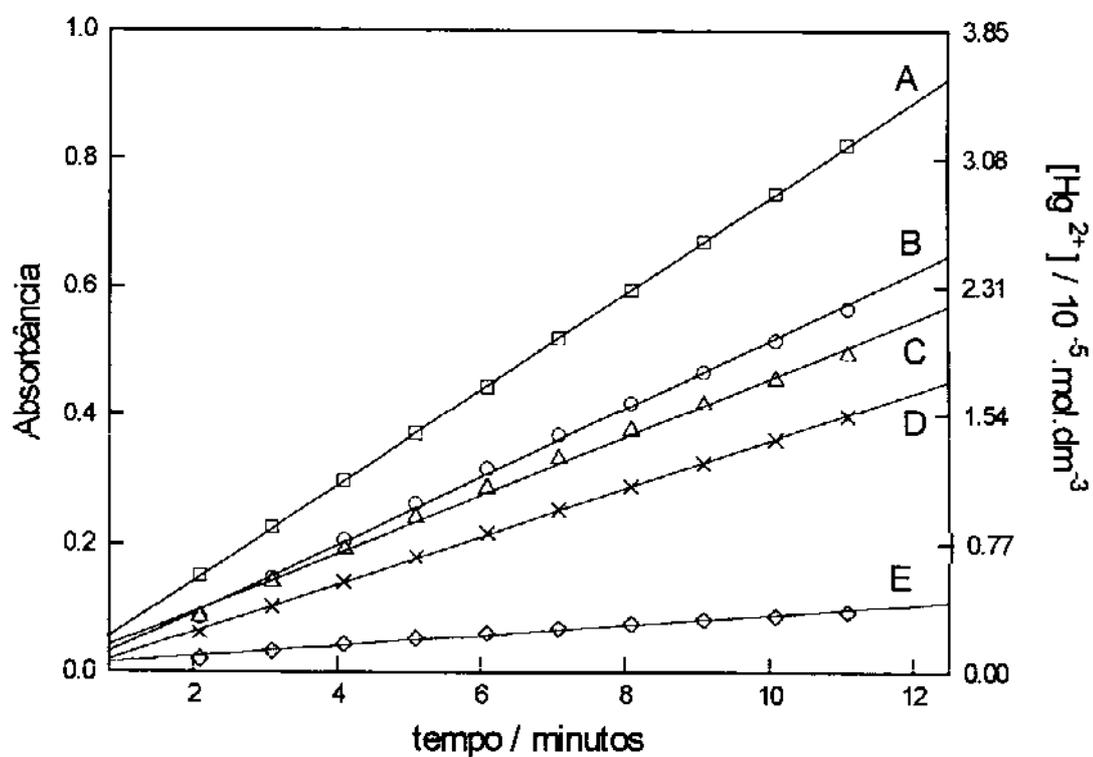


Figura 3.1.3 - Resumo do teste da combinação de vários gases para o controle de pH e da concentração de oxigênio ao longo do monitoramento cinético, para $[NaCl]=150\text{g/L}$ ($2,56 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$). A = "CO₂ e O₂" ; B = "ar" ; C = "sem borbulhamento"; D = "CO₂ e ar" e E = "CO₂".

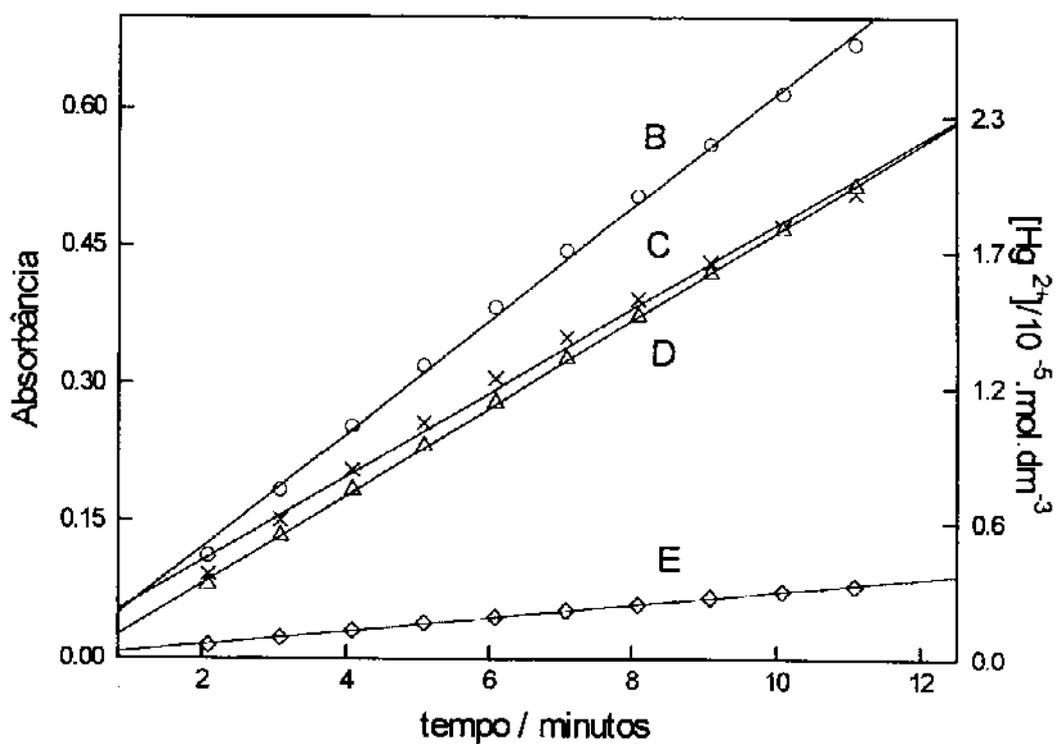


Figura 3.1.4 - Resumo do teste da combinação de vários gases para o controle de pH e da concentração de oxigênio ao longo do monitoramento cinético, para $[NaCl]=305\text{g/L}$ ($5,21 \text{ mol.dm}^{-3}$). B = " ar" ; C = "sem borbulhamento"; D = " CO₂ e ar" e E = " CO₂".

Com o borbulhamento da combinação de "CO₂ e O₂" foi possível notar, como mostrado nas Figuras 3.1.2, 3.1.3 e 3.1.4, que o valor relativo à constante de velocidade observada aumentou. A reprodutibilidade dos valores de k_{obs} , para uma mesma concentração de sal era, no entanto, extremamente dependente de um controle rígido das vazões de borbulhamento dos gases. Além disso, adequar as vazões de modo que estas pudessem aproximar os valores de pH e [O₂] aos encontrados na natureza, se mostrou difícil.

Para a combinação de "CO₂ e ar", os valores de constante de velocidade observada diminuíram um pouco, em relação à situação de cinéticas realizadas abertas ao ar, sem controle de pH e [O₂], chamadas como "sem borbulhamento", nas três diferentes concentrações de sal. Esta combinação pareceu mais adequada em função de sua aproximação com situações reais, ou seja, o valor de pH atingido e os níveis de [O₂] alcançados se aproximam aos de ambientes naturais.

Com a introdução do CO₂ foi possível obter um valor de pH constante ao longo da reação, como se um tampão estivesse presente. Combinando o CO₂ com o ar foi possível tolerar pequenas variações no controle da vazão do CO₂, que era proveniente de cilindro, sem alterar o valor de pH. Deste modo, foi possível, inclusive, proporcionar oxigenação necessária para a oxidação do mercúrio.

Deste modo optamos pelo borbulhamento na solução de CO₂ proveniente de cilindro, de forma que com o auxílio de um rotâmetro, pudemos controlar o fluxo de borbulhamento entre 2,8 e 3,0 L/h. Assim, foi possível atingir valores de pH ao redor de 4,5. Ao mesmo tempo, era mantido um fluxo de ar, proveniente de bomba de membrana (bomba de aquário), controlado por Varivolt, numa vazão de 4L/h (medida com auxílio de rotâmetro). Este fluxo era suficiente para a obtenção do saturamento da solução com oxigênio. Nestas condições,

realizamos medidas de pH em função da concentração salina, com eletrodo de vidro Ingold. Para medirmos a $[O_2]$, usamos um medidor para oxigênio da Digimed (Eletrodo de Clarck).

Apesar das possíveis variações nos valores de pH em função da atividade da solução, apresentamos na Figura 3.1.5, a relação do pH em função da concentração salina, onde foi possível verificar a pequena variação do valor de pH. As medidas foram feitas depois de 10 minutos de borbulhamento da combinação "CO₂ e ar".

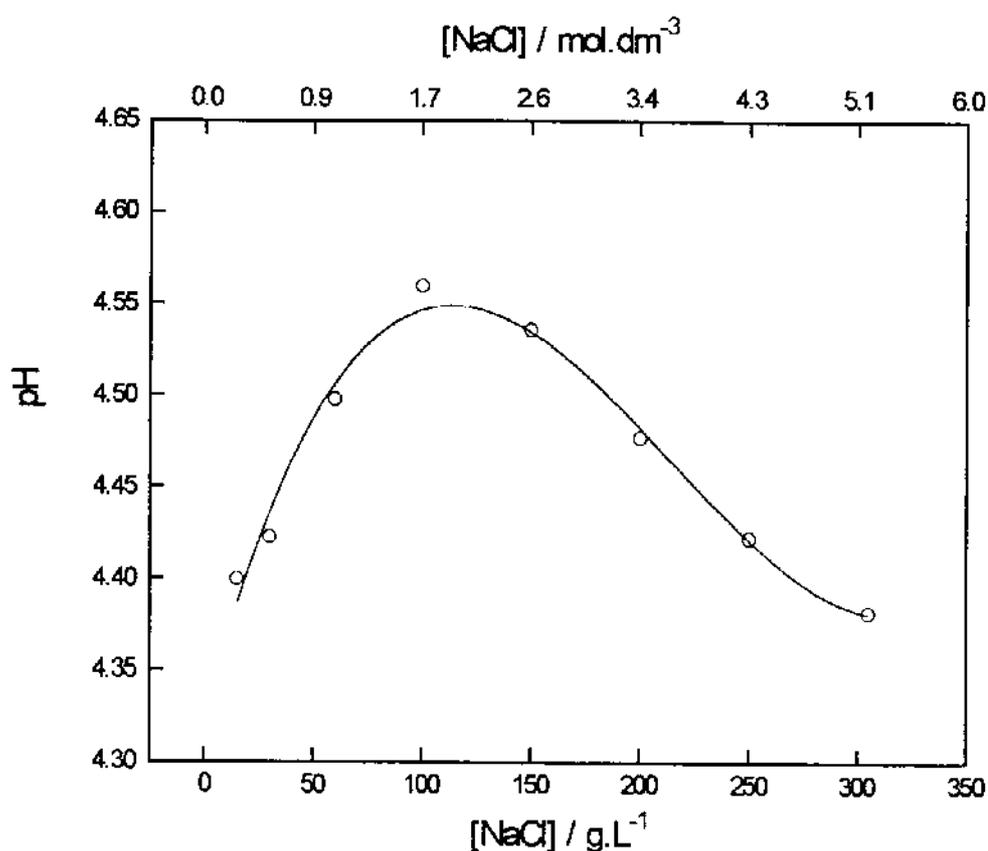


Figura 3.1.5 - Variação do valor de pH em função da concentração de NaCl, medido com eletrodo de vidro, Ingold, a 25°C. Medidas feitas após 10 minutos de borbulhamento da combinação "CO₂ e ar".

Apresentamos também na Figura 3.1.6 a relação da $[O_2]$ com a concentração de NaCl, em duas temperaturas, após borbulhamento de "CO₂ e ar" por 10 minutos, medida com o auxílio do medidor Digimed (Eletrodo de Clark).

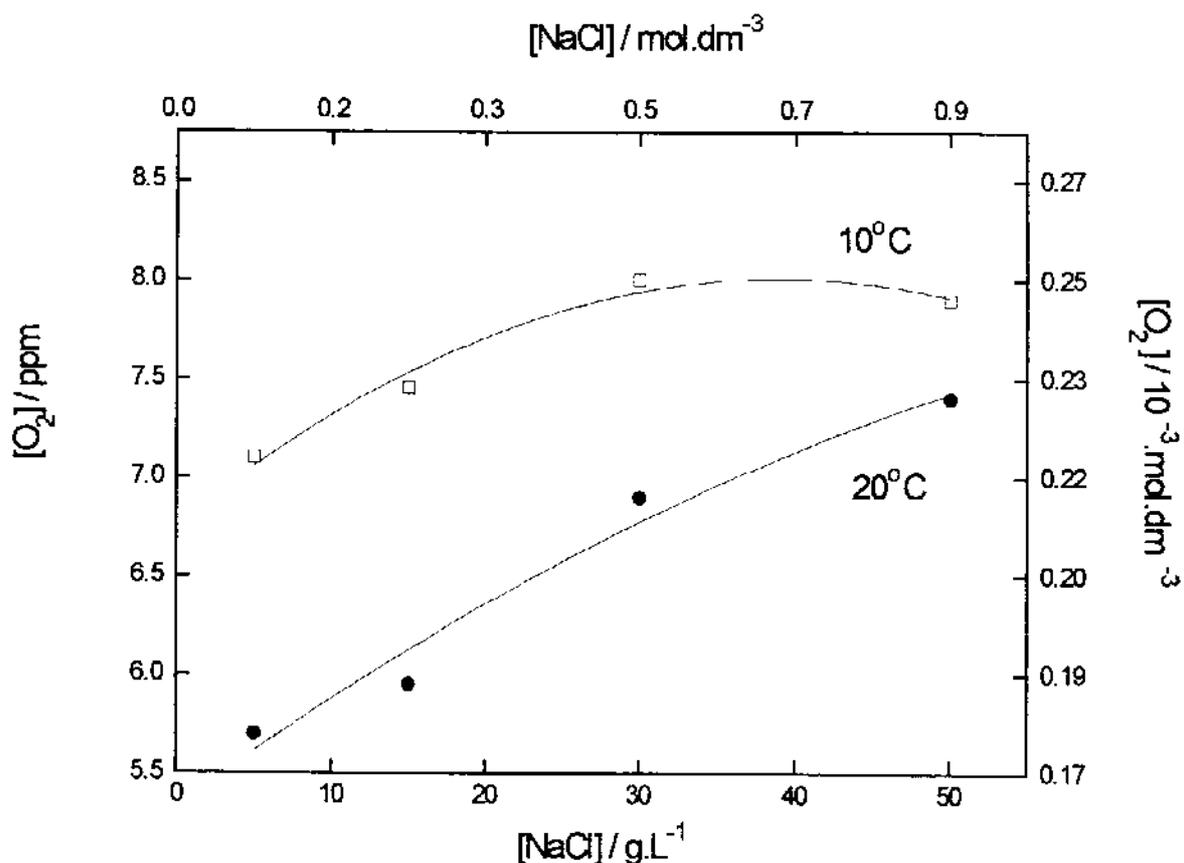


Figura 3.1.6 - Dados experimentais de medida de concentração de oxigênio, em função da concentração de NaCl, com o auxílio do medidor Digimed, em duas diferentes temperaturas, (●) para 20°C e (□) para 10°C. Medidas feitas após 10 minutos de borbulhamento da combinação "CO₂ e ar".

3.2 Constantes Observadas na Presença dos Gases

Uma vez decidido o borbulhamento de gases na combinação de "CO₂ e ar" passamos a estabelecer a relação da constante de velocidade observada em função da concentração de sal. Com estes novos parâmetros, pudemos observar o comportamento da oxidação do mercúrio metálico, com o pH e a [O₂] constantes.

A Figura 3.2.1 mostra o esquema experimental adaptado ao borbulhamento de gases, onde foram acrescentados dois tubos de polietileno de 1mm de diâmetro, imersos pouco abaixo da meia altura da solução de modo a evitar introdução de bolhas nos tubos condutores de fluxo à cela de medida.

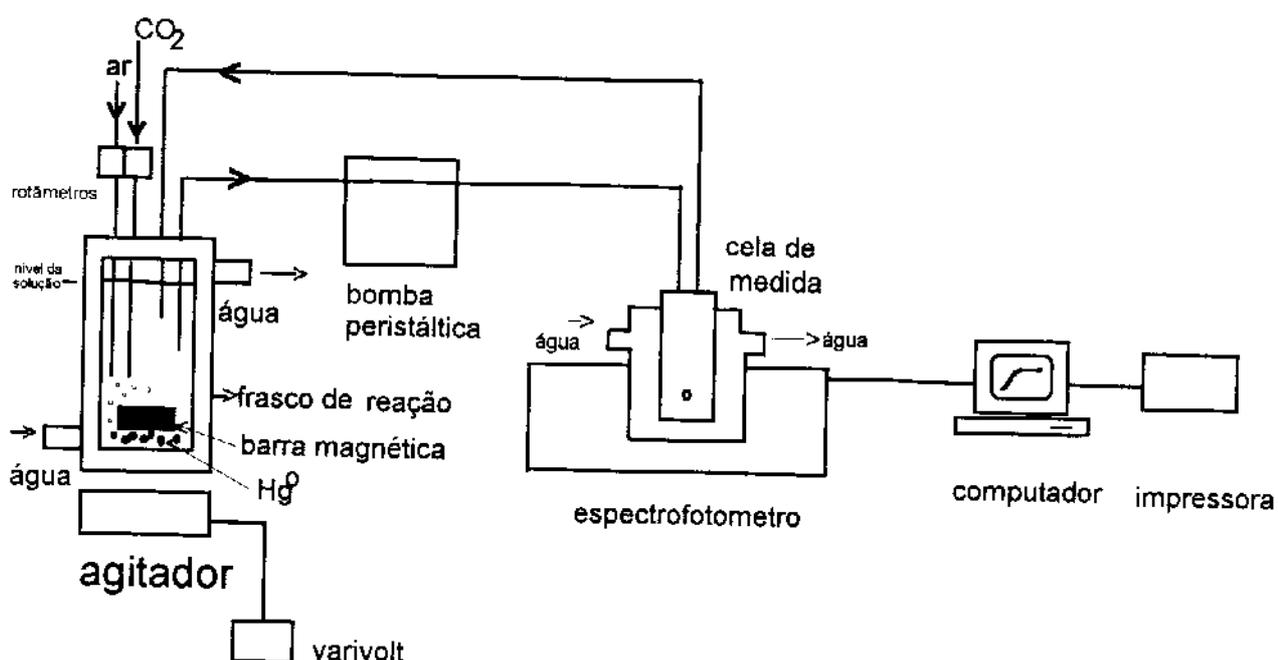


Figura 3.2.1 - Esquema experimental utilizado para a aquisição de valores de constante de velocidade observada. Reações com pH e [O₂] mantidos constantes pelo borbulhamento de "CO₂ e ar".

A velocidade e o volume de borbulhamento dos gases foram ajustados levando-se em conta a rapidez com que eram atingidas as condições ideais de pH e $[O_2]$ e, também, para que a perturbação causada na solução pela introdução de bolhas não prejudicasse o monitoramento. Ao longo do processo algumas bolhas porventura introduzidas na cela espectrofotométrica, eram de difícil remoção, causando a interrupção da cinética.

Deste modo, 10 minutos antes do início de cada reação era iniciado o borbulhamento de gás, que continuava ao longo da mesma. O Hg^0 era então adicionado e os dados foram adquiridos da mesma forma descrita no Capítulo 2, e o estudo da relação da constante observada em função da concentração de NaCl é mostrado na Figura 3.2.2, a seguir.

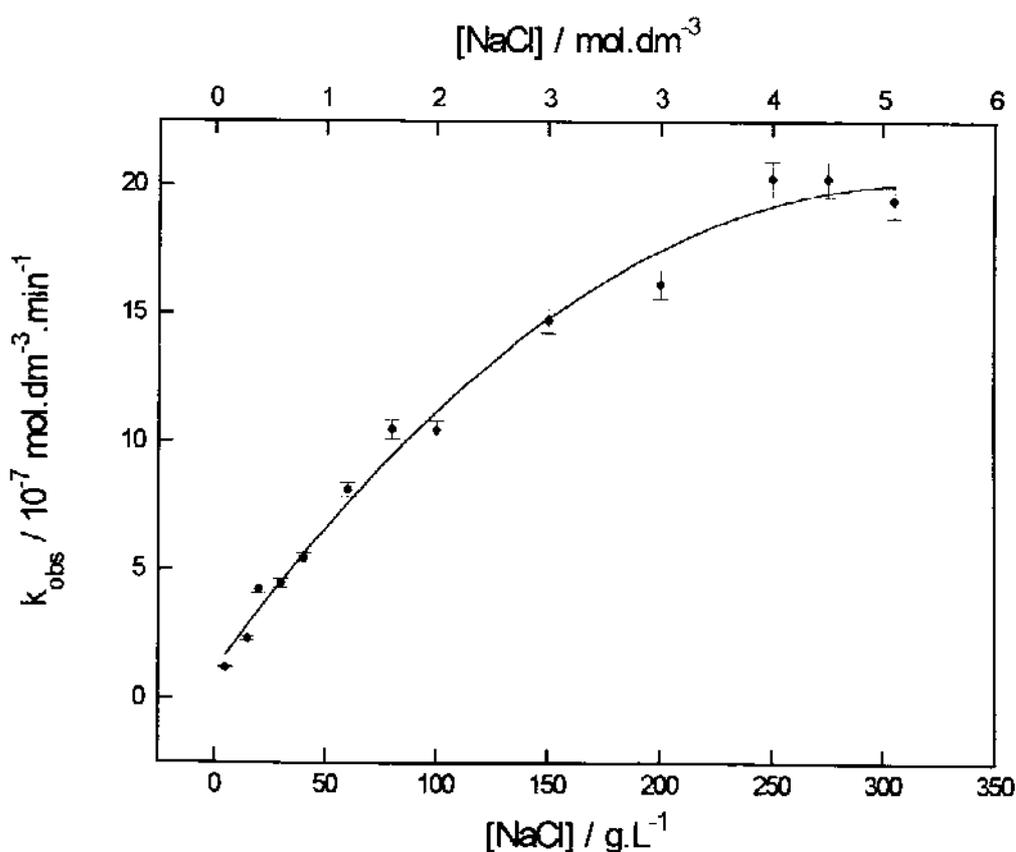


Figura 3.2.2- Estudo da relação da constante observada, em função da concentração de NaCl, a 25°C, para experimentos realizados com borbulhamento de CO₂ numa vazão entre 2,8 a 3,0 L/h (proveniente de cilindro) e ar numa vazão de 4L/h (proveniente de bomba de membrana), onde foi possível obter pH=4,2 e [O₂] = constante e saturada (ao redor de 8ppm(mL/L), ou, 2,5.10⁻⁴mol.dm⁻³). Espécie monitorada HgCl₄²⁻ em λ= 230nm, sendo a constante observada calculada como descrito no Capítulo 2.

Tabela 3.2.1 - Dados da relação da constante observada com a concentração de NaCl. Borbulhamento de "CO₂ e ar" . Temperatura 25,0 ± 0,1 °C. Intervalo de tempo considerado: entre 2 e 11 minutos. Espécie detectada : HgCl₄²⁻, em λ=230nm.

[NaCl] / mol.dm ⁻³	kobs/ 10 ⁻⁷ .mol.dm ⁻³ .min ⁻¹ ± 3,4 %
0,01	1,21
0,26	2,34
0,34	4,25
0,51	4,47
0,68	5,45
1,03	8,15
1,37	10,5
1,71	10,5
2,56	14,7
3,41	16,2
4,27	20,3
4,70	20,3
5,21	19,4

É possível perceber pela curva obtida que, apesar dos valores das constantes relativos a cada concentração de sal, serem menores do que os encontrados para os estudos em condições "sem borbulhamento", há uma melhor reprodutibilidade dos mesmos. Em concentrações mais altas de NaCl os valores da constante não diminuem muito, quando comparadas à situação sem borbulhamento (Vide Figura 2.5.5). Mesmo com o borbulhamento de ar, o oxigênio em soluções mais concentradas de NaCl deve ser menos solúvel, o que deve ser responsável pelo leve encurvamento observado a partir de 150g/L na Figura 3.2.2.

3.3 Efeito da Temperatura

Arrhenius postulou que nas reações químicas, apenas moléculas que possuíssem uma energia superior à um certo valor crítico, denominado *energia de ativação*, seriam capazes de reagir. Estas moléculas ativas são, em uma reação, em número muito inferior ao total de moléculas presentes. A velocidade com que uma reação se processa é portanto proporcional ao número de moléculas ativas. Sua "população" pode aumentar, com o aumento de temperatura, uma vez que aumenta também o número de colisões, aumentando a probabilidade de ocorrer a reação. Arrhenius estabeleceu uma relação entre velocidade de reação e temperatura.

Dentro deste conceito, estudamos a velocidade da reação de dissolução/oxidação do mercúrio metálico em solução de NaCl, em função da temperatura. Escolhemos uma concentração fixa de NaCl, de 30g/L, por ser bastante semelhante à concentração de ambientes marinhos, e sem borbulhamento de "CO₂ e ar". Este estudo é apresentado na Figura 3.3.1.

O sistema de aquisição de dados é o mesmo apresentado na Figura 2.5.1, do Capítulo 2, e a temperatura foi controlada pelo termostato MGW-Lauda, que circulava água ao redor do frasco de reação e da cela de medida. O número de dados adquiridos foi grande, e os desvios observados na Figura 3.3.1 refletem a dificuldade da reprodutibilidade da constante de velocidade observada, nas condições de trabalho.

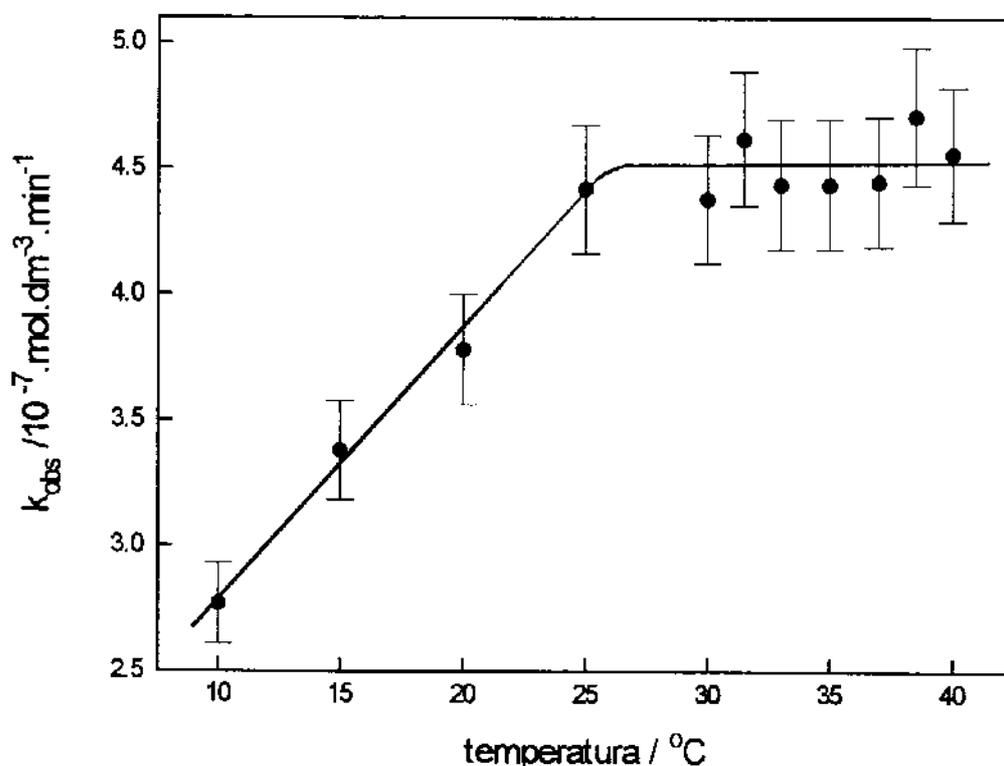


Figura 3.3.1 - Relação da constante observada em função da temperatura, para uma concentração de NaCl de 30g/L ($0,51 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$). Espécie monitorada = HgCl_4^{2-} , a 230nm. Não foi usado o borbulhamento de "CO₂ e ar", sendo a constante observada calculada como descrito no Capítulo 2.

Tabela 3.3.1 - Dados da relação da constante observada com a temperatura. Concentração de NaCl de 30g/L ($0,51\text{mol.dm}^{-3}$). Intervalo de ajuste considerado: entre 2 e 11 minutos. Espécie detectada : HgCl_4^{2-} , em $\lambda=230\text{nm}$.

Temperatura / oC $\pm 0,1$	$k_{\text{obs}}/ 10^{-7}\text{mol.dm}^{-3}\text{.min}^{-1} \pm 5,8 \%$
10,0	2,77
15,0	3,38
20,0	3,78
25,0	4,42
30,0	4,38
31,5	4,62
33,0	4,44
35,0	4,44
37,0	4,45
38,5	4,71
40,0	4,56

Podemos observar, na Figura 3.3.1 que até 25°C o sistema segue a relação de Arrhenius. A partir daí, até 40°C , k_{obs} permanece constante.

Pode-se comparar estes resultados com os dados da literatura sobre a concentração de oxigênio dissolvido em solução salina de NaCl, 30g/L($0,51\text{mol.dm}^{-3}$), em função da temperatura. Veja-se a Figura 3.3.2 a seguir.

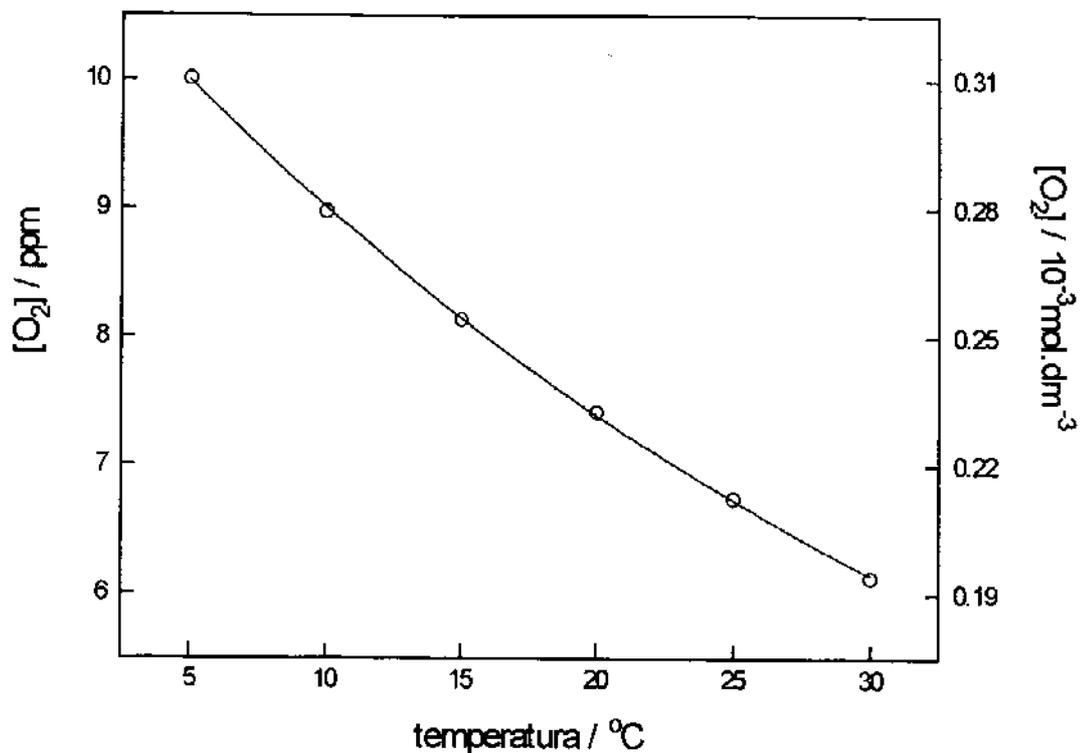


Figura 3.3.2 - Relação da concentração de oxigênio dissolvido em solução de NaCl a 30g/L, em função da temperatura, segundo a literatura^{93,94}.

É possível perceber então um decréscimo da concentração de oxigênio dissolvido em solução salina, com o aumento da temperatura. Pode-se admitir que a partir de 25°C os valores de k_{obs} se mantenham constantes em função da diminuição da concentração de oxigênio, o que compensaria o acréscimo da temperatura. Não podemos esquecer, também, que a solubilidade de CO₂ decai com a temperatura, o que deve provocar a diminuição de k_{obs} .

Para os dados de k_{obs} obtidos entre 10 e 25°C p \hat{o} de-se calcular a energia de ativação, a partir da relaça \tilde{o} de Arrhenius. Vide Figura 3.3.3, a seguir.

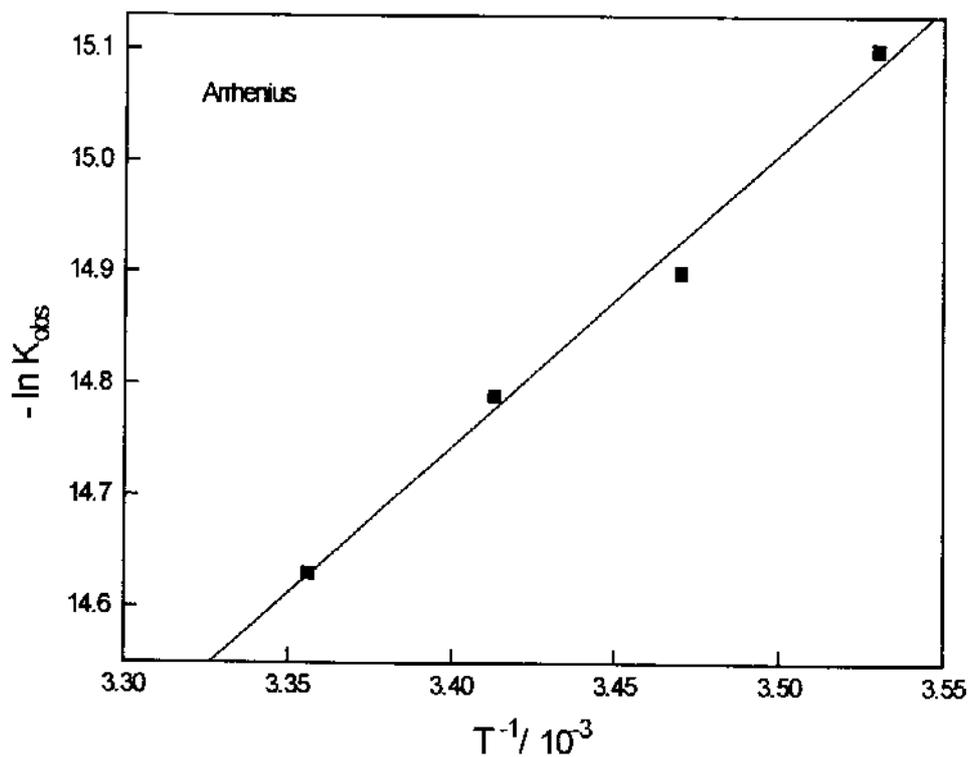


Figura 3.3.3 - Relaç \tilde{o} de Arrhenius para a reaça \tilde{o} estudada, entre 10 e 25°C.

$$E = 21,8 \text{ kJ.mol}^{-1}.$$

Ao se relacionar a constante observada em função da temperatura absoluta podemos obter o ΔH^\ddagger e o ΔS^\ddagger , para a reação, através da relação de Eyring:

$$\ln \frac{k_{\text{obs}}}{T} = \ln \frac{\kappa}{h} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} - \frac{\Delta H^\ddagger}{RT}$$

onde K é a constante de Boltzman e h é a constante de Planck.

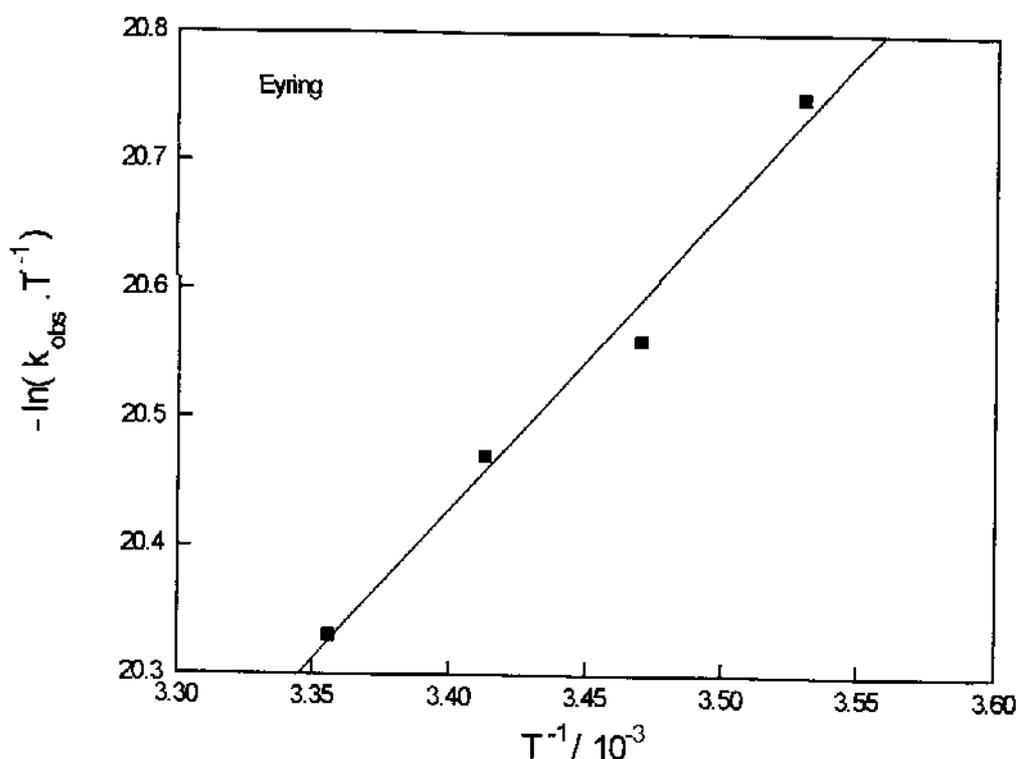


Figura 3.3.4 - Relação de Eyring para obtenção de ΔH^\ddagger e o ΔS^\ddagger para a reação de dissolução/oxidação do mercúrio metálico em solução de NaCl, a 30g/L. $\Delta H^\ddagger = 19,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$; $\Delta S^\ddagger = -94 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

Capítulo 4 PROPOSTA DE MECANISMO

4.1 *Idéias Iniciais*

Os compostos inorgânicos de mercúrio, e o próprio metal, são considerados de 10 a 100 vezes menos tóxicos que os compostos genericamente chamados de alquil-mercúrios. O histórico iniciado com o incidente de Minamata, no Japão, ilustra esta consideração, uma vez que o descarte nas águas da Baía continha o íon metilmercúrio.

O metal, ou seja, o mercúrio elementar, tem sido considerado pouco reativo em função de sua baixa mobilidade no meio ambiente e de sua baixa solubilidade. No entanto a toxicidade do vapor de mercúrio é bastante conhecida, tendo sido usualmente associada à exposição ocupacional. É interessante salientar novamente, que em alguns ambientes aquáticos foram encontradas quantidades consideráveis de mercúrio acumulado nos tecidos dos peixes, mesmo quando havia sido descartado apenas mercúrio metálico. Atualmente, o uso intenso de mercúrio metálico no meio ambiente amazônico, para extração de ouro nos garimpos, atinge proporções muito maiores do que as já registradas, por exemplo, na extração do ouro, nas cercanias de Goiás, do século XVIII.

Por isso mesmo, nos pareceu que o estudo das possíveis interações do mercúrio metálico em solução aquosa, pode esclarecer parte do caminho percorrido entre o mercúrio elementar e os íons metilmercúrio, em diferentes partes do meio ambiente aquoso.

Os estudos iniciais, portanto, foram direcionados de forma a estabelecer condições experimentais onde fosse possível o estudo do comportamento químico do mercúrio, em solução, na presença de complexantes. Isto foi

inicialmente tentado pelo simples contato do metal com uma solução aquosa contendo um ligante. A presença de íons Hg^{2+} em solução, a partir do mercúrio elementar, depende da velocidade de dissolução/oxidação do metal. Em água, esta dissolução é lenta, e a quantidade de Hg^{2+} bastante pequena. Como tem sido possível observar compostos de mercúrio formados a partir do metal em solução, nossa idéia foi reagir o mercúrio com um ligante adequado, de modo a poder acompanhar este processo.

O acompanhamento cinético desta reação necessitou da escolha, a princípio, de um ligante que complexasse facilmente com o Hg(II) , formando um composto "colorido", podendo ser monitorado espectrofotometricamente. Dentro das possibilidades, o PAR foi inicialmente escolhido, em função de sua solubilidade em água e de sua alta sensibilidade. Outros ligantes específicos para o mercúrio foram descartados pois não são solúveis em água.

Na mistura de uma solução de PAR com uma solução de Hg(II) ambas numa concentração da ordem de $10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$, forma-se rapidamente um complexo colorido, vermelho. Nas condições aqui usadas, no entanto, no contato do mercúrio metálico com soluções de PAR, observou-se que a reação de complexação é lenta, ou seja, demora aproximadamente 24 horas. Nesta etapa, foi possível perceber também, a importância da presença de oxigênio na dissolução/oxidação. Sabendo que o cloreto é um bom complexante para o Hg(II) , por formar HgCl_4^{2-} , decidimos substituir o PAR por este ânion.

Passamos então a trabalhar com solução de cloreto de sódio, inicialmente a $30\text{g/L}(0,51\text{mol.dm}^{-3})$, por ser esta concentração próxima à encontrada em ambientes marinhos. O acompanhamento cinético inicial foi realizado por extração líquido-líquido, com o auxílio de solução de ditizona em tetracloreto de carbono. Os primeiros testes mostraram que a dissolução do mercúrio metálico atingia um máximo em cerca de 2 horas. Foi possível perceber também, nestas

primeiras cinéticas, a importância de uma agitação controlada do sistema. A particulação do metal em pequenas gotículas, proporcionada pelo uso de barra magnética revestida de Teflon[®], modificava a constante observada, aumentando-a consideravelmente com o aumento da velocidade de agitação. Os testes iniciais com a ditizona evidenciaram também a influência da concentração de oxigênio dissolvido como fator determinante na dissolução.

Neste acompanhamento da reação pelo método da ditizona, o volume da solução era modificado ao longo da cinética, em função da necessidade da retirada de alíquotas, o que restringiu significativamente a quantidade de dados adquiridos. Podemos verificar na Figura 2.4.1.2 os resultados de um experimento cinético com ajuste de ordem zero. Pode-se perceber que a velocidade decai lentamente ao longo da reação, como se algumas limitações presentes estivessem influenciando o processo. A Figura 2.4.1.3, mostra o ajuste de primeira ordem, para o mesmo experimento. Comparando-se os dois ajustes tentados (ordem zero e primeira ordem) percebe-se que o de ordem zero é mais adequado.

Como o consumo de oxigênio poderia ser o responsável pelo formato da curva, tanto pela diminuição de sua concentração, como pela alteração do pH ($O_2 + 2H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2OH^-$), além do fato da quantidade de CO_2 dissolvido também alterar o pH, decidimos monitorar o pH ao longo da reação. Vemos pela Figura 2.4.2.2 e também pela Figura 2.4.2.3 que o pH aumenta significativamente ao longo da reação, estabilizando-se ao redor de 8,5, demonstrando o consumo de ions H^+ .

Tendo em mente os fatores que poderiam afetar a velocidade de dissolução do mercúrio metálico em solução, passamos a estudar este sistema de modo a não introduzir grandes variações durante as cinéticas. Neste sentido,

a elaboração de um frasco reacional adequado foi essencial, para minimizar efeitos advindos da velocidade de agitação e particulação do mercúrio metálico. A alteração do tamanho das gotas modificava a superfície de contato do mercúrio com a solução, e também influenciava a renovação da superfície metálica exposta à dissolução/oxidação, alterando, portanto, a velocidade da reação. O frasco foi desenhado tomando como referência o tamanho da barra magnética a ser usada, de modo que esta se acomodasse no fundo, de formato arredondado. Esta forma foi escolhida por proporcionar uma agitação sem perturbações, e por dispersar melhor o mercúrio em pequenas gotículas, com constante renovação da sua superfície. Além disso, o frasco permitia a termostatização, e podia conter 40 mL de solução. O desenho da Figura 2.4.2.1 mostra estes aspectos.

Neste ponto passamos a acompanhar a reação pela formação do HgCl_4^{2-} . Isto foi possível pela aquisição de um espectrofotometro "diode-array". O uso deste equipamento permitiu a elaboração de uma unidade experimental para o acompanhamento da reação, mostrada na Figura 2.5.1. Isto foi fundamental para que um maior número de dados fossem adquiridos ao longo de uma reação, aumentando a confiabilidade.

A utilização do sistema em fluxo possibilitou a aquisição contínua de dados, sem alteração do volume reacional. Na Figura 2.5.2 vemos registrados, em função do tempo, espectros do HgCl_4^{2-} formado na reação. Percebe-se que não aparecem outras espécies nesta faixa do espectro (190 a 280nm) o que permite a monitoração sem problemas de interferências.

Com a aquisição de um número maior de dados, para uma mesma cinética, pudemos observar o comportamento da curva, ao longo do tempo de forma mais detalhada. A Figura 2.5.4 compara duas cinéticas realizadas nas "mesmas condições" , ou seja: mesma temperatura, concentração salina, agitação e sistemática de monitoramento cinético. Pode-se observar que as

curvas refletem comportamentos parecidos mas não idênticos. Como já havíamos verificado a influência da presença de oxigênio e CO_2 dissolvidos em solução, provenientes do ar, pudemos concluir que as diferenciações das curvas cinéticas são ocasionadas pelo fato destas substâncias se encontrarem em diferentes concentrações na solução durante a reação.

Para efetuar os estudos da relação da constante observada em função da concentração de sal, era preciso, além do sistema elaborado para a aquisição de dados, que as soluções fossem preparadas logo antes de cada medida. Mesmo assim, uma grande quantidade de experimentos foi necessária e, para o cálculo da constante observada, foi preciso limitar o intervalo de tempo considerado para os cálculos, ou seja entre 2 e 11 minutos. Os dois minutos iniciais foram excluídos devido à pequena precisão fotométrica e à instabilidade inerente ao sistema. Deste modo, foi possível obter melhor reprodutibilidade nos valores de constante observada, para as diferentes concentrações de sal estudadas. Em sistema heterogêneos como o aqui estudado, este recurso facilita a interpretação dos dados, uma vez que minimiza os efeitos próprios de um sistema com diversos fatores limitantes.

Como vemos na Figura 2.5.4 existe uma boa concordância nos dados adquiridos para o intervalo considerado no cálculo da constante. No início, portanto, as concentrações de O_2 e H^+ são relativamente suficientes para serem consideradas constantes. Ao longo do tempo, no entanto, há um consumo de O_2 e H^+ , o que se reflete no formato da curva cinética.

Na Figura 2.5.5 onde vemos resumida a relação da constante observada em função da concentração, mostramos que a k_{obs} é proporcional à $[\text{NaCl}]$ até aproximadamente 250g/L ($2,56\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$). Temos até este valor de concentração, uma menor dispersão dos dados adquiridos em cada cinética, o que proporcionou um melhor ajuste de ordem zero. A partir desta concentração, vemos um

decréscimo dos valores de constante observada. Nestas concentrações mais altas de sal, tanto a absorção de oxigênio molecular pela solução, quanto a presença de íons H^+ (concentração de CO_2), parecem ser mais baixas, uma vez que a absorção de ar é menor.

As Figuras 2.4.2.2 e 2.4.2.3 e também as Figuras 2.6.1.e 2.6.2 mostram experimentalmente estas diferenças, ou seja, o pH em concentrações mais altas de sal é menor (Figuras 2.4.2.2 e 2.4.2.3), e a velocidade da reação é substancialmente diminuída pela limitação imposta pela menor concentração de íons H^+ (Figuras 2.6.1 e 2.6.2). Nas Figuras onde comparamos a adição de HCl à reação com as condições de sistema aberto ("sem borbulhamento"), vemos que quando a acidez do meio é grande, a reação é mais rápida e a relação de ordem zero para a velocidade observada persiste por um ΔAbs maior, mesmo em concentrações mais altas de sal (Figura 2.6.2).

Não é fácil medir a concentração de oxigênio adequadamente, mesmo com o auxílio da cela de Clark (medidor Digimed) em soluções contendo altas concentrações de sais. A instabilidade das medidas é grande.

Assim, a concentração de oxigênio em diferentes concentrações de sal foi estimada a partir de valores contidos na literatura^{93,94}, como vemos na Figura 3.1.1. Verifica-se portanto, que a concentração de oxigênio é muito afetada pela atividade da solução, caindo a um valor, cerca de 4 vezes menor do que o encontrado em água. Esta comparação evidencia a importância do oxigênio, e de certa forma esclarece o decréscimo observado na Figura 2.5.5, para concentrações mais altas de sal.

4.2 Comparação da k_{obs} com $[O_2]$ e pH Constantes

O esclarecimento do mecanismo necessitava de um estudo mais detalhado. Era necessário manter constantes a concentração de oxigênio e $[H^+]$. As comparações das Figuras 3.1.2, 3.1.3 e 3.1.4, onde estudamos várias possibilidades para manter ambos os fatores constantes, mostram a importância deste controle. As diferenças encontradas para as várias combinações de gases, surgem das diferentes concentrações destes em solução salina.

Analizemos a reação no intervalo de 0 a 12 minutos, em diversas condições.

Pelo borbulhamento da mistura de " CO_2 e O_2 " (curva A) são obtidos os maiores valores de k_{obs} (na solução saturada de NaCl não foi possível realizar o experimento, pois o sal precipitou durante a reação, com o borbulhamento). Pode-se entender a aceleração da reação como consequência do aumento da concentração de O_2 na solução em meio de pH adequado (CO_2).

Ao borbulhar apenas "ar" (curva B) ainda resultam valores de k_{obs} maiores que da situação "sem borbulhamento" (curva C). Isto é consequência do enriquecimento da solução com O_2 e a introdução de um pouco de CO_2 (ar).

A curva C é a neste trabalho denominada de "sem borbulhamento", isto é, sem borbulhamento de gases.

No caso da curva D, temos o borbulhamento de " CO_2 e ar". Observou-se um comportamento semelhante ao da curva C, mas com um melhor ajuste à ordem zero. Certamente temos uma constância nas concentrações de O_2 e H^+ no experimento D, do que no C.

A curva E representa os resultados obtidos com o borbulhamento somente de " CO_2 ". O grande decréscimo no valor de k_{obs} pode ser facilmente entendido pela diminuição da concentração de O_2 provocada pelo CO_2 .

Em função dos resultados obtidos resolvemos borbulhar "CO₂ e ar" na solução, uma vez que esta combinação levou à resultados muito parecidos com a situação "sem borbulhamento", mas com melhor ajuste de ordem zero.

Após decidirmos pelo borbulhamento da combinação de "CO₂ e ar", fizemos algumas medidas para o pH em função da concentração salina, com auxílio de eletrodo de vidro Ingold. Também medimos, nestas condições, a [O₂] em função da concentração salina, com auxílio de medidor de pO₂ da Digimed. Os resultados das Figuras 3.1.5 e 3.1.6, não podem ser considerados totalmente confiáveis, em função da faixa de concentração salina, mas mostram uma tendência, ou seja, o pH pouco varia (de 4 a 4,5) após o borbulhamento e, a concentração de O₂ parece ser mais afetada pela temperatura do que pela concentração salina, na faixa de concentração estudada.

Deste modo, a Figura 3.2.2, mostrando a relação da constante observada em função da concentração salina com o borbulhamento da combinação "CO₂ e ar", pode ser comparada com a Figura 2.5.5. Os valores de constante observada são menores para a situação onde há borbulhamento, porém, o decréscimo observado para as concentrações maiores de sal, ou seja, acima de 250g/L(2,56mol.dm⁻³), não são tão acentuados. Os desvios nos valores de k_{obs} em cada concentração salina, são também menores. Há um melhor ajuste dos dados cinéticos na lei de ordem zero para a reação.

Para efeito comparativo, apresentamos na Figura 4.2.1, a seguir, duas cinéticas para uma concentração salina de 5g/L(0,085mol.dm⁻³), com e sem borbulhamento, no tempo total da reação, onde podemos observar os efeitos do borbulhamento ao longo de todo o processo.

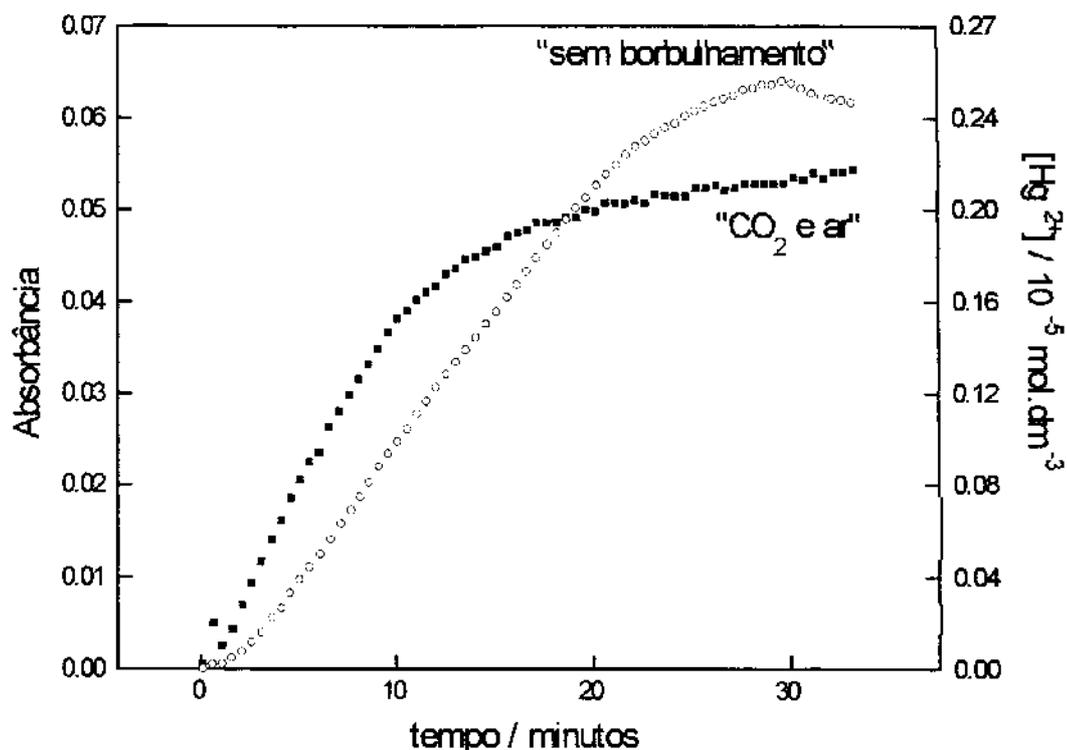
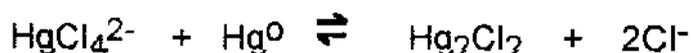


Figura 4.2.1 - Comparação entre duas cinéticas, "sem borbulhamento" e com borbulhamento de "CO₂ e ar" para uma concentração de 5g/L(0,085mol.dn⁻³).

No final da reação de dissolução/oxidação do mercúrio metálico, percebe-se que há a redução do mercúrio(II) ao mercúrio(I) na presença de mercúrio metálico, pela reação bastante conhecida :

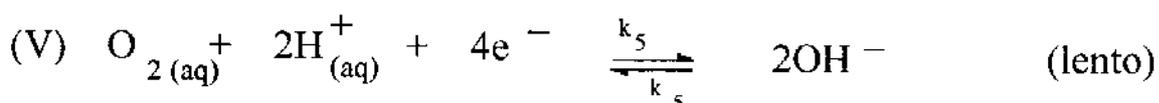
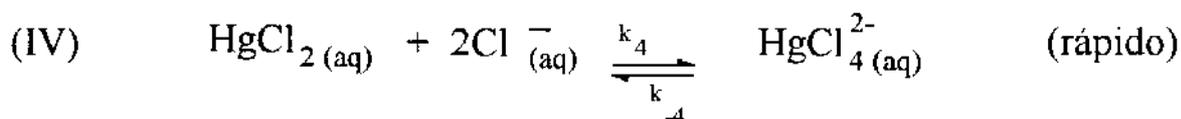
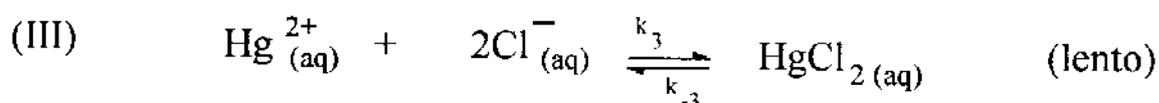
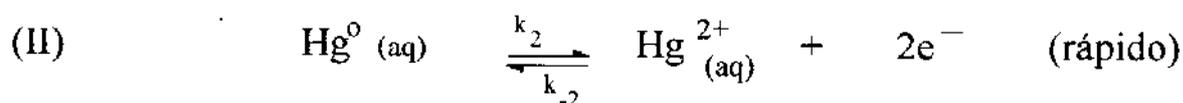
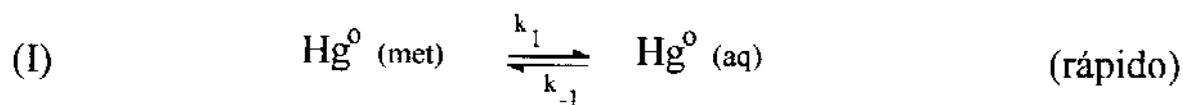


Esta suposição é suportada pela observação experimental de que o mercúrio metálico perde o brilho e as gotas formadas ficam opacas e não mais coalescem quando cessa a agitação.

No que se refere, a concentração de mercúrio que dissolve/oxida, passando à HgCl_4^{2-} , nota-se que ela é dependente da concentração de sal e também da temperatura. Para a temperatura podemos observar que, dentro do erro experimental, a reação segue a relação de Arrhenius entre 10 e 25°C e, por conseguinte também a relação de Eyring. Pode-se dizer que entropicamente a reação é favorecida, ainda que os valores de entalpia e de energia de ativação não favorecem a ocorrência da reação, espontaneamente.

4.3 Mecanismo

O mecanismo de dissolução/oxidação do mercúrio metálico em solução aquosa de NaCl pode ser visualizado como sendo :



Considerando que a espécie monitorada é o HgCl_4^{2-} , os critérios usados para decidir se os equilíbrios de I a V são rápidos ou lentos, um em relação ao outro, foram :

(a) todo o processo, ou seja, de I a V, é dependente da concentração de Cl^- , O_2 e H^+ . Portanto, os equilíbrios que envolvem diretamente estas espécies são relativamente lentos, ou seja, V e III e/ou IV. Como a espécie HgCl_2 não é espectrofotometricamente detectada durante o monitoramento da reação, podemos considerar que o equilíbrio III é o lento e portanto IV é rápido;

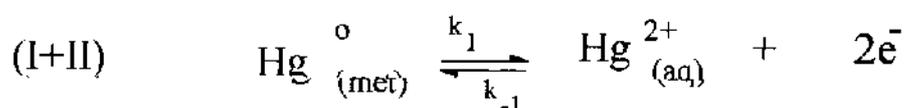
(b) os equilíbrios I e II devem ser rápidos porque, se fossem lentos, relativamente a III e V, o processo no total não poderia ser tão dependente das concentrações de Cl^- , O_2 e H^+ .

Poderíamos considerar que a oxidação do mercúrio metálico, ocorre na superfície das gotas do metal, com subsequente dissolução do elemento oxidado, e não na solução, como mostrado nos equilíbrios I e II. Não é possível diferenciar se a reação de oxidação ocorre na superfície do metal, ou depois da dissolução do mercúrio metálico. Ambos os processos são possíveis e, devem ocorrer ao mesmo tempo. Experimentalmente observamos que a velocidade depende da agitação e do tamanho das gotas de mercúrio metálico, o que só reforça ambas as possibilidades.

O aumento ou diminuição da velocidade da reação, causados pela variação na velocidade de agitação do mercúrio metálico é consequência da variação na $[\text{Hg}^{2+}_{(\text{aq})}]$ e, portanto, na velocidade do equilíbrio III. Como a $[\text{Hg}^{2+}_{(\text{aq})}]$ não é conhecida, mas é constante, sendo portanto incluída no valor de k_{obs} , variações aparentes nos dados de constante de velocidade podem ser observadas.

A agitação facilita a dissolução do mercúrio metálico e também a renovação da superfície metálica, aumentando a superfície de contato pela

diminuição do tamanho da gota. Se a oxidação do mercúrio ocorre na superfície metálica, os equilíbrios I e II poderiam se resumir em :



Independentemente se as reações I e II ocorrem separadamente ou em conjunto, o equilíbrio entre $\text{Hg}^0_{(met)}$ e $\text{Hg}^{2+}_{(aq)}$ deve ser rápido, em relação aos outros, e $[\text{Hg}^{2+}_{(aq)}]$ deve estar presente numa concentração constante (estado estacionário).

Baseados neste esquema de reações, e considerando $k_4 \gg k_3$, a lei de velocidade a ser deduzida, para o monitoramento da espécie $\text{HgCl}_4^{2-}_{(aq)}$ é :

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{HgCl}_{2(aq)}]}{dt} &= \frac{d[\text{HgCl}_{4^{2-}(aq)}]}{dt} \\ A & \qquad \qquad \qquad B \\ &= \overbrace{k_3 [\text{Hg}^{2+}_{(aq)}] [\text{Cl}^-]^2} - \overbrace{k_{-3} [\text{HgCl}_2]} \end{aligned} \quad (1)$$

Muito antes do equilíbrio, ($v_3 \gg v_{-3}$), $A \gg B$ e a equação 1 passa a ser, simplificada :

$$\frac{d[\text{HgCl}_{4^{2-}(aq)}]}{dt} = k_3 [\text{Hg}^{2+}_{(aq)}] [\text{Cl}^-]^2 \quad (2)$$

Considerando $[\text{Hg}^{2+}_{(aq)}]$ constante, em função das condições experimentais aqui usadas (agitação, massa de mercúrio, tamanho das gotas de mercúrio, etc.) e que a concentração de cloreto é constante para cada reação,

$k_3 [\text{Hg}^{2+}_{(\text{aq})}] [\text{Cl}^-]^2 = \text{constante} = k_{\text{obs}}$ (reação de ordem zero) .

Consequentemente :

$$d[\text{HgCl}_4^{2-}_{(\text{aq})}]/dt = k_{\text{obs}} \quad (3)$$

Ainda, tanto k_3 , como k_{obs} são também dependentes de $[\text{O}_2(\text{aq})]$ e $[\text{H}^+(\text{aq})]$, mas estes valores de concentração estão incluídos nos valores das constantes. Como, experimentalmente, a concentração hidrogeniônica é mantida constante, através do borbulhamento de CO_2 , a k_{obs} , para o sistema aqui estudado, é apenas dependente da concentração de íons cloreto. Quando $[\text{O}_2]$ e/ou $[\text{H}^+]$ variam, há uma variação correspondente na velocidade observada.

Capítulo 5 DISCUSSÃO E FUTURO DO TRABALHO

5.1 Importância da Formação do HgCl_4^{2-}

Apesar de ser bastante conhecida a formação do HgCl_4^{2-} , a partir de soluções de íons Hg^{2+} , na presença de íons cloreto em solução⁹⁵, a formação do tetracloreto de mercúrio a partir do metal, em soluções de cloreto de sódio não tinha sido ainda descrita. Em estudos espectroscópicos, já foi mostrado que em soluções onde a razão entre o cloreto e o mercúrio era maior do que 2000:1, respectivamente, a espécie predominante era o complexo formado com quatro cloros⁹⁵. O complexo HgCl_4^{2-} é o menos estável entre seus correspondentes de halogênios, seguido do brometo e do iôdeto⁹⁵.

Em situações onde a concentração de cloreto não é tão superior à de mercúrio, além do complexo HgCl_4^{2-} , pode haver a formação do complexo HgCl_3^{1-} . No entanto, a absorção espectral dos dois é bem diferente⁹⁵.

Nas membranas protéicas há um sistema de transporte de íons potássio e sódio através destas⁹⁶. Estes metais alcalinos estão normalmente associados ao correspondente ânion cloreto, normalmente presente em vários tecidos⁹⁶. Estas membranas protéicas podem ser alvo tanto da presença de íons mercúrio, Hg^{2+} , como de complexos clorados formados a partir dos íons cloreto presentes, bloqueando o transporte de potássio e também de sódio, através da membrana, e dificultando inclusive o equilíbrio iônico proporcionado pelo transporte de íons cloreto⁹⁶.

No entanto, a maior importância da formação do complexo HgCl_4^{2-} a partir do mercúrio metálico, pela dissolução/oxidação em solução de NaCl, está em

mostrar que esta reação pode ser considerada uma forma de entrada deste elemento no ciclo ambiental.

No meio ambiente aquático, todas as espécies de mercúrio podem ser convertidas ao metilmercúrio⁴¹. Mercúrio inorgânico, bem como os alquil-mercúrios são bastante absorvidos pelas plantas aquáticas⁹⁷. Supõe-se que a metilação pode ocorrer por processos enzimáticos e não enzimáticos, e a maioria dos estudos⁴¹ de metilação partem do íon Hg^{2+} . O metilmercúrio que se forma em sedimentos, a partir do mercúrio inorgânico, é metilado por bactérias, sendo o processo favorecido por baixo pH e condições praticamente anaeróbicas⁹⁷. O processo de metilação, neste caso, envolve principalmente a vitamina B₁₂ (metilcobalamina), numa fermentação não enzimática, que pode acontecer inclusive dentro dos organismos vivos⁹⁷.

Diferentes compostos de mercúrio apresentam diferentes graus de toxicidade, em função da reatividade⁴¹. Nos alquil-mercúrios a reatividade está relacionada com a força da ligação C-Hg. Quanto mais forte esta ligação, mais reativo se torna o íon. Por isso mesmo, compostos alquil-metálicos de Cd e Zn, são menos reativos que os correspondentes de mercúrio.

A reatividade do mercúrio metálico é dependente da oxidação ao íon divalente. Soluções diluídas de mercúrio não são estáveis a não ser que o potencial de oxidação da solução e a acidez desta sejam favoráveis⁹⁷. Soluções aquosas de H_2O_2 e glutathiona oxidada favorecem a oxidação de mercúrio elementar particulado dissolvido⁴⁶. Estudos de mercúrio elementar particulado dissolvido no sangue mostraram que a cinética desta reação é de ordem zero, sempre que uma concentração de mercúrio elementar particulado maior que 6ng por mL de sangue estiver presente⁵¹. Portanto, acima desta concentração, a oxidação independe da concentração de mercúrio elementar particulado, mas parece ser dependente da velocidade de geração endógena de H_2O_2 ⁵¹. Nesse

modelo proposto, foi possível admitir constantes as concentrações de H_2O_2 e de catalase (enzima responsável pela regeneração de H_2O_2)⁵¹. No nosso trabalho, mostramos que o processo de oxidação é possível na presença de íons cloreto, o que implica que o mercúrio pode se tornar reativo, mesmo na forma de $HgCl_4^{2-}$.

5.2 Possíveis Interações

Levando em consideração todos os aspectos aqui descritos, pode-se observar várias situações onde o mercúrio metálico poderia ser oxidado, no corpo humano (ou animal), nas fábricas de cloro-soda, na água do mar, nas águas naturais e no meio ambiente em geral.

No corpo humano, por exemplo, várias situações podem ser supostas. No estômago há uma considerável concentração de cloreto, como resultado da presença de ácido clorídrico e de alimentos. A temperatura ($37^{\circ}C$) e o pH são favoráveis, e o oxigênio está presente. Assim sendo, a oxidação de mercúrio metálico, se ingerido, é consideravelmente favorecida e a formação do complexo $HgCl_4^{2-}$ pode ser esperada. É sabido que o mercúrio II forma sais básicos e/ou óxidos, em meio alcalino, e conseqüentemente esta transformação deve ocorrer no trato intestinal. Portanto, a absorção de mercúrio por este meio não é favorecida. Esta suposição está de acordo com as observações de Koos e Longo¹⁷, que apontaram a pequena absorção de mercúrio no trato gastrointestinal.

A exposição ao mercúrio metálico pelo sistema respiratório, também favorece a oxidação deste elemento, uma vez que no sangue arterial ($pH \approx 7$ e $37^{\circ}C$) a concentração de oxigênio é relativamente alta, e espécies orgânicas e inorgânicas, incluindo o cloreto, estão também presentes, podendo complexar o Hg^{2+} . A inalação do mercúrio elementar particulado metálico, também favorece a

oxidação, em função da grande área superficial de contato do vapor. A absorção através das membranas alveolares já foi descrita^{17,45,46}, bem com a oxidação do mercúrio pelas células vermelhas do sangue em diversos tecidos^{45,47,51}.

O contato do mercúrio metálico com a pele tem sido usualmente considerado como não problemático. No entanto, a transpiração corpórea do homem, por exemplo, contém cloreto, e sua evaporação sobre a superfície da pele aumenta a concentração salina, e a oxidação do mercúrio pode ser esperada. Não há evidências de absorção do mercúrio pela pele após a oxidação, mas pode-se pensar que a forma oxidada pode, pelo menos, ser descartada ao meio ambiente. Koos e Longo¹⁷ consideram que o mercúrio pode ser absorvido pela pele, mas muito lentamente em condições normais.

Depois da possível introdução do HgCl_4^{2-} no corpo humano, sua transformação em alquil-mercúrios, em condições fisiológicas, pode ser visualizada. Sais de mercúrio na presença de aminoácidos, trocam lentamente cloreto por ligantes orgânicos. Maeda et al.⁸² já observaram esta reação. Reações com aminoácidos no sangue, sugerem caminhos pelos quais o mercúrio pode se distribuir por todo o corpo.

A oxidação do mercúrio metálico na água do mar e em soluções concentradas de cloreto de sódio como as usadas nas fábricas de cloro e soda é evidente. É possível, também, prever a oxidação do mercúrio metálico atmosférico, na presença de "sprays" de água do mar, onde a concentração de cloreto e outros íons é alta. No entanto, a conversão do Hg^0 ao íon Hg^{2+} em condições atmosféricas normais, ou seja, sem a presença de um agente complexante, é bastante lenta. O tempo de residência do mercúrio elementar particulado na atmosfera é considerado como variável entre meses e até anos e, portanto, o mercúrio, uma vez descartado no ar, é amplamente distribuído como vapor do metal⁴⁰. Schroeder⁷⁵ já havia calculado a distribuição das espécies

mais comuns encontradas na água do mar, a partir do íon Hg^{2+} , e o complexo HgCl_4^{2-} é a espécie predominante neste meio. A velocidade de oxidação pode depender das condições do meio ambiente, mas, como mostrado aqui, esta pode ser um pouco maior do que até hoje se supunha.

No caso das fábricas de cloro e soda, o "spray" da solução de NaCl usada como matéria prima, deve conter HgCl_4^{2-} , uma vez que a mesma fica em permanente contato com eletrodos de mercúrio, sob alta temperatura. Deste modo o mercúrio II é introduzido por inalação através dos pulmões, diretamente na corrente sanguínea.

Na região amazônica, onde o sistema aquático é relativamente rico em matéria orgânica, podemos imaginar a oxidação do mercúrio metálico, formando diversos complexos. Esta situação pode ser mais favorável em águas estuárias, ou seja, onde há, relativamente, uma maior concentração de íons cloreto.

Os complexos orgânicos de mercúrio (bem como os inorgânicos), que podem ser formados em rios, lagos e na água do mar, são, provavelmente, absorvidos pela biosfera local, iniciando a bioconcentração do mercúrio, através dos níveis tróficos sucessivos e da cadeia alimentar.

5.3 Futuro do Trabalho

O estudo idealizado e efetuado neste trabalho abre diferentes possibilidades de investigação com o mercúrio metálico, em contato com diferentes soluções contendo íons ou ligantes com afinidade pelo mercúrio. Várias idéias surgiram, visualizando a possibilidade do monitoramento cinético utilizando espectrofotometria. Uma delas seria o estudo comparativo entre os dados adquiridos para o cloreto com dados que poderiam ser adquiridos para

soluções de brometo e talvez iodeto, nas mesmas concentrações molares. O Br⁻ e o I⁻ formam complexos muito estáveis com o Hg²⁺. Foram realizados alguns estudos exploratórios com íons brometo, a partir de NaBr, e pudemos verificar a formação do complexo HgBr₄²⁻, para as mesmas condições do cloreto, ou seja, [NaBr]=0,50mol.dm⁻³. O espectro deste complexo é muito bem definido, com uma banda espectral centrada à 248nm. A cinética para estas condições se mostrou mais rápida em relação ao cloreto. Depois dos 15 minutos iniciais, fatores limitantes, provavelmente semelhantes ao do sistema de cloreto, levaram a uma acentuada desaceleração na velocidade de formação do complexo. As constantes observadas para o início da reação, parecem se encaixar também num ajuste de ordem zero, sendo sua magnitude da ordem de 6.10⁻⁶mol.dm⁻³.min⁻¹. Com borbulhamento de gases na combinação "CO₂ e ar", a curva cinética fica melhor resolvida para um ajuste de ordem zero, apesar dos valores de constante observada caírem pela metade.

Estes testes com NaBr foram realizados em carácter exploratório, mas sem dúvida, apontam uma possibilidade de continuação do estudo da toxicologia do mercúrio metálico, aumentando as informações acerca do mecanismo de oxidação/dissolução do Hg⁰ na presença de íons halogêneos. As constantes de equilíbrio para os complexos do tipo Hg(X)₄²⁻ confirmam a tendência revelada nestes estudos, ou seja, para X=Cl⁻ temos uma constante de dissolução ao redor de 8.10⁻¹⁶, para Br⁻ temos 1.10⁻²¹ e para o I⁻ temos 1,5.10⁻³⁰, para uma força iônica de 0,5 e 25°C de temperatura⁹⁸.

Neste sentido, tentando ampliar a sistemática aqui idealizada, visualizamos também estudos com compostos como aminoácidos contendo enxofre e proteínas em geral, que formam complexos bastante estáveis com o mercúrio^{97,99}. Os compostos de mercúrio são altamente específicos em relação a grupos -SH, mas quando estes estão contidos nas proteínas, esta

especificidade diminui, embora quase todas as proteínas contenham grupos -SH, e estes sejam considerados reativos frente aos metais em geral⁴⁶. Além disso, a maioria dos grupos -SH são importantes na maioria das funções protéicas, e os compostos de mercúrio podem perturbar quase todas as funções nas quais as proteínas estejam envolvidas⁴⁶. Portanto, a maioria das proteínas do corpo humano são um alvo em potencial para o mercúrio⁴⁶.

A constante de equilíbrio entre átomos de enxofre de um grupamento tionílico e o mercúrio (Hg^{2+} ou RHg^+), possui uma ordem de grandeza muito superior àquelas entre o mercúrio e outros ligantes⁴⁶.

A química do mercúrio frente ao grupo tionílico em solução aquosa pode ser um modelo interessante para entender a interação do Hg^{2+} com proteínas. Por exemplo, na presença de excesso de íons cloreto, o Hg^{2+} reage com apenas um grupamento tionílico da albumina do sangue, sendo que o outro sítio ativo para o mercúrio é ocupado pelo cloreto⁴¹. Nas proteínas contendo mais de um enxofre disponível à ligação, é importante entender como o mercúrio II pode se ligar⁴¹. Pontes dissulfeto presentes nas proteínas, -S-S-, são fator importante na conformação e estrutura destas⁴¹. A inserção de Hg^{2+} nesta ponte, formando o complexo -S-Hg-S-, linear, parece ser o responsável por uma modificação estrutural, mudando totalmente a seletividade, o que reflete diretamente na atividade biológica⁴¹. No entanto, a estequiometria de formação de complexos entre as proteínas e o mercúrio II é bastante incerta⁴¹. Por isso mesmo, normalmente os estudos nesta área empregam normalmente o cátion metilmercúrio⁴¹.

Os compostos contendo enxofre podem ainda ser agentes complexantes e quelantes muito efetivos para a remoção de mercúrio, principalmente nos tecidos renais⁴¹.

Deste modo, testamos alguns compostos que fazem parte de estruturas protéicas. A glicina foi monitorada utilizando o mesmo sistema do cloreto, mas devido à complexidade do espectro UV da glicina e do complexo formado, a monitoração não é óbvia e o caso merece maior atenção. Passamos então a utilizar soluções aquosas de cisteína em contato com o mercúrio metálico, e pudemos observar que ocorre a reação de formação de um complexo, com uma banda espectral centrada em 236nm. A cisteína, numa concentração da ordem de 10^{-3} mol.dm⁻³, reage com o mercúrio metálico, numa cinética de aproximadamente 2 horas. O ajuste cinético, no entanto, parece mais elaborado do que no caso do cloro. De qualquer forma este sistema mostra possibilidades de trabalho, podendo ser ampliado para outros compostos de enxofre, inclusive com maior número de grupos tionílicos, -SH.

Podemos ainda dizer que o próprio sistema cloreto/mercúrio metálico pode ser mais explorado, a partir das idéias iniciais apontadas neste trabalho. Variações mais amplas de pH, combinação com outros íons, estudo da força iônica e simulações de situação real (como a de fábricas de cloro-soda, em altas temperaturas e alta concentração salina), poderiam trazer ainda mais informações.

5.4 Comentários Finais

Algumas dificuldades de elaboração das várias interrelações do mercúrio, com diferentes compartimentos do meio ambiente vem da linguagem utilizada na literatura a este respeito. A maioria dos estudos sobre mercúrio é realizada por médicos e por profissionais afins, como bioquímicos. O interesse nessas áreas, está normalmente na identificação da espécie causadora de um determinado problema. Nem sempre há a necessidade de uma exata especificação. Assim, o

genericamente chamado "mercúrio" refere-se, tanto ao metal, como aos ions ou aos compostos mais comuns como metil- e dimetilmercúrio. Neste trabalho, mostramos que há diferenças de comportamento químico e bioquímico entre estas espécies, e este fato pode ser importante no entendimento da ação do mercúrio no meio ambiente e no homem.

A classificação usual do mercúrio metálico como pouco tóxico, ou até inofensivo, precisa ser revista¹⁰⁰. Este trabalho sugere que o metal pode entrar no ciclo biológico se, condições apropriadas estiverem presentes, como por exemplo, oxigênio molecular (ou outro agente oxidante) cloreto ou outra espécie complexante e $\text{pH} < 8$. Mesmo imobilizado no fundo, por exemplo, de baías, o mercúrio metálico pode reagir lentamente, para formar HgCl_4^{2-} , ou mesmo outra espécie semelhante, e então entrar na cadeia alimentar¹⁰⁰.

5.5 Conclusão

O processo de conversão do mercúrio metálico aos ions aquil-mercúrios considerados mais problemáticos, precisa ser olhado de forma mais abrangente e cuidadosa, sob pena de estar-se desprezando passos importantes. O desastre de Minamata¹⁰¹, pode-se repetir na Amazônia, por exemplo, novamente pela falta de conhecimento.

BIBLIOGRAFIA

1. Aylett, B.J., "The chemistry of zinc, cadmium and mercury"; in: "Comprehensive inorganic chemistry", 2ª edição, Pergamon Press, Oxford, 1975, pp. 275-328.
2. Pryde, L.T., "Environmental chemistry, an introduction", Cummings Publishing Company, Menlo Park, CA, 1973, pp.200-206.
3. Stoker, H.S. e Seager, S.L., "Environmental chemistry: air and water polluton", Scott, Foresman and Company, Glenview, 1972, pp.119-130.
4. Budavari, S. editor., "The Merck index", 11ª ed., Merck e Co., Rahway, NJ, USA, 1989, pg4-20.
5. Nriagu, J.O., Legacy of mercury pollution, *Nature*, **363** :589 (1993)
6. Nriagu, J.O., A precious legacy, *Chem. Br*, **30** : 650-651 (1994)
7. Nriagu, J.O., Mercury pollution from the past mining of gold and silver in the Americas, *Sci. Total. Environ.*, **149** : 167-181 (1994)
8. Bockris, J. O'M., editor, "Environmental chemistry", Plenum Press, New York, 1977, pp.452-460.

9. Klein, D.H., Goldberg, E.D., Mercury in the marine environment, *Environ. Sci. Technol.*, **4** : 765-768 (1970)
10. Buckell, M., Hunter, D., Milton, R. e Perry, K.M.A., Chronic mercury poisoning, *Br. J. Ind. Med.*, **50** : 55-63 (1993).
11. Bertran, P., Desastres ambientais. A capitania de Goiais, *Ciência Hoje*, **12(70)**: 40-48 (1991).
12. Hodges, L., "Environmental pollution", 2ª edição, Rinehart and Winston, New York, 1973, pp.422-424.
13. Dunlap, L., Mercury: anatomy of a pollution problem, *Chem. Eng. News*, **49** (july 5):22-34 (1971).
14. Knapp, C.E., Mercury in the environment, *Environ. Sci. Tech.*, **4** : 890-892 (1970).
15. W.H.O. Environmental Criteria 1 : Mercury, 101 : Methylmercury e 118 : Inorganic Mercury, World Health Organization, Geneva, 1991.
16. Fitzgerald, W.F. e Clarkson, T.W., Mercury and monomethylmercury: present and future concerns, *Environ. Health Persp.*, **96** : 159-166 (1991).
17. Koos, B.J. e Longo, L.D., Mercury toxicity in the pregnant woman, fetus, and newborn infant, *Am. J. Obstet. Gynecol.*, **126** : 390-409 (1976).

18. Camargo, J.A. , Which source of mercury pollution?, *Nature*, **365** : 302 (1993)
19. Gardner, M.J. e Gunn, A.M., What mercury pollution?, *Nature*, **366** : 118 (1993)
20. Veiga, M.M., Meech, J.A. e Onate, N., Mercury pollution from deforestation, *Nature*, **368** : 816-817 (1994).
21. Kudo, A. e Miyahara, S., A case history: Minamata mercury pollution in Japan from loss of human lives to decontamination, *Water Sci. Technol.*, **23** : 283-290(1991).
22. Phillips, C.A., Gladdind, T. e Maloney, S., Clouds with a quicksilver lining, *Chem. Br.*, **30** : 646-648 (1994)
23. Pfeiffer, W.C., Malm,O., Souza,C.M.M., Lacerda, L.D. e Silveira, E.G., A ameaça do mercúrio nos garimpos, *Ciência Hoje*, **11** : 10-12 (1990).
24. Lacerda, L.D. e Pfeiffer, W.C., Mercury from gold mining in the Amazon environment - an overview, *Quim. Nova*, **15** : 155-160 (1992).
25. Byrne, L., Brazil's mercury poisoning disaster, *Br. Med. J.*, **304** : 1397 (1992).
26. Grandjean, P. Cardoso, B. e Guimarães, G., Mercury poisoning, *The Lancet*, **342** : 991 (1993).

27. Cleary, D., Thornton, I., Brown, N., Kazantzis, G., Delves, T. e Worthington, S., Mercury in Brazil, *Nature*, **369** : 613-614 (1994).
28. Vasconcellos, M.B.A., Saiki, M., Paletti, G., Pinheiro, R.M.M., Baruzzi, R.G. e Spindel, R., Determination of mercury in head hair of Brazilian populational groups by neutron activation analysis, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **179** : 369-376 (1994).
29. Petry, A. editor, Em busca do ouro limpo, *Veja*, **27**(12) (23 de março) : 75 (1994).
30. Junghans, R.P., A review of the toxicity of methylmercury compounds with application to occupational exposure associated with laboratory uses, *Environ. Res.*, **31** : 1-31 (1983).
31. Langworth, S., Almkvist, S., Söderman, E. e Wilkström, B-O., Effects of occupational exposure to mercury vapor on central nervous system, *Br. J. Ind. Med.*, **49** : 545-555 (1992).
32. Sällsten, G., Barregård, L. e Schütz, A., Decrease in mercury concentration in blood after long term exposure : a kinetic study of chloralkali workers, *Br. J. Ind. Med.*, **50** : 814-821 (1993).
33. Ellingsen, D.G., Morland, T. Andersen, A. e Kjuus, H., Relation between exposure related indices and neurological and neurophysiological effects in workers previously exposed to mercury vapor, *Br. J. Ind. Med.*, **50** : 736-744 (1993).

34. Barregard, L., Sallsten, G., Schutz, A., Attewell, R., Skerfving, S e Jarvholm, B., Kinetics of mercury in blood and urine after brief occupational exposure, *Arch. Environ. Health*, **47** :176-184 (1992).
35. Kishi, R. et al, Residual neurobehavioural effects associated with chronic exposure to mercury vapor, *Occup. Environ. Med.*, **51** :35-41 (1994).
36. Yang, Y., Huang, C-C., Shih, T-S. e Yang, S-S. , Chronic elemental mercury intoxication : clinical and field studies in lamsocket manufacturers, *Occup. Environ. Med.*, **51** : 267-270 (1994).
37. Clausen, J., Mercury and multiple sclerosis, *Acta Neurol. Scand.*, **87** : 461-464 (1993).
38. Cotton, F.A. e Wilkinson, G. , "Advanced inorganic chemistry", 4^a ed., Wiley Interscience, New York, 1980, pp 589-616.
39. Goldwater, L.J. e Clarkson, T.W. , "Mercury", in : "Environmental sciences", Lee, D.H.K. editor, Academic Press, New York, 1972, pp. 17-55.
40. Clarkson, T.W. , Mercury : Major issues in environmental Health, *Environ. Health Persp.*, **100** : 31-38 (1992).
41. Andren, A.W. e Nriagu, J.O., "The global cycle of mercury", Beijer, K e Jernelov, A., "Methylation of mercury in aquatic environments", Bisogui Jr., J.J., "Kinetics of methylmercury formation and decomposition in aquatic environments", Carty, A.J. e Malone, S.F., "The chemistry of mercury in

biological systems"; in : "Topics in environmental health", J.O. Nriagu editor, Vol.3, Elsevier, Amsterdam, 1979, pp.1 -21, 203-210, 211-223 e 433-479.

42. Jensen, S. e Jamelöv, A., Biological methylation of mercury in aquatic organisms, *Nature*, **223** : 753-754 (1969).
43. Krishnamurthy, S., Biomethylation and environmental transport of metals, *J. Chem. Educ.*, **69** : 347-350 (1992).
44. Langworth, S., Elinder, C-G., Gothe C-J. e Vesterberg, O. , Biological monitoring of environmental and occupational exposure to mercury, *Int. Arch. Occup. Environ. Health*, **63** : 161-167 (1991).
45. Manahan, S.E., "Toxicological Chemistry", Lewis Publishers Inc., Chelsea, 1991, p. 104.
46. Clarkson, T.W., The pharmacology of mercury compounds, *Ann.Rev. Pharmacol*, **12** : 375-406 (1972).
47. Langworth, S., Tese de Doutorado : "Early effects of occupational and environmental exposure to inorganic mercury" (Huddinge University Hospital, Estocolmo, 1992).
48. Hursh, J.B., Percutaneous absorption of mercury vapor by man, *Arch. Environ. Health*, **44** : 120-127 (1989).

49. Hayes, A.D. e Rothstein, A., The metabolism of inhaled mercury vapor in the rat studied by isotope techniques, *J. Pharmacol. Exp. Therap.*, **138** : 1-10 (1962).
50. Stock, A., Vaporization, solubility and oxidation of metallic mercury, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **217** : 241-253 (1934) e Stock, A., Gerstner, F. e Kohle, H., *CA* **27**:1562, The oxidation of mercury by air. (1932).
51. Hursh, J.B., Sichak, S.P. e Clarkson, T.W., *In vitro* oxidation of mercury by the blood, *Pharmacol. Toxicol.*, **63** : 266-273 (1988).
52. Wigfield, D.C. e Tse, S., Kinetics and mechanism of the oxidation of mercury by peroxidase, *Can. J. Chem.*, **63** : 2940-2944 (1984).
53. Kolthoff, I.M., Factors to be considered in quantitative polarography, *Ind. Eng. Chem.*, **14** : 195-200 (1942).
54. Peña, M.J. e Alarcon, I., Further data about voltametric study of the cysteine/cystine system at mercury electrode, *Anales Quim.*, **86** : 594-599 (1990).
55. Heyrovský, M., Mader, P., Veselá, V. e Fedurco, M., The reaction of cystine at mercury electrodes, *J. Electroanal. Chem.*, **369** : 53-70 (1994).
56. Mota, A.M., Pinheiro, J.P. e Gonçalves, M.L., Adsorption of humic acid on a mercury/aqueous solution interface, *Water Res.*, **28**:1285-1296 (1994).

57. Clever, H.L., Johnson, S.A. e Derrick, M.E., The solubility of mercury and some sparingly soluble mercury salts in water and aqueous electrolyte solutions, *J.Phys.Chem.Ref.Data*, **14**:631-680 (1985).
58. Sorokin, V.I., Solubility of mercury in water at temperatures from 300 to 500°C and pressures from 500 to 1000atm, *Dokl Chem.*, **210**: 905-908(1974).
59. Onat, E., Solubility studies of metallic mercury in pure water at various temperatures, *J.Inorg.Nucl.Chem.*, **36**: 2029-2032 (1974).
60. Sanemasa, I., The solubility of elemental mercury vapor in water, *Bull.Chem.Soc.Jpn.*, **48**: 1795-1798 (1975).
61. Sanemasa, I., Haraguchi, K. e Nagai, H., Effects of salts on the solubility of elemental mercury in water, *Bull.Chem. Soc.Jpn.*, **54**: 1040-1043 (1981).
62. Glew, N.D. e Hames, D.A., Mercury solubility in 6.10 molal sodium chloride, *Can.J.Chem.*, **50**: 3124-3128 (1972).
63. Chviiruk, V.P. e Koneva, N.V., Solubility of metallic mercury in solutions of electrolytes, *Sov Prog.Chem.*, **41**: 39-41 (1975).
64. Turk, A., Turk, J. e Wittes, J.T., "Ecology, pollution and environment", W.B. Sanders Publishers, Philadelphia, 1972, pp109-134.
65. Skougstad, M.W. e Fishman, M.J., "Inorganic pollution in water - The analyst's viewpoint", in:"Recent advances in environmental analysis", Frei, R.W.

editor, vol.2, Gordon and Breach Science Publishers, London, 1979, pp.179-206.

66. Stumm, W. e Morgan, J.J., "Aquatic Chemistry", 2ª ed., Wiley-Interscience, New York, USA, 1981.
67. Nriagu, J.O. editor, "Environmental biogeochemistry", vol.2, Ann Arbor Science, Ann Arbor, Michigan, 1976, pp451-511.
68. Bueno, M.I.M.S., Tese de Doutorado : "Determinação de traços de mercúrio em fluxo contínuo, por emissão atômica em plasma de hélio de baixa potencia" , Universidade Estadual de Campinas-UNICAMP, Campinas, 1990.
69. Wilken, R.D., Mercury analysis: a special example of species analysis, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **342**: 795-801(1992).
70. Pineau, A., Etourneau, M-J. e Guillard, O., Determination of total mercury in human hair samples by cold vapor atomic absorption spectrometry, *J. Anal. Toxicol.*, **14**: 235-238(1990).
71. Baeyens, W., Speciation of mercury in different compartments of the environment, *Trends Anal. Chem.*, **11**:245-254(1992).
72. Onishi, H., "Photometric determination of trace metals", 4ª ed., vol 3, parte IIB,, John Wiley and Sons, New York, 1989, pp.63-87.

73. Marczenko, Z., "Spectrophotometric determination of elements", E. Horwood and Halsled, Chichester, 1976, pp 40-49.
74. West, P.W., e Duff, M.A., Extraction of mercury (I) and (II) and subsequent spot test detection with dithizone, *Mickrokim.Acta*, 5-6:987-989 (1955).
75. Schroeder, W.H., Developments in the speciation of mercury in natural waters, *Trends Anal.Chem.*, 8:339-342(1989).
76. Pierre, G. LImosin,D. e Djelali,N.E., Anodic oxidation of mercury in organic media containing complexing or non-complexing anions, *New J.Chem.*, 17:293-295(1993).
77. Bellama, J.M., Jewett,K.I., Manders,W.F. e Nies,J.D., A comparision of the rates of methylation of mercury(II) species in aquatic media by various organotin and organosilicon moieties, *Sci.Total Environ.*, 73: 39-51(1988).
78. Alex, S. e Savoie, R., A raman spectroscopic study of the complexation of the methylmercury(II) cation by amino acids, *Can. J. Chem.*, 65: 491-496(1987).
79. Eichhorn,G.L. e Clark,P., The reaction of mercury(II) with nucleosides, *J.Am.Chem.Soc.*, 85: 4020-4024(1963).
80. Cheesman, B.V.,Aroid,A.P. e Rabenstein,D.L., Nuclear magnetic resonance studies of the solution chemistry of metals complexes. 25.Hg(thiol)₃

complexes and Hg(II)-thiol ligand exchange kinetics, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**:6359-6364(1988).

81. Reid, R.S. e Podanyi, B., A proton NMR study of the glycine-mercury(II) system in aqueous solution, *J. Inorg. Biochem.*, **32**:183-195(1988).
82. Maeda, M., Tsunoda, M e Kinjo, Y., Coordination of mercury(II) to amino acids under physiological conditions, *J. Inorg. Biochem.*, **48**:227-232(1992).
83. Skare, I. e Johansson, R., Reactions between mercury vapor and chlorine gas at occupational exposure levels, *Chemosphere*, **24**:1633-1644(1992).
84. Warrick, P., Wewerka, E.M. e Kreevoy, M.M., The reactions of iodine in solution with elementary mercury, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**:1909-1915(1963).
85. Perez-Bendito, D. e Silva, M., "Kinetic methods in analytical chemistry", Ellis Horwood Limited, Chichester, (1988)pp.13-30.
86. Latham, J.L., "Cinética elementar de reação", Edgard Blucher, São Paulo, (1974), pp1-49.
87. Serriti, A., Petrosino, A., Ferrara, R. e Barghigiani, C., A contribution to the determination of reactive and total mercury in sea water, *Environ. Technol. Letters*, **1**:50-57(1980).
88. Roeva, N.N. e Savvin, S.B., Organic reagents for the spectrophotometric determination of mercury, *J. Anal. Chem USSR*, **47**:1275-1288(1992).

89. Shiti,C e Xu,L., 1-(4-nitrophenyl)-3-(2-quinilyl) triazene as an extremely sensitive reagent for spectrophotometric determination of mercury, *Talanta*, **39**: 1395-1398 (1992).
90. Naidu,U.V. e Naidu,G.R., Spectrophotometric determination of mercury in water, *Acta Chim.Hung.*, **128**:355-358 (1991).
91. Siesjo,B.K., The solubility of carbon dioxide in cerebral cortical tissue of cats, *Acta Physiol.Scand.*,**55**:325-341 (1962).
92. Ellis,A.J. e Gloding,R.M., The solubility of carbon dioxide above 100°C in water and in sodium chloride solutions, *Am.J.Sci.*,**261**:47-60 (1963).
93. Fox,C.J.J., On the coefficients of absorption of nitrogen and oxygen in distilled water and sea-water, and atmospheric carbonic acid in sea-water, *Trans. Faraday Soc.*, 68-87(1909) in: Whipple,M.C. e Whipple,G.C., Solubility of oxygen in sea water,*J.Am.Chem.Soc.*,**33**:362-365(1911).
94. MacArthur,C.G., Solubility of oxygen in salt solutions and the hydrates of these salts, *J.Phys.Chem.*,**20**:495-502 (1916).
95. Deacon,G.B., Chemistry of halomercurate(II) complexes, *Rev.Pure Appl. Chem.*, **13**:189-220(1963).
96. Wilkson,D.J.,Post,M.A., Venglarik,C. Chang,D e Dawson,D.C., Mercury blockade of triazide-sensitive NaCl cotransport in flounder urinary bladder, *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, **123**:170-176(1993).

97. Koltny, E.L. editor, "Trace elements in the environmental", American Chemical Society, Washintong, D.C., (1973) pp.48-79.
98. Martell, A. e Smith, R.M., "Critical Stability Constants", Vol. 4, Plenum Press, New York, USA (1976) pp.99.
99. Shoukry, M.M., Complex formation equilibria between mercury(II) complexes of pencillamine and glutathione and transition metals ions, *Transition Met. Chem.*, **15**:1-4(1990).
100. Magalhães, M.E.A. e Tubino, M., A possible path for mercury in biological systems : the oxidation of metallic mercury by molecular oxygen in aqueous solution, *Sci. Total Environ*, **00** (1995).
101. Harada, M., Minamata disease: methylmercury poisoning in Japan caused by environmental pollution, *Cirt. Rev. Toxicol.*, **25** : 1-24 (1995).