

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
UNICAMP
Instituto de Química

Tese de Doutorado

**"Especiação de Mercúrio em Solos Contaminados por
Análise de Termodesorção Acoplada à Absorção
Atômica"**

Cláudia Carvalhinho Windmüller

orientador: Wilson de Figueiredo Jardim



FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA
UNICAMP

Windmüller, Cláudia Carvalhinho
W724e Especificação de mercúrio em solos contaminados por
análise de termodesorção acoplada à absorção atômica /
Cláudia Carvalhinho Windmüller -- Campinas, [SP : s.n.],
1996.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campi-
nas. Instituto de Química.

I. Mercúrio. 2. Solos. 3. Termodesorção de Hg.
I. Jardim, Wilson de Figueiredo. II. Universidade Esta-
dual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

UNICAMP	IQ
Nº CH	7/17/1996
V	02
P	28260
PREÇO	667/96
C	<input type="checkbox"/>
L	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	14/08/96
Nº CTD	em.000.11.13 71-3

Agradecimentos

ao Wilson, agradeço pela orientação e o apoio durante este trabalho,

ao Dr. Wilken, pela oportunidade de trabalhar em seu laboratório e pela orientação,

ao Prof. Desai, por todas as discussões durante todo o desenvolvimento deste trabalho,

ao grande amigo Stoppert, pela ajuda na montagem do sistema de aquecimento e por toda assistência técnica,

ao Wolf, pela ajuda na coleta de amostras em Poconé,

à Dra. Richter Politz pelo fornecimento das amostras da Alemanha,

à Sta. Wirth, pelas determinações de ânions,

aos colegas de laboratório do GKSS, Dirk, Jürgen, Maxi, Holger, Wolf, Caba, Markus e Sonia, pelo companheirismo durante grande parte do desenvolvimento deste trabalho,

aos colegas de laboratório da UNICAMP, Airton, Cláudia, Cristina, Ueana, Ivo, Márcia, Marta, Pedro, Raquel, Roberta, Rosana, Soraya, Tuca, Vera, Margareth e Fernando, pela convivência amigável e extremamente agradável,

ao GKSS e ao CNPq pelo auxílio financeiro,

à D. Iara, pela ajuda na confecção desta tese,

ao Instituto de Química e seus funcionários pelo apoio técnico e material.

*Aos meus pais e irmãos, pela
oportunidade de estudo e por todo apoio*

Ao Dario, com amor

dedico esta tese

RESUMO

ESPECIAÇÃO DE MERCÚRIO EM SOLOS CONTAMINADOS POR ANÁLISE DE TERMODESSORÇÃO ACOPLADA À ABSORÇÃO ATÔMICA

Autora: Cláudia Carvalhinho Windmöller

Orientador: Wilson de Figueiredo Jardim

Um sistema de termodesorção de mercúrio de amostras sólidas foi desenvolvido, e suas condições operacionais foram otimizadas. Este consiste basicamente de um forno (um tubo de quartzo envolto por uma bobina de Ni-Cr), acoplado a um espectrofotômetro de absorção atômica (AAS), o qual fornece termogramas das amostras analisadas, ou seja, registros de absorbância em função de temperatura.

Esse sistema, chamado TDAAS, foi utilizado para a análise dos seguintes padrões de mercúrio: Hg^0 , Hg_2Cl_2 , HgCl_2 , HgO e HgS , os quais foram aplicados a dois tipos diferentes de solo. Estes mostraram perfis de termodesorção bastante semelhantes nas duas matrizes, porém diferentes faixas de termodesorção entre si, indicando a possibilidade de aplicação do método na especiação de mercúrio em solos.

Amostras de solo contaminadas com mercúrio, provenientes de garimpos da cidade de Poconé, Mato Grosso, Brasil (amostras BRA), e de uma produção eletrolítica de cloro/soda, na região do Halle, Alemanha (amostras GER), analisadas por TDAAS, mostraram que o Hg^0 , principal forma de contaminação em ambos os casos, sofre oxidação. Essa oxidação ocorre em maior extensão nas amostras provenientes da Alemanha, as quais contêm altas concentrações de íons cloreto, os quais favorecem a oxidação devido à sua capacidade complexante.

As amostras BRA mostraram frequentemente a presença de espécies de mercúrio em menor estado de oxidação, isto é, Hg^0 e Hg_2^{2+} e pequenas quantidades de Hg^{2+} . Uma das amostras apresentou apenas Hg^{2+} .

As amostras GER mostraram, em geral, a presença de Hg^{2+} ,

provavelmente ligado a substâncias húmicas, no caso das amostras com alto teor de carbono, ou como HgCl_2 . Somente as amostras altamente contaminadas (>33000 mg/kg de mercúrio) contêm principalmente Hg^0 .

O processo de oxidação/redução do mercúrio foi estudado nas duas matrizes, BRA e GER, pela adição de padrões de Hg^0 , Hg_2^{2+} e Hg^{2+} às elas e análise periódica por TDAAS. Confirmou-se uma maior tendência à oxidação das espécies de mercúrio na matriz GER e, em contraste, uma tendência à redução de espécies de mercúrio na matriz BRA; onde Hg^{2+} adicionado foi parcialmente reduzido a Hg_2^{2+} .

O método TDAAS também mostrou ser viável para análise quantitativa de mercúrio em solos, com um limite de detecção absoluto de 75 ng de mercúrio. Amostras de solo do Tanque dos Padres, Poconé (MT), com concentrações variando entre 12 a 100 $\mu\text{g}/\text{kg}$ de mercúrio foram analisadas por TDAAS e CVAAS, mostrando, os dois métodos, pelo Teste-t para valores pareados, e pelo teste de regressão linear, uma exatidão comparável.

ABSTRACT

SPECIATION OF MERCURY IN CONTAMINATED SOILS BY THERMAL RELEASE ANALYSIS COUPLED TO ATOMIC ABSORPTION SPECTROPHOTOMETRY

Author: Cláudia Carvalhinho Windmüller

Supervisor: Wilson de Figueiredo Jardim

An equipment based on thermal release of mercury in solid samples was built and optimised. It consists basically of an oven (a quartz tube wrapped in a Ni-Cr coil), coupled to an atomic absorption spectrophotometer (AAS). The output of the coupled system is a thermogram, i. e., absorbance readings as a function of temperature.

The thermal release analysis was performed using the system TDAAS with the following mercury standards: Hg^0 , Hg_2Cl_2 , HgCl_2 , HgO and HgS , which were added to two different soil matrices. These standards showed different temperature ranges of thermal release, and the thermograms were very similar in both matrices, indicating the possibility of application of the method to mercury speciation in soils.

Contaminated soil samples of two different sources, one from the gold mines of Poconé, Mato Grosso, Brasil (BRA samples), and the other from a chlor-alkali industry at the Halle region, Germany (GER samples), were analysed by the TDAAS. It was shown that the Hg^0 , mainly contaminant in both cases, was oxidised. This oxidation occurs more intensively in the samples from the chlor-alkali process, which contain high concentration of chloride ion. These ions favours the oxidation because of its high complexation capacity.

The BRA samples showed the presence of mercury species more frequently in lower oxidation state, i. e. Hg_2^{2+} in combination with Hg^0 and small amounts of Hg^{2+} . One sample showed the presence of Hg^{2+} only.

The GER samples showed, in general, the presence of Hg^{2+} , probably bound to humic substances, in the case of samples with high contents of carbon,

or as HgCl_2 . Only the highly contaminated ones (> 33000 mg/kg of mercury) showed the presence of Hg^0 as the predominant species.

The mercury oxidation/reduction process was studied in both matrices, BRA and GER, by the addition of Hg^0 , Hg_2^{2+} and Hg^{2+} followed by the obtaintion of thermograms periodically. It was confirmed the higher tendency of mercury oxidation in the GER matrix compared to the BRA matrix (100 and 54% respectively, when Hg^0 was added to both matrices). In contrast, a tendency of mercury reduction was observed in the BRA matrix, the Hg^{2+} added to it was partially reduced to Hg_2^{2+} (40%).

The TDAAS method showed to be very suitable to mercury quantitative analysis in soil, with an absolut detection limit of 75 ng of mercury. Soil samples from Tanque dos Padres, Poconé (MT), with mercury contents between 12 and 100 $\mu\text{g}/\text{kg}$ were analysed by TDAAS and CVAAS. Both methods showed a comparable accuracy, by the Paired t-Test and the Regression and Correlation tests.

Capítulo I Introdução Geral
--

I.1. O ciclo biogeoquímico do mercúrio	1
I.2. Efeitos tóxicos do mercúrio	6
I.3. Fontes de contaminação por mercúrio.....	7
I.4. Especiação de mercúrio no meio ambiente.....	8
I.4.1 Especiação de mercúrio em solos e sedimentos.....	8
I.4.1.1 Mercúrio inorgânico dissolvido	9
I.4.1.2 Mercúrio trocável ionicamente.....	10
I.4.1.3 Mercúrio orgânico total.....	10
I.4.1.4 Mercúrio elementar.....	11
I.4.1.5 Metil e dimetil mercúrio.....	11
I.4.2 Especiação de mercúrio em águas.....	13
I.4.2.1 Mercúrio inorgânico dissolvido e mercúrio orgânico.....	14
I.4.2.2 Metil mercúrio.....	14
I.4.3 Especiação de mercúrio na atmosfera.....	15
I.5. Objetivos do trabalho.....	16

Capítulo II Montagem e Otimização de um sistema de termodesorção de mercúrio acoplado a um espectrofotômetro de Absorção Atômica (TDAAS)

II.1. Introdução.....	17
II.1.1 Métodos de Termodesorção acoplada à Absorção Atômica.....	17
II.2. Objetivo.....	19
II.3. Montagem do sistema de aquecimento.....	20
II.4. Montagem do sistema completo TDAAS.....	27
II.5. Otimização do sistema TDAAS.....	31
II.5.1 Otimização da posição da amostra no forno.....	31
II.5.2 Otimização da vazão de nitrogênio.....	34

II.5.3 Otimização da velocidade de aquecimento	35
II.6. Conclusão.....	38

<p>Capítulo III Análise de padrões de mercúrio por TDAAS</p>

III.1. Introdução.....	39
III.2. Objetivo.....	41
III.3. Parte experimental.....	42
III.3.1 Preparação dos padrões de mercúrio.....	42
III.3.1.1 Padrões de Hg ⁰ , Hg ₂ Cl ₂ , HgCl ₂ , HgO, HgS.....	42
III.3.1.2 Mercúrio ligado a substâncias húmicas.....	43
III.4. Resultados e discussão.....	43
III.4.1 Termogramas dos padrões de Hg ⁰ , Hg ₂ Cl ₂ , HgCl ₂ , HgO, HgS.....	43
III.4.2 Termogramas do mercúrio ligado a substâncias húmicas.....	47
III.5. Conclusões.....	48

<p>Capítulo IV Investigações qualitativas de amostras contaminadas com mercúrio por TDAAS</p>
--

IV.1. Introdução.....	49
IV.1.1 Mercúrio nos garimpos de ouro no Brasil.....	49
IV.1.1.1 Garimpos de Poconé.....	49
IV.1.2 Mercúrio nas indústrias cloro/soda.....	51
IV.2. Objetivos.....	52
IV.3. Materiais e Métodos.....	52
IV.3.1 Amostras.....	52
IV.3.1.1 Amostras contaminadas de garimpos de Poconé	54
IV.3.1.2 Amostras contaminadas de uma indústria cloro/soda.....	56
IV.3.2 Testes de caracterização físico-química das amostras coletadas.....	56
IV.3.2.1 Umidade.....	56
IV.3.2.2 pH.....	57
IV.3.2.3 Tamanho de partículas.....	57

IV.3.2.4 Mercúrio total.....	57
IV.3.2.5 Carbono orgânico total.....	58
IV.3.2.6 Perda por ignição.....	58
IV.3.2.7 Íons.....	59
IV.4. Resultados e discussão.....	60
IV.4.1 Caracterização físico-química das amostras BRA e GER.....	60
IV.4.2 Termogramas das amostras contaminadas de garimpos e de uma indústria cloro/soda.....	64
IV.4.3 Reações de óxido redução em matrizes sólidas.....	68
IV.4.3.1 Adição de Hg^0 às matrizes BRA e GER.....	69
IV.4.3.2 Adição de Hg_2^{2+} às matrizes BRA e GER.....	70
IV.4.3.3 Adição de Hg^{2+} às matrizes BRA e GER.....	72
IV.4.3.4 Extensões das reações de óxido redução nas duas matrizes.....	73
IV.4.4 Exemplo de estudo de cinética de oxidação usando TDAAS.....	74
IV.4.5 Termogramas de uma amostra arenosa do Rio Elba à qual foram adicionados $HgCl_2$, Hg_2Cl_2 e HgS	76
IV.5. Conclusões.....	77

<p>Capítulo V Investigações quantitativas de amostras sólidas por TDAAS</p>
--

V.1. Introdução.....	78
V.1.1 Método TDAAS e análise quantitativa.....	78
V.1.2 Garimpo de Tanque dos Padres.....	78
V.2. Objetivos.....	79
V.3. Eficiência da detecção de Hg^{2+} comparada à de Hg^0	79
V.4. Calibração do método.....	81
V.5. Análise quantitativa de Amostras do Tanque dos Padres.....	84
V. Conclusões.....	90

<p>Capítulo VI Conclusões finais</p>

<p>Capítulo VII Futuros trabalhos</p>
--

Referências bibliográficas.....	94
---------------------------------	----

Capítulo I

Introdução Geral

I.1. O ciclo biogeoquímico do mercúrio

O mercúrio (número atômico 80, peso atômico 200,59) ocupa uma posição única entre os metais devido à sua alta volatilidade.

O metal é encontrado na natureza em um grande número de minerais. Entre eles, o mais comum é o cinábrio (HgS). O mercúrio metálico é obtido comercialmente por aquecimento do cinábrio em retortas e fornos, com posterior destilação do Hg⁰ formado.

Em rochas e solos, o mercúrio ocorre como várias combinações de óxidos, sulfetos, haletos, complexos orgânicos e na forma metálica.

As espécies aquosas mais importantes são: Hg₂²⁺, Hg(OH)₂, HgCl₂, Hg⁰, e complexos orgânicos de mercúrio [Mitra, 1986].

Na atmosfera, as espécies de mercúrio mais importantes são o mercúrio elementar e o mercúrio associado a material particulado, embora o HgCl₂, o dimetil e o metil mercúrio também possam estar presentes devido à sua alta volatilidade [Petersen et alli, 1990].

→ A Figura 1 mostra o ciclo do mercúrio na biosfera, ou seja, a dispersão do metal através da litosfera, hidrosfera e atmosfera. O mercúrio está presente em todos os reservatórios a nível de traços, mas tende a ser concentrado por processos biológicos. Processos antrópicos associados à indústria moderna redistribuem o metal numa extensão que pode ameaçar o ecossistema [Mitra, 1986].

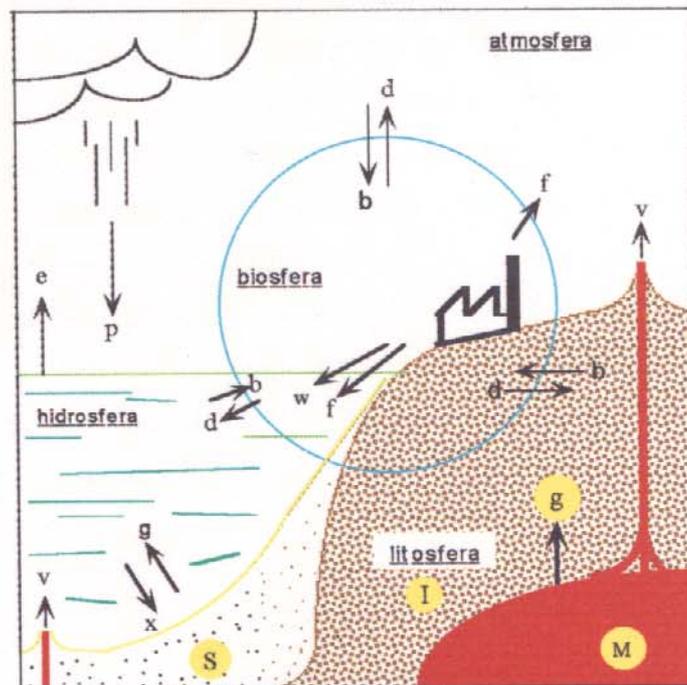


Figura 1. Ciclo do mercúrio (I: rochas ígneas, M: magma, S: sedimentos, b: atividade biológica, d: decaimento, e: evaporação, f: descarga, g: enriquecimento, p: precipitação, v: atividade vulcânica, w: intemperismo, x: deposição)

O magma e evaporações naturais são os responsáveis pelo aporte de mercúrio da litosfera para a atmosfera. O mercúrio passa da hidrosfera para a atmosfera por evaporação; o caminho inverso ocorre por precipitação de chuvas. Da litosfera para a hidrosfera o mercúrio é transferido pelo intemperismo de minerais, pelo enriquecimento por solubilização, ou ainda por vulcanismos. O caminho inverso ocorre pela sedimentação de espécies de mercúrio. O mercúrio entra para a biosfera por atividades biológicas e sai deste compartimento por decaimento, ou seja, morte e decomposição.

A concentração média de mercúrio em rochas da crosta terrestre é de 7 $\mu\text{g}/\text{kg}$ porém, o manto possui maior quantidade. Globalmente, a água do mar

contém uma média de 0,0003 mg/kg; no Japão a média é de 0.002 mg/kg. A concentração de mercúrio geralmente aumenta na direção de mares oceânicos para costeiros. Os peixes do Mar Cáspio possuem em seus músculos perto de duas vezes a quantidade de mercúrio (0,275 mg/kg) que os peixes dos mares do Norte e Barents, os quais contêm duas vezes mais mercúrio do que os peixes do Oceano Atlântico. Na média, água de chuva e de nascente contêm, respectivamente, 2×10^{-4} mg/kg e 2×10^{-5} mg/kg de mercúrio. As concentrações de mercúrio na atmosfera variam de 0,5 a 50 ng/m³ em áreas urbanas e de 0,1 a 10 ng/m³ em áreas remotas e continentais [Mitra, 1986].

O transporte atmosférico e a troca ar/oceano são processos entre os mais relevantes no ciclo global do mercúrio [Slemr e Langer, 1992]. Um esquema simplificado do ciclo de mercúrio com ênfase na interface água/ar é mostrado na Figura 2 [Fitzgerald e Clarkson, 1991].

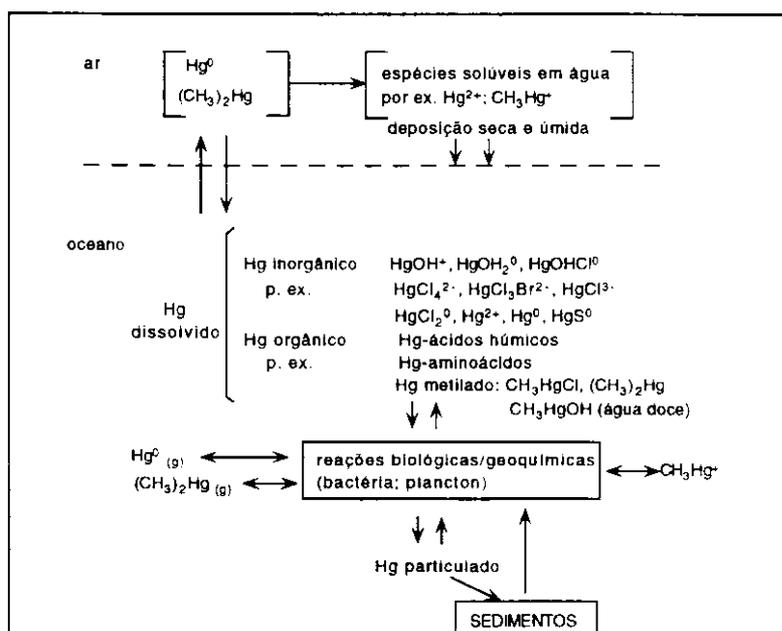


Figura 2. Visão físico-química do ciclo biogeoquímico do mercúrio com ênfase na interface água/ar [Fitzgerald e Clarkson, 1991].

Estimativas de emissões de mercúrio anuais na atmosfera são mostradas na Tabela 1 [Wilken e Behling, 1991].

Tabela 1: Estimativas de emissões de mercúrio na atmosfera

tipo de emissão	abrangência	razão de emissão [t/a]	ano de publicação
antrópica	global	2000 - 17000	Lindqvist, 1986
	global	910 - 6200	Nriagu e Pacyna, 1988
	Europa	300 - 1000	Lindqvist, 1986
	Europa	390	Pacyna et alli, 1990
	Europa	726	Münch et alli, 1991
	USA	650	Int. Joint Commission, 1980
	Canada	31	Int. Joint Commission, 1980
	* Brasil	70-100	Lacerda e Pfeiffer, 1992 Pfeiffer et alli, 1990 Grandjean et alli, 1993
natural (época pré-industrial)	global	2000 - 10000	Lindqvist, 1986
	Europa	50 - 100	Lindqvist, 1986
natural (presente)	global	< 15000	Lindqvist, 1986
	global	100 - 4900	Pacyna, 1987
	global	6000	Nriagu e Pacyna, 1988
	global	100 - 4900	Nriagu, 1989
	Europa	< 150	Lindqvist, 1986
	USA	1000	Horn, 1975
	Canada	3500	Env. Protec. Service, 1981

* referente a garimpos

Casos de envenenamento por mercúrio, acidentais ou intencionais já são conhecidos há muito tempo. Porém, antes dos anos 50, não há registros de problemas ambientais com mercúrio. Tais problemas vieram à tona em 1950, quando uma fábrica no Japão descarregou resíduos contendo mercúrio na baía de Minamata, causando um desastre. Muitas pessoas morreram e milhares ficaram paralizadas. Em uma pequena vila dessa baía, com cerca de 1100 habitantes, 15% das pessoas ou morreram ou ficaram permanentemente paralizadas. Com respeito a número de vítimas fatais, o acidente em Minamata foi considerado muito mais trágico que o acidente da Usina Nuclear de Chernobyl, ocorrido em 1986, na União Soviética [Kudo e Miyahara, 1991].

Esse acontecimento marcou o início dos estudos sobre mercúrio no meio ambiente objetivando o conhecimento de como ocorrem suas transformações e transporte no solo, água e ar.

A biogeoquímica do mercúrio é baseada no conhecimento da sua especiação nos diversos compartimentos da biosfera, seus fluxos e mecanismos de suas reações. Consideráveis lacunas no nosso conhecimento a esse respeito ainda existem [Hudson et alii, 1994]. Na prática, hipóteses a esse respeito são formuladas por medidas de campo de concentrações de espécies de mercúrio, assim como por modelagens matemáticas [Morel e Hering, 1993] que utilizam reações básicas conhecidas do ciclo do mercúrio e influências de parâmetros, como limnológicos, por exemplo. Dentre os parâmetros limnológicos, os de maior importância são pH e carbono orgânico dissolvido (COD).

Dependendo das condições redox do meio, o mercúrio pode ocorrer em solos nos três estados de oxidação, Hg^0 , Hg_2^{2+} e Hg^{2+} . As transformações dele em solos podem ocorrer por reações químicas ou ainda serem mediadas por microrganismos. Essas transformações são importantes porque a forma química em que o mercúrio se encontra influencia na sua retenção e mobilidade no solo no meio ambiente, governando então sua distribuição no solo e também sua transferência para os reservatórios e ecossistemas vizinhos [Andersson, 1979].

Uma publicação de Hudson et alii (1994), é uma das poucas que trata do ciclo de mercúrio em lagos como um todo, onde é descrito o desenvolvimento de um modelo mecanístico de ciclo biogeoquímico de mercúrio em lagos. Outras publicações descrevem ciclos em locais específicos [Ebinghaus et alii, 1994, Mason e Fitzgerald, 1993; Mason et alii, 1993], partindo de dados experimentais de concentrações de espécies propõem modelos de transformações e/ou transporte de mercúrio entre meios específicos, como nas interfaces sedimento/água [Hurley et alii, 1991] e água/atmosfera. Quase todos os estudos do ciclo do mercúrio em lagos envolvem influências de parâmetros-chave limnológicos.

Os modelos de ciclagem do mercúrio no ambiente têm proposto que a maioria dos processos de mobilização que envolvem o mercúrio elementar e as principais reações químicas na forma iônica ocorrem na atmosfera. O vapor de

mercúrio elementar é oxidado para Hg^{2+} através de reações mediadas pelo ozônio, energia solar e vapor d'água e quando transformado na forma iônica é removido da atmosfera pela chuva e depositado nos ecossistemas terrestre e aquático, onde dependendo das características bióticas e abióticas pode ser metilado e assimilado pela biota [Iverfeld e Lindqvist, 1986; Schroeder et alli, 1991].

I.2. Efeitos tóxicos do mercúrio

A toxicidade de mercúrio já é conhecida há mais de um século. Enquanto muitos metais possuem uma função essencial no funcionamento do sistema nervoso central do corpo, no caso do mercúrio isto não ocorre [Greenwood, 1984].

Sabe-se que a toxicidade do mercúrio varia com a sua espécie química e com o tipo e tempo de exposição do organismo alvo. Por exemplo, se o mercúrio elementar é ingerido, não aparecem sintomas patológicos evidentes, ele é frequentemente excretado sem maiores danos [Manahan, 1984]. Em um estudo sobre a diferença de toxicidade das espécies Hg^0 e Hg^{2+} em meio de cultura contendo *Escherichia coli*, evidenciou-se a baixa toxicidade da espécie elementar comparada à do Hg^{2+} [Jardim et alli, 1993]. Supõe-se que o mercúrio elementar, somente depois de oxidado pode chegar a ter efeito tóxico [Greenwood, 1984]. Seus vapores são mais perigosos, pois alcançam os alvéolos dos pulmões onde o mercúrio é oxidado, podendo atingir o cérebro via corrente sanguínea, onde pode causar sérios danos ao sistema nervoso central. No caso do metil mercúrio por exemplo, tanto incorporado pelo sistema digestivo como inalado, ele é prontamente absorvido pelo sistema circulatório e carregado para o cérebro, onde além de causar danos pode ser retido por vários meses [Manahan, 1984].

Um dos aspectos mais intrigantes da poluição por mercúrio é a conversão do mercúrio elementar ou de sais inorgânicos de mercúrio a metil mercúrio por bactérias anaeróbicas metanogênicas.

Os alquilmercúrios, devido à sua porção orgânica são particularmente solúveis nas membranas lipídicas e nos tecidos encefálicos. A ligação carbono

mercúrio não é prontamente quebrada e o alquilmercúrio permanece na célula por longo tempo. A habilidade dos compostos alquilmercúrios atravessarem a membrana placentária e atingirem os tecidos fetais também é tema de especial atenção. Esse fenômeno só ocorre com os compostos alquilmercúrio.

Devido à sua afinidade por enxofre, o mercúrio liga-se fortemente a grupos sulfidríla (SH-) de proteínas, incluindo as enzimas. Ele se liga por exemplo à hemoglobina e à seroalbumina.

Ligações do mercúrio à membrana celular pode inibir o transporte ativo de açúcares através da membrana e também pode causar aumento da permeabilidade da membrana ao potássio. A perda do transporte de açúcar para as células do cérebro pode resultar na deficiência de energia para elas. O aumento da permeabilidade a potássio tem efeito sobre a transmissão de impulsos nervosos cerebrais. Esse efeito fisiológico pode explicar porque bebês de mães envenenadas com metil mercúrio sofrem frequentemente de danos irreversíveis no sistema nervoso central, incluindo paralisia cerebral, retardamento mental e convulsões. Esses mesmos efeitos fisiológicos devem contribuir para a dormência generalizada, dificuldade de audição e problemas de dicção de indivíduos expostos a metil mercúrio. Outro efeito conhecido do envenenamento por metil mercúrio é a segregação e quebra de cromossomos em células e a inibição da divisão celular.

A natureza exata dos efeitos do mercúrio sobre as membranas celulares não é conhecido, assim como a identidade do seu efeito sobre enzimas [Mahan, 1984].

I.3. As fontes de contaminação por mercúrio

Acúmulos relativamente grandes de mercúrio ocorrem no meio ambiente, devido à contribuições naturais e antrópicas. Contribuições naturais são oriundas, por exemplo, das erupções vulcânicas e da evaporação natural; contribuições antrópicas incluem a amalgamação com mercúrio em garimpos de ouro, as indústrias que queimam combustíveis fósseis, a mineiração e extração

de mercúrio de cinábrio. a produção cloro-soda, a produção de acetaldeído, incineradores de lixo, polpa de papel, tintas, pesticidas, fungicidas, equipamento elétrico e outros.

No Brasil, o mercúrio vem sendo utilizado principalmente em garimpos de ouro, na Amazônia (Rondônia, Roraima e Pará), no norte do Mato Grosso e Goiás e norte do Rio de Janeiro [Pfeiffer et alli, 1990]. Na maioria dos garimpos não é tomado cuidado algum para se evitar a dispersão do mercúrio para o meio ambiente. Estão sendo feitos estudos para se saber e prever futuramente o impacto causado pelo mercúrio nesses locais [Fernandes et alli, 1994; Marins et alli, 1990; Lacerda et alli, 1991a; Lacerda et alli, 1991b; Tümpling et alli, 1995].

I.4. Especificação de mercúrio no meio ambiente

Uma vez conhecida as diferenças de toxicidade das diversas espécies de mercúrio, torna-se essencial o conhecimento do equilíbrio entre as diferentes espécies nos diversos compartimentos ambientais. Um esforço muito grande vem sendo feito para o desenvolvimento de metodologias analíticas cada vez mais aprimoradas para análises quali e quantitativas de mercúrio em solos, na água e no ar. As metodologias mais conhecidas e utilizadas para a especificação do mercúrio estão descritas nos próximos itens:

I.4.1 Especificação de mercúrio em solos e sedimentos

Vários métodos de determinação de mercúrio total já são bem conhecidos e empregados para a determinação do metal em diferentes níveis de concentração. Os procedimentos de abertura de amostra envolvem como primeira etapa a solubilização de todas as espécies na forma de Hg^{2+} . Para isso são utilizados diferentes tipos de ácidos e soluções ácidas portadoras de agentes oxidantes. É usado por exemplo dicromato de potássio adicionado a misturas de ácido sulfú-

rico e nítrico [Landi et alli, 1990] ou ainda permanganato de potássio adicionado à mesma mistura [Jacobs e Keeney, 1974; Iskandar et alli, 1972; Abo-rady, 1979]. Como o emprego de agentes oxidantes podem facilmente acarretar problemas de altos valores de branco, a abertura de amostra somente com ácido foi estudada. Kuldvere (1990) conseguiu com uma mistura H_2SO_4/HNO_3 solubilizar completamente o próprio cinábrio (HgS). A mistura de $HNO_3/HClO_4$ também é possível de ser usada [Landi, 1990]. Para amostras de sedimento é suficiente a utilização somente de ácido nítrico [Wilken e Hintelmann, 1990].

Os métodos de determinação de mercúrio utilizam a propriedade desse metal de apresentar uma pressão de vapor relativamente alta já à temperatura ambiente. Para essa finalidade, o mercúrio, na forma de Hg^{2+} em solução, após a abertura da amostra, precisa ser reduzido a Hg^0 e arrastado em fase gasosa [Hatch e Ott, 1968]. Nesta, o Hg^0 pode ser quantificado por espectrofotometria atômica. Para aumentar a sensibilidade desse método, conhecido por geração de vapor frio, o Hg^0 pode ser amalgamado reversivelmente em ouro. Dessa forma o metal concentrado é vaporizado por aquecimento do amálgama e então medido no espectrofotômetro.

A etapa de redução é feita muito frequentemente com solução ácida de cloreto estanoso ($SnCl_2$). Outra possibilidade é a utilização de um agente redutor mais potente, como uma solução alcalina de boroidreto de sódio ($NaBH_4$) [Munaf et alli, 1991] ou ainda uma solução alcalina de cloreto estanoso [Magos, 1971; Daniels e Wigfield, 1989].

O procedimento para determinação de mercúrio mais largamente utilizado é a geração de vapor frio seguida pela detecção por espectrofotometria de absorção atômica, do inglês, CVAAS, o qual mesmo nos últimos anos vem sendo aprimorado. Mas ao que parece, as possibilidades de equipamentos desenvolvidos para esse fim se esgotam para a determinação de um limite de detecção de algo como 50 pg de mercúrio absoluto [Hintelmann, 1993].

Um princípio de detecção espectrofotométrico mais sensível que vem sendo utilizado é a espectrofotometria por fluorescência atômica, do inglês, AFS [Hintelmann, 1993].

Análise por Ativação de Nêutrons é outra técnica analítica geralmente

usada como referência, mas dificilmente como análise de rotina [Wilken e Hintelman, 1990].

1.4.1.1 Mercúrio inorgânico dissolvido

Essa definição operacional inclui todo o mercúrio dissolvido em fase aquosa e mensurável por CVAAS depois de ser reduzido com SnCl_2 . Portanto, essa medida representa uma combinação de Hg^0 , Hg_2^{2+} e Hg^{2+} . A fase aquosa pode ser obtida ou pela extração do sedimento com água destilada ou por medida de concentração de água em poros. Como essa fração é facilmente redutível é algumas vezes chamada de fração de mercúrio "reativo" [Wilken e Hintelman, 1990].

1.4.1.2 Mercúrio trocável ionicamente

Essa fração pode ser estimada após lixiviamento do sedimento com várias soluções (por exemplo soluções de acetato de sódio ou cloreto de potássio). Esse processo de extração deve liberar (trocar) o mercúrio associado com as diversas fases que compõem o sedimento [Wilken e Hintelman, 1990].

1.4.1.3 Mercúrio orgânico total

Essa definição também é operacional. Mercúrio orgânico total é determinado primeiramente pela medida de mercúrio inorgânico dissolvido. A amostra aquosa é então tratada pela adição de um agente oxidante (BrCl por exemplo) para que todo o mercúrio seja convertido a Hg^{2+} . O mercúrio ligado orgânicamente é, nessas condições, liberado para poder ser reduzido e detectado por CVAAS. A diferença entre as duas medidas fornece a concentração de mercúrio orgânico total. Com um protocolo mais detalhado, o mercúrio

orgânico pode ser dividido entre as frações de ácidos húmicos e fúlvico. Esses podem ser extraídos seletivamente de sedimentos, uma vez que suas solubilidades são diferentes em soluções a diferentes pH. Uma desvantagem dessa separação de grupo é a dificuldade de se trabalhar sempre com as mesmas condições experimentais.

I.4.1.4 Mercúrio elementar

Há métodos de determinação de Hg^0 que envolvem a destilação de compostos voláteis dos sedimentos, adsorção em algum material e posterior determinação por CVAAS. Uma técnica mais simples e livre de interferências devido à manipulação da amostra é submeter a amostra a um aquecimento controlado e medir os vapores provenientes dela em um AAS. Sabe-se que a faixa de temperatura de liberação de Hg^0 é da temperatura ambiente até aproximadamente $100^\circ C$ [Watling et alli, 1973; Zonghua e Yangfen, 1981].

I.4.1.5 Metil e dimetil mercúrio

Considerável esforço foi e tem sido feito no desenvolvimento de metodologias analíticas para determinação de metil mercúrio, dada a importância dessa análise. Há muitos trabalhos em literatura que envolvem sua determinação [Miskimmin, 1991; Gilmour e Henry, 1991; Kerry et alli, 1991; Gilmour et alli, 1992; Steffan et alli, 1988; Zhang e Planas, 1994], principalmente estudos sobre a metilação do mercúrio. As metodologias mais comuns de determinação de metil mercúrio envolvem algum procedimento de extração seletiva seguido separação por cromatografia gasosa (CG) e depois detecção por captura de elétrons, AAS, AFS ou por espectrometria de massa (MS). Cromatografia Líquida de alta eficiência (CLAE) também pode ser usada na etapa de separação [Hempel et alli, 1992]. A metodologia de extração depende sempre da coluna cromatográfica que será usada na separação. Derivatizações

pré e pós coluna são muitas vezes necessárias, dependendo da coluna cromatográfica e do detector disponíveis para a análise. Exemplos de procedimentos utilizando-se CG [Wilken, 1992] e CLAE [Wilken e Hintelmann; 1990, Hempel et alli, 1992] são mostrados na Figura 3.

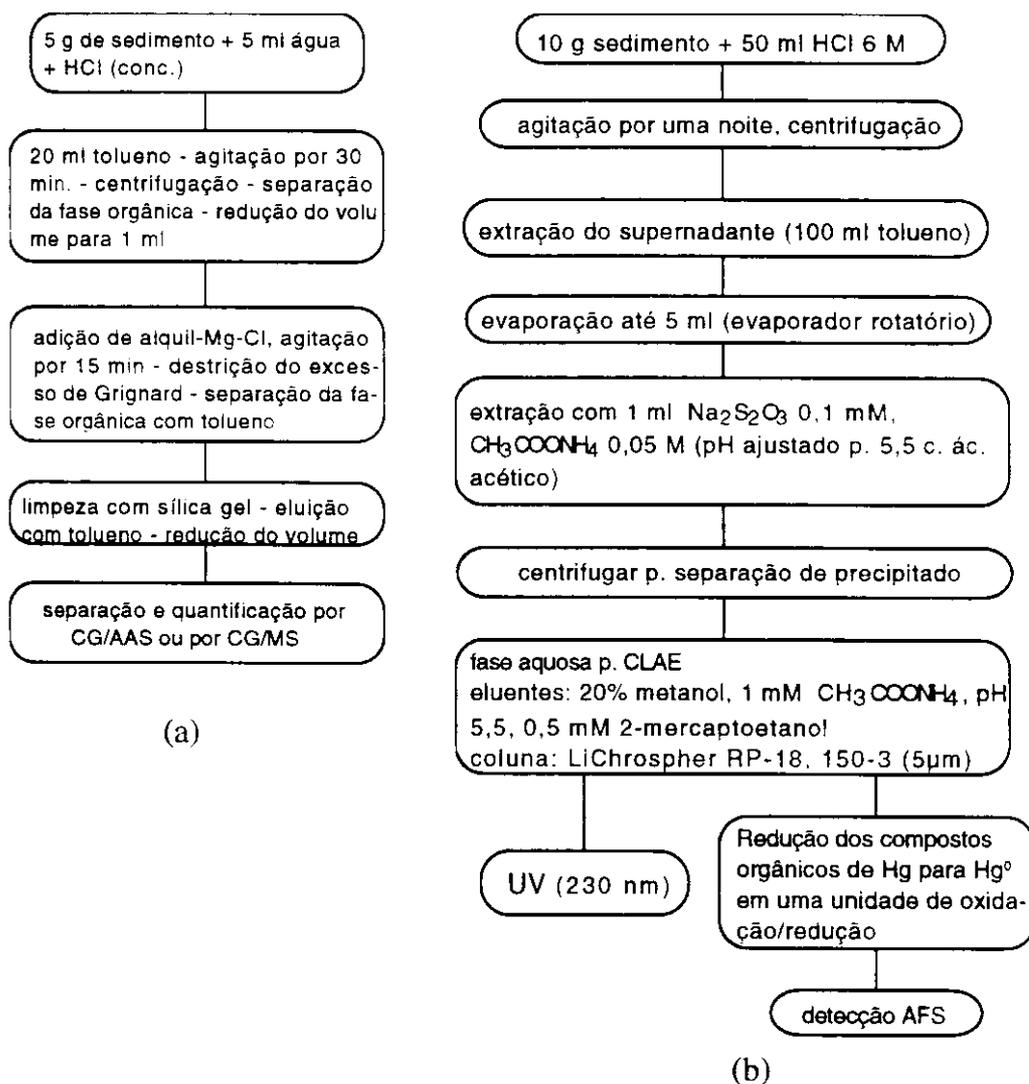


Figura 3. Esquema da determinação de metil mercúrio por CG [Wilken, 1992] (a) e CLAE [Wilken e Hintelmann; 1990, Hempel et alli, 1992] (b).

As técnicas usadas na determinação de metil mercúrio em sedimentos podem também ser aplicadas na análise de peixes e outras matrizes sólidas. Existem trabalhos que sugerem rotas de determinação em amostras de peixe sem a utilização de técnicas de separação, como CG e CLAE. Em uma delas, o cátion do metil mercúrio, associado ao íon brometo, é extraído da amostra com clorofórmio e determinado diretamente em um meio orgânico por CVAAS. Não foi observado nesse trabalho efeito de matriz e o limite de detecção obtido foi de 25 ng de mercúrio (como CH_3Hg^+) por grama de amostra úmida [Rezende et alli, 1993].

No caso do dimetilmercúrio, existem ainda poucos estudos sobre sua síntese ou transformação no meio ambiente. Esse composto é extremamente volátil e facilmente decomposto por luz ou processos químicos [Cossa et alli, 1994]. Ele foi encontrado até agora principalmente em águas marinhas [Mason e Fitzgerald, 1990; Cossa et alli, 1994]. Excepcionalmente foi também detectado na baía de Sepetiba [Quevauviller, 1992], no Rio de Janeiro.

De uma forma geral, são utilizadas duas técnicas para extração de dimetilmercúrio de sedimentos: o uso de solventes orgânicos ou a volatilização através de fluxo de gás. Pelo segundo método, um solvente conveniente é necessário para coletar o dimetilmercúrio. Em ambos os casos é utilizada cromatografia gasosa para separação do dimetil de outras espécies de mercúrio e posterior detecção.

1.4.2 Especiação de mercúrio em águas

A abertura de amostras aquosas para determinação de mercúrio total é feita frequentemente com solução de H_2SO_4 e KMnO_4 ou com solução de HNO_3 e peroxidissulfato [Baxter e Frech, 1990]. Pode também ser feita com uma solução HCl/BrCl , a qual dispensa o aquecimento da amostra [Bloom, 1989; Iverfeldt, 1988]. Uma possibilidade bastante dispendiosa de tempo, porém sem o emprego de qualquer reagente químico, é a abertura de amostras aquosas, pobres em carbono orgânico, utilizando-se luz ultravioleta [Ahmed et alli, 1987;

Frimmel e Winkler, 1975].

Os procedimentos de geração de Hg^0 e de medida dele são os mesmos descritos para sedimentos.

O primeiro procedimento de especiação de mercúrio empregada em águas é a separação de mercúrio associado a material particulado do mercúrio dissolvido (<0,2-0,4 μ m). Ambas as fases podem ser submetidas à análise de mercúrio reativo, já descrito anteriormente.

I.4.2.1 Mercúrio inorgânico dissolvido e mercúrio orgânico

O procedimento para a determinação de mercúrio inorgânico dissolvido é o mesmo descrito para sedimentos. Através dele somente íons e os compostos com ligações lábeis de mercúrio são determinados nessas condições. Porém esse procedimento tem a limitação de que, no caso da amostra ser estocada a pH reduzido, alterações nessa quantidade de mercúrio "reativo" podem já ter ocorrido.

Uma possibilidade de determinação do chamado mercúrio orgânico em amostras aquosas, além do método envolvendo oxidação com BrCl já citado anteriormente, é o da redução sequencial. Nesse caso é feita primeiramente redução com cloreto estanoso em meio ácido, onde o mercúrio inorgânico é medido, e depois com solução alcalina de borodreto de sódio, onde é medido o mercúrio em complexos orgânicos [Harms e Luckas, 1984]. Um problema que esse procedimento apresenta é que a reação de redução dos compostos orgânicos de mercúrio com solução ácida de cloreto estanoso também ocorre, mas lentamente, assim não se pode afirmar que na primeira etapa apenas os compostos inorgânicos de mercúrio serão medidos [Harms e Luckas, 1984].

I.4.2.2 Metil mercúrio

As técnicas utilizadas para determinação de metilmercúrio em águas são

basicamente as mesmas das usadas para sedimentos, com eventuais modificações nos processos de extração. A Figura 4 mostra um exemplo de quantificação de metil mercúrio em águas doce e marinha.

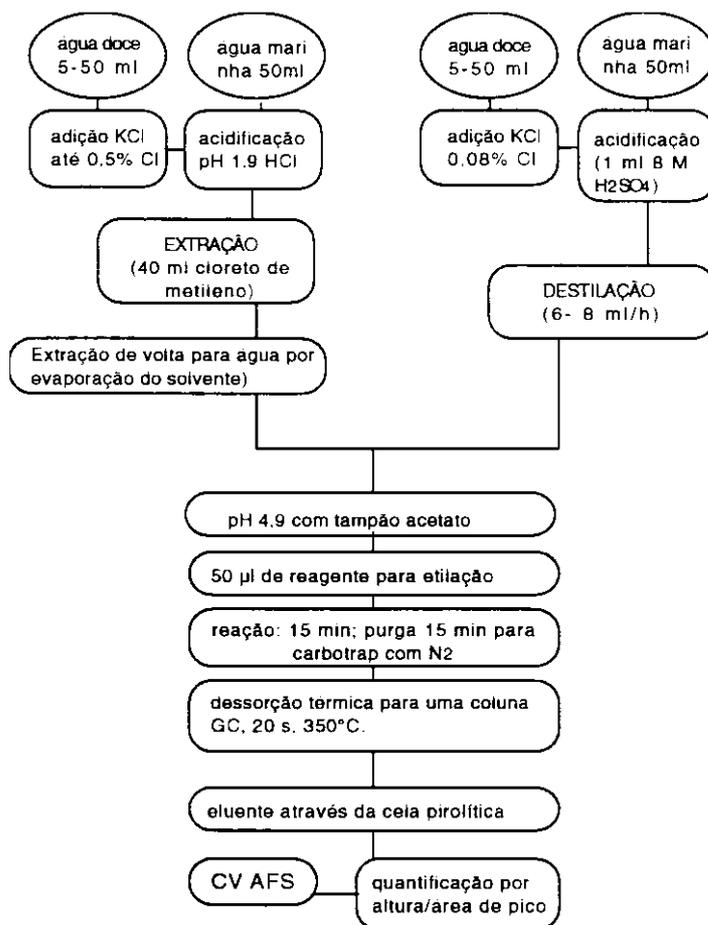


Figura 4. Esquema do procedimento de determinação de metil mercúrio em águas por CG.

I.4.3 Especificação do mercúrio na atmosfera

Existem muito poucos dados de concentrações de mercúrio na atmosfera que não sejam referentes à concentração total medida na fase particulada ou

concentrações de Hg^0 na fase gasosa. As propostas e tentativas de especificação de mercúrio na atmosfera baseiam-se no bombeamento de amostras de ar em diferentes filtros ou adsorventes, de forma a se obter uma adsorção seletiva das diferentes espécies voláteis: mercúrio elementar, cloreto de mercúrio, cloreto de metilmercúrio e dimetilmercúrio. Através de pirólise os compostos de mercúrio são reduzidos a mercúrio elementar, detectados e quantificados por espectrofotometria de fluorescência atômica [Schroeder e Jackson, 1983].

Um esquema da separação e adsorção das diferentes espécies de mercúrio em amostras gasosas é mostrado na Tabela 2.

Tabela 2: Coleta de mercúrio atmosférico e esquema de separação [Schroeder e Jackson, 1983]

espécie coletada	material de coleta	espécies residuais
Hg-material particulado	filtro de fibra de quartzo	espécies voláteis Hg ⁰ , MC, MMC, DMM
cloreto de mercúrio (MC)	chromosorb W (HCl)	Hg ⁰ , MMC, DMM
cloreto de metilmercúrio (MMC)	Tenax G.C.	Hg ⁰ , DMM
dimetil mercúrio (DMM)	Carbosieve B	Hg ⁰ ,
mercúrio elementar	rede de ouro	

I.5. Objetivos do trabalho

Este trabalho teve como objetivo a construção e otimização de um equipamento de termodessorção de mercúrio em amostras sólidas e o teste de suas potencialidades para análises quali e quantitativa de solos contaminados com mercúrio.

Capítulo II

Montagem e Otimização de um sistema de termodessorção de mercúrio acoplado a um espectrofotômetro de Absorção Atômica (TDAAS)

II.1. Introdução

II.1.1 Métodos de Termodessorção acoplada à Absorção Atômica

Desde 1904 já se utilizava a técnica de termodessorção de mercúrio para determinar a quantidade total de mercúrio presente nas rochas de minas de cinábrio [Henry et alli, 1972]. Nesta técnica as amostras sólidas são aquecidas a temperaturas elevadas com o propósito de vaporizar todo o mercúrio, o qual é arrastado por uma corrente de gás até a cela de um espectrômetro de absorção atômica, sendo então quantificado. Esse método (TDAAS) foi utilizada por muito tempo com o objetivo de se determinar mercúrio total com boa sensibilidade, muitas vezes em prospecções geoquímicas, caso em que o mercúrio funciona como um elemento traçador. Utilizava-se neste caso simples aquecimento até 500-800 °C [James e Webb, 1964].

Mais tarde foi verificado, através do estudo de sistema com aquecimento controlado, que para uma mesma velocidade de aquecimento (18 °C/s) diferentes compostos de mercúrio apresentam perfis distintos de dessorção, fato este que poderia ser usado para obter indicação das formas de ocorrência de mercúrio em amostras sólidas. Amostras contendo mercúrio elementar e cloretos de mercúrio, por exemplo, iniciavam a liberação de mercúrio a 80°C, com liberação completa até 250°C. Amostras contendo sulfeto de mercúrio liberavam mercúrio de 210 a 340°C e óxido de mercúrio de 270 a 535°C [Koksoy et alli, 1967].

Em 1971, um estudo chamou a atenção sobre a possibilidade de uso do método para a diferenciação de mercúrio de ocorrência antrópica e natural no meio ambiente [Goleb, 1971b]. Esse estudo mostra perfis de liberação de

mercúrio em função de temperatura em rochas terrestres e lunares com o uso de um forno de aquecimento elétrico através do aquecimento em etapas. Encontrou-se, para rochas lunares, um perfil de termodessorção pouco resolvido, na faixa de 30 a 130 °C, e para rochas meteoríticas entre 200 e 300 °C.

Muitos pesquisadores que trabalharam com o método TDAAS tiveram a preocupação de eliminar as interferências no espectrofotômetro, as quais são mais comumente geradas pela liberação de óxidos de enxofre e dióxido de carbono durante o aquecimento de amostras ricas em matéria orgânica [Azzaria e Webber, 1969]. Vários autores utilizaram materiais adsorventes, como $K_2CO_3/Mg(ClO_4)_2$ [Thomas et alli, 1972; Wimberley, 1975; Dumarey e Dams, 1984] e CaO [Watling, R. J., 1974], catalisadores, como óxidos de cobalto e manganês para decomposição de possíveis compostos orgânicos de mercúrio [Lidums, 1972, Nicholson, 1977] e/ou ainda substâncias higroscópicas para retenção de vapores d'água, como Na_2CO_3 . A grande maioria dos autores dispensava o uso de catalisadores para a decomposição da matéria orgânica, considerando satisfatório o uso de lâmpada de deutério no espectrofotômetro para eliminação de interferências. Vapores d'água foram considerados interferentes em alguns casos [Biester, 1994], em outros não [Koksoy et alli, 1967; Henry, 1972].

Percebe-se no ano de 1972 um elevado número de publicações sobre a utilização do TDAAS para análises de mercúrio total, sempre visando o seu aprimoramento voltado para o aspecto quantitativo [Thomas et alli, 1972; Henry et alli, 1972; Aston e Riley, 1972; Lidums, 1972], porém, um estudo demonstrou o interesse de ampliação da utilização da técnica para análise qualitativa de rochas, minérios e solo. Para isso utilizou-se uma rampa de aquecimento linear das amostras, até em torno de 1000°C [Fursoy, 1972].

O primeiro estudo mais sistemático com um sistema TDAAS foi publicado nesse mesmo ano, baseado no sistema de James e Webb, de 1964 [Watling et alli, 1973]. Operando a uma vazão de ar sobre a amostra de 4 L/min e uma velocidade de aquecimento de aproximadamente 17 °C/min, foi descrito nesse estudo a termodessorção de padrões sintéticos de Hg_2Cl_2 , $HgCl_2$, HgO , $HgSO_4$, e HgS . Estes padrões apresentaram diferentes perfis de termodessorção, confirm-

ando a aplicabilidade do método para especiação de mercúrio.

Dados sobre estudos utilizando-se o método para especiação de mercúrio voltam a surgir a partir de 1981. De lá até hoje, os sistemas utilizados apresentam variações principalmente de tipo de aquecimento, isto é, se o aquecimento da amostra é feito por etapas ou se o aquecimento é contínuo. No primeiro caso, cada etapa corresponde a um patamar de temperatura no qual a amostra é mantida, sendo o mercúrio de cada etapa recolhido em fios de ouro e posteriormente analisado através do aquecimento desta e arraste para um AAS [Aftabi e Azzaria, 1983; Azzaria e Aftabi, 1991]. No caso do aquecimento contínuo os vapores são diretamente analisados em um AAS. Usando amalgamação existe a vantagem de se diminuir interferências. Porém, com aquecimento contínuo, obtém-se mais informações sobre especiação, e as interferências podem ser evitadas usando-se correções por lâmpada de deutério.

As publicações mais recentes demonstram uma simplificação dos sistemas TDAAS anteriores, sem a utilização de materiais para retenção de água ou de interferentes e sem catalisadores [Bombach et alli, 1994; Biester, 1994]. Nem sempre é obtida uma boa diferenciação entre os perfis de termodesorção de diferentes compostos de mercúrio [Bombach et alli, 1994], significando que ainda há falta de informações sobre as potencialidades do método TDAAS.

II.2. Objetivo

Os objetivos desta parte do trabalho são: (a) o desenvolvimento de um forno para aquecimento controlado (linear) de amostras sólidas; (b) o acoplamento deste a um espectrofotômetro de absorção atômica e (c) a otimização dos parâmetros operacionais desse sistema final obtido.

II.3. Montagem do sistema de aquecimento

Sendo a etapa do aquecimento a fundamental para a técnica de termodesorção, mostrou-se necessária a realização de vários testes até a obtenção de um sistema que funcionasse satisfatoriamente. Fatores determinantes para o bom desempenho dessa etapa são: um aumento de temperatura em função do tempo constante (velocidade de aquecimento constante), repetibilidade das curvas de aquecimento e a possibilidade de trabalho em diversas faixas de velocidade de aquecimento. A constância da velocidade de aquecimento é essencial para que, em todas as faixas de temperatura, as espécies de mercúrio presentes estejam submetidas à mesma condição de aquecimento, ou seja, a taxa de fornecimento de calor seja a mesma. A repetibilidade é necessária para que os registros de um sinal proporcional à quantidade de mercúrio, em função da temperatura, chamados termogramas, sejam comparáveis entre si. A possibilidade de se operar com diferentes velocidades de aquecimento permite uma otimização da separação de espécies.

Alguns autores, por uma questão de disponibilidade, utilizaram antigos fornos de grafite adaptados, provenientes de Espectrofotômetros de Absorção Atômica (Biester, 1994). Estes fornos, apesar de possuírem uma suposta vantagem de proporcionar um meio redutor para o mercúrio, comportam apenas pequenas quantidades de amostra (<250 mg), e normalmente não são versáteis com relação à velocidade de aquecimento. Além disso eles podem apresentar problemas de efeito de memória devido à adsorção de mercúrio em suas paredes.

A possibilidade de se trabalhar com quantidades de amostra grandes, da ordem de gramas, é muito importante para a análise de amostras ambientais com quantidades traço de mercúrio.

O primeiro sistema de aquecimento utilizado neste trabalho foi um forno de cerâmica em forma de tubo, dotado de um sistema de aquecimento programável. Dentro do tubo de cerâmica foi colocado um segundo tubo, de quartzo, de forma que não tocasse as paredes de cerâmica, como é mostrado na

Figura 5. Esse segundo tubo tinha uma forma afunilada, possuindo, uma das extremidades, 21 mm, e a outra, 3 mm de diâmetro interno (Fig. 5). Um barquinho de cerâmica, contendo a amostra, era colocado imediatamente antes do afunilamento do tubo, na posição onde o aquecimento é mais intenso dentro do tubo de cerâmica. Esse forno foi acoplado a um espectrofotômetro de absorção atômica (AAS) Perkin Elmer 430. Procurou-se, na medida do possível, reduzir ao mínimo o volume morto entre a amostra e a cela de detecção do AAS. Os vapores provenientes da amostra eram arrastados por uma corrente de nitrogênio pré-purificada pela passagem através de fios de ouro. Para possibilitar a detecção de espécies orgânicas de mercúrio, foi utilizado um sistema pirolítico entre a saída do forno de cerâmica e o AAS. Este consistia de um tubo de quartzo envolto por uma resistência elétrica; a temperatura alcançada dentro dele ele era de 800-900°C. Os registros de temperatura e unidades de absorbância foram feitos por registradores xy.

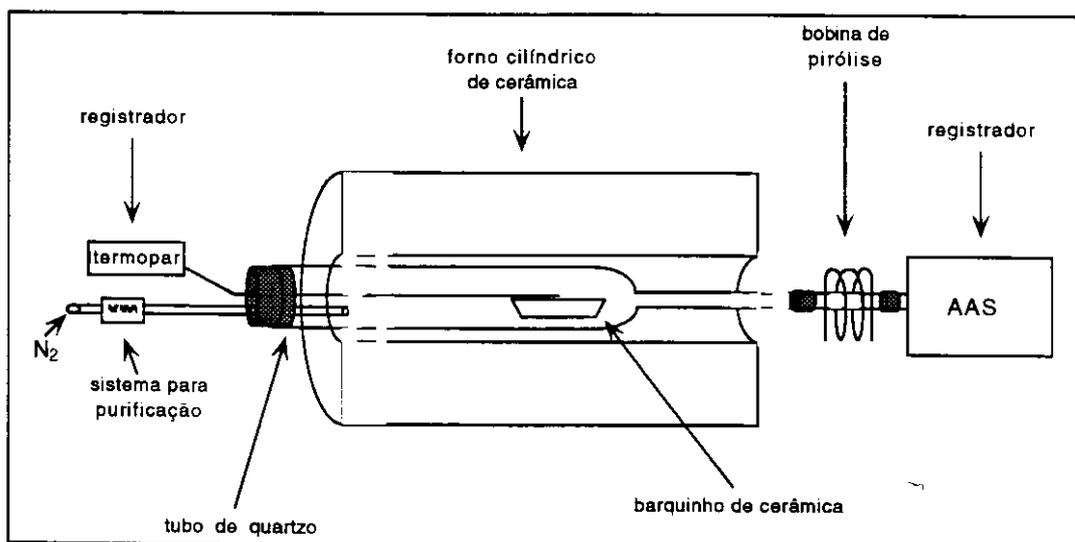


Figura 5. Esquema representando o forno de cerâmica acoplado ao espectrofotômetro de absorção atômica.

Embora o forno de cerâmica tenha apresentado uma curva de aquecimento com boa linearidade em uma larga faixa de temperaturas (>80°C ou

12 minutos), como é mostrado na Figura 6. Embora não esteja mostrado na mesma Figura 6, o forno mostrou uma boa repetibilidade dessas curvas. O fator que inviabilizou a sua utilização foi o tempo muito grande gasto para esfriamento do forno, que foi de 60 a 90 minutos, mesmo com a aplicação de ar comprimido.

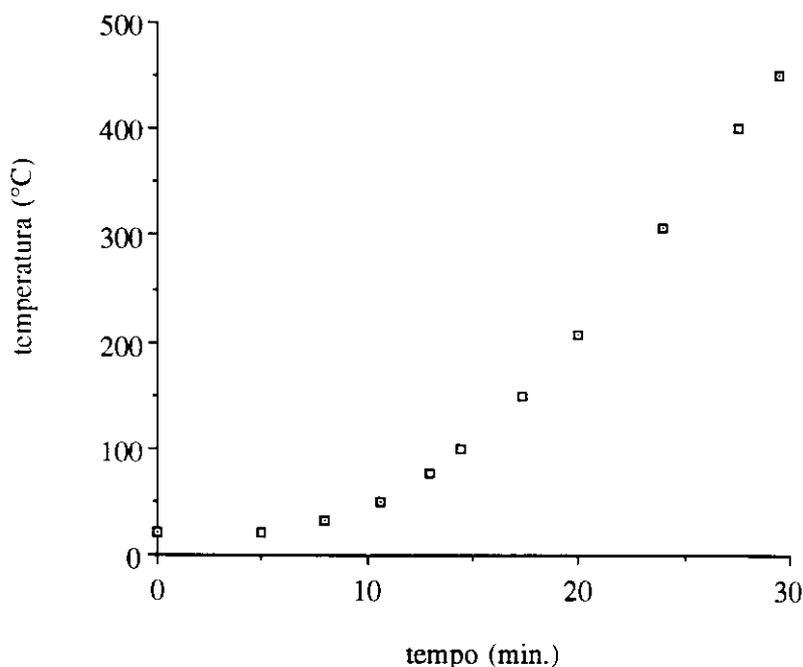


Figura 6. Gráfico de temperatura medida por um termopar dentro do forno de cerâmica em função do tempo, para uma velocidade de aquecimento programada de 25°C/min.

Decidiu-se então construir um outro forno, menor que o forno de cerâmica, que possibilitasse um esfriamento mais rápido. Esse forno foi montado a partir de um tubo de quartzo envolto por uma bobina Thermocoax de 15 cm de comprimento. A bobina consiste de um fio de Ni-Cr envolto por um material isolante (Al_2O_3), com 90 cm de zona de aquecimento, 10,96 Ω de resistência e cerca de 90 cm de zona fria em cada extremidade, ambas com resistência de 0,071 Ω . Um esquema com as dimensões desse forno está mostrado na Figura 7, o qual foi fixado sobre um suporte de alumínio (Figura 8).

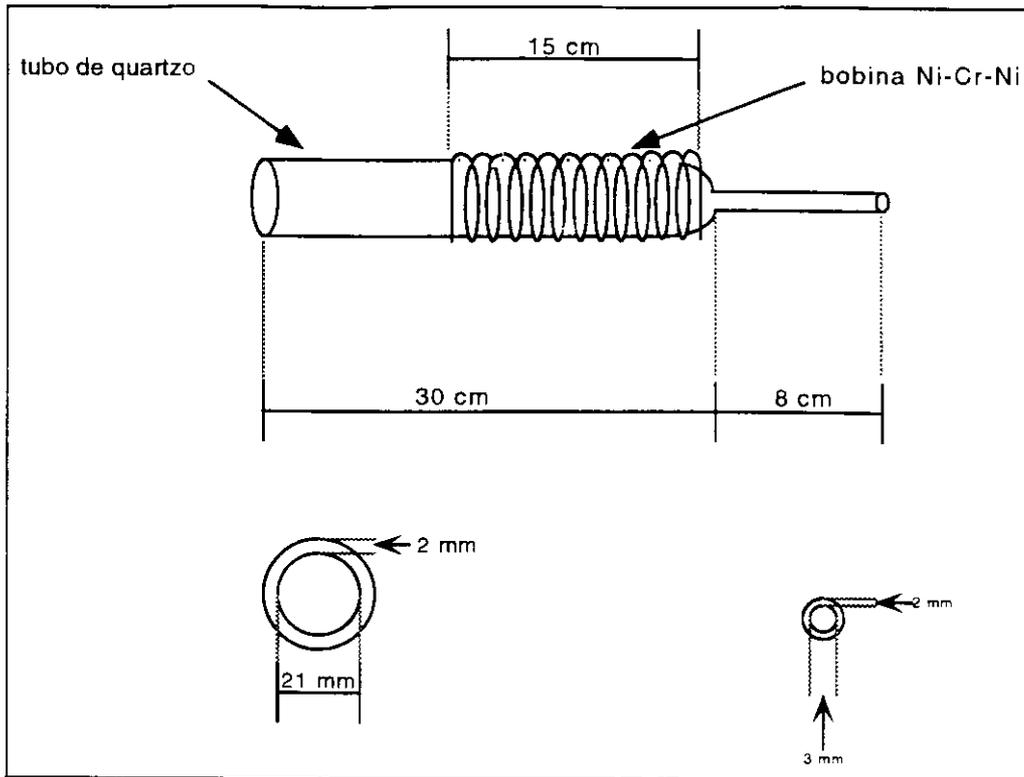


Figura 7. Esquema mostrando as dimensões do forno montado com um tubo de quartzo envolto por uma bobina Ni-Cr.

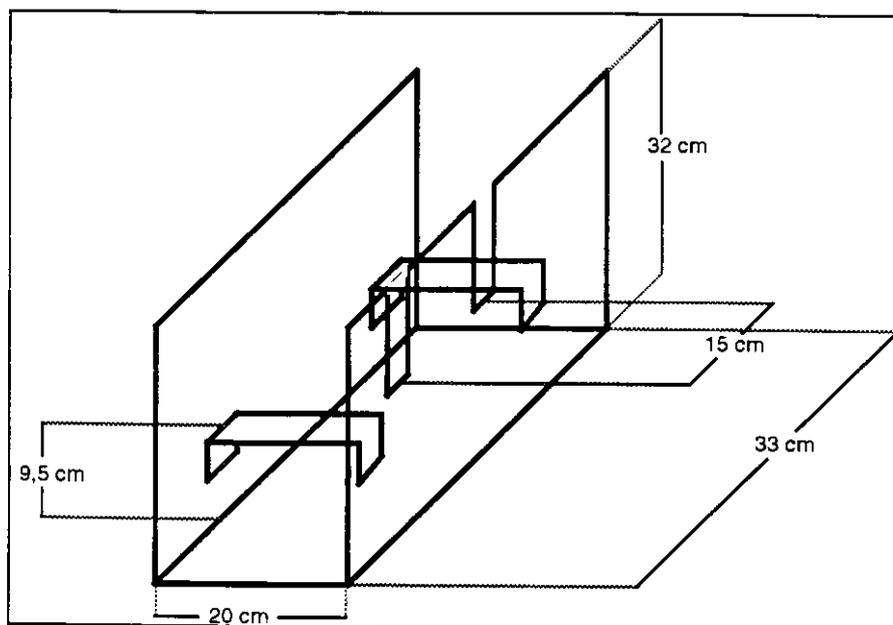


Figura 8. Esquema do suporte de alumínio no qual o forno foi fixado.

Uma chapa metálica, para evitar perda de calor por reflexão, e uma fita de amianto, foram enroladas por fora da bobina. Esse conjunto foi fixado no suporte de alumínio por braçadeiras parafusadas nas duas plataformas mostradas na Figura 8. As extremidades da bobina Thermocoax foram fixadas por dois parafusos na lateral do suporte (Figura 9).

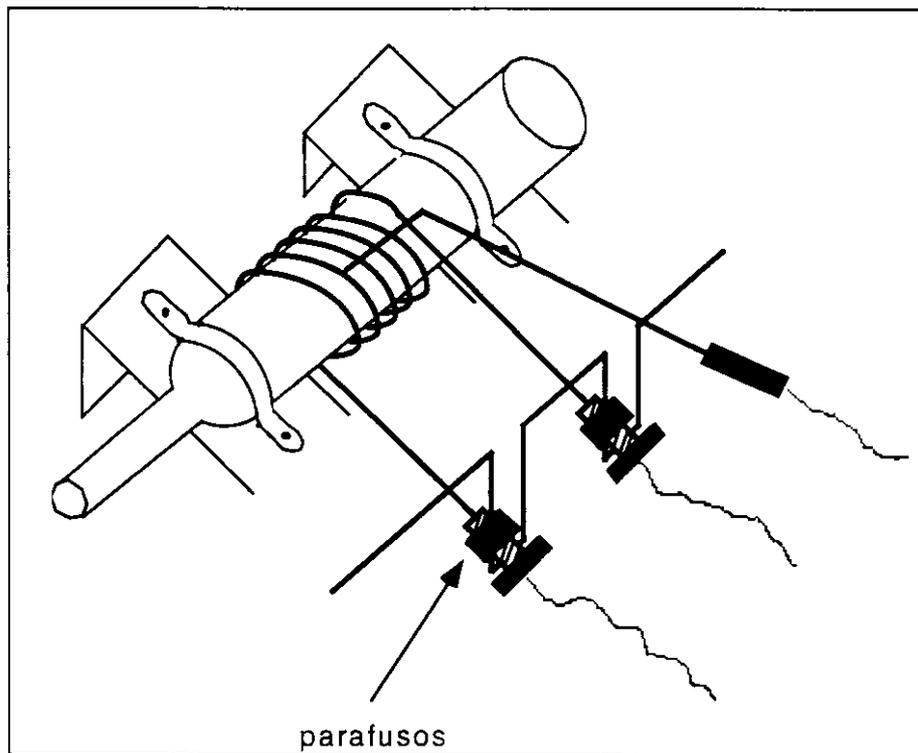


Figura 9 Esquema mostrando o tubo de quartzo e a bobina Ni-Cr fixados no suporte de alumínio.

Um termopar Ni-Cr (tipo K) foi fixado entre a bobina Ni-Cr e o tubo de quartzo, de forma que sua extremidade estivesse no meio da bobina. Esse termopar foi ligado diretamente a um controlador de temperatura (Universal-PID e Programmregler Eurotherm). A bobina foi ligada a um tiristor. O controlador/programador foi ainda acoplado a uma interface.

Esse sistema, mostrado na Figura 10, funcionava da seguinte forma:

- 1) a rampa de aquecimento era programada no controlador/programador

de temperatura;

2) ao ser acionada a rampa de aquecimento, um sinal elétrico era emitido à interface e o computador dava início à coleta de dados;

3) o termopar colocado entre o tubo de quartzo e a bobina enviava constantemente um sinal elétrico, proporcional à temperatura, ao controlador/programador. Este, por sua vez, enviava ao tiristor outro sinal elétrico, que podia variar de 0 a 10 V.

4) de acordo com o sinal recebido, o tiristor permitia ou não a passagem de corrente através da bobina, controlando a velocidade do seu aquecimento.

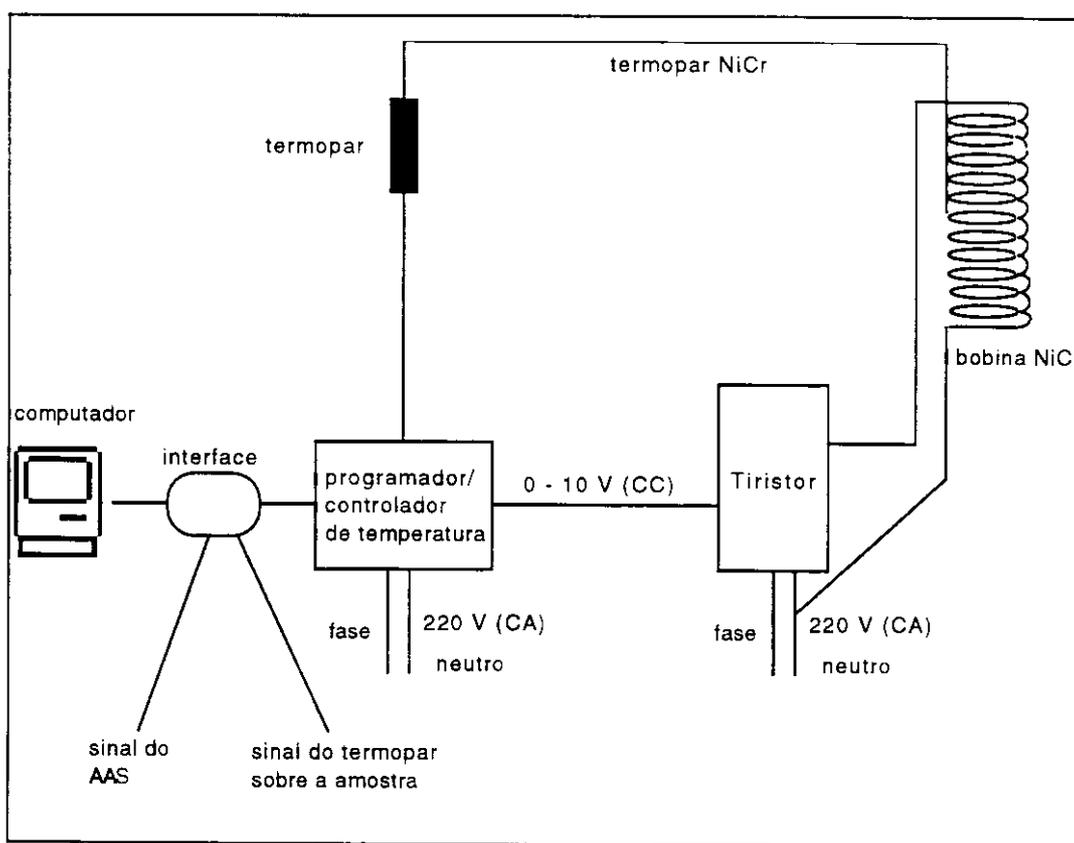


Figura 10. Esquema do circuito montado para o aquecimento controlado do forno.

Para a programação da rampa de aquecimento, os parâmetros operacionais do controlador/programador de temperatura são: temperatura

inicial (°C), velocidade de aquecimento (°C/h), temperatura máxima a ser atingida (°C) e tempo de retenção em determinada temperatura (h) .

O sistema de aquecimento foi testado para uma velocidade de aquecimento de 10°C/min, de 28 até 500°C e vazão de nitrogênio dentro do tubo de quartzo de 100 mL/min. Registros de diferença de potencial elétrico (que é proporcional à temperatura) em função de tempo estão mostrados na Figura 11. Verifica-se uma ótima linearidade em todas as faixas de temperatura. Obteve-se também uma boa repetibilidade destas curvas.

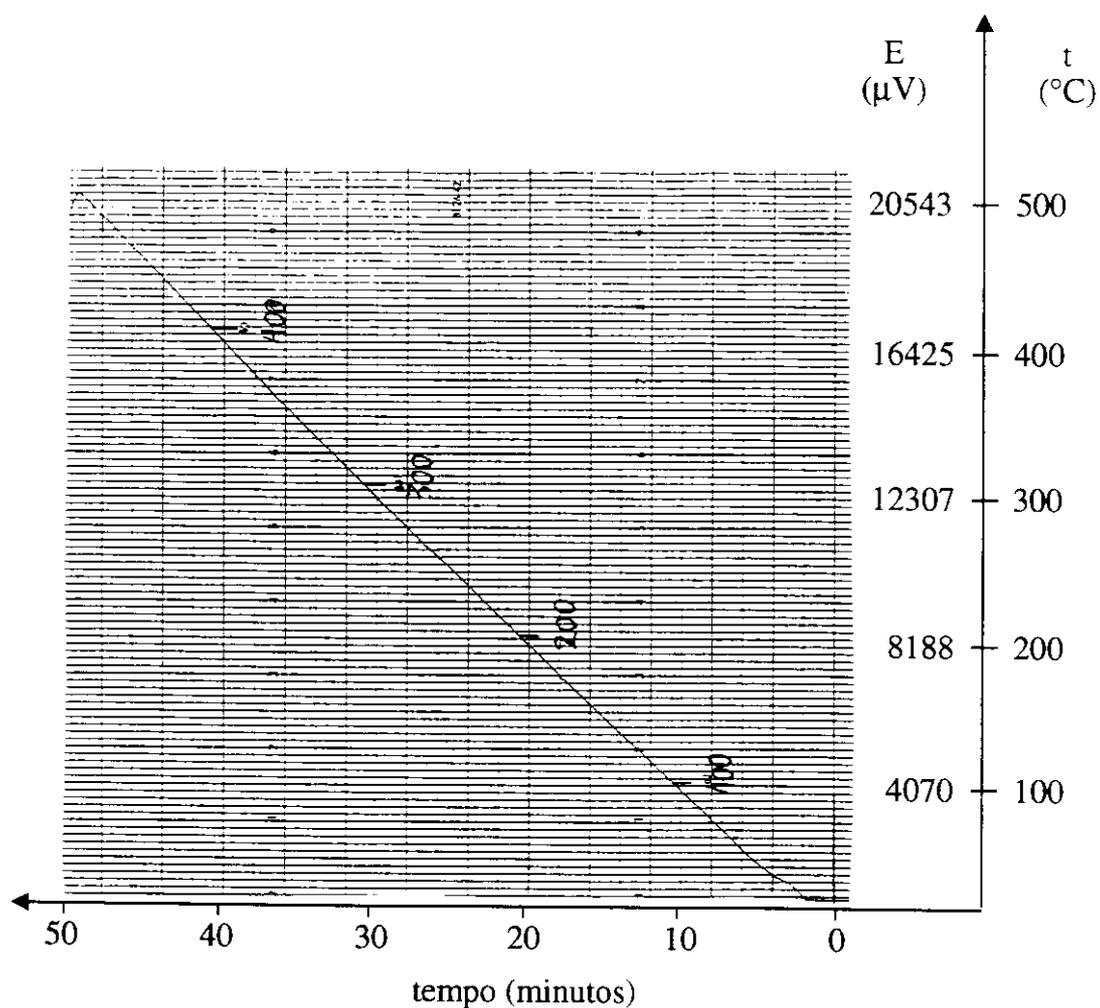


Figura 11. Os registros de diferença de potencial (proporcional à temperatura: $t(^{\circ}\text{C}) = 1,1654 + 0,024282.V(\mu\text{V})$) em função de tempo obtidos com o sistema de aquecimento montado.

Enquanto no forno de cerâmica, testado inicialmente, necessitava-se de 1 a 1,5 horas para o esfriamento, era gasto, para o novo forno, de 15 a 20 minutos, utilizando-se ar comprimido.

A quantidade de amostra ótima para a obtenção de sinais de absorbância dentro da faixa de detecção do espectrofotômetro depende logicamente do seu conteúdo de mercúrio, o qual varia para amostras contaminadas da ordem de $\mu\text{g}/\text{kg}$ podendo chegar a g/kg .

A massa de amostra a ser analisada nesse forno dependia do tamanho do barquinho de cerâmica utilizado. Neste trabalho foi utilizado um, com 3 cm de comprimento, que comportava 3,5 gramas. Caso houvesse a necessidade de se analisar quantidades maiores de amostra, poder-se-ia utilizar um barquinho maior. Procurou-se sempre espalhar a amostra dentro do barquinho formando uma camada mais fina possível, situação esta em que o transporte de calor é favorecido, o que em princípio evita a formação de picos largos.

Essa configuração do forno (Fig. 10) foi a adotada para a obtenção de todos os resultados apresentados neste projeto.

II.4. Montagem do sistema completo TDAAS

O sistema completo montado para trabalhar com o princípio de termodesorção de mercúrio está esquematizado na Figura 12. Acoplou-se o forno descrito nos itens anteriores ao espectrômetro de Absorção Atômica Perkin Elmer 430. Para isso fixou-se a extremidade de menor diâmetro do tubo de quartzo diretamente à entrada da cela de detecção do espectrofotômetro, com um pequeno tubo de Teflon®. Dessa forma minimizou-se a distância entre a amostra e a cela de detecção.

Para a obtenção dos termogramas a amostra era colocada no barquinho de cerâmica (máximo 2,5 g) e aquecida da temperatura ambiente até 400-500°C, a uma velocidade de aquecimento constante programada no controlador de temperatura. Uma corrente de nitrogênio previamente purificada pela passagem através de fios de ouro e de vazão controlada era passada através da amostra e

levada para a cela de detecção do AAS. A unidade de pirólise mostrada na Figura 5 foi eliminada, uma vez que vários testes não mostraram nenhuma diferença na sua presença ou ausência. Nos trabalhos encontrados em literatura de sistemas similares a este, tal unidade nunca foi utilizada.

Para o registro dos dados utilizou-se inicialmente um registrador xy para coletar os dados de potencial do termopar colocado acima da amostra (Fig. 12) e um integrador (Spectral Physics 4270) para registrar os dados de absorbância do espectrofotômetro. Os dados de temperatura eram obtidos a partir dos registros de diferença de potencial em função do tempo conforme foi mostrado na Figura 11. Juntando-se os dois registros, o do integrador e o do registrador xy, obtinham-se termogramas, ou seja, registros de unidades de absorbância (u. a.) em função de temperatura. Posteriormente acoplou-se uma interface PE Nelson 2100 e um computador COMPAQ DesqPro 386s para coletar estes dados. Foi utilizado o programa PE Nelson 2100 adaptado para coleta de dados para cromatografia, compatível com a interface. Os registros obtidos são de temperatura em função de tempo e absorbância em função de tempo, os quais sobrepostos fornecem termogramas de absorbância em função de temperatura.

A Figura 13 mostra uma fotografia do sistema TDAAS montado.

Foram testadas possíveis interferências nesse sistema realizando-se termogramas de amostras de solo com alto conteúdo de matéria orgânica. Exemplos destes, com a lâmpada de deutério no AAS desligada e ligada, estão mostrados na Figura 14. Observa-se no primeiro caso um aumento da linha de base, principalmente a partir dos 100°C, causado por interferentes.

Optou-se então pela utilização constante da lâmpada de deutério como corretor de fundo durante as medidas contínuas do AAS, para evitar interferências causadas por SO₂ ou por compostos orgânicos (Aston e Riley, 1972).

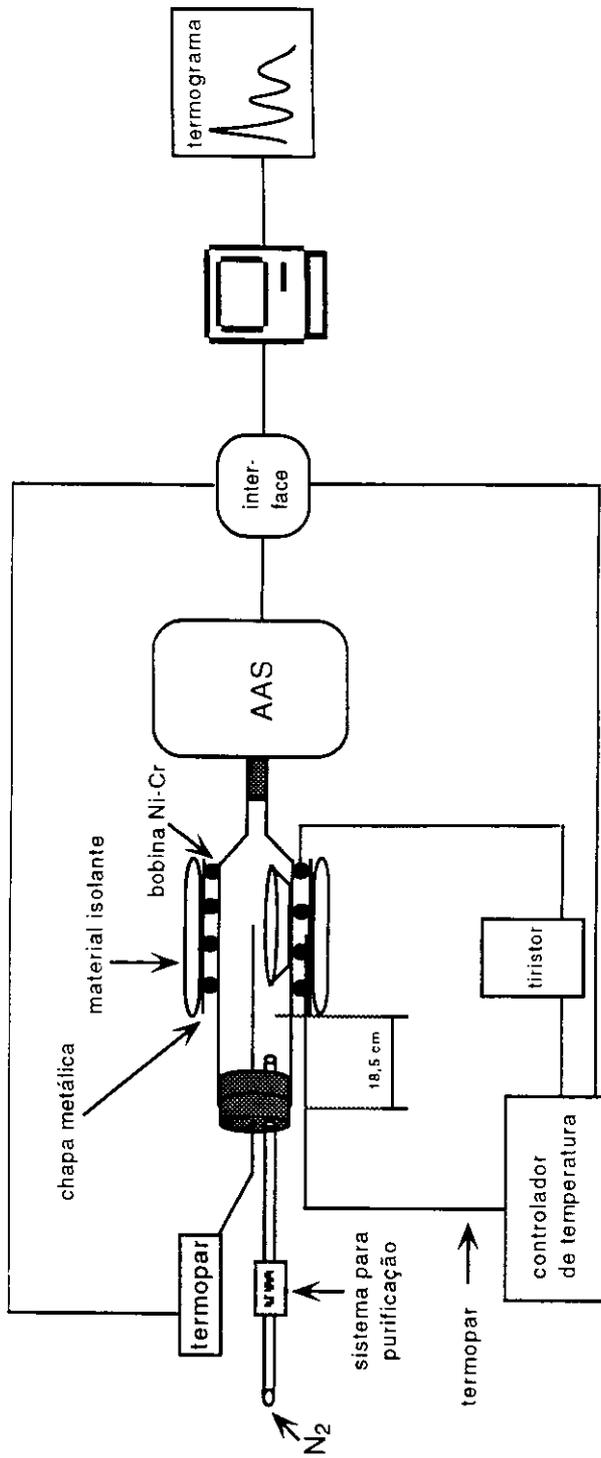
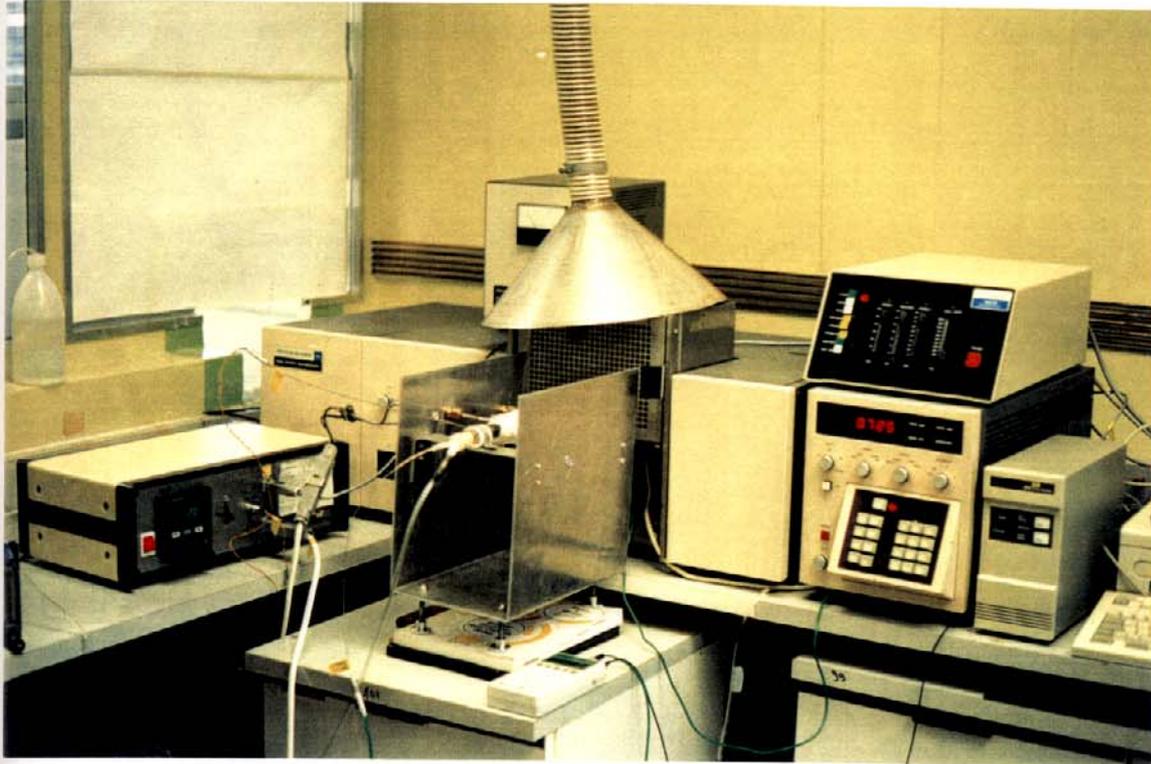


Figura 12. Esquema do equipamento montado para termodesorção de mercúrio de amostras sólidas e detecção por absorção atômica.

(A)



(B)

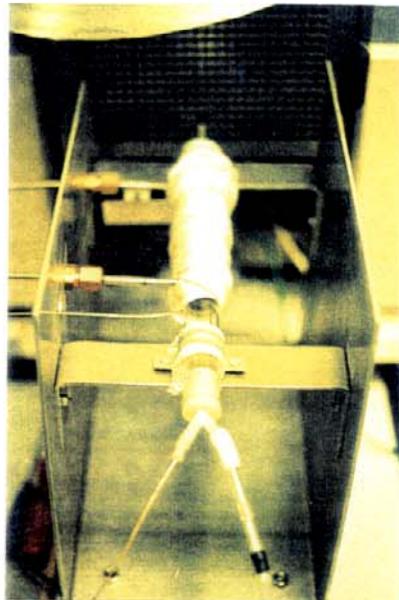


Figura 13. (A) Fotografia do sistema TDAAS, sendo (1) forno, (2) controlador de temperatura, (3) AAS, (4) interface e (5) exaustor; (B) fotografia do forno, em destaque.

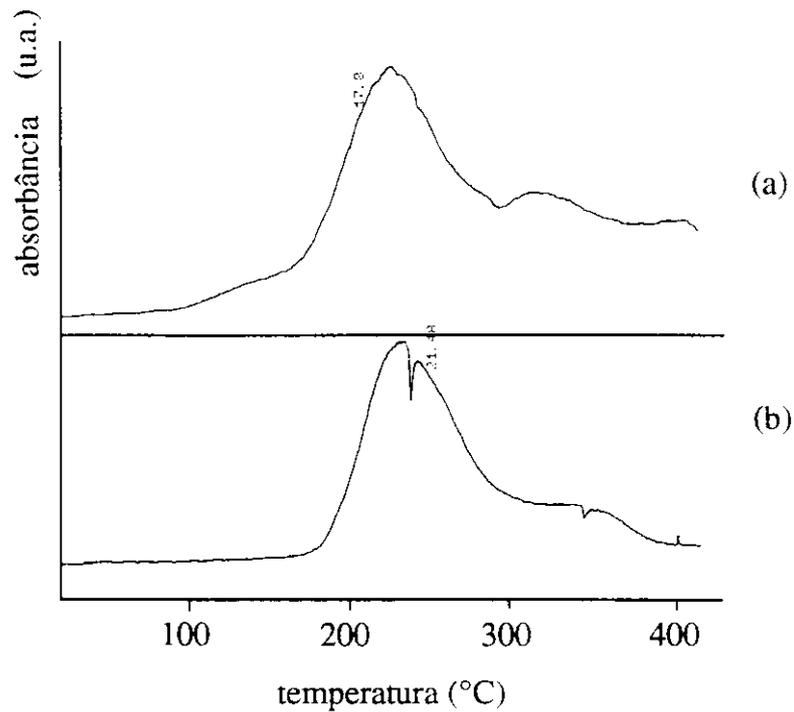


Figura 14. Termogramas de uma amostra com alto conteúdo de matéria orgânica: a) lâmpada de deutério desligada e b) lâmpada de deutério ligada no espectrofotômetro de absorção atômica

II.1. Otimização do sistema TDAAS

II.1.1 Otimização da posição da amostra dentro do forno

Embora a bobina provesse um aquecimento praticamente homogêneo do tubo de quartzo, a vazão de nitrogênio no interior do forno proporciona uma não homogeneidade do transporte do calor ao longo do tubo. Se não houvesse vazão de gás, o ponto de maior temperatura seria exatamente no centro da bobina, pois nas extremidades ocorre maior perda de calor do que no centro.

Foram feitos então testes com o objetivo de localizar dentro do tubo de

quartzo os pontos de menor gradiente de temperatura. Para isso utilizou-se uma vazão de nitrogênio de aproximadamente 100 mL/min, aqueceu-se e manteve-se o forno aquecido em patamares de temperatura de: 50°C, 100°C, 200°C, 300°C e 400°C. A extremidade do tubo de quartzo de maior diâmetro foi fechada com um rolha de silicone com duas entradas: uma para o nitrogênio e outra para um termopar. Em cada patamar de temperatura em que o forno foi mantido, mediu-se com esse termopar a temperatura em diferentes pontos no interior do forno. A partir do centro da bobina, foram medidas as temperaturas de um em um centímetro, até 4 cm de distância do centro, para ambos os lados. Os gráficos obtidos destas medidas estão mostrados na Figura 15.

Sendo o ponto 0 a posição central da bobina de Ni-Cr, e o aumento dos números correspondente à direção do fluxo de nitrogênio dentro da bobina, observa-se claramente um esfriamento causado pela corrente de nitrogênio, efeito este que diminui na medida em que o gás passa através do tubo, sendo portanto menos pronunciado nas posições após o centro da bobina. As posições de 2 e 3 cm após o centro da bobina mostraram, para quase todos os patamares de temperatura testados, nenhum gradiente. Portanto o ponto mediano (2,5 cm) destas duas posições foi considerado o ótimo para a localização do centro do barquinho de cerâmica. Observa-se a partir da posição de 1 cm, que os gradientes de temperatura nas direções opostas próximas ao ponto 2,5 cm são praticamente simétricas.

Uma vez localizado o ponto em cuja vizinhança ocorria o menor gradiente de temperatura, este foi adotado para localização do centro do barquinho de cerâmica no interior do forno. O barquinho era empurrado para dentro do tubo utilizando-se uma haste de comprimento definido para que ele alcançasse sempre essa mesma posição.

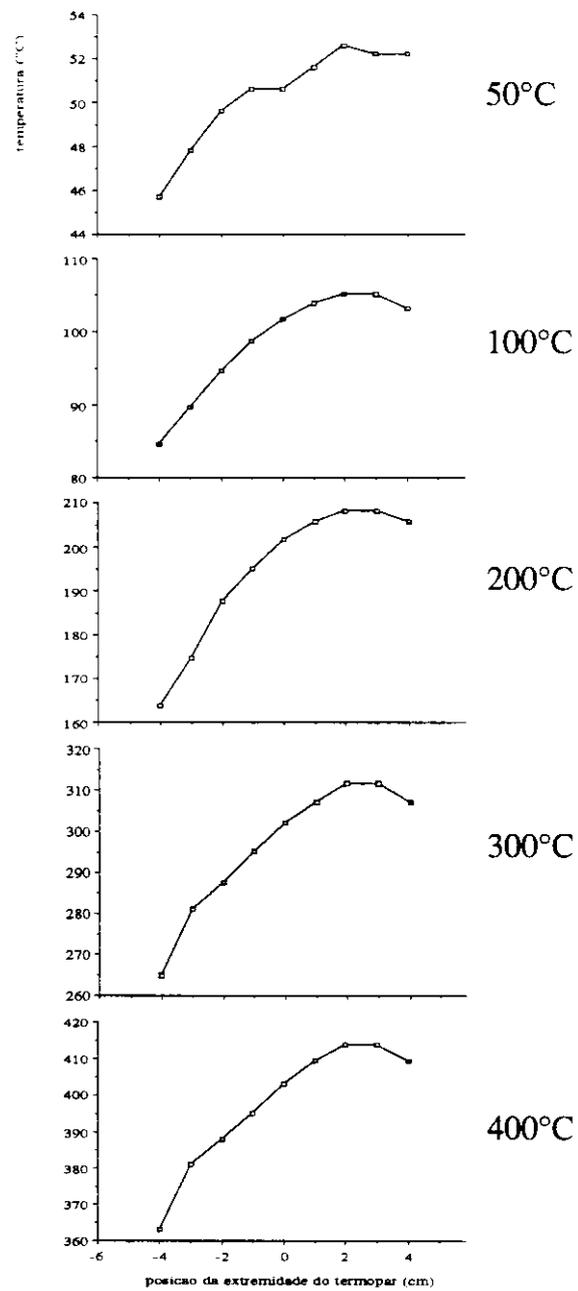


Figura 15. Teste do perfil de temperaturas dentro do forno montado. Vazão de nitrogênio= 100 mL/min. A direção da vazão corresponde à ordem crescente dos números e a posição zero corresponde ao centro da bobina.

II.1.2 Otimização da vazão de nitrogênio

Encontra-se na literatura uma diversidade grande de valores de vazão de gás de arraste utilizadas em sistemas TDAAS por diferentes autores, que vão desde vazões altas, como 4 L/min (Watling et alli, 1973; Watling, 1974) e 1 L/min (Biester, 1994) até vazões mais baixas, como 250 mL/min (Azzaria e Aftabi 1991). Supõe-se por esses estudos que a otimização do parâmetro vazão de gás de arraste é particularmente dependente das dimensões do forno e da cela do espectrofotômetro de absorção atômica e ainda das concentrações de mercúrio nas amostras a serem analisadas. Essa otimização visa sempre a obtenção de picos com registros compatíveis com os valores de atenuação do detector e com uma melhor separação entre eles.

Utilizou-se para a otimização da vazão de nitrogênio termogramas obtidos de uma amostra contendo 30 mg/kg de mercúrio, uma concentração intermediária em relação a amostras contaminadas, a qual apresentava termogramas com dois picos. A eficiência da separação entre esses dois picos foi observada. Foram feitos termogramas dessa amostra com todos os parâmetros do sistema TDAAS fixos, utilizando-se as vazões de nitrogênio de 40, 100 e 160 mL/min. Os termogramas obtidos operando o sistema TDAAS nessas vazões de nitrogênio estão mostrados na Figura 16. A vazão escolhida como ótima foi a de 100 mL/min pois nesse caso obteve-se, como se observa na Figura 16(b), uma boa intensidade do sinal e uma boa separação entre os dois picos. Para vazões maiores observa-se uma diminuição na intensidade do sinal, devido ao menor tempo de permanência dos gases no interior da cela do espectrofotômetro.

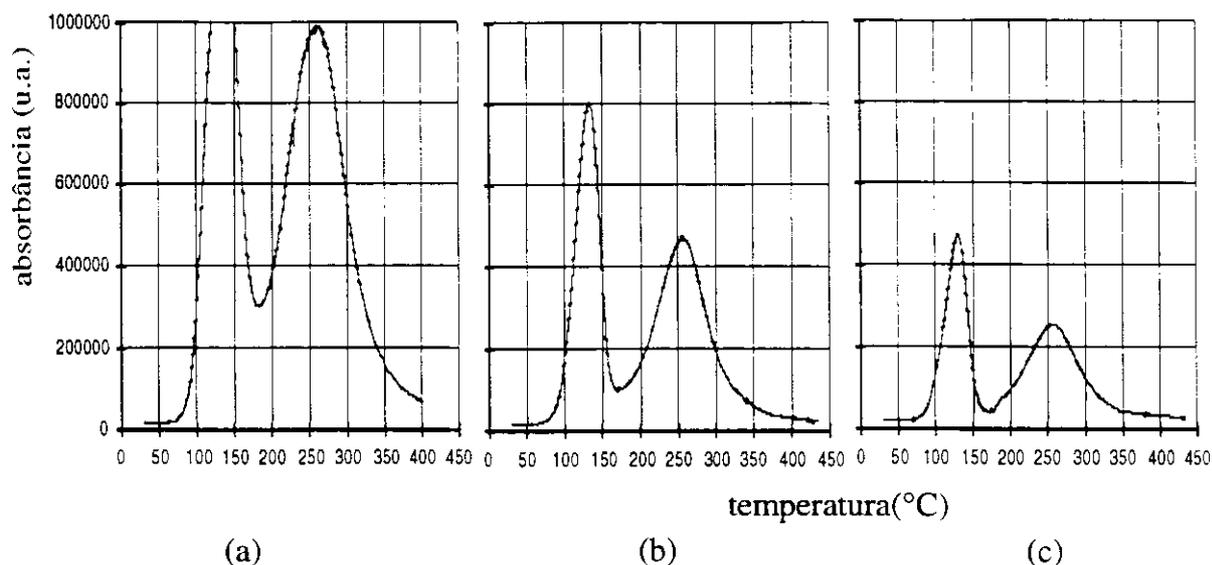


Figura 16. Termogramas obtidos com variação de vazões nitrogênio: a) vazão= 40 mL/min; b) vazão= 100 mL/min e c) vazão= 160 mL/min

II.1.3 Otimização da velocidade de aquecimento

Com relação a velocidades de aquecimento utilizadas em sistemas TDAAS por outros autores, observa-se também uma variedade de valores. Acredita-se que em alguns casos o tipo de forno utilizado tenha sido um fator limitante, não permitindo, algumas vezes, aquecimentos mais lentos. Em um dos primeiros estudos foi utilizada uma velocidade de aquecimento muito alta, de 1100°C/min (Koksoy et alli, 1967). Watling et alli utilizaram em seus estudos aproximadamente 20°C/min (Watling et alli, 1973; Watling, 1974). Em trabalhos mais recentes foi utilizado 20°C/min (Biester, 1994) e 50°C/min (Bombach et alli, 1994), sendo que este último não mostrou bons resultados na diferenciação das faixas de temperatura de diferentes compostos de mercúrio. Embora essas publicações não apresentem nenhum estudo sobre otimização do parâmetro velocidade de aquecimento, elas indicam que aquecimentos mais lentos fornecem melhores resultados.

Utilizou-se para a otimização deste parâmetro a mesma amostra e o mesmo procedimento descritos no item anterior para a vazão de nitrogênio. Foram testadas as seguintes velocidades de aquecimento: 50, 40, 20, 10 e 5°C/min. Os termogramas obtidos neste teste estão mostrados na Figura 17. O melhor registro obtido foi com a programação da velocidade de aquecimento de 10°C/min.

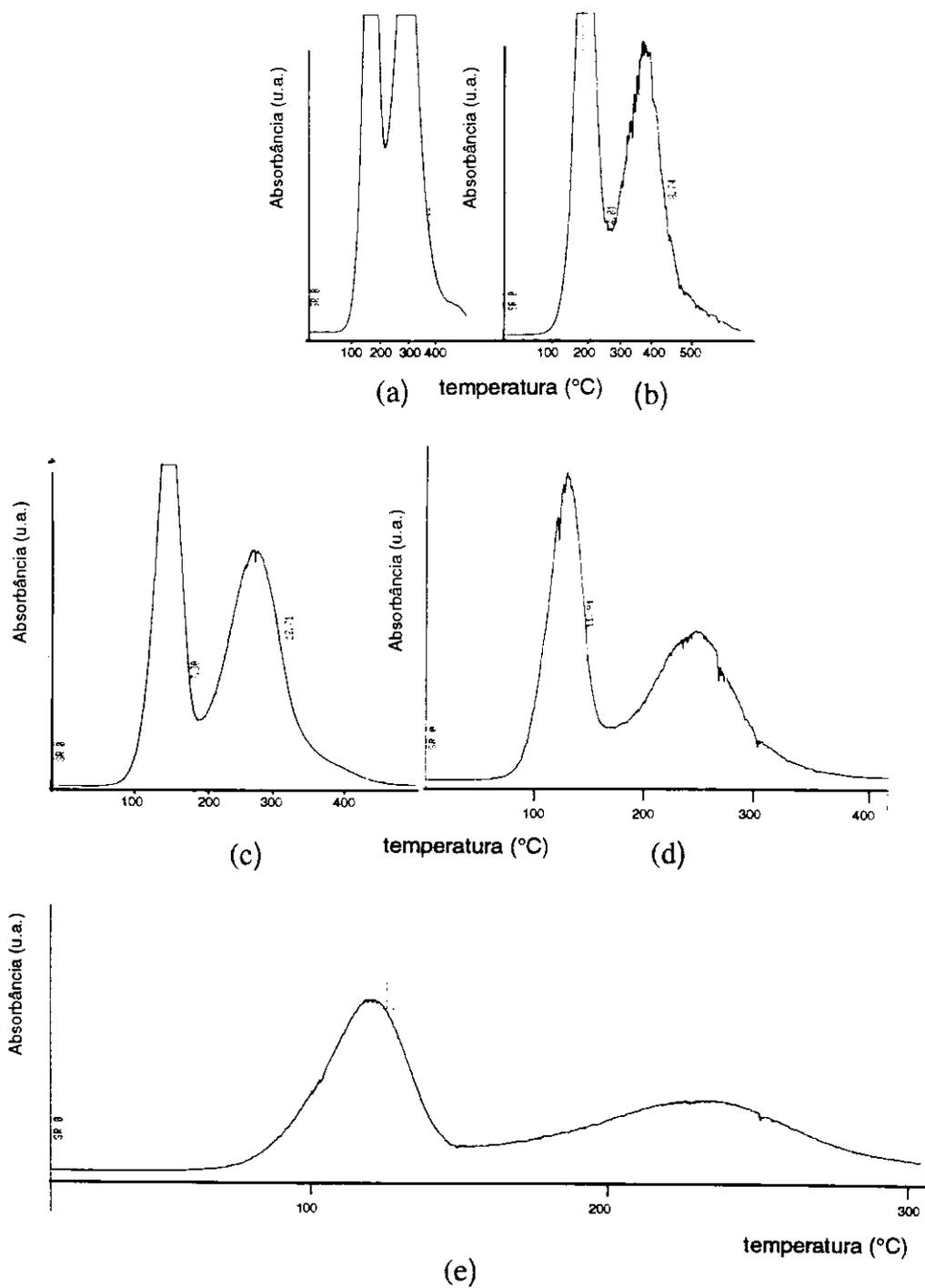


Figura 17. Termogramas obtidos sob diferentes programações de velocidade de aquecimento: (a) 50°C/min, (b) 40°C/min, (c) 20°C/min, (d) 10°C/min e (e) 5°C/min

II.2. Conclusão

A partir dos dados de otimização do aparelho foram fixados os seguintes parâmetros operacionais:

- posição da amostra: 2,5 cm distante do centro da bobina de Ni-Cr, na direção do fluxo de gás de arraste;
- vazão de nitrogênio de 100 mL/min;
- programação da velocidade de aquecimento: 10°C/min.

Estas condições forneceram boa reprodutibilidade, sensibilidade e boa separação de picos, sendo utilizadas em todo o trabalho apresentado nos próximos capítulos.

Capítulo III

Análise de padrões de mercúrio por TDAAS

III.1. Introdução

Como já foi mencionado na introdução do capítulo II (item II.1.1) o método TDAAS já vem sendo usado há muito tempo, primeiramente para análise quantitativa de mercúrio total, principalmente em rochas e minerais, posteriormente para análise qualitativa. Os autores que trabalharam com aspectos qualitativos utilizaram diferentes condições operacionais no sistema TDAAS, conseguindo então diferentes faixas de termodessorção para diferentes espécies de mercúrio. Essas condições possibilitaram ou não a obtenção de uma boa diferenciação entre essas faixas de temperatura, condição esta essencial para a aplicabilidade do método na especiação de mercúrio.

Em todos os estudos em que o método TDAAS foi aplicado diretamente para amostras naturais não há uma abordagem direta sobre os possíveis processos que ocorrem com o mercúrio na etapa da termodessorção. Uma vez que somente o mercúrio metálico é detectado no espectrofotômetro a 254 nm, sabe-se que ocorre uma etapa de redução. Há autores que adicionaram ferro em pó às amostras para agir como agente redutor em materiais contendo enxofre, para facilitar a redução do mercúrio [Henry et alli, 1972]. Estudos de comparação da decomposição de sais de mercúrio em tubo de grafite, e em bobina de tântalo, mostram que nitrato, perclorato e acetato de mercúrio reduzem-se espontaneamente à temperatura ambiente e sulfito, tiosulfato, cianeto e brometo de mercúrio são reduzidos somente através de aquecimento. Cloreto e tiocianato não mostraram absorção de mercúrio com aquecimento em forno de grafite e iodeto não mostrou em forno de tântalo [Nomura e Karasawa, 1985].

Esses resultados indicam que a redução do mercúrio depende em alguma extensão, como é de se esperar, da espécie de mercúrio em questão e das

condições redox do meio, as quais dependem da matriz onde o mercúrio se encontra, o material onde a amostra é colocada dentro do forno, o material do próprio forno, e o gás de arraste utilizado (ar, nitrogênio) e ainda com os próprios parâmetros operacionais do sistema, como razão e tipo de aquecimento (contínuo ou por etapas) e vazão do gás de arraste.

As Figuras 18 e 19 mostram termogramas de padrões de mercúrio obtidos por alguns autores.

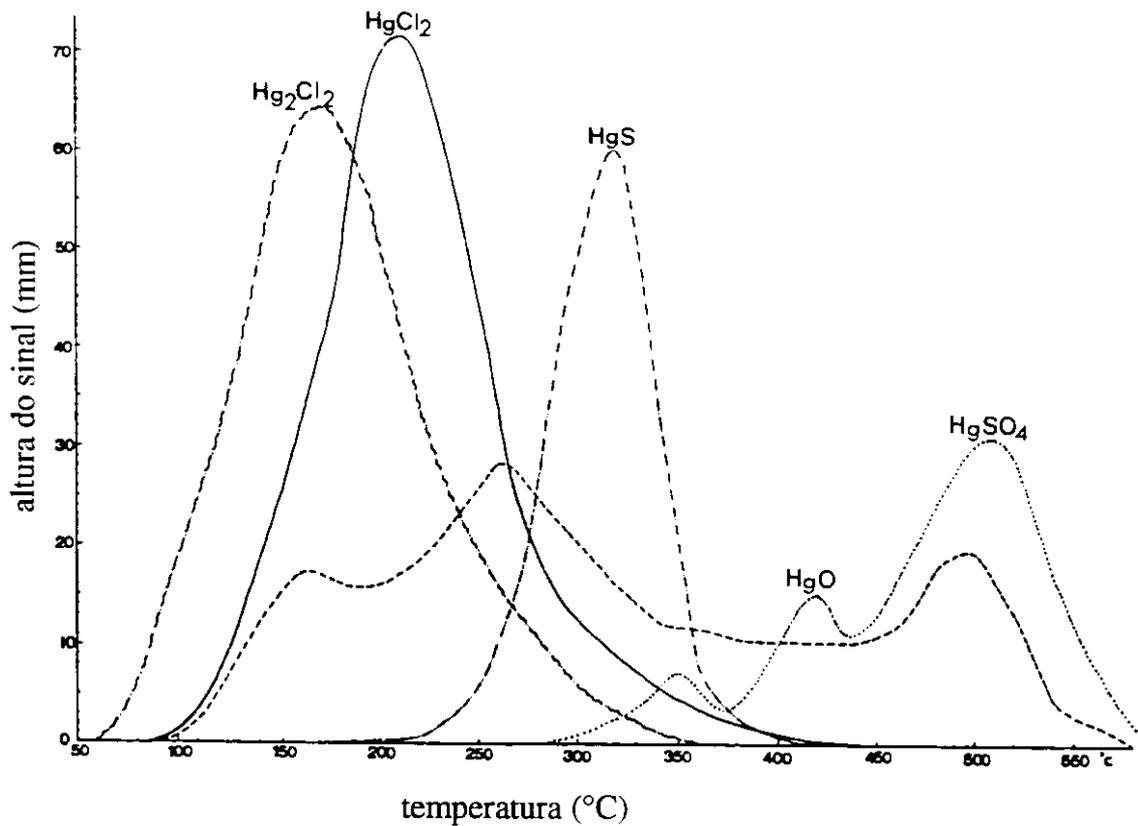


Figura 18. Termogramas de padrões de mercúrio [Watling et alli, 1973]

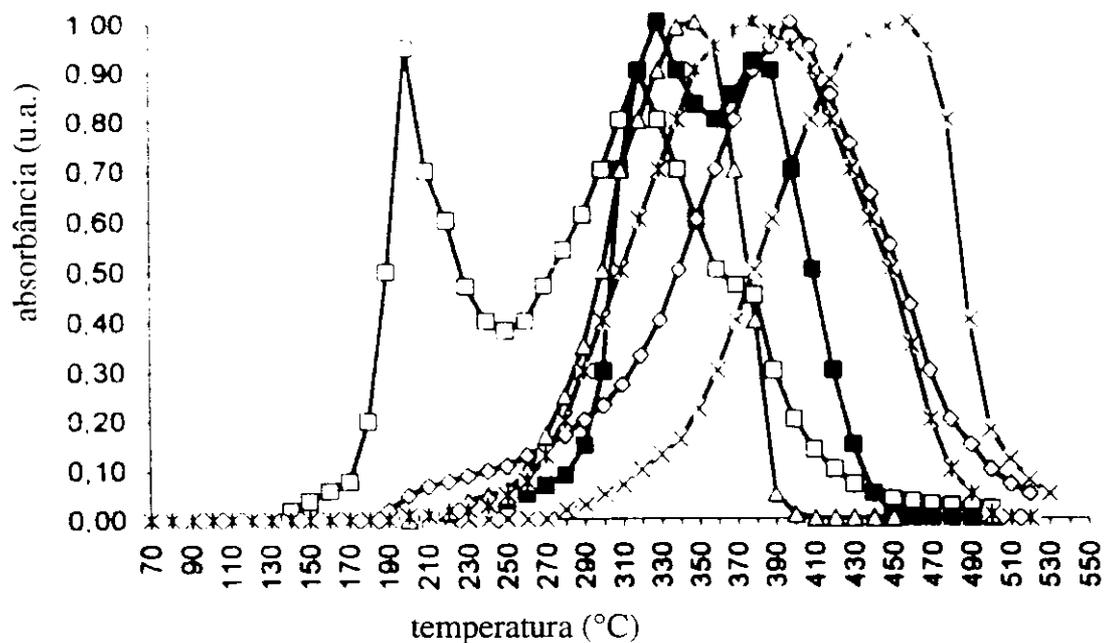


Figura 19. Termogramas de padrões de mercúrio: \square HgCl_2 , \times HgNO_3 , \diamond HgO , \triangle HgS , $*$ $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ e \blacksquare HgSO_4 [Bombach et alli, 1994].

III.2. Objetivo

O objetivo desta parte do trabalho é o preparo de amostras padrão de diferentes compostos de mercúrio e sua análise com o sistema TDAAS montado. Dessa forma pretende-se avaliar a potencialidade da utilização desse sistema para especiação de mercúrio em amostras sólidas, nas condições operacionais deste trabalho.

III.3. Parte experimental

III.3.1 Preparação dos padrões de mercúrio

III.3.1.1 Padrões de Hg^0 , Hg_2Cl_2 , HgCl_2 , HgO e HgS

Para preparação dos padrões fez-se necessária a utilização de matrizes que fornecessem termogramas sem sinais de mercúrio, pois, caso isso ocorresse, a interpretação dos termogramas dos padrões de mercúrio adicionados à matriz estaria prejudicada por superposição de picos. Prepararam-se duas matrizes de solo livres de mercúrio, uma do Brasil (BRA) e outra da Alemanha (GER).

Cada matriz foi preparada pela mistura em separado das amostras de cada país, BRA e depois GER, aquecidas até 400-500°C para a remoção de todas as espécies de mercúrio, maceramento, peneiramento até obtenção de partículas de tamanho menor que 125 μm e adição de água até 5%. Foram feitos termogramas para controle da ausência de mercúrio. Determinações de carbono orgânico total e de perda de massa por aquecimento a 500°C, por duas horas, foram feitas nas matrizes antes e após o tratamento térmico, para comparação.

As amostras padrão foram preparadas pela dopagem dessas matrizes com as seguintes espécies de mercúrio: Hg^0 , Hg_2Cl_2 , HgCl_2 , HgO e HgS até aproximadamente 30 mg/kg de mercúrio total por diluição seca. Para isso, amostras iniciais com aproximadamente 3000 mg/kg foram preparadas pela adição do sal do metal à matriz e homogeneização por maceramento. A partir dessa amostra foram feitas diluições sucessivas de dez vezes pela adição de matriz não contaminada artificialmente até obtenção de aproximadamente 30 mg/kg de mercúrio. Cerca de 30 mg desses padrões foram utilizados para a obtenção de termogramas. As amostras foram analisadas logo após seu preparo. Termogramas subsequentes foram feitos para investigar possíveis efeitos de matriz sobre as espécies de mercúrio.

III.3.1.2 Mercúrio ligado a substâncias húmicas

Foi feita extração de material húmico contendo mercúrio das amostras GER, pelo seguinte procedimento: deixou-se agitar por uma noite 10 g de amostra com 100 mL de solução de NaOH 0,2 M. Centrifugou-se numa centrífuga HERAEUS CHRIST e guardou-se o sobrenadante. Adicionou-se mais 100 mL da mesma solução de NaOH e deixou-se agitar por mais uma noite. Os sobrenadantes foram juntados e adicionou-se então à eles HCl concentrado, lentamente, até precipitação total das substâncias húmicas. Centrifugou-se novamente e descartou-se o sobrenadante. Secou-se o precipitado a 40°C em estufa e fizeram-se termogramas do material obtido.

III.4. Resultados e discussão

III.4.1 Termogramas dos Padrões de Hg⁰, Hg₂Cl₂, HgCl₂, HgO e HgS

Os termogramas obtidos dos padrões de Hg⁰, Hg₂Cl₂, HgCl₂, HgO e HgS estão apresentados na Figura 20. Pode-se ver que as faixas de temperatura de termodessorção e as temperaturas correspondentes aos valores dos máximos de absorvância não são as mesmas para as diferentes espécies de mercúrio, sugerindo que a técnica pode ser usada como uma ferramenta de especificação. Também é importante notar que esses parâmetros característicos são muito similares para as duas matrizes. A influência das matrizes sobre as espécies de mercúrio pode ser observada em termogramas subsequentes, nos quais processos de oxidação e de redução foram observados.

A Tabela 3 mostra os valores de faixa de temperatura e temperaturas correspondentes aos máximos de absorvância obtidos nos termogramas da Figura 20 e as propriedades físico-químicas dos compostos usados como padrão de mercúrio. A Tabela 4 compara os valores obtidos neste trabalho com os de outros autores.

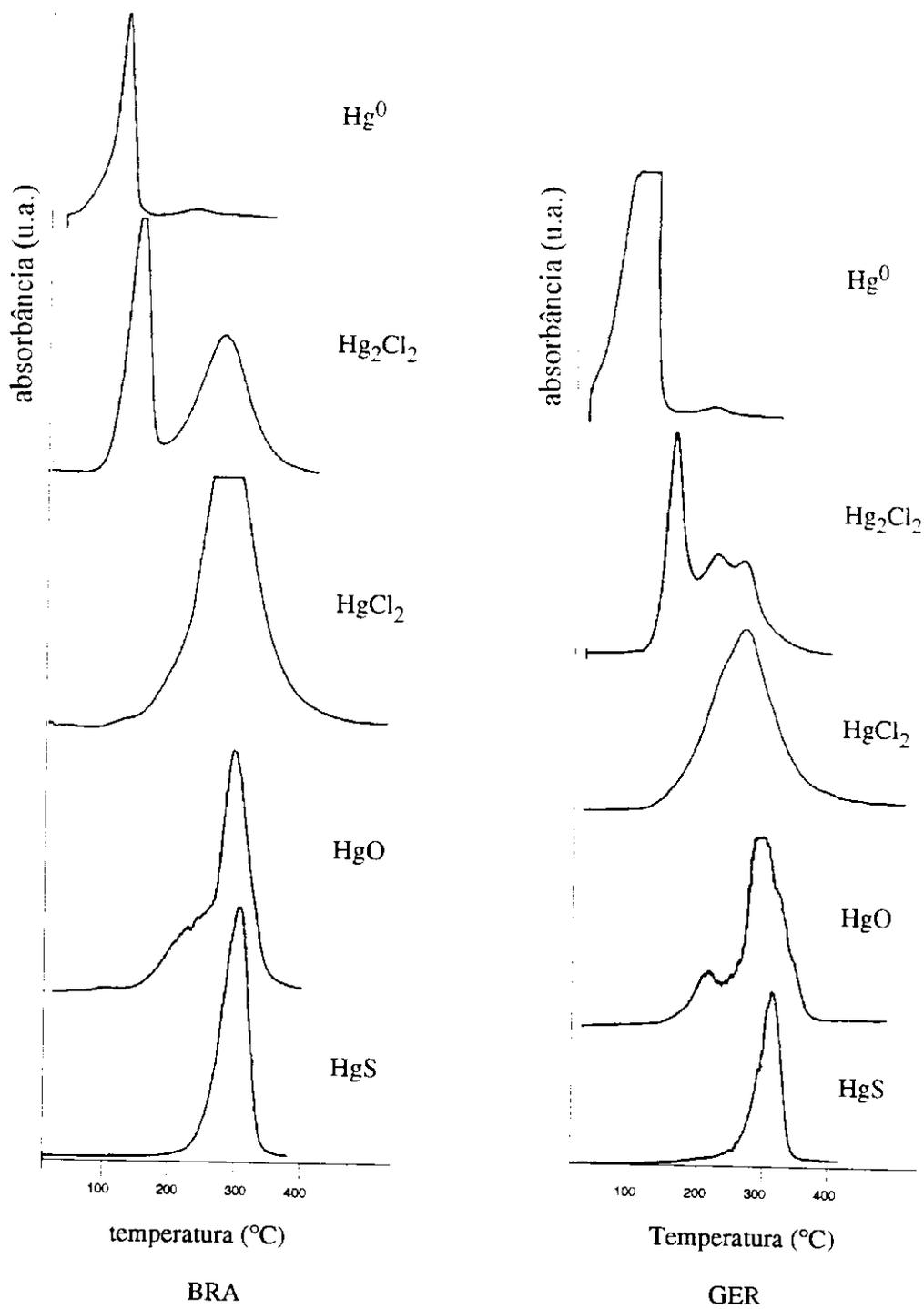


Figura 20. Termogramas de matrizes BRA e GER contaminadas artificialmente com diferentes compostos de mercúrio.

Tabela 3: Dados físico-químicos de compostos de mercúrio e suas respectivas temperaturas de termodesorção experimentais.

dados físico-químicos (literatura)			temperatura de termodesorção (dados exp.) (°C)	
substância	p.f.* (°C)	p _v (25°C)** (mbar)	(temp. max. ext.)*** GER	(temp. max. ext.)*** BRA
Hg(0)	-39	2,70E-03	100	100
HgCl ₂	276	1,60E-04	263	276
Hg ₂ Cl ₂	400 subl	1,00E-07	160	140
HgO	500 d	3,20E-12	300	300
HgS	583 subl	muito baixo	320	320

*ponto de fusão, Hammond, 1993

** pressão de vapor, Lindquist et al, 1989

***temperatura correspondente ao valor máximo de extinção

subl - sublima

d - decompõe

Observa-se pelos dados da Tabela 3 que não há correlação direta entre as propriedades físico-químicas das substâncias puras, isto é, pontos de fusão e de sublimação e pressão de vapor, com a faixa de temperatura na qual elas são termodesorvidas das matrizes. Pressões de vapor sugerem a seguinte sequência: Hg⁰ > HgCl₂ > Hg₂Cl₂ > HgO > HgS, enquanto os termogramas mostram que Hg₂Cl₂ é liberado a uma temperatura mais baixa que HgCl₂. O comportamento de termodesorção das espécies de mercúrio, como é demonstrado pelos termogramas, pode ser em parte reflexo dos processos cinéticos, termodinâmicos e mecanismos de sua vaporização. Essas características sob condições de não-equilíbrio são diferentes daquelas sob condições de equilíbrio (Somorjai e Lester, 1967), resultando em diferentes razões de volatilização. Portanto, a vaporização em condições de não-equilíbrio não pode ser prevista por resultados de medidas de equilíbrio.

Tabela 4: Faixas de temperatura de termodessorção e/ou temperaturas correspondente ao valor máximo de absorbância de diferentes espécies de mercúrio de solos e minerais, obtidas por diferentes autores.

espécies de Hg	temperatura de ter- modessorção (°C)	referência bibliográfica
Hg ⁰	< 80	Watling et alli, 1973
	< 150	Bombach et alli, 1994
	<100	este trabalho
Hg ₂ Cl ₂	150	Watling et alli, 1973
	130	este trabalho
HgCl ₂	< 250	Koksoy et alli, 1967
	220	Watling et alli, 1973
	260	este trabalho
HgO	270-535	Koksoy et alli, 1967
	160-495	Watling et alli, 1973
	150-380	este trabalho
HgS	300	Watling et alli, 1973
	280-400	Biester, 1994
	210-340	Koksoy et alli, 1967
	400	Bombach et alli, 1994
	300	este trabalho
Hg em Pirita	450	Watling et alli, 1973
Hg em Esfarelita	600	Watling et alli, 1973
Hg- humus	200-300	Biester, 1994
	200-300	este trabalho

O processo térmico fornece energia suficiente para que ocorra a quebra de ligações entre o mercúrio presente e a matriz, causando a liberação sucessiva do metal em sua forma elementar (Biester, 1994). Os detalhes dos processos físicos e químicos envolvidos são ainda desconhecidos. O espectrofotômetro de absorção atômica detecta Hg⁰, o que significa que Hg₂²⁺ and Hg²⁺ são reduzidos a Hg⁰ durante o processo de termodessorção.

Algumas diferenças podem ser observadas entre as faixas de temperatura e/ou temperatura correspondente ao valor máximo de absorbância para os

padrões de mercúrio obtidas neste trabalho e o de outros autores (Tabela 4). Isso pode ser explicado pelas diferenças nas condições experimentais utilizadas. Watling et alli, em 1973, por exemplo, usaram uma razão de aquecimento de 18°C/min, maior que a utilizada neste trabalho, e um vazão de gás carregador de 4L/min, muito maior que a utilizada neste trabalho. Como resultado, o sinal de Hg^0 , por exemplo, aparece no estudo desses autores antes (temperatura mais baixa) do que o obtido neste trabalho. As faixas de temperatura correspondentes à termodessorção de Hg_2Cl_2 e de HgS são comparáveis em ambos os trabalhos.

Observa-se pela Figura 20 que Hg^0 é facilmente distinguido das demais espécies estudadas, pois foi a única espécie que volatilizou abaixo de 100°C. A espécie de Hg_2^{2+} utilizada também se distingue facilmente das demais, pois é liberada à temperatura maior que o Hg^0 porém inferior a todas as demais espécies. Já as espécies de Hg^{2+} são liberadas em faixas de temperatura que se sobrepõem, todas entre 200 e 350°C, porém essas se distinguem das faixas de temperatura obtidas para Hg^0 e Hg_2^{2+} .

III.4.2 Termogramas de mercúrio ligado a substâncias húmicas

Para a obtenção de termogramas de mercúrio ligado a substâncias húmicas foram utilizadas amostras GER que apresentaram altos conteúdos de carbono total em testes preliminares (aproximadamente 9%). Foi feita extração de substâncias húmicas dessas amostras, pelo procedimento descrito no item III.3.1.2. Embora, utilizando-se esse procedimento, alguma perda de mercúrio ocorra nas etapas de extração e de precipitação, foram obtidos sinais de mercúrio no material obtido. Um exemplo de termograma obtido desse material está mostrados na Figura 21. Ele mostra uma faixa de temperatura de termodessorção do mercúrio entre 200 e 300°C, com um máximo de absorvância em aproximadamente 277°C. Essa faixa de temperatura para mercúrio ligado a substâncias húmicas foi a mesma obtida por Biester (1994). Possivelmente a temperatura correspondente ao valor máximo de absorvância depende do tipo de humus presente na amostra coletada. Esses termogramas

foram feitos na tentativa de se estabelecer uma faixa de temperatura característica para mercúrio ligado a substâncias húmicas, porém o sinal obtido está na mesma faixa de temperatura de sais de mercúrio, como o HgCl_2 e o HgO .

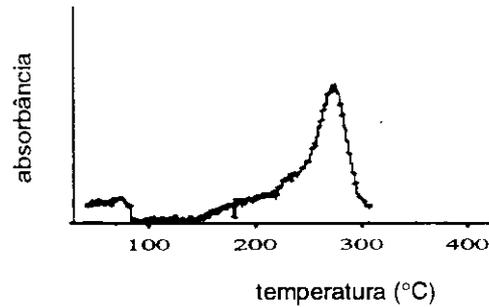


Figura 21. Termograma de substâncias húmicas extraídas de amostras GER.

III.5. Conclusões

Como diferentes espécies de mercúrio mostraram diferentes perfis de termodessorção utilizando-se o sistema TDAAS montado e otimizado neste trabalho, conclui-se que este pode ser utilizado para obtenção de informações sobre especiação de mercúrio em amostras sólidas, sobretudo sobre o estado de oxidação do mercúrio presente na espécie.

As faixas de temperatura de termodessorção de padrões de mercúrio não pode ser prevista pelas propriedades físico-químicas desses compostos, como pressão de vapor, por exemplo.

Capítulo IV

Investigações qualitativas de amostras contaminadas com mercúrio por TDAAS

IV.1. Introdução

IV.1.1 Mercúrio nos garimpos de ouro no Brasil

A utilização do mercúrio para extração de ouro iniciou-se nas Américas por volta do século XVI, para exploração do ouro e da prata mexicana, peruana e boliviana. No Brasil não há notícias de utilização do mercúrio no primeiro ciclo do ouro, iniciado por volta de 1695. Esse ciclo caracterizou-se pela exploração do ouro aluvionar e laterítico (pepitas) pelos bandeirantes em equipamentos gravíticos rudimentares [CETEM, 1991].

A partir de 1850, após a exaustão desses ricos depósitos, os quais produziram aproximadamente 800 toneladas de ouro, o mercúrio passou a ser utilizado e portanto lançado em quantidades cada vez maiores ao meio ambiente. A quantidade de mercúrio importada, sem finalidade específica de uso, chegou, em 1989, a 300 toneladas e foi, provavelmente, comercializada no garimpo de ouro. Os estados com maior atividade garimpeira são o Pará, Rondônia e Mato Grosso. "No pico dessa atividade, que passou de cerca de 6 t/ano para 100 t/ano em 1989, cerca de 1 milhão de pessoas trabalhavam nas áreas de garimpo utilizando como técnica básica a amalgamação por mercúrio. Esses dados revelam que o uso de mercúrio na mineiração de ouro foi duas vezes maior que na indústria e sugerem algumas situações críticas em relação à eventual contaminação por mercúrio em áreas garimpeiras" [Lacerda e Meneses, 1995].

IV.1.1.1 Garimpos de Poconé

O ouro laterítico que forma depósitos de pepitas na baixada Cuiabana,

Mato Grosso, foi explorado por bandeirantes ainda no século XVIII. A cidade de Poconé originou-se da descoberta das minas de Beripoconé em 1777, sendo portanto um dos exemplos dos trabalhos pioneiros na lavra do ouro Matogrossense [CETEM, 1991]. A cidade localiza-se a 90 km de Cuiabá, próximo à reserva ecológica do Pantanal, o que motivou vários estudos [CETEM, 1989; CETEM, 1991; Lacerda et alli, 1991a; Tümpling, 1995] sobre o impacto ambiental causado por esses garimpos nessa região, e ainda sobre processos de descontaminação de resíduos [Souza, 1989, Lins et alli, 1994].

A Figura 22 mostra um esquema do funcionamento de um garimpo de solo e rochas auríferas na cidade de Poconé.

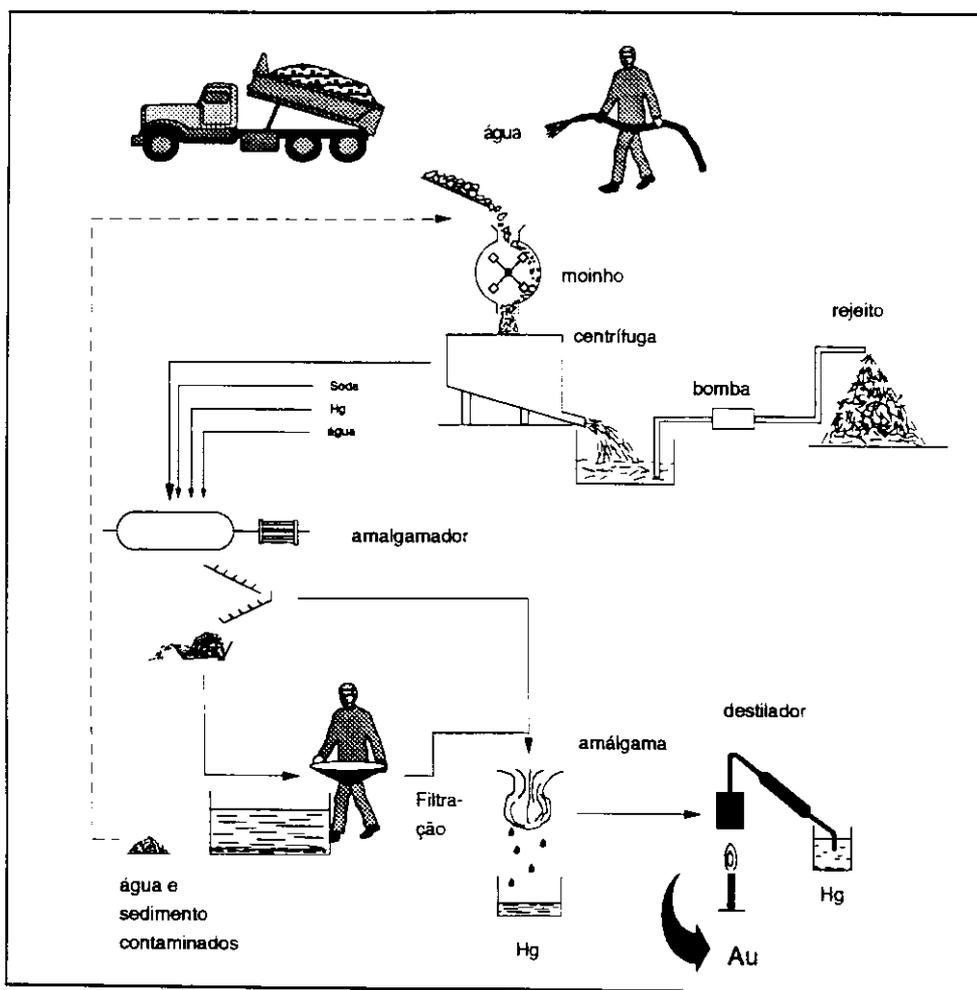
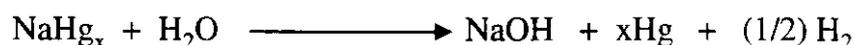
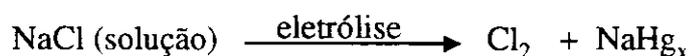


Figura 22. Etapas do beneficiamento do ouro e da utilização do mercúrio em garimpo de solo e rochas auríferas (adaptado de CETEM, 1989).

IV.1.1.2 Mercúrio nas indústrias cloro/soda

O método de produção do cloro e do hidróxido de sódio numa cuba eletrolítica com um catodo de mercúrio foi descoberto simultaneamente, em 1892, pelo americano H. Y. Castner e pelo austríaco K. Kellner [Farrar e Williams, 1977]. Esse método foi muito utilizado principalmente no continente Europeu até a década de 70, e em meados de 80 começou a ser substituído por outras tecnologias devido aos problemas ambientais causados pela contaminação por mercúrio gerada por essas indústrias.

De acordo com esse processo, numa cuba com mercúrio, a salmoura afluyente é parcialmente decomposta num compartimento (denominado eletrolizador) entre um anodo de grafite e um catodo móvel de mercúrio, formando cloro gasoso no anodo e o amálgama de sódio no catodo. As reações são [Bezerra, 1989]:



Uma cela, de 30 m² contém mais que 5,45 toneladas de mercúrio, o qual é circulado num sistema fechado e reutilizado indefinidamente. Porém, devido a ineficiências dessa operação, ocorre uma perda de 150 a 250 g de mercúrio por tonelada de cloro produzido. A soda cáustica produzida por esse processo contém por volta de 4 a 5 mg/kg de mercúrio. Uma vez que o cloro e a soda são utilizados em outros processos industriais e produtos, as indústrias cloro/soda que trabalham com esse tipo de processo são fontes potenciais de mercúrio no meio ambiente. Também o hidrogênio gasoso produzido nesse caso contém mercúrio. Este, se não for devidamente controlado, pode chegar emitir de 100 a 250 g de mercúrio por tonelada de cloro produzido [Mitra, 1986].

Muitos estudos estão sendo feitos para descontaminação de mercúrio em solos e sedimentos contaminados, entre eles, processos térmicos [Staiger e

Podlesak, 1983; Bernecker, 1989; Beyer et alli, 1990], processos que envolvem solubilização do mercúrio [Müller, 1983; Wallbank et alli, 1988; Behrends e Lorenz, 1989; Eberius, 1989; Neeße, 1990; Ball e Boateng, 1991, Lahoda et alli, 1991], sua amalgamação [Hess, 1994] ou ainda sua fixação [Shulz, 1989].

IV.2. Objetivos

- Avaliar a aplicabilidade do método TDAAS para especiação de mercúrio, em amostras reais;
- Estudar efeitos de matriz sobre a especiação de mercúrio;
- Investigar a aplicabilidade do método para estudo de cinética de reações com mercúrio.

IV.3. Materiais e Métodos

IV.3.1 Amostras

Como este projeto esteve inicialmente inserido em um convênio bilateral entre o Brasil e a Alemanha utilizaram-se amostras contaminadas com mercúrio desses dois países para testar as potencialidades do aparelho montado.

No caso do Brasil, optou-se pela coleta de amostras de garimpos de ouro, devido à relevância do problema de contaminação ambiental por mercúrio gerado por eles, como já foi citado anteriormente. Escolheu-se como objeto de estudo os garimpos da cidade de Poconé, Mato Grosso, devido aos contatos já estabelecidos com pessoas desse local o que facilitaria a realização da coleta de amostras. A localização da cidade de Poconé em relação à Cuiabá, capital do estado, está representada na Figura 23.



Figura 23. Localização da cidade de Poconé em relação à Cuiabá, capital do Mato Grosso.

A Alemanha, por sua vez, também apresenta problema sério de contaminação por mercúrio. Com a desativação de indústrias na região da antiga Alemanha Oriental, como por exemplo as indústrias de produção cloro/soda e acetaldeído, que utilizavam mercúrio em sua linha de produção, a Alemanha deparou-se com uma quantidade muito grande de rejeitos contaminados, entre eles áreas de solo a céu aberto nas redondezas de prédios dessas fábricas. Optou-se portanto pelo estudo de amostras de solo desses locais contaminados com mercúrio, e escolheu-se, para coleta de amostras, também devido a contatos já estabelecidos, uma indústria em processo de desativação próximo à cidade de Halle, mostrada na Figura 24.

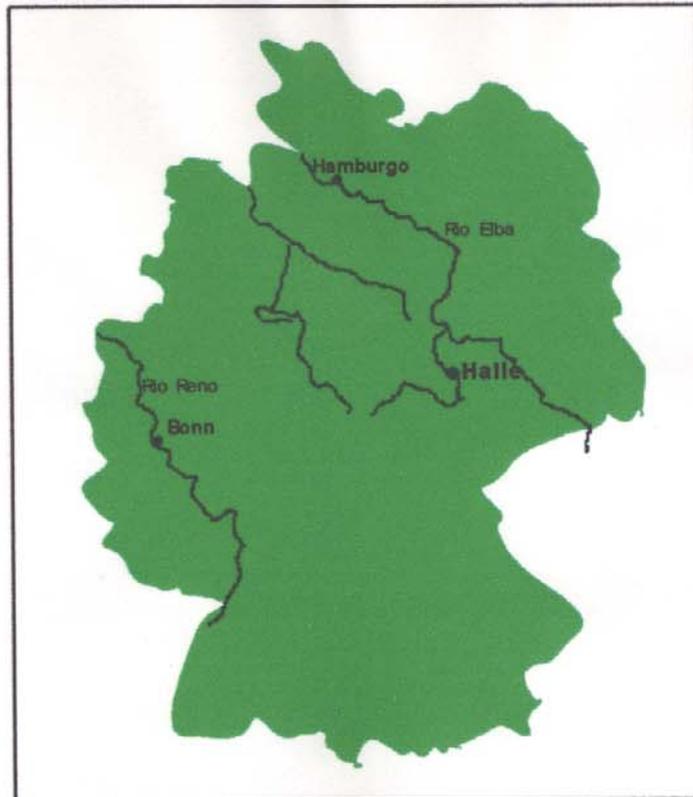


Figura 24. Localização da cidade de Halle, na Alemanha.

IV.3.1.1 Amostras contaminadas de garimpos de Poconé

O material chamado de rejeito (Fig. 22) é armazenado, nos garimpos da cidade de Poconé, em tanques de cimento, geralmente cobertos com água. Algumas vezes garimpeiros ainda trabalham dentro desses tanques, utilizando batéias, na tentativa de extrair algum ouro remanescente.

Foram coletadas amostras desses tanques de rejeito, de cinco diferentes garimpos (BRA1 a BRA5) ao redor da cidade de Poconé, estado do Mato Grosso, no dia 8 de outubro de 1993. De cada tanque foram coletadas três amostras, em posições e a profundidades aleatórias, uma vez que esses resíduos são depositados aleatoriamente nesses tanques. Estas foram coletadas com ajuda de espátulas e colocadas em vidros escuros. A localização desses cinco garimpos, ao redor da cidade de Poconé, está mostrada na Figura 25.

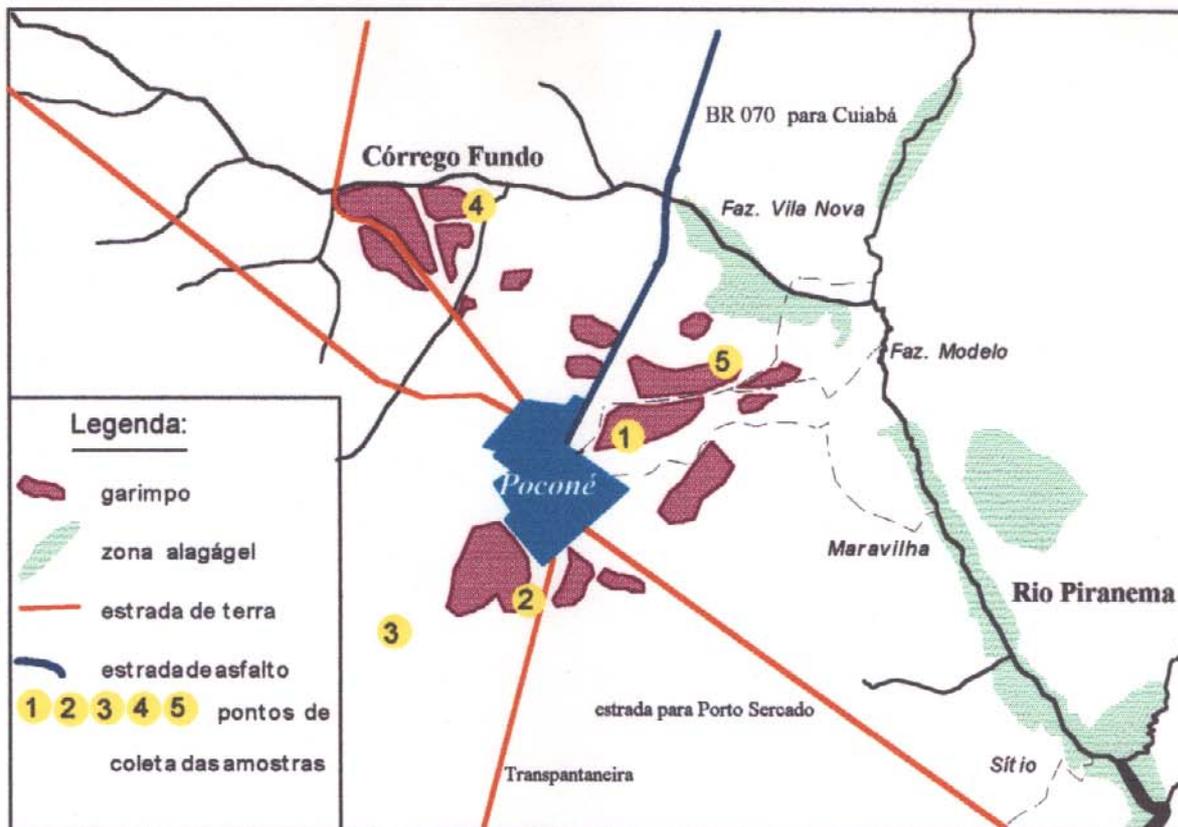


Figura 25. Localização dos garimpos ao redor de Poconé nos quais foram coletadas amostras.

Um dos garimpos, BRA5, apresentava indícios de alta contaminação por mercúrio, uma vez que foram observadas gotículas do metal na espátula utilizada para coleta. Outro, BRA4, foi o único tanque de coleta que não estava coberto por água, e se encontrava num garimpo desativado.

As amostras coletadas pertencem ao grupo geológico Cuiabá (Oliveira e Campos, 1991), correspondente a uma crosta ferruginosa portadora de ouro. Segundo estes autores, o material é rico em óxidos e hidróxidos de ferro. Os componentes mineralógicos do perfil laterítico são sericita, quartzo, caulinita, goetita, hematita e gibsita.

IV.3.1.2 Amostras contaminadas de uma indústria cloro/soda

Onze amostras da Alemanha, GER1 a GER11, foram coletadas nas vizinhanças de um prédio inativado de uma produção cloro/soda de uma indústria próxima à cidade de Halle, na Alemanha. O local de amostragem foi escolhido baseando-se em evidências históricas de que deposições sem controle de mercúrio foram feitas nessa área. As amostras foram coletadas em pontos e a profundidades aleatórias ao redor do prédio. As amostras GER7 e GER8 foram coletadas em frente a entradas do prédio, onde percebia-se a olho nu a presença de mercúrio metálico. Elas foram armazenadas em vidros escuros.

Relatório geológico da área descrevem-na como uma bacia constituída da camadas antigas de arenito, composto principalmente de quartzo. A sequência natural de camadas mostra uma estratificação alternada de argila-lama e areia. As camadas superficiais são sedimentos soltos do terciário e quaternário, os quais sofreram intensas influências antrópicas. Encontram-se também rochas calcáreas nessa área [MUEG, 1993].

IV.3.2 Testes de caracterização físico-química das amostras coletadas

Foram feitos uma série de testes com todas as amostras coletadas com a finalidade de se obter dados que as caracterizassem física e quimicamente, com o intuito de auxiliar a interpretação de seus termogramas e possibilitar uma melhor comparação entre elas. Os testes realizados foram:

IV.3.2.1 Umidade

Pesou-se em balança analítica aproximadamente 1 grama de cada amostra homogeneizada (em triplicata), colocou-se em um recipiente de cerâmica e aqueceu-se até 100°C em estufa por uma noite. Deixou-se esfriar em dessecador e pesou-se novamente. Aqueceu-se novamente as amostras até 100°C até

verificar-se peso constante após o esfriamento. Por diferença de peso calculou-se a umidade (em porcentagem) das amostras.

IV.3.2.2 pH

As medidas de pH foram feitas a partir de suspensões de solo (5 g para 5 ml de água deionizada pré aquecida) [McLean, 1982] utilizando um pHmetro digital DIGT 610 (WTW).

IV.3.2.3 Tamanho de partículas

A composição mineralógica, tanto das amostras BRA como das amostras GER, é bastante arenosa. Para avaliar se a diferença entre essa arenosidade era significativa (partículas > 63 μm), peneirou-se, através de um sistema de peneiras automáticas, aproximadamente 200 g de cada amostra com uma peneira de 63 μm e calculou-se a porcentagem de areia presente.

IV.3.2.4 Mercúrio total

Como o mercúrio seria determinado nessas amostras com o sistema TDAAS apenas qualitativamente, foi também necessária a determinação quantitativa, que foi feita pelo método de digestão, geração de vapor de mercúrio e detecção por absorção atômica (CVAAS).

Foi determinado mercúrio total depois de digestão de aproximadamente 2 gramas de cada amostra com HNO_3 (Wilken e Hintelmann, 1990), redução com SnCl_2 e detecção num espectrofotômetro de absorção atômica (Hatch e Ott, 1968) Perkin Elmer modelo 580. Esse espectrofotômetro já era dotado de um acessório para a redução do mercúrio e arraste do vapor para a cela, e também de uma etapa de pré concentração em fios de ouro, para ser utilizada no caso de

análise de amostras com concentrações mais baixas de mercúrio (< 5 mg/kg). As amostras BRA foram medidas utilizando-se a etapa de pré concentração, para a análise das amostras GER esta não foi utilizada.

IV.3.2.5 Carbono orgânico total

Para determinação de carbono orgânico total utilizou-se e um aparelho LECO CR 412, o qual mede carbono total e carbono inorgânico em amostras sólidas. Carbono total (carbono orgânico + carbono inorgânico) foi medido pela oxidação a CO₂ de aproximadamente 300 mg de amostra, colocada em um barquinho de cerâmica, a 1350°C, em ambiente oxigenado. Os gases da amostra passam através de dois tubos para remoção de umidade, um contendo Anhydron[®] e outro com Mg(ClO₄)₂, e depois são levados para a cela de detecção por infravermelho onde o CO₂ é detectado. Para determinação de carbono orgânico, a amostra é pré-tratada com HCl para remoção de carbonatos antes de ser inserida no forno de combustão. O aparelho foi sempre calibrado com CaCO₃.

IV.3.2.6 Perda por ignição

Não foi possível de ser medida a porcentagem de carbono orgânico nas amostras GER com o aparelho LECO, devido a interferências oriundas do pré-tratamento com HCl para remoção de carbonatos. Ao invés disso, foi medida a "perda por ignição", ou seja, a perda de massa por aquecimento a 500°C por uma hora, dado este sugerido como indicação da quantidade de matéria orgânica.

IV.3.2.7 Íons

Foi feita a determinação de ânions extraídos com água dessas amostras com o objetivo de se obter possíveis correlações com as demais análises, e dessa forma aprimorar uma posterior discussão sobre espécies e/ou concentração de mercúrio nelas.

A extração dos íons cloreto, nitrato e sulfato, amônio, nitrito e fosfato foi conduzida pelo seguinte procedimento: pesou-se de um a dois gramas de amostra, colocou-se em tubos de ensaio, e fêz-se duas extrações com 3 ml de água deionizada. A segunda extração foi mecânica, por uma noite. Centrifugaram-se as amostras e filtrou-se o sobrenadante num filtro de cerâmica de porosidade fina (10-16 μm). Diluiu-se o filtrado para 10 ml em balão volumétrico.

As determinações dos íons foram feitas no laboratório de análises químicas (Chemie I) do departamento de Química Ambiental do GKSS.

Cloreto, nitrato e sulfato foram determinados por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (Ionex Chromatography- Dionex 2000i). Foi usada a coluna Dionex IonPac AS3 e detecção por condutividade.

Amônio, nitrito e fosfato foram determinados por um Sistema de Análise por Injeção em Fluxo comercial (AQUATEC 5400 Analyser- Tecator) com detecção fotométrica. Os reagentes utilizados foram:

Para determinação de amônio: NaOH 0,5 M; uma mistura de indicadores da AQUATEC "Nred".

Para determinação de nitrito: NH_4Cl , CuSO_4 , sulfanilamida e N(1-naftil) etilenodiamida.2 H_2O .

Para determinação de fosfato: molibdato de amônio, sulfato de hidrazina ($\text{N}_2\text{H}_6\text{SO}_4$) e cloreto estano (SnCl₂).

IV.4. Resultados e discussão

IV.4.1 Caracterização físico-química das amostras BRA e GER

Os resultados dos testes para caracterização físico-química das amostras BRA e GER, descritos nos itens anteriores (de IV.3.2.1 a IV.3.2.7) estão mostrados nas tabelas 5 e 6.

Tabela 5: Caracterização físico-química das amostras da Alemanha (GER) e do Brasil (BRA).

amostra	pH	umidade (%)	tamanho de partícula		mercúrio total (mg/kg)	carbono total (%)	perda por ignição (%)
			(< 63 µm) (%)	(> 63 µm) (%)			
GER1	8.01	4,41	10	87	109	4,42	2,83
GER2	8.12	9,74	18	78	86	2,37	2,77
GER3	8.49	9,84	15	83	513	8,26	4,21
GER4	8.51	8,96	5	95	559	4,17	2,79
GER5	8.57	9,32	19	82	99	2,06	1,97
GER6	8.57	9,92	10	88	60	2,02	2,35
GER7	9.33	9,19	4	92	33184	1,71	1,61
GER8	9.32	10,59	3	94	46536	1,6	1,96
GER9	9.44	9,63	17	77	43	1,66	1,74
GER10	8.69	5,76	15	83	27	<0,01	0
GER11	8.27	20,67	22	69	299	9,89	4,35
BRA1	8.59	2,94	6	94	4	<0,01	0
BRA2	7.92	4,75	10	86	16	<0,01	0
BRA3	7.58	2,67	4	95	14	<0,01	0
BRA4	7.34	1,31	8	91	13	<0,01	0
BRA5	8.33	3,68	24	70	805	<0,01	0
DP (%)*	2.6	3.1	3	4	14	13,8	14

* média das estimativas do desvio padrão, em termos relativos

Tabela 6: Concentração de íons nas amostras GER e BRA.

amostra	cloreto (mg/kg)	nitrito-N (mg/kg)	sulfato (mg/kg)	amônio-N (ng/g)	nitrito-N (ng/g)	fosfato-P (ng/g)
GER1	135,67	15,56	1094,74	6,65	<0,17	0,16
GER2	72,66	163,13	785,16	5,75	<0,17	<0,17
GER3	12,62	638,83	58,74	4,49	0,67	0,17
GER4	33,70	9,35	73,37	n.d.	n.d.	n.d.
GER5	16,38	3,67	61,58	n.d.	n.d.	n.d.
GER6	18,97	11,81	130,17	3,05	<0,17	0,29
GER7	109,15	1074,65	59,15	7,86	1,30	<0,17
GER8	1091,53	19,92	61,86	4,42	<0,17	<0,17
GER9	97,56	9,09	105,49	2,18	0,26	<0,17
GER10	27,71	2,53	36,14	n.d.	n.d.	n.d.
GER11	328,57	56,00	754,29	3,89	1,97	<0,17
BRA1	13,14	0,81	8,90	3,18	<0,17	<0,17
BRA2	7,73	0,46	2,22	n.d.	n.d.	n.d.
BRA3	5,04	0,21	2,58	0,54	<0,17	<0,17
BRA4	9,31	1,47	6,86	n.d.	<0,17	n.d.
BRA5	8,33	0,39	2,19	1,29	<0,17	0,10

* n.d. - não determinado

Em geral, as amostras do Brasil são um pouco mais arenosas e contêm concentrações de mercúrio total mais baixas que as amostras da Alemanha. Não foi observada uma correlação direta do tamanho de partículas com a quantidade de mercúrio total das amostras, provavelmente porque o mercúrio presente nessas amostras foi adicionado diretamente a este material, aleatoriamente, e não houve tempo para que ocorresse uma lixiviação deste e a permanência apenas do mercúrio de alguma forma fixo. Algumas amostras mostram uma tendência de maior fixação do mercúrio em partículas menores, como são os casos das amostras GER11 e BRA5.

A maioria das amostras GER contêm mercúrio na faixa de 26 a 500 mg/kg, com duas amostras mostrando valores de 33.000 e 46.000 mg/kg. Essas amostras foram coletadas nas entradas do prédio, onde provavelmente mercúrio elementar caiu ocasionalmente durante o transporte através das portas. Essas

duas amostras são mais arenosas que as demais, o que concorda com seus baixos valores de carbono total de perda por ignição. Excluindo-se essas duas amostras, pode-se ver uma tendência de correlação entre carbono total e perda por ignição com o conteúdo de mercúrio total nas amostras GER. Isso sugere uma interação entre o mercúrio e o conteúdo de carbono, possivelmente substâncias húmicas.

As amostras BRA contêm entre 3 e 16 mg/kg de mercúrio; apenas uma mostrou valor bem mais alto, de 800 mg/kg (BRA5). Esse valor alto sugere que, nesse tanque, garimpeiros tenham trabalhado com mercúrio metálico recentemente, suposição também reforçada pela presença de pequenos frascos contendo mercúrio ao redor do local, o que não foi visto nos outros locais de amostragem. Essas amostras são arenosas com conteúdo de carbono abaixo do limite de detecção (0,01%).

O pH das amostras GER foram mais altos que os obtidos para as amostras BRA, devido à presença de carbonato [MUEG, 1993]; as amostras BRA mostraram valores de umidade mais baixos que as amostras GER.

Os resultados da determinação de íons mostram claramente uma maior quantidade de todos eles nas amostras GER. Os dados de cloreto e nitrato por exemplo, mostram alguma correlação com o conteúdo de mercúrio, como se vê pelos valores de cloreto e sulfato para as amostras GER8 e GER7 respectivamente, e de ambos (cloreto e nitrato) para a amostra B11. Isso pode ser melhor observado nas Figuras 26 e 27. Isso significa que esses ânions (e seus respectivos cátions) são resultado de contribuição antrópica de outras substâncias além de mercúrio.

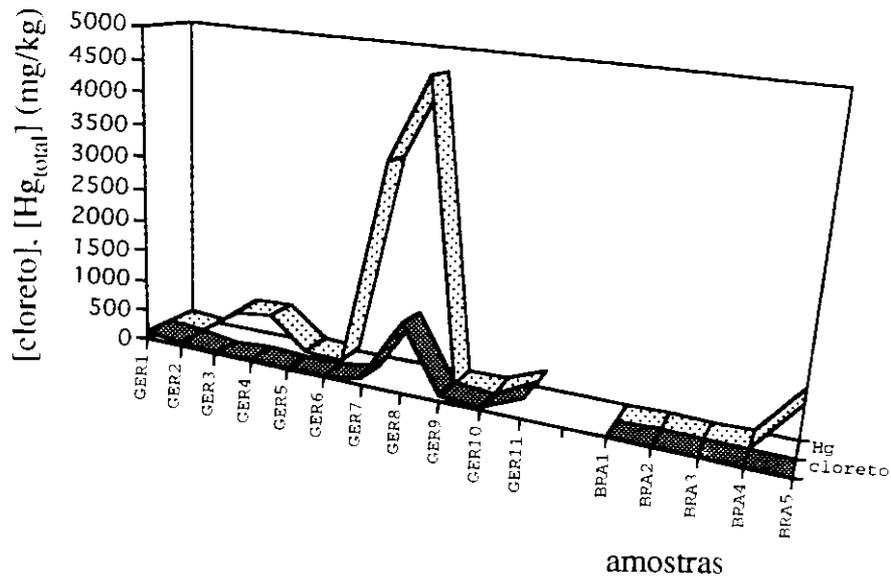


Figura 26. Gráfico mostrando os conteúdos de mercúrio total e de cloreto das amostras GER e BRA.

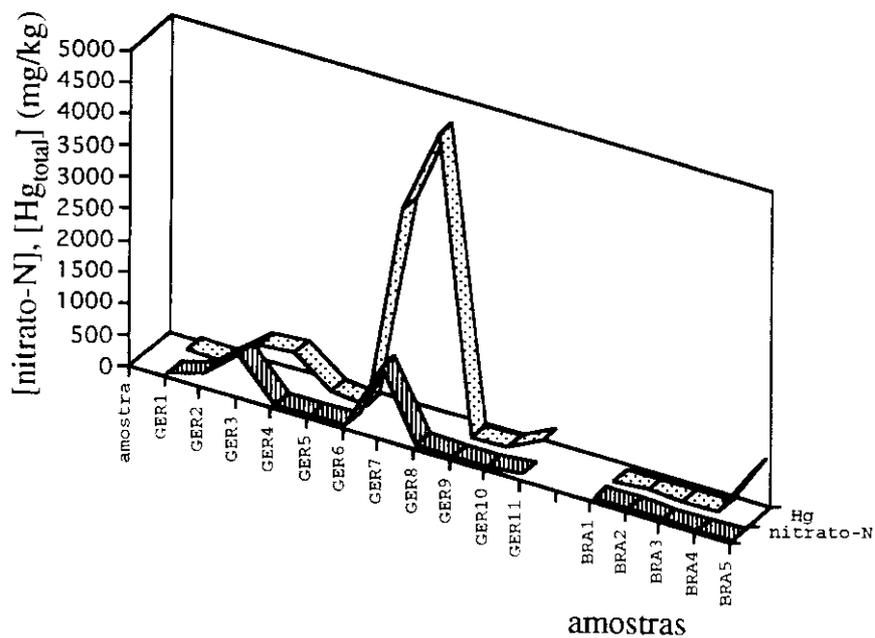


Figura 27. Gráfico mostrando os conteúdos de mercúrio total e de nitrito das amostras GER e BRA.

IV.4.2 Termogramas das amostras contaminadas de garimpos e de uma indústria cloro/soda

Foram feitos termogramas pelo menos em duplicata das amostras coletadas nos garimpos de Poconé, Mato Grosso, Brasil (BRA) e das amostras coletadas ao redor de um prédio desativado de produção de cloro/soda de uma indústria da região do Halle, Alemanha (GER). As amostras foram homogêneas na medida do possível em um moinho de bolas refrigerado a -4°C . As concentrações de mercúrio total obtidas por CVAAS serviram como ponto de partida na escolha das quantidades de amostras a serem usadas para se obterem os termogramas.

Os termogramas mais representativos obtidos para essas amostras estão mostrados nas Figuras 28 e 29.

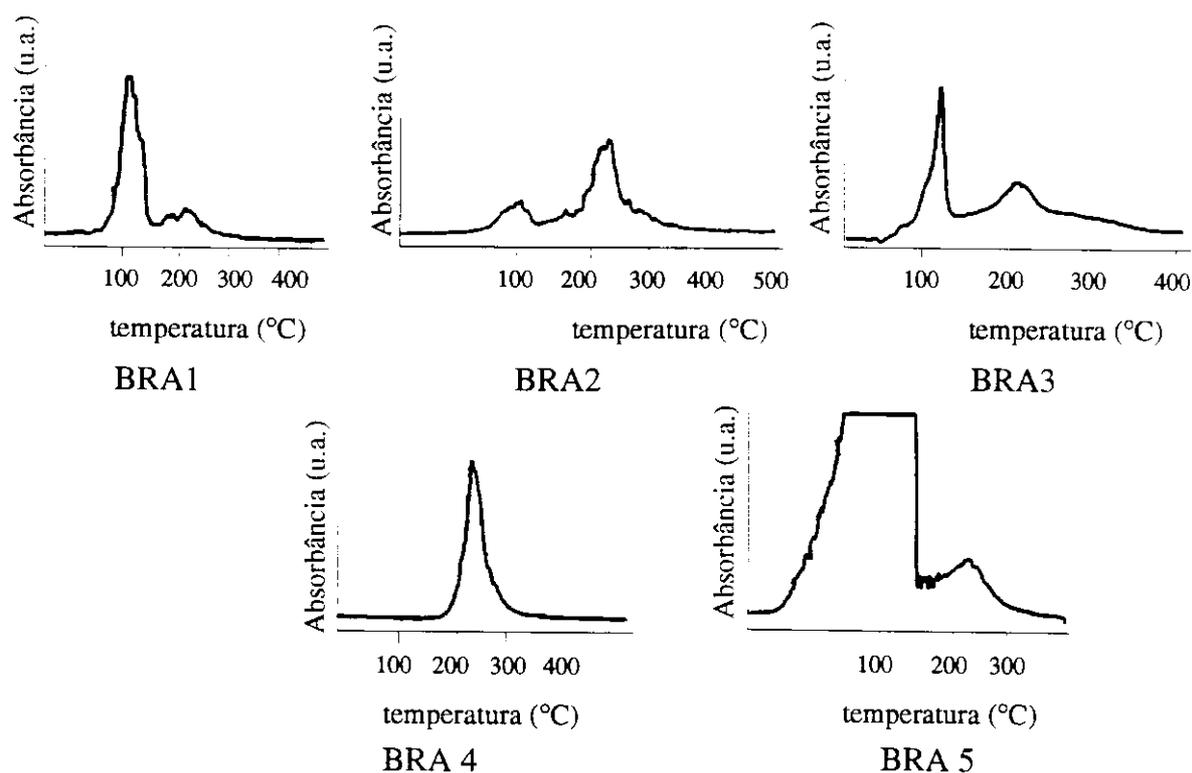


Figura 28. Termogramas de amostras contaminadas de garimpos de Poconé, MT, Brasil (BRA).

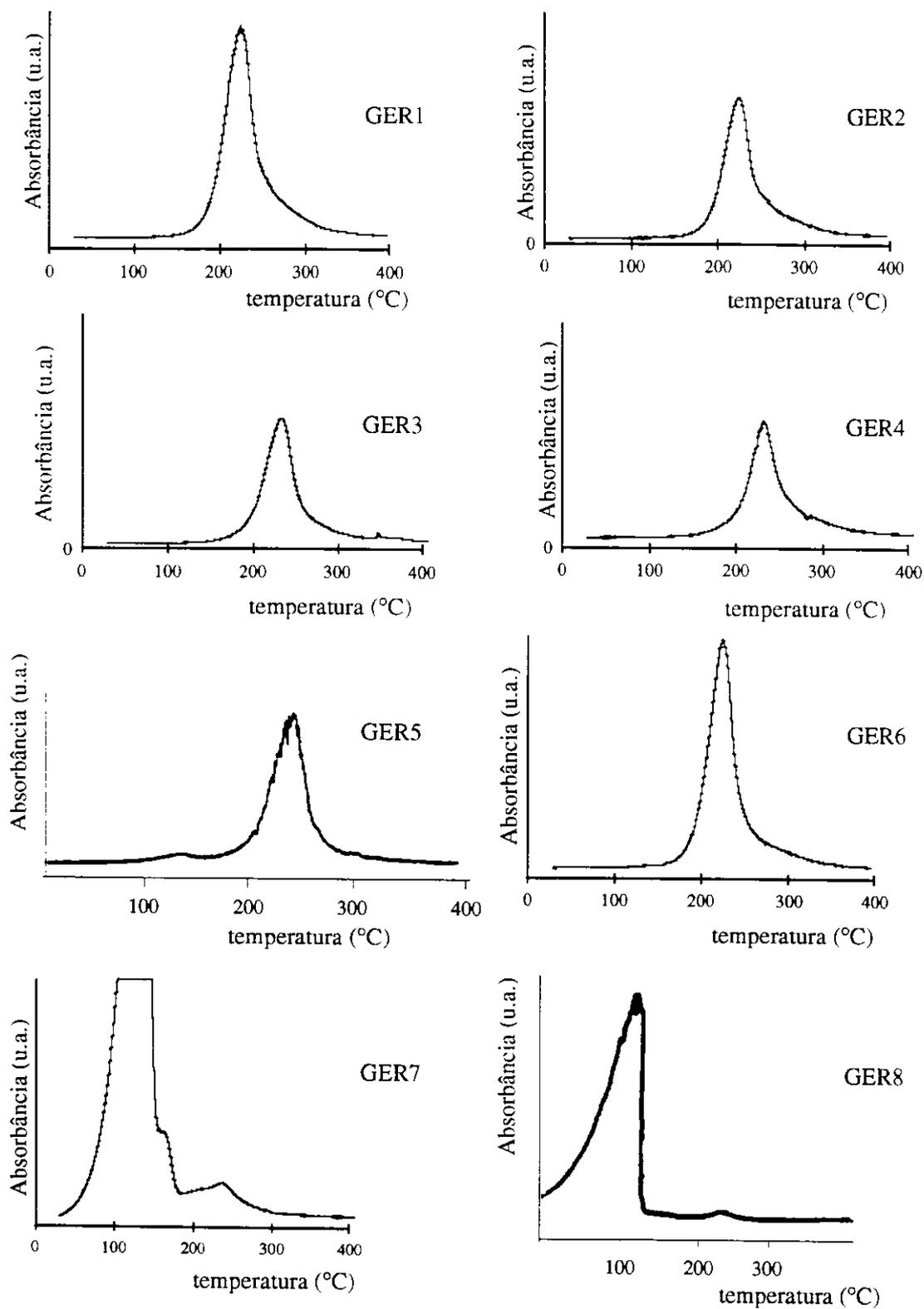


Figura 29. Termogramas de amostras contaminadas (GER) de uma indústria cloro/soda da próxima à Halle, Alemanha .

Apenas a amostra brasileira BRA5 (Fig. 28), a mais contaminada, mostrou presença de apenas Hg^0 . Um pico largo entre 200 e 300°C também pode ser visto no termograma dessa amostra, muito provavelmente devido à oxidação do mercúrio. A amostra BRA4 mostrou somente um pico, entre 200 e 300°C, correspondente a Hg^{2+} , conforme comparação com os padrões de mercúrio (Fig. 20). Essa amostra foi coletada no único tanque que não estava coberto com água, o qual parecia abandonado, diferentemente de todos os outros. Provavelmente, o Hg^0 adicionado ao solo é parcialmente volatilizado e parcialmente oxidado, quer dizer, o sinal na região de Hg^{2+} é do mercúrio oxidado remanescente. As outras três amostras mostraram um sinal imediatamente acima de 100°C. Esse sinal é muito provavelmente resultado da mistura de Hg_2^{2+} e Hg^0 , uma vez que ele não é simétrico. Isso concorda muito bem com a faixa de temperatura obtida para a matriz BRA contaminada artificialmente com Hg_2^{2+} .

Todas as amostras GER mostraram sempre um sinal entre 200 e 300°C, muitas como único sinal. Algumas vezes um pico bem pequeno a temperatura mais baixa, ou um ombro a temperatura mais alta foram também observados. Somente duas amostras, as altamente contaminadas GER7 e GER8 mostraram o sinal correspondente a Hg^0 , e um pequeno sinal, como o das outras amostras, entre 200 e 300°C. A amostra GER7 mostra um sinal que avança entre 100 e 200°C, indicando também a presença de Hg_2^{2+} . Como essas amostras são muito heterogêneas, houve dificuldades de se obter termogramas reprodutíveis, pois foi necessário utilizarem-se quantidades mínimas para se obter os termogramas. Muitos termogramas dessas amostras foram feitos e, além dos sinais mais frequentes já citados, esporadicamente um sinal intenso de Hg_2^{2+} também foi detectado. O sinal por volta de 100°C é Hg^0 , uma vez que mercúrio metálico pode ser visto até mesmo a olho nu. A temperatura correspondente ao valor máximo de absorvância variou entre 230 e 260°C.

Os termogramas de substâncias húmicas extraídas de amostras GER, mostrados na Figura 21, mostram uma faixa de temperatura de termodessorção do mercúrio levemente deslocada para temperaturas mais altas comparando-se com os sinais obtidos entre 200 e 300°C das amostras originais. Essa faixa de

temperatura para mercúrio ligado a substâncias húmicas também foi obtida por obtida por Biester (1994).

No caso da amostra GER10, na qual não foi detectado carbono, a faixa de temperatura é a mesma obtida para o padrão HgCl_2 . A presença de diferentes interações de mercúrio com substâncias orgânicas e inorgânicas é bastante provável considerando-se que essas amostras são provenientes de um processo eletrolítico cloro/soda e altas concentrações de cloreto foram encontradas.

Em geral, somente as amostras GER altamente contaminadas (> 30.000 mg/kg de mercúrio) mostraram sinal abaixo de 100°C . Mesmo em amostras bastante contaminadas como GER4 e GER11, com 560 e 300 mg/kg de mercúrio respectivamente, não foi detectado sinal representativo abaixo da faixa de 200 a 300°C . Amostras BRA com menores conteúdos de mercúrio total (BRA1, BRA2 e BRA3 por exemplo, com 3, 16 e 13 mg/kg de mercúrio respectivamente, mostraram picos antes dessa faixa. Tudo indica que Hg^0 , fonte da contaminação em ambos os casos, é oxidado com o tempo, e a extensão dessa oxidação é maior para as amostras GER.

A oxidação do Hg^0 em resíduos de indústrias cloro/soda, que utilizam no processo eletrolítico soluções concentradas de NaCl , parece evidente, uma vez que ela é favorecida pela complexação do mercúrio com íons cloreto e que íons hipoclorito, altamente oxidantes, devem ser formados nesse meio durante o processo eletrolítico. Esse resultado concorda com estudos recentes [Magalhães e Tubino, 1995] que mostram que mercúrio metálico pode ser facilmente oxidado por oxigênio molecular em solução aquosa na presença de espécies como o cloreto, que complexam com o mercúrio formando HgCl_4^{2-} .

Já no caso das amostras provenientes de garimpos, nas quais estão ausentes os agentes complexantes, essa oxidação não era esperada. Em geral, os estudos do impacto ambiental causado pela utilização de mercúrio em garimpos de ouro, considera que, parte desse mercúrio é liberada para a atmosfera como vapor de mercúrio metálico e parte permanece no solo ou é arrastado para os rios também como mercúrio metálico. Para os cálculos de estimativas de emissão do mercúrio para a atmosfera por atividade garimpeira, como por exemplo os dados mostrados na Tabela 1 do Capítulo 1, considerou-se que 55%

do Hg^0 usado em garimpos foi liberado para a atmosfera e o restante foi provavelmente perdido para os rios ou permanece no solo, na forma metálica [Lacerda e Pfeiffer, 1992; Pfeiffer et alli, 1990]. A ocorrência de oxidação mostrada neste trabalho põe em questionamento as afirmações de que as principais reações químicas da forma iônica do mercúrio ocorrem na atmosfera [Iverfeld e Lindqvist, 1986; Schroeder et alli, 1991]. Esses dados indicam que a oxidação do mercúrio também deveria ser considerada nos demais reservatórios e a extensão de sua ocorrência melhor entendida. Dessa forma os dados de estimativas de emissão de mercúrio para a atmosfera, rios e lagos, por exemplo, representariam melhor a realidade, resultando em uma melhor compreensão do transporte do mercúrio entre os reservatórios.

IV.4.3 Reações de óxido redução em matrizes sólidas

Observou-se que o perfil da termodesorção de matrizes GER e BRA contaminadas artificialmente com padrões de mercúrio mudava em função do tempo, e que essa mudança parecia ser dependente da matriz. Para estudar esse efeito, foram utilizadas as mesmas amostras preparadas de padrões de Hg^0 , Hg_2Cl_2 e HgCl_2 , em matrizes BRA e GER, descritas no ítem III.1.1. Algumas diferenças básicas entre essas matrizes já haviam sido estudadas nos testes de caracterização físico-química, o que possibilita então uma melhor comparação entre os efeitos delas sobre as espécies de mercúrio. Foram feitos termogramas periódicos dessas amostras até que não mais se observasse mudanças no perfil de termodesorção do mercúrio.

IV.4.3.1 Adição de Hg^0 às matrizes BRA e GER

Os termogramas obtidos das matrizes BRA e GER em diferentes tempos após a adição de Hg^0 estão mostrados na Figura 30. Com a adição de Hg^0 à matriz GER foi observada a oxidação total de Hg^0 para Hg^{2+} , com a formação de um pico largo com dois máximos de absorbância. Os três últimos termogramas mostraram problemas de reprodutibilidade, muito provavelmente devido à dificuldade de homogeneização de pequenas gotas de Hg^0 no seio da amostra. Depois de 65 dias todo o Hg^0 havia sido transformado em Hg^{2+} , porém focos de não homogeneidade poderiam eventualmente ser encontrados como é mostrado no termograma após 63 dias. Em termogramas feitos após 65 dias, sinal de Hg^0 foi raramente encontrado. O pico largo formado sugere a presença de pelo menos duas espécies diferentes de Hg^{2+} , ligadas diferentemente à matriz. Essas espécies também aparecem em outros padrões no decorrer deste trabalho.

No caso da matriz BRA, com a adição de Hg^0 , um sinal na região de Hg_2^{2+} foi observado, e também um pico largo entre 200 e 300°C, correspondente a espécies de Hg^{2+} . O último termograma obtido foi muito similar ao termograma da amostra BRA3, mesmo em pequenos detalhes, como o formato do primeiro pico. Isso sugere similaridade da reação ocorrida na matriz preparada artificialmente e na amostra coletada, indicando que Hg^0 adicionado é parcialmente oxidado a Hg_2^{2+} e Hg^{2+} . Parece que na matriz BRA a oxidação do mercúrio para Hg_2^{2+} é promovida por algum agente oxidante, oxidando primeiro a Hg_2^{2+} e então a Hg^{2+} . Esse oxidante poderia ser Fe^{2+} , na forma de FeO , o qual foi encontrado em solo dessa região a uma concentração de até 1,63% [Oliveira e Campos, 1991]. Também é possível a ocorrência de uma oxidação do Hg^0 para Hg^{2+} e uma posterior redução deste para Hg_2^{2+} .

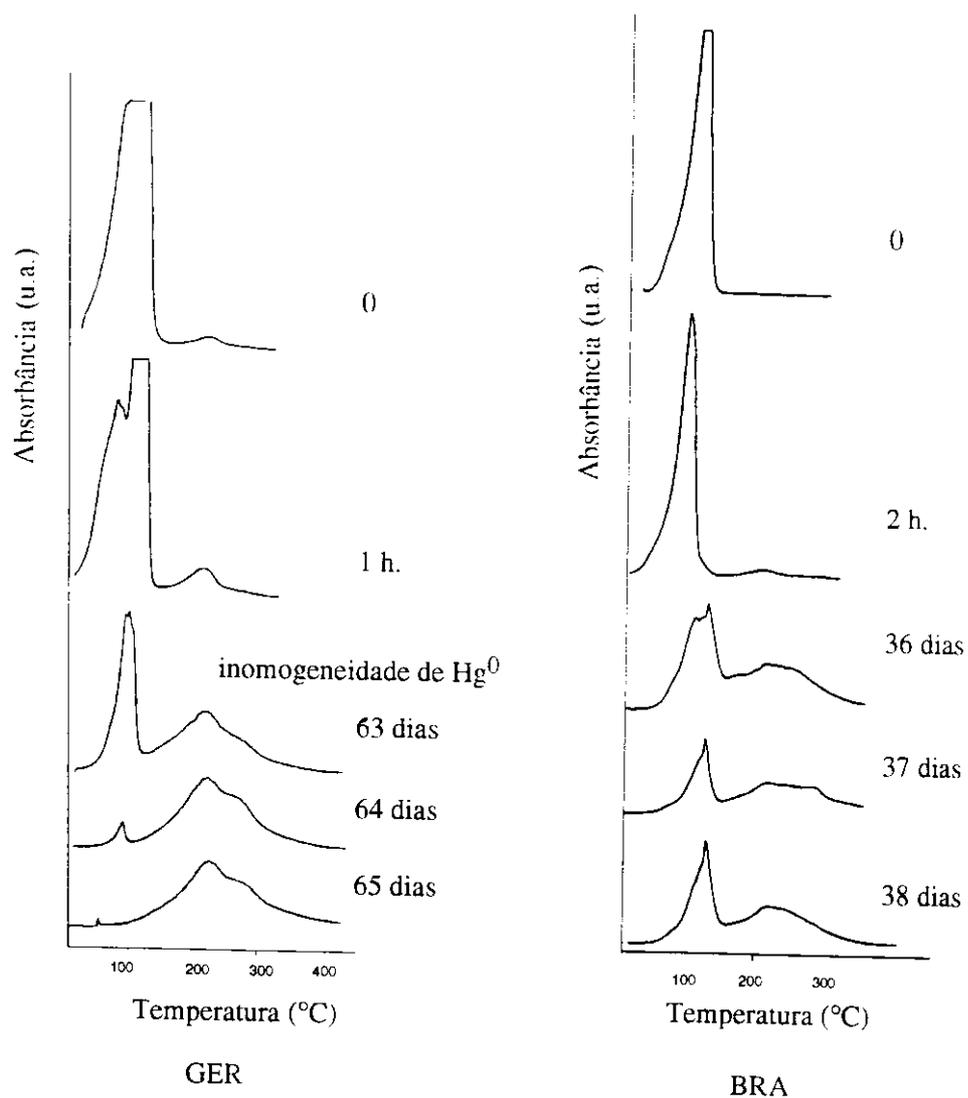


Figura 30. Termogramas de amostras obtidas pela adição de Hg^0 às matrizes GER e BRA.

IV.4.3.2 Adição de Hg_2^{2+} às matrizes BRA e GER

Na Figura 31 estão os termogramas que mostram o efeito temporal ocorrido com Hg_2^{2+} nas duas matrizes.

Observa-se a ocorrência de oxidação em ambas as matrizes. Na matriz BRA ocorreu uma oxidação parcial do Hg_2^{2+} adicionado desde o primeiro termograma, e esse perfil de termodessorção manteve-se até o último termograma.

Na matriz GER pode-se observar com clareza uma oxidação quase total do Hg_2^{2+} adicionado, formando pelo menos duas espécies de Hg^{2+} , com máximos de absorvância entre 200 e 300°C.

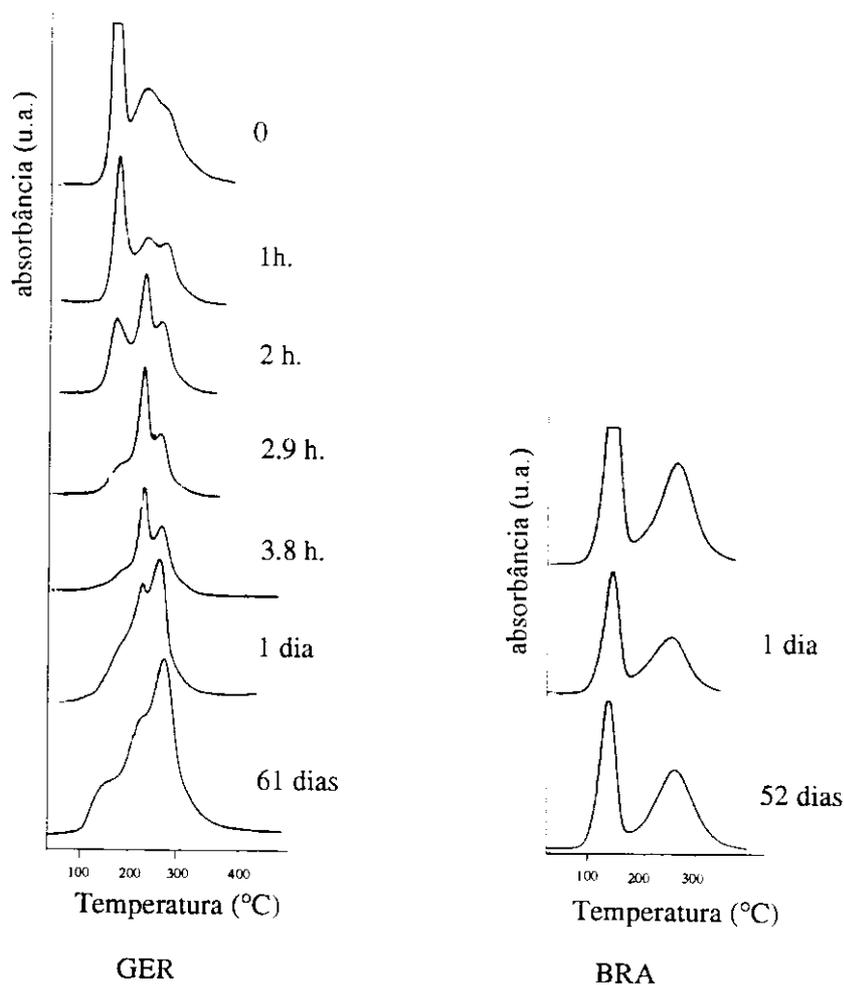


Figura 31. Termogramas de amostras obtidas pela adição de Hg_2Cl_2 às matrizes GER e BRA.

IV.4.3.3 Adição de Hg^{2+} às matrizes BRA e GER

A Figura 32 mostra o efeito temporal ocorrido com Hg^{2+} nas duas matrizes.

Com a adição de HgCl_2 à matriz GER, observou-se, do primeiro ao último termograma, uma conversão entre duas espécies de Hg^{2+} . Essas espécies foram também detectadas quando Hg_2^{2+} foi adicionado à matriz GER (Fig. 31a). Na matriz BRA observou-se um comportamento bem diferente. A sequência de termogramas mostrou uma redução de Hg^{2+} para Hg_2^{2+} . A temperatura correspondente ao primeiro pico é idêntica à obtida pela adição de Hg_2^{2+} à matriz BRA. Observou-se também um deslocamento do sinal de Hg^{2+} para temperaturas um pouco mais baixas e a persistência de um ombro à temperatura correspondente ao pico original de HgCl_2 .

A redução do Hg^{2+} para Hg_2^{2+} observada neste teste poderia ter sido provocada tanto por fatores abióticos, como a oxidação de Fe^{2+} a Fe^{3+} por exemplo, como por fatores bióticos, ou ainda uma combinação de ambos. A hipótese de uma redução mediada por microrganismos foi testada através de um ensaio onde adicionou-se clorofórmio à uma matriz BRA à qual havia sido adicionado HgCl_2 . Supunha-se que o clorofórmio inibiria os microrganismos presentes e que possivelmente não ocorreria a redução do Hg^{2+} . Porém o que se observou foi uma redução ainda mais acentuada, promovida pelo próprio clorofórmio.

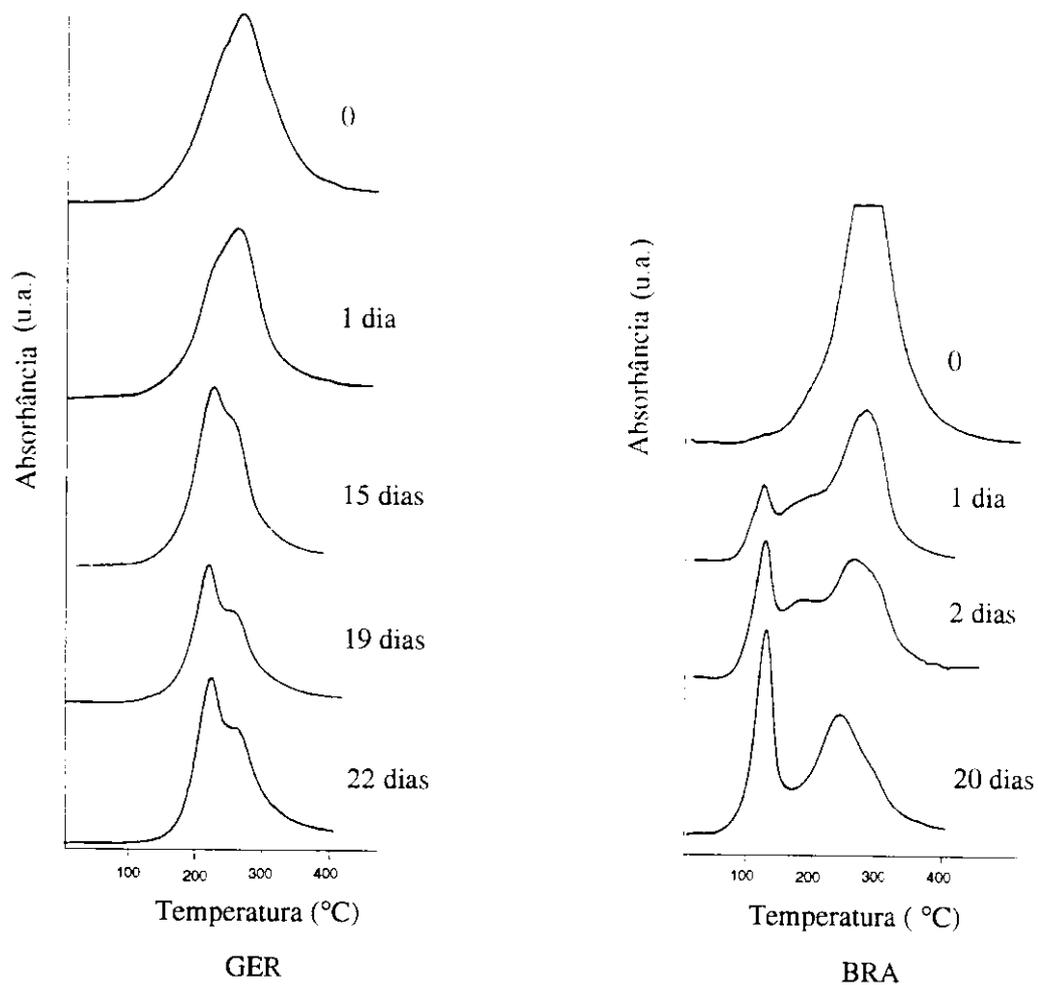


Figura 32. Termogramas de amostras obtidas pela adição de HgCl₂ às matrizes GER e BRA.

IV.4.3.4 Extensões das reações de óxido redução nas duas matrizes

A Tabela 7 mostra as porcentagens de oxidação e redução calculadas das áreas relativas de cada pico obtido no último termograma de cada série obtida pela adição de Hg⁰, Hg₂²⁺ e Hg²⁺.

Tabela 7: Extensão das reações de oxidação e redução de diferentes espécies de mercúrio adicionadas às matrizes GER e BRA.

adicionado	formado	extensão da reação redox (%)	
		GER	BRA
Hg ⁰	Hg ²⁺	100	54
Hg ₂ ²⁺	Hg ²⁺	95	56
Hg ²⁺	Hg ₂ ²⁺	0	40

Fica claro aqui que a reação de oxidação na matriz GER ocorre a uma extensão praticamente duas vezes maior do que na matriz BRA.

No caso das amostras de garimpos, essa oxidação do mercúrio poderia ser atribuída à presença de íons Fe³⁺, que seriam reduzidos a Fe²⁺. A reação contrária seria responsável pela redução do Hg²⁺ a Hg₂²⁺ observada.

Considerando-se que os agentes biometilantes reagem com mercúrio no estado de oxidação 2+ para a produção de metil mercúrio, o conhecimento dos estados de oxidação de mercúrio em amostras naturais e interconversão entre eles se torna muito relevante.

Por muito tempo acreditou-se que o mercúrio metálico fosse pouco reativo no meio ambiente. Percebe-se hoje que isso não corresponde à realidade, pois já há evidências da oxidação do Hg⁰ em meio aquoso [Magalhães e Tubino, 1995] e, com este trabalho, foi pela primeira vez demonstrada a ocorrência de oxidação em amostras sólidas.

IV.4.4 Exemplo de estudo de cinética de oxidação usando TDAAS

Uma vez conhecida a ocorrência de oxidação de Hg⁰ adicionado à matriz GER, preparou-se uma nova amostra, contendo aproximadamente 30 mg/kg de Hg⁰ fizeram-se termogramas periódicos, em duplicata ou triplicata e calcularam-se as áreas médias dos picos de Hg⁰ e de Hg²⁺ formado. Um gráfico de conteúdo de Hg⁰ presente (em %) em função do tempo (dias) obtido, pode ser

visto na Figura 33.

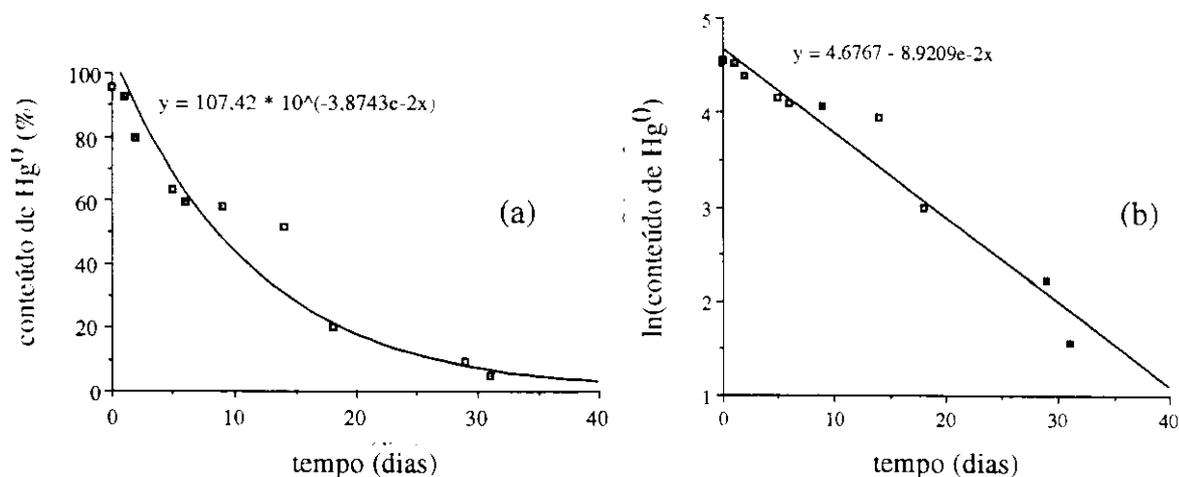


Figura 33. Gráfico (a): do conteúdo de Hg⁰ (%) presente na matriz GER, em função do tempo; gráfico (b): ln(conteúdo de Hg⁰) em função do tempo.

Pela função exponencial de primeira ordem obtida no gráfico (a) da Figura 33 pode-se calcular o tempo de meia vida para o Hg⁰ na matriz GER, ou seja, o tempo necessário para reduzir pela metade a concentração do Hg⁰ nessa matriz. Usando-se a expressão $t_{1/2} = \ln 2/k$, e obtendo-se k pelo coeficiente angular da reta obtida pelo gráfico de $\ln(\% \text{ Hg}^0)$ em função do tempo (Fig. 33b), chega-se-se a um tempo de meia vida de 8 dias. Os pontos obtidos no gráfico (a) da Figura 33 poderiam também ser ajustados para duas funções exponenciais, uma até o ponto correspondente a 14 dias e outra de 14 dias em diante, indicando uma possível oxidação do Hg⁰ a Hg₂²⁺ e depois a Hg²⁺. Porém os dados aqui obtidos são insuficientes para tal ajuste, para isso seria necessário um estudo mais refinado, com maior número de dados.

IV.4.5 Termogramas de uma amostra arenosa do rio Elba à qual foram adicionados HgCl_2 , Hg_2Cl_2 e HgS

Amostras preparadas pelo mesmo procedimento de diluição sólida já descrito anteriormente, utilizando-se como matriz sedimento das margens do rio Elba, na Alemanha, foram preparadas. Apenas três padrões de mercúrio foram utilizados, HgCl_2 , Hg_2Cl_2 e HgS , com a intenção de comparar os resultados com os obtidos com as amostras GER e BRA já descritos anteriormente IV.4.2. Os termogramas obtidos após alguns dias do preparo das amostras estão na Figura 34.

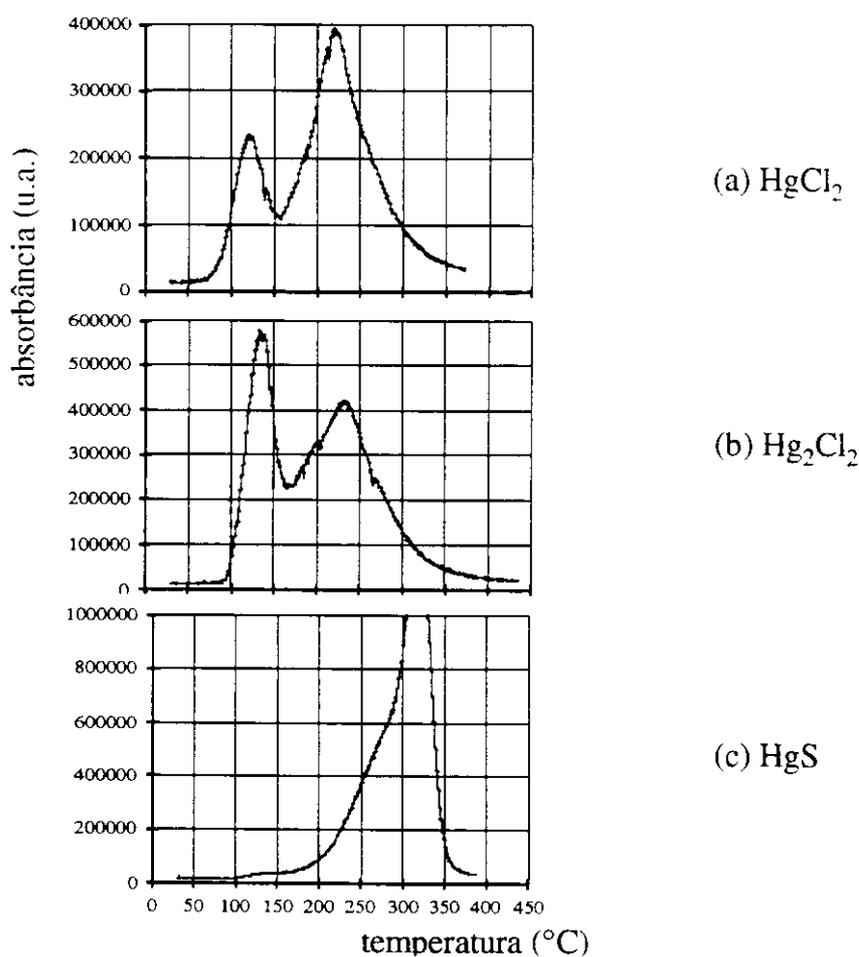


Figura 34. Amostras arenosas das margens do rio Elba (Alemanha) dopadas com HgCl_2 (a), Hg_2Cl_2 (b) e HgS (c)

Observa-se uma semelhança no comportamento desta matriz com o da matriz BRA: redução do Hg^{2+} adicionado à Hg_2^{2+} ; oxidação do Hg_2^{2+} adicionado à matriz e um sinal de HgS com máximo de absorvância próximo a 300°C .

IV.5. Conclusões

Embora a espécie de mercúrio responsável pela contaminação tanto das amostras de garimpos como das amostras de resíduos de uma produção cloro/soda seja Hg^0 , a análise por TDAAS dessas amostras mostrou que esse mercúrio não permanece como Hg^0 . Em ambos os casos ocorre oxidação.

No caso das amostras GER, da produção cloro/soda da Alemanha, essa oxidação ocorre em maior extensão, provavelmente devido à presença de íons hipoclorito provenientes do processo eletrolítico do NaCl. Amostras com altas concentrações de mercúrio mostraram a presença de apenas Hg^{2+} , indicando total oxidação. Essa tendência a oxidação do mercúrio também foi confirmada através do estudo das amostras nas quais a adição de Hg^0 e Hg_2^{2+} levou à formação de Hg^{2+} .

No caso das amostras BRA, encontrou-se frequentemente uma possível mistura de Hg_2^{2+} e Hg^0 com pequenas quantidades de Hg^{2+} . Em apenas uma amostra (BRA4, 13 mg/kg) foi encontrado somente Hg^{2+} . Mercúrio metálico foi detectado em apenas uma amostra, altamente contaminada (BRA5, 800 mg/kg). O processo de oxidação ocorre a uma menor extensão nessa matriz, em comparação com a matriz GER. A matriz BRA mostrou inclusive uma tendência à redução do mercúrio. A presença de espécies mercuriosas nessas amostras se confirmou através da redução do Hg^{2+} adicionado a Hg_2^{2+} , fornecendo um perfil de termodessorção igual ao das amostras reais.

Termogramas obtidos periodicamente de uma matriz GER dopada com Hg^0 demonstraram a possibilidade de utilização do método TDAAS para estudos de cinética de óxido redução de mercúrio em amostras sólidas. O tempo de meia vida do Hg^0 nessa matriz é de 8 dias.

Capítulo V

Investigações quantitativas de amostras sólidas por TDAAS

V.1. Introdução

V.1.1 Método TDAAS e análise quantitativa

Muitos sistemas TDAAS foram desenvolvidos até hoje com o objetivo, como foi citado na introdução do capítulo II (item II.1.1), de determinação quantitativa de mercúrio total em amostras sólidas [Henry et alli, 1972; Aston e Riley, 1972, Lidums, 1972].

Neste projeto foi avaliada a potencialidade do método não para determinação de mercúrio total, caso em que aquecimento linear não é necessário, mas sim para determinação quantitativas das espécies de mercúrio detectadas no perfil de termodessorção.

V.1.2 Garimpo de Tanque dos Padres

Encontra-se na região de Poconé uma lago artificial, na rodovia transpantaneira, assoreado por mais de 300.000 m³ de rejeitos de garimpo, denominada Tanque dos Padres, hoje um banco de rejeitos com extensão de 62.400 m². Não é possível precisar quando a atividade de beneficiamento foi iniciada no Tanque dos Padres [CETEM, 1989]. O "Tanque do Padre" foi mencionado com um dos locais de bateamento usados pelo garimpo que deu origem a cidade de Poconé, no último quarto do século XVIII [Ferreira, 1958]. Sabe-se porém, que o Tanque dos Padres foi um dos locais de bateamento intenso no início do novo surto de garimpo no município por volta de 1982. A área pode ser considerada típica do surto recente do garimpo, em termos de caracterização dos rejeitos aí acumulados, apesar de não existirem dados sobre a quantidade de garimpeiros

que beneficiaram minério no Tanque, e nem sobre os exatos equipamentos que cada um utilizou [CETEM, 1989]. Assim, a análise do material remanescente, após cessada a atividade, mostra-se muito útil ao problema mercúrio.

V.2. Objetivos

Verificar se a resposta do sistema TDAAS é a mesma para diferentes espécies de mercúrio, ou seja, se cada espécie de mercúrio correspondente a um pico nos termogramas, quando em mesma concentração, fornece sinais de mesma área pelo espectrofotômetro de absorção atômica.

Avaliação da potencialidade do aparelho para determinação de mercúrio total e/ou de espécies de mercúrio, através da construção de uma curva de calibração.

Análise quantitativa de amostras do Tanque dos Padres, comparando-se o método TDAAS aqui proposto e o método CVAAS.

V.3. Eficiência da detecção de Hg^{2+} comparada à de Hg^0

Para esse teste foi preparada uma amostra com aproximadamente 30 mg/kg de mercúrio total, a partir de Hg^0 , com a matriz GER. Sabia-se que com o tempo o pico correspondente a Hg^0 diminuiria e surgiria um pico correspondente a Hg^{2+} . Imediatamente após o preparo foram feitos termogramas. A amostra foi então vedada e guardada em geladeira por 60 dias. Foram feitos novos termogramas. Os valores de área total (soma das áreas de todos os picos) dos termogramas foram comparadas estatisticamente usando-se o teste-t.

Exemplos de termogramas obtidos no primeiro e último dias estão mostrados na Figura 35. Foram feitas determinações de mercúrio total por CVAAS no primeiro e último dias, o que mostrou não ter havido perdas de mercúrio nesse período.

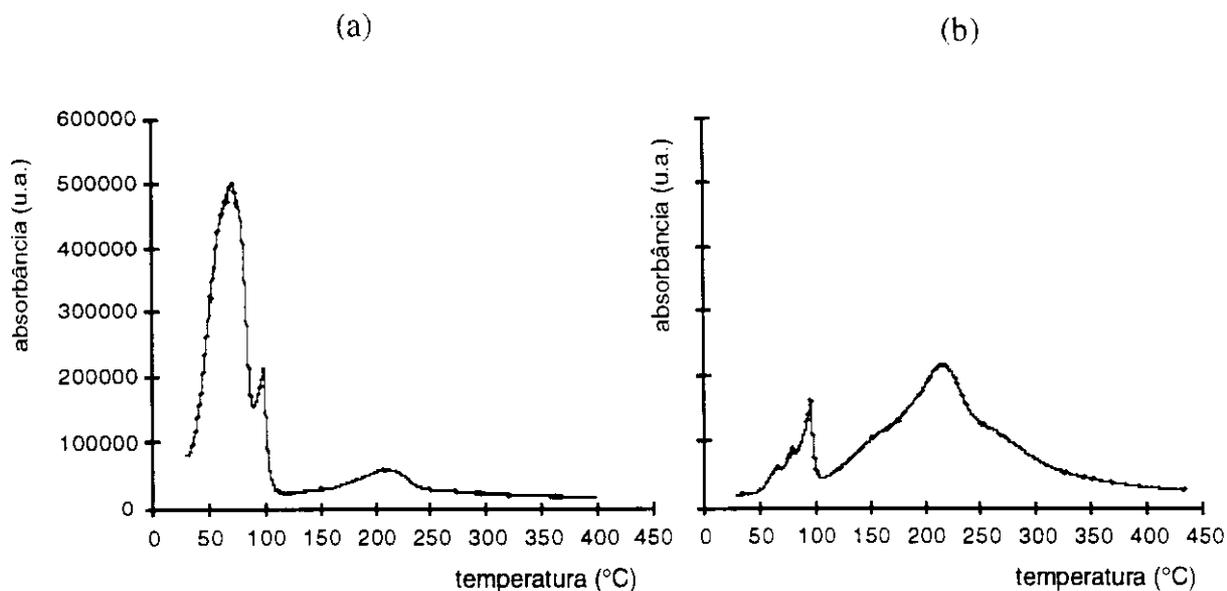


Figura 35. Termogramas da matriz GER contaminada artificialmente com Hg^0 no dia do preparo (a) e sessenta dias depois (b).

A diferença entre o somatório das áreas dos picos obtidas nesses termogramas, mostradas na Tabela 8, não é significativa (probabilidade $< 5\%$) segundo o teste-t de comparação de dados, portanto não há evidência de diferenças na eficiência de detecção das espécies de Hg^0 e Hg^{2+} .

Tabela 8: Somatório das áreas dos picos obtidas em termogramas da matriz GER contaminada artificialmente com Hg^0 no dia do preparo (30/09) e sessenta dias depois (30/11).

dia	Σ área dos picos	média
30/09	3815	
30/09	4148	4037 ± 193
30/09	4149	
30/11	4154	
30/11	4112	4150 ± 37
30/11	4185	

Os resultados do teste de eficiência de detecção são essenciais para aplicabilidade do método para análise quantitativa. Só assim foi possível a utilização, como padrão de calibração, de um material certificado cuja espécie de mercúrio presente não fosse Hg^0 .

V.4. Calibração do método

Como não existem padrões comerciais de mercúrio específicos para sistemas TDAAS, utilizou-se, na primeira tentativa de construção de uma curva de calibração para esse sistema, uma amostra sólida, contendo Hg^0 , preparada no laboratório, através de diluição sólida. Pretendia-se determinar a concentração de mercúrio total dela através do procedimento já convalidado CVAAS e utilizá-la como um material certificado para a calibração do TDAAS. A utilização dessa amostra agilizaria a construção de uma curva de calibração com o TDAAS porque o pico de Hg^0 sai a temperaturas mais baixas que qualquer outra espécie de mercúrio, o que possibilitaria corridas de termodesorção mais rápidas. Porém essas amostras mostraram problemas de homogeneização e perda de mercúrio por volatilização durante as pesagens das amostras.

Optou-se então pela utilização do material certificado PACS1 (sedimento de mar contendo $4,57 \pm 0,16$ mg/kg de mercúrio), o qual é geralmente usado como material de referência do método CVAAS. Foi verificado em um termograma prévio que essa amostra continha apenas Hg^{2+} , como uma espécie não volátil à temperatura ambiente, o que favorecia o seu uso como padrão. Apesar desse material apresentar a desvantagem de necessitar corridas de termodesorção mais demoradas, ele apresentou as vantagens de ser homogêneo e já ser certificado.

Para a construção da curva de calibração foram tomadas 200, 100, 50 e 25 mg de amostra e feitos termogramas em triplicata de cada uma delas.

Alguns exemplos de termogramas desse material podem ser vistos na Figura 36.

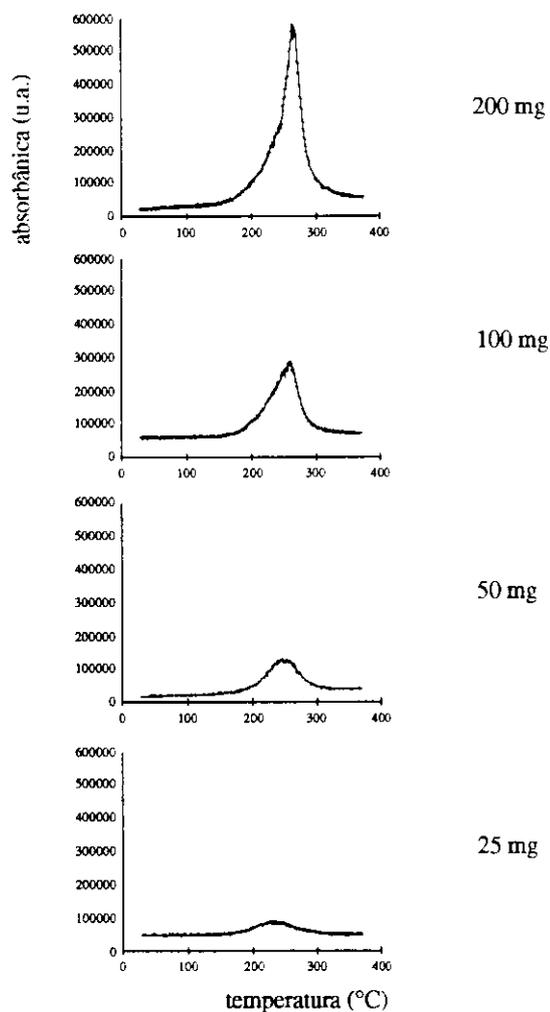


Figura 36. Termogramas de amostras do material certificado PACS1 (diferentes massas)

A Tabela 9 apresenta os resultados de valores de área obtidos dos termogramas e a Figura 37 mostra a curva de calibração construída com os dados da Tabela 9.

Tabela 9. Dados utilizados para construção de uma curva de calibração para o método TDAAS: áreas de mercúrio total obtidos de termogramas do material certificado PACS1 ($4,57 \pm 0,16$ mg/kg de mercúrio total).

quantidade de amostra (mg)	massa Hg absol. (μg)	área (u.a.)	área média $\pm \sigma$
200		119,31	
200	0,94	116,90	$123,16 \pm 7,22$
200		133,28	
100		63,39	
100	0,47	66,07	$64,46 \pm 1,16$
100		63,91	
50		33,11	
50	0,23	31,08	$33,25 \pm 1,83$
50		35,56	
25		15,05	
25	0,11	13,46	$14,36 \pm 0,66$
25		14,57	

σ = estimativa do desvio padrão

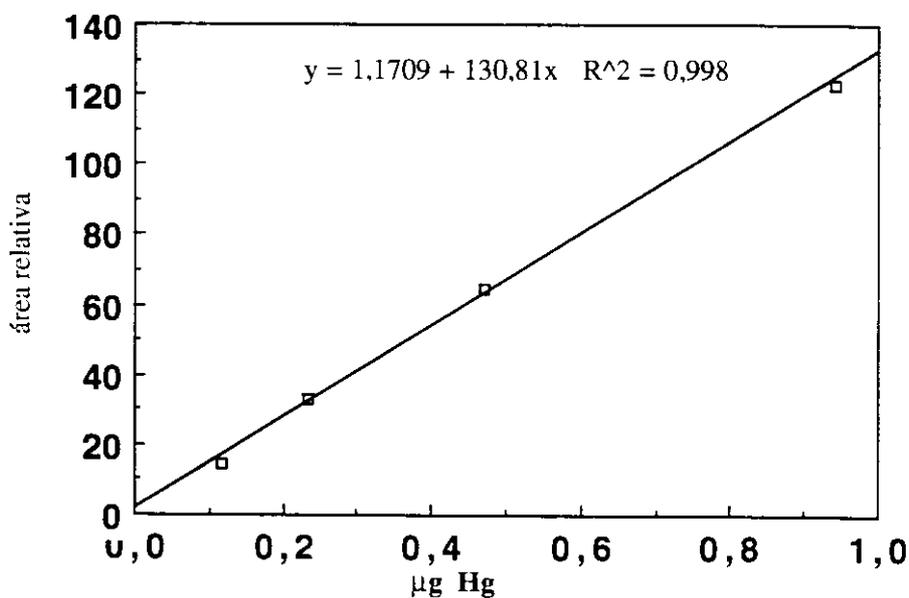


Figura 37. Curva de calibração obtida com o sistema TDAAS.

O limite de detecção obtido, sob as condições de trabalho descritas, foi de 75 ng de mercúrio absoluto. Com relação à exatidão do método, para o material certificado NIST 1645, contendo $1,1 \pm 0,5$ mg/kg de mercúrio, encontrou-se com este procedimento $1,0 \pm 0,1$ mg/kg. A precisão do método esteve sempre na média de 14%, assim como o CVAAS aplicado para análise de solos.

V.5. Análise quantitativa de Amostras do Tanque dos Padres

Uma vez demonstrada a possibilidade da utilização do sistema TDAAS para análise quantitativa, utilizou-se-o para a análise de amostras do Tanque dos Padres, Poconé, MT. Na posse de resultados de mercúrio total de 23 amostras provenientes de Tanque dos Padres, medidos por CVAAS [Tümping, 1994], determinou-se mercúrio total das mesmas amostras por TDAAS, e compararam-se os resultados.

As 23 amostras foram analisadas qualitativamente, comparando-se com termogramas de padrões de mercúrio já obtidos (item III.4.1) e quantitativamente, utilizando-se a curva de calibração apresentada na Figura 37. Exemplos de termogramas de amostras do Tanque dos Padres podem ser vistos na Figura 38. A faixa de temperatura de termodessorção do mercúrio obtida dessas amostras esteve sempre entre 200 e 300°C, indicando presença de Hg^{2+} . Esse mercúrio não deve estar inserido em cristais de minerais, pois nesse caso sairia a temperaturas mais altas [Goleb, 1971b]. Ele pode ser portanto proveniente do processo de garimpagem ou do intemperismo dos próprios minerais que compõem o solo, e se encontrar adsorvido principalmente nos óxidos de ferro presentes nesse material [Silva et alli, 1993].

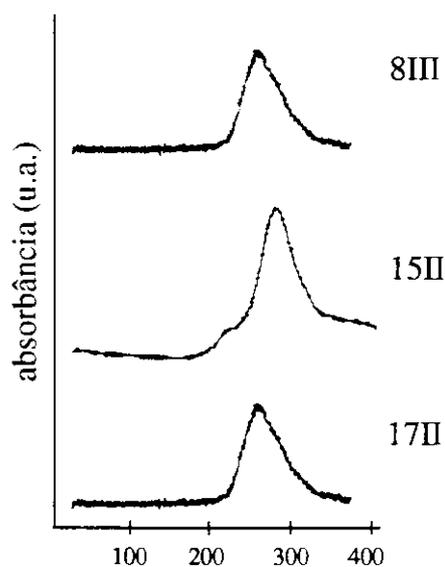


Figura 38. Termogramas de 3 amostras coletadas em pontos distintos do Tanque dos Padres, Poconé, MT.

A Tabela 10 mostra os valores de mercúrio total obtidos para as amostras do Tanque dos Padres, pelos dois métodos, TDAAS e CVAAS.

Essas 23 amostras indicam variações da concentração de mercúrio de 12 a 100 $\mu\text{g}/\text{kg}$, semelhantes àsquelas encontradas no relatório anual do CETEM de 1989. Consta nesse relatório que não foi possível distinguir a contribuição litogênica e a antrópica de mercúrio na área de Poconé, devido à ausência de métodos de especiação química que permitissem essa diferenciação. "Os baixos valores encontrados indicam a necessidade da realização de um trabalho a médio prazo com amostragens sistemáticas em perfis de alteração, correlacionando com as litologias, procurando entender a migração do mercúrio durante os processos de intemperismo" [CETEM, 1989].

Tabela 10: Mercúrio total em amostras de Tanque dos Padres por TDAAS e por CVAAS.

amostra	Hg tot. ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	Hg tot. ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
	TDAAS	CVAAS
1II	27,7	31
4II	12,0	10
7II	36,8	31
8II	21,6	18
12II	16,2	18
15II	104,4	97
16III	48,0	45
17II	67,6	57
18II	20,1	25
19II	22,7	25
35II	22,3	14
38II	14,5	14
40II	19,8	18
45II	23,0	24
48II	27,5	32
49II	16,1	15
50II	25,1	21
53III	46,8	21
54II	20,6	21
56II	38,7	15
56III	46,5	15
58II	25,1	35
59II	27,4	12
DP* (%)	12,0	14

* média das estimativas do desvio padrão relativo

Considerando-se que sedimentos de lagos dessa região possuem um conteúdo de mercúrio na faixa de 40 a 80 $\mu\text{g}/\text{kg}$, e sedimentos desses mesmos

lagos, enterrados a aproximadamente 25 cm, apresentam de 20 a 30 $\mu\text{g}/\text{kg}$ de mercúrio, esses são os valores indicados como o nível de mercúrio basal da região [Lacerda et alli, 1991a]. Pelos resultados aqui obtidos, então, somente as amostras 15II e 17II apresentaram valores possivelmente acima da concentração basal. Como o mercúrio oriundo dos garimpos é mercúrio elementar, e só foi detectado Hg^{2+} nessas amostras, esse resultado confirma suposições levantadas em trabalho anterior sobre a possibilidade de ocorrência de processos oxidativos onde valores $E_{\text{H}}\text{-pH}$ encontrados na época de chuvas neste local aproximam-se dos limites do campo de estabilidade da espécie oxidada Hg^{2+} [Silva et alli, 1993].

Aplicando-se o Teste-t para valores pareados para comparação dos dois métodos conclui-se que eles não fornecem valores médios de concentração de mercúrio significativamente diferentes a um nível de significância de 5%. Para esses cálculos não foram consideradas as amostras 53III, 56II e 56III (Tabela 10) por serem muito discrepantes, sabendo-se que houve dificuldades de medidas pelo método CVAAS [Tümping, 1994]. Isso se evidencia pela quantidade de valores iguais entre as amostras apresentadas na terceira coluna da Tabela 10, o que indica que o AAS trabalhava próximo ao seu limite de detecção.

O teste de regressão linear (Fig. 39) mostrou que os métodos são comparáveis na faixa de concentração englobada por essas amostras. Além de apresentar um índice de correlação razoável (0,930), ele apresentou excelente valores de coeficientes angulares e lineares, demonstrando que o método não apresenta problemas de branco nesta faixa de concentração. A reta obtida praticamente superpõe uma reta ideal, onde $y=x$.

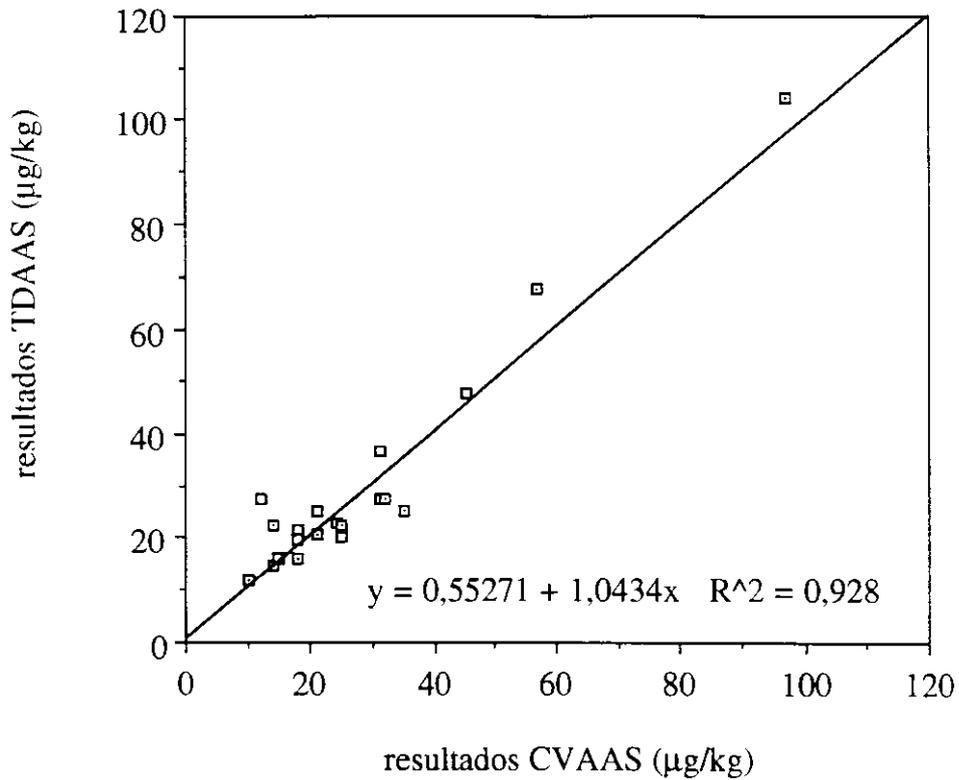


Figura 39. Teste de regressão linear para comparação dos resultados de concentração de mercúrio de amostras do tanque dos Padres medidas por TDAAS e por CVAAS

Para se comparar os dois métodos na faixa de concentração de amostras contaminadas, lançou-se em gráfico os resultados obtidos por ambos os métodos com outras amostras (com 1 a 100 mg/kg de mercúrio) e obteve-se uma correlação ainda melhor do que na faixa de concentração das amostras de Tanque dos Padres (Fig. 40), porém uma leve tendência a aumento do branco a com o aumento da concentração.

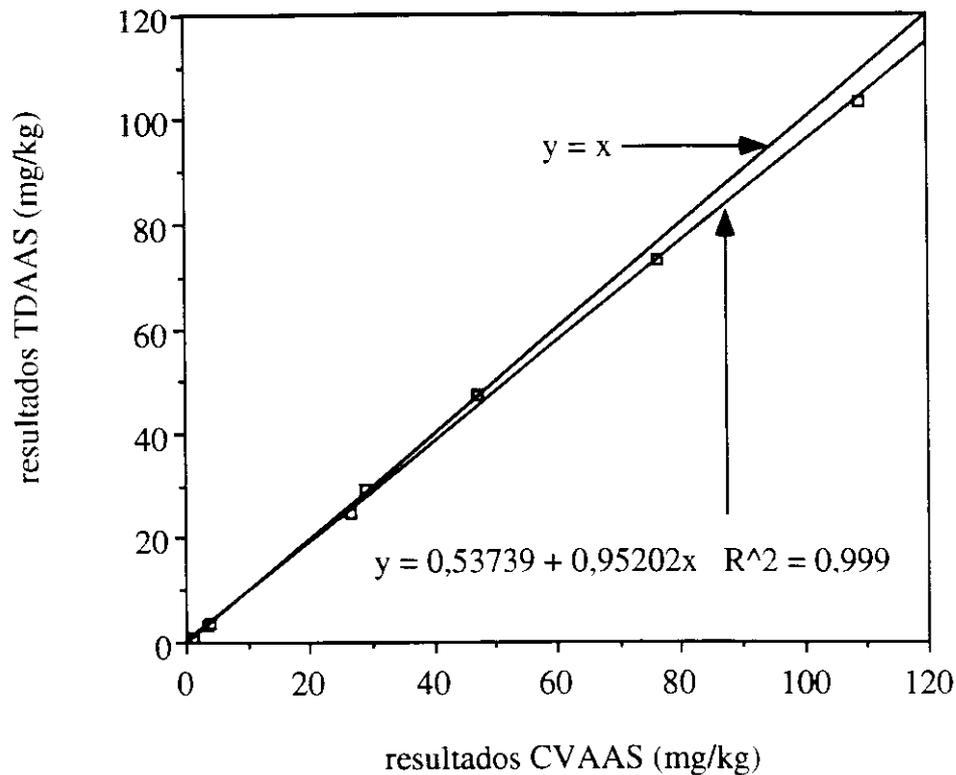


Figura 40. Teste de regressão linear para comparação dos resultados de concentração de mercúrio de amostras contaminadas (mg/kg) por TDAAS e por CVAAS.

Com relação às vantagens e desvantagens de cada um dos métodos é importante observar: as concentrações de mercúrio dessas amostras foram difíceis de serem medidas pelo método CVAAS [Tümping, 1994]. Por esse método é desaconselhada a utilização de mais de 2 g de amostra, pois ocorrem problemas de valores de branco muito altos devido à quantidade de ácido necessária para a digestão. Isso representa uma limitação quando se trabalha com níveis de concentração baixos. Porém o método CVAAS apresenta vantagem quando se deseja analisar um número grande de amostras, pois, apesar do longo tempo gasto com a etapa de digestão, as medidas são relativamente rápidas (aproximadamente 5 minutos/amostra).

Por termodesorção não houve problemas nas medidas dessas amostras.

No caso desse método, se há disponibilidade, pode-se sempre trabalhar com maiores quantidades de amostra e assim obterem-se picos com maiores valores de área. Desvantagem do TDAAS é que a análise não é tão rápida, 35-40 minutos para cada termograma e 15 minutos para resfriamento do forno. Se a concentração de mercúrio for muito alta, a reprodutibilidade de amostras naturais pode ser difícil, pois é preciso usar quantidades muito pequenas e essas amostras são via de regra muito heterogêneas. Mas sem dúvida as vantagens de não necessidade de digestão e baixo limite de detecção são bastante grandes.

V.6. Conclusões

O método TDAAS se mostrou viável para análise quantitativa de mercúrio de amostras contaminadas, nas condições operacionais utilizadas neste trabalho.

Nessas condições, obteve-se uma mesma resposta com esse sistema para Hg^0 e para Hg^{2+} .

O limite de detecção absoluto obtido foi de 75 ng de mercúrio e a precisão esteve na média de 14%.

Termogramas de amostras da drenagem assoreada por garimpos de "Tanque dos Padres", Poconé (MT) indicaram a presença de mercúrio na faixa de 12 a 100 $\mu\text{g}/\text{kg}$ no estado de oxidação 2+.

O método TDAAS mostrou-se comparável ao método CVAAS para análise quantitativa de mercúrio, com as vantagens da não necessidade de digestão de amostras e limite de detecção mais baixo.

Capítulo VI

Conclusões finais

O sistema TDAAS desenvolvido e otimizado neste trabalho mostrou-se viável para realização de especiação de mercúrio em amostras sólidas; ele pode sobretudo ser aplicado para diferenciação das espécies de mercúrio de acordo com seus estados de oxidação. Termogramas de padrões de mercúrio, aplicados a duas matrizes de solo, apresentaram diferentes faixas de termodessorção do mercúrio dos diferentes compostos, porém uma grande similaridade comparando-se os termogramas obtidos para as duas matrizes de solo.

A análise, utilizando-se esse sistema, de amostras contaminadas de garimpos da região do Mato Grosso, no Brasil (amostras BRA), e de resíduos de uma produção cloro/soda, na Alemanha (amostras GER), mostrou que ocorre oxidação do Hg^0 , fonte de contaminação em ambos os casos. Nas amostras GER, a oxidação ocorre em maior extensão. Amostras com grandes quantidades de mercúrio total (até 465 mg/kg) não mostram a presença de Hg^0 , mas somente de Hg^{2+} , ligado a substâncias húmicas e/ou na forma de cloreto.

Nas amostras BRA, foi detectado apenas Hg^{2+} em somente uma amostra (BRA4). Uma possível mistura de Hg_2^{2+} e Hg^0 com pequenas quantidades de Hg^{2+} foi frequentemente observada nessas amostras. Mercúrio elementar (Hg^0) foi detectado em somente uma amostra, altamente contaminada (BRA5, 800 ppm). O processo de oxidação do mercúrio ocorreu nessas amostras em menor extensão em comparação com a matriz GER. Além disso amostras BRA mostraram uma tendência de redução do mercúrio, uma vez que espécies mercurosas foram frequentemente encontradas. A redução de Hg^{2+} adicionado a essas amostras para Hg_2^{2+} confirmou a tendência prevalescente.

Essa tendência maior à oxidação do mercúrio na matriz GER foi também observada no estudo de óxido redução do mercúrio em amostras contaminadas artificialmente, nas quais a adição de Hg^0 e de Hg_2^{2+} levou à formação de Hg^{2+} .

Um estudo de cinética da oxidação do Hg^0 nessa matriz forneceu um tempo de meia vida deste nessa matriz de 8 dias, independente da concentração

inicial da amostra.

Além da possibilidade de utilização do método para especiação de mercúrio, ele se mostrou também viável para análise quantitativa de mercúrio em amostras sólidas. Sua exatidão mostrou-se comparável ao método CVAAS. Embora este método apresente um tempo de análise das amostras superior ao tempo necessário pelo método CVAAS, ele apresenta as grandes vantagens de não necessitar pré-tratamento da amostra fornecer dados de especiação de mercúrio. Amostras de Tanque dos Padres, Poconé, apresentaram valores na faixa de 10 a 100 $\mu\text{g}/\text{kg}$, sendo a espécie predominante Hg^{2+} .

O presente método mostra a possibilidade de extensiva aplicabilidade como uma ferramenta para estudo da especiação de mercúrio em amostras do meio ambiente, em estudos cinéticos e termodinâmicos de oxi-redução de mercúrio, monitoramento de toxicidade de mercúrio, fluxos de mercúrio na interface solo/atmosfera assim como outros estudos biogeoquímicos.

Capítulo VII

Futuros trabalhos

Embora o sistema TD-AAS aqui apresentado tenha mostrado um funcionamento bastante satisfatório para análises de amostras sólidas contaminadas, muitos estudos ainda poderiam ser feitos com o objetivo de um refinamento ainda maior do método. No caso da especiação do mercúrio, outros padrões poderiam ser estudados, como o metil e o dimetil mercúrio por exemplo, de extrema relevância devido a sua alta toxicidade. Certamente seria necessária uma nova otimização dos parâmetros operacionais do sistema, como a velocidade de aquecimento. Estudos de utilização do método para especiação do mercúrio em matrizes ricas em matéria orgânica, como peixes, ou ainda amostras líquidas, como sangue, seriam bastante procedentes.

No caso de um refinamento da quantificação de espécies de mercúrio, seriam necessários estudos relacionando condições operacionais do sistema e áreas de sinais de diferentes espécies de mercúrio. Isto ampliaria a aplicabilidade do método para resíduos com matrizes diversas e de fontes de contaminação diversas.

Um outro tipo de acoplamento também poderia ser estudado, utilizando-se o mesmo forno e um detector por fluorescência (AFS) por exemplo, o que possibilitaria ou facilitaria o estudo de amostras contendo mercúrio ao nível de traços, como é geralmente o caso dos organomercúrios em amostras ambientais.

Por fim, o método poderia ser utilizado como uma ferramenta para uma enorme variedade de pesquisas, como:

- Otimização de processos de descontaminação de mercúrio de amostras sólidas, como temperaturas e tempo necessários para promoção da descontaminação térmica de solos de diferentes origens, ou ainda, estudos de condições de redução do mercúrio para possibilitar uma descontaminação térmica a temperaturas mais baixas.

- Estudos de avaliação de impacto ambiental causado pelo mercúrio, como os aspectos microbiológicos nas reações de óxido redução e na biometilação do mercúrio no meio ambiente ou ainda a cinética das reações de óxido redução do mercúrio em locais específicos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abo-Rady M. D. K. (1979), "Quecksilber Bestimmung im Wasser-, Fisch-, Pflanzen- und Sedimentproben mit Hilfe der Atom-Absorptions-Spektroskopie", *Fres. J. Anal. Chem.*, **299**, 187-189.
- Aftabi, A.; Azzaria L. M. (1983), "Distribution of mercury in ore and host rocks at sigma gold mine val D'or, Quebec, Canada", *J. Geochem. Explor.*, **19**, 447-464.
- Ahmed, R.; May, K.; Stoppler, M. (1987), "Ultratrace analysis of mercury and methylmercury (MM) in rain water using cold vapour atomic absorption spectrometry", *Fres. Z. Anal. Chem.*, **326**, 510-516.
- Andersson, A., "Mercury in soils", em: *The biogeochemistry of mercury in the environment*, Elsevier/North-Holland Biomedical Press, 1979, capítulo 4.
- Aston, S. R.; Riley, J. P. (1972), "The determination of mercury in rocks and sediments", *Anal. Chim. Acta*, **59**, 349-354.
- Azzaria, L. M.; Aftabi, A. (1991), "Stepwise Thermal Analysis Technique for Estimating Mercury Pases in Soils and Sediments", *Water, Air Soil Poll.*, **56**, 203- 217.
- Azzaria, L. M.; Webber, G.R. (1969), "Mercury analysis in geochemical exploration", *The Canadian Mining and Metallurgical (CIM) Bulletin* for may, 521-530.
- Ball, D. L.; Boateng, D. A. D. (1991), "Method for the recovery of mercury from mercury-containing material", *Patente dos Estados Unidos* número 5 013 358.

- Baxter, D. C.; Frech, W. (1990), "Critical comparison of two standart digestion procedures for the determination of total mercury in natural water samples by cold vapour atomic absorption spectrometry", *Anal. Chim. Acta*, **236**, 377-384.
- Behrends, W.; Lorenz, I. (1989), "Verfahren zur Dekontaminierung elementares Quecksilber enthaltender Böden", Patente alemã número DE 38 14684 A1.
- Bernecker, G. (1989) "Verfahren zur destillativen Reinigung quecksilberbehaltiger Stoffe und/ oder Stoffgemische und/oder zur Gewinnung von Quecksilber und Durchführung des Verfahrens", Patente alemã número DE 38 16 282 C1.
- Beyer, K.; Krauss, R.; Patzek, F., (1990) "Dekontaminationsverfahren für schwermetallvereinigte Böden, speziell für Quecksilber", Patente alemã número DE 38 12986 C2.
- Bezerra, J. F. M. (1989), "Estimativas de cargas de mercúrio liberadas para o meio ambiente por atividades industriais - caracterização de fontes", trabalho apresentado no Seminário Nacional: Riscos e consequências do uso do mercúrio, Rio de Janeiro, 91.
- Biester, H. (1994), "Möglichkeiten der Anwendung eines temperaturgesteuerten Pyrolyseverfahrens zur Bestimmung der Bindungsform des Quecksilbers in Böden und Sedimenten", tese de doutorado, Heildelberg, Germany.
- Bloom, N. (1989), "Determination of picogram levels of methylmercury by aqueous fase ethylation, followed by cryogenic gas chromatography with cold vapour atomic fluorescence detection", *Can. J. Fish Aquat. Sci.*, **46**, 1131-1140.
- Bombach, G.; Bombach, K.; Klemm, W. (1994), "Speciation of mercury in soils and sediments by thermal evaporation and cold vapor atomic absorption", *Fres. J. Anal. Chem.*, **350**, 18-20.

- CETEM (1989), Relatório anual, Desenvolvimento de tecnologia ambiental, Rio de Janeiro.
- CETEM (1991), Série tecnologia ambiental, "Poconé: um campo de estudos do impacto ambiental do garimpo", Rio de Janeiro.
- Cossa, D., Martin, J.-M., Sanjuan, J. (1994), "Mercury in sediments and sediment pore water in the Lauren tran Trough", *Mar. Poll. Bull.*, **28**, **6**, 381-384.
- Daniels, R. S.; Wigfield, D. C. (1989), "Cold vapour atomic absorption spectrometry III. Acidic versus alkaline reduction", *Sci. Total Environ.*, **89**, 325-329.
- Driscoll, C. T.; Yan, C.; Schofield, C. L.; Munson, R.; Holsapple, J. (1994), "The mercury cycle and fish in the Adirondack lakes", *Environ. Sci. Technol.*, **28**, 3, 136 - 143 A.
- Dumarey, R.; Dams, R. (1984), "Pyrolysis/CVAAS for the determination of Mercury in solid environmental samples", *Mikrochim. Acta*, **III**, 3-4, 193-198.
- Eberius, E. (1989), Verfahren zur Dekontaminierung schlammartiger Sedimente, Patente européia EP 0 332 958 A1.
- Ebinghaus, R.; Hintelmann, H.; Wilken, R.-D. (1994), "Mercury-cycling in Surface Waters and in the Atmosphere - Special Analysis for the Investigation of Transformation and Transport Properties of Mercury", *Fres. J. Anal. Chem.*, **350**, 21-29.
- Farrar, W. V.; Williams, A. R., "Mercury in industry", em: The chemistry of mercury, editado por C. A. MacAuliffe, Londres, 1977, 23.
- Fernandes, H. M.; Bidone, E. D.; Veiga, L. H. S.; Patchineelam, S. R. (1994), "Heavy-metal pollution assessment in the coastal lagoons of Jacarepaguá, Rio de Janeiro, Brazil", *Environ. Poll.*, **85**, 259-264.

- Ferreira, J., Enciclopédia dos Municípios Brasileiros. Rio de Janeiro. IBGE, v. XXXV, 1958.
- Fitzgerald, W. F.; Clarkson, T. W. (1991), "Mercury and monomethylmercury: present and future concerns", *Environ. Health Perspectives*, **96**, 159-166.
- Frimmel, F.; Winkler, H. A. (1975), "Differenzierte Bestimmung verschiedener Quecksilberverbindungen in Wasser und Sediment", *Vom Wasser*, **45**, 285-298.
- Fursov, V. Z. (1972), "Mercury in rocks and ores and its sublimation temperatures", *Doklay Akad. Nauk SSSR*, **204**, 184-187.
- Gilmour, C. C.; Henry, E. A. (1991), "Mercury Methylation in Aquatic Systems Effected by Acid Deposition", *Environ. Poll.*, **71**, 131-169.
- Gilmour, C. C.; Henry, E. A.; Mitchell, R. (1992), "Sulfate Stimulation of Mercury Methylation in Freshwater Sediments", *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 2281- 2287.
- Goleb, J. A. (1971)a, "The use of a permanent mercury source for spectroscopic studies of varying amounts of mercury", *Appl. Spectrosc.*, **25**, 94-96.
- Goleb, J. A. (1971)b, "The determination of mercury in small terrestrial and non-terrestrial rock samples by atomic-absorption spectroscopy, and the study of mercury release at elevated temperatures", *XVI Colloq. Spectrosc. Int. in Heildelberg*, **1**, 123-30.
- Grandjean, P.; Cardoso, B.; Guimarães, G. (1993), "Mercury Poisoning", *The Lancet*, **342**, 991.
- Greenwood, M. R. (1984), Quecksilber, em: *Metalle in der Umwelt*, Verlag Chemie Weinheim 1984, cap. II.18, 511.

- Harms, U.; Luckas, B. (1984), "Atomspektrometrische Methoden für differenzierten Bestimmung vom anorganischen und organischen gebundenen Quecksilber in biologischen Materialien", *Fortschritte in der Atomspektrometrischen Spurenanalytik*, **1**, 421-429.
- Hatch W. R.; Ott, W. L. (1968), "Determination of sub-microgram quantities of mercury by atomic spectrophotometry", *Anal. Chem.*, **40**, 2085-2087.
- Hempel, M.; Hintelmann, H.; Wilken, R.-D. (1992), "Determination of Organic Mercury Species in Soils by High-performance Liquid Chromatography With Ultraviolet Detection", *Analyst*, **117**, 669-672.
- Henry, H. G.; Stever, K. R.; Heady, H. H. (1972), "Determination of mercury in low-grade ores", *Appl. Spectrosc.*, **26**, 2, 288-293.
- Hess, W. F. (1994), "Einsatz von amalgmierten Oberflächen zur Reinigung stark quecksilberhaltiger Böden", *Chem. Ing. Tech.*, **66**, 9, 1247-1248.
- Hintelmann, H.; Ebinghaus, R.; Wilken, R.-D. (1993), "Accumulation of mercury (II) and methylmercury by microbial biofilms", *Wat. Res.*, **27**, 237-240.
- Horn, van (1975), Material balance and technology assessment of mercury and its compounds on a national and regional basis, em: U. S. - Environmental Protection Agency (Ed.): U. S. EPA-560-75-007.
- Hudson, J. M.; Gherini, S.; Watras, C. J.; Porcella, D. B. (1994), "Modelling the Biogeochemical Cycle of Mercury in Lakes: The Mercury Cycling Model (MCM) and Its Application to the MTL Study Lakes", em: *Mercury as a Global Pollutant: Towards Integration and Synthesis* (ed. Watras e J. W. Huckabee), Lewis Publishers (in press).
- Hurley, J. P.; Babiarz, C. L.; Krabbenhoft, D. P.; Andren, W. (1991), "Cycling Processes of Mercury at the Interface Sediment/Water em Lagos Permeáveis", em: Division of Environmental Chemistry - *Am. Chem. Soc.*, abril 21-26, 300-302.

- International Joint Commission (1980), (Ed.): Great Lakes Water Quality, Seventh Annual Report, USA/Canada.
- Iskandar, I. K.; Syers, J. K.; Keeney, L. W.; Gilmour, D. R. (1972), "Determination of total mercury in sediments and soils", *Analyst*, **97**, 388-393.
- Iverfeldt A. (1988), "Mercury in Norwegian Fjord Fram varen", *Mar. Chem.*, **23**, 441-456.
- Iverfeldt, A.; Lindqvist, O. (1986), "Atmospheric Oxidation of Elemental Mercury by Ozone in the Aqueous Phase", *Atm. Environ.*, **20**, **8**, 1567-1573.
- Jacobs, L. W.; Keeney, D. R. (1974), "Methylmercury formation in mercury-treated river sediments during in-situ equilibrium", *J. Environ. Qual.*, **3**, 121-126.
- James, C. H.; Webb, J. S. (1964), "Sensitive mercury vapor meter for use in geochemical prospecting", *Trans. Instn. Min. Metall.*, 633-641.
- Jardim, W. F.; Gimenez, S. M. N.; Canela, M. C. e Moraes, S. G. (1993), "Acute toxicity of Hg⁰ and Hg²⁺ ions to *Escherichia coli*", *Chem. Speciat. Bioavail.*, **5**, **3**, 97-100.
- Kerry, A.; Welbourn, P. M.; Prucha, B.; Mierle, G. (1991), "Mercury Methylation by Sulphate-reducing Bacteria from Sediments of an Acid Stressed Lake", *Water, Air Soil Poll.*, **56**, April, 565- 575.
- Koksoy, M.; Bradshaw, P. M. D.; Tooms, J. S. (1967), "Notes on the determination of mercury in geological samples", *Trans. Inst. Mining Met. - Sect B*, **76**, b121-b124.
- Krömer, E.; Friedrich, G.; Wallner, P. (1981), "Mercury and mercury compounds in surface air, soil gas, soils and rocks", *J. Geochem. Explor.*, **15**, 51-62.

- Kudo, A.; Miyahara, S. (1991), "A case history; Minanata mercury pollution in Japan - from loss of human lives to decontamination", *Wat. Sci. Tech.*, **23**, 283-290.
- Kuldvere, A. (1990), "Decomposition of cinnabar and organomercurials in geological materials with nitric acid-sulfuric acid for the determination of total mercury by cold vapour atomic absorption spectrometry", *Analyst*, **115**, 559-562.
- Kuwae, Y.; Hasegawa, T. (1976), "The rapid determination of mercury in solid samples by high-frequency induction heating and atomic absorption spectrometry", *Anal. Chim. Acta*, **84**, 85-188.
- Lacerda, L. D.; Meneses, C. F. (1995), "O mercúrio e a contaminação de reservatórios no Brasil", *Ciência Hoje*, **19**, 110, 34-39.
- Lacerda, L. D.; Pfeiffer, W. C., (1991) "Mercury from gold mining in the Amazon environment - an overview", *Química Nova*, **15**, 155-160.
- Lacerda, L. D.; Pfeiffer, W. C.; Bastos, W. R. (1991)a. "Mercury dispersal in the Poconé region, State of Mato Grosso, Central Brazil", *Ciência e Cultura*, **43**, 4, 317-320.
- Lacerda, L. D.; Salomons, W.; Pfeiffer, W. C.; Bastos, W. R. (1991)b, "Mercury distribution in sediment profiles from lakes of the high pantanal, Mato Grosso State, Brazil", *Biogeochemistry*, **14**, 91-97.
- Lahoda, E. J.; Grant, D. C.; Sverdrup, E. F. (1991) "Method and apparatus for treating contaminated particulate material", Patente européia número EP 0 460 828 A2.
- Landi, S.; Fagioli, F., Locatelli, C.; Vechietti, R. (1990), "Digestion method for the determination of mercury in vegetable matrices by cold vapour atomic absorption spectrometry", *Analyst*, **115**, 173-177.

- Lidums, V. (1972), "Determination of mercury in small quantities by direct combustion combined with cold vapor atomic absorption", *Chem. Scripta*, **2**, 159-163.
- Lindqvist, O. (1986), Fluxes of mercury in the Swedish environment: contributions from waste incineration, *Waste Management and Research*, **4**, 35-44.
- Lins, F. F.; Monte, M.M.; Hadelmann, C. R.; Middea, A. (1994), "Amalgamation in small gold operations: alternatives and treatment of Hg-contaminated soils and effluents", *TMS 123rd Annual Meeting*, Extraction & Processing Division Congress - São Francisco.
- Magos, L. (1971), "Selective atomic-absorption determination of inorganic mercury and methylmercury in undigested biological samples", *Analyst*, **96**, 847-853.
- Magalhães, M. E. A.; Tubino, M. (1995), "A possible path for mercury in biological systems: the oxidation of metallic mercury by molecular oxygen in aqueous solutions", *Sci. Total Environ.*, **170**, 229-239.
- Manahan, S. E., "Environmental Chemistry", Brooks/Cole Publishing Company, Monterey, California, 1984.
- Marins, R. V.; Imbassahy, J. A.; Pfeiffer, W. C.; Bastos, W. R. (1990), "Preliminary study mercury contamination in the urban atmosphere of a gold producing area in Poconé, Mato Grosso, M. T.", First International Symposium on Environmental Studies on Tropical Humid Forest, outubro.
- Mason, R. P.; Fitzgerald, W. F. (1990), "Alkylmercury Species in the Equatorial Pacific", *Nature*, **347**, 457.
- Mason, R. P.; Fitzgerald, W. F.; Morel, F. M. M. (1994), "The Biogeochemical Cycling of Elemental Mercury: Anthropogenic Influences", *Geochim. Cosmochim. Acta*, **58**, 3191- 3198.

- Mason, R. P.; Fitzgerald, W. F. (1993), "The Distribution and Biogeochemical Cycling of Mercury in the Equatorial Pacific Ocean", *Deep-Sea Research I*, **40**, 9, 1897- 1924.
- Mason, R. P.; Fitzgerald, W. F.; Hurley, J.; Hanson, A. K.; Donaghay, P. L.; Sieburth, J. M. (1993), "Mercury Biogeochemical Cycling in a Stratified Estuary", *Limnol. Oceanogr.*, **38**, 6, 1227- 1241.
- McLean, E. O. (1982), "Soil pH and lime requirements", em: *Methods of soil analysis- Part 2- chemical and microbiological properties*- 2a edição, 203-206.
- Miskimmin, B. M. (1991), "Effect of Natural Levels of Dissolved Organic Carbon (DOC) on Methyl Mercury Formation and Sediment- Water Partitioning", *Bull. Environ. Toxicol.*, **47**, 743- 750.
- Mitra, S. (1986) "Mercury in the *Ecosystem- its Dispersion and Pollution Today*, Transtech Publications Ltd., Suíça, Capítulo I.
- Morel, F. M. M.; Hering, J. G. (1993), *Principles and Applications of Aquatic Chemistry*, Wiley-Interscience, New-York, 405.
- MUEG (Mitteldeutsche Umwelt und Entsorgung GmbH) (1993), "Geologie und anthropogene Einwirkungen", Erkundungsbericht CKW-Altlastensanierung BUNA AG, abb.:33.
- Muench, J.; Axenfeld, F.; Pacyna, J. M. (1991), Anthropogenic and Natural Mercury Emission in Europe 1987, em: Farmer, J. G. (Ed.): *Proceedings of the 8th International Conference of Heavy Metals in the Environment*, Edinburg, U. K., September 1991, CEP Consultants Ltd. 1, 322-325.
- Müller, G. (1983), "Chemical decontamination: a concept for the final disposal of dredged materials and sludges contaminated by heavy metals", Conferência Internacional: "Heavy Metals in the Environment", Heidelberg, setembro, 1983, **2**, 948-950.

- Munaf, E.; Takeuchi, T.; Ishii, D.; Haragushi, H. (1991), "A continuous monitoring system for total mercury in waste water by cold vapor atomic absorption spectrometry and continuous microflow analysis", *Anal. Sci.*, **7**, 605-609.
- National Inventory of Natural Sources and Emissions of Mercury Compounds (1981), ed: Air Pollution Directorate, Environment Canada (Ed.): Environment Protection Service.
- Neeße, T. (1990), "Naßmechanische Aufbereitung kontaminierter Böden", *Aufbereitungs-technik*, **31**, 10, 563-569.
- Nicholson, R. A. (1977), "Rapid Thermal decomposition technique for the atomic absorption determination of mercury in rocks, soils and sediments", *Analyst*, **102**, 399-403.
- Nomura, T.; Karasawa, I. (1981), "Determination of micromolar concentrations of iodide by electrothermal atomic absorption spectrometry", *Anal. Chim. Acta*, **126**, 241-245.
- Nomura, T.; Karasawa, I. (1985), "Behavior of mercury (II) salts in electrothermal atomic absorption spectrometry", *Anal. Chim. Acta*, **167**, 269-276.
- Nriagu, J. O. (1989), A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals, *Nature*, **338**, 47-49.
- Nriagu, J. O.; Pacyna, J. M. (1988), Quantitative assessment of world wide contamination of air, water and soils by trace metals, *Nature*, **333**, 134-139.
- Oliveira, S. M. B.; Campos, E. G. (1991), "Gold-bearing iron duricrust in central Brazil", *J. Geochem. Explor.*, **41**, 309-323.

- Pacyna, J. M., Atmospheric emissions of Arsenic, Cadmium, Lead and Mercury from high temperature processes in power generation and industry, em: Hutchinson, T. C.; Meema, K. M. (Eds.): Lead Mercury, Cadmium and Arsenic in the Environment, SCOPE, John Wiley & Sons Ltd. (1987), 69-87.
- Pacyna, J. M.; Muench, J.; Axenfeld, F.; Duiser, R.; Veldt, C. (1990), Europaesche Modell-Emissionsdatenbasis fuer die Spurenelemente As, Cd, Hg, Pb, Zn und fuer spezielle organische Verbindungen γ -HCH (Lindan), HCB, PCB und PAK, Relatório de pesquisa número 104 02 588 do: Umweltforschungsplanes des Bundesministers fuer Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit.
- Petersen, G.; Schneider, B.; Eppel, D.; Grassi, H.; Iverfeld, A.; Misra, P. K.; Bloxam, R.; Wong, S.; Schroeder, W. H.; Volder, E.; Pacyna, J. (1990), "Numerical Modelling of the atmospheric transport, chemical transformations and deposition of mercury", relatório do GKSS, 1 -17.
- Pfeiffer, W. C.; Lacerda, L. D. (1988), "Mercury Pollution in Brazil", *Environ. Techn. Lett.*, **9**, 325-330.
- Pfeiffer, W. C.; Malm, O.; Souza, C. M. M.; Lacerda, L. D.; Silveira, E. G. (1990), "A ameaça do mercúrio nos garimpos", *Ciência Hoje*, **11**, 61, 10-17.
- Quevauviller, P.; Donard, O. F. X.; Wasserman, J. C.; Martin, F. M.; Schneider, J. (1992), "Occurrence of Methylated Tin and Dimethyl Mercury in a Mangrove Core from Sepetiba Bay, Brazil", *Appl. Organom. Chem.*, **6**, 221-228.
- Rezende, M. C. R.; Campos, R. C.; Curtius, A. J. (1993), "Speciation of Mercury in Fish Samples by Solvent Extraction, Methyl-mercury reduction Directly in the Organic Medium and Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry", *J. Anal. Atom. Spectr.*, **8**, 247- 251.

- Schroeder, W. H.; Jackson, R. A. (1983), "A Method for the Separation of Several Volatile Mercury Species in the Atmosphere", resumo do Congresso em Heidelberg, **1**, 94- 97.
- Schroeder, W. H.; Munthe, J.; Lindqvist, O. (1989), "Cycling of Mercury Between Water, Air and Soil Compartments of the Environment" *Water, Air Soil Poll.*, **48**, 337-347.
- Schroeder, W. H.; Yarwood, G.; Niki, H. (1991), "Transformations and Processes Involving Mercury Species in the Atmosphere - results from a Literature Survey", *Water, Air Soil Poll.*, **56**, p 653- 666.
- Schulz, R. S. (1989), "Mercury fixation in contaminated sediments as a management option at Albany, Western Australia", *Wat. Sci. Tech.*, **21**, 2, 45-51.
- Silva, A. P.; Ferreira, N. L. S.; Pádua, H. B.; Veiga, M. M.; Silva, G. D.; Oliveira, E. F.; Silva, E. C.; Ozaki, S. K. (1993), "Mobilidade do mercúrio no Pantanal de Poconé", *Ambiente*, **7**, 1, 52-56.
- Slemr, F; Langer, E. (1992), "Increase in global atmospheric concentrations of mercury inferred from measurements over the Atlantic Ocean", *Nature*, **355**, 434-437.
- Somorjai G. A.; Lester, J. E. (1967), "Evaporation Mechanism of Solids", *Prog. Solid State Chem.*, **4**, 1.
- Souza, V. P. (1989), relatório do CETEM, "Decontamination of gold field tailings containing mercury using the electro-oxidation process", 92-109.
- Staiger, v. K.; Podlesak, W. (1983), "Untersuchungen zur Bindung und Freisetzung von gasförmigem Quecksilber im Böden", *Bodenkultur*, **34**, 3, 187-195.

- Steffan, R. J.; Korthals, E. T.; Winfrey, M. R. (1988), "Effects of Acidification on Mercury Methylation, Demethylation, and Volatilization in Sediments from an Acid-Susceptible Lake", *Appl. Environ. Microbiol.*, Aug., 2003-2009.
- Szakács, O.; Lasztity, A.; Horvath, Z. S. (1980), "Breakdown of organic mercury compounds by hydrochloric acid-permanganate or bromine monochloride solution for the determination of mercury by cold vapour atomic absorption spectrometry", *Anal. Chim. Acta*, **121**, 219-224.
- Thomas, R. J.; hagstrom, R. A.; Kuchar, E. J. (1972), "Rapid pyrolytic method to determine total mercury in fish", *Anal. Chem.*, **44**, 3, 512-514.
- Tümping, W. v., resultados não publicados.
- Tümping, W. v.; Wilken, R.-D.; Einax, J. (1995), "Mercury contamination in the northern Pantanal region Mato Grosso, Brazil", *J. Geochem. Explor.*, **52**, 127-134.
- Wallbank, P.; Barckmann, C.; Piske, G. (1988), "Verfahren zum Entfernen von Schwermetallen aus Böden", Patente alemã número DE 37 03922 A1.
- Watling, R.J.; Davis, G.R.; Meyer, W. T. (1973), "Trace identification of mercury compounds as a guide to sulphide mineralization at Keel, Eire", *Proc. Int. Geochem. Explor. Symp.*, 59-69
- Watling, R. J. (1974), "Identification and analysis of lattice-held mercury in spharelite from keel prospect, County Longford, Ireland manuscript received by the institution of mining and metallurgy on 26 June, 1974. Paper published in August, 1974, B88-B95.
- Wilken, R.-D. (1992), "Mercury analysis: a special example of species analysis", *Fres. J. Anal. Chem.*, **342**, 795-801.
- Wilken, R.-D.; Behling, R.-D. (1991), "Quecksilber und Quecksilberspezies in der Atmosphäre", Relatório anual do GKSS, 38-52.

- Wilken, R.-D.; Hintelman, H. (1990), "Analysis of Mercury - Species in Sediments", em: Metal Specification in the Environment, NATO ASI Series, S. Güçer, F. Adams (Eds.), **G 23**, 339-359.
- Wimberley, J. W. (1975), "The determination of total mercury at the part per billion level in soils, ores, and organic materials", *Anal. Chim. Acta*, **76**, 337-343.
- Zhang, L.; Planas D. (1994), "Biotic and Abiotic Mercury Methylation and Demetylation in Sediments", *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **52**, 691-698.
- Zonghua, W.; Yangfen, J. (1981), "A mercury vapor survey in an area of thick transported overbunden near Shangai, China", *J. Geochem. Explor.*, **15**, 77-92.