

25

CETEM

**Série Tecnologia Ambiental**

**Mecanismos de  
Interação  
Físico-Química e  
Mobilidade do  
Mercúrio em Solos,  
Sedimentos e Rejeitos  
de Garimpo de Ouro**

**Ricardo Melamed  
Roberto C. Villas Bôas**

## **Presidência da República**

FERNANDO HENRIQUE CARDOSO

MARCO ANTÔNIO MACIEL

Vice-presidente

## **Ministério da Ciência e Tecnologia**

RONALDO MOTA SARDENBERG

CARLOS AMÉRICO PACHECO

Secretário Executivo

JOÃO E. STEINER

Secretário de Coordenação das Unidades de Pesquisa

## **CETEM - Centro de Tecnologia Mineral**

FERNANDO A. FREITAS LINS

Diretor

JULIANO PERES BARBOSA

Coordenação de Projetos Especiais (CPE)

ADÃO BENVINDO DA LUZ

Coordenação de Processamento Mineral (CPM)

RONALDO LUIZ C. DOS SANTOS

Coordenação de Metalurgia Extrativa (CME)

MARIA ALICE C. DE GÓES

Coordenação de Química Analítica (CQA)

CARLOS CÉSAR PEITER

Coordenação de Estudos e Desenvolvimento (CES)

COSME ANTÔNIO MORAES REGLY

Coordenação de Administração (CAD)

**SÉRIE TECNOLOGIA AMBIENTAL**

ISSN-0103-7374

**MECANISMOS DE INTERAÇÃO  
FÍSICO-QUÍMICA E MOBILIDADE  
DO MERCÚRIO EM SOLOS,  
SEDIMENTOS E REJEITOS  
DE GARIMPO DE OURO**

**RICARDO MELAMED**

Eng. Agrônomo, Químico de Solos, PhD.

Pesquisador Titular do CETEM/MCT

**ROBERTO C. VILLAS BÔAS**

Eng. de Minas, D.Sc. Eng. Metalúrgica e de

Materiais. Pesquisador Titular do CETEM/MCT

CETEM / MCT

2002

# SÉRIE TECNOLOGIA AMBIENTAL

RICARDO MELAMED

**Editor**

LUIZ GONZAGA SANTOS SOBRAL

**Subeditor**

## CONSELHO EDITORIAL

Juliano Peres Barbosa (CETEM), Marisa B. de M. Monte (CETEM),  
Paulo Sérgio Moreira Soares (CETEM),  
Saulo Rodrigues P. Filho (CETEM),  
Vicente Paulo de Souza (CETEM)  
Antonio Carlos Augusto da Costa (UERJ),  
Fátima Maria Zanon Zotin (UERJ), Jorge Rubio (UFRGS),  
José Ribeiro Aires (CENPES), Luis Enrique Sánches (EPUSP), Virginia  
Sampaio Ciminelli (UFMG)

---

A Série Tecnologia Ambiental divulga trabalhos relacionados ao  
setor minero-metalúrgico, nas áreas de tratamento e  
recuperação ambiental, que tenham sido desenvolvidas, ao  
menos em parte, no CETEM

---

O conteúdo deste trabalho é de responsabilidade  
exclusiva do(s) autor(es)

Jackson de Figueiredo Neto **COORDENAÇÃO EDITORIAL**  
Dayse Lima **EDITORAÇÃO ELETRÔNICA**  
Vera Ribeiro **CAPA**

Melamed, Ricardo

Mecanismos de interação físico-química e mobilidade do mercúrio  
em solos, sedimentos e rejeitos de garimpo de ouro / Ricardo Melamed  
e Roberto C. Villas Bôas - Rio de Janeiro:  
CETEM/MCT, 2002

48 p. (Série Tecnologia Ambiental, 25)

1. Mecanismo-aspectos ambientais. 2. Garimpo-ouro. 3. Rejeitos.  
I. Villas Bôas, Roberto C. II. Centro de Tecnologia Mineral. III. Título.  
IV. Série

ISBN 85-7227-163-5

ISSN 0103-7374

CDD 622-4

# Sumário

---

<b>Resumo</b> .....	<b>7</b>
<b>Abstract</b> .....	<b>9</b>
1. Introdução .....	11
2. Utilização de Hg <sup>0</sup> no garimpo de ouro .....	13
<b>3. Interações físico-químicas do Hg</b> .....	<b>15</b>
<b>4. Materiais</b> .....	<b>18</b>
4.1. Rejeito .....	18
4.2. Solos .....	18
4.3. Sedimento .....	18
<b>5. Métodos experimentais</b> .....	<b>19</b>
5.1. Estudos de cinética de dessorção .....	19
5.2. Estudos de adsorção .....	19
5.3. Estudos de solubilidade .....	19
5.4. Estudos de transporte de Hg .....	20
5.5. Estudos de mobilidade eletroforética .....	21
5.6. Métodos de separação .....	21
5.7. Métodos analíticos .....	21
<b>6. Mecanismos de mobilidade do Hg</b> .....	<b>26</b>
6.1. Interface sólido-líquido .....	26
6.2. Controle da metilação .....	31
6.3. Tecnologia para imobilização de Hg .....	31
6.4. Efeito do ácido húmico na solubilidade do Hg <sup>0</sup> e interações físico-químicas dos complexos formados .....	36
<b>7. Conclusões</b> .....	<b>43</b>
<b>8. Referências e bibliografia consultada</b> .....	<b>44</b>



# Resumo

---

O mercúrio é utilizado na sua forma elementar ( $\text{Hg}^0$ ) em diversos setores industriais tais como: na indústria soda-cloro, na fabricação de lâmpadas fluorescentes e na recuperação de ouro nos garimpos. As emissões de mercúrio provenientes da indústria, de modo geral, tem contribuído de forma drástica para a bio-magnificação do mercúrio ( $\text{Hg}$ ) na cadeia alimentar que por sua vez tem preocupado órgãos governamentais e ambientalistas.

As reações químicas do  $\text{Hg}$  no meio ambiente são complexas e podem envolver vários estados de oxidação e espécies químicas desse elemento. Experimentos conduzidos no laboratório investigaram as interações físico-químicas do  $\text{Hg}$  em rejeitos, solos e sedimentos de rio de regiões garimpeiras do Brasil.

Os resultados mostram que a físico-química do  $\text{Hg}$ , nos compartimentos ambientais, depende dos complexos de  $\text{Hg}$  em solução. O decréscimo do pH do sistema, decresce a adsorção de  $\text{Hg}(\text{II})$  em Latossolo, através de mecanismo que se traduz numa adsorção competitiva com prótons, semelhante ao que ocorre com outras espécies catiônicas que sofrem hidrólise. A interação do  $\text{Hg}(\text{II})$  na interface sólido/líquido é caracterizada por complexação de esfera interna, na ausência de íons cloreto ( $\text{Cl}^-$ ). Quando o  $\text{Cl}^-$  está presente em solução, a interação do  $\text{Hg}(\text{II})$  com a superfície oxidada é fraca e o metal pode mover-se relativamente rápido. Na ausência do  $\text{Cl}^-$ , a aplicação de fosfato à superfície oxidada

aumenta a retenção do Hg(II), decrescendo sua mobilidade.

A transformação do Hg(II) a metil-mercúrio, além de se constituir no mecanismo mais importante de bio-acumulação, aumenta a mobilidade e a disseminação do mercúrio no meio ambiente.

A presença de ácido húmico, dissolvido nos solos ou sedimentos de rio, aumenta a solubilidade do Hg<sup>0</sup>, via mecanismo de dissolução-complexação, e favorece a dispersão do Hg localizado pontualmente para o ecossistema.

**Palavra-chave:** Imobilização, transporte, especiação, metilação, solubilização



# Abstract

---

Mercury is utilized, in its elemental form ( $\text{Hg}^0$ ), in various industrial sectors, such as: sodium-chlorine industry, production of fluorescent lamps and for the recovery of gold in the "garimpos". Industrial emissions of mercury, in general, have been contributing drastically for the bio-magnification of the metal in the food chain, which is of great concern for governmental companies and environmentalists.

The chemical reactions of Hg in the environment are very complex and may involve many oxidation states and chemical species of this element. Experiments conducted in the laboratory investigated the physico-chemical interactions of Hg in tailings, soils and river sediments from regions of intense garimpo activities in Brazil.

The results indicate that the physical-chemistry of Hg in the different environmental compartments depends on the complexes present in the system. A decrease in system pH, decreases adsorption of Hg(II) in Oxisols through a mechanism which can be seen as a competitive adsorption with protons, similar to other cationic species which undergo hydrolysis. The interaction of Hg(II) at the solid/liquid interface is characterized as inner-sphere surface complex formation, in the absence of chloride ions ( $\text{Cl}^-$ ). When  $\text{Cl}^-$  is present in solution, the interaction of Hg(II) with the oxide surface is weak and the metal can move relatively fast. In the absence of  $\text{Cl}^-$ , the application of phosphate amendments to the

oxide surface enhances the retention of Hg(II), decreasing its mobility.

The transformation of Hg(II) to methyl-mercury, in addition to be the main mechanism of bio-accumulation, enhances the transport and dispersion of Hg throughout the environment.

The presence of humic acid, dissolved in soils and river sediments, increases the solubility of Hg<sup>0</sup> through a mechanism of dissolution-complexation and favors the dispersion of Hg from the source to the ecosystem.

**Keywords:** Immobilization, transport, speciation, methylation, solubilization

# 1. Introdução

A atividade garimpeira, através do uso extensivo de mercúrio elementar ( $\text{Hg}^0$ ) no processo de recuperação de ouro, tem contribuído de forma significativa para a dispersão de mercúrio (Hg) nos ambientes atmosférico, aquático e terrestre. Uma vez inserido no ecossistema, o  $\text{Hg}^0$  pode sofrer uma série de transformações a metil mercúrio ( $\text{CH}_3\text{Hg}$ ), a forma mais tóxica do metal, que é altamente solúvel em gorduras, podendo ser incorporado pela biota aquática e acumular-se na cadeia alimentar, causando danos irreversíveis ao sistema nervoso central do homem [Cleary et al., 1994; Wood et al., 1978]. Em organismos de nível trófico elevado, estima-se que 90% do Hg total incorporado encontra-se na forma metilada [Huckabee et al., 1979].

Importantes processos que regulam as interações do mercúrio no meio ambiente, influenciando seu comportamento químico e biodisponibilidade, incluem adsorção e precipitação em óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio, e formação de complexos com a matéria orgânica. O Hg dissolvido na solução do solo, águas superficiais e intersticiais, e o Hg adsorvido na fase trocável da superfície dos minerais, são considerados biodisponíveis [Gambrel et al., 1980]. Embora a mobilidade e solubilidade do  $\text{Hg}^0$  sejam baixas [Hem, 1970], as transformações de  $\text{Hg}^0$  a  $\text{Hg(II)}$ , seguida de lixiviação do  $\text{Hg(II)}$  dos rejeitos ao solo, e o seu transporte através da matriz do solo, deteriora a qualidade da água subterrânea. Dessa forma, a interação do  $\text{Hg(II)}$  no sistema terrestre, assim como no sistema aquático, é de importância para a compreensão do ciclo do Hg.

A complexidade da química do Hg no meio ambiente tem no seu cerne as várias espécies possíveis com diferentes propriedades físico-químicas. Adicionalmente, a formação de complexos mercuriais depende do tipo e concentração dos ligantes envolvidos. Portanto, a especiação e complexação do Hg, assim como os parâmetros físico-químicos do sistema, determinam a partição do metal entre fases sólidas e líquidas, controlando a mobilidade e disponibilidade do Hg.

Esta revisão apresenta dados sobre a importância da interação de espécies e complexos de Hg com rejeitos, solos e sedimentos de regiões garimpeiras no Brasil, e infere sobre os mecanismos que podem controlar a disponibilidade do Hg para a bioacumulação, tempo de residência, e qualidade da água subterrânea.

## 2. Utilização de Hg<sup>0</sup> no garimpo de ouro

O Hg<sup>0</sup> tem sido amplamente utilizado em regiões de garimpo de ouro no Brasil. Em 1989, pelo menos 160 toneladas do metal foram desviadas para as regiões garimpeiras [Ferreira e Appel, 1991]. A utilização do Hg<sup>0</sup> na recuperação do ouro (Au), deve-se ao fato desses dois metais terem grande afinidade e amalgamarem, formando compostos intermetálicos tais como: AuHg<sub>2</sub>, Au<sub>2</sub>Hg e Au<sub>3</sub>Hg.

O Hg<sup>0</sup> é introduzido na fase de beneficiamento do minério, quando a polpa é processada em caixas concentradoras, calhas, placas amalgamadoras, concentradores hidrográviticos e no bateamento. Quando o processo de beneficiamento envolve tambor amalgamador, por exemplo, a razão da quantidade de Hg utilizado e da quantidade de concentrado é de aproximadamente 1:30 [DNPM, 1995a]. Em geral, a fase de beneficiamento do ouro é conduzida em circuito aberto, sem a devida contenção de rejeitos em áreas isoladas do sistema hídrico. Aproximadamente 20-25% do Hg emitido ao meio ambiente é proveniente dos rejeitos da amalgamação [Silva et al., 1995].

Na recuperação do ouro aluvionar, o Hg<sup>0</sup> é introduzido nas calhas de amalgamação, montadas nas balsas de dragagem, ou nas margens dos rios. Nesse caso, o destino do Hg<sup>0</sup> é o sedimento de fundo dos rios. Nos garimpos de ouro primário, que lavram o ouro "relativamente livre" em veios de quartzo, o Hg<sup>0</sup> se concentra, ao final do processo de recuperação, nos rejeitos que são dispostos na superfície do solo, suscetíveis à lixiviação, erosão e volatilização ("degassing").

A intensa atividade garimpeira no Brasil, principalmente nas regiões norte e centro-oeste tem causado, além da contaminação por Hg, a destruição da coluna sedimentar, o acúmulo de rejeitos, o assoreamento e o aumento no material particulado em suspensão nos rios, que modifica os índices de turbidez das águas, interferindo no ciclo biológico, e é um dos principais meios de transporte do Hg. As técnicas de lavra nos depósitos de ouro aluvionar, tais como o desmonte hidráulico ou desmonte com draga provocam um grande

aumento do material particulado em suspensão que por sua vez serve como importante meio de transporte físico do Hg. A importância do material particulado em suspensão nas águas dos rios, como meio físico de transporte do Hg, se deve à retenção do Hg pela fração fina ( $<0,45\mu\text{m}$ ) [Nelson, 1981; Kersten, 1988].

A queima do amálgama Au-Hg sem o uso de retortas, na fase final do beneficiamento do ouro, acarreta emissões de  $\text{Hg}^0$ , para a atmosfera e daí aos outros compartimentos ambientais, de aproximadamente 75-80% do Hg total que é introduzido [Lacerda e Salomons, 1992]. O "bullion" (massa porosa de ouro impuro), levado pelos garimpeiros às casas compradoras, ainda contém 5% de Hg, que são também transferidos para a atmosfera, devido à mais uma queima em circuito aberto. O  $\text{Hg}^0$  possui uma pressão de vapor substancial ( $2,46 \times 10^{-1}$  Pa a  $25^\circ\text{C}$ ) e uma constante da lei de Henry (0,32 a  $25^\circ\text{C}$ ) que explica a sua razoável volatilidade [Iverfeldt e Lindqvist, 1986]. Seu relativamente alto primeiro potencial de ionização (241kcal/mol), justifica a presença do Hg na atmosfera, principalmente na forma elementar ( $\text{Hg}^0$ ), embora o meio seja notoriamente oxidante.

### 3. Interações físico-químicas do Hg

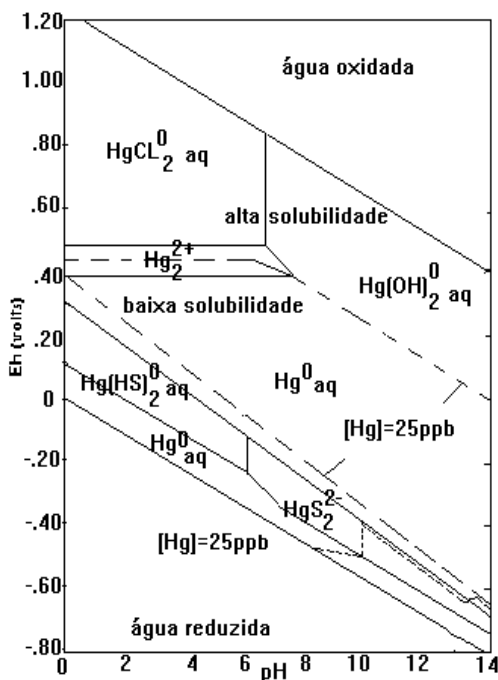
A complexidade da química do Hg deve-se ao fato desse elemento formar vários complexos iônicos solúveis, com variados graus de estabilidade, e à possibilidade da existência de vários estados de oxidação. Dependendo das condições de oxirredução do sistema, podem ocorrer as formas  $\text{Hg}^0$ ,  $\text{Hg(II)}$ . Em adição ao potencial de oxirredução, o pH e a concentração de íons  $\text{Cl}^-$  são parâmetros importantes na especiação química do Hg em solução. Devido à sua grande habilidade em formar complexos, o íon  $\text{Hg}^{2+}$  raramente é encontrado livre sob condições naturais. Em soluções ácidas, o  $\text{Hg(II)}$  é estável a um potencial redox acima de 0,4V, e normalmente ocorre em solos como o complexo  $\text{HgCl}_2^0$ . Acima de valores de pH 7 o complexo  $\text{Hg(OH)}_2^0$  é a forma estável de  $\text{Hg(II)}$ . A concentração de íons  $\text{Cl}^-$  em solução é de grande importância na mobilidade do  $\text{Hg(II)}$  pois esse ligante forma complexos de Hg com uma mobilidade relativamente alta. O pH também é de grande importância na mobilidade do Hg, pois esse parâmetro define espécies em solução com variado grau de retenção na superfície mineral [Melamed e Villas Bôas, 1998].

Uma outra propriedade importante do Hg é a sua habilidade de complexar fortemente com o íon sulfeto. Em ambientes redutores, a forma iônica do Hg é estável na presença de  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{HS}^-$ . No entanto, a potenciais redox mais elevados o  $\text{HgS}$  precipita, ou em sistemas de alcalinidade elevada forma-se o íon  $\text{HgS}_2^{2-}$ . À medida que o potencial redox aumenta, o sulfeto é oxidado a sulfato, mas nesse caso uma redução à  $\text{Hg}^0$  ocorreria. Em condições de oxirredução como as encontradas normalmente na superfície dos solos, o Hg encontra-se na forma  $\text{Hg(II)}$ .

De acordo com os campos de estabilidade do Hg mostrados na Figura 1 [Hem, 1970], pode-se estimar, de modo geral, para os valores de Eh e pH encontrados nas águas de rios, uma concentração de no máximo 25ppb de Hg dissolvido na água, mesmo em locais saturados com  $\text{Hg}^0$ . No entanto, a presença de ácidos orgânicos dissolvidos nos solos e águas dos rios pode oxidar o  $\text{Hg}^0$ , aumentando a sua solubilidade acima dos valores previstos para sistemas

inorgânicos [Veiga, 1994; Melamed et al., 1997], por meio de um mecanismo de dissolução-complexação [Liu Ching-I e Tang Hongxiao, 1985], e mobilizar o Hg adsorvido aos sedimentos [Melamed et al., 1997]. Esses efeitos são de particular relevância em rios de "água escura" da Amazônia com teores relativamente elevados de ácidos orgânicos dissolvidos.

**Figura 1. Diagrama Eh-pH para o Hg em KCl [Hem, 1970].**



A oxidação do Hg<sup>0</sup> a Hg(II) pelo ozônio atmosférico [Brosset, 1987; Iverfeldt e Lindqvist, 1986], ou pela radiação ultravioleta, com formação dos íons Hg<sup>2+</sup> e Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup>, e cloreto mercúrico (HgCl<sub>2</sub>) [Sidgwick, 1950], é um mecanismo importante no ciclo do Hg. A deposição do Hg nos rios e solos na sua forma iônica, após a oxidação do Hg<sup>0</sup> na atmosfera, permite a transformação do Hg (II) a CH<sub>3</sub>Hg, sendo o metil-mercúrio (CH<sub>3</sub>Hg) a forma mais tóxica desse metal. Essa transformação, referida como metilação, pode ser mediada por processos bióticos e abióticos [Garvis e Ferguson, 1972; Rogers, 1977]. Uma vez produzido, o CH<sub>3</sub>Hg se acumula e se magnifica na



cadeia biológica. Além disso, os complexos de metil-mercúrio tem uma mobilidade relativamente maior do que a forma iônica [Melamed et al., 1997].

O fenômeno de adsorção em solos é de interesse no ciclo do Hg pois tem uma influência direta na sua mobilidade e biodisponibilidade. No entanto, enquanto a adsorção específica pode impedir a biodisponibilidade do metal, a adsorção não específica, correspondendo à fase trocável, viabiliza as transformações bióticas e abióticas. Ramamoorthy e Rust (1976) concluíram que, como a constante de retenção do Hg(II) decresce na ordem: teor orgânico > capacidade de troca catiônica > área superficial, isso refletiria um caráter de adsorção não-específica a sedimentos óxidos, cuja forma é facilmente susceptível a transformações, afetando a remobilização do Hg e sua biodisponibilidade. Por outro lado, Melamed et al. (1995) mostram o caráter de adsorção específica do Hg(II) em solos lateríticos e hidromórficos, pela afinidade do Hg aos óxidos e hidróxidos de Fe e à matéria orgânica.

## 4. Materiais

### 4.1. Rejeito

O rejeito utilizado nos ensaios de dessorção de Hg foi coletado de uma área ativa de garimpo primário em Poconé, Mato Grosso. A difração de raios X desse material indica que ele é composto de quartzo, goetita, caulinita, muscovita, e o seu teor de Hg total é de 4,7mg Hg/kg.

### 4.2. Solos

Dois tipos de solos foram coletados de uma área de garimpo aluvionar desativado, em Rio Preto, Rio de Janeiro:

1) latossolo vermelho-escuro, cuja difração de raios X indica que seus principais minerais são: quartzo, caulinita, vermiculita e gibbsita;

2) hidromórfico, composto de quartzo, caulinita e microclínio.

### 4.3. Sedimento

Sedimentos de rio também foram coletados do Rio Preto, Rio de Janeiro. Esses sedimentos são compostos de quartzo, microclínio, biotita, caulinita, vermiculita, albita.

## 5. Métodos experimentais

### 5.1. Estudos de cinética de dessorção

Estudos cinéticos foram conduzidos num reator construído de cuba de vidro e tampa de acrílico, na qual foram inseridos os eletrodos de pH e Eh, cujos valores foram monitorados durante o experimento. Suspensões foram retiradas a cada tempo de amostragem através de uma válvula instalada no corpo do reator. A razão sólido/líquido foi de 1/15.

### 5.2. Estudos de adsorção

Estudos de adsorção em batelada foram conduzidos em tubos centrífugos, contendo 4g de solos e soluções sintéticas de  $\text{HgCl}_2$ , que foram agitados mecanicamente por um período de 6 horas por dia, durante 3 dias. A razão sólido/líquido foi de 1/10. Todos os experimentos foram conduzidos num sistema de força iônica igual a 0,01 M, utilizando KCl ou  $\text{KClO}_4$  como eletrólito suporte. As unidades experimentais tiveram os valores de pH e Eh medidos. O controle do pH dos sistemas estudados, quando necessário, foi feito com adição de soluções 0,1 M de HCl ou KOH.

### 5.3. Estudos de solubilidade

Ensaio de adsorção e solubilidade foram conduzidos em erlenmayer de 250mL, nos quais  $\text{Hg}^0$ , sedimentos e ácido húmico foram incubados durante três dias em câmara escura, à temperatura de 25°C.

### 5.3.1. Cinética

Estudos de cinética de solubilização do  $\text{Hg}^0$  por ácido húmico (Aldrich) foram conduzidos em tubos de ensaio contendo 0,2g de  $\text{Hg}^0$  em suspensões de ácido húmico, numa concentração de 1,25g/L de KCl a 0,01M. Os tubos foram agitados várias vezes ao dia durante um período total de 30 dias.

### 5.3.2. Solubilidade do $\text{Hg}^0$ em ácido húmico

Para o estudo do efeito do ácido húmico (AH) na solubilidade do  $\text{Hg}^0$  reagiu-se, em erlenmeyers de 250mL, 0,2g de  $\text{Hg}^0$  em suspensões de 0, 0,25, 0,50 e 1,25g de AH/L em 0,01 M KCl, por um período de 10 dias.

### 5.3.3. Complexação do $\text{Hg(II)}$ em ácido húmico

Para o estudo da interação do  $\text{Hg(II)}$  com ácido húmico, soluções de 0,37, 0,74, 1,11, 1,48 e 1,85mg de  $\text{HgCl}_2$ /L em 0,01 M KCl foram reagidas com AH numa concentração de 0,125g/L, a diferentes níveis de pH, por um período de 15 dias. O ajuste de pH foi feito com adição de solução de 0,1 M HCl.

## 5.4. Estudos de transporte de Hg

Colunas de acrílico com 5,5 cm de diâmetro interno e 10 cm de comprimento foram construídas para os estudos de transporte de Hg através do latossolo. O solo foi compactado nas colunas a uma densidade total de  $1,2\text{g}/\text{cm}^3$ . O solo nas colunas foi equilibrado a uma força iônica de 0,01 M, com os eletrólitos KCl ou  $\text{KClO}_4$ . Após o equilíbrio, 200 mL de soluções de  $\text{Hg(II)}$  dissolvido em cada eletrólito foram percoladas através da coluna de solo. Depois do deslocamento das soluções, o solo nas colunas foi seccionado em incrementos medindo 2 cm. A concentração de Hg total foi estimada em cada incremento de solo.

## 5.5. Estudos de mobilidade eletroforética

A fração mais fina do latossolo foi utilizada para os estudos de mobilidade eletroforética. Medidas foram feitas em subamostras coletadas dos estudos de adsorção. Para tal, as suspensões foram colocadas na célula eletroforética com eletrodos de platina do aparelho Rank Brothers Mark II. O tempo gasto para uma partícula se deslocar através de uma distância específica foi monitorado.

## 5.6. Métodos de separação

Após os ensaios, as unidades experimentais foram filtradas a vácuo em membrana de celulose, com poros de 45µm de diâmetro. Nos ensaios onde foram utilizados tubos de centrifugação, os tubos foram centrifugados a 3500 RPM por 10 minutos, antes da separação a vácuo.

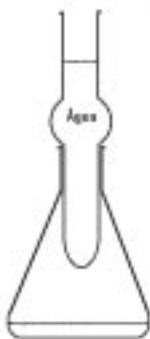
## 5.7. Métodos analíticos

### 5.7.1. Determinação de Hg total em amostras sólidas

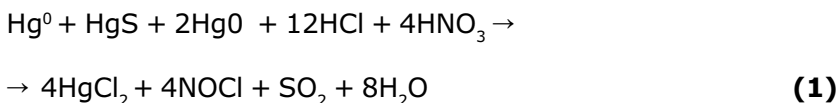
O Hg total nas amostras sólidas é analisado, após "digestão", por espectrometria de absorção atômica com geração de vapor frio e concentrador de ouro. A digestão dessas amostras segue a metodologia modificada por Malm et al. (1989) e otimizada nos laboratórios do CETEM [Gonçalves e Paiva, 1994].

A digestão das amostras é feita a partir de 2,0000g da amostra transferidas para um reator termo-cinético (Figura 2) com capacidade de 125 mL.

Vinte mililitros de uma mistura oxidante ( $3\text{H}_2\text{O}:2\text{HCl}:1\text{HNO}_3$ ) é adicionada ao reator que é aquecido na faixa de 70-80°C por 1 hora. A digestão se processa segundo a equação 1:

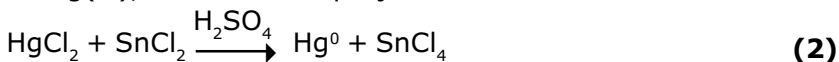


**Figura 2 - Reator termo-cinético ("Cold Finger")**



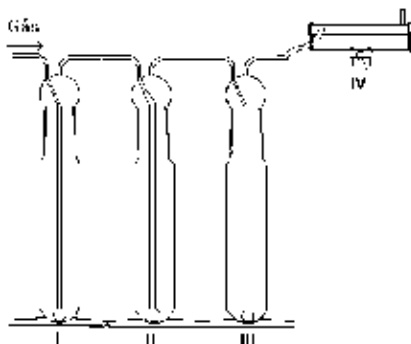
O emprego da mistura oxidante de  $\text{HNO}_3$  e  $\text{HCl}$  bem como o uso do reator termo-cinético do tipo "Cold Finger" possibilitam a elevação da temperatura da digestão das amostras para determinação de mercúrio total em sedimentos, tornando-a mais eficaz.

Após a digestão a amostra é homogeneizada e deixada em repouso para separação do material em suspensão. Após esse procedimento, o cloreto estânico ( $\text{SnCl}_2$ ) é adicionado para redução do  $\text{Hg(II)}$ , indicado na equação 2:



A concentração em solução é estimada por geração de vapor frio acoplada ao espectrômetro de absorção atômica. Para determinação de concentrações de  $\text{Hg} < 50\text{ppb}$  na amostra utiliza-se um concentrador de ouro.

O sistema de geração de vapor frio acoplado ao espectrômetro de absorção atômica utiliza ar comprimido como gás de arraste. Na Figura 3 é apresentado um diagrama esquemático do sistema de geração de vapor frio.



**Figura 3 - Sistema de geração de vapor frio**

Para a geração de vapor frio, uma alíquota da amostra digerida é transferida para o frasco I, onde esta é borbulhada com cloreto estanoso 3% ( $30\text{g SnCl}_2 : 1\text{L H}_2\text{SO}_4\ 20\%$ ) reduzindo o Hg (II) a  $\text{Hg}^0$ . O mercúrio, após ser reduzido, é conduzido pelo gás de arraste para um sistema de lavagem, contendo hidróxido de sódio 30% (frasco II) e água (frasco III) para a neutralização de vapores ácidos e, finalmente, para a célula IV, por onde passa um feixe de luz constante específica de ultra violeta, caminho ótico para a fotomultiplicadora da absorção.

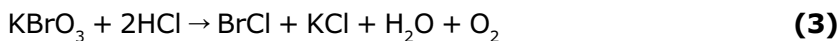
Essa metodologia abrange tanto amostras de alto como de baixos teores de mercúrio total.

### 5.7.2. Determinação de espécies de Hg em amostras líquidas

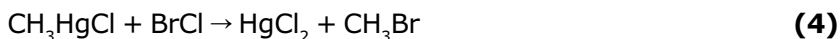
Após a separação por digestão, o Hg é analisado por absorção atômica com pré-concentrador de ouro acoplado ao equipamento. Para tal, reduz-se a amostra numa solução de cloreto estanoso ( $30\text{g SnCl}_2 + 10\text{g}$  de ácido ascórbico) e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a 20% v/v, num volume total de 1L.

### 5.7.3. Determinação de Hg total

O procedimento para quantificação de Hg total em amostras líquidas é uma modificação do método de Robertson *et al.* (1987) descrito por Wilken and Hintelman (1991). Consiste numa oxidação prévia das espécies de Hg em solução, por adição de cloreto de bromo (1mL de HCl 50% + 1 mL de KBrO<sub>3</sub> 1,5%) a 100mL da amostra. Após 1 hora de reação, e ruptura das ligações químicas mais estáveis, faz-se a leitura por espectrometria de absorção atômica utilizando a solução de SnCl<sub>2</sub> como agente redutor. O BrCl é preparado, a partir de uma solução aquosa de 1,5% de bromato de potássio (KBrO<sub>3</sub>) e solução a 50% de ácido clorídrico (HCl):



Se, por exemplo, o metil-mercúrio estiver presente na amostra, o BrCl reagirá de acordo com:



O limite mínimo de detecção do método está na faixa de 10 ng/L.

### 5.7.4. Determinação de Hg<sup>0</sup>

O Hg<sup>0</sup> é determinado sem a prévia redução da amostra pelo SnCl<sub>2</sub>. Os testes foram realizados por injeção de 20ppb de vapor de mercúrio no sistema de extração. Foram realizados vários testes para a definição do tempo de reação necessário para que o gás de arraste carriesse todo o Hg<sup>0</sup>, de forma que este seja amalgamado no concentrador de ouro. Após este procedimento, o concentrador de ouro é aquecido, sendo todo o vapor de mercúrio nele contido enviado para o equipamento de absorção atômica para leitura. Os resultados dos testes para definição do tempo de extração necessário para que o gás de arraste carregue o Hg<sup>0</sup> mostraram que após 4 a 5 minutos de reação, 98% do Hg<sup>0</sup> é extraído. Mesmo após 10 minutos de reação não houve acréscimo na extração.



## 5.7.5. Determinação do Hg(II) e outras espécies

O Hg(II) é analisado por redução direta da amostra a vapor de Hg<sup>0</sup> pelo SnCl<sub>2</sub>. Os teores de metil mercúrio e de outros complexos mostrados nessa revisão, foram calculados da diferença do mercúrio total (digestão da amostra com BrCl ou "água-régia" a 50%) menos as outras espécies determinadas (mercúrio metálico + mercúrio iônico).

A seguinte nomenclatura foi utilizada para as espécies de Hg em solução [11, 12]:

**Hg<sup>T</sup>** - o mercúrio total, determinado após oxidação do Hg em solução com cloreto de bromo (BrCl) e redução com cloreto estanoso (SnCl<sub>2</sub>);

**Hg<sup>A</sup>** - as espécies de mercúrio, incluindo Hg<sup>0</sup> e complexos inorgânicos, determinado após reagir-se o sobrenadante com cloreto estanoso (SnCl<sub>2</sub>);

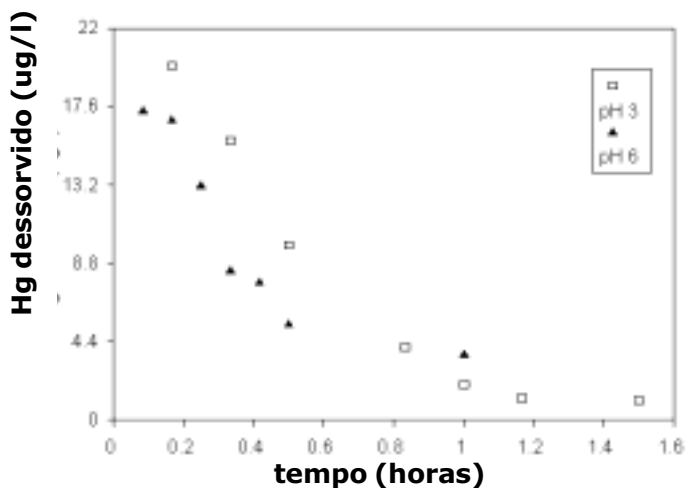
**Hg<sup>X</sup>** - o mercúrio na forma de complexo orgânico solúvel ou na forma complexada com o enxofre, foi calculado da diferença entre Hg<sup>T</sup> e Hg<sup>A</sup>.

## 6. Mecanismos de mobilidade do Hg

### 6.1. Interface sólido-líquido

A Figura 4 mostra a cinética de dessorção do Hg do rejeito de garimpo de Poconé, com uma concentração total de 4,7mg Hg/kg. Observa-se uma rápida dessorção e o efeito do pH do sistema na dessorção de Hg desse rejeito. Uma concentração mais elevada de Hg foi desorvida em pH 3 do que em pH 6 o que infere numa maior solubilização do Hg em decorrência das primeiras tempestades tropicais que ocorrem na região, pelo fato dessas chuvas iniciais terem pH relativamente mais baixo.

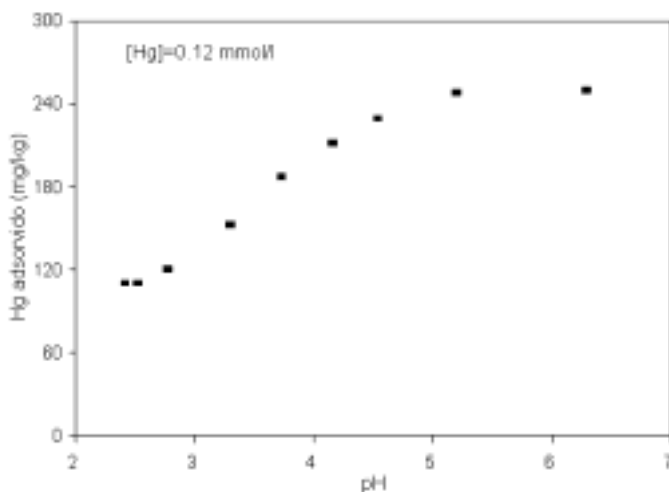
Se houve oxidação prévia do  $Hg^0$  inserido nesse rejeito, o que é plausível, então, o efeito do pH (ajustado pela adição de HCl) pode ser visto como uma adsorção competitiva entre o  $H^+$  e os íons  $Hg(II)$  por sítios nos óxidos da superfície dos minerais do rejeito e na matéria orgânica.



**Figura 4: Cinética de dessorção do mercúrio de rejeitos de Poconé.**

A adsorção competitiva entre o  $H^+$  e os íons  $Hg(II)$  foi estudada em um solo da região de um garimpo extinto em Rio Preto. A Figura 5 mostra que a adsorção do  $Hg(II)$  aumenta com o aumento do pH. Verifica-se uma variação relativamente alta na adsorção do  $Hg(II)$ , com uma variação relativamente pequena no pH, o que mostra a importância desse parâmetro físico-químico na mobilidade de elementos tóxicos. A "aresta de adsorção" indica uma adsorção de  $Hg(II)$  relativamente baixa em pH abaixo de 3. A adsorção aumenta na faixa de pH entre 3 e 5 e depois fica constante. A adsorção de  $Hg(II)$  segue portanto o mesmo padrão de outros cations que sofrem hidrólise [MacNaughton e James, 1974], tais como Pb, Zn e Cu, refletindo o caráter competitivo dos prótons com o  $Hg(II)$  por sítios de adsorção na superfície do mineral do Latossolo, e a presença do  $Hg(OH)_2^0$  como espécie predominante, interagindo à superfície, à medida que o pH aumenta [Bolan e Barrow, 1984].

Embora exista a possibilidade de solubilização do mercúrio nesses rejeitos, como demonstrado pelos dados na Figura 4, a grande afinidade do Hg pelos óxidos da superfície e pela matéria orgânica dos solos, diminui a mobilidade do Hg solubilizado e consequentemente o impacto nas águas subterrâneas. Esse fato é

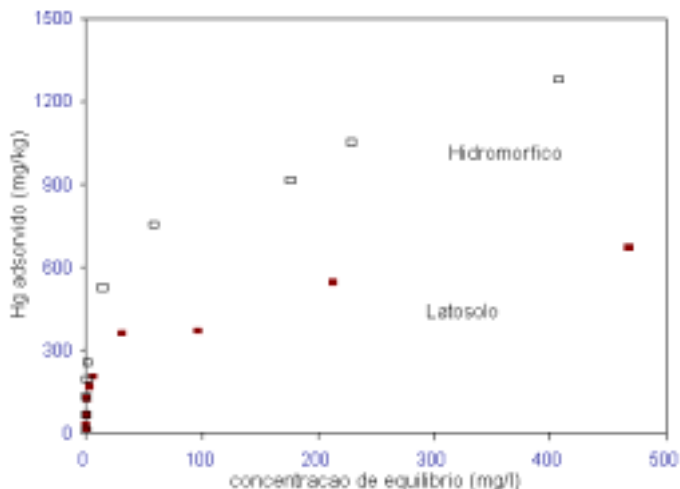


**Figura 5: Efeito da variação do pH na adsorção de  $Hg(II)$  em latossolo.**

corroborado pela concentração não detectável de Hg em poços artesianos localizados próximos a esses rejeitos.

A Figura 6 mostra as isotermas de adsorção do Hg(II) em dois solos distintos da região de Rio Preto, que confirmam a capacidade de complexação desses solos com o Hg(II). Embora a mineralogia do latossolo (quartzo, caulinita, vermiculita, gibsita) sugira uma maior afinidade desse solo com o Hg(II) do que o solo hidromórfico (quartzo, caulinita, microclínio), o oposto é observado. Essa diferença em afinidade é explicada pelo alto teor de matéria orgânica no solo hidromórfico (2,9%) em comparação com o teor de matéria orgânica do latossolo (1,1%). Observa-se que nos valores de pH do sistema, o  $\text{HgCl}_2^0$  é a espécie predominante, e que essa espécie tem uma grande afinidade pela matéria orgânica e uma afinidade reduzida por argilo-minerais [MacNaughton e James, 1974].

Esses resultados sugerem que a rota de contaminação da água subterrânea, via percolação, é controlada pela interação com os colóides do solo. No entanto, outra rota possível para o transporte do Hg está associada à erosão de rejeitos e escoamento superficial.

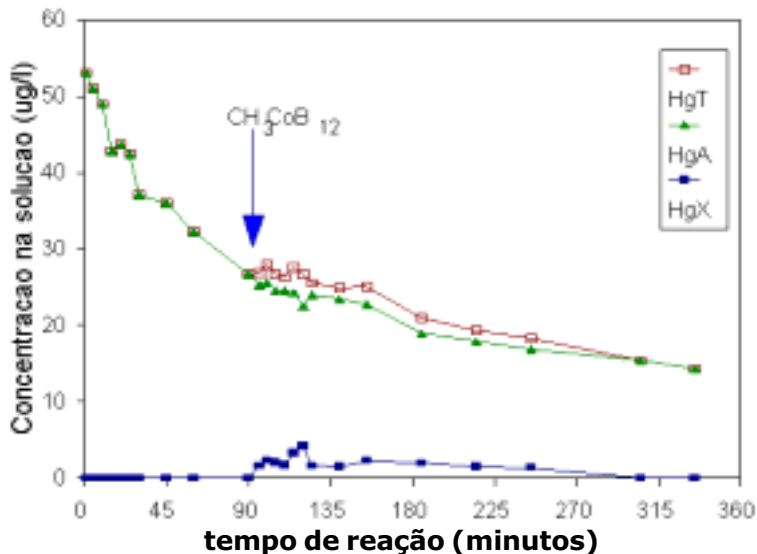


**Figura 6: Isotermas de adsorção de Hg(II) em dois solos da região de Rio Preto.**

Adicionalmente, pode ocorrer a volatilização do  $\text{Hg}^0$  ("degassing") dos rejeitos, especialmente durante os períodos mais quentes do ano.

Lacerda e Salomons (1992) consideram a deposição atmosférica do mercúrio em consequência da queima do amálgama Au-Hg, como a fonte mais importante de emissão de Hg ao meio ambiente, contribuindo com até 90% do total introduzido. A importância crucial dessa rota é que, considerando-se a oxidação do  $\text{Hg}^0$  pelo ozônio da atmosfera [Iverfeldt e Lindqvist, 1986], o mercúrio pode ser introduzido nos rios na forma de  $\text{Hg(II)}$ , prontamente disponível para a metilação.

Esse cenário foi simulado, introduzindo-se  $\text{HgCl}_2$  num reator contendo sedimentos do Rio Preto, numa suspensão com 0,01 M KCl, usado como eletrólito suporte. O pH do sistema foi medido, e igual a 4,5. A esse valor de pH, a espécie de Hg predominante é o  $\text{HgCl}_2^0$ . A Figura 7 mostra a cinética de adsorção do  $\text{Hg(II)}$  nesse sistema, e o efeito da adição da metilcobalamina ( $\text{CH}_3\text{COB}_{12}$ ), aos 90 minutos de reação. Até os 90 minutos, a taxa de adsorção é relativamente rápida, e aproximadamente 50% do  $\text{Hg(II)}$  em solução foi adsorvido pelos sedimentos. A seguir, observa-se o decréscimo temporário na adsorção de  $\text{Hg(II)}$ , que se reflete na estabilização das concentrações de  $\text{Hg}^T$  e  $\text{Hg}^A$  em solução (e o aumento em  $\text{Hg}^X$ ) de 90 a 160 minutos. Esse decréscimo na adsorção após a adição do agente metilador, é atribuído a mais baixa afinidade do  $\text{Hg}^X$  pela superfície do sedimento.

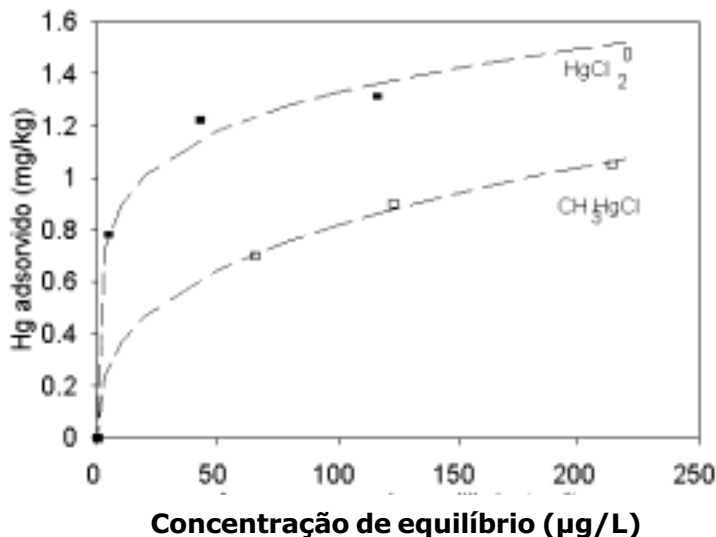


**Figura 7: Cinética de adsorção do Hg em sedimentos do Rio Preto. Sete corresponde ao momento de introdução da metilcobalamina**

Esses dados sugerem uma afinidade menor do metil mercúrio, comparada ao  $\text{HgCl}_2^0$ , para adsorção na interface sedimento/solução.

A comparação das isotermas de adsorção do  $\text{HgCl}_2^0$  e do  $\text{CH}_3\text{HgCl}$  nos sedimentos do Rio Preto (Figura 8) suportam a evidência de que a cinética mostrada na Figura 7 está associada à transformação do  $\text{HgCl}_2^0$  em  $\text{CH}_3\text{HgCl}$ , e à afinidade mais baixa do metil mercúrio para adsorção na superfície mineral do sedimento. A afinidade dessas espécies de Hg foi quantificada pela aplicação do modelo de Freundlich aos dados da Figura 8. O parâmetro K de afinidade foi de 0,60 para o  $\text{HgCl}_2$  e 0,16 para o  $\text{CH}_3\text{HgCl}$ .

Assim sendo, o impacto ambiental causado pela transformação do Hg(II) a metil mercúrio além de ter um efeito de toxicidade pelo acúmulo de metil mercúrio em organismos vivos, aumenta também a mobilidade e a disseminação do mercúrio pelo ecossistema.



**Figura 8: Adsorção do  $\text{HgCl}_2^0$  e do  $\text{CH}_3\text{HgCl}$  nos sedimentos do Rio Preto.**

## 6.2. Controle da metilação

Devido às fortes ligações do enxôfre (S) com o Hg, tentou-se inviabilizar a metilação do Hg(II) com adição de  $\text{Na}_2\text{S}$  a um sistema experimental semelhante ao que gerou os resultados da Figura 7. A Figura 9 mostra que, de fato, a adição de  $\text{Na}_2\text{S}$  diminui a produção de  $\text{CH}_3\text{HgCl}$  a partir de  $\text{HgCl}_2$ .

Embora comprovada a eficiência do S na cinética da metilação [Fagerström e Jernelöv, 1971] e no impedimento da transformação do Hg(II) a metil mercúrio via metilcobalamina (Figura 9), a adição de S como tecnologia deve ser considerada com cautela, pois além desse elemento ter implicação direta nas reações de oxirredução do sistema, o S pode aumentar a solubilidade do  $\text{Hg}^0$  com a produção de polisulfetos em solução (Figura 10).

## 6.3. Tecnologia para imobilização de Hg

Os resultados aqui apresentados mostram a eficiência e as restrições da presença de fosfato (P) na retenção e mobilidade de

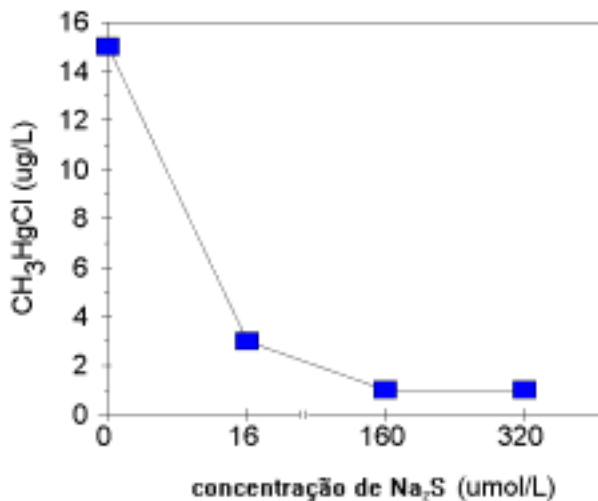


Figura 9. Efeito da adição de  $\text{Na}_2\text{S}$  na metilação do  $\text{Hg(II)}$

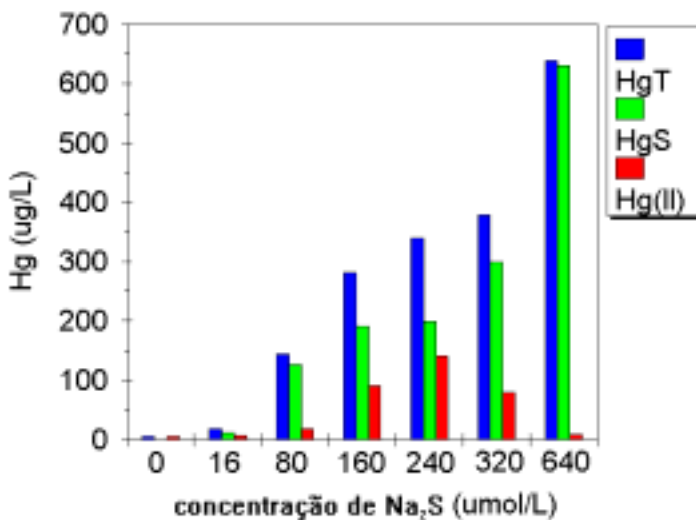


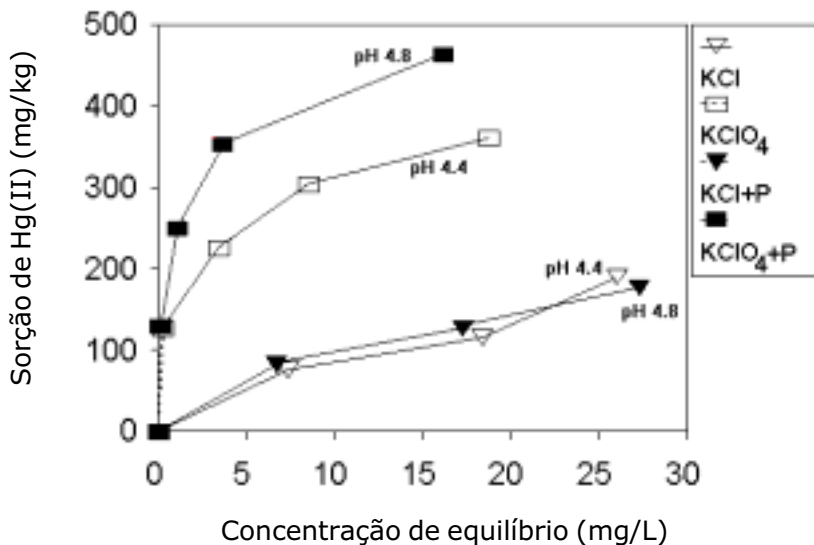
Figura 10. Efeito do S na solubilidade do  $\text{Hg}^0$ . HgS: polisulfetos



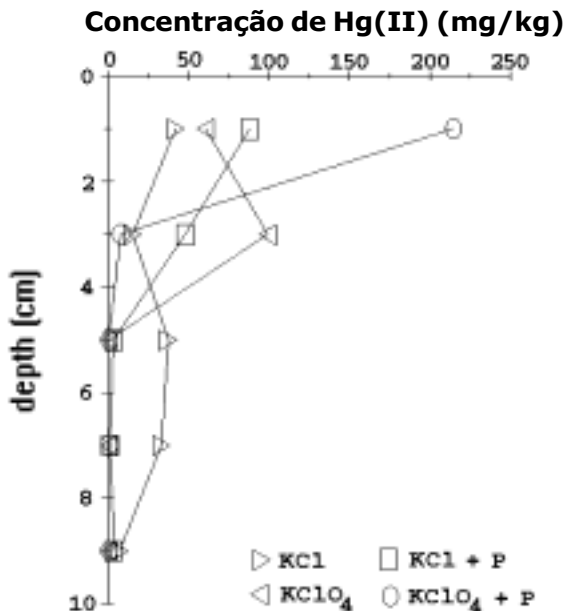
Hg(II), com intuito de testar os efeitos da utilização de rocha fosfática como tecnologia de imobilização "in situ".

Os resultados mostram que a eficiência da utilização do P depende dos complexos de Hg(II) presentes no sistema (Figuras 11 e 12). De forma geral, uma adsorção mais elevada de Hg(II) resultou do sistema em  $\text{KClO}_4$  quando comparada com o sistema em KCl (Figura 11). Esses resultados estão de acordo com as interações do Hg(II) com  $\text{SiO}_2$  [MacNaughton e James, 1974]. A formação de complexos de cloreto mercúrico resulta numa fraca interação do Hg na interface sólido/solução. A presença do P, praticamente, não afetou a adsorção do Hg(II) no sistema em KCl. No entanto, o tratamento com P aumentou consideravelmente a adsorção do Hg(II) no sistema em  $\text{KClO}_4$ , devido ao potencial de superfície favorável e à carga negativa gerada.

Como resultado, a retenção do Hg(II) na parte superior da coluna de solo é muito maior no sistema em  $\text{KClO}_4$  do que no sistema em KCl (Figura 12). O Hg se move mais profundamente na coluna de solo, quando o cloreto está presente no sistema, devido à formação do complexo cloreto de mercúrio. A mobilidade do Hg(II), na presença de P é diminuída efetivamente no sistema em  $\text{KClO}_4$ .



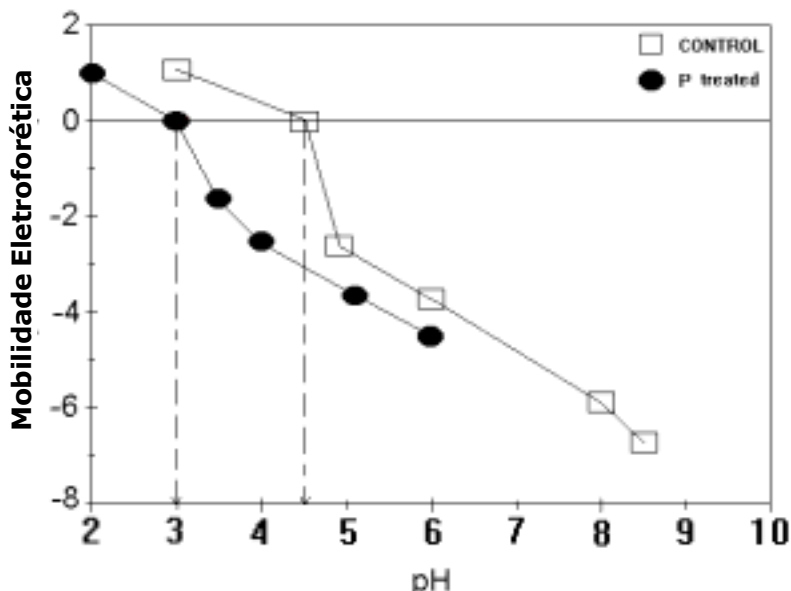
**Figura 11. Efeito do P nas isotermas de adsorção do Hg(II) no latossolo sob diferentes sistemas eletrolíticos.**



**Figura 12. Transporte de Hg(II) na coluna de latossolo nos sistemas KCl e KClO<sub>4</sub>**

Para compreensão dos mecanismos envolvidos nas Figuras 11 e 12, foram estudadas as mobilidades eletroforéticas do Latossolo. O efeito do tratamento com P à carga superficial do solo é demonstrado na Figura 13. A complexação do P à superfície oxidada do Latossolo promove um aumento na sua carga elétrica negativa, refletida pelo deslocamento do PCZ de um valor de pH 4,7 para 3,0. Esse aumento na carga elétrica negativa do solo favorece a retenção de espécies catiônicas de Hg(II) que ocorrem na ausência do Cl como ligante.

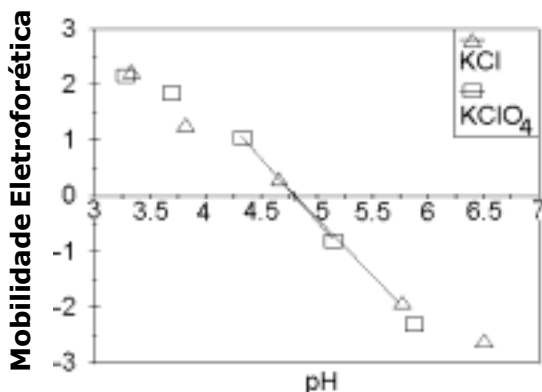
O maior transporte do Hg no sistema KCl é explicado pelo caráter de adsorção de esfera externa do Hg(II) na presença de cloreto. Observa-se que, inicialmente, tanto o KCl como o KClO<sub>4</sub> funcionam como eletrólitos indiferentes e não afetam a carga superficial do solo. O PCZ do solo está localizado no pH 4,7 (Figura 14).



**Figura 13. Efeito do P na mobilidade eletroforética do latossolo ( $10^{-8}m^2V^{-1}sec^{-1}$ ). Sistema em  $KClO_4$**

No sistema KCl, a presença do Hg(II) na superfície oxidada do latossolo não teve praticamente nenhum efeito na sua mobilidade eletroforética (Figura 15). O deslocamento mínimo do PCZ para um valor de pH mais baixo que se observa poderia ser explicado pela adsorção específica de algum complexo de cloreto de mercúrio, tal como o  $HgCl_4^{2-}$ , que é carregado negativamente. No entanto, esta hipótese está em contradição com outros estudos [MacNaughton e James, 1974], que indicam complexação de esfera externa para complexos de cloreto de mercúrio.

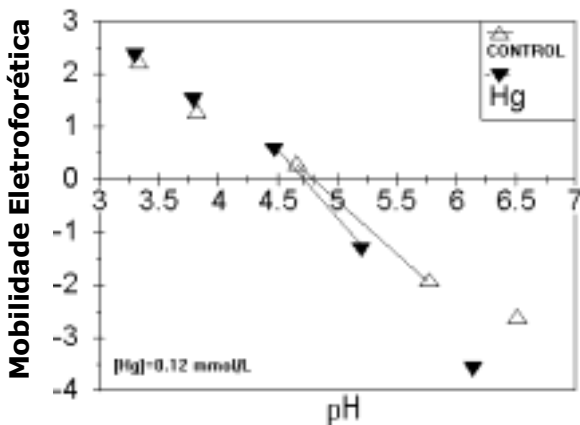
Por outro lado, no sistema  $KClO_4$  (Figura 16) o deslocamento do PCZ de pH 4,7 para pH 5,2 confirma a adsorção de esfera interna do Hg(II), e explica a forte interação com a superfície (Figura 11) e o relativo movimento mais lento do Hg através da coluna de latossolo (Figura 12).



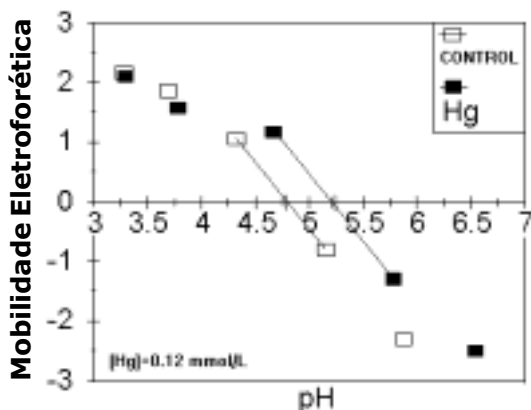
**Figura 14. Mobilidade eletroforética ( $10^{-8} \text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{sec}^{-1}$ ) do latossolo. Sistemas 0,01 M KCl e KClO<sub>4</sub>.**

### 6.4. Efeito do ácido húmico na solubilidade do Hg<sup>0</sup> e interações físico-químicas dos complexos formados

O efeito do ácido húmico dissolvido na solubilidade do Hg<sup>0</sup> é demonstrado na Figura 17. Com o acréscimo dos níveis de ácido húmico, a solubilidade do Hg<sup>0</sup> aumenta. Ao nível mais alto de ácido húmico, a concentração do Hg<sup>T</sup> em solução é aproximadamente 6



**Figura 15. Efeito da adsorção do Hg na mobilidade eletroforética ( $10^{-8} \text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{sec}^{-1}$ ) do latossolo no sistema 0,01 M KCl.**



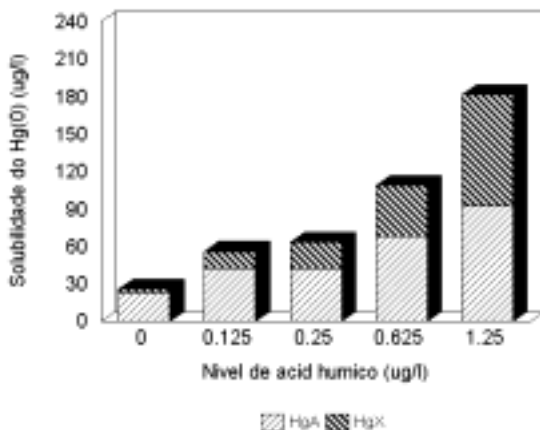
**Figura 16. Efeito da adsorção do Hg na mobilidade eletroforética ( $10^{-8} \text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{sec}^{-1}$ ) do latossolo no sistema 0,01 M  $\text{KClO}_4$ .**

vezes a concentração de  $\text{Hg}^T$  quando o ácido húmico não está presente. A razão  $\text{Hg}^X/\text{Hg}^A$  cresce com o aumento do nível de ácido húmico. Ao nível mais alto de ácido húmico  $\text{Hg}^X/\text{Hg}^A$  é aproximadamente 1. É interessante notar-se que nos tratamentos com ácido húmico, a concentração de  $\text{Hg}^A$  é maior do que a proposta por Hem (1970).

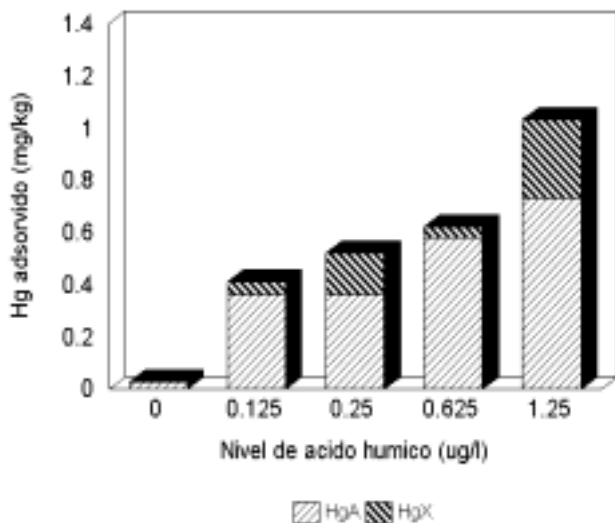
As reações envolvendo o  $\text{Hg}^0$ , após as perdas associadas aos garimpos de ouro aluvionar, foram simuladas reagindo-se 0,2g de  $\text{Hg}^0$  numa suspensão contendo sedimentos de Rio Preto e ácido húmico nos vários níveis. Em geral, a concentração de  $\text{Hg}^T$  aumentou tanto no compartimento aquoso como na interface sólido/solução devido à presença do ácido húmico dissolvido. A Figura 18 mostra somente os resultados da adsorção do Hg na superfície do sedimento. Com o aumento no conteúdo de ácido húmico, a concentração de  $\text{Hg}^T$  na interface aumenta porque a solubilidade do  $\text{Hg}^0$  aumentou na presença do ácido húmico dissolvido (Figura 17). Os dados da Figura 18 também mostram que  $\text{Hg}^A$  é mais reativo com a superfície do sedimento do que o complexo solúvel formado ( $\text{Hg}^X$ ). O  $\text{Hg}^X$  foi o principal complexo de mercúrio em solução (dados não mostrados).

Os resultados mostrados nas Figuras 17 e 18 demonstram que, na presença do ácido húmico, complexos solúveis de Hg podem ser formados a valores de Eh bem mais baixos dos propostos nos diagramas de estabilidade de Hem (1970) para espécies inorgânicas.

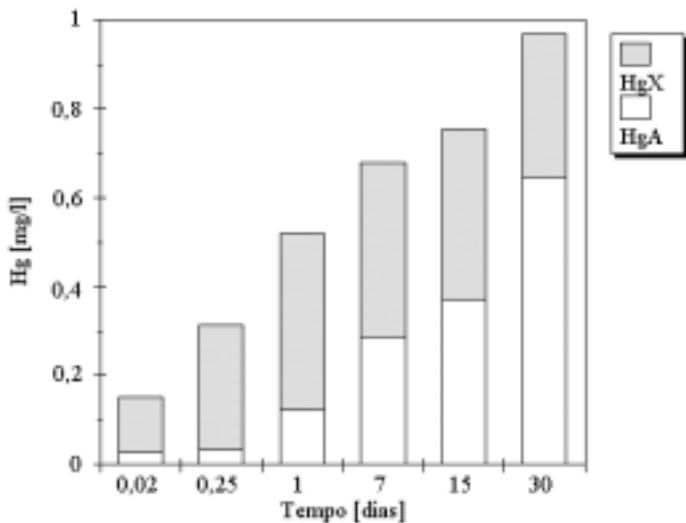
A cinética das interações de dissolução-complexação do  $Hg^0$  em ácido húmico (AH) é mostrada na Figura 19. A solubilidade do  $Hg^0$  na presença de AH aumenta consideravelmente no decorrer do tempo. A concentração de  $Hg^T$  dissolvido, após trinta dias, é de aproximadamente seis vezes a concentração de  $Hg^T$  no tempo de reação inicial de trinta minutos, o que comprova a alta capacidade do AH em solubilizar o  $Hg^0$ . Observa-se que a proporção de  $Hg^X$  aumenta ao longo do tempo, até atingir um valor máximo e constante após 24 h de reação.



**Figura 17: Efeito do ácido húmico na solubilidade do  $Hg^0$**

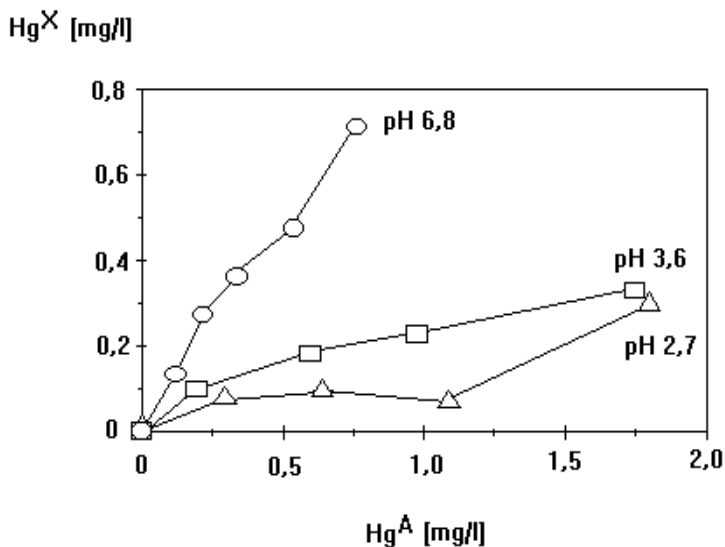


**Figura 18: Efeito do ácido húmico na retenção do Hg por sedimentos do Rio Preto**



**Figura 19: Cinética de dissolução-complexação do Hg<sup>0</sup> em ácido húmico**

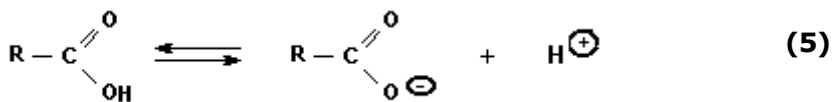
Uma característica das substâncias húmicas em geral é a capacidade de interagir com íons metálicos, formando complexos estáveis. Esta habilidade é devida ao alto teor de grupos funcionais contendo oxigênio, tais como carboxilas, hidroxilas fenólicas e carbonilas [Barros et al., 1994; Jordão et al., 1993]. Os resultados mostrados na Figura 20 indicam que a interação Hg-AH é influenciada pelo pH do sistema. A complexação é maior à medida que o pH aumenta. Em meio ácido, o excesso de íons  $H^+$  competem com o Hg(II) por sítios ativos do ácido húmico. Com o aumento do pH, e diminuição na concentração de prótons, esta competição diminui e a complexação de Hg(II) por ácido húmico aumenta. Outro fator que pode contribuir para a diminuição da complexação Hg-AH é a precipitação do AH em meio ácido [Barros et al., 1994; Jordão et al., 1993].



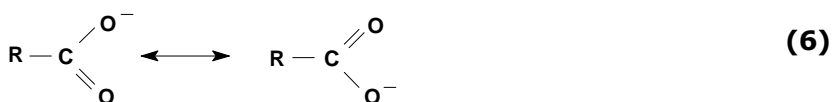
**Figura 20: Complexação do Hg(II) em ácido húmico a diferentes níveis de pH**



Dentre os sítios ativos da macromolécula de ácido húmico, o grupamento carboxila é o mais reativo e, desta forma, dissocia-se em íons  $\text{COO}^-$  e  $\text{H}^+$  mais facilmente em solução:



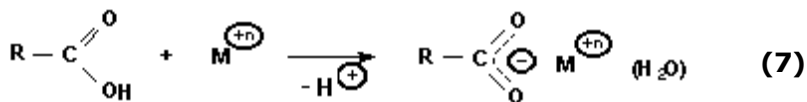
O íon carboxilato, resultante da ionização da carboxila, é estabilizado por duas formas de ressonância idênticas e de mesma energia, deslocando o equilíbrio no sentido de dissociação do ácido:



A alta capacidade de dissociação do grupo  $\text{COOH}$  aumenta as chances de ocorrer a complexação do  $\text{Hg(II)}$  por este sítio, devido à maior quantidade de íons  $\text{COO}^-$  disponíveis em relação aos outros sítios ácidos da molécula de AH.

Estudos de espectroscopia vibracional na região do infravermelho [Barros et al., 1994] mostram que a presença de cátions metálicos intensifica as bandas atribuídas aos íons carboxilato com relação às bandas da carboxila no espectro do AH puro, o que indica uma maior ionização da carboxila. Além disso, as bandas do grupamento  $\text{COO}^-$  são ligeiramente deslocadas na formação do complexo AH-metal.

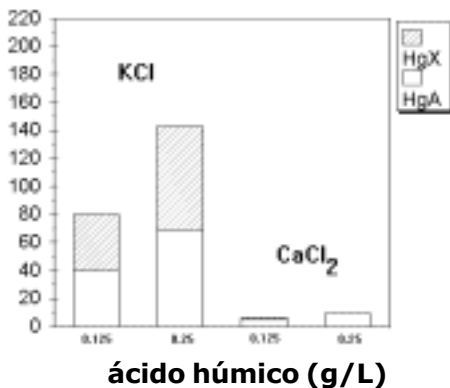
O mecanismo de complexação do  $\text{Hg(II)}$  com AH pelo grupo carboxilato é ilustrado a seguir:



onde:  $\text{M}^{+n} = \text{Hg}^{+2}, \text{HgCl}_4^{-2}, \text{HgCl}_3^-$

No âmbito do desenvolvimento de tecnologia ambiental que reverta o efeito do ácido húmico no aumento da solubilidade do  $Hg^0$  (Figura 21), o Ca foi adicionado ao sistema. A Figura 30 mostra que o aumento da solubilidade do  $Hg^0$  na presença do ácido húmico da Aldrich foi revertido na presença do Ca. Observa-se a necessidade da utilização de ácidos orgânicos naturais para confirmação da possibilidade de uso dessa tecnologia.

### Solubilidade de $Hg^0$ ( $\mu g/L$ )



**Figura 21: Efeito do Ca na solubilização do  $Hg^0$  pelo ácido húmico.**

## 7. Conclusões

Essa revisão enfatizou os mecanismos físico-químicos que afetam a mobilidade do Hg nas regiões de garimpo de ouro no Brasil.

A físico-química do Hg depende fortemente dos complexos de Hg em solução. O decréscimo no pH do sistema, decresce a adsorção do Hg(II) no latossolo, através de mecanismo de adsorção competitiva com prótons, semelhante ao que ocorre com outros cations que sofrem hidrólise. A interação do Hg(II) na interface sólido/líquido é caracterizada por complexação de esfera interna, na ausência de cloreto. Quando o anion cloreto se faz presente, a interação do Hg(II) com a superfície oxidada é fraca e o metal pode mover-se, relativamente rápido. A aplicação de fosfato na superfície oxidada aumenta a retenção do Hg(II), decrescendo sua mobilidade, somente quando o ligante cloreto está ausente.

A transformação do Hg(II) a metil mercúrio aumenta a mobilidade do Hg no meio ambiente.

O ion sulfeto, apesar de se mostrar eficiente no impedimento da reação de metilação, pode aumentar a solubilidade do Hg<sup>0</sup>.

A presença de ácidos húmicos dissolvidos nos solos ou sedimentos de rio aumenta a solubilidade do Hg<sup>0</sup>, via mecanismo de dissolução-complexação. Os complexos solúveis formados são menos reativos com superfícies minerais. Embora considerado menos tóxico, a afinidade mais baixa dos complexos organo-mercuriais solúveis por superfícies minerais dos sedimentos pode ser considerada como uma fonte de dispersão do Hg acumulado pontualmente para o ecossistema.

A complexação do Hg por ácido húmico pode ser atribuída à presença de sítios ácidos na macromolécula do ácido, principalmente ao grupamento carboxila, devido à alta reatividade do íon carboxilato frente à complexação de metais. A solubilização do Hg<sup>0</sup> é maior em pH ácido com ou sem a presença de ácido húmico.

## 8. Referências e bibliografia consultada

- ANDRADE RAMOS, A.J.L. e SILVA, A.P. (1993) *Nova metodologia para amostragem de material particulado em suspensão*. CETEM/CNPq. Rio de Janeiro, RJ.
- BARROS, M.C.P.; PAULA, J.R. e REZENDE, M.O.de O. (1994) *Caracterização físico-química do ácido húmico de solo da Ilha de Cananéia e de sua interação com Fe(III), Cu(II) e Cd(II)*. **In:** Química Nova, vol. 17, n. 5, p. 376 - 380.
- BOLAN, N.S. e BARROW, N.J. (1984) *Modelling the effect of adsorption of phosphate and other anions on the surface charge of variable charge oxides*. J. Soil Sci. 35: 273-281.
- BROSSET, C. (1987) *The behavior of mercury in the physical environment*. Water, Air, and Soil Pollution, v. 34 p. 145-166.
- CLEARY, D. et al. (1994) *Mercury in Brazil*. Nature. 369: 613-614.
- DNPM. (1995a) *Atividade garimpeira de ouro na Amazônia brasileira*. Programa de orientação técnica ao pequeno produtor. Amalgamação e queima de mercúrio.
- DNPM. (1995b) *Atividade garimpeira de ouro na Amazônia brasileira*. Programa de orientação técnica ao pequeno produtor. Inventário das técnicas e dos métodos de processamento mineral em garimpos.
- EBINGHAUS, R., HINTELMAN, H. e WILKEN, R.D. (1993) *Mercury-cycling in surface waters and in the atmosphere-Species analysis for the investigation of transformation- and transport properties of mercury*. GKSS Research Centre, Institute of Chemistry, Max-Planck-Strabe, 21502 Geesthacht, Germany.
- FAGERSTRÖM, T. e JERNELÖV, A. (1971) *Formation of methyl mercury from pure mercuric sulphide in aerobic organic sediment*. Water Research, Pergamon press, v.5:121-122.

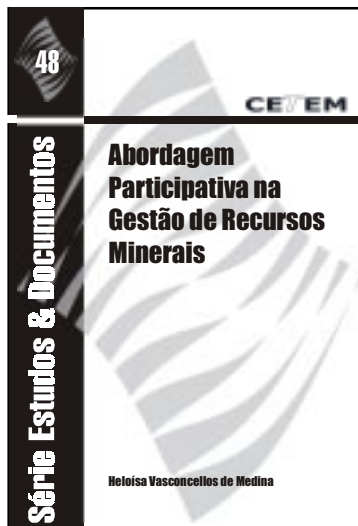
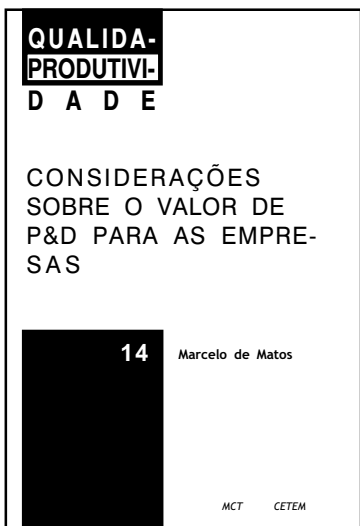
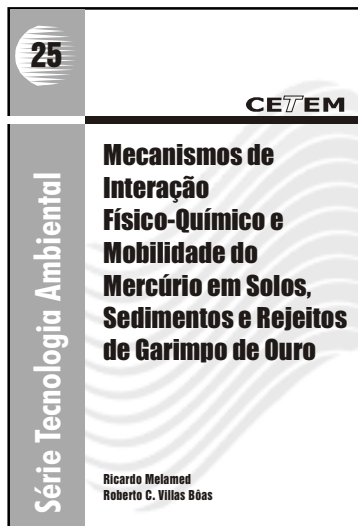
- FERREIRA, R.C.H e APPEL L.E. (1991) *Fontes e usos de mercúrio no Brasil*. Série Estudos e Documentos no. 13, CETEM/CNPq, R.J., 33p.
- FLEISCHER, M. (1970) *Summary of the Literature on the Inorganic Geochemistry of Mercury*. **In:** U. S. Geological Survey. Mercury in the Environment. Professional paper, 713. Washington. 67 pp.
- FÖRSTNER, U e WITTMAN, G.T.W. (1979) *Metal pollution in the aquatic environment*. Berlin: Springer. 486 p.
- GAMBREL, R.P., KHALID, R.A. e PATRICK, W.H.Jr. (1980) *Chemical availability of mercury, lead, and zinc in mobile bay sediment suspensions as affected by pH and oxidation-reduction conditions*. Environ. Sci. Technol. 14 (4): 431-436.
- GARVIS, J. e FERGUSON, J.F. (1972) *The cycling of mercury through the environment*. Water Research. 6: 989-1008.
- GONÇALVES, G.O. e PAIVA, E.C. (1994) *Otimização da metodologia para determinação de mercúrio total em rochas, solos e sedimentos*. Cetem/CNPq. Rio de Janeiro, RJ.
- HEM, J.D. (1970) *Mercury in the Environment*. U. S. Geological Survey, Professional paper, no. 713, Washington D.C, 19-24.
- HUCKABEE, J.W. et al. (1979) *The Biogeochemistry of Mercury in the Environment*, p 277. J.O. Nriagu (ed.) Elsevier/North Holland Biomedical Press, Amsterdam.
- IVERFELDT, A. e LINDQVIST, O. (1986) *Atmospheric oxidation of elemental mercury by ozone in the aqueous phase*. Atm. Environ. 20 (8): 1567-1573.
- JONASSON, I. e BOYLE, R.W. (1979) *The biogeochemistry of mercury*. **In:** National Research Council of Canada. publ. 16739. Mercury in the Canadian Environment. Toronto. p 28-49.

- JORDÃO, C.P.; COSTA, E.D.; BRUNE, W. e GOULART, A.T. (1993) *Adsorção de cátions metálicos em ácidos húmicos de Latossolo*. **In:** Química Nova, v. 16, n. 6, p. 517-520.
- KERSTEN, M. (1988). *Geochemistry of priority pollutants in anoxic sludges: cadmium, arsenic, methyl mercury, and chlorinated organics*. **In:** Chemistry and Biology of Solid Wastes. Dredged Materials and Mine Tailings. Salomons, W. e Förstner, U. (eds.). Berlin: Springer-Vrelag. p. 170-213.
- LACERDA, L.D. e SALOMONS, W. (1992) *Mercúrio na Amazônia: Uma bomba relógio química?* Serie Tecnologia Ambiental. CETEM/CNPq v.3, 78pp.
- LIU Ching-I e TANG Hongxiao. (1985) *Chemical studies of aquatic pollution by heavy metals in China*. **In:** Irgolic K. J., Martell A. E. (eds.) Proc. workshop Environmental Inorganic Chemistry. Fl., p. 359-371.
- MACNAUGHTON, M.G. e JAMES, R.O. (1974) *Adsorption of aqueous mercury (II) complexes at the oxide/water interface*. J. Colloid Interf. Sci. 47, 431-440.
- MALM, O.; PFEIFFER, W.C.; BASTOS, W.R. e SOUZA, C.M.M. (1989). *Utilização do acessório de geração de vapor frio para análise de mercúrio em investigações ambientais por espectrofotometria de absorção atômica*. Ciência e Cultura (Revista da Sociedade Brasileira para Progresso da Ciência). v. 41, p. 88-92.
- MELAMED, R, VILLAS BÔAS, R.C., GONÇALVES, G.O. e PAIVA, E.C. (1995) *Mobilidade relativa do mercúrio em rejeito, solos e sedimentos de regiões de garimpo*. Anais do XVI Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Hidrometalurgia, v. II. p. Rio de Janeiro. RJ.
- MELAMED, R., VILLAS BÔAS, R.C., GONÇALVES, G.O. e PAIVA, E.C. (1997) *Mechanisms of physico-chemical interaction of mercury with river sediments from a gold mining region in Brazil: Relative mobility of mercury species*. Journal of Geochemical Exploration. v.58/2-3: 119-124.

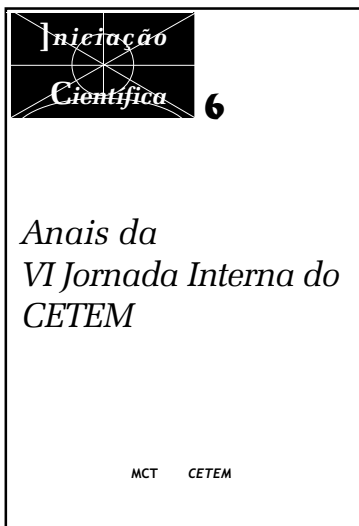
- MELAMED, R. e VILLAS BÔAS, R. C. (1998) *Phosphate-background electrolyte interaction affecting the transport of Hg(II) through a brazilian Oxisol*. The Science of the Total Environment. v. 213: 151-156.
- MITRA, S. (1986) *Mercury in the Ecosystem*. Aedermannsdorf: Trans. Tech. Public. 327p.
- MÜLLER, G. (1979) *Schwermetalle in sedimenten des Rheins-Veränderungen seit 1971*. Umschau. v. 79. p. 778-783.
- NELSON, L.A. (1981) *Mercury in the Thames estuary*. Environ. Technol. lett. v.2. p. 225-232.
- RAMAMOORTHY, S. e Rust, B.R. (1976) *Mercury sorption and desorption characteristics of some Ottawa river sediments*. Can. J. Earth Sci. v. 13: 530-536.
- ROBERTSON, D.E. et al., (1987). *Project 2020-3, Final Report*, Batelle Pacific North West Laboratories, In: J.A.C. Broekaert, S.Gücer, and F. Adams, eds., *Metal Specification in the Environment*, vol. G 23 (NATO ASI Series, 1990) 339-359.
- RODRIGUES FILHO, S.P. (1994) *Determinação dos níveis de "background" e avaliação do grau de contaminação por metais pesados em sub-bacias hidrográficas das regiões garimpeiras de Poconé - MT (Hg, Cu, Pb, Zn, Fe e Mn) e Alta Floresta - MT (Hg)*. Tese de Mestrado. Universidade Federal Fluminense, Instituto de Química. Niterói, R.J., p80.
- RODRIGUES FILHO, S.P. e ANDRADE RAMOS, A.J. (1995) *Projeto Rio Preto*, CETEM/CNPq, R.J., Brasil.
- ROGERS, R.D. (1977) *J. Environ. Quality*, v.6, n.4, p463.
- SALOMONS, W. e FÖRSTNER, U. (1984) *Metals in the Hydrocycle*. Berlin: Springer-Verlag. 349p.
- SIDGWICK, N.V. (1950) *The chemical elements and their compounds*. Oxford: Clarendon Press. 1700 p.

- SILVA, A.P., ALBUQUERQUE, G.S. e BARRETO, M.L. (1995) *The "garimpo" problem in the Amazon region*. **In:** Chemistry of the Amazon. Biodiversity, Natural Products, and Environmental Issues. In: Seidl, P.R., Gottlieb, O.R. e Kaplan, M.A.C. (eds.). American Chem. Soc. Symposium Series. p. 281-294.
- TUREKIAN, K.K. e WEDEPOHL, K.H. (1961) *Distribution of the elements in some major units of the earth's crust*. Bull. Geol. Soc. Am. v.72, p. 175-192.
- VEIGA, M.M. (1994) *A heuristic system for environmental risk assessment of mercury from gold mining operations*. Ph.D thesis. Department of Mining and Mineral Engineering, The University of British Columbia, Canada.
- WOOD, J.M. et al. (1978) *Mechanisms for the biomethylation of metals and metalloids*. Federation Proc. 37: 16-21.
- WILKEN, R.D. e HINTELMANN, H. (1991) *Mercury and methylmercury in sediments and suspended particles from the river Elbe, north Germany*. Water, Air, Soil Pollution, v. 56. p.427-437.





Séries CETEM



Publicações Avulsas (25)

2001 - Mineração e Desenvolvimento Sustentável: desafios para o Brasil,  
Maria Laura Barreto - CETEM/MCT

A lista completa de publicações poderá ser consultada  
em nossa Home Page. Visite-nos em  
<http://www.cetem.gov.br>

INFORMAÇÕES GERAIS

CETEM - Centro de Tecnologia Mineral  
Avenida Ipê, 900 - Ilha da Cidade Universitária  
21941.590 - Rio de Janeiro - RJ

☎ Geral: (21) 3865-7222 - Biblioteca: 3865-7218 ou 3865-7233  
Telefax: 21 2260-2837 ● 2260-9154 ● 2290-4286  
2290-9196 ● 2590-3047  
E-mail: [cetem.info@cetem.gov.br](mailto:cetem.info@cetem.gov.br)  
Homepage: <http://www.cetem.gov.br>

NOSSAS PUBLICAÇÕES

Se você se interessar por um número maior de exemplares ou outro título de uma das nossas publicações entre em contato com a nossa biblioteca no endereço acima.

Solicita-se permuta.  
We ask for interchange.