

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Instituto de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

Extração de Mercúrio de Solos e Sedimentos Auxiliada por Ultra-Som

André Collasiol

Bacharel em Química


Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química.

Porto Alegre, 17 de agosto de 2004.


O trabalho descrito na presente dissertação foi realizado inteiramente pelo autor, salvo eventuais agradecimentos que aparecerão no texto, sob a orientação da Prof^a. Dr^a. Dirce Pozebon, entre novembro de 2002 e julho de 2004 no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

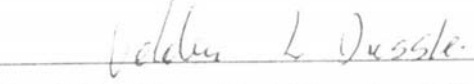

André Collasiol


Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de MESTRE EM QUÍMICA e aprovada em sua forma final pela Orientadora e pela Comissão Examinadora, no Curso de Pós-Graduação em Química.


Orientadora Prof^a. Dr^a. Dirce Pozebon

Comissão Examinadora:


Prof^a. Dr^a. Sandra Maria Maia, IQ-UFRGS


Prof. Dr. Valderi Luiz Dressler, DQ-UFSM


Prof. Dr. Éder Cláudio Lima, IQ-UFRGS

*“As flores caem
por causa
do nosso apego a elas,
E as ervas daninhas crescem
por causa
da nossa aversão.”*

*“Não são os terremotos
que matam as pessoas,
mas sim,
as suas posses.”*

Provérbios japoneses

Dedico este trabalho a todos,
aos que se importam
e aos que não se importam
com o meio ambiente.

AGRADECIMENTOS

À Prof^ª. Dirce Pozebon pela concepção original do trabalho, pelo esforço empregado no acompanhamento e também por ter sido uma prova viva da importância do cumprimento de prazos e seriedade profissional. Ela nunca desiste.

À colega Gisele de A. Kimieciki, cuja visão crítica é mais afiada que a espada de um samurai, por ter realizado trabalhos do qual este é uma continuação e pelo treinamento no uso do espectrômetro de absorção atômica com geração de vapor frio de mercúrio.

Aos Profs. componentes da Comissão Examinadora pela contribuição crítica.

À Prof^ª. Sandra M^ª. Maia pela cessão do uso do espectrômetro de absorção atômica.

Ao Prof. Valderi L. Dressler pelo empréstimo de CRMs e reagentes, bem como pelas recomendações de bibliografia e discussões.

Ao Prof. José Neri G. Paniz (UFSM) pela confecção do separador gás-líquido.

Às Prof^{as}. M^ª. Goreti R. Vale e Márcia Messias da Silva pela cessão do uso de computador, balança analítica e centrífuga.

À Prof^ª. M^ª. do Carmo R. Peralba pela cessão do uso do homogeneizador ultra-sônico. Ao Projeto MAPEM, coordenado localmente pela prof^ª. M^ª. do Carmo, por reagentes, água deionizada e outros insumos, bem como pela oportunidade de uma bolsa-trabalho.

Às Prof^{as}. Tânia Mara Pizzolatto e Elina B. Caramão, ao Prof. Miguel V. W. Ferri, ao Projeto MAPEM, DMAE e à FEPAM pelas amostras reais.

Aos professores do PPGQ que ministraram aulas por mim cursadas, bem como aos colegas de classe.

Aos técnicos do Departamento de Inorgânica, Jorge, Júlio, Ronaldo e Antônio, que resolveram alguns problemas no estilo “tô precisando disto, só que prá ontem” e pela amizade demonstrada.

Aos colegas de laboratório, em especial Cristiane F. Petry, Fabrina R. S. Bentlin e Gislaine Hermenegildo, pelos diversos auxílios práticos prestados e, principalmente, pelo ambiente de trabalho amigável e harmonioso.

Ao meu senhorio, o Sr. Jacy de R. Menezes, pelo ambiente de moradia harmonioso.

A meus pais, pelo muito que me têm dado. Desejo, algum dia, ser capaz de retribuir.

Sem estas pessoas, e outras injustamente esquecidas, este trabalho não teria sido fácil. Sou grato a todas elas, que se excederam às suas obrigações normais. Eu sou um cara de sorte por tê-las encontrado.

TRABALHOS PUBLICADOS

- [1] COLLASIO, André; POZEBON, Dirce; MAIA, Sandra Maria; BENTLIN, Fabrina Régia Stumm. *Determinação de Hg em amostras com alto teor de óxidos de silício utilizando ultra-som para a extração do analito*. XXII Encontro Nacional de Química Analítica (2003), São Luiz, MA, Brasil.
- [2] COLLASIO, André; POZEBON, Dirce; MAIA, Sandra Maria. *Ultrasound assisted mercury extraction from soil and sediment*. *Analytica Chimica Acta* **518** (2004) 157-164.
- [3] COLLASIO, André; POZEBON, Dirce; MAIA, Sandra Maria. *Ultrasound assisted mercury extraction from soil and sediment*. *8th Rio Symposium on Atomic Spectrometry* (2004), Parati, RJ, Brasil.

ÍNDICE GERAL

	Pg.
Declaração de Autoria.	<i>ii</i>
Agradecimentos.	<i>v</i>
Trabalhos Publicados.	<i>vi</i>
Índice Geral.	<i>vii</i>
Índice de Figuras.	<i>ix</i>
Índice de Quadros e Tabelas.	<i>xi</i>
Abreviaturas e Siglas.	<i>xii</i>
Resumo.	<i>xiii</i>
<i>Abstract</i>	<i>xiv</i>
1. INTRODUÇÃO.	01
1.1. O impacto ambiental causado pelo mercúrio.	01
1.1.1. Tendências atuais do estudo do mercúrio e seu impacto ambiental. . .	02
1.2. As espécies químicas do mercúrio.	03
1.3. A toxicidade do mercúrio.	04
1.3.1. A toxicologia do mercúrio no organismo humano.	04
1.4. O ciclo biogeoquímico do mercúrio.	07
1.5. Técnicas de determinação do mercúrio.	10
1.5.1. Outras técnicas relevantes para a determinação de mercúrio.	10
1.5.2. A técnica de geração de vapor frio de mercúrio.	11
1.6. Tratamentos de amostra para a determinação de mercúrio por CV AAS.	12
2. OBJETIVOS DO TRABALHO.	15
3. MATERIAIS E MÉTODOS.	16
3.1. Instrumentação.	16
3.2. Reagentes.	18
3.3. Amostras certificadas e reais.	19
3.4. Procedimentos de limpeza dos materiais de laboratório.	20

	Pg.
3.5. Procedimentos experimentais de preparação de amostra.	20
3.5.1. Extração de mercúrio com ácido e ultra-som.	20
3.5.2. Digestão da amostra.	21
3.6. Testes de decomposição do metilmercúrio.	21
3.7. Cálculos estatísticos – O teste <i>t</i>	21
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.	23
4.1. Otimização do sistema FIA.	23
4.2. Desenvolvimento do método de extração de Hg auxiliada por ultra-som.	24
4.2.1. Testes comparativos de adição de metilmercúrio.	32
4.3. O efeito da irradiação de ultra-som sobre a decomposição do MeHg.	34
4.4. Análise de amostras reais.	38
5. CONCLUSÕES.	40
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.	41

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pg.
Figura 1. Esquema do ciclo biogeoquímico do mercúrio. Adaptado de <i>North Carolina Division of Pollution Prevention Environmental Assistance – DPPEA</i> ²⁵	09
Figura 2. Esquema do módulo do sistema FIA-CV AAS. B1 e B2 simbolizam as bombas peristálticas. A linha curva cheia junto à válvula rotatória de 5 vias indica a alça de amostragem na posição de enchimento, enquanto que a linha curva tracejada indica a alça na posição de injeção da amostra no fluxo.	17
Figura 3. Sinal transiente típico de mercúrio obtido utilizando-se o sistema FIA-CV AAS nas condições otimizadas.	23
Figura 4. Influência do tamanho das partículas da amostra e concentração de HNO ₃ sobre a recuperação de Hg em amostras de sedimento marinho (PACS-2, valor certificado: $3,04 \pm 0,25 \mu\text{g g}^{-1}$ de Hg). Tempo de sonicação: 120 s; potência de irradiação ultra-sônica: 70 W. Cada ponto é a média e o desvio padrão de 6 replicatas. A linha horizontal contínua representa a concentração de Hg certificada e as linhas pontilhadas, os limites inferior e superior.	25
Figura 5. Recuperação de Hg em amostras de sedimento marinho (PACS-2, valor certificado: $3,04 \pm 0,25 \mu\text{g g}^{-1}$ de Hg) em função da potência de irradiação ultra-sônica e concentração de HNO ₃ . Tempo de sonicação: 120 s. Cada ponto ilustra a média e o desvio padrão de 3 replicatas. A linha horizontal contínua representa a concentração de Hg certificada e as linhas pontilhadas, os limites inferior e superior.	26

- Figura 6.** Recuperação de Hg em amostras de sedimento marinho (PACS-2, valor certificado: $3,04 \pm 0,25 \mu\text{g g}^{-1}$ de Hg) em função do tempo de sonicação e concentração de HNO_3 . Potência de irradiação ultra-sônica: 70 W. Cada ponto apresenta a média e o desvio padrão de 6 replicatas. A linha horizontal contínua representa a concentração de Hg certificada e as linhas pontilhadas, os limites inferior e superior. 27
- Figura 7.** Influência da concentração de HCl sobre a recuperação de Hg em amostras de sedimento marinho (PACS-2). Tempo de sonicação: 120 s; potência de irradiação ultra-sônica: 70 W. Cada ponto apresenta a média e o desvio padrão de 3 replicatas. 28
- Figura 8.** Recuperação de Hg em sedimento de rio (*Buffalo River*, valor certificado: $1,47 \pm 0,07 \mu\text{g g}^{-1}$ de Hg) em função do tempo de sonicação. Concentração da solução de HNO_3 : 30% (v/v); potência de irradiação ultra-sônica: 70 W. Cada ponto ilustra a média e o desvio padrão de 3 determinações. A linha horizontal contínua representa a concentração de Hg certificada e as linhas pontilhadas, os limites inferior e superior. 29
- Figura 9.** Influência do KCl sobre a recuperação de Hg em solo (*Montana Soil*, valor certificado: $6,25 \pm 0,14 \mu\text{g g}^{-1}$ de Hg). Concentração da solução de HNO_3 : 30% (v/v); potência de irradiação ultra-sônica: 70 W; tempo de sonicação: 180 s. Cada ponto ilustra a média e o desvio padrão de 3 replicatas. A linha horizontal contínua representa a concentração de Hg certificada e as linhas pontilhadas, os limites inferior e superior. 30
- Figura 10.** Influência do $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ sobre a intensidade de um sinal de $5 \mu\text{g l}^{-1}$ de Hg em HNO_3 a 30% (v/v). 34

ÍNDICE DE QUADROS E TABELAS

	Pg.
Quadro I. Sumário das propriedades tóxicas das espécies de mercúrio em seres humanos. Adaptado de Horvat ¹	5-6
Tabela I. Programa do sistema de análise por injeção em fluxo usando FIAS 400.	17
Tabela II. Recuperação de Hg usando KCl e sonicação, US. Solução de extração: HNO ₃ a 30% (v/v); tempo de sonicação: 180 s; potência de irradiação de ultra-som: 70 W e tamanho de partículas: ≤ 121 µm.	31
Tabela III. Condições analíticas otimizadas para a determinação de Hg usando ultra-som.	32
Tabela IV. Parâmetros de mérito do método proposto.	32
Tabela V. Análise de amostras certificadas usando-se as condições estabelecidas mostradas na Tabela III. As concentrações de Hg medidas são as médias e os respectivos intervalos de confiança a um nível de significância de 95% para n = 12 (12 replicatas).	33
Tabela VI. Determinação do Hg gerado pela decomposição do CH ₃ HgCl adicionado às suspensões das amostras submetidas à extração de Hg por ambos os métodos de preparação.	36
Tabela VII. Concentrações percentuais de Hg medidas em soluções de 10 e 100 µg g ⁻¹ de Hg sob a forma de CH ₃ HgCl submetidas a diferentes condições de preparo de amostra.	37
Tabela VIII. Determinação de Hg em amostras reais de sedimento e solo. Os resultados são a média e o desvio padrão de 3 replicatas (n =3).	38

ABREVIATURAS E SIGLAS

AAS – do inglês, *atomic absorption spectrometry*

AFS – do inglês, *atomic fluorescence spectrometry*

CH₃HgCl – cloreto de metilmercúrio

CRM – do inglês, *certified reference material*

CU – do inglês, *cold ultrasound*

CV – do inglês, *cold vapor*

CV AAS – do inglês, *cold vapor atomic absorption spectrometry*

DMHg – dimetilmercúrio, Hg(CH₃)₂

EPA – do inglês, *Environmental Protection Agency*

ETV-ICP-MS – do inglês, *electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry*

FAAS – do inglês, *flame atomic absorption spectrometry*

FIA – do inglês, *flow injection analysis*

GC – do inglês, *gas chromatography*

GF AAS – do inglês, *graphite furnace atomic absorption spectrometry*

HG – do inglês, *hydride generation*

HPLC – do inglês, *high performance liquid chromatography*

ICP-MS – do inglês, *inductively coupled plasma mass spectrometry*

ICP OES – do inglês, *inductively coupled plasma optical emission spectrometry*

ing. – inglês, em inglês

LD – limite de detecção

LQ – limite de quantificação

MeHg – metilmercúrio, monometilmercúrio, CH₃Hg

m/m – massa por massa

m/v – massa por volume

NAA – do inglês, *neutron activation analysis*

PTFE – politetrafluoretileno, Teflon[®]

rpm – rotações por minuto

RSD – do inglês, *relative standard deviation*

US – ultra-som, em inglês *ultrasound*, aplicação de irradiação de ultra-som

v/v – volume por volume

RESUMO

Desenvolveu-se uma metodologia que dispensa a dissolução completa da amostra para determinar Hg em solos, sedimentos fluvial e marinho. O Hg é quantitativamente extraído do sedimento marinho usando-se HNO₃ 30% (v/v), ultra-som (120 s, 70 W) e granulometria ≤ 120 μm. Condições similares são eficientes para sedimento fluvial e solo, exceto o tempo de sonicação (180 s) e a adição de KCl 0,15% (m/v). As suspensões sonicadas são centrifugadas e o Hg é determinado no sobrenadante por FI-CV AAS. A validação da metodologia foi feita com CRMs: PACS-2, MESS-3 (NRCC); *Buffalo River* (NIST 8704), *Montana Soil* (NIST 2710) e RS-3 (não certificada). Os parâmetros de mérito do método são: massa característica de 25 pg; LD (3s) de 0,2 μg l⁻¹; LQ (10s) de 0,012 μg g⁻¹ (800 μl de solução obtida de 1 g de amostra em 20 ml de suspensão). Aplicou-se a metodologia à análise de amostras reais (solo, sedimentos fluvial e marinho), as quais também foram preparadas com digestão ácida (85 °C durante 3 h) em mistura oxidante (K₂S₂O₈ 1 a 2% (m/v) e HNO₃ 30% (v/v)). Concentrações concordantes foram obtidas. Utilizou-se calibração externa e, quando necessário, ajuste de matriz com KCl ou K₂S₂O₈.

Para investigar a extração de Hg orgânico utilizando ultra-som, adicionou-se MeHg aos CRMs. Aproximadamente 5% do MeHg adicionado transformam-se em Hg²⁺ pelo método proposto, enquanto que chega a 100% quando a amostra é digerida. Assim, propõe-se uma especiação química semiquantitativa entre Hg inorgânico e orgânico, pois o Hg orgânico pode ser obtido pela diferença entre Hg total (determinado pela digestão) e Hg inorgânico (determinado pelo método proposto).

ABSTRACT

This work describes a sample preparation method for Hg determination in soil, river sediment and marine sediment. Hg is quantitatively extracted from the investigated marine sediments into 30% (v/v) HNO₃ by applying ultrasound radiation (120 s, 70 W) when particles size are $\leq 120 \mu\text{m}$. Similar conditions also succeed for river sediment and soil, excepting the time of sonication (180 s) and the need of adding 0.15% KCl. The attained slurries are sonicated, centrifuged, and the Hg is determined in the supernatant by FI-CV AAS. The proposed method was validated by analyzing the CRMs PACS-2 and MESS-3, both from NRCC, Buffalo River (NIST 8704), Montana Soil (NIST 2710), and RS-3 (robin test). The measured concentrations are in agreement with the certified ones. The figures of merit are: characteristic mass of 25 pg, LOD (3s) of $0.2 \mu\text{g l}^{-1}$ Hg and LOQ (10s) of $0.012 \mu\text{g g}^{-1}$ Hg. These are based on 800 μl of sample solution and 1 g of sample mass in 20 ml of slurry. The proposed method was applied for real samples (soil, river sediment and marine sediment) analysis. The same samples were also analyzed using a digestion method (heating at 85 °C during 3 h) by employing an oxidant mixture (1 to 2% K₂S₂O₈ (m/v) and 30% (v/v) HNO₃). The attained results were in agreement. Conventional calibration was used all times, applying matrix matching when KCl or K₂S₂O₈ was used.

In order to investigate organic Hg extraction using ultrasound, MeHg was added to the CRM samples. Only *circa* 5% of the spiked MeHg was transformed into Hg²⁺ when the proposed method was used, meanwhile, the recovery was *circa* 100% when the digestion method was applied. Due to this fact a semi quantitative Hg chemical speciation is suggested by using both sample preparation methods. In this case, the total Hg concentration could be determined by using the digestion method, the inorganic Hg could be determined using ultrasound, while the organic Hg could be determined by difference.

1. INTRODUÇÃO

O mercúrio está presente em todos os compartimentos do meio ambiente em consequência de atividades naturais e artificiais, sendo sua determinação de interesse considerável por causa da toxicidade e habilidade que o elemento tem para se acumular em organismos vivos.¹ As diversas espécies de mercúrio possuem toxicidade elevada e podem causar danos aos seres humanos, tais como lesões dos tecidos renais, desordens no sistema nervoso central, levando à deterioração intelectual e morte.^{1,2} Por apresentar propriedades que lhe são únicas, como condutividade térmica e densidade elevadas, o mercúrio possui mais de 3.000 aplicações industriais que vão desde a fabricação de fungicidas e bactericidas para a agricultura até o uso como catalisador e transferidor de calor na indústria química.^{2,3}

1.1. O impacto ambiental causado pelo mercúrio

O conhecimento das implicações toxicológicas do mercúrio associadas aos fatores ambientais estimulou o desenvolvimento de métodos muito sensíveis para a determinação deste elemento. A toxicidade do mercúrio já era conhecida desde a antiguidade,² no entanto, um interesse maior surgiu na era moderna com os acidentes ocorridos nas baías de Minamata e Niigata (Japão) e no Iraque durante a década de 50.²⁻⁴

Os acidentes ocorridos no Japão se deram por causa do consumo de pescado contaminado com mercúrio, em decorrência do despejo de rejeitos industriais que continham alquilmercúrio, um subproduto da fabricação de acetaldeído. Do conteúdo total de mercúrio destas descargas acidentais, foi estimado que 70% já estavam na forma de metilmercúrio, o qual é bastante tóxico. O impacto causou cerca de 200 mortes e deixou centenas de sobreviventes com lesões permanentes.³⁻⁵

No Iraque, a intoxicação ocorreu por causa do consumo de pão feito a partir de sementes de trigo tratadas com fungicida à base de um composto de mercúrio alquilado. Neste caso, as sementes que eram destinadas ao plantio foram erroneamente usadas para a alimentação humana. O número de mortes provocadas pelo acidente foi cerca de 450 pessoas e ainda houve sobreviventes afetados.^{3,5}

Se não fosse por fatores acidentais de contaminação como estes, as principais vias de entrada de mercúrio em uma dada área seriam a deposição atmosférica, os efluentes de solos usados para a agricultura e a obtenção de metais. Por causa disto, além destes três casos epidêmicos agudos relatados, foi observado, ainda nos anos 50, que contaminações ambientais

discretas e crônicas, tais como as provocadas pelo uso de fungicidas à base de mercúrio na agricultura, causaram a contaminação de largas áreas terrestres e a redução da população de pássaros e aves de rapina. Também foi constatado que lagos em regiões remotas da Suécia e na região dos Grandes Lagos (EUA e Canadá) apresentavam peixes e outras formas de vida selvagem, inclusive terrestre, contaminadas. Nestes estudos foi concluído que, além do aumento da liberação artificial de mercúrio, fatores como a acidificação antrópica do meio ambiente e os mecanismos biogeoquímicos eram a causa da propagação e formação dos precursores inorgânicos do metilmercúrio até mesmo em regiões distantes do globo. Estes fatores e a descoberta de que os compostos de mercúrio possuem toxicidade elevada tornou obrigatório o desenvolvimento e a aplicação de métodos analíticos bastante sensíveis quando se tratava da determinação de mercúrio em amostras ambientais e biológicas.^{1,5}

Portanto, as investigações científicas de ambas as categorias de impacto ambiental (agudos e crônicos) levaram à criação de regulamentações sobre o uso do mercúrio e seus derivados. Por exemplo, alguns governos tomaram medidas para reduzir o uso do mercúrio a fim de diminuir o aporte artificial ao meio ambiente. Também decidiram regulamentar a quantidade máxima de mercúrio permitida em alimentos. Um valor típico é o limite máximo de 0,5 $\mu\text{g g}^{-1}$ de Hg em pescado fresco.^{1,2}

1.1.1. Tendências atuais do estudo do mercúrio e seu impacto ambiental

Apesar de estes acidentes ocorridos durante a década de 50 terem servido de alerta e estimulado medidas que causaram a redução do uso do mercúrio, cujo resultado foi a diminuição da quantidade global de mercúrio disponível, estamos experimentando uma nova onda crescente do aporte artificial por causa de usos errôneos do elemento. Atualmente, uma grande atenção por parte de cientistas e governantes está sendo dada a regiões de mineração de ouro em países subdesenvolvidos, principalmente a Amazônia brasileira e a Nicarágua, e para certas regiões de países industrializados, como os Grandes Lagos (Canadá e EUA) e os pantanais da Flórida (EUA). Os índices são alarmantes, caracterizando uma liberação de mercúrio sem precedentes.^{1,6-9}

Esta crescente importância dada ao mercúrio, suas implicações ambientais, bem como o seu monitoramento e determinação podem ser avaliados pelo crescimento do número de encontros científicos específicos nesta área do conhecimento, como o *Mercury as a Global Pollutant*, cuja primeira edição ocorreu na Suécia em 1990 e contou com cerca de 200 participantes, a maioria proveniente de países desenvolvidos. A edição de 1999 deste encontro ocorreu no Brasil e o público foi superior a 450 participantes, sendo a metade proveniente de

países do Terceiro Mundo.¹

1.2. As espécies químicas do mercúrio

As formas químicas que o elemento pode assumir costumam ser agrupadas em duas classes: mercúrio inorgânico e mercúrio orgânico.^{2,3,5,10-13} As espécies de mercúrio inorgânico mais relevantes são a seguir descritas:

a) Hg^0 , conhecido também como mercúrio elementar ou metálico. O mercúrio é o único metal que existe na forma líquida à temperatura ambiente. Possui uma pressão de vapor elevada, 18 mg m^{-3} de Hg ($24 \text{ }^\circ\text{C}$),² e sua forma mais abundante em termos ambientais é a gasosa, que pode ser transportada pela atmosfera por grandes distâncias. A liberação natural do Hg^0 ocorre a partir da crosta terrestre e por meio do vulcanismo. O Hg^0 constitui-se no precursor de outra espécie inorgânica, biologicamente mais ativa, o Hg^{2+} .

b) Hg_2^{2+} , íon mercurioso ou Hg(I). Atualmente não possui importância como poluente ambiental porque sua aplicação industrial está em declínio e as fontes naturais são irrelevantes. Oxida-se rapidamente a Hg^{2+} quando ingressa no ciclo biogeoquímico e as intoxicações que causa têm ocorrido apenas em um contexto de exposição ocupacional.

c) Hg^{2+} , íon mercúrico ou Hg(II). É a espécie inorgânica que possui a maior atividade biológica, aparecendo na forma de diversos sais. Pode ser solúvel em água e possui grande afinidade por materiais particulados e suspensões.¹⁴ O Hg^{2+} pode ser transportado facilmente pela hidrosfera e atmosfera sorvido em partículas. Constitui-se no precursor ambiental das espécies de mercúrio que apresentam maior toxicidade, as organometálicas.

Um composto contendo mercúrio orgânico é definido quando houver, pelo menos, uma ligação covalente entre átomos de mercúrio e carbono. Por serem diversos os radicais orgânicos que podem se combinar com o mercúrio, há muitos compostos a serem listados como organomercúrios, sendo os alquilmercúrios os mais relevantes para os estudos ambientais. A classe destes compostos que possui importância principal é a dos monometilmercúrios, doravante chamados apenas de metilmercúrios e simbolizados por MeHg .⁵ São exemplificados pelos compostos covalentes polares CH_3HgOH e CH_3HgCl , hidróxido e cloreto de metilmercúrio, respectivamente, os quais ocorrem livres em solução aquosa na forma molecular. Os metilmercúrios se apresentam também na forma de grupamentos $-\text{Hg}-\text{CH}_3$ ligados covalentemente a compostos biológicos, tais como proteínas, lipídios, ácidos húmicos e fúlvicos, após a perda da hidroxila ou do cloreto; esta é a forma mais abundante do mercúrio orgânico, perfazendo quase que a totalidade do mercúrio orgânico ambiental.⁵

A segunda espécie de mercúrio orgânico, em ordem de relevância ambiental, é o dime-

tilmercúrio, $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$, abreviado como DMHg. Por ser uma molécula linear apolar, sua reatividade é menor que a dos monometilmercúrios, porém, ao contrário destes, possui a habilidade de atravessar e se armazenar em membranas biológicas apolares.

Estas duas classes de compostos orgânicos de mercúrio podem ter também origem artificial, enquanto que as demais formas de mercúrio orgânico raramente são produzidas pelo ciclo biogeoquímico, sendo sua origem predominantemente industrial. Por causa da toxicidade elevada destes compostos orgânicos, a fabricação e o uso de alquilmercúrios, e organomercurios em geral, estão em declínio.²

1.3. A toxicidade do mercúrio

Quase que a totalidade das espécies de mercúrio possui toxicidade elevada, causando danos aos seres humanos, tais como lesões nos tecidos dos órgãos de desintoxicação (rins e fígado, podendo chegar à carcinogênese), desordens no sistema nervoso central, deterioração intelectual e morte. Exemplos de exceções à toxicidade são os sais insolúveis de mercúrio, como HgS e HgCl_2 . Contudo, deve ser compreendido que os processos toxicológicos sempre envolvem alguma reação química que resulta na produção de mercúrio orgânico, processo no qual o metal se liga covalentemente a uma biomolécula. Por exemplo, o Hg^0 por si só não é capaz de se ligar a proteínas, mas tem o poder de se deslocar pelas membranas apolares até o sítio alvo de uma proteína, ou outro composto, onde possa ser oxidado a Hg^{2+} para, então, ser metilado e se combinar com uma biomolécula.^{1,2,15}

Desta forma, as justificativas químicas para a toxicidade do mercúrio são:^{1,2}

a) A forte afinidade que o Hg^{2+} possui pelo grupo sulfidril, $-\text{SH}$, presente em dois aminoácidos essenciais – metionina e cisteína – além da cistina, um aminoácido não essencial de grande ocorrência;

b) A tendência do mercúrio para formar ligações covalentes com moléculas orgânicas e a conseqüente estabilidade das ligações $\text{Hg}-\text{C}$;

c) A estereoquímica linear do mercúrio orgânico ou coordenado, que força a deformação da biomolécula à qual o metal se associa, causando, por ex., a desnaturação de enzimas.

1.3.1. A toxicologia do mercúrio no organismo humano

Não se tem conhecimento de que o mercúrio seja um nutriente para nenhuma forma de vida, pelo contrário, é tóxico mesmo a níveis baixíssimos. Há, contudo, medicamentos a base de mercúrio, porém, em sua maioria, são anti-sépticos de aplicação tópica, enquanto que os fármacos de uso interno, diuréticos em sua maior parte, estão em desuso.²

Nos seres humanos, os rins são capazes de acumular Hg^0 e Hg^{2+} cuja admissão tenha ocorrido por meio da inalação de vapor de Hg^0 . O cérebro pode reter mercúrio orgânico e Hg^0 , pois estas formas conseguem atravessar a barreira sangüíneo-cerebral. As barreiras placentária e intestinal também não retêm estas formas de mercúrio, causando dano neurológico irreversível.^{1,2,15,16}

Dentre todas as espécies de mercúrio, a toxicidade das orgânicas é a mais relevante por causar facilmente danos irreversíveis ao sistema nervoso central. Ao contrário dos danos causados pelas três espécies inorgânicas, os quais são reversíveis se a intoxicação não ocorrer de forma aguda. No Quadro I estão resumidas as características toxicológicas das principais espécies de mercúrio.

Quadro I. Sumário das propriedades tóxicas das espécies de mercúrio em seres humanos. Adaptado de Horvat¹.

<i>Espécie de Hg</i>	<i>Forma de exposição</i>	<i>Sintomas</i>	<i>Indicadores clínicos</i>	<i>Mecanismos de ação</i>
Hg^0	<p><i>Ocupacionais:</i> obtenção de soda e Cl_2, fabricação de termômetros, termostatos, lâmpadas fluorescentes, mineração de Hg, odontologia.</p> <p><i>Não-ocupacionais:</i> obturações dentárias.</p>	<p><i>Exposição intensa:</i> tremores, gengivite, perda de memória, perturbação emocional e psicológica, danos aos rins.</p> <p><i>Exposição leve:</i> deficiência de aprendizado, proteinúria, insônia, perda de apetite, enfraquecimento do sistema imunológico.</p> <p>Os danos podem ser reversíveis.</p> <p>$t_{1/2} = 1$ a 2 meses.</p>	<p><i>Hg na urina:</i> exposição crônica, indicação dos níveis de Hg nos rins.</p> <p><i>Hg no sangue:</i> indicador de exposição recente. Não há ainda bons indicadores para a intoxicação de Hg no cérebro.</p>	<p>O vapor de Hg^0 é absorvido pelos pulmões e entra na corrente sangüínea, a alta solubilidade em lipídios permite que atravesse facilmente as barreiras sangüíneo-cerebral e placentária. O Hg^0 dissolvido é oxidado nos eritrócitos, cérebro, fígado, pulmões e outros tecidos. O Hg inibe a atividade de enzimas que contenham o grupo SH, desnaturando proteínas e causando danos às membranas celulares. Em concentrações elevadas, causa a morte celular e de tecidos.</p>

Quadro I. Continuação.

<i>Espécie de Hg</i>	<i>Forma de exposição</i>	<i>Sintomas</i>	<i>Indicadores clínicos</i>	<i>Mecanismos de ação</i>
Hg(I)	Já foi usado como medicamento. Uso atual raro.	Acrodínia. Os danos são reversíveis.	--	Inibição de enzimas.
Hg(II)	Anti-sépticos, fungicidas, indústria do couro, baterias, usado no branqueamento de sabões e em cremes dermatológicos.	<i>Toxicidade crônica:</i> desordens neurológicas similares às do Hg ⁰ , a exposição contínua a doses baixas prejudica o sistema imunológico. <i>Toxicidade aguda:</i> danos irreversíveis aos rins e colapso cardiovascular. $t_{1/2} = 1$ a 2 meses.	Urina.	Similar ao Hg ⁰ , exceto que a passagem através das membranas e demais barreiras biológicas é mais difícil.
MeHg	Fungicidas, algicidas, produtos alimentícios marinhos.	Causa danos agudos às células nervosas. Sintomas crônicos: perturbação sensorial, cegueira, surdez, problemas motores, desordem mental e paralisia. $t_{1/2} = 70$ dias. Os danos são irreversíveis.	Sangue e cabelo.	O MeHg pode se distribuir por todos os tecidos, inclusive no cérebro. Em fetos, os danos ocorrem em todas as partes do cérebro; nos adultos, as lesões são localizadas. Inibe a síntese de proteínas, prejudica a divisão celular. Causa a obstrução dos microtubos das células nervosas.

$t_{1/2}$: tempo de meia-vida.

1.4. O ciclo biogeoquímico do mercúrio

Apesar de a maior parte do mercúrio presente no ciclo biogeoquímico haver sido originada pelo processo natural de gaseificação (volatilização) do Hg^0 a partir da crosta terrestre, a quantidade de mercúrio que é liberada para o meio ambiente pela ação do homem tem impacto maior quando ocorre de maneira localizada.^{1,2,17}

A biogeoquímica do mercúrio, que compreende o estudo da sua concentração, transporte e transformação nos compartimentos ambientais, tem sido investigada por causa do poder de concentração em sedimentos marinhos^{9,18,19} e, em especial, na cadeia alimentar marinha. A maneira mais comum de contaminação pelo homem é o consumo de pescado e demais frutos do mar contaminados. A quase totalidade do mercúrio acumulado na cadeia alimentar humana se compõe de metilmercúrio. No ambiente, ao contrário, apenas uma fração pequena do mercúrio está na forma orgânica.^{1,2,5}

As fontes naturais de mercúrio incluem a superfície do oceano e outros corpos aquáticos, minérios do solo, vegetação terrestre, queimadas e vulcanismo.²

As emissões artificiais estão associadas a atividades industriais: queima de combustíveis fósseis (carvão, linhito, petróleo e gás natural), obtenção eletrolítica de cloro-soda, obtenção de acetaldeído, produção de polpa de papel, tintas, pesticidas, fungicidas, baterias, produtos odontológicos, incineração e lixiviação de resíduos, emissão de siderúrgicas e fábricas de cimento, obtenção de metais por fusão a partir dos seus minérios (principalmente sulfetos), uso como catalisador e transferidor de calor na indústria química *etc.*²⁰

Entre 50 e 75% do aporte total de mercúrio inorgânico ao meio ambiente são decorrentes da ação humana, estando ele, principalmente, na forma inorgânica. Metade desta quantidade entra no ciclo global enquanto que a outra metade se deposita localmente. Estudos de balanços do ciclo do mercúrio indicam que a atividade humana triplicou a concentração de mercúrio na atmosfera e na camada superficial dos oceanos (estes dois compartimentos ambientais estão em contato, o que permite trocas de Hg^0 e Hg^{2+}).¹

Em torno de 60% do mercúrio presente na atmosfera podem vir a se depositar nos solos, combinando-se com as substâncias húmicas e fúlvicas, e os restantes 40% podem vir a se fixar nos sedimentos oceânicos devido à afinidade com o enxofre ali existente. Nos sedimentos marinhos, o mercúrio pode reagir para se precipitar sob a forma inerte de HgS ou continuar no ciclo biológico nas formas DMHg e MeHg .^{21,22} Nos solos²³ e sedimentos²⁴ ocorrem processos de oxidação e sorção, os quais são importantes para transformar o Hg^0 em Hg^{2+} , e este último, em DMHg e CH_3HgOH . Do aporte total de mercúrio aos oceanos, 90% provêm da deposição de partículas secas e úmidas contendo Hg^{2+} e os 10% restantes são levados aos

oceanos pelos rios. A atividade dos rios sobre os seus leitos extrai mercúrio inorgânico, bem como o arraste pluvial atua sobre os solos da mesma maneira. Os processos de redução natural de Hg^{2+} nos oceanos são responsáveis por parte do aporte de vapor de Hg^0 para a atmosfera. Alguns pesquisadores concluem que, depois do início da era industrial, estes mecanismos geoquímicos fizeram do meio terrestre um acumulador de mercúrio, pois o aporte a este compartimento ambiental se tornou maior que a saída.^{1,17}

Nos compartimentos ambientais ocorre uma conversão dinâmica entre as quatro espécies de mercúrio mais importantes: Hg^0 , Hg^{2+} , MeHg e DMHg. Transformações biológicas e abióticas de Hg^{2+} para MeHg no sedimento marinho desempenham um papel importante neste ciclo. A metilcobalamina – uma enzima similar à vitamina B₁₂ que possui um grupo metila ligado a um átomo de cobalto – é a principal responsável pelo mecanismo biológico de metilação do Hg^{2+} em bactérias. Apesar de não ter sido esta a forma de mercúrio artificialmente liberada, a maioria dos acidentes ambientais ocorre com o metilmercúrio formado nos ciclos naturais.^{2,5}

Apesar de terem sido feitos menos estudos sobre o fluxo de mercúrio relacionados com ambientes de água doce, foram observadas características em comum entre estes sistemas aquáticos e o marinho: o mercúrio inorgânico sofre transformação bacteriana *in loco* e concentra-se em músculos de peixe na forma de metilmercúrio, constituindo, então, a principal fonte de contaminação humana. O comportamento químico do mercúrio em meios aquáticos caracteriza-se pela estabilidade das formas CH_3HgX e Hg^{2+} em ambientes acidificados e a afinidade do mercúrio por materiais particulados e colóides, nas superfícies dos quais o elemento sofre sorção ao se ligar ou coordenar com átomos de carbono ou enxofre. Isto faz dos colóides argilosos veículos para o mercúrio em rios barrentos. Apenas uma pequena parte do mercúrio nos oceanos e em estuários está na forma de Hg^{2+} aquosa livre.^{1,14}

O Hg^0 que entrar na atmosfera – seja sua origem a superfície do oceano ou a crosta terrestre – sempre retornará na forma de Hg^{2+} , por deposição seca ou úmida.^{2,17} Este Hg^{2+} poderá ser metilado, entrando, desta maneira, na cadeia alimentar ecológica. O esquema da Figura 1 ilustra sucintamente o ciclo biogeoquímico do mercúrio.

Há consenso de que o mercúrio, mesmo em concentrações baixíssimas (na faixa de $\mu\text{g g}^{-1}$ e ng g^{-1}), é um poluente global, sendo ele um dos metais traço que mais se bioconcentra na cadeia alimentar humana. Fatores como posição na cadeia trófica e idade do peixe – bem como qualquer outra espécie da fauna – ou o pH, potencial redox, salinidade *etc.* do ambiente atuam sobre o grau de bioconcentração do mercúrio no animal. Como exemplo, peixes predadores contém mercúrio na ordem de 1 mg kg^{-1} , enquanto que o seu *habitat* aquático possui

em torno de 1 ng l^{-1} , significando um poder de concentração de 10^6 vezes. Apesar de o metilmercúrio ser a espécie predominante em organismos vivos, sua proporção é pequena em relação ao mercúrio total que pode ser encontrado nos demais compartimentos ambientais.^{1,2,25}

Ainda não se conhece muito bem a físico-química do processo de metilação-desmetilação do Hg^{2+} , no entanto, por causa dos processos de estabilização envolvidos na bioacumulação, a formação de metilmercúrio domina sobre a desmetilação, o que torna válida a iniciativa de se retirar de ambientes contaminados o mercúrio inorgânico a fim de minimizar a produção natural de metilmercúrio.^{1,2} Recentemente Bisinoti e Jardim publicaram uma revisão de literatura abrangente e esclarecedora sobre compostos orgânicos de mercúrio, com grande atenção para o comportamento ambiental do metilmercúrio.⁵

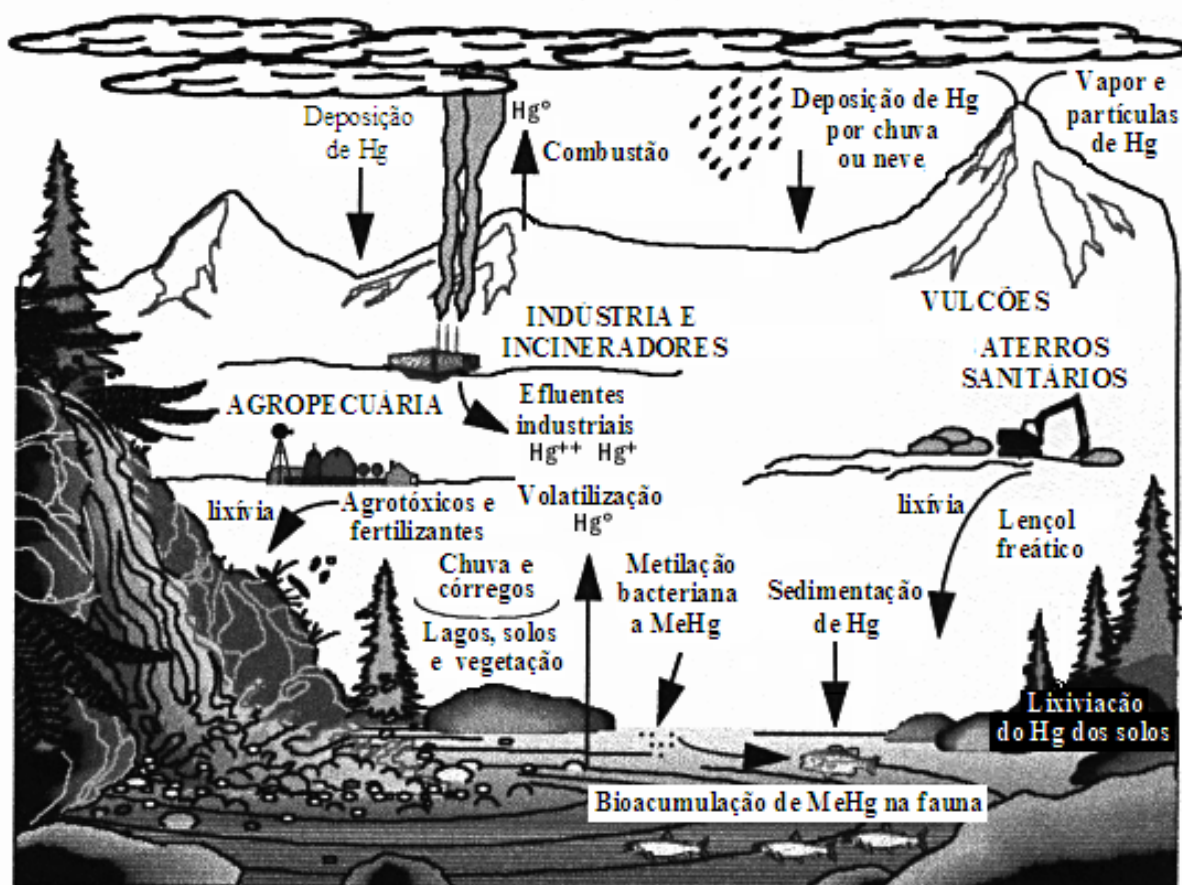


Figura 1. Esquema do ciclo biogeoquímico do mercúrio. Adaptado de *North Carolina Division of Pollution Prevention Environmental Assistance – DPPEA*.²⁵

Apesar de os meios terrestres não terem sido ainda tão bem estudados quanto o meio marinho com relação ao mercúrio, algumas características já são conhecidas. O mercúrio encontra uma barreira natural nas raízes das plantas, mesmo assim, a contaminação vegetal ocorre por via aérea, por causa da deposição de partículas contendo Hg^0 e Hg^{2+} nas folhas das

plantas ou pela absorção de vapor de Hg^0 destas espécies pelos estômatos.^{1,2} Já os fungos, líquens e cogumelos podem acumular o mercúrio, absorvendo-o diretamente a partir do solo. A existência de bioacumulação trófica também foi verificada no meio terrestre.^{1,23}

1.5. Técnicas de determinação do mercúrio

Para a determinação de mercúrio total, o método estabelecido mais usado é a geração de vapor frio, CV (ing.: *cold vapor*), acoplada à espectrometria de absorção atômica, AAS (ing.: *atomic absorption spectrometry*).^{11,12,26}

A espectrometria de absorção atômica com vapor frio, CV AAS (ing.: *cold vapor atomic absorption spectrometry*), é a técnica mais aplicada para a determinação de mercúrio total^{3,11} por causa de um conjunto de fatores que incluem boa sensibilidade, relativa ausência de interferências, custos operacionais relativamente baixos, simplicidade e rapidez de análise.²⁶

1.5.1. Outras técnicas relevantes para a determinação de mercúrio

A análise por ativação neutrônica, NAA (ing.: *neutron activation analysis*),⁶ é uma técnica de análise direta que proporciona exatidão e precisão competitivas com a CV AAS, mas que não é útil em análises rotineiras de solos e sedimentos por ser demorada, dispendiosa e tornar o material analisado radioativo (apesar de ser afirmado que é uma técnica não destrutiva), além de haver poucos aparelhos disponíveis no País. Possui grande importância como método de certificação de materiais.^{3,6}

A espectrometria de absorção atômica com chama, FAAS (ing.: *flame atomic absorption spectrometry*), a qual, apesar de ser uma técnica estabelecida e bastante divulgada para a determinação da maioria dos metais, não é eficaz para a determinação de mercúrio porque a chama não consegue atomizar eficientemente este elemento, ocasionando uma perda de sensibilidade.^{11,26}

A espectrometria de absorção atômica com forno de grafite, GF AAS (ing.: *graphite furnace atomic absorption spectrometry*), é também uma técnica estabelecida e bastante divulgada para a determinação de diversos elementos, porém, possui características próprias na determinação do mercúrio. É uma técnica que pode ser utilizada para a análise direta de amostras de sedimento e solo ou sob a forma de suspensão. No entanto, apesar de a alta volatilidade do mercúrio facilitar a separação do analito do restante da amostra, diminuindo assim o efeito de matriz, esta característica é prejudicial porque o mercúrio é perdido por volatilização nas etapas de secagem e pirólise. Isto inviabiliza a aplicação desta técnica, apesar de a precisão e a exatidão da GF AAS serem boas para outros elementos. Contudo, já foram desenvol-

vidas metodologias para a GF AAS ser efetiva na determinação do mercúrio, introduzindo uma pré-concentração do analito por amalgamação em forno de grafite tratado com metais nobres (ex.: prata, platina, ouro *etc.*), os quais fixam o analito no tubo de grafite, permitindo a volatilização da matriz da amostra^{3,27,28}

Outras técnicas que podem ser empregadas são a espectrometria de emissão com fonte de plasma indutivamente acoplado, ICP OES (ing.: *inductively coupled plasma optical emission spectrometry*), acoplada à CV²⁹ e técnicas eletroquímicas como a voltametria.^{30,31} No entanto, estas técnicas não apresentam vantagens com relação ao limite de detecção, LD, da CV AAS e, além disto, no caso da técnica de ICP OES, o custo é muito mais alto. A voltametria, que apresenta grande versatilidade para a especiação química, não é muito difundida, possivelmente por ser mais trabalhosa e porque os LDs das espécies de mercúrio não são suficientemente baixos.³¹

A cromatografia a gás, GC (ing.: *gas chromatography*), também é uma técnica estabelecida para a determinação de mercúrio total e de MeHg, especialmente em trabalhos de especiação, porém a preparação de amostra é tediosa e consome muito tempo.^{3,5,32}

No conjunto, essas técnicas são comparativamente mais caras e a determinação do mercúrio não é tão rápida e simples quanto no caso da CV AAS. A única técnica de determinação de mercúrio que apresenta parâmetros de mérito melhores que a CV AAS,³ a espectrometria de fluorescência atômica, AFS (ing.: *atomic fluorescence spectrometry*), ainda não é muito utilizada, apesar de ser um dos métodos de determinação de mercúrio recomendados pela Agência de Proteção Ambiental americana, EPA (*Environmental Protection Agency*). A AFS é menos divulgada no País em razão de que a maioria dos laboratórios não possui espectrômetros à base de fluorescência atômica, pois esta técnica não é adequada para a determinação de uma grande variedade de elementos da forma como é a AAS. A aplicação da AFS restringe-se a elementos geradores de hidretos e ao mercúrio.^{3,33}

Quanto à análise de especiação química de mercúrio,⁵ a técnica mais empregada até o momento é a cromatografia, quer seja a GC³², a cromatografia a líquido de alto desempenho, HPLC (ing.: *high performance liquid chromatography*), ou iônica, acoplada a detectores como AAS, AFS³ e espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado, ICP-MS (*inductively coupled plasma mass spectrometry*)³⁴ e ICP OES.³³

1.5.2. A técnica de geração de vapor frio de mercúrio

A CV AAS é uma técnica de determinação de mercúrio que consiste em submeter principalmente o Hg²⁺ de uma amostra líquida (ou de amostras sólidas, tais como solo, sedi-

mento e amostras biológicas, que foram solubilizadas ou postas em suspensão) a uma redução química a fim de que ocorra a geração da espécie volátil Hg^0 . O vapor de mercúrio assim produzido é volatilizado a partir da matriz da amostra e carregado até o detector por um gás inerte (argônio ou nitrogênio) a fim de que se proceda à medição do sinal de mercúrio em uma célula de leitura. A célula de leitura, geralmente feita de quartzo, possui um formato de T e está posicionada no eixo óptico de um espectrômetro de absorção atômica. Os agentes redutores mais comumente empregados são o tetraidrobórato de sódio, NaBH_4 , e o cloreto de estanho(II), SnCl_2 .^{26,33} Apesar de o SnCl_2 haver possuído importância no desenvolvimento da técnica, é melhor, sempre que possível, dar preferência ao uso do NaBH_4 porque a quantidade necessária deste último é cerca de uma ordem de grandeza menor e se evita a produção de resíduos que contenham estanho, o qual é danoso ao meio ambiente e pode provocar a contaminação tanto do laboratório quanto do sistema empregado para a geração do vapor de mercúrio.

A técnica de CV é um processo simples porque não requer um atomizador sofisticado e foi desenvolvida para ser utilizada acoplada à AAS, sendo mais tarde também usada com a AFS³ e outras técnicas. A elevada pressão de vapor do Hg^0 permite a determinação direta do mercúrio sob a forma de vapor atômico frio sem a necessidade de uma chama ou aquecimento da célula de leitura – como ocorre na geração de hidretos, HG (ing.: *hydride generation*) – para promover a atomização.

A geração do vapor de mercúrio, antes deste ser transportado até a célula de leitura do espectrômetro, pode ser feita tanto em sistema de batelada quanto em linha. O ajuste do sistema em batelada é mais flexível, pois permite a utilização de volumes maiores de amostra, o que resulta na melhora do LD relativo. O sistema em linha – que pode fazer uso tanto de análise por injeção em fluxo, FIA (ing.: *flow injection analysis*), como de fluxo contínuo – é capaz de, por sua vez, aumentar a velocidade analítica, economizar reagentes e permitir que a análise seja automatizada.^{3,26,35,36}

1.6. Tratamentos de amostra para a determinação de mercúrio por CV AAS

A determinação confiável de mercúrio total por CV AAS requer que as amostras sólidas passem por um pré-tratamento a fim de que ocorra a decomposição completa da matéria orgânica presente, dentre outros constituintes, a dissolução e a transformação do mercúrio em uma única espécie de mercúrio inorgânico, o Hg^{2+} , para este poder ser reduzido quantitativamente a mercúrio elementar.

A decomposição de amostras ambientais e biológicas é um estágio crítico na determi-

nação de mercúrio, uma vez que influencia fortemente a exatidão dos resultados. Uma variedade ampla de combinações entre ácidos fortes, reagentes oxidantes, radiação ultravioleta, temperatura e pressão elevadas já foi relatada.^{3,37}

Os procedimentos tradicionais para a preparação de amostras contendo altos teores de sílica, tais como o sedimento marinho, envolve decomposição por via úmida a fim de que a matéria orgânica e os outros constituintes da amostra sejam decompostos. A dissolução por via úmida com ácidos nítrico e perclórico e o uso de bombas de oxigênio são exemplos desta classe de procedimentos. Contudo, estes procedimentos tendem a ser trabalhosos e os resultados podem ser falseados devido a perdas do analito. As principais causas para a perda de mercúrio ocorrem por diversos fatores, entre os quais, a volatilização durante os procedimentos de dissolução de amostra a temperaturas maiores que 60 °C (em consequência da elevada pressão de vapor do elemento), a sorção de Hg⁰ nos materiais, como, por exemplo, nas bombas de PTFE (politetrafluoretileno) e vidraria em geral (devido ao caráter apolar do Hg⁰), e a contaminação que pode advir do uso de grandes quantidades de ácidos e demais reagentes, o que aumenta o valor do branco e piora o LD.^{3,26,37,38}

Estes fatores se tornam ainda mais graves quando quantidades muito baixas de um elemento volátil como o mercúrio tem de ser determinadas. Para superar estes problemas inerentes às metodologias de decomposição a seco ou por via úmida em frasco aberto, foi iniciada a pesquisa de métodos de preparo que procedem à dissolução da amostra por meio de irradiação de microondas em frascos fechados.³⁸ Esta abordagem mais recente tem proporcionado mais rapidez na preparação de amostra e minimizado os riscos de contaminação e perdas de analito. Contudo, as quantidades de ácido e amostra ficam limitadas pela capacidade do frasco de suportar a pressão interna, o que impossibilita que se melhore o LD.

Por causa destes empecilhos mesmo com uma técnica de abertura de amostra tão promissora quanto a de irradiação de microondas sobre a amostra contida em frasco fechado, foram propostos procedimentos alternativos como extração com água quente acidificada sob pressão e lixiviação ácida.^{39,40} Nestes procedimentos, o mercúrio que está presente na amostra é extraído quando esta se encontra na forma de suspensão a fim de ser determinado diretamente por CV acoplado à GF AAS^{27,38,39} ou à espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado e evaporação eletrotérmica, ETV-ICP-MS (ing.: *electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry*).^{40,41} Um fator crítico para a extração de mercúrio é a escolha de qual mistura de reagentes deve ser empregada, o que envolve critérios baseados na natureza da matriz da amostra. Se o objetivo for uma análise de especiação química do mercúrio, a escolha destas misturas de reagentes torna-se ainda mais rigorosa por

incluir reações de derivatização empregando reagentes alquilantes (por ex., compostos de Grignard e tetraetilborato de sódio, $\text{NaB}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$) visando a uma análise posterior por cromatografia.^{5,33,42,43}

A extração ácida auxiliada por ultra-som, US (ing.: *ultrasound*), também tem sido proposta como uma alternativa efetiva e robusta para se extrair analitos de amostras com características variadas.^{44,45} A influência da temperatura extremamente alta provocada pelo processo de cavitação gerado pelo ultra-som, combinada com a energia oxidativa dos radicais livres gerados durante a conseqüente sonólise do solvente (por ex. radical hidroxila e peróxido de hidrogênio se o meio sonicado for aquoso) resultam em um aumento do poder de extração.⁴⁶⁻⁴⁸ A cavitação e a sonólise melhoram a solubilidade do analito e a difusão dos agentes oxidativos porque gera microrregiões de pressão e temperatura elevadas que favorecem estes processos na interface entre as fases aquosa, orgânica e sólida de uma matriz sólida.⁴⁷

Alguns trabalhos que descrevem a determinação de mercúrio em amostras submetidas a tratamento com ultra-som já foram reportados. Capelo *et al.*⁴⁹ utilizaram a energia do ultra-som para a transformação de compostos organomercuriais em mercúrio inorgânico em efluentes domésticos e industriais. Nesta investigação, observaram que a oxidação dos compostos orgânicos de mercúrio ocorria completamente se a amostra fosse sonicada durante 3 min, sendo a potência do ultra-som de 100 W em meio contendo HCl a 1 mol l^{-1} . Em outro trabalho, Rio-Segade *et al.*⁴⁵ utilizaram ultra-som para a extração de mercúrio em amostras de material biológico e sedimento de rio. Neste caso, as suspensões das amostras foram preparadas em HNO_3 a 15% (m/m), sendo observado que a extração do mercúrio cresceu significativamente com o aumento da potência de ultra-som. O mercúrio foi determinado diretamente na suspensão por FIA-CV AAS e a calibração do instrumento foi efetuada por adição de analito.

2. OBJETIVOS DO TRABALHO

Tendo-se em vista o que foi discutido na Introdução, o objetivo deste trabalho foi desenvolver e estabelecer um método para a determinação de mercúrio em solos e sedimentos fluvial e marinho utilizando irradiação de ultra-som para a extração do analito, com posterior determinação de mercúrio por FIA-CV AAS. Deste modo, o tempo de sonicação, a potência de irradiação ultra-sônica, o efeito de diferentes soluções ácidas para a lixiviação do mercúrio e o tamanho de partículas da amostra foram estudados. A mistura das soluções para a geração do vapor de mercúrio foi feita com a utilização de um sistema FIA comercial, sendo que os parâmetros deste sistema também foram avaliados. Pretende-se que o método seja aplicado em regime de rotina para um grande número de amostras. A possibilidade de se efetuar uma análise de especiação química de mercúrio na qual a irradiação ultra-sônica fosse empregada também foi investigada.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Instrumentação

Para a preparação das amostras, foi usado um processador ultra-sônico (Homogeneizador Ultra-sônico Computadorizado, Unique, Campinas, Brasil) equipado com uma ponteira à base de titânio, com 22,5 cm de comprimento e 4 mm de diâmetro (apenas entre 3 a 5 cm da haste da sonda eram introduzidos na suspensão da amostra durante a irradiação de ultra-som). A potência da sonda foi regulada conforme desejado na faixa de 20 a 100 W. A frequência de irradiação ultra-sônica nominal do aparelho era de 20 kHz. O processador ultra-sônico operava dentro de uma câmara à prova de som. O ajuste do tempo de sonicação podia ser incrementado em etapas de 5 s, conforme o período de irradiação pretendido. Em alguns experimentos, o frasco de amostra foi inserido em um banho de gelo de tal forma que a temperatura da suspensão não excedesse a 30 °C durante a sonicação. Para tal, uma caixa de isopor pequena com cubos de gelo foi usada como banho de gelo.

Um sistema de análise por injeção em fluxo comercial (FIAS 400, PerkinElmer, Norwalk, EUA) foi usado para a geração do vapor frio de mercúrio. Tubulação de Tygon[®] com diâmetros internos diferentes foi utilizada para propulsionar as soluções do agente redutor (tubo vermelho-vermelho), carregador da amostra (tubo azul-amarelo) e amostra (tubo azul-amarelo). O arranjo do sistema FIA foi feito de acordo com as instruções do fabricante (Figura 2), com exceção do separador gás-líquido, o qual foi construído sob encomenda. Este separador gás-líquido é feito de vidro de borossilicato e consiste basicamente em um tubo em forma de U com uma câmara na extremidade inicial onde ocorre a separação entre as fases gasosa e líquida. As seguintes condições analíticas foram otimizadas e estabelecidas para este trabalho: solução de NaBH₄ a 0,025% (m/v) estabilizada em solução de NaOH a 0,03% (m/v) como agente redutor a uma vazão de 3,5 ml min⁻¹; solução de HCl a 3% (v/v) usada como carregador da amostra a uma vazão de 7,0 ml min⁻¹; vazão do gás carregador (argônio) a 50 ml min⁻¹ e volume de solução de amostra de 800 µl. O programa do sistema FIA é mostrado na Tabela I.

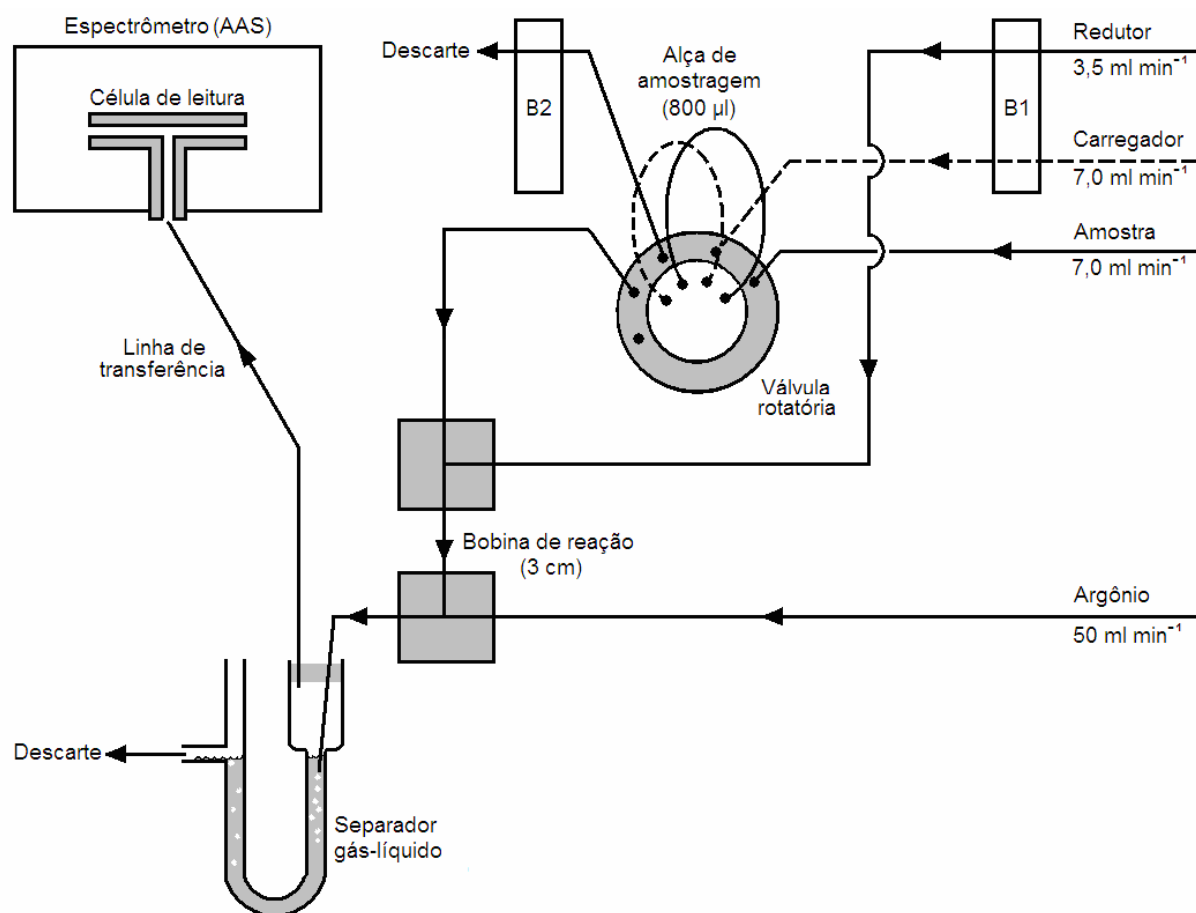


Figura 2. Esquema do módulo do sistema FIA-CV AAS. B1 e B2 simbolizam as bombas peristálticas. A linha curva cheia junto à válvula rotatória de 5 vias indica a alça de amostragem na posição de enchimento, enquanto que a linha curva tracejada indica a alça na posição de injeção da amostra no fluxo.

Tabela I. Programa do sistema de análise por injeção em fluxo usando FIAS 400.

<i>Etapa</i>	<i>Tempo, s</i>	<i>Bomba 1, rpm</i>	<i>Bomba 2, rpm</i>	<i>Posição da Válvula</i>	<i>Leitura</i>
<i>Limpeza</i>	15	120	0	Preencher	--
<i>1</i>	10	120	50	Preencher	--
<i>2</i>	45	0	100	Injeção	X

A absorvância do mercúrio foi medida em um espectrômetro de absorção atômica (modelo 2100 PerkinElmer, Norwalk, EUA) equipado com um módulo para a geração de vapor frio e geração de hidreto que possuía uma célula de leitura de quartzo em forma de T, com 16 cm de caminho óptico. Durante todos os experimentos, não se fez uso de janelas de quartzo nas extremidades da célula de leitura. O módulo possuía aquecimento por resistência elétrica e a célula de quartzo era mantida a 100 °C durante a determinação do mercúrio. Uma lâmpada de catodo oco de mercúrio foi usada como fonte de radiação e operava com uma corrente de 6 mA. A linha analítica do mercúrio monitorada foi a de comprimento de onda de 253,7 nm, sendo que a abertura da fenda espectral do monocromador foi de 0,7 nm. O tempo de leitura do sinal transiente foi estabelecido em 45 s.

3.2. Reagentes

Reagentes de grau analítico e água ultrapura (Milli-Q[®], Bedford, EUA) com resistividade de 18 MΩ cm foram usados em todo o trabalho. O gás carregador do vapor de mercúrio, desde o separador gás-líquido até a célula de leitura, foi argônio de pureza 99,996% (White-Martins-Praxair, Sapucaia do Sul, Brasil).

Uma solução de tetraidroborato de sódio, NaBH₄ (Vetec, Duque de Caxias, Brasil), era preparada em cada dia de experimentação pela dissolução do sal em uma solução de NaOH (Merck, Darmstadt, Alemanha) a 0,03% (m/v). Ácidos HCl e HNO₃ de grau p.a. (Merck, RJ, Brasil) foram usados em todo o trabalho. Para preparar as amostras e as soluções de calibração, estes ácidos foram purificados por destilação abaixo do ponto de ebulição em um destilador de quartzo (Kürner Analysentechnik, Rosenheim, Alemanha). No entanto, ainda no início dos trabalhos, um estudo comparativo entre soluções de ácidos HCl e HNO₃ p.a. e soluções de ácidos destilados demonstrou não haver diferença nos sinais do branco e LD de mercúrio. Concluiu-se, portanto, que os ácidos já estão puros o suficiente na forma p.a., prescindido de destilação.

Uma solução estoque de mercúrio inorgânico a 5 mg l⁻¹ – Hg(NO₃)₂ a 1000 mg l⁻¹ em HNO₃ a 0,5 mol l⁻¹ (Titrisol[®], Merck, Darmstadt, Alemanha) – foi usada para preparar as soluções de calibração. Uma solução estoque de metilmercúrio a 50 mg l⁻¹ foi preparada a partir de cloreto de metilmercúrio, CH₃HgCl (Sigma-Aldrich, Milwaukee, EUA), pela dissolução do produto em uma quantidade apropriada de metanol, sendo o volume da solução final completado com HCl a 5% (v/v). Todas as soluções estoque foram mantidas em refrigerador a 4 °C, sendo que a de CH₃HgCl foi protegida da luz por meio de um invólucro de alumínio lamina-

do. As soluções de calibração de mercúrio inorgânico foram preparadas em HNO_3 imediatamente antes do uso e com a mesma concentração de ácido das amostras. As soluções analíticas de metilmercúrio foram preparadas pela diluição adequada da solução estoque em solução de HNO_3 na mesma concentração de ácido que as amostras. O cloreto de potássio, KCl (Merck, Darmstadt, Alemanha), foi utilizado nas extrações de mercúrio de solos e sedimentos fluviais adicionando-se o sal diretamente à suspensão das amostras antes da sonicação e às soluções de calibração um pouco antes das medições. Persulfato de potássio, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (Sinth, Diadema, Brasil), foi utilizado como agente oxidante na digestão das amostras.

3.3. Amostras certificadas e reais

Os seguintes materiais de referência certificados, CRMs (ing.: *certified reference materials*), foram utilizados: *Buffalo River* (sedimento fluvial, NIST 8704) e *Montana Soil* (solo, NIST 2710) – NIST (*National Institute of Standards and Technology*); PACS-2 e MESS-3 (sedimentos marinhos) – NRCC (*National Research Council of Canada*); e RS-3 (sedimento marinho) – amostra teste de um programa interlaboratorial.⁵⁰ Estas amostras foram analisadas conforme recebidas, exceto em alguns testes com o PACS-2, o qual foi moído em um gral de ágata e peneirado a fim de se obter tamanhos de partícula menores que 77 μm para estudo da influência do tamanho das partículas sobre a recuperação de mercúrio. Peneiras de poliéster com malhas de 77 e 121 μm foram usadas para se conferir a granulometria das amostras. A umidade das amostras também foi determinada a fim de se obter a massa real corrigida, como especificado nos certificados dos CRMs.

Amostras reais de sedimento marinho, sedimento de rio e de solo também foram analisadas. As amostras de sedimento marinho foram coletadas conforme descrito em outro trabalho,⁵¹ enquanto que as amostras de sedimento de rio foram fornecidas pelas agências públicas locais de tratamento de água e controle do meio ambiente. As amostras de solo foram fornecidas por outros grupos de pesquisa do Instituto de Química – UFRGS.

As amostras não certificadas de sedimento marinho (5 amostras) são provenientes de uma área de atividade de exploração de petróleo em mar aberto da costa brasileira (Bacia de Campos, RJ). As amostras de sedimento de rio (5 amostras) são provenientes de uma área de mineração de carvão (rio Candiota), de uma área urbana (lago Guaíba) e de uma área de agricultura (rio Jacuí), todas localizadas no RS. Dentre as nove amostras de solo analisadas, três são provenientes de uma região impactada com derramamento de petróleo (PR, Brasil). As demais seis amostras constituem-se de solos onde há lavoura de trigo e soja: três provenientes

de propriedades rurais do município de Caibaté, RS, e as outras três, dos seguintes municípios: Aceguá, Estação e Santo Ângelo, RS.

Todas as amostras reais foram inicialmente secadas à temperatura ambiente em uma sala limpa. Após, foram moídas em gral de ágata a fim de se obter tamanhos de partículas menores que 121 μm . Finalmente, foram armazenadas em sacos ou frascos de plástico hermeticamente fechados.

3.4. Procedimentos de limpeza dos materiais de laboratório

Cuidados especiais foram tomados para que erros resultantes de contaminação fossem evitados, uma vez que o mercúrio pode estar presente no ambiente de trabalho e também como um contaminante dos materiais de laboratório empregados durante as análises.⁶ Desta forma, os frascos de polietileno e polipropileno usados para conter as amostras e nos quais se realizaram os experimentos foram limpos da seguinte maneira: a) deixados em repouso por 7 dias em contato com uma solução de HNO_3 a 33% (v/v); b) enxaguados com água desionizada; c) enxaguados com uma solução de HNO_3 destilado abaixo do ponto de ebulição a 2% (v/v) (por 4 vezes) e d) deixados para secar à temperatura ambiente em sala limpa. A vidraria usada, bem como as peneiras, o gral e o pistilo de ágata, foram descontaminados deixando-os em contato com uma solução de HNO_3 a 10% (v/v) durante 24 h e depois enxaguados com água desionizada.

3.5. Procedimentos experimentais de preparação de amostra

3.5.1. Extração de mercúrio com ácido e ultra-som

Conforme a concentração de mercúrio, alíquotas de amostra entre 0,1 e 1,0 g (precisão de décimo de mg) foram pesadas diretamente em frascos calibrados de polipropileno com tampa rosqueada e capacidade para conter até 50 ml. Em seguida, a quantidade necessária de ácido (HCl ou HNO_3) foi adicionada, agitando-se de tal maneira que toda a amostra fosse coberta e umedecida pelo ácido antes de os frascos serem deixados em repouso por 30 min. Posteriormente, água foi adicionada aos frascos até completar o volume desejado e as suspensões foram sonicadas com a inserção da sonda nos frascos. Após este procedimento de sonicção pelo tempo e potência planejados, o volume final foi completado com água conforme o que se havia programado para o experimento. A suspensão foi centrifugada a 2.700 rpm durante 2 min (ou 4 min para solos argilosos). Finalmente, o mercúrio foi medido diretamente

no sobrenadante. Quando a amostra não era sedimento marinho, ou seja, solo ou sedimento de rio, as sonicações eram feitas na presença de KCl a 0,15% (m/v).

3.5.2. Digestão da amostra

Uma porção adequada de amostra, variando entre 0,05 a 2,0 g (precisão de décimo de mg), foi pesada e colocada em um frasco de vidro com tampa rosqueada calibrado até 50 ml. Uma quantidade de HNO₃ suficiente para cobrir e umedecer a amostra foi adicionada juntamente com uma quantidade de K₂S₂O₈. Após uma agitação leve, o frasco foi fechado com cuidado (vedado com fita de Teflon[®]) a fim de que perdas de mercúrio fossem evitadas durante a digestão por aquecimento a 85 ± 5 °C por 3 horas (em banho-maria, sobre uma chapa metálica aquecida eletricamente). Após o período de digestão, o frasco foi esfriado em refrigerador para diminuir a pressão interna antes de ser aberto a fim de se evitar perdas do analito, permitindo que o volume de suspensão que se havia planejado para o experimento fosse completado com água, podendo este variar de 20 a 50 ml. As concentrações finais de HNO₃ e K₂S₂O₈ foram 30% (v/v) e entre 1 e 2% (m/v), respectivamente. Esta mistura final diluída com água foi agitada para homogeneizar e o frasco foi esfriado novamente. Finalmente, a suspensão foi transferida para um frasco de polipropileno e centrifugada a 2.700 rpm por 2 ou 4 min. O mercúrio foi medido diretamente no sobrenadante.

3.6. Testes de decomposição do metilmercúrio

Uma quantidade de solução de CH₃HgCl foi adicionada às suspensões das amostras antes da sonicação de tal forma que a quantidade de mercúrio acrescentada fosse da mesma ordem de grandeza que aquela já existente na alíquota. Para a extração do mercúrio por digestão ácida, a adição do CH₃HgCl seguia o mesmo critério, porém, neste caso, o composto era adicionado à amostra antes desta ser aquecida em banho-maria durante 3 h.

Para o estudo da decomposição do CH₃HgCl em solução, isto é, na ausência da matriz da amostra, soluções analíticas contendo 10 e 100 µg l⁻¹ de Hg sob a forma de CH₃HgCl foram preparadas em HNO₃ para serem sonicadas ou digeridas sob condições iguais ou similares àquelas de ambos os métodos de preparo de amostra.

3.7. Cálculos estatísticos – O teste *t*

Para testar se os resultados de determinação de mercúrio conseguidos através da aplicação de ambos os métodos de preparação de amostra tinham ou não uma diferença significativa (dentro de um intervalo de confiança de 95%), utilizou-se o teste *t* de comparação entre as

médias de duas medidas.⁵² As Fórmulas I e II foram aplicadas para o cálculo de t experimental, t_e , o qual foi comparado com o valor de t crítico, t_c . Nestas fórmulas, s_1 e s_2 são os desvios padrão das medidas que estão sendo comparadas; n_1 e n_2 , o número de leituras em cada medida; \bar{x}_1 e \bar{x}_2 , as médias aritméticas de cada medida e s , o desvio padrão combinado.

$$s^2 = \frac{(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2}{n_1 + n_2 - 2} \quad \text{(I)}$$

$$t_e = \frac{(\bar{x}_1 - \bar{x}_2) \sqrt{1/n_1 + 1/n_2}}{s} \quad \text{(II)}$$

O valor de t_c está tabelado⁵² conforme o nível de confiança desejado e o número de graus de liberdade (neste caso, t_e possui $n_1 + n_2 - 2$ graus de liberdade). Quando o valor de t_e excede o valor crítico, a hipótese de nulo é rejeitada, significando que, para aquele determinado nível de confiança, os valores podem ser considerados significativamente diferentes.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Otimização do Sistema FIA

Estudos preliminares foram realizados com soluções analíticas de Hg(II) para se determinar as melhores condições de análise uma vez que se estava usando um separador gás-líquido diferente daquele do fabricante. Inicialmente, os parâmetros analíticos recomendados pelo fabricante foram testados, mas se observou que uma concentração menor de NaBH₄ era mais adequada. Soluções de redutor com concentrações de 0,0025 a 0,05% (m/v) foram investigadas e foi observado que o sinal de absorvância do mercúrio era maior quando se usava uma solução de NaBH₄ a 0,025% (m/v). Se a concentração da solução de NaBH₄ usada fosse aquela recomendada pelo fabricante, 0,2% (m/v), uma “cauda” no pico de absorvância do mercúrio era observada. Esta “cauda” poderia ser diminuída pelo aumento da vazão do gás carregador, porém, sob esta condição, a intensidade do sinal diminuía consideravelmente. Assim sendo, a concentração de NaBH₄ e a vazão do gás carregador (argônio) usadas nas medições posteriores foram 0,025% (m/v) e 50 ml min⁻¹, respectivamente. Empregando estas condições, foi observado que não é arrastado praticamente nenhum vapor de água até a célula de leitura, tendo em vista que a reação com esta concentração de NaBH₄ é menos turbulenta. O sinal transiente de mercúrio típico obtido nas condições otimizadas é mostrado na Figura 3.

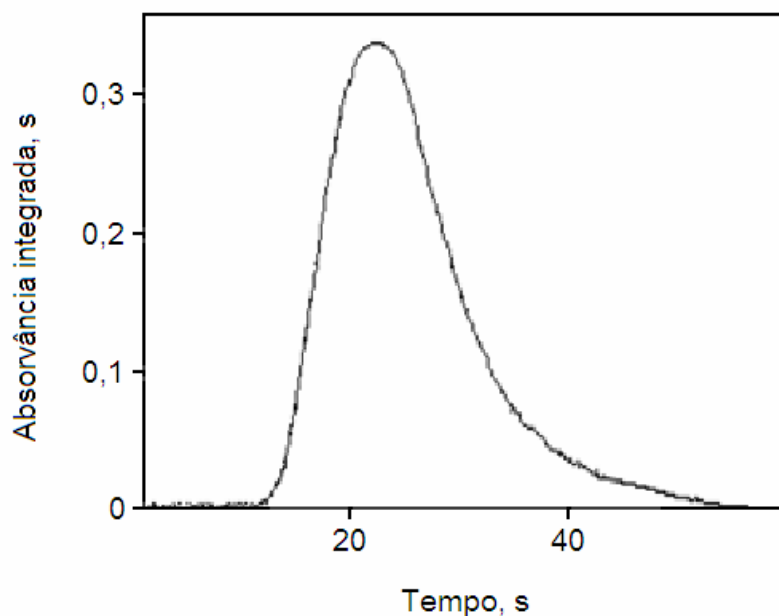


Figura 3. Sinal transiente típico de mercúrio obtido utilizando o sistema FIA-CV AAS nas condições otimizadas.

O uso de SnCl_2 não foi investigado porque se queria evitar a produção de resíduos danosos de estanho. Para que não se formassem depósitos de partículas sólidas de amostra dentro da tubulação, da válvula rotatória e em outras partes do sistema, o que poderia produzir efeitos de memória, flutuação de sinal e desgaste do equipamento, as suspensões das amostras foram centrifugadas até que o sobrenadante estivesse límpido. Os ácidos HCl e HNO_3 foram testados como carregadores de amostra e foi observado que a absorvância de mercúrio era maior com o uso do primeiro. A razão de o sinal de absorvância ser maior quando se usa uma solução de HCl como carregador de amostra é que este ácido não possui, ao contrário do HNO_3 , propriedades oxidantes. Desta maneira, o HCl não provoca a diminuição da concentração do redutor NaBH_4 , a qual fica completamente disponível para reduzir o Hg^{2+} . Uma solução de HCl a 3,0% (v/v) foi escolhida para os estudos posteriores, pois resultou na melhor sensibilidade para mercúrio.

4.2. Desenvolvimento do método de extração de mercúrio auxiliada por ultra-som

O sedimento marinho certificado PACS-2 foi usado em vários experimentos na fase inicial do desenvolvimento do método. Os testes foram feitos para se investigar quais condições poderiam fornecer uma recuperação completa de mercúrio. Os parâmetros tempo de sonicação, potência de ultra-som, concentração de ácido e tamanho de partículas foram investigados. Apenas os ácidos HCl e HNO_3 foram investigados para a extração de mercúrio, uma vez que são de manipulação e purificação mais fáceis. Considerando que tamanhos de partícula muito pequenos são difíceis de serem obtidos sem o risco de contaminação e perda de mercúrio por volatilização devido ao aquecimento decorrente do atrito durante a moagem, apenas dois tamanhos de partículas, $\leq 77 \mu\text{m}$ e $\leq 121 \mu\text{m}$, foram estudados.

A influência do tamanho de partículas é mostrada na Figura 4. Neste gráfico, é possível observar que uma recuperação quantitativa de mercúrio é obtida quando o tamanho de partículas é $\leq 121 \mu\text{m}$ e a concentração de HNO_3 é tão alta quanto 30% (v/v). Era esperado que uma recuperação melhor ocorresse para tamanhos de partículas $\leq 77 \mu\text{m}$, pois se pensava que o analito seria mais facilmente extraído de amostras com uma maior área superficial disponível.^{27,41} Porém, neste procedimento, a pequena perda de mercúrio indicada na Figura 4 pode ter ocorrido durante a moagem da amostra por causa do aquecimento gerado pelo atrito, e esta quantidade de mercúrio que foi perdida estaria em uma faixa de concentração que seria extraída apenas em um meio de HNO_3 a 30% (v/v) para, talvez, ambas as granulometrias testadas, uma vez que nenhuma diferença significativa na recuperação do analito foi observada

em ambas as granulometrias tanto na extração com HNO₃ a 10 quanto a 20% (v/v). É importante dizer que este experimento foi repetido exaustivamente dando resultados similares. Desta forma, de acordo com a Figura 4, tamanhos de partícula inferiores a 121 μm e solução de HNO₃ a 30% (v/v) foram adotados para o método de análise de sedimento marinho.

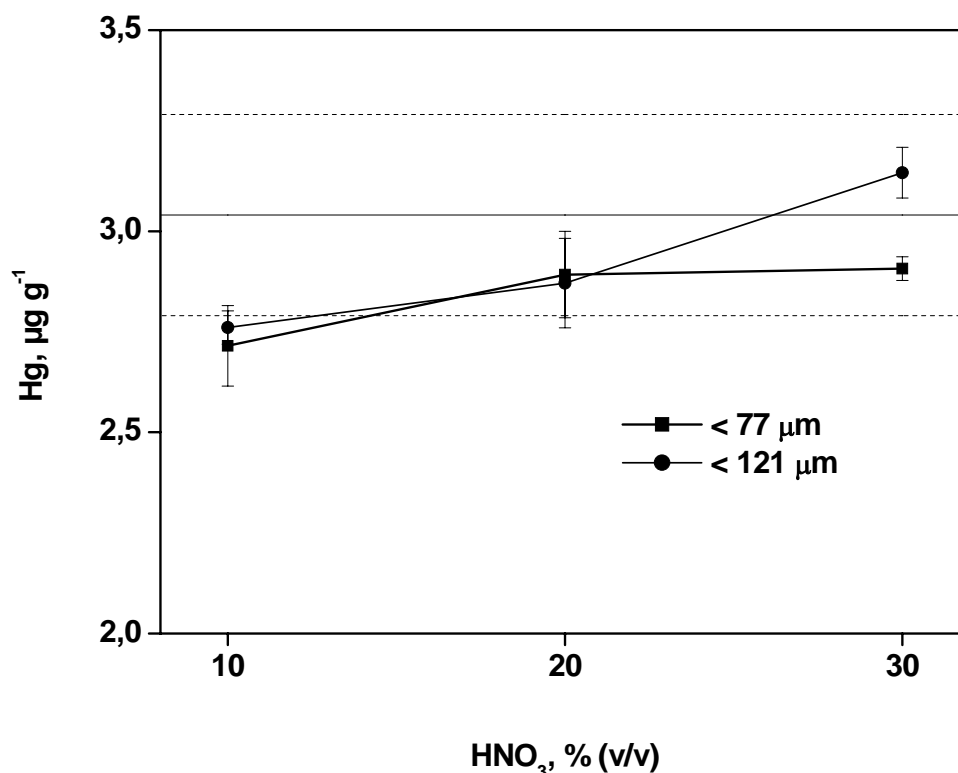


Figura 4. Influência do tamanho das partículas da amostra e concentração de HNO₃ sobre a recuperação de Hg em amostras de sedimento marinho (PACS-2, valor certificado: $3,04 \pm 0,25 \mu\text{g g}^{-1}$ de Hg). Tempo de sonicação: 120 s; potência de irradiação ultra-sônica: 70 W. Cada ponto é a média e o desvio padrão de 6 replicatas. A linha horizontal contínua representa a concentração de Hg certificada e as linhas pontilhadas, os limites inferior e superior.

Observou-se que a recuperação de mercúrio cresce pronunciadamente com o aumento da concentração de HNO₃ e a recuperação quantitativa do elemento é atingida quando se usa uma solução de HNO₃ a 30% (v/v), conforme mostram as Figuras 5 e 6. Com base nos experimentos mostrados na Figura 5, concluiu-se que extrações ótimas de mercúrio são atingidas com uma solução de HNO₃ a 30% (v/v) e uma potência de ultra-som de 70 W, sendo estes parâmetros adotados para o método. Uma diminuição da recuperação de mercúrio pode ser

notada quando se usa HNO₃ a 30% (v/v) e potências de irradiação de ultra-som superiores a 70 W. Postulou-se, então, que perdas de analito poderiam estar ocorrendo por causa da volatilização do elemento provocada pelo aquecimento gerado durante a sonicação. Assim sendo, experimentos adicionais foram feitos nos quais o frasco que continha a suspensão foi imerso em um banho de gelo – irradiação de ultra-som a frio, CU (ing.: *cold ultrasound*)⁴⁹ – durante a irradiação a fim de se evitar o aumento da temperatura. Observou-se que a recuperação de mercúrio também diminuía para as potências de ultra-som maiores que 80 W. Então, uma vez que a hipótese de perda de mercúrio por volatilização devida ao aquecimento não se confirmou, imaginou-se que esta aparente perda de Hg poderia ser explicada pela formação de outros compostos que não são reduzidos pelo NaBH₄. Em outras palavras, a sonólise pode estar gerando *in situ*, nestas condições, espécies que reagem com o analito de tal maneira que este forme espécies que não podem ser reduzidas a Hg⁰.

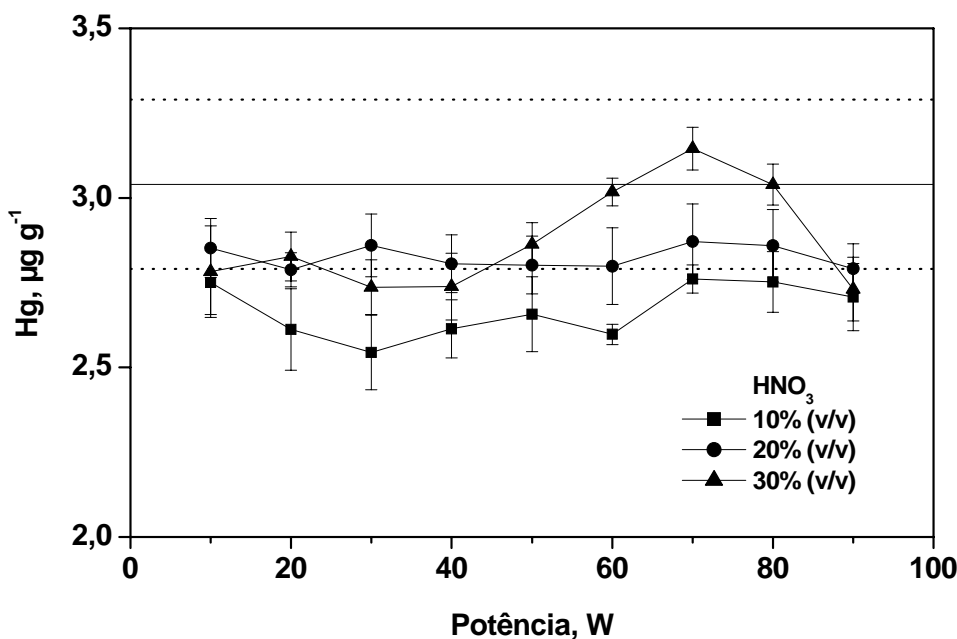


Figura 5. Recuperação de Hg em amostras de sedimento marinho (PACS-2, valor certificado: $3,04 \pm 0,25 \mu\text{g g}^{-1}$ de Hg) em função da potência de irradiação ultra-sônica e concentração de HNO₃. Tempo de sonicação: 120 s. Cada ponto ilustra a média e o desvio padrão de 3 replica-tas. A linha horizontal contínua representa a concentração de Hg certificada e as linhas ponti-lhadas, os limites inferior e superior.

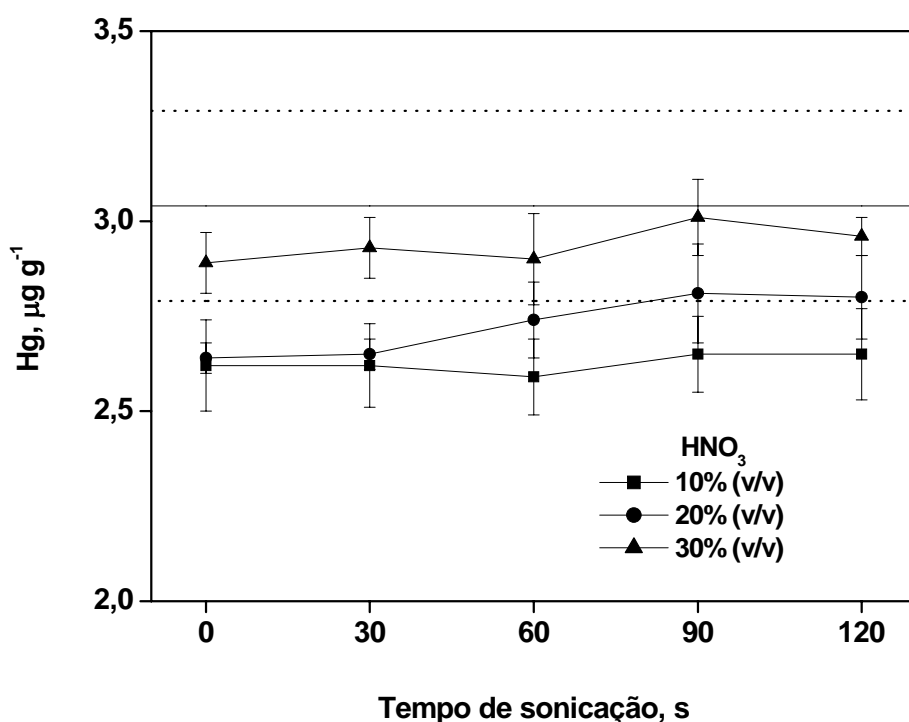


Figura 6. Recuperação de Hg em amostras de sedimento marinho (PACS-2, valor certificado: $3,04 \pm 0,25 \mu\text{g g}^{-1}$ de Hg) em função do tempo de sonicação e concentração de HNO_3 . Potência de irradiação ultra-sônica: 70 W. Cada ponto apresenta a média e o desvio padrão de 6 replicatas. A linha horizontal contínua representa a concentração de Hg certificada e as linhas pontilhadas, os limites inferior e superior.

A influência do tempo de sonicação sobre a recuperação de mercúrio pode ser observada na Figura 6. É visto que 90 s de irradiação de ultra-som e potência de 70 W resultaram em recuperações melhores. Observou-se que a maior parte do mercúrio é extraída em meio de HNO_3 a 30% (v/v), mesmo sem o auxílio de ultra-som, porém a recuperação de mercúrio é quantitativa quando a suspensão era sonicada durante 90 s. Este valor de tempo de sonicação teria sido o adotado para o método se não fosse observado posteriormente que a recuperação de mercúrio na amostra de sedimento marinho MESS-3 seria quantitativa apenas se o tempo de sonicação fosse aumentado para 120 s. Devido a isto, um tempo de sonicação de 120 s teve de ser estabelecido para a extração de mercúrio em amostras de sedimento marinho.

Como já foi mencionado, o uso de HCl para extração de mercúrio foi também investigado, porém a recuperação quantitativa do analito não foi alcançada com o uso deste ácido, Figura 7, mesmo com uma solução de HCl a 30% (v/v). Concentrações de HCl maiores do que 30% (v/v) não foram investigadas, uma vez que é difícil e menos seguro trabalhar com soluções ácidas muito concentradas. A ação mais efetiva do HNO₃ em comparação ao HCl pode ser explicada pela propriedade oxidante do primeiro. A condição essencial de que um ácido com propriedades oxidantes esteja presente mostra a necessidade de que aconteça a oxidação de parte da matéria orgânica para que ocorra uma recuperação quantitativa de mercúrio. Também é possível que a maioria das espécies insolúveis de mercúrio presentes, principalmente o HgS,² sejam solubilizadas pelo HNO₃.

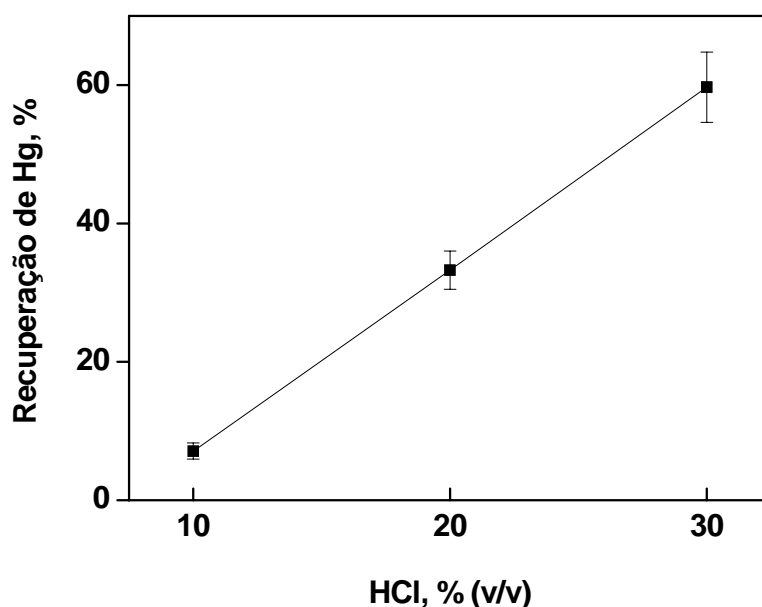


Figura 7. Influência da concentração de HCl sobre a recuperação de Hg em amostras de sedimento marinho (PACS-2). Tempo de sonicação: 120 s; potência de irradiação ultra-sônica: 70 W. Cada ponto apresenta a média e o desvio padrão de 3 replicatas.

Essas mesmas condições adotadas para se determinar o mercúrio em sedimento marinho foram investigadas para sedimento de rio, porém, os resultados não foram bons. A recuperação de mercúrio não é quantitativa, cf. Figura 8, mesmo com um tempo de sonicação tão longo quanto 14 min. Um comportamento similar foi também observado para o sedimento de

rio RS-3. Investigações adicionais foram feitas com esta amostra e se observou que a recuperação quantitativa de mercúrio era atingida se a suspensão do sedimento de rio fosse sonicada em HNO₃ a 30% (v/v) e HCl a 4% (v/v), mostrando que este CRM estava em boas condições. Outros pesquisadores⁴⁸ usaram uma mistura de HNO₃ e HCl para a extração de mercúrio em sedimento de rio e também observaram uma recuperação satisfatória. Também foi verificada uma recuperação quantitativa de mercúrio quando a suspensão de sedimento de rio em HNO₃ a 30% (v/v) era aquecida em frascos de vidro fechados e imersos em banho-maria a 60 °C durante 1 h. Esta recuperação quantitativa do analito provocada pelo uso de condições brandas de extração (HNO₃ e aquecimento moderado) demonstrou que a totalidade do conteúdo de mercúrio da amostra não está ligado a radicais orgânicos, uma vez que a ligação C–Hg não se romperia nestas condições poucos energéticas.⁵³ Estes testes levaram à conclusão de que os conteúdos de MeHg nestas amostras de sedimento de rio são muito baixos.

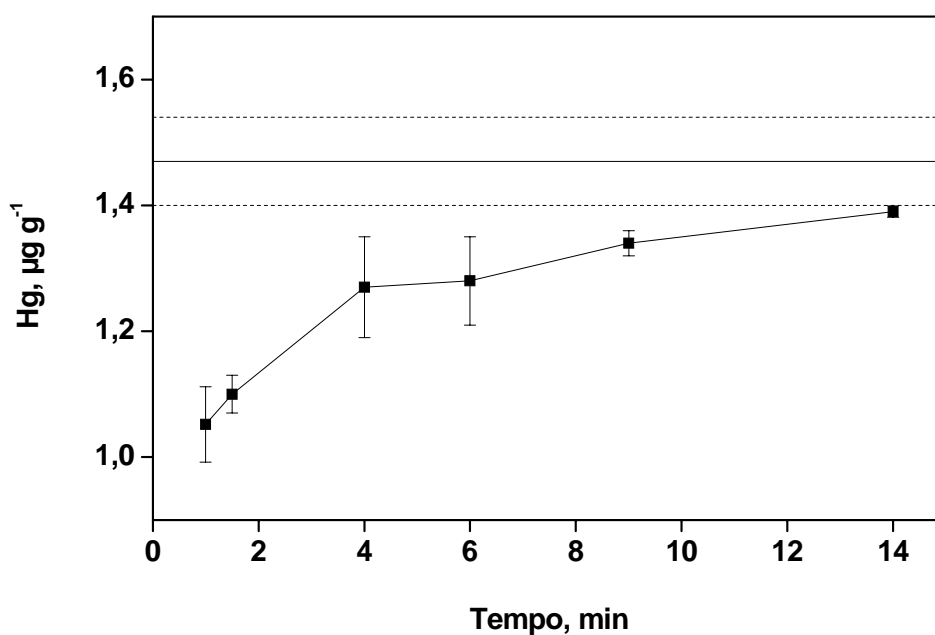


Figura 8. Recuperação de Hg em sedimento de rio (*Buffalo River*, valor certificado: $1,47 \pm 0,07 \mu\text{g g}^{-1}$ de Hg) em função do tempo de sonicação. Concentração da solução de HNO₃: 30% (v/v); potência de irradiação ultra-sônica: 70 W. Cada ponto ilustra a média e o desvio padrão de 3 determinações. A linha horizontal contínua representa a concentração de Hg certificada e as linhas pontilhadas, os limites inferior e superior.

É reportado na literatura^{54,55} que a adição de sais como NaCl e KCl melhoram a extração de diversos cátions quando se usa sonicação, talvez devido ao aumento da força iônica – a qual aumenta a solubilidade dos cátions em geral – ou à formação de complexos clorados de mercúrio estáveis em solução. Assim, no presente trabalho, foi investigada a adição de KCl em sedimento de rio enquanto foram mantidas as demais condições estabelecidas para o sedimento marinho, exceto o tempo de sonicação, que necessitou ser aumentado para 180 s. Recuperações quantitativas de mercúrio foram obtidas para ambas as amostras de sedimento de rio, *Buffalo River* e RS-3. Estas condições de extração foram também testadas para solos usando-se uma amostra também supostamente pobre em força iônica, o CRM *Montana Soil*. A Figura 9 mostra a influência do KCl sobre a recuperação de mercúrio em *Montana Soil*. É importante mencionar que a adição de KCl não aumentava significativamente o sinal de branco.

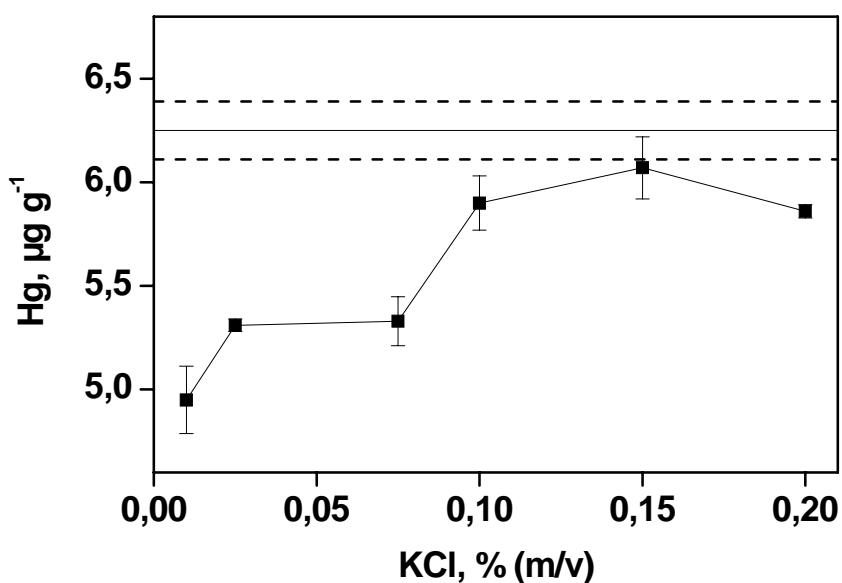


Figura 9. Influência do KCl sobre a recuperação de Hg em solo (*Montana Soil*, valor certificado: $6,25 \pm 0,14 \mu\text{g g}^{-1}$ de Hg). Concentração da solução de HNO_3 : 30% (v/v); potência de irradiação ultra-sônica: 70 W; tempo de sonicação: 180 s. Cada ponto ilustra a média e o desvio padrão de 3 replicatas. A linha horizontal contínua representa a concentração de Hg certificada e as linhas pontilhadas, os limites inferior e superior.

De acordo com a Figura 9, a quantidade adequada de KCl está em torno de 0,15% (m/v), sendo esta a concentração adotada no método. A mesma concentração de KCl que foi adicionada à amostra foi também adicionada às soluções de calibração e se observou que a sensibilidade (isto é, a inclinação da curva de calibração) era cerca de 10% menor quando se utilizava KCl a 0,15% (m/v) com relação à curva de calibração sem a adição deste sal. A influência do KCl também é vista na Tabela II, na qual é possível notar que recuperações quantitativas são obtidas para amostras de solo e sedimento de rio quando ultra-som e KCl são usados para a extração de mercúrio em meio de HNO₃ a 30% (v/v).

Tabela II. Recuperação de Hg usando KCl e sonicação, US. Solução de extração: HNO₃ a 30% (v/v); tempo de sonicação: 180 s; potência de irradiação de ultra-som: 70 W e tamanho de partículas: ≤ 121 μm.

<i>Condições</i>	<i>Recuperação de Hg, %</i>		
	<i>RS-3^a</i>	<i>Montana Soil^b</i>	<i>Buffalo River^a</i>
<i>Sem US^c, sem KCl</i>	73	46	62
<i>US^c</i>	80	74	79
<i>KCl</i>	83	86	82
<i>KCl e US^c</i>	102	100	101

^a sedimento de rio; ^b solo; ^c US: irradiação de ultra-som.

As condições otimizadas e estabelecidas do método desenvolvido estão resumidas na Tabela III enquanto que os parâmetros de mérito são apresentados na Tabela IV. O limite de detecção, LD, foi definido como a concentração equivalente a três vezes o desvio padrão (3s) de 10 medidas consecutivas do sinal do branco. O limite de quantificação, LQ (definido neste trabalho como 10s), foi obtido usando-se os valores extremos de aplicação do método: 1,0 g de amostra em um volume final de 20 ml. O desvio padrão relativo, RSD (ing.: *relative standard deviation*), refere-se a 3 medidas consecutivas das amostras em 3 replicatas.

Usando-se as condições otimizadas apresentadas na Tabela III, as amostras certificadas investigadas foram analisadas novamente e os resultados são mostrados na Tabela V. Como era esperado, resultados exatos foram obtidos. O método desenvolvido foi aplicado também para a determinação de mercúrio em várias amostras reais, conforme será apresentado mais adiante, na Tabela VIII.

Tabela III. Condições analíticas otimizadas para a determinação de Hg usando ultra-som.

<i>Condições</i>	<i>Amostra</i>		
	<i>Sedimento marinho</i>	<i>Sedimento fluvial</i>	<i>Solo</i>
<i>Tempo de sonicação, s</i>	120	180	180
<i>Potência de irradiação de US, W</i>	70	70	70
<i>HNO₃, % (v/v)</i>	30	30	30
<i>KCl, % (m/v)</i>	não	0,15	0,15
<i>Ajuste de matriz com KCl</i>	não	sim	sim
<i>Tamanho das partículas, µm</i>	≤ 121	≤ 121	≤ 121

Tabela IV. Parâmetros de mérito do método proposto.

<i>Curva de calibração, µg l⁻¹</i>	0,50 a 4,0
<i>Equação de regressão linear</i>	Y = 0,13926X + 0,0042
<i>Coefficiente de regressão linear, r</i>	0,9998
<i>Massa característica, pg</i>	25
<i>Limite de detecção, µg l⁻¹</i>	0,20
<i>Limite de quantificação, µg g⁻¹</i>	0,012
<i>Volume de amostra, µl</i>	800
<i>Desvio padrão relativo, %</i>	< 10

Y: absorvância integrada do sinal de Hg, s. X: concentração de Hg, µg l⁻¹.

4.2.1. Testes comparativos de adição de metilmercúrio

Um conteúdo maior de mercúrio orgânico em determinadas amostras pode levar a resultados menores e errôneos do valor de Hg total se o método de preparação da amostra não for capaz de destruir estas espécies orgânicas e provocar a liberação do elemento na forma Hg(II). Por esta razão, fez-se necessário investigar o efeito dos métodos utilizados sobre a degradação do mercúrio orgânico. Uma vez que não havia à disposição amostras certificadas para metilmercúrio e também pelo fato de a concentração deste composto ser desconhecida nos materiais de referência usados neste trabalho, mostrou-se necessário fazer testes de recu-

peração para se conhecer o quanto de mercúrio orgânico os procedimentos descritos nas seções 2.5.1. e 2.5.2. seriam capazes de decompor. Além disso, é reportado⁴³ que a concentração de metilmercúrio em sedimento é muito baixa para ser detectada e quantificada por CV AAS. Geralmente, a concentração de metilmercúrio é cerca de 1% do mercúrio total presente em uma amostra ambiental supostamente não contaminada.

Tabela V. Análise de amostras certificadas usando-se as condições estabelecidas mostradas na Tabela III. As concentrações de Hg medidas são as médias e os respectivos intervalos de confiança a um nível de significância de 95% para n = 12 (12 replicatas).

<i>Amostra</i>	<i>Hg, $\mu\text{g g}^{-1}$</i>		<i>Teste t^e</i>
	<i>Certificadas</i>	<i>Medidas</i>	
Montana Soil^a	6,25 ± 0,14	6,27 ± 0,13	0,06
Buffalo River^b	1,47 ± 0,07	1,38 ± 0,03	0,68
PACS-2^c	3,04 ± 0,25	3,08 ± 0,15	0,08
MESS-3^c	0,091 ± 0,009	0,094 ± 0,008	0,14
RS-3^b	10,34 ± 0,14 ^d	10,14 ± 0,09	0,69

^a solo; ^b sedimento de rio; ^c sedimento marinho; ^d valor de referência (não certificado); ^e valor crítico tabelado: 2,21 (intervalo de confiança de 95%).

Para tanto, os procedimentos de extração por ultra-som e digestão ácida foram efetuados com a utilização dos materiais certificados adicionados de CH₃HgCl. Com o intuito de se verificar a eficiência do ultra-som na extração e transformação do mercúrio orgânico nas amostras do presente estudo, o método desenvolvido foi comparado com um método de extração já estabelecido, a digestão ácida (descrita em 2.5.2). Consiste em um procedimento descrito por Renneberg e Dudas⁵⁶ para a preparação de amostras. Uma vez que os autores não informaram a quantidade adequada de K₂S₂O₈, fez-se um estudo para avaliar o seu efeito sobre o sinal de mercúrio. De acordo com a Figura 10, observa-se que há uma forte supressão do sinal de mercúrio quando a concentração do K₂S₂O₈ é maior do que 1% (m/v). Isto é devido, provavelmente, ao fato de o íon S₂O₈²⁻ ser um oxidante forte, o que prejudica a redução do mercúrio pelo NaBH₄. Desta forma, foi estabelecido que a concentração final do K₂S₂O₈ deveria ser de, no máximo, 1% (m/v). No entanto, quando uma massa maior de amostra precisava ser analisada, a concentração de K₂S₂O₈ necessária deveria ser mais alta para se garantir uma redução quantitativa do mercúrio por meio da oxidação completa da matriz. Também se efetuou o ajuste de matriz com K₂S₂O₈, ou seja, a concentração deste sal na amostra e nas

soluções de calibração era a mesma. O LD foi muito prejudicado com este aumento necessário da quantidade de $K_2S_2O_8$, pois este suprime o sinal de mercúrio. Conforme será visto mais adiante, na Tabela VIII, as concentrações de mercúrio em algumas amostras reais (sedimento marinho) que não puderam ser quantificadas pelo método comparativo de digestão ácida o foram quando se utilizou o método proposto, uma vez que o LQ deste é mais baixo do que a concentração de mercúrio da amostra.

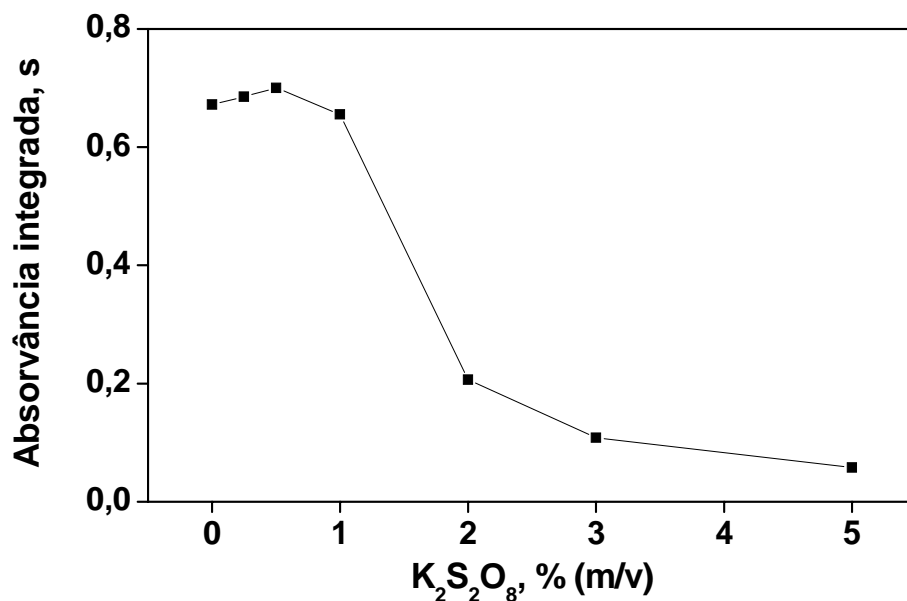


Figura 10. Influência do $K_2S_2O_8$ sobre a intensidade de um sinal de $5 \mu g l^{-1}$ de Hg em HNO_3 a 30% (v/v).

4.3. O efeito da irradiação de ultra-som sobre a decomposição do metilmercúrio

Baseado em resultados da literatura³⁸, a possibilidade de análise de especiação de mercúrio orgânico usando-se ultra-som foi investigada por meio de um método similar ao de geração de hidretos. Os experimentos foram realizados primeiramente por meio do aquecimento da célula de quartzo, pois os compostos organometálicos voláteis de mercúrio (especialmente o hidreto de metilmercúrio, CH_3HgH) decompõem-se termicamente a Hg^0 a temperaturas maiores que $600 \text{ }^\circ C$. O Hg^0 de origem orgânica seria, desta forma, atomizado no próprio caminho óptico do espectrômetro. Cabe salientar que o vapor de CH_3HgH também é conduzido até a célula de quartzo após o borbulhamento (com gás carregador) da amostra que passou pela redução química, no entanto, o sinal da concentração deste composto molecular não é

medido já que não ocorre a absorção da radiação luminosa proveniente da lâmpada de catodo de mercúrio. Uma vez que as amostras disponíveis no laboratório eram certificadas exclusivamente em relação ao mercúrio total e as concentrações de metilmercúrio são naturalmente muito baixas em solos e sedimentos⁴³ para serem medidas diretamente por CV AAS, a eficiência da referida transformação foi investigada através de soluções analíticas de metilmercúrio, a principal espécie de mercúrio orgânico em amostras ambientais e biológicas. Como esperado, o sinal da absorvância de mercúrio aumentou pronunciadamente quando a célula de leitura foi aquecida acima de 650 °C (na faixa entre 650 e 900 °C). Em contraste, nenhuma diferença significativa foi encontrada com relação às amostras certificadas pelo fato de a concentração de metilmercúrio ser muito baixa. Desta maneira, demonstrou-se a dificuldade de se distinguir entre mercúrio orgânico e inorgânico nos materiais certificados disponíveis sob estas condições metodológicas.

Devido a este fato, estudos adicionais usando CH_3HgCl foram realizados a fim de se investigar a ocorrência da decomposição de mercúrio orgânico a mercúrio inorgânico aplicando-se as condições do método proposto. Conforme mostrado na Tabela VI, apenas uma pequena parte do mercúrio orgânico adicionado sob a forma de CH_3HgCl foi decomposta quando a mistura foi submetida às condições analíticas do método proposto. Foi observado também que a decomposição do CH_3HgCl não era eficiente mesmo quando potências de irradiação de ultra-som mais elevadas foram aplicadas. De acordo com a Tabela VI, a decomposição do CH_3HgCl foi menor do que 5% para o método proposto e praticamente completa quando a amostra era digerida.

Por causa desta diferença de capacidade de decompor o MeHg entre os dois métodos de preparação de amostra, propõem-se que é possível realizar uma análise de especiação química semiquantitativa de mercúrio por meio da diferença entre os valores medidos em cada método. No entanto, isto seria somente aplicável à análise de amostras em que a concentração de mercúrio orgânico fosse bem maior do que os valores típicos encontrados em solo e sedimento. Contudo, talvez seja possível aplicar esta especiação em solos e sedimentos contaminados ou em amostras de tecidos animais, pois nestas a quantidade de metilmercúrio pode ser detectável com a utilização de CV AAS.

Apesar de o comportamento químico do mercúrio orgânico – o qual ocorre ligado à matriz que constitui a amostra – não ser exatamente o mesmo do CH_3HgCl da solução adicionada – o qual já está livre em solução – este teste de adição nos dá uma boa indicação da transformação do mercúrio orgânico presente na amostra que foi submetida às condições dos métodos de preparação utilizados.

Tabela VI. Determinação do Hg gerado pela decomposição do CH₃HgCl adicionado às suspensões das amostras submetidas à extração de Hg por ambos os métodos de preparação.

<i>Amostra</i>	<i>Hg total na alíquota, $\mu\text{g g}^{-1}$</i>	<i>Hg adicionado como MeHg^a, $\mu\text{g g}^{-1}$</i>	<i>Hg total, valor esperado^b, $\mu\text{g g}^{-1}$</i>	<i>Hg total, valor medido</i>		<i>Hg adicionado como MeHg resultante da decomposição</i>	
				<i>$\mu\text{g g}^{-1}$</i>	<i>%</i>	<i>$\mu\text{g g}^{-1}$</i>	<i>%^c</i>
<i>Digestão da Amostra</i>							
<i>PACS-2</i>	3,1 ± 0,1	1,5	4,6	4,8 ± 0,1	104	-0,2 ^d	100
<i>Montana Soil</i>	6,0 ± 0,2	3,0	9,0	9,0 ± 0,2	100	0,0	100
<i>RS-3</i>	10,6 ± 0,1	3,0	13,6	13,5 ± 0,2	99	0,1	100
<i>MESS-3</i>	0,09 ± 0,01	1,5	1,59	1,45 ± 0,01	91	0,14	91
<i>Método Proposto</i>							
<i>PACS-2</i>	3,0 ± 0,3	3,0	6,0	2,8 ± 0,3	47	3,2	0,0
<i>Montana Soil</i>	5,8 ± 0,4	5,0	10,8	6,2 ± 0,3	57	4,6	8,0
<i>RS-3</i>	9,00 ± 0,06	7,0	16,0	9,3 ± 0,1	58	6,7	4,0
<i>MESS-3</i>	0,09 ± 0,01	1,5	1,59	0,09 ± 0,01	5,7	1,5	0,0

^a Valor da concentração de Hg na mistura devido somente ao Hg adicionado sob a forma de CH₃HgCl. ^b Valor calculado supondo uma decomposição total do CH₃HgCl adicionado. ^c Percentual calculado em relação à quantidade de Hg adicionado como CH₃HgCl. ^d Valor negativo assumido como significando 100% de destruição de CH₃HgCl.

Também foi realizado um estudo com soluções de CH₃HgCl na ausência de amostra, as quais foram submetidas a condições de análise similares as de ambos os métodos. O objetivo deste estudo foi investigar a influência da matriz da amostra sobre a transformação do CH₃HgCl. Conforme a Tabela VII, resultados diferentes aos da Tabela VI foram obtidos, indicando que a matriz da amostra parece suprimir a transformação do CH₃HgCl sob as condições do método proposto, uma vez que os valores de transformação em ausência de matriz, entre 17 e 6,8%, estão em uma faixa de grandeza entre uma a três vezes maior do que os 5% em média para o mesmo método na Tabela VI. Um motivo para esta supressão ocorrer pode ser a competição pelos reagentes oxidantes gerados *in situ* durante a sonólise que o CH₃HgCl tem de enfrentar na presença de outras substâncias presentes na amostra.

Tabela VII. Concentrações de Hg medidas em soluções de 10 e 100 µg g⁻¹ de Hg sob a forma de CH₃HgCl submetidas a diferentes condições de preparo de amostra.

<i>Meio e Condições de Extração</i>	<i>Hg, %^c</i>	
	<i>10 µg l⁻¹</i>	<i>100 µg l⁻¹</i>
<i>HNO₃ 5% (v/v) + KCl 0,15% (m/v)</i>	0,5	0,3
<i>HNO₃ 5% (v/v) + KCl 0,15% (m/v) + US^a</i>	1,6	0,4
<i>HNO₃ 30% (v/v)</i>	0,4	0,2
<i>HNO₃ 30% (v/v) + KCl 0,15% (m/v)</i>	1,1	0,4
<i>HNO₃ 30% (v/v) + KCl 0,15% (m/v) + US^a</i>	17	6,8
<i>Digestão ácida com K₂S₂O₈</i>	-- ^b	100

^a US: irradiação de ultra-som de 70 W durante 180 s. ^b Não foi realizado; ^c Proporção percentual de Hg resultante da transformação calculada em função da concentração de Hg inicial.

Pode ser dito também que a aplicação de irradiação ultra-sônica é um fator determinante, mesmo para estes resultados de transformação abaixo de 20% (Tabela VII), pois o CH₃HgCl resiste a concentrações elevadas de HNO₃, combinadas ou não com KCl, na ausência de sonicação. A hipótese é, novamente, que a decomposição do CH₃HgCl ocorre por meio da reação com radicais oxidantes gerados pela sonólise. A quinta linha da Tabela VII sugere, inclusive, que o valor da constante cinética para esta reação de decomposição pode ser calculada, bem como a concentração destes radicais livres, em um conjunto de experimentos com diferentes concentrações iniciais de CH₃HgCl.

Com relação ao método comparativo, a transformação do CH₃HgCl chegou a 100%, confirmando os resultados da Tabela VI no que diz respeito à digestão de amostra.

4.4. Análise de amostras reais

O método desenvolvido foi aplicado para a determinação de mercúrio em amostras reais de sedimento marinho, sedimento de rio e de solo, sendo os resultados comparados com aqueles obtidos pelo método de digestão. De acordo com a Tabela VIII, as concentrações de mercúrio medidas para ambos os métodos são significativamente concordantes para a maioria das amostras a um nível de confiança de 95%.

Tabela VIII. Determinação de Hg em amostras reais de sedimento e solo. Os resultados são a média e o desvio padrão de 3 replicatas (n=3).

<i>Amostra</i>	<i>Hg, $\mu\text{g g}^{-1}$</i>		<i>Teste t^f</i>
	<i>Método Proposto</i>	<i>Digestão da Amostra</i>	
<i>MS 308^a</i>	0,014 ± 0,004	< 0,018 ^e	--
<i>MS 322^a</i>	0,017 ± 0,001	< 0,018 ^e	--
<i>MS 343^a</i>	0,013 ± 0,001	< 0,018 ^e	--
<i>MS 366^a</i>	0,013 ± 0,001	< 0,018 ^e	--
<i>MS 368^a</i>	0,014 ± 0,003	< 0,018 ^e	--
<i>Guaíba^b</i>	0,15 ± 0,01	0,19 ± 0,01	3,27
<i>Jacuí 1^b</i>	0,030 ± 0,004	0,034 ± 0,003	0,92
<i>Jacuí 2^b</i>	0,024 ± 0,002	0,024 ± 0,002	0,00
<i>Candiota 5^b</i>	--	0,022 ± 0,005	--
<i>Candiota 6^b</i>	0,042 ± 0,004	0,050 ± 0,003	1,85
<i>E1^c</i>	0,034 ± 0,001	0,038 ± 0,001	3,27
<i>E2^c</i>	0,040 ± 0,001	0,045 ± 0,002	2,58
<i>E3^c</i>	0,043 ± 0,002	0,043 ± 0,003	0,00
<i>Adams^d</i>	0,036 ± 0,001	0,086 ± 0,005	11,32^g
<i>Stieder^d</i>	0,035 ± 0,004	0,039 ± 0,008	0,52
<i>Seffrin^d</i>	0,022 ± 0,001	0,052 ± 0,004	8,40^g
<i>Aceguá^d</i>	0,026 ± 0,001	0,047 ± 0,004	5,88^g
<i>Estação^d</i>	0,09 ± 0,02	0,109 ± 0,004	1,11
<i>Santo Ângelo^d</i>	0,033 ± 0,008	0,05 ± 0,01	1,44

^a sedimento marinho; ^b sedimento de rio; ^c solo impactado com petróleo; ^d solo agrícola; ^e LQ do método de digestão; ^f valor crítico tabelado: 4,30 (intervalo de confiança de 95%); ^g valor acima do *t* crítico.

Os resultados não foram concordantes para as amostras Adams, Seffrin e Aceguá, uma vez que o valor de t experimental é maior do que o valor de t crítico, conforme é mostrado na Tabela VIII. Salienta-se que a matriz destas amostras de solo, bem como as demais amostras provenientes de regiões onde se pratica agricultura, possui um alto teor de argila (coloração avermelhada), enquanto que os solos E1, E2 e E3 são arenosos. Assim sendo, o mercúrio nos solos Adams, Seffrin e Aceguá pode estar ligado à argila mais fortemente,²³ dificultando a liberação do analito no processo de sonicação. Por causa disto, estas três amostras de solo foram analisadas novamente em um processo no qual a suspensão ácida foi aquecida a 80 ± 5 °C durante 30 min antes de ser sonicada. Ao contrário da expectativa, estas concentrações de mercúrio determinadas resultaram semelhantes às medidas anteriores. Sendo assim, conclui-se que é possível que uma parte do mercúrio presente nessas amostras esteja sob a forma orgânica, a qual não pôde ser detectada, uma vez que nestas regiões são aplicados anualmente diversos insumos agrícolas de origem industrial, como agrotóxicos e fertilizantes.

Com relação às amostras de solos contaminados com petróleo, E1, E2 e E3, não foi constatado que a ocorrência da metilação do mercúrio tenha se processado a níveis detectáveis, pois as concentrações medidas são as mesmas em ambos os métodos. Vale lembrar que, de acordo com o que foi demonstrado nas Tabelas VI e VII, a transformação do mercúrio orgânico é muito baixa quando a suspensão da amostra é sonicada, porém é quantitativa quando o método de digestão ácida é aplicado. Todavia, conforme reportado,⁵⁶ a metilação do mercúrio em solos impactados por derramamento de petróleo passa a ser significativa somente em médio prazo, quer dizer, em um período entre 20 a 30 anos.

5. CONCLUSÕES

Neste trabalho foi mostrado que é possível determinar mercúrio em solos e sedimentos usando-se ultra-som e HNO_3 a 30% (v/v) para a extração do analito e medição usando-se FIA-CV AAS com utilização de calibração convencional. Foi demonstrado que a adição de KCl melhora a extração de mercúrio de solo e sedimento de rio. Neste caso, foi verificado que a correção de matriz com KCl é necessária para a obtenção de resultados exatos. Foi demonstrado também que a extração do mercúrio de solo e sedimentos não é eficiente quando o HCl é o ácido empregado. Na presença de HNO_3 a 30% (v/v), a extração de mercúrio é quantitativa quando as partículas da amostra são menores que $121 \mu\text{m}$, no entanto, nestas condições, a maior parte do mercúrio orgânico não é transformada em mercúrio inorgânico. Por outro lado, foi observado que o mercúrio orgânico, sob a forma de metilmercúrio, é quantitativamente transformado em mercúrio inorgânico quando a amostra é digerida empregando-se uma mistura oxidante contendo HNO_3 e $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Desta forma, por meio da utilização do método proposto e da digestão de amostra, existe a possibilidade de se realizar uma especiação química semiquantitativa do mercúrio em solo, sedimento marinho e sedimento de rio. Isto pode vir a ser útil para a análise de amostras supostamente contaminadas com espécies orgânicas de mercúrio.

A metodologia proposta pôde ser aplicada à determinação de mercúrio em diferentes tipos de amostras de sedimento e solo. Contudo, observou-se que a extração do mercúrio não foi quantitativa em três amostras de solo agrícola, possivelmente porque o elemento esteja presente sob a forma de algum composto orgânico de difícil transformação proveniente dos insumos agrícolas que são intensamente aplicados nestes locais.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Horvat, M. *Mercury – Do We Know Enough?* In: *Trace Element Speciation for Environment, Food and Health*. Ebdon, L.; Pitts, L.; Cornelis, R.; Crews, H.; Donard, O. F. X.; Quevauviller, P. (Edt.). The RSC: Cambridge, 2001.
- [2] Azevedo, F. A. de. *Toxicologia do Mercúrio*. Rima, Intertox: São Carlos, SP, 2003, p 272.
- [3] Clevenger, W. L.; Smith B. V.; Winefordner J. D. *Crit. Rev. Anal. Chem.* **27(1)** (1997) 1-26.
- [4] Haraguchi, K.; Ando, T.; Sato, M.; Kawaguchi, C.; Tomiyasu, T.; Horvat, M.; Akagi, H. *Sci. Tot. Environ.* **261** (2000) 75-89.
- [5] Bisinoti, M. C.; Jardim, W. F. *Quím. Nova* **27(4)** (2004) 593-600.
- [6] Vasconcellos, M. B. A.; Saiki, M.; Paletti, G.; Pinheiro, R. M. M.; Baruzzi, R. G.; Spindel R. J. *Radioanal. Nucl. Chem.* **179(2)** (1994) 369-376.
- [7] Santa Rosa, R. M. S.; Müller, R. C. S.; Alves, C. N.; Sarkis, J. E. de S.; Bentes, M. H. da S.; Brabo, E.; Oliveira, E. S. de. *Sci. Tot. Environ.* **261** (2000) 169–176.
- [8] Santos, L. do S. N. dos; Muller, R. C. S.; Sarkis, J. E. de S.; Alves, C. N.; Brabo, E. da S.; Santos, E. de O.; Bentes, M. H. da S. *Sci. Tot. Environ.* **261** (2000) 1-8.
- [9] Hylander, L. D.; Pinto, F. N.; Guimarães, J. R. D.; Meili, M.; Oliveira, L. J.; Castro e Silva, E. de. *Sci. Tot. Environ.* **261** (2000) 9-20.
- [10] Tsalev, D. L. *Spectrochim. Acta B* **55** (2000) 917-933.
- [11] Tsalev, D. L. *Atomic Absorption Spectrometry in Occupational and Environmental Health Practice, vol. II: Determination of Individual Elements*. CRC Press: Boca Raton, EUA, 1984, p 295.
- [12] Tsalev, D. L. *Atomic Absorption Spectrometry in Occupational and Environmental Health Practice, vol. III: Progress in Analytical Methodology*. CRC Press: Boca Raton, EUA, 1995, p 349.
- [13] Uría, J. E. S.; Sanz-Medel, A. *Talanta* **47** (1998) 509-524.
- [14] Rocha, J. C.; Rosa, A. H. *Substâncias Húmicas Aquáticas – Interações com Espécies Metálicas*. Editora da UNESP: São Paulo, SP (2003) p 121.
- [15] Micaroni, R. C. da C. M.; Bueno, M. I. M. S.; Jardim, W. de F. *Quím. Nova* **23(4)** (2000) 487-495.
- [16] Lohman, K; Pai, P.; Seigneur, C.; Levin, L. *Sci. Tot. Environ.* **259** (2000) 3–11.
- [17] Lin, C.-J.; Pehkonen, S. O. *Atmosph. Environ.* **33** (1999) 2067-2079.

- [18] Beldowski, J.; Pempkowiak, J. *Chemosphere* **52** (2003) 645-654.
- [19] Wasserman, J. C.; Queiroz, E. L. *Quím. Nova* **27(1)** (2004) 17-21.
- [20] Tsalev, D. L.; Zaprianov, Z. K. *Atomic Absorption Spectrometry in Occupational and Environmental Health Practice, vol. I*. CRC Press: Boca Ratón, EUA, 1985, p 250.
- [21] Huerta-Diaz, M. A.; Morse, J. W. *Geochim. Cosmochim. Acta* **56** (1992) 2681-2702.
- [22] Morse, J. W. *Mar. Chem.* **46** (1994) 1-6.
- [23] McBride, M. B. *Environmental Chemistry of Soil*. Oxford University Press: Nova Iorque, EUA, 1994, p 406.
- [24] Baird, C. Recio, M. A. L.; Carrera, L. C. M; Grassi, M. T. (Trad.). *Química Ambiental*, 2^a. ed., Bookman: Porto Alegre, 2002, p 622.
- [25] *North Carolina Division of Pollution Prevention Environmental Assistance (DPPEA). Mercury*. Disponível em: <<http://www.p2pays.org//mercury/health.asp>>. Acesso em 5 de julho de 2004.
- [26] Welz, B.; Sperling, M. *Atomic Absorption Spectrometry*, 3^a. Ed. Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 1999, p 941.
- [27] Flores, É. M. M.; Welz, B.; Curtius, A. J. *Spectrochim. Acta B* **56** (2001) 1605–1614.
- [28] Yang, L.-l.; Zhang, D.-q.; Zhou, Q.-x. *Anal. Sci.* **18** (2002) 811-814.
- [29] Wuilloud, J. C.; Wuilloud, R. G.; Salonia, J. A.; Olsina, R. A.; Martinez, D. *J. Anal. Chem.* **57(9)** (2002) 799-801.
- [30] Gorecki, J.; Golas, J. *Chem. Analit.* **43(6)** (1998) 1027-1031.
- [31] Agraz, R.; Sevilla, M. T.; Hernandez, L. *J. Electroanal. Chem.* **390** (1995) 47-57.
- [32] Tao, H.; Murakami, T.; Tominaga, M.; Miyazaki, A. *J. Anal. At. Spectrom.* **13** (1998) 1085–1093.
- [33] Grinberg, P.; Campos, R. C. de; Takase, I.; Pereira, H. B.; Luna, A. S. *Quím. Nova* **25(6)** (2002) 1132-1144.
- [34] Moreton, J. A.; Delves, H. T. *J. Anal. At. Spectrom.* **13** (1998) 659-665.
- [35] Guo, T.; Baasner, J. *Anal. Chim. Acta* **278** (1993) 189–196.
- [36] Dressler, V. L.; Flores, É. M. M.; Pozebon, D.; Kaercher, L. E. *J. Anal. At. Spectrom.* **17** (2002) 790-793.
- [37] Sager, M. *Fuel* **72(9)** (1993) 1327–1330.
- [38] Murphy, J.; Jones, P.; Hill, S. J. *Spectrochim. Acta B* **51** (1996) 1867–1873.
- [39] Moreda-Piñero, J.; López-Mahía, P.; Muniategui-Lorenzo, S.; Fernández-Fernández, E.; Prada-Rodríguez, D. *Anal. Chim. Acta* **450** (2002) 111–122.
- [40] Chen, S.-F.; Jiang, S.-J. *J. Anal. At. Spectrom.* **13** (1998) 1113–1117.

- [41] Maia, S. M.; Pozebon, D.; Curtius, A. J. *J. Anal. At. Spectrom.* **8** (2003) 330-337.
- [42] Bloom, N. S.; Preus, E.; Katon, J.; Hiltner, M. *Anal. Chim. Acta* **479** (2003) 233-248.
- [43] Filippelli, M. *Chemosphere* **39(7)** (1999) 1199–1210.
- [44] Ruiz-Jiménez, J.; Luque-García, J. L.; Luque de Castro, M. D. *Anal. Chim. Acta* **480(2)** (2003) 231-237.
- [45] Río-Segade, S.; C. Bendicho. *J. Anal. At. Spectrom.* **14** (1999) 1907–1912.
- [46] Korn, M.; Andrade, M. V. A. S.; Borges, S. S.; Souza, C. S.; Oliveira, F. S. *J. Braz. Chem. Soc.* **14(2)** (2003) 254-258.
- [47] Martines, M. A. U.; Davolos, M. R.; Jafelicci Jr., M. *Quím. Nova* **23(2)** (2000) 251-255.
- [48] Río-Segade, S.; Bendicho, C. *J. Anal. At. Spectrom.* **14** (1999) 263-268.
- [49] Capelo, J. L.; Lavilla, I.; Bendicho, C. *Anal. Chem.* **72** (2000) 4979-4984.
- [50] Heininger, P.; Pelzer, J.; Henrion, R.; Henrion, G. *Fresenius J. Anal. Chem.* **360** (1998) 334-347.
- [51] Pozebon, D.; Martins, P. *At. Spectrosc.* **23(4)** (2002) 1111–1118.
- [52] Miller, J. C.; Miller, J. N. *Statistics for Analytical Chemistry*. Ellis Horwood Ltd: Chichester, Inglaterra, 1986, p 202.
- [53] Hanna, C. P.; Tyson, J. F.; McIntosh, S. *Anal. Chem.* **65** (1993) 653-656.
- [54] Simeonov, V.; Asenov, I.; Diadov, V. *Fresenius J. Anal. Chem.* **252** (1977) 285.
- [55] Sulcek, Z.; Povondra, P. *Methods of Decomposition in Inorganic Analysis*. CRC Press Inc.: Boca Ratón, EUA, 1989, p 165–166.
- [56] Rennenberg, A. J.; Dudas, M. J. *Chemosphere* **45** (2001) 1103–1109.