

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIENCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**DETERMINAÇÃO DE Hg(II) EM AMOSTRAS DE ÁGUA POR VOLTAMETRIA
DE REDISSOLUÇÃO USANDO UM ELETRODO DE PASTA DE CARBONO
MODIFICADO COM SÍLICA ORGANOFUNCIONALIZADA CONTENDO O
GRUPO ``SH``**

Márcio Rogério Moraes Borges

São Luís
2006

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

MÁRCIO ROGÉRIO MORAES BORGES

**DETERMINAÇÃO DE Hg(II) EM AMOSTRAS DE ÁGUA POR VOLTAMETRIA
DE REDISSOLUÇÃO USANDO UM ELETRODO DE PASTA DE CARBONO
MODIFICADO COM SÍLICA ORGANOFUNCIONALIZADA CONTENDO O
GRUPO ``SH``**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade Federal do Maranhão, como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Química – Área de Concentração: Química Analítica.

Orientador: Prof^o. Dr. Edmar Pereira Marques

Co-orientador: Prof^o. Dr. Robson Fernandes de Farias

São Luís

2006

Borges, Márcio Rogério Moraes

Determinação de Hg(II) em amostras de água por voltametria de redissolução usando um eletrodo de pasta de carbono modificado com sílica organofuncionalizada contendo o grupo "SH" / Márcio Rogério Moraes Borges.
– São Luís, 2006.
97 f.

Orientador: Edmar Pereira Marques
Co-orientador: Robson Fernandes de Farias

Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Química,
Universidade Federal do Maranhão.

1. Voltametria. 2. Mercúrio. 3. Pasta de Carbono-eletrodo. I. Título.

CDU: 543.52

MÁRCIO ROGÉRIO MORAES BORGES

**DETERMINAÇÃO DE Hg(II) EM AMOSTRAS DE ÁGUA POR VOLTAMETRIA
DE REDISSOLUÇÃO USANDO UM ELETRODO DE PASTA DE CARBONO
MODIFICADO COM SÍLICA ORGANOFUNCIONALIZADA CONTENDO O
GRUPO ``SH``**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade Federal do Maranhão, como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Química – Área de Concentração: Química Analítica.

Aprovada em / /

BANCA EXAMINADORA

Prof^o. Dr. Edmar Pereira Marques
Departamento de Química – UFMA
Orientador

Prof^o. Dr. Robson Fernandes de Farias
Departamento de Química – UFRR
Co-orientador

Prof^a. Dra. Sônia Maria Carvalho Neiva Tanaka
Departamento de Tecnologia Química – UFMA

Prof^o. Dr. Leonardo G. Teixeira
Departamento de Engenharia – UNIFACS

*A Deus,
com grande amor e carinho.*

Dedico.

*Em especial a minha mãe,
Dulcinéa Moraes Borges, por ter
me dado o suporte necessário para
que eu pudesse desenvolver minha
vida acadêmica durante todos
esses anos e ao meu pai, Sebastião
Borges (in memoriam), que Deus o
tenha em um bom lugar.*

*“Portanto ofereçamos
sempre por ele a Deus
sacrifício de louvor, isto é, o
fruto dos lábios que
confessam o seu nome”*

Hebreus 13:15

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por ter me dado a oportunidade de concluir mais uma etapa da minha vida.

Ao Prof^o. Dr. Edmar Pereira Marques, pela orientação, confiança e principalmente pela amizade durante esses anos de convivência.

A Prof^a. Dra. Aldaléa Lopes Brandes Marques, pela amizade, sugestões e discussões durante a realização deste trabalho.

Ao Prof^o. Dr. Robson Fernandes de Farias pelos complexos cedidos para os testes laboratoriais e pelas discussões sobre as reatividades dos mesmos.

Aos meus amigos do LPQA: Alberto, Flávio, Janyeide, Jethânia, Joelkson, Lorena, Luciana, Marcos, Rafael, Richardson, Vera, Vivian, Wendell e Willian.

A família Durans pelo suporte dado a minha mãe nos momentos mais difíceis.

Ao meu irmão Rodrigo Alex Moraes Borges pela confiança.

Aos meus colegas de conjunto: Arimatéia, Carlos, Fábio Djan, Harrison, Joca, Klerton, Paulo, Zequinha e Rogério.

A UFMA, LPQA e a CAPES, pelo apoio e bolsa concedida.

SUMÁRIO

	RESUMO	vii
	ABSTRACT	viii
	LISTA DE FIGURAS	ix
	LISTA DE TABELAS	xi
	LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	xii
1	INTRODUÇÃO	2
1.1	Considerações Gerais Sobre a Química Aquática e o Mercúrio	2
1.2	As Principais Fontes de Emissão do Mercúrio	5
1.3	Mercúrio e a Cadeia Trófica	5
1.4	Os Riscos Quanto à Exposição das Populações	8
1.5	Legislação	8
1.6	Determinação de Mercúrio	10
1.7	Voltametria de Redissolução	17
1.7.1	Voltametria de Redissolução Anódica	17
1.8	Eletrodos Quimicamente Modificados	18
1.8.1	Métodos de Modificação da Superfície do Eletrodo	18
1.8.2	Eletrodos de Pasta de Carbono Modificados	19
1.9	Sílica Gel	20
1.9.1	Uso do Agente Sequestrante Imobilizado	22
2	OBJETIVOS	26
2.1	Geral	26
2.2	Específicos	26
3	PARTE EXPERIMENTAL	29
3.1	Equipamentos e Materiais	29
3.1.1	Sistema Analisador Voltamétrico	29
3.1.2	Célula Eletroquímica e Eletrodos	29

3.1.3	Peagômetro	29
3.2	Reagentes e Soluções	31
3.2.1	Soluções Estoque dos Metais	32
3.2.2	Solução Estoque de Nitrato de Mercúrio	32
3.2.3	Tampão Britton-Robinson	32
3.2.4	Solução Cloreto de Potássio	33
3.2.5	Gás Argônio	33
3.3	Limpeza dos Materiais	33
3.4	Eletrólito Suporte	33
3.5	Agente Modificador da Pasta de Carbono	34
3.6	Procedimentos e Medidas Experimentais	34
3.6.1	Coleta e Armazenamento das Amostras	34
3.6.2	Preparação do Eletrodo e Pré-tratamento	35
3.6.3.	Tratamento da Amostra para Análise de Mercúrio	35
3.6.3.1	Digestão Nítrico-perclórica	35
3.6.4	Medidas Voltamétricas sem Pré-concentração	36
3.6.5	Medidas Voltamétricas com Pré-concentração	37
3.6.5.1	Procedimento para Determinação de Hg(II) em Amostra Submetida à Digestão Nítrico-perclórica por VRA	40
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
4.1	Considerações Preliminares	42
4.2	Comportamento Voltamétrico de Hg(II) em Eletrodo de Pasta de Carbono Modificado	42
4.3	Efeito do Eletrólito Suporte	45
4.4	Influência do pH	47
4.5	Influência da Concentração (HCl)	48
4.6	Influência do Modificador na Composição da Pasta	49
4.7	Estudo e Otimização dos Parâmetros Experimentais	51
4.7.1	Influência do Potencial de Pré-concentração	51
4.7.2	Tempo de Pré-concentração	53

4.7.3	Influência da Amplitude de Pulso	55
4.7.4	Efeito da Velocidade de Varredura	57
4.8	Estudo da Interferência dos Íons de Metais	59
4.9	Curva Analítica	62
4.10	Aplicação Analítica	64
4.11	Avaliação Estatística	67
4.11.1	Exatidão	67
4.11.2	Repetibilidade	69
5	CONCLUSÃO	71
6	REFERÊNCIAS	74

RESUMO

No presente trabalho foram feitos estudos voltamétricos com vistas a determinar as potencialidades analíticas de um eletrodo de pasta de carbono quimicamente modificado (EPCQM) pela espécie mercaptopropilssiloxano na determinação quantitativa de Hg(II). Para tanto fez um estudo visando obter-se as melhores condições experimentais tais como: eletrólito suporte, pH, concentração, composição da pasta de carbono e faixa de potencial.

Após este estudo voltamétrico inicial procedeu-se a utilização do EPCQM na determinação de mercúrio, sendo feito a otimização dos parâmetros experimentais com vistas ao emprego da técnica Voltamétrica de Redissolução.

A técnica Voltametria de Redissolução Anódica no modo de pulso diferencial, foi usada no intuito de pré-concentrar e determinar Hg(II) em níveis de traço. Após a otimização dos parâmetros experimentais, potencial de pré-concentração: -600 mV; tempo de pré-concentração: 120 seg, amplitude de pulso: 75 mV, velocidade de varredura: 25 mVs⁻¹, foi avaliada a possibilidade de determinar Hg(II) em água de poço próximo a garimpos. O limite de detecção foi de $1,9 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹. A faixa de linearidade ficou compreendida entre $1,0 \times 10^{-7}$ a $1,25 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹.

Com relação ao estudo de interferentes observou-se influência significativa com relação a Fe(III) e Cu(II), sendo que esta interferência no sinal analítico do Hg(II), foi minimizada com a adição EDTA no meio. Na avaliação estatística, os resultados de Desvio Padrão Relativo (DPR), indicaram uma boa reprodutibilidade, com 7,5% para recuperação de Hg(II).

Palavras chaves: Mercúrio, Voltametria, Eletrodo de Pasta de Carbono, Mercaptopropilssiloxano.

ABSTRACT

In the present work some voltammetric studies were carried out in order to determine the analytical potentialities of a carbon paste electrode chemically modified with mercaptopropylsiloxane species (EPCQM) in the quantitative determination of Hg(II). Several experimental parameters were optimized such as: supporting electrolyte, pH, concentration and the modifier composition in carbon paste electrode and potential range.

After a voltammetric initial study the EPCQM was submitted to a optimization of the experimental parameters for the mercury determination by stripping voltammetry technique. The Anodic Stripping Voltammetry in the pulse differential mode was used to preconcentrate and determine Hg(II) at trace level. The best obtained conditions were the following: preconcentration potential: -600 mV; preconcentration time: 120 seg, pulse width: 75 mV, scan rate: 25 mV s⁻¹. The procedure was evaluated determining Hg(II) in water samples of a well close to mines. The found detection limit was $1,9 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹ and the linear range was $1,0 \times 10^{-7}$ to $1,25 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹.

Regarding the foreign ions study significant interferences in the analytical mercury sign were observed for Fe(III) and Cu(II), which were minimized with the addition of EDTA. The results from the statistical evaluation showed a Relative Standard Deviation (SDR) of 7.5 % that indicated a good reproducibility for Hg(II) determination.

Key words: Mercury, Voltammetric, Electrode of Paste of Carbon, Mercaptopropylsiloxane

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Ciclo do Mercúrio	7
Figura 2	Intervalo de concentração de mercúrio total e seus compostos em algumas amostras biológicas e ambientais. Os pontos de interrogação indicam que nenhum resultado confiável foi relatado, % indica a porcentagem do Hg total nas várias formas (Hg^0 , $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ ou CH_3Hg^+), valores entre parênteses foram obtidos em locais contaminados	11
Figura 3	Reação de sílica-gel com um agente sililante genérico	21
Figura 4	Reações entre as sílicas modificadas com 3-cloropropiltrimetoxissilano (a) e 3-aminopropiltrimetóxissilano (b) com moléculas orgânicas	23
Figura 5	Representação esquemática do EPC	30
Figura 6	Fluxograma referente à determinação de mercúrio por VRA em água de poço próximo de garimpo	39
Figura 7	Voltamogramas obtidos com eletrodo de pasta de carbono: A – EPC modificado com 10% da sílica gel organofuncionalizada (mercaptopropilssiloxano) em HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$; B – Nas mesmas condições de A porém, na presença de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de Hg(II); C – Nas mesmas condições de B porém, o EPC não foi modificado. Somente sentido anódico da varredura (positivo)	44
Figura 8	Dependência da corrente de pico com relação à concentração do eletrólito de suporte (HCl); $6,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de Hg(II); intervalo de potencial de -800 a 900 mV (vs. Ag/AgCl) e velocidade de varredura de 50 mVs^{-1}	48
Figura 9	Dependência da corrente de pico com relação à quantidade do modificador; $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de Hg(II); intervalo de potencial de -800 a 900 mV (vs. Ag/AgCl); velocidade de varredura de 50 mVs^{-1} e HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$	50

- Figura 10** Estudo do efeito do potencial de pré-concentração sobre a corrente de pico na determinação de Hg(II) pela técnica VRA : $T_{\text{pré}} = 120$ s; $V_{\text{varred}} = 20$ mV/s; sens. = $100 \mu\text{A/V}$; $A_{\text{pulso}} = 75$ mV; Ef. = 900 mV; HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $5,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ de Hg(II) 52
- Figura 11** Estudo do efeito do tempo de pré-concentração sobre a corrente de pico na determinação de Hg(II) pela técnica VRA : $E_{\text{pré}} = -600$ mV; $V_{\text{varred}} = 20$ mV/s; sens. = $100 \mu\text{A/V}$; $A_{\text{pulso}} = 75$ mV; Ef. = 900 mV; HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $5,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ de Hg(II) 54
- Figura 12** Estudo do efeito da amplitude de pulso sobre a corrente de pico na determinação de Hg(II) pela técnica VRA : $T_{\text{pré}} = 120$ s; $E_{\text{pré}} = -600$ mV; $V_{\text{varred}} = 20$ mV/s; sens. = $100 \mu\text{A/V}$; A, Ef. = 900 mV; HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $5,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ de Hg(II) 56
- Figura 13** Estudo do efeito da velocidade de varredura sobre a corrente de pico na determinação de Hg(II) pela técnica VRA : $T_{\text{pré}} = 120$ s; $E_{\text{pré}} = -600$ mV; sens. = $100 \mu\text{A/V}$; A, Ef. = 900 mV; HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. e $5,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ de Hg(II) 58
- Figura 14** Curva analítica referente à determinação por VRA de Hg(II): [Hg(II)] de $1,0 \times 10^{-7}$ a $1,25 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$; HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$; $E_{\text{pré}} = -600$ mV; $T_{\text{pré}} = 120$ s; $V.V = 25 \text{ mVs}^{-1}$; sens. = $100 \mu\text{A/V}$; Ef = 900 mV 63
- Figura 15 (A)** Resposta voltamétrica de Hg(II) em amostra digerida de água poço próximo a garimpo (digestão nítrico-perclórica), em diferentes concentrações: ($4,0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$; $8,0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ e $1,2 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$). **(B)** Gráfico da curva de adição padrão para a determinação de Hg(II). Dados retirados da Figura 15 (A) 66

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Métodos mais frequentemente utilizados para a quantificação de mercúrio e seus respectivos limites de detecção	16
Tabela 2	Parâmetros experimentais para a determinação de mercúrio em amostras de água de abastecimento público, digerida (digestão nítrico-perclórica), e analisada pela técnica VRA	38
Tabela 3	Efeito do eletrólito suporte na resposta voltamétrica do EPC modificado. Em Hg(II) $1,0 \times 10^{-3}$ mol L ⁻¹ ; intervalo de potencial de -800 a 900 mV (vs. Ag/AgCl) velocidade de varredura de 50 mVs ⁻¹	46
Tabela 4	Influência do pH na resposta voltamétrica do EPC modificado. Em HCl 0,1 mol L ⁻¹ ; $8,0 \times 10^{-4}$ mol L ⁻¹ de Hg(II); intervalo de potencial de -800 a 900 mV (vs. Ag/AgCl) velocidade de varredura de 50 mVs ⁻¹	47
Tabela 5	Efeito da interferência dos íons na resposta voltamétrica do Hg(II)	61
Tabela 6	Determinação de Hg(II) por VRA usando o EPCQM com sílica gel organofuncionalizada(mercaptopropilssiloxano)	65
Tabela 7	Teste de recuperação de Hg(II) usando o EPCQM com sílica gel organofuncionalizada(mercaptopropilssiloxano)	68
Tabela 8	Avaliação da repetibilidade das medidas voltamétricas	69

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

$\mu\text{A/V}$	Microampere por volt
A	Ampere
A_{pulso}	Amplitude de pulso
CVAAS	Espectrometria de Absorção Atômica de Vapor Frio
CVAFS	Espectrofotometria de Fluorescência Atômica de Vapor Frio
DPR	Desvio padrão relativo
EAA	Espectrofotometria de Absorção Atômica
EDTA	Ácido etilenodiaminotetracético
E_f	Potencia final
$E_{\text{pré}}$	Potencial de pré-concentração
EQM	Eletrodo Quimicamente Modificado
EPC	Eletrodo de Pasta de Carbono
EPCQM	Eletrodo de Pasta de Carbono Quimicamente Modificado
F	Faraday
g/cm^2	Densidade
g L^{-1}	Gramas por litro
I_p	Corrente de pico
I_{pa}	Corrente de pico anódica
L.D	Limite de detecção
mol L^{-1}	Mol por litro
mg L^{-1}	Miligrama por litro
m/m	Massa por massa
mmol/g	Milimol por grama
mV	Milivolt
mV/s	Milivolt por segundo
ng L^{-1}	Nanograma por litro
$^{\circ}\text{C}$	Grau Celsius
P.A	Pureza analítica
pH	Potencial hidrogeniônico
Ppm	Parte por milhão
Q	Coulombs
\bar{s}	Média
$T_{\text{pré}}$	Tempo de pré-concentração

UV-VIS	Ultravioleta Visível
V_{varred}	Velocidade de varredura
VR	Voltametria de Redissolução
VRA	Voltametria de Redissolução Anódica
Z	Número de elétrons

Capítulo I

INTRODUÇÃO

1 INTRODUÇÃO

1.1 Considerações Gerais sobre a Química Aquática e o Mercúrio

Todos os tipos de águas naturais (lagos, rios, mares, etc.) têm importância particular na transferência de metais através do ambiente e da atmosfera. As precipitações da atmosfera podem ser um mecanismo especialmente importante para a transferência de metais pesados nos sistemas terrestres e aquáticos (SEMA, 1980).

Os níveis de metais pesados tóxicos em todos os tipos de águas naturais estão na faixa de traços ou até ultra-traços (SEMA, 1980; PATIN, 1982). A faixa típica varia de centenas de $\mu\text{g L}^{-1}$ em rios altamente poluídos para $0,001 \mu\text{g L}^{-1}$ em oceano aberto não poluído. Este intervalo também depende, do tipo de metal pesado. Devido a sua acumulação em organismos aquáticos, os metais pesados tóxicos constituem um grupo de primeira importância no controle ambiental.

O conteúdo total de metais pesados é distribuído entre a fase dissolvida e a matéria suspensa (SEMA, 1980). A razão de distribuição nas duas fases depende do metal e da composição da matéria suspensa. Um outro componente importante é a matéria orgânica que pode estar contida na fase dissolvida de águas naturais. A complexação de metais pela matéria orgânica dificulta a especiação destes metais dissolvidos.

A química aquática de metais pesados é uma área de pesquisa com demanda crescente e com vários aspectos a serem investigados tendo-se em vista a diversidade dos sistemas aquáticos (PATIN, 1982). Do ponto de vista metodológico, tais investigações sempre requerem métodos e condições de

trabalho avançados, eficazes, simples e extremamente sensíveis (VAN LOON, 1985).

O mercúrio é o único metal líquido à temperatura e pressão normais, de símbolo químico Hg, derivado da denominação latina “Hidrargirium”. É classificado como um metal pesado, altamente tóxico, possui alta tensão superficial e grande facilidade de ligar-se a outros metais formando amálgamas. Seu número atômico é 80, unidade de massa atômica igual a 200,59, pressão de vapor de 1,0 mm Hg (126,2 °C) e 760 mm Hg (357,0 °C), ponto de fusão de -38,87 °C, ponto de ebulição igual a 357,58 °C e a densidade de 13,5 g cm⁻³ (SILVA, 1988).

Átomos deste elemento ocorrem naturalmente em três estados de oxidação: Hg⁰, que é a substância simples, e duas formas oxidadas, Hg⁺ (mercuroso) e Hg²⁺ (mercúrico). A substância simples e os compostos orgânicos de mercúrio (alquilmercuriais) são solúveis em solventes não polares. O vapor de mercúrio é mais solúvel em sangue do que em água, onde é ligeiramente solúvel. A solubilidade em água de alguns compostos de mercúrio segue a seguinte ordem crescente: Hg(0), Hg₂Cl₂, Hg(CH₃)₂ e HgCl₂ (SOUZA, 2000).

O elemento mercúrio é amplamente distribuído na natureza através de fontes poluentes que podem ter origem geológica natural ou antropogênica. O mercúrio em suas formas inorgânicas, como metais ou sais metálicos pode originar, por processos biológicos, físicos ou químicos, a formação de compostos metilmercúrio, que são muitos tóxicos e, por serem solúveis em água, acabam contaminando as águas dos mares e a biota aquática (FERREIRA, 1979).

Durante as últimas décadas, muitos pesquisadores têm documentado sobre o perigo no manuseio do mercúrio, a ação prejudicial no meio ambiente e as conseqüências nocivas nos organismos vivos. Além disso, vários casos práticos de contaminação por mercúrio têm ocorrido em muitas partes do mundo (CVRD, 1988).

As conseqüências da contaminação ambiental e humana em Minamata, em 1956, chamaram a atenção dos cientistas para o metal. Naquela baía japonesa, o metilmercúrio (MeHg), forma mais tóxica do metal, foi liberado no efluente líquido de uma indústria de cloreto de vinila e ácido acético e acumulou-se nos peixes, consumidos pela população local (MAURO, 1999). Outro fato importante ocorreu no Iraque. A importação de sementes contaminadas por metilmercúrio e distribuídas ao plantio para a fabricação de pães causou mais de 600 vítimas hospitalizadas (JARDIM, 1997).

Centenas de substâncias entram no oceano através das atividades industriais, agrícolas ou domésticas e muitas são poluentes efetivas, outras, poluentes potenciais, como é o caso do mercúrio (TOMMASI, 1980).

Entre os fatores que aumentam a possibilidade de intoxicação humana estão as: fontes antropogênicas significativas, concentração elevada de matéria orgânica nas águas, intensa atividade bacteriana, alta diversidade de peixes e alta taxa de consumo de pescado pela população. A interação desses fatores reforça o ciclo do mercúrio, com sérios prejuízos ao meio ambiente e a saúde humana (LACERDA et. al,1990).

1.2 As Principais Fontes de Emissão do Mercúrio

Uma das vias de liberação do mercúrio para o ambiente ocorre na etapa de concentração dos sedimentos aluvionares, coluvionares e do fundo dos rios (BRABO et al,1999). Nessa fase (garimpagem), o mercúrio é adicionado aos sedimentos e podem ocorrer perdas de mercúrio para os rios e solos. A forma mais importante de emissão, responsável por 70% do mercúrio lançado ao meio ambiente pelos garimpos, é durante os procedimentos de queima do amálgama (Au-Hg) realizada ao ar livre. Nesse processo, os vapores de mercúrio são lançados à atmosfera e, posteriormente, são precipitados com as chuvas contaminando rios, solos e vegetação (LACERDA e SALOMONS, 1991).

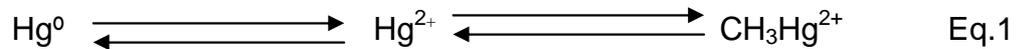
Outro importante aspecto relacionado às emissões de mercúrio pelos garimpos se deve à possibilidade de transformação do metal em compostos metilados, muito mais tóxicos. Após sua formação e participação na cadeia trófica, o metilmercúrio pode ser ingerido pelos peixes onde são rapidamente absorvidos pelas células do sangue, passando então, para os tecidos (SILVA, 1993).

1.3 Mercúrio e a Cadeia trófica

O mercúrio, quando liberado ao meio ambiente, entra em um ciclo ainda desconhecido e que provavelmente varia dentro dos ecossistemas.

A Figura 1 representa o ciclo do mercúrio. Este elemento, de origem antropogênica (originário de atividades humanas, fábricas, garimpos, mineração etc.) e o natural (devido a emissões vulcânicas, gaseificação da crosta terrestre etc.) são lançados no meio ambiente (atmosfera, corpos d'água e solos) (SOUZA, 2000).

Principalmente em ambientes aquáticos, sob determinadas condições físico-químicas, ou pela ação de microrganismos, os íons de mercúrio dos compostos inorgânicos podem ligar-se a grupos orgânicos, transformando-se em compostos orgânicos de mercúrio (como, por exemplo, o metilmercúrio e dimetilmercúrio). Os íons de mercúrio também podem ser reduzidos a Hg^0 (SOUZA, 2000), conforme ilustrado na equação 1.



O mercúrio, sob determinadas condições climáticas, pode evaporar, quer pela ação da queima de florestas e de amálgamas com ouro, quer por emanções vulcânicas. Na atmosfera o mercúrio na forma metálica pode ser oxidado pelo oxigênio do ar. Por meio de um processo denominado de deposição seca e úmida o mercúrio precipita com as chuvas e materiais particulados, depositando-se nos solos e corpos d'água (SOUZA, 2000).

O mercúrio torna-se um problema toxicológico devido aos fenômenos de biomagnificação (USGS, 1997), que é o processo pelo qual os organismos, incluindo os seres humanos, absorvem os contaminantes mais rapidamente do que seus corpos podem eliminá-los, aumentando a concentração destes nos organismos.

Desse modo, mantida as quantidades e freqüência de ingestão, o mercúrio poderá atingir rapidamente concentrações tóxicas no organismo, concentrando-se nos músculos, cérebro e no sistema nervoso central (CVRD, 1988; SILVA, 1993).

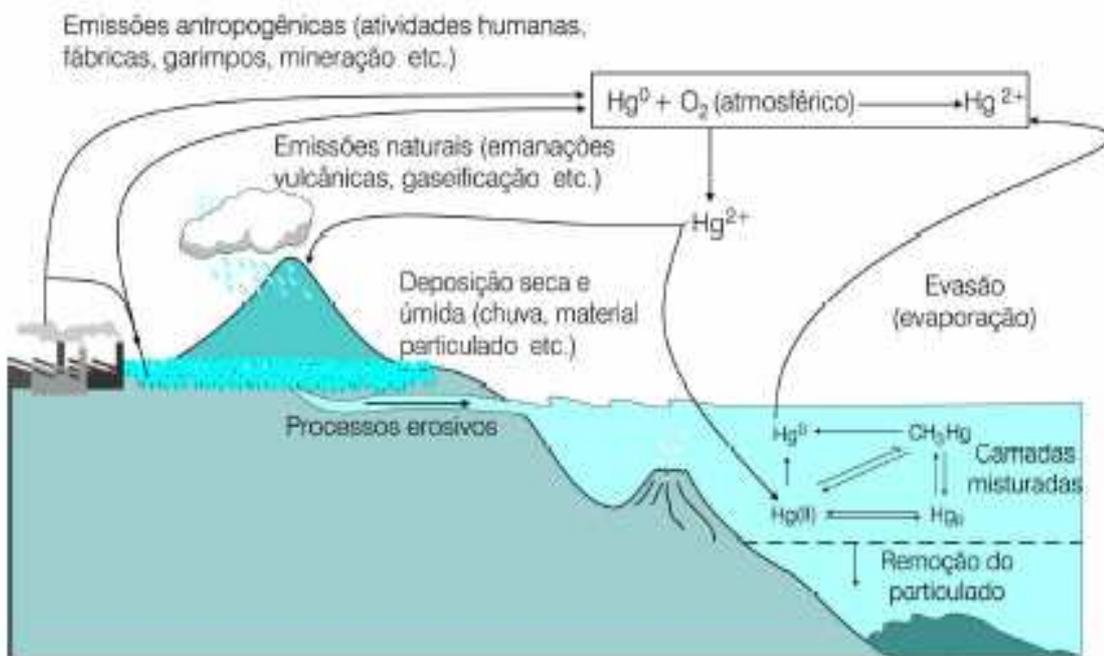


Figura 1: Ciclo do Mercúrio (SOUZA, 2000)

1.4 Os Riscos quanto à Exposição das Populações

Os efeitos tóxicos causados pelo mercúrio metálico são produzidos depois de sua oxidação no organismo e por causa de sua grande afinidade pelos grupos sulfidrilas das proteínas e, em menor grau, por grupos fosforilas, carboxílicos, amidas e aminas. Nas células, o mercúrio é um potente desnaturador de proteínas e inibidor de aminoácidos, interferindo nas funções metabólicas celulares. Ele causa também sérios danos à membrana celular ao interferir em suas funções e no transporte através da membrana, especialmente nos neurotransmissores cerebrais. (SOUZA, 2000).

O mercúrio inalado apresenta alta eficiência de absorção pelos pulmões (acima de 85%) e, após um período, é oxidado no sangue e se acumula nos rins (SILVA, 1993). Os rins e o sistema nervoso central são os órgãos críticos da exposição de longa duração aos vapores de mercúrio.

A exposição aguda pôr, inalação de vapores de mercúrio, pode acarretar em fraqueza, fadiga, perda de peso e perturbações gastrointestinais. A ingestão de compostos mercuriais, em particular cloreto mercúrico, provoca úlcera gastrointestinal e necrose tubular aguda. A exposição excessiva ao Hg dá origem a reações psicóticas, como pôr exemplo delírio, alucinação e tendência suicida (SOUZA, 2000).

1.5 Legislação

No Brasil, as normas e padrões de potabilidade de água destinadas ao consumo humano aplicam-se para todo o território nacional e estão contempladas na Portaria nº 36, do Ministério da Saúde, de 19 de janeiro de 1990. Esta portaria permite um valor máximo de $1 \mu\text{g L}^{-1}$ para mercúrio em

águas com qualidade adequada ao consumo humano (água potável) (Portaria nº 36 M. S., 1990). Este é um valor bastante permissivo, uma vez que o valor basal para a concentração de mercúrio é da ordem de 0,1 a 3 ng L⁻¹ em águas doce (HORVAT, 1996), ou seja, cerca de 10.000 vezes menor.

Uma outra incongruência na legislação nacional é que, enquanto o Ministério da Saúde rege sobre a potabilidade da água, os sistemas aquáticos ambientais são legislados pelo Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA). Desta forma, a classificação de águas é feita em todo território nacional de acordo com a Resolução CONAMA nº 20, de 18 de Julho de 1986. A classificação é feita num total de 9 classes, sendo que a Resolução separa águas doces (salinidade < 0,05%) em 5 tipos: Classe Especial, Classe 1 até 4, nas quais as restrições às impurezas diminuem conforme o número da classe aumenta. As águas salinas (salinidade igual ou superior a 3 %) são classificadas como Classe 5 e 6, e finalmente as águas salobras (salinidade entre 0,05 e 3 %) são Classe 7 e 8. A resolução também determina os níveis máximos permitidos para o lançamento de efluentes nestes corpos d'água. Há exceção para a Classe Especial de águas que não pode receber lançamentos de águas residuárias, sendo destinada ao abastecimento doméstico sem tratamento prévio ou com simples desinfecção. O único requerimento para a água de Classe Especial nesta resolução é a ausência de coliformes em qualquer amostra. Para a Classe 1, o teor máximo de mercúrio permitido é de 0,2 µg L⁻¹, para a Classe 2 é de 2 µg L⁻¹, para as Classes 5 e 7 é de 0,1 µg L⁻¹, enquanto para as demais classes, não são especificados teores máximos para o mercúrio (CONAMA nº 20, 1986).

Com relação à metodologia analítica, a técnica de Espectrometria de Absorção Atômica do Vapor Frio (CVAAS) é o método preferencial para todos

os tipos de amostras de águas e efluentes, mas a técnica espectrofotométrica utilizando ditizona também pode ser utilizada para a determinação de alto teor de mercúrio ($> 2 \mu\text{g L}^{-1}$) em água potável (AWWA 1989). Com relação à metodologia, a legislação é novamente bastante permissiva, pois admite que quando o órgão fiscalizador não dispuser de meios suficientes para quantificar as concentrações das substâncias nas águas, investigue os sedimentos e/ou biota aquática quanto à presença eventual das substâncias em questão. Um outro ponto a que a resolução não faz referência é a forma em que o mercúrio se encontra, quando se sabe que as formas orgânicas são muito mais tóxicas.

1.6 Determinação de Mercúrio

O interesse em determinar mercúrio para estimar o seu real impacto no meio ambiente, principalmente para o sistema aquático, a vegetação e os seres humanos, levou a um grande progresso no desenvolvimento de técnicas de análise para este metal. Além disso, a alta toxicidade aliada ao baixo nível de mercúrio em algumas amostras, bem como a sua natureza volátil e associação com outros compostos, faz com que sejam necessárias técnicas bastante sensíveis e precisas para a sua determinação em diferentes matrizes (CANELA, 1995; HORVAT, 1996). Os métodos analíticos para a determinação de mercúrio são selecionados de acordo com a natureza da amostra e o nível de concentração de mercúrio esperado. A Figura 2 apresenta um sumário dos níveis de concentração de compostos orgânicos e inorgânicos de mercúrio nos vários compartimentos ambientais (HORVAT, 1996).

Na literatura são mostradas várias técnicas para determinação de mercúrio em amostras ambientais, com destaque para Espectrometria de Absorção Atômica com Vapor Frio (EAA-VF), Espectroscopia de Massa por Indução de Acoplamento de Plasma e Métodos Eletroquímicos utilizando EQM's (IMISIDES & WALLACE, 1988). Neste trabalho, será apresentado um breve comentário sobre os métodos de determinação de mercúrio em amostras ambientais.

Método Colorimétrico

O método colorimétrico que é utilizado para determinação de mercúrio, tem sido bastante utilizado devido a sua simplicidade, baixo custo e rapidez. No entanto, este método sofre interferência de diversos elementos, exigindo várias etapas de separação. O agente colorimétrico mais empregado é a ditizona, que reage com o mercúrio para formar um complexo colorido que absorve na região do visível (490nm). Entretanto, em uma revisão das técnicas para determinação de mercúrio (CHILOV, 1975), já havia sido constatada a substituição dos métodos colorimétricos pelos de absorção atômica (BUENO, 1990; CANELA 1995; CLEVINGER, 1997). Todavia, este ainda é um método oficial opcional para a análise de água potável com teor de mercúrio superior a $2 \mu\text{g L}^{-1}$ (AWWA, 1989)

Análise por Ativação com Nêutrons

Método não destrutivo, específico e sensível para a determinação de mercúrio. No entanto, esta técnica é muito lenta e cara. O método consiste na irradiação da amostra com um fluxo de nêutrons onde são produzidos cinco

nuclídeos, mas somente o ^{197}Hg , com meia vida de 65 horas, e o ^{203}Hg , com uma meia vida de 47 dias, são determinados (BUENO, 1990; CANELA 1995; HORVAT, 1996).

Espectrometria de Absorção Atômica

O método de absorção atômica convencional, utilizando chama, é bastante simples, baseia-se na absorção da radiação pelos átomos de mercúrio em 253,65 nm. No entanto, é pouco sensível e alguns interferentes espectrais, como o cobalto, podem comprometer o resultado analítico. Devido à volatilidade apresentada pelo Hg elementar, este pode ser determinado sem a necessidade de utilização de chama. Neste caso, os íons deste metal são primeiramente reduzidos à forma elementar e carregados por um gás até o caminho óptico, onde os átomos sofrem interação com a radiação. Por não utilizar chama, este método é denominado de absorção atômica do vapor frio (CVAAS). Esta técnica foi inicialmente descrita por Polluektov e Vitkun em 1963 e mais tarde popularizada por Hatch e Ott (ANDRADE et. al, 1983; BUENO, 1990; CANELA 1995;), sendo atualmente o método mais comum de análise e o recomendado oficialmente para a análise de águas e efluentes.

Espectrofotometria de Fluorescência Atômica

A espectrofotometria de fluorescência atômica do vapor frio (CVAFS) consiste na detecção do sinal de fluorescência emitido pelo mercúrio. Os átomos de mercúrio são excitados do estado fundamental, $^1\text{S}_0$, para o estado excitado, $^3\text{P}_1$, por uma radiação de comprimento de onda de 253,7 nm. O mercúrio é considerado um bom elemento para a fluorescência porque absorve e emite no mesmo comprimento de onda. Este método é considerado mais

sensível para a determinação do mercúrio que a CVAAS, pois a detecção da energia emitida é feita perpendicularmente ao feixe de luz incidente, sendo medido com relação ao sinal de valor zero, e não como uma pequena variação de um sinal intenso, como no caso da CVAAS. Substâncias gasosas como CO/CO₂, O₂ e N₂ causam interferência neste método. Assim como a CVAAS, a CVAFS só detecta mercúrio na forma elementar (Hg⁰) (CANELA, 1995; HORVAT, 1996).

Geralmente, os métodos de especiação de compostos de mercúrio são classificados de acordo com a técnica de isolamento e o sistema de detecção. A maioria dos métodos para o isolamento/separação de compostos de mercúrio baseia-se em extração com solvente (REZENDE, 1993), redução diferencial, adsorção/ dessorção (WINDMOLLER, 1996), complexação (KAMBUROVA, 1995), cromatografia gasosa com (WATRAS, 1992; LIND, 1993; HU, 1997; SEGEEVA, 1997; WEBER, 1997) ou sem derivatização (CAI, 1997 e BOWLES, 1998) ou cromatografia líquida (BOWLES, 1998). Normalmente após o emprego de uma destas técnicas de isolamento/separação, a determinação é feita utilizando umas das técnicas de determinação anteriormente citadas.

Técnicas Voltamétricas

Existem também métodos de determinação que envolvem técnicas diferentes, tais como: Voltametria de Redissolução nos modos pulso diferencial e varredura linear (SCHOLZ et. al, 1996; MEYER et. al, 1997).

CAI, et. al., 1993, usou eletrodo de pasta de carbono modificado com 2-mercapto-4(3H)-quinazolina para determinação de Hg(II) por VRA no modo

pulso diferencial, com limite de detecção de $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ para um tempo de pré-concentração de 15 minutos, sendo que a curva analítica teve uma faixa linear de 0,5 a $6000 \mu\text{g L}^{-1}$.

WANG e LI, 1997, determinaram Hg(I,II) por Voltametria de Redissolução de Varredura Linear usando um eletrodo de pasta de carbono modificado com ácido húmico amino funcionalizado (AHA), onde obteve uma curva analítica com faixa de linearidade entre $4,98 \times 10^{-8}$ a $4,98 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$.

HERNANDEZ, 1987, preparou um eletrodo de pasta de carbono quimicamente modificado com uma quantidade adequada de zeólita, onde Hg(II) foi pré-concentrado na superfície do eletrodo. O procedimento eletroanalítico desenvolvido apresentou uma boa linearidade na faixa de 0,11 a $2,2 \mu\text{g mL}^{-1}$ e a corrente de pico aumentou com o tempo de pré-concentração até 6 minutos.

A Tabela 1 apresenta os métodos mais frequentemente utilizados para a quantificação de mercúrio e seus respectivos limites de detecção. No entanto, esses são bastante dependentes do procedimento analítico global, inclusive da coleta e preparação da amostra, antes da etapa final de quantificação (CLEVINGER, 1975; HORVAT, 1996).

Tabela 1. Métodos mais frequentemente utilizados para a quantificação de mercúrio e seus respectivos limites de detecção. (HORVAT, 1996).

Métodos	Limite de Detecção Relatado
Método Colorimétrico	0,01-0,1 µg/g
Espectrometria de Absorção Atômica - Forno de grafite (GF AAS) - Vapor frio (CVAAS)	1 ng/g 0,01-1 ng/g
Espectrometria de Fluorescência Atômica - Vapor frio (CVAFS)	0,001-0,01 ng/g
Análise por Ativação com Nêutrons - Instrumental (INAA) - Radioquímica (RNAA)	1-10 ng/g 0,01-1 ng/g
Cromatografia Gasosa - Detector de Captura Eletrônica - Detector de Emissão Atômica - Espectrometria de Massa - CVAAS / CVAF	0,01-0,05 ng/g 0,05 ng/g 0,1 ng/g 0,01-0,05 ng/g
Cromatografia Líquida de Alta Eficiência - Detector de Ultra-violeta - CVAAS - CVAFS - Eletroquímico	1 ng/mL 0,5 ng/mL 0,08 ng/mL 0,1-1 ng/mL
Plasma Acoplado Indutivamente - Espectrometria de Massa (ICP MS) - Espectrometria de Emissão Atômica (ICP AES)	0,01 ng/mL 2 ng/mL
Espectrometria Foto-Acústica	0,05 ng
Fluorescência de Raio X	5 ng/g - 1 µg/g
Métodos Eletroquímicos	0,1-1 µg/g
Analisador de Filme de Ouro	0,05 µg/g

1.7 Voltametria de Redissolução

O desenvolvimento das técnicas polarográficas/voltamétricas de pulso diferencial e onda quadrada permitiram chegar a determinações analíticas da ordem de 10^{-7} a 10^{-8} mol L⁻¹. Entretanto, na moderna análise de traços é necessário chegar-se a limites abaixo de 10^{-8} mol L⁻¹, o que não se consegue apenas utilizando-se medidas polarográficas/voltamétricas usuais. Uma possibilidade para resolver esse problema é a utilização de processos de pré-concentração da substância a ser determinada, de maneira que a corrente faradaica possa aumentar, suplantando a de fundo, e chegar-se a limites de detecção inferiores a 10^{-7} e 10^{-8} mol L⁻¹. Na análise voltamétrica a pré-concentração apresenta a vantagem de poder ser feita no próprio eletrodo de trabalho, sendo, sob este aspecto, bastante fácil e conveniente a sua utilização (WANG, 1985).

1.7.1 Voltametria de Redissolução Anódica

A Voltametria de Redissolução Anódica (VRA) é uma das técnicas que utiliza processos de pré-concentração. Esta técnica é muito utilizada na determinação de metais pesados, uma vez que vários deles podem ser depositados no eletrodo através da eletrólise de seus íons.

Nesta técnica, a etapa de pré-concentração, consiste de uma deposição da espécie eletroativa, a potencial constante sobre um eletrodo estacionário. Esta etapa é seguida por uma etapa de repouso e uma de determinação, sendo que esta última consiste na redissolução de volta à solução da espécie anteriormente depositada (WANG, 1985).

1.8 Eletrodos Quimicamente Modificados

A denominação eletrodo quimicamente modificado (EMQ) foi inicialmente utilizada na eletroquímica por Murray e colaboradores (MOSES, 1975), na década de 70, para designar eletrodos com espécies quimicamente ativas, convenientemente, imobilizados na superfície desses dispositivos. O principal objetivo dessa modificação é pré-estabelecer e controlar a natureza físico-química da interface eletrodo-solução como uma forma de alterar a reatividade e seletividade do sensor base, favorecendo assim, o desenvolvimento de eletrodos para vários fins e aplicações, desde a catálise de reações orgânicas e inorgânicas (KATZ, 1994) até a transferência de elétrons em moléculas de interesse (PERSSON, 1990). A maior parte das aplicações analíticas de EQM's envolve técnicas voltamétricas ou amperométricas.

1.8.1 Métodos de Modificação de Superfície de Eletrodo

Na história do EQM, o uso de camadas de agentes modificadores sobre a superfície do eletrodo base tem sido a forma mais comum de modificar a superfície de um eletrodo.

De forma geral, os métodos (LABUDA, 1992) mais importantes utilizados para a introdução de um agente modificador sobre o eletrodo base consistem em adsorção irreversível direta, ligação covalente a sítios específicos da superfície do eletrodo, recobrimento com filmes poliméricos ou ainda a preparação de eletrodos à base de pastas de carbono, com um modificador pouco solúvel em água para sua adsorção neste tipo de substrato.

1.8.2 Eletrodos de Pasta de Carbono Modificados

Com o advento das técnicas eletroanalíticas, os sensores eletroquímicos ganharam novos espaços nas diversas áreas de pesquisas. Dessa forma, vários trabalhos vêm sendo publicados, onde são relatados diferentes tipos de eletrodos utilizados na quantificação de espécies eletroativas (REGUERA, 2002; SOUZA, 2003; DERMIRCIL, 2003; PRASAD, 2003; MLAKAR, 2003), destacando-se, entre eles, os eletrodos de pasta de carbono (EPCs) (FERANCOVÁ, 2002; CRESPILO, 2002; SILVA, 2002; AIROLDI, 2002; REZENDE, 2003).

O primeiro EPC foi desenvolvido por Adams, com intuito de substituir o eletrodo gotejante de mercúrio. Seu objetivo era atingir potenciais mais positivos, nos quais o eletrodo de mercúrio não podia ser aplicado (ADAMS, 1958). Os trabalhos iniciais de Adams visaram a caracterização do EPC, aplicando técnicas básicas em eletroquímica (OSLON, 1960).

Os eletrodos de pasta de carbono são os mais utilizados, já que suas superfícies são facilmente renovadas, apresenta baixa corrente de fundo e um amplo intervalo de potencial de trabalho (KALCHER, 1995). Apesar disso, a incorporação de espécies em eletrodos de pasta de carbono ainda necessita ser melhorada, principalmente do ponto de vista dos aspectos de estabilidade e reprodutibilidade (MULLOR, 1996).

Baseado neste contexto, materiais que permitam a imobilização de mediadores e moléculas biológicas são de grande potencial para o desenvolvimento de sensores e biossensores (GORTON, 1990). Vários trabalhos foram publicados, utilizando zeólitas, argilas, fosfato de zircônio e

sílica modificada como suportes para imobilização (ROLISON, 1990; KUBOTA, 1995; PALECEK, 1996).

1.9 Sílica Gel

A sílica gel é um exemplo típico de polímero inorgânico que apresenta em sua composição grupos siloxanos, Si-O-Si, em seu interior e tem vasta população de grupos silanóis, Si-OH, cobrindo toda a sua superfície. A distribuição desigual de densidade eletrônica nesses últimos grupos faz com que os mesmos manifestem um comportamento ácido, que é conhecido como ácido de Bronsted. Desta forma, os sítios ácidos são os responsáveis pelo controle da reatividade que ocorre na superfície da sílica. Estes centros ácidos se distribuem aleatoriamente na superfície e dependendo da maneira como os grupos silanóis encontram-se dispostos, são denominados como vicinais, isolados ou geminais (ILER, 1979).

Uma maneira de se explorar a reatividade dos grupos silanóis na superfície consiste na reação de sililação, onde um alcoxissilano passa a ser quimicamente ligado à superfície, cuja operação é denominada de organofuncionalização (ARAKAKI, 1999). Este tipo de reação pode ser genericamente representado como na Figura 3. Em verdade, por razões de natureza estérica, o átomo de silício do agente sililante normalmente encontra-se ligado a um ou no máximo a dois átomos de oxigênio do substrato inorgânico (ILER, 1979).

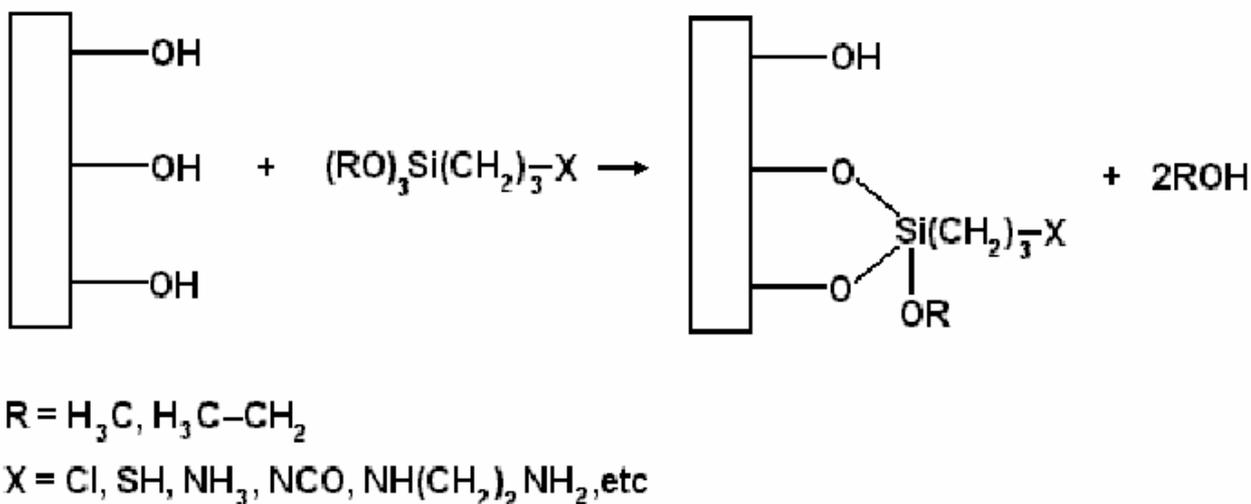


Figura 3: Reação de sílica-gel com um agente sililante genérico (FARIAS, 2000).

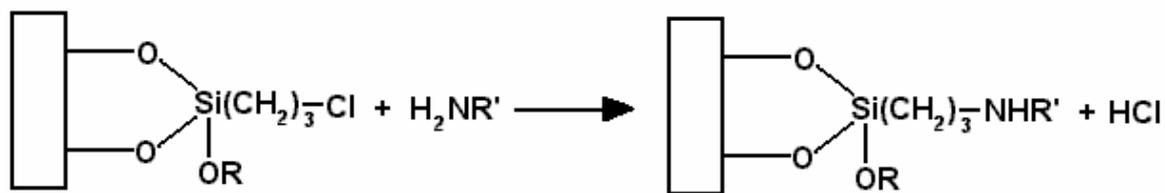
O agente sililante pode ser representado quimicamente por $(\text{RO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{X}$, sendo R um radical alquila e X representa uma função orgânica do tipo Cl, SH, NH_2 , NCO, $\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$, etc. Na interação com o agente a superfície passa a ser recoberta, com formação de ligação covalente Si-C, como mostra a Figura 3. Do ponto de vista reacional os grupos silanóis livres, geminais ou vicinais, podem interagir (HAIR, 1969; VAN DER VOORT et. al, 1991) de maneira efetiva, além dos próprios grupos siloxanos (GILLIS-D' HAMERS et. al, 1990), dependendo das condições operacionais.

O desenvolvimento do campo de síntese de novos agentes sililantes impulsionou o processo de organofuncionalização da superfície de sílica gel, sendo envolvidas uma variedade de funções orgânicas que podem ser inseridas nas cadeias e ancoradas covalentemente ao suporte. Desta forma, as propriedades destas sílicas modificadas quimicamente sofreram alterações,

que puderam ser exploradas em várias atividades acadêmicas ou tecnológicas. Assim, a sílica organofuncionalizada encontra, principalmente, aplicações como fase estacionária para cromatografia (BJORKLUND, 1996; LIN, 1996; MIFUNC, 1998; OLIVEIRA, 1998) ou suporte para materiais com propriedades catalíticas (CHISEM et. al, 1998). Uma destacada utilização consiste no uso da molécula imobilizada como agente sequestrante para metais.

1.9.1 Uso do Agente Sequestrante Imobilizado

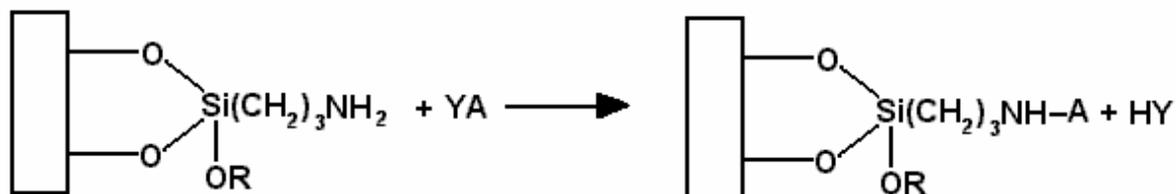
Dentre os agentes sililantes mais simples, o 3-mercaptopropiltrimetoxissilano tem sido um dos mais utilizados na adsorção de cátions (CESTARI, 1995; SANTOS, 1996; AIROLDI, 1997; BROWN, 1999). Porém, as sílicas ancoradas com o cloropropil e o aminopropil são mais amplamente utilizadas pelas facilidades em ampliar não só a cadeia orgânica, como também em aumentar o número de centros básicos na mesma, através de reações como as que estão representadas na Figura 4.



$\text{R} = \text{H}_3\text{C}, \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2$

$\text{H}_2\text{NR}' = \text{NH}_2(\text{CO})\text{NH}_2, \text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2, \text{NH}_2-\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$

a



$\text{R} = \text{H}_3\text{C}, \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2$

$\text{Y} = \text{Br}, \text{Cl}$

$\text{A} = -\text{C}[(\text{CO})\text{CH}_3]_2, -\text{C}_{10}\text{H}_5\text{O}_2\text{Cl}, -\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_3$

b

Figura 4. Reações entre as sílicas modificadas com 3-cloropropiltrimetoxissilano (a) e 3-aminopropiltrimetóxissilano (b) com moléculas orgânicas (FARIAS, 2000).

A sílica organofuncionalizada com o grupo mercaptopropil mostra-se capaz de adsorver íons Ag^+ , Co^{2+} , Co^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} e Fe^{3+} , sendo constatada a seletividade (SANTOS, 1996; BROWN, 1999) frente aos íons Hg^{2+} , portanto o mercaptopropil é uma base mole e o Hg(II) também é um ácido mole, pois base mole têm preferência por ácido mole.

Considerando a reatividade do composto mercaptopropilssiloxano empregado para modificar a sílica, conforme (FARIAS, 2000), desenvolveu-se neste trabalho um estudo para o emprego da sílica modificada na determinação de mercúrio.

Capítulo II
OBJETIVOS

2 OBJETIVOS

2.1 Geral:

Otimizar um procedimento eletroanalítico para determinação de Hg(II) em amostras de água por Voltametria de Redissolução.

2.2 Específicos:

- ❖ Fazer um estudo preliminar capaz de evidenciar a potencialidade do EPC modificado com sílica organofuncionalizada (mercaptopropilssiloxano) frente ao EPC não modificado;
- ❖ Otimizar os parâmetros experimentais tais como: potencial de pré-concentração, tempo de pré-concentração, amplitude de pulso, e velocidade de varredura, para determinação de mercúrio;
- ❖ Verificar se os metais zinco, chumbo, ferro, cádmio e cobre causam interferência significativa no sinal do analito (mercúrio);

-
- ❖ Quantificar o teor de Hg(II) em amostras de água usando um eletrodo de pasta de carbono modificado com sílica organofuncionalizada (mercaptopropilssiloxano) pela técnica de Voltametria de Redissolução Anódica no modo pulso diferencial;

 - ❖ Avaliar, estatisticamente, a precisão (reprodutibilidade) e a exatidão (teste de recuperação) dos resultados.

Capítulo III

PARTE EXPERIMENTAL

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Equipamentos e Materiais

3.1.1 Sistema Analisador Voltamétrico

Os experimentos voltamétricos foram feitos em um sistema analisador voltamétrico BAS, modelo CV-50W, acoplado a um computador GATEWAY 2000, modelo EV500.

3.1.2 Célula Eletroquímica e Eletrodos

Os experimentos voltamétricos foram realizados em células de vidro pirex, com capacidade de 10 mL, contendo um eletrodo de Ag/AgCl imerso em solução saturada de KCl (eletrodo de referência), um fio de platina (eletrodo auxiliar) e um eletrodo de pasta carbono modificado com sílica organofuncionalizada com mercaptopropilssiloxano (eletrodo de trabalho), construído no Laboratório de Pesquisa em Química Analítica, LPQA, conforme ilustrado na Figura 5.

3.1.3 Peagômetro

As medidas de pH foram realizadas em um peagômetro digital DIGIMED modelo DMPH-1, com precisão de 0,1 unidade e um eletrodo de vidro combinado da QUIMIS.

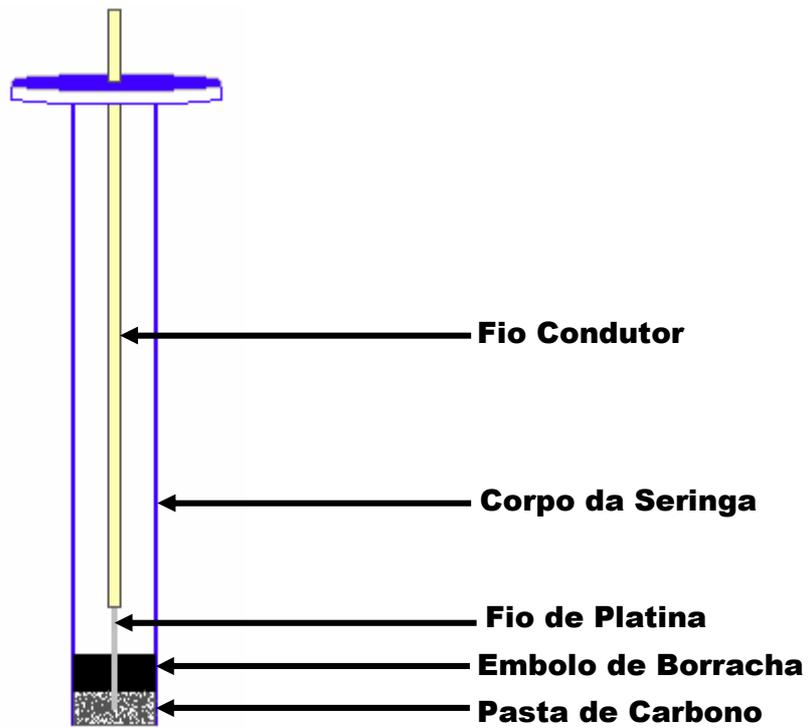


Figura 5: Representação esquemática do EPC

3.2 Reagentes e Soluções

Todos os reagentes usados no presente trabalho foram de pureza analítica e com procedência descrita a seguir. As soluções foram preparadas com água destilada previamente passada através do sistema NANOPURE, modelo 04741 (BARNSTEAD).

Os seguintes materiais foram usados no presente trabalho:

- ✓ Solução padrão de cobre: 1000 ppm ($1,6 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹), Tritisol (Merck)
- ✓ Solução padrão de chumbo: 1000 ppm ($4,8 \times 10^{-3}$ mol L), Tritisol (Merck)
- ✓ Solução padrão de zinco: 1000 ppm ($1,5 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹), Tritisol (Merck)
- ✓ Solução padrão de ferro: 1000 ppm ($1,8 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹), Tritisol (Merck)
- ✓ Solução padrão de cádmio: 1000 ppm ($8,9 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹), Tritisol (Merck)
- ✓ Solução estoque de nitrato de mercúrio ($1,0 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹), (Merck)
- ✓ Solução de cloreto de sódio (0,1 mol L⁻¹), (Merck)
- ✓ Ácido nítrico concentrado 65% P.A. (Merck)
- ✓ Ácido perclórico ultrapuro (Merck)
- ✓ Ácido nítrico ultrapuro (Merck)
- ✓ Ácido clorídrico ultrapuro (Merck)
- ✓ Etilenodiaminotetracético de sódio (Merck)
- ✓ Gás argônio (White Martins)
- ✓ Óleo mineral (Multilab)
- ✓ Pó de grafite (Aldrich)
- ✓ Sílica organofuncionalizada (mercaptopropilssiloxano), sintetizada e caracterizada pelo professor Robson Fernandes de Farias, foi gentilmente cedida para o desenvolvimento do nosso trabalho.

3.2.1 Soluções Estoque dos Metais

As soluções estoque foram preparadas a partir da diluição das soluções padrão dos metais com concentração de 1000 ppm e de procedência MERCK (TRITISOL). Estas soluções tiveram as seguintes concentrações: cobre 6,35 ppm ($1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹); chumbo 20,72 ppm ($1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹); zinco 6,54 ppm ($1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹); cádmio 11,24 ppm ($1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹); ferro 5,58 ppm ($1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹).

As diluições das soluções dos metais foram obtidas com micropipetas automáticas High Tech Lab modelo L 100, com escala de 10 a 100 µL. Estas soluções foram guardadas a baixa temperatura.

3.2.2 Solução Estoque de Nitrato de Mercúrio

Dissolveu-se 0,0910 g de nitrato de mercúrio dihidratado, Hg(NO₃)₂·H₂O em ácido clorídrico, em seguida completou-se o volume até 25 mL com água destilada. A concentração desta solução foi de $1,0 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹.

3.2.3 Tampão Britton-Robinson

O tampão usado foi o da mistura Britton-Robinson, o qual foi preparado em balão de 1000 mL, contendo os seguintes reagentes: ácido acético (2,3 mL), ácido bórico (2,5 g), ácido fosfórico (2,7 mL) e perclorato de sódio (14,1 g).

3.2.4 Solução Cloreto de Potássio

Dissolveu-se 0,745 g de cloreto de potássio em água e em seguida completou-se para um volume de 100 mL com água ultra-pura. A concentração desta solução foi de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

3.2.5 Gás Argônio

A desaeração das soluções (retirada de oxigênio) nas medidas voltamétricas foi realizada empregando-se o gás argônio (WHITE MARTINS) durante 10 minutos.

3.3 Limpeza dos Materiais

Todos os materiais usados nos experimentos, como por exemplo, célula eletroquímica, ponteiras, barras magnéticas, balões volumétricos, béqueres, e pipetas volumétricas, foram deixados por 24 horas em uma solução de ácido nítrico 10% e então lavados com solução 1% de extran e água, em seguida enxaguado com água destilada previamente passada no sistema de purificação da NANOPURE antes do uso.

3.4 Eletrólito de Suporte

No estudo da influência iônica empregou-se os seguintes eletrólitos suporte: ácido clorídrico, ácido perclórico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, sendo todos $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, cloreto de potássio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Além destes eletrólitos, empregou-se também o tampão Britton-Robinson.

3.5 Agente Modificador da Pasta de Carbono

Como agente modificador da pasta de carbono usada no eletrodo de trabalho, usou-se a sílica organofuncionalizada (mercaptopropilssiloxano) gentilmente cedida pelo professor Robson Fernandes de Farias.

3.6 Procedimentos e Medidas Experimentais

3.6.1 Coleta e Armazenamento das Amostras

As amostras de água (água de poço próximo a garimpo) analisadas no presente estudo foram coletadas em São Luís Domingues localizado no Estado do Maranhão

Para as coletas foram usados frascos de polietileno, previamente lavados durante vários dias com solução de ácido nítrico (HNO_3) 1:1 e extran neutro, sendo ainda lavados na hora da coleta com a própria amostra. Estas amostras foram coletadas seguindo as técnicas para coleta de amostras aquosas (BRAININA, 1947). A estocagem das amostras foi feita observando as recomendações da literatura (LAXEN, 1981; MART, 1982; STURGEON, 1987) referentes a amostras de água naturais para análise de traços metálicos.

3.6.2 Preparação do Eletrodo e Pré-tratamento

Pasta de carbono não modificada foi preparada acrescentando 0,35 mL de óleo mineral a 1,0 g de pó de grafite. Pastas de carbono modificadas foram preparadas substituindo quantias correspondentes do pó de grafite por: 5, 10, 15, 20, 30 e 40% do modificador na pasta, adicionou-se óleo mineral (0,35 mL) e se homogeneizou a pasta durante trinta minutos em um almofariz com auxílio de um pistilo. Uma quantidade da pasta foi colocada na extremidade do eletrodo feito de seringa de plástico (1,0 mL). O contato elétrico foi feito com um fio de cobre através da seringa. Sempre que regeneração do eletrodo era feita, uma camada fina da superfície era substituída. Pré-tratamento da superfície do eletrodo foi feito pelo polimento com papel arroz até que a superfície ficasse lisa, daí então foi enxaguado com água destilada.

3.6.3 Tratamento da Amostra para Análise de Mercúrio

3.6.3.1 Digestão Nítrico-perclórica

A digestão foi realizada com a finalidade de decompor totalmente a amostra e permitir a determinação do teor total do metal.

Esse tipo de pré-tratamento compreende cerca de 10 horas para a completa digestão, permitindo assim que todo o metal presente na amostra esteja na forma iônica, ou seja, acessível, voltametricamente.

O seguinte procedimento (MARQUES, 1993; BARBEIRA, 1995) foi usado: mediu-se 100 mL da amostra, a qual foi transferida para um balão de 250 mL de fundo redondo. Adicionou-se 200 μ L de HNO₃ e a amostra ficou em

refluxo durante 30 minutos, a uma temperatura em torno de 120°C. Resfriou-se à temperatura ambiente e, posteriormente, adicionou-se 100 µL de HNO₃ e 150 µL de HClO₄, deixando-se em refluxo por mais 30 minutos. Retirou-se o condensador, deixando a amostra evaporar até um volume final de aproximadamente 5 mL; esta etapa visa a eliminação dos ácidos. O não escurecimento da amostra é indicativo da ausência de matéria orgânica, em grande quantidade. Em seguida, adicionou-se mais 30 mL de água e, novamente, a amostra foi reduzida a um volume de 5 mL. Finalmente, a amostra digerida foi transferida para um balão de 100 mL, cujo volume foi completado com água ultrapura. O pH final da amostra após a digestão permaneceu em torno de 1,0. Em seguida, a amostra foi armazenada em frasco de polietileno e guardada em geladeira até o momento da análise.

3.6.4 Medidas Voltamétricas sem Pré-concentração

Os experimentos voltamétricos realizados sem pré-concentração referem-se à voltametria cíclica. Estes experimentos foram realizados para os seguintes estudos: potencialidade do EPC modificado em relação ao EPC não modificado, eletrólito suporte e percentagem do modificador na composição da pasta.

Para esse estudo foi adicionado 5,0 mL de uma solução de HCl 0,1 mol L⁻¹ em uma cela eletroquímica. Depois foi feito uma desaeração com gás argônio durante 10 minutos. Em seguida foi realizada uma varredura de potencial na presença de mercúrio, tanto no sentido anódico como no catódico (Voltametria cíclica).

3.6.5 Medidas Voltamétricas com Pré-concentração

Como o processo de digestão libera o conteúdo total dos metais, o mercúrio analisado no presente trabalho foi determinado após a digestão da amostra (digestão nítrico-perclórica). A técnica de Voltametria de Redissolução Anódica foi usada no estudo de interferentes, na construção da curva analítica, amostra real e avaliação estatística.

Antes da determinação de mercúrio nas amostras de água de poço, foi necessário um estudo exploratório das melhores condições experimentais do equipamento. Portanto, um parâmetro foi variado e os demais foram fixados até obtenção do melhor conjunto de resultados que proporcionasse as maiores correntes de pico bem como a melhor resolução dos voltamogramas.

10 mL da solução de HCl 0,1 mol L⁻¹ foi adicionado à célula eletroquímica. Em seguida a solução de HCl 0,1 mol L⁻¹ foi desaerada por 10 minutos com gás argônio, então adicionou-se 50 µL da solução de Hg(II) 1,0 x 10⁻⁴ mol L⁻¹. O potencial de pré-concentração foi aplicado ao eletrodo de trabalho em solução, com agitação constante durante 120 segundos. Após 15 segundos de repouso (sem agitação), foi iniciada uma varredura no sentido anódico (positivo) para redissolução do mercúrio a solução com registro do voltamograma.

A Tabela 2 apresenta um resumo das condições experimentais otimizadas para determinação de Hg(II) por VRA e a Figura 6 apresenta o fluxograma da determinação de Hg(II) pelo procedimento desenvolvido no presente estudo. Este será mostrado e discutido em detalhes no item resultados e discussão.

Tabela 2: Parâmetros experimentais para a determinação de mercúrio em amostras de água de poço próximo a garimpo, digerida (digestão nítrico-perclórica), e analisada pela técnica VRA.

PARÂMETROS VOLTAMÉTRICOS	METAL – Hg(II)
Potencial de pré-concentração	-600 mV
Potencial final	900 mV
Tempo de pré-concentração	120 s
Sensibilidade	100 $\mu\text{A/V}$
Velocidade de varredura	25 mVs^{-1}
Amplitude de pulso	75 mV
Tempo de repouso	15 s

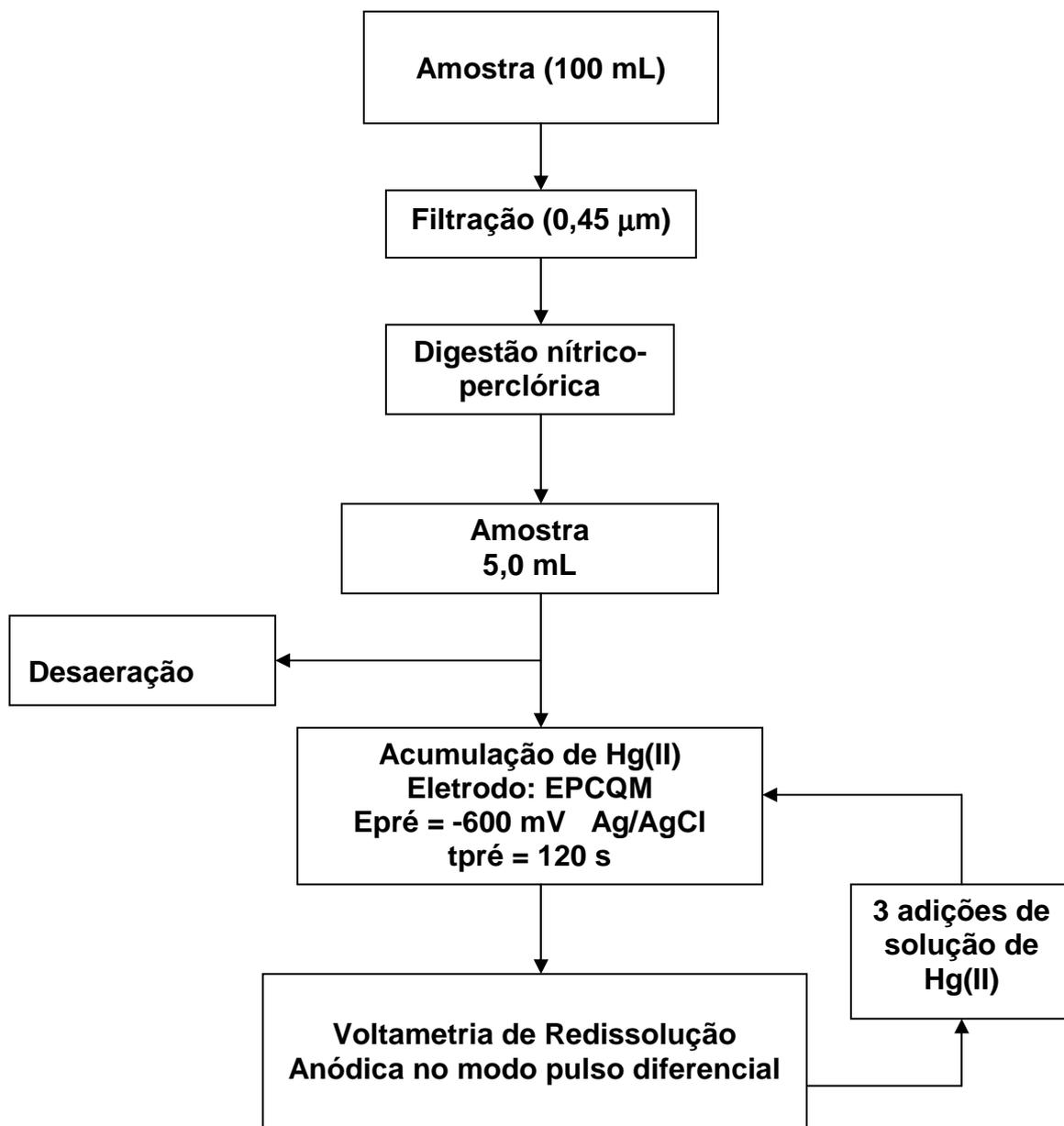


Figura 6: Fluxograma referente à determinação de mercúrio por VRA em água de poço próximo de garimpo.

3.6.5.1 Procedimento para a determinação de mercúrio em amostra submetida à digestão nítrico-perclórica por VRA.

Em uma célula eletroquímica adicionou-se 5 mL da amostra digerida. A amostra foi então desaerada com argônio por 10 minutos. Posteriormente, foi aplicado um potencial de pré-concentração (-600 mV) ao eletrodo de trabalho, com agitação constante durante 120 segundos. Logo após houve um tempo de equilíbrio (sem agitação), durante 15 segundos, daí então iniciou-se a etapa de varredura de potencial para o lado anódico (redissolução), obtendo-se, assim, o registro do voltamograma. Em seguida, foram feitas três adições padrão de 20 μL de uma solução de Hg(II) $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. O ciclo pré-concentração/equilíbrio/redissolução foi então repetido, após cada adição das alíquotas acima mencionadas. As concentrações de mercúrio, correspondentes às três adições padrão foram de $4,0 \times 10^{-7}$; $8,0 \times 10^{-7}$ e $1,2 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente.

Foram feitas cinco determinações da amostra (água de poço), usando o procedimento descrito acima, sendo que a concentração encontrada da amostra foi à média das cinco determinações.

Capítulo IV

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Considerações Preliminares

Tendo em vista os objetivos do presente trabalho, inicialmente foi realizado um estudo com o eletrodo de pasta de carbono utilizando sílica organofuncionalizada com mercaptopropilssiloxano como modificador para verificar sua potencialidade. Por ser inédito o uso deste modificador e tendo em vista que os parâmetros (experimentais e operacionais) são requisitos relevantes no desenvolvimento de um novo procedimento analítico, o presente trabalho pretende dar uma importante contribuição em termos de um novo procedimento analítico para a determinação de Hg(II). Estudos de otimização dos parâmetros experimentais envolvendo eletrólito suporte, pH, sua concentração, porcentagem de modificador na pasta e efeito de interferentes foram realizados. Numa outra etapa foi realizada a otimização dos parâmetros operacionais (potencial de pré-concentração, tempo de pré-concentração, amplitude de pulso e velocidade de varredura), para a determinação de mercúrio por Voltametria de Redissolução Anódica no modo pulso diferencial. Após toda otimização, o procedimento eletroanalítico desenvolvido, foi aplicado na determinação de mercúrio em amostra de água de poço próxima de garimpo.

4.2 Comportamento Voltamétrico de Hg(II) em Eletrodo de Pasta de Carbono Modificado

Na Figura 7 são vistos os voltamogramas obtidos com eletrodo de pasta de carbono modificado com sílica organofuncionalizada (mercaptopropilssiloxano) e o não modificado. O voltamograma A, na ausência

de Hg(II), B e C na presença de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de Hg(II). Os voltamogramas foram obtidos em meio HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e na faixa de potencial de -1200 a 1500 mV.

Quando o potencial é variado nas mesmas condições, porém na presença de mercúrio, observa-se o aparecimento de um pico em torno de 200 mV (Voltamogramas B e C da Figura 7). O voltamograma em B foi obtido na presença de mercúrio com eletrodo de pasta de carbono modificado pela sílica organofuncionalizada (mercaptopropilssiloxano), enquanto que o voltamograma C foi obtido nas mesmas condições de B, porém o eletrodo de pasta de carbono não continha a espécie modificadora.

O aumento na corrente de pico anódica usando o eletrodo modificado frente ao não modificado demonstra que a sílica organofuncionalizada (mercaptopropilssiloxano) têm um papel importante no processo de acumulação de Hg(II) na superfície do eletrodo, sendo que este processo pode ser explorado sistematicamente pela Voltametria de Redissolução Anódica no modo pulso diferencial com alguma vantagem em se tratando de sensibilidade.

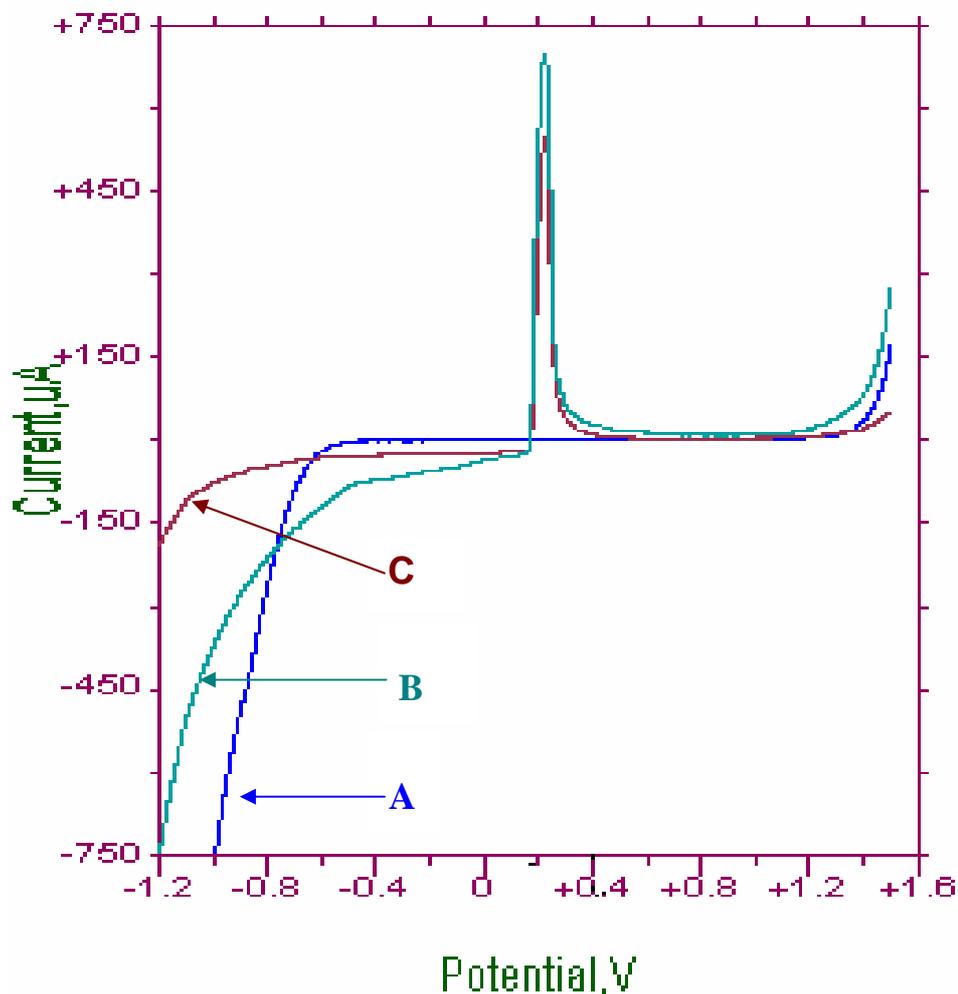


FIGURA 7: Voltamogramas obtidos com eletrodo de pasta de carbono: A – EPC modificado com 10% da sílica organofuncionalizada (mercaptopropilssiloxano) em HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$; B – Nas mesmas condições de A porém, na presença de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de Hg(II); C – Nas mesmas condições de B porém, o EPC não foi modificado. Somente sentido anódico da varredura (positivo).

4.3 Efeito do Eletrólito Suporte

Em meio aquoso são muito empregados como eletrólitos suporte, sais, ácidos e bases que possuem alta solubilidade, alto grau de ionização e são estáveis química e eletroquimicamente no solvente a ser empregado, não devem apresentar hidrólise significativa e nem formarem complexos com os íons em solução. Em meio aquoso, podem ser citados os seguintes eletrólitos: sais (percloratos, nitratos e sulfatos de sódio e de potássio); ácidos (perclórico, sulfúrico, clorídrico e nítrico) e bases (hidróxidos de sódio e de potássio). Os cloretos de metais alcalinos podem ser utilizados, mas é preciso lembrar a forte tendência dos íons cloreto em formar complexos com íons metálicos, em particular, os de metais de transição (BJERRUM et. al, 1958). Alguns autores consideram eletrólito suporte um sistema tamponante como, por exemplo, citrato, fosfato, acetato, borato, quando se faz necessário manter constante, além da força iônica, o pH da solução aquosa (WANG, 2000).

O comportamento voltamétrico do eletrodo de pasta de carbono modificado foi verificado em diferentes eletrólitos suporte tais como: HCl, HNO₃, HClO₄, H₂SO₄, e KCl, sendo todos 0,1 mol L⁻¹, além do tampão Britton-Robinson. Em HCl 0,1 mol L⁻¹ foi observado uma melhor resolução do voltamograma e uma corrente de pico anódica maior, como pode ser visto na Tabela 3. Portanto, este eletrólito suporte foi escolhido para ser empregado em experimentos subseqüentes.

Tabela 3: Efeito do eletrólito suporte na resposta voltamétrica do EPC modificado. Em Hg(II) $1,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹; intervalo de potencial de -800 a 900 mV (vs. Ag/AgCl) velocidade de varredura de 50 mVs⁻¹.

Eletrólito Suporte	Corrente (A)
Ácido clorídrico	$6,4 \times 10^{-4}$
Ácido sulfúrico	$2,1 \times 10^{-4}$
Ácido nítrico	$8,4 \times 10^{-5}$
Ácido perclórico	$9,4 \times 10^{-5}$
Cloreto de potássio	$3,4 \times 10^{-4}$
Tampão Britton-Robinson	$2,2 \times 10^{-4}$

4.4 Influência do pH

A influência do pH na resposta voltamétrica do eletrodo de pasta de carbono modificado com 10% de sílica organofuncionalizada (mercaptopropilssiloxano) foi estudada na faixa de pH entre 0,5 e 4,0 em uma solução de Hg(II) de $8,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ como esta representado na Tabela 4. A corrente de pico aumentou com a diminuição do pH até 1,0, pois em $\text{pH} < 1,0$ houve novamente uma queda na corrente de pico. O aumento da corrente de pico é provavelmente devido ao aumento da formação de um complexo mais estável de mercúrio com a sílica organofuncionalizada (mercaptopropilssiloxano) na superfície do eletrodo com a diminuição do pH até 1,0. A diminuição da corrente de pico ocorreu possivelmente, devido ao fato de que em $\text{pH} < 1,0$, o enxofre do grupo mercaptopropil ter sido protonado e em $\text{pH} > 1,0$, a hidrólise do Hg(II) pode ter interferido na acumulação de mercúrio na superfície do eletrodo (BAES, 1976).

Tabela 4: Influência do pH na resposta voltamétrica do EPC modificado. Em HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$; $8,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de Hg(II); intervalo de potencial de -800 a 900 mV (vs. Ag/AgCl) velocidade de varredura de 50 mVs^{-1} .

pH	I_p (A)
0,5	$1,3 \times 10^{-4}$
1,0	$4,6 \times 10^{-4}$
2,0	$3,7 \times 10^{-4}$
3,0	$2,8 \times 10^{-4}$
4,0	$2,1 \times 10^{-4}$

4.5 Influência da Concentração (HCl)

O efeito da concentração de HCl na resposta voltamétrica do EPC modificado com 10% de sílica organofuncionalizada (mercaptopropilssiloxano) foi estudada na faixa de 0,05 a 0,5 mol L⁻¹ em uma solução contendo 6,0. 10⁻⁴ mol L⁻¹ de Hg(II) em HCl 0,1 mol L⁻¹, como pode ser visto na Figura 8.

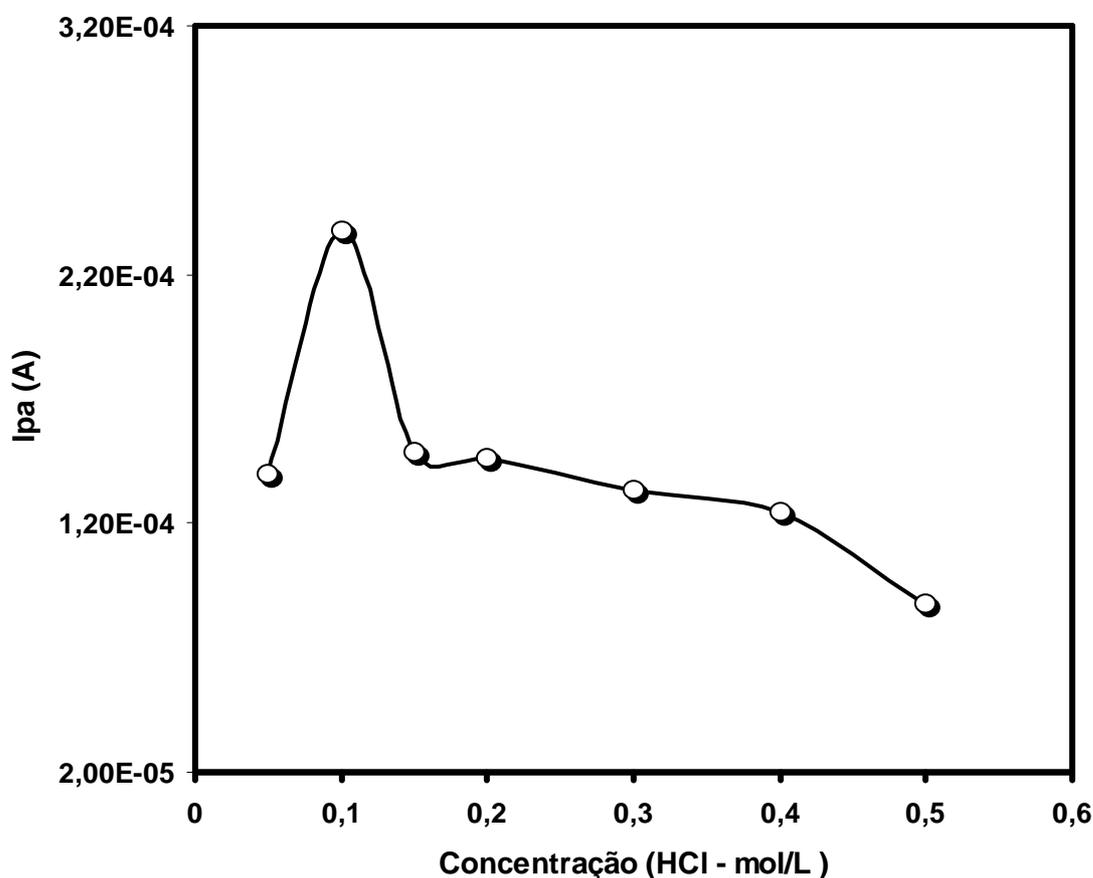


Figura 8: Dependência da corrente de pico com relação à concentração do eletrólito de suporte (HCl); 6,0x10⁻⁴ mol L⁻¹ de Hg(II); intervalo de potencial de -800 a 900 mV (vs. Ag/AgCl) velocidade de varredura de 50 mVs⁻¹.

Na faixa de concentração entre 0,05 e 0,15 mol L⁻¹, houve um aumento de corrente bastante considerável até 0,1 mol L⁻¹, sendo que de 0,1 a 0,15 mol L⁻¹ foi observada uma queda brusca da corrente, isto se deve provavelmente a diminuição da sensibilidade, devido ter havido a protonação no átomo de enxofre (S) no grupo do mercaptopropilssiloxano (BAES, 1976). Concentração na faixa de 0,15 a 0,5 mol L⁻¹ a corrente de pico anódica apresentou uma pequena diminuição. Então, HCl com concentração 0,1 mol L⁻¹ foi empregada, em estudos subseqüentes.

4.6 Influência do Modificador na Composição da Pasta

A acumulação de Hg(II) na superfície do eletrodo de pasta de carbono modificado com sílica organofuncionalizada (mercaptopropilssiloxano) foi baseada na reação de complexação entre o íon do metal e o modificador. Portanto a concentração do modificador na pasta de carbono teve influência significativa na resposta de voltamétrica do eletrodo modificado na qual foi avaliada por voltametria cíclica, nas condições 1,0 x 10⁻³ mol L⁻¹ Hg(II) em HCl 0,1 mol L⁻¹. Neste estudo foram empregada seis diferentes composições de pasta de carbono indicadas por 5%, 10%, 15%, 20%, 30% e 40% de sílica organofuncionalizada (mercaptopropilssiloxano), conforme está descrito detalhadamente na parte experimental. A Figura 9 representa as correntes de pico obtidas para o eletrodo modificado para as composições de pastas indicadas. A corrente de pico anódica aumentou com a quantidade do modificador na pasta até 20%(m/m). A corrente diminuiu significativamente quando mais do que 20% (sílica modificada, m/m), foi usada na preparação do eletrodo. Isto provavelmente aconteceu devido a uma diminuição na área condutiva (partículas de carbono) na superfície do eletrodo (MARINO et. al,

2003). Conseqüentemente, um eletrodo contendo 20% de modificador, foi empregado para todos experimentos subseqüentes.

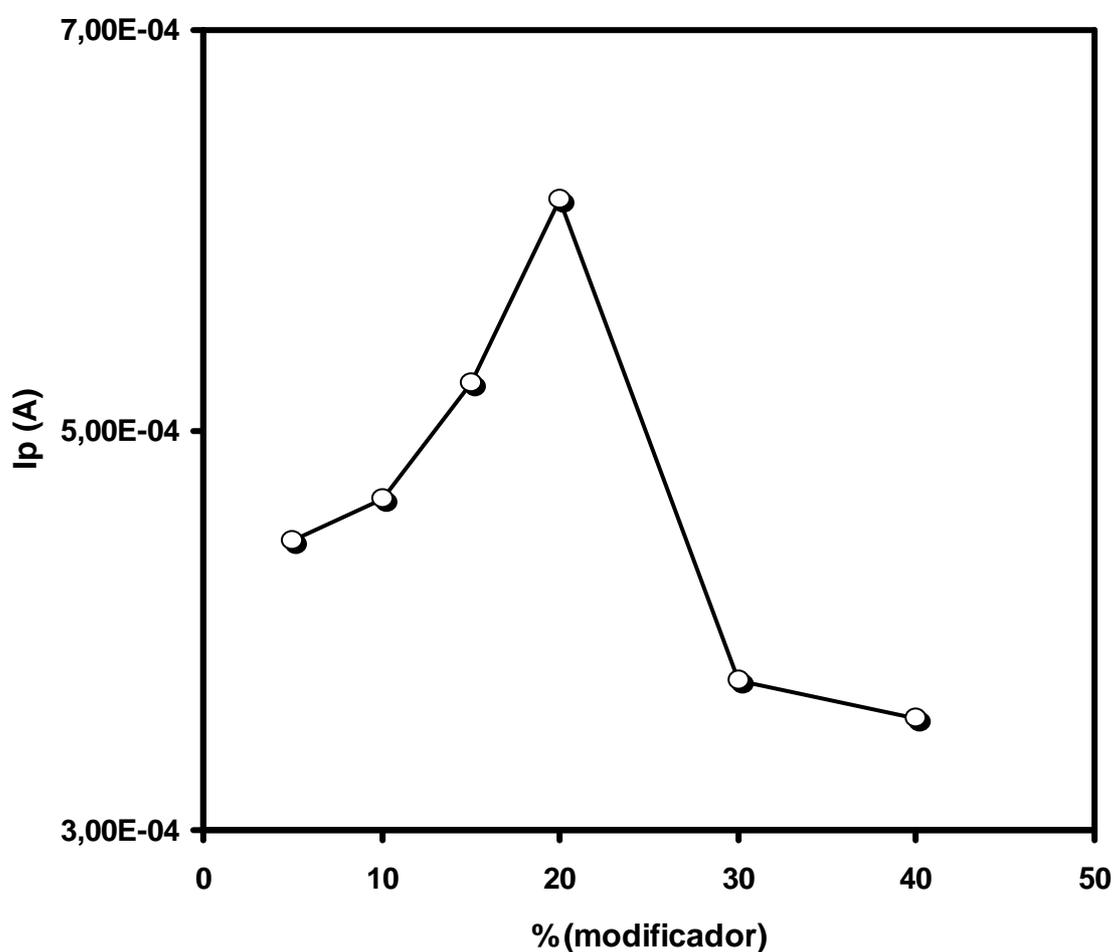


Figura 9: Dependência da corrente de pico com relação à quantidade do modificador; $1,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ de Hg(II); intervalo de potencial de -800 a 900 mV (vs. Ag/AgCl); velocidade de varredura de 50 mVs⁻¹ e HCl 0,1 mol L⁻¹

4.7 Estudo e Otimização dos Parâmetros Experimentais

Parâmetros experimentais tais como potencial de pré-concentração, tempo de pré-concentração, amplitude de pulso, velocidade de varredura, que afetam a corrente de pico foram otimizados, sendo que para cada parâmetro estudado os demais eram mantidos constantes.

4.7.1 Influência do Potencial de Pré-concentração

O efeito do potencial de pré-concentração na corrente de pico anódica foi estudado variando o potencial na faixa de -200 a -800 mV. Na Figura 10 estão mostradas as correntes de pico obtidas quando foram variados os potenciais de pré-concentração. A corrente de pico máxima foi obtida em -600 mV, pois a partir daí houve uma diminuição na corrente de pico anódica devido a uma redução ineficiente da espécie Hg(II) para Hg(0) na superfície do eletrodo, quando estes potenciais foram deslocados a potenciais mais negativos, ou seja mais catódicos. Conseqüentemente o potencial -600 mV foi escolhido para os demais experimentos subseqüentes.

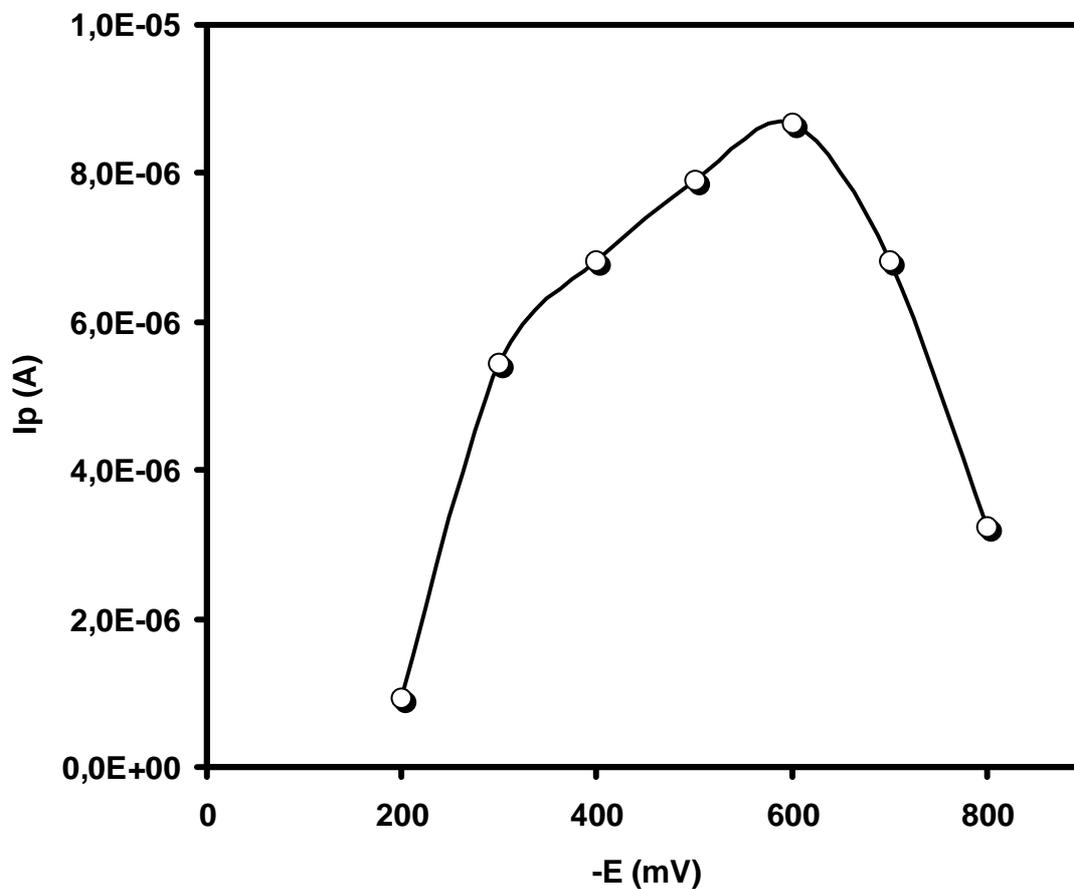


Figura 10: Estudo do efeito do potencial de pré-concentração sobre a corrente de pico na determinação de Hg(II) pela técnica VRA: $T_{\text{pré}} = 120$ s; $V_{\text{varred}} = 20$ mV/s; sens. = $100 \mu\text{A/V}$; $A_{\text{pulso}} = 75$ mV; Ef. = 900 mV; HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $5,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ de Hg(II).

4.7.2 Tempo de Pré-concentração

O tempo de pré-concentração é um dos parâmetros mais importantes em técnicas de redissolução. Ele define a faixa de linearidade (concentração) e está diretamente relacionado com o limite de detecção.

No gráfico $I_p \times T_{\text{pré}}$ apresentado na Figura 11, a corrente de pico anódica aumentou linearmente com o tempo de pré-concentração entre 60 e 300 s, daí em diante houve a saturação da superfície do eletrodo (YOKOI, et. al 1995; INAM, 2000), onde a corrente manteve-se praticamente constante. Os resultados da Figura 11 estão baseados no registro da corrente de pico anódica de cada voltamograma registrado, com relação ao seu respectivo tempo de pré-concentração. O tempo de 120 segundos foi escolhido, pois tempos maiores causaram distorções dos voltamogramas quando os mesmos foram registrados.

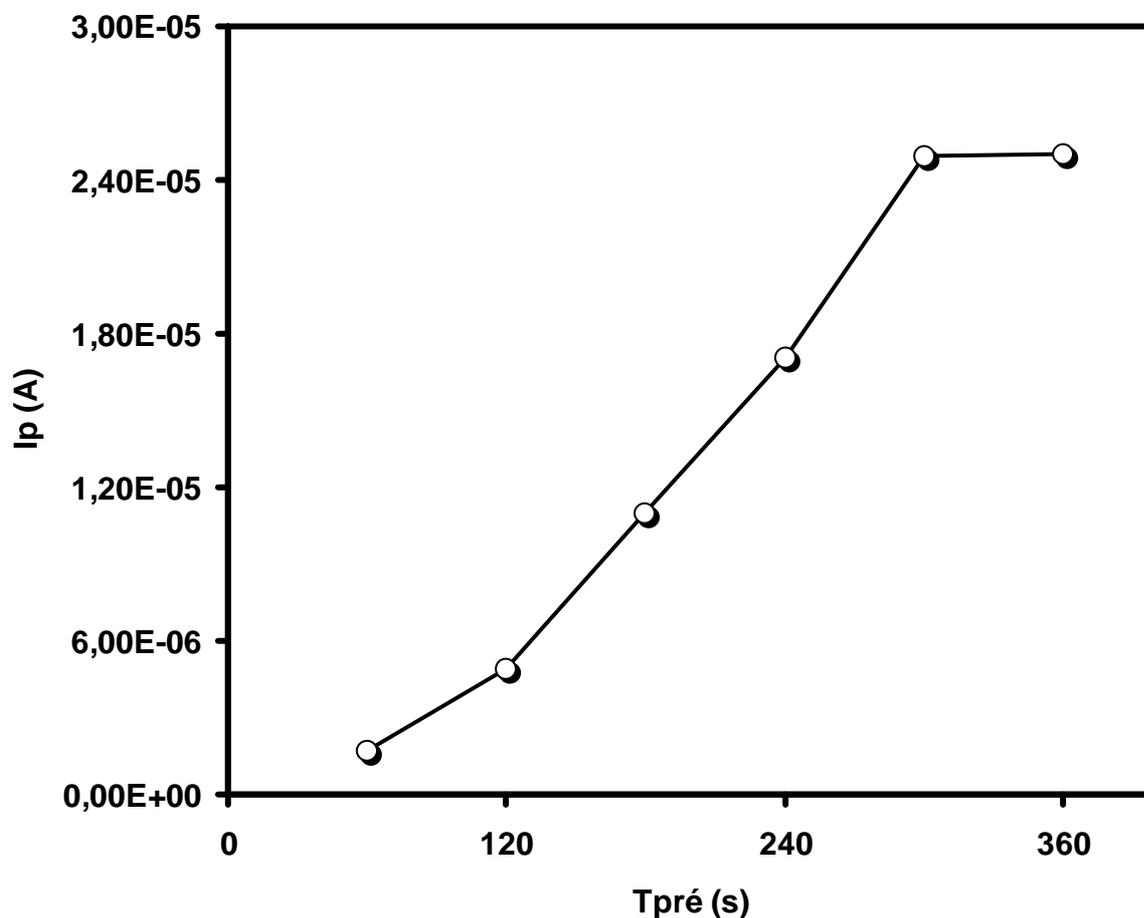


Figura 11: Estudo do efeito do tempo de pré-concentração sobre a corrente de pico na determinação de Hg(II) pela técnica VRA : $E_{\text{pré}} = -600$ mV; $V_{\text{varred}} = 20$ mV/s; sens. = $100 \mu\text{A/V}$; $A_{\text{pulso}} = 75$ mV; Ef. = 900 mV; HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $5,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ de Hg(II).

4.7.3 Influência da Amplitude de Pulso

A corrente de pico está diretamente relacionada com a concentração da espécie eletroativa e também com a amplitude de pulso (WANG, 1985), sendo que a escolha da amplitude deve ser um compromisso entre o aumento da sensibilidade e a perda de resolução.

Este efeito foi verificado variando-se a amplitude de pulso de 25 a 100 mV. No estudo observou-se um aumento de corrente até um máximo na amplitude de 75 mV, conforme visto na Figura 12. De acordo com estes dados optou-se por trabalhar com uma amplitude de 75 mV, na qual foi obtida melhor sensibilidade.

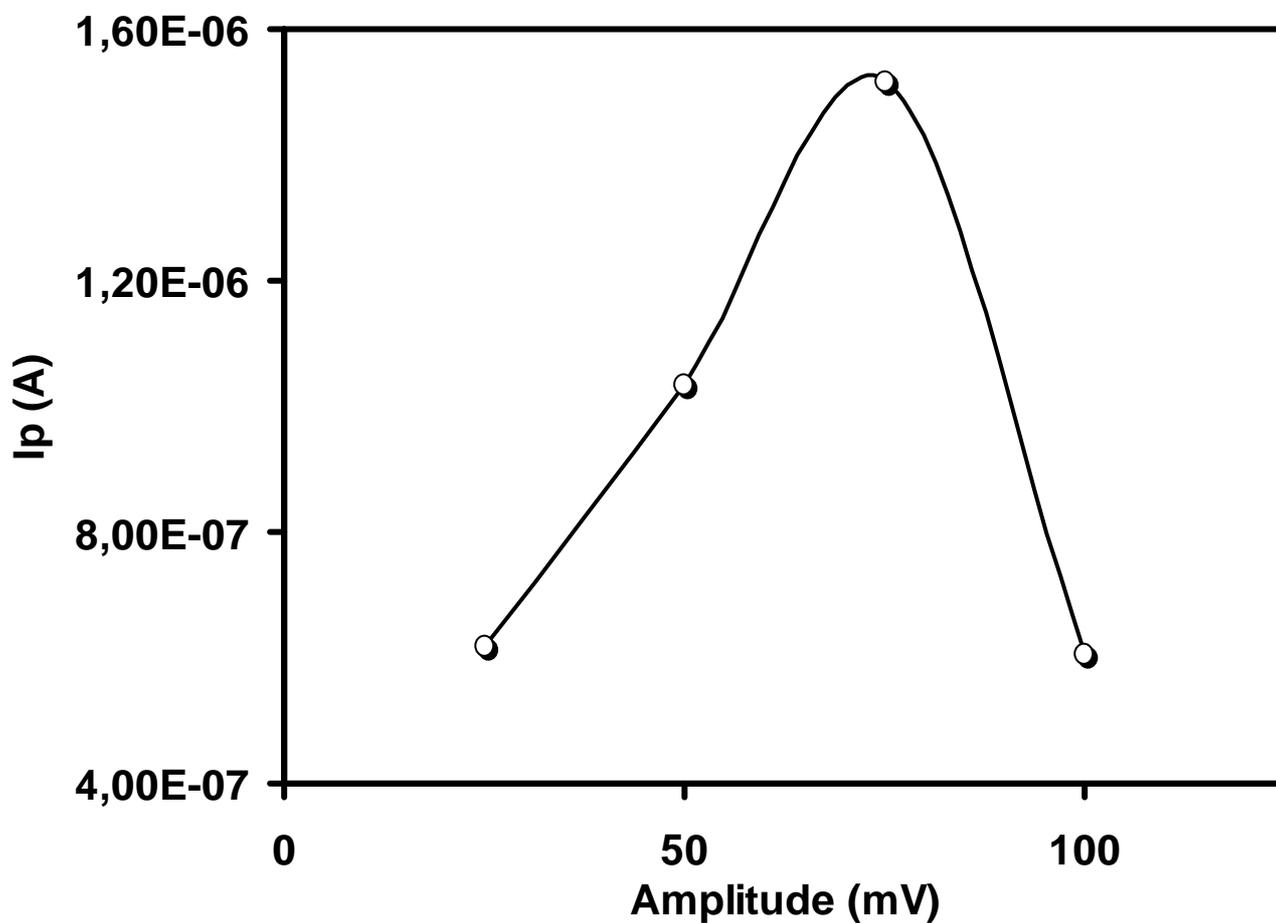


Figura 12: Estudo do efeito da amplitude de pulso sobre a corrente de pico na determinação de Hg(II) pela técnica VRA : $T_{\text{pré}} = 120$ s; $E_{\text{pré}} = -600$ mV; $V_{\text{varred}} = 20$ mV/s; sens. = $100 \mu\text{A/V}$; A, Ef. = 900 mV; HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $5,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ de Hg(II).

4.7.4 Efeito da Velocidade de Varredura

A influência causada pela velocidade de varredura foi investigada numa faixa de 5 até 30 mVs^{-1} . Quando se usa a Voltametria de Redissolução no modo pulso diferencial a velocidade de varredura é baixa, pois velocidades altas causam etapas de potenciais muito longas acarretando na perda da resolução do pico (WANG, 1985) ou até mesmo, esse pico poderá não ser registrado.

A Figura 13 mostra a dependência da corrente de pico versus velocidade de varredura. Com base nos resultados observou-se um aumento da corrente de pico anódica até uma velocidade de 25 mVs^{-1} , portanto para velocidades maiores, a corrente de pico caiu bruscamente em função das etapas de potencial serem muito longas. Desta forma, escolheu-se a velocidade de 25 mVs^{-1} como a melhor velocidade de varredura para as determinações de mercúrio usando o EPCQM.

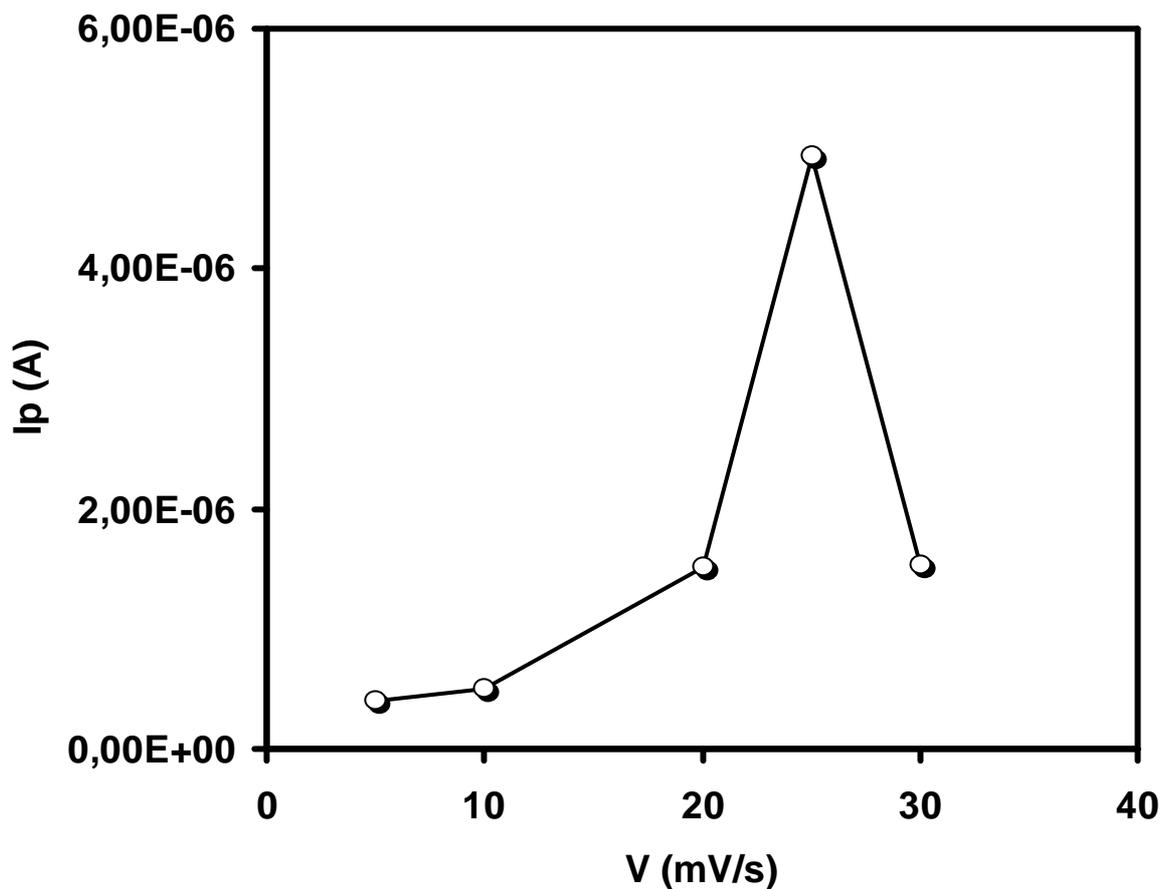


Figura 13: Estudo do efeito da velocidade de varredura sobre a corrente de pico na determinação de Hg(II) pela técnica VRA : $T_{\text{pré}} = 120$ s; $E_{\text{pré}} = -600$ mV; sens. = $100 \mu\text{A/V}$; A, Ef. = 900 mV; HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. e $5,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ de Hg(II).

4.8 Estudo da Interferência dos Íons de Metais

Em se tratando de Voltametria de Redissolução, e dando ênfase especialmente a VRA, um dos principais tipos de interferência é a presença de outras espécies eletroativas na amostra. Estas espécies podem causar acumulação própria ou de outros metais interferentes, via competição e, como resultado, o pico de interesse pode eventualmente diminuir ou até mesmo desaparecer (WANG, 1985). Portanto, a determinação de íons metálicos, baseada na formação de seus complexos pode ser afetada pela presença de outros metais.

Para o estudo de interferentes na determinação de Hg(II) foi feita adição de soluções de íons em solução contendo concentração conhecida de Hg(II) (MARCZENKZO, 1976; JIANG et. al, 1991), sendo que os mesmos podem interferir na elucidação do sinal analítico através de competição. Os íons de Pb(II), Cd(II), Zn(II), Cu(II) e Fe(III) foram os escolhidos no presente trabalho para estudo de interferentes, pois dos íons metálicos anteriormente citados, os que podem interferir na determinação de Hg(II) são somente aqueles cujos íons são acumulados na superfície do EPCQM e seus potenciais estejam próximos ao do mercúrio.

A interferência acontece devido a formação de complexo na superfície do eletrodo e por possuírem seus potenciais de oxidação próximo do Hg(II). Dos resultados obtidos para investigação de interferentes, os mesmos mostram que adições de Pb(II), Cd(II) e Zn(II) não influenciaram no sinal analítico (Ipa) do mercúrio quando suas concentrações foram dez e cem vezes maiores do que a concentração do Hg(II), respectivamente. Dentre os cinco íons metálicos, somente o Fe(III) e o Cu(II) mostraram influência bastante significativa quando os mesmos tinham uma concentração cem vezes maior

em relação a concentração do Hg(II), provavelmente devido a reação competitiva dos cátions dos metais pelo o átomo de enxofre (S) contido no modificador (mercaptopropilssiloxano) na superfície do eletrodo (BAES, 1976). Quando foi adicionado 100 μL de uma solução de EDTA ($1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) na cela eletroquímica, houve uma melhora significativa no sinal analítico (Ipa) do mercúrio. Apesar da maior estabilidade em pH próximo a sete do complexo Hg(II)-EDTA ($K_{\text{HgEDTA}} = 1,0 \times 10^{21,5}$) frente aos complexos Cu(II)-EDTA ($K_{\text{CuEDTA}} = 2,50 \times 10^{17}$) e Fe(III)-EDTA ($K_{\text{FeEDTA}} = 6,30 \times 10^{17}$), em meio ácido o EDTA se torna um agente complexante mais fraco na formação do complexo de Hg(II), a explicação baseia-se no fato de que o EDTA forma um ácido fraco muito mais estável em pH ácido (o EDTA possui quatro ânions acetato), de tal forma que em muitos casos, o EDTA não forma complexos metálicos em meio ácido, devido a competição entre os íons dos metais e os prótons (VOGEL, 1981). Acredita-se que outros fatores também foram responsáveis pelo efeito satisfatório da complexação dos metais cobre e ferro, tais como a razão molar Hg(II)/metal interferente, bem como a concentração do EDTA. Os resultados destes estudos estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5: Efeito da interferência dos íons na resposta voltamétrica do Hg(II)

íon	C_M / C_{Hg}	sinal
Fé(III)	10 vezes maior	Não interfere
	50 vezes maior	interfere
	100 vezes maior	interfere
Pb(II)	10 vezes maior	Não interfere
	100 vezes maior	Não interfere
Cd(II)	10 vezes maior	Não interfere
	100 vezes maior	Não interfere
Zn(II)	10 vezes maior	Não interfere
	100 vezes maior	Não interfere
Cu(II)	10 vezes maior	Não interfere
	50 vezes maior	interfere
	100 vezes maior	interfere

4.9 Curva Analítica

A construção da curva analítica é um tratamento de dados usual na voltametria para fins de análise quantitativa e consiste em medir a corrente de pico e relacioná-la com as concentrações das soluções padrão da espécie eletroativa adicionadas.

A construção da curva analítica depende da otimização de todos os parâmetros estudados durante este trabalho. Como a reação do eletrodo envolve espécies reativas, o sinal analítico é diretamente proporcional a concentração de Hg(0) na superfície do eletrodo, de acordo com a equação abaixo (PIHLAR, 1981).

$$Q = zFAC_s \quad \text{Eq.2}$$

onde Q (em Coulombs) representa a quantidade de carga requerida para a redução do Hg(II), z é o número de elétrons transferidos na reação global (z = 2), F é a constante de Faraday (96.485 C.mol⁻¹), A (0,1055 cm²) é a área do eletrodo em cm² e C_s é a concentração de Hg(0) na superfície do eletrodo em mol cm⁻².

A Figura 14A mostra os voltamogramas obtidos com o EPCQM para várias concentrações de mercúrio ($1,0; 2,5; 5,0; 7,5; 10,0; 12,5 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$). A Figura 14B representa a curva analítica referente aos voltamogramas sobrepostos como visto na Figura 14A. A faixa linear desta curva analítica está compreendida entre $1,0 \times 10^{-7}$ a $12,5 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, pois a partir desta concentração houve a saturação da superfície do eletrodo e conseqüentemente o desvio da linearidade. O limite de detecção (L.D) foi calculado a partir da seguinte equação: $L. D = 3 \times S_B / m$, onde S_B , é o desvio padrão das correntes de pico do branco e m é o coeficiente angular da curva analítica. O valor encontrado do limite de detecção foi de $1,9 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$, este valor foi calculado segundo a equação, utilizando os valores de $1,55 \times 10^{-7} \text{ A}$ para o S_B e 24,7 para o m .

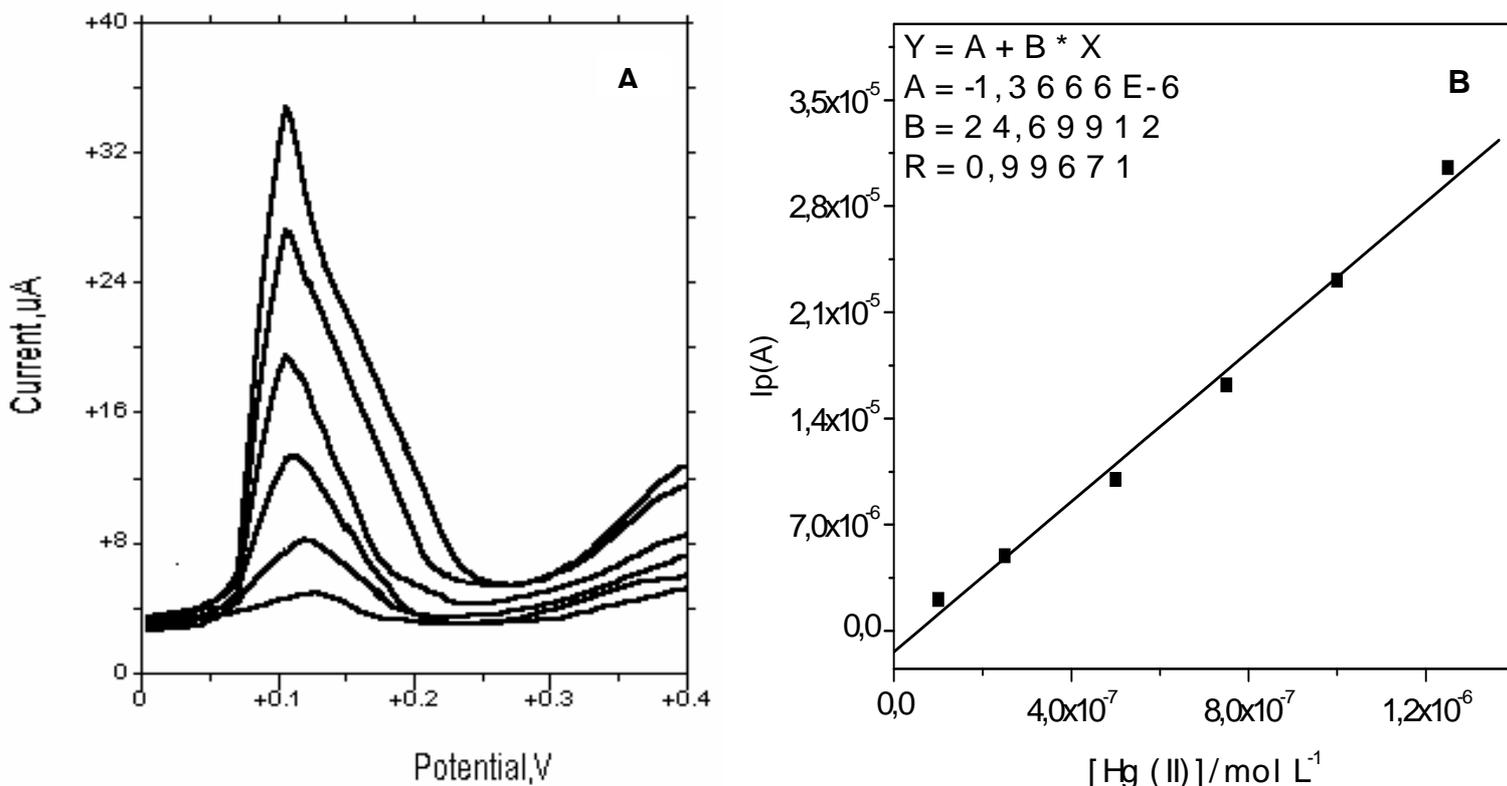


Figura 14: Curva analítica referente à determinação por VRA de Hg(II): [Hg(II)] de $1,0 \times 10^{-7}$ a $1,25 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$; HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$; $E_{\text{pré}} = -600 \text{ mV}$; $T_{\text{pré}} = 120 \text{ s}$; $V.V = 25 \text{ mVs}^{-1}$; $\text{sens.} = 100 \text{ µA/V}$; $E_f = 900 \text{ mV}$

4.10 Aplicação Analítica

O procedimento desenvolvido foi aplicado para determinação de Hg(II) em amostra de água de poço próxima de garimpo. A Figura 15 mostra os voltamogramas característicos da determinação de Hg(II), pelo método da adição padrão. Os resultados estão apresentados na Tabela 6.

Cinco alíquotas, sendo que cada alíquota continha 5 mL da amostra, onde as mesmas foram submetidas ao procedimento do fluxograma (Parte Experimental). A quantidade de Hg(II) encontrado foi de $(2,7 \pm 0,2) \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ (limite de confiança de 95%) e o estudo de reprodutibilidade das cinco determinações apresentou um desvio padrão relativo de 5,5%. O valor da concentração encontrada pelo presente estudo foi de $2,7 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, que está próximo do valor encontrado na mesma amostra por (MARTINIANO, 2005), que foi de $3,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ usando FIA (Análise por Injeção em Fluxo).

Tabela 6: Determinação de Hg(II) em amostra de água de poço por VRA usando o EPCQM com sílica organofuncionalizada (mercaptopropilssiloxano).

Nº	C_{Hg(II)} (mol L⁻¹)
1	2,9 x 10⁻⁷
2	2,6 x 10⁻⁷
3	2,8 x 10⁻⁷
4	2,5 x 10⁻⁷
5	2,7 x 10⁻⁷
\bar{s}	(2,7 ± 0,2) x 10⁻⁷
DPR	5,5%

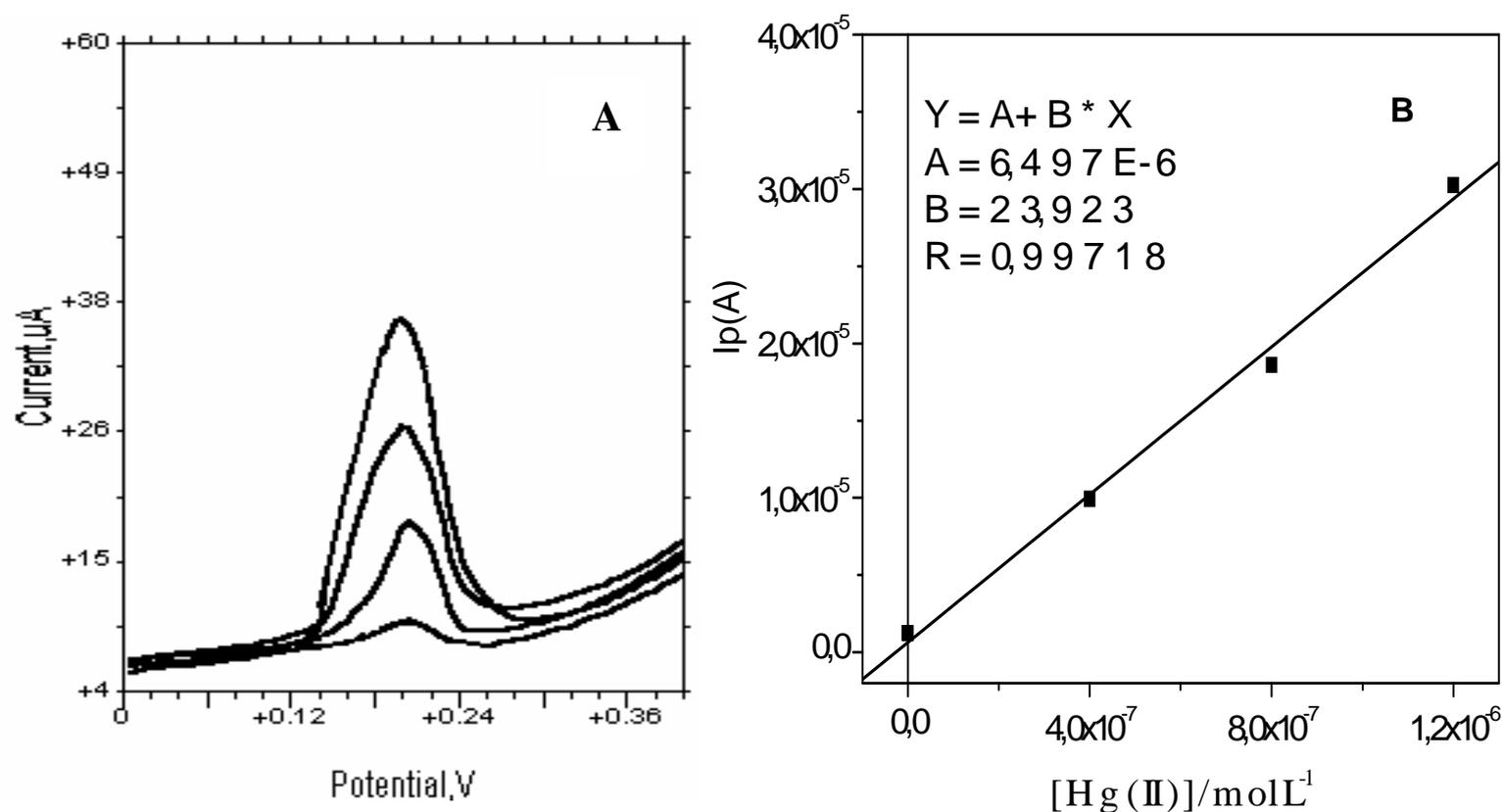


Figura 15: (A) Resposta voltamétrica de Hg(II) em amostra digerida de água de poço próximo de garimpo (digestão nítrico-perclórica), com diferentes concentrações de Hg(II): ($4,0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$; $8,0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ e $1,2 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$). (B) Gráfico da curva de adição padrão para a determinação de Hg(II). Dados retirados da Figura 15 (A).

4.11 Avaliação Estatística

A avaliação estatística de um método é de extrema importância, de modo que o mesmo possa contribuir analiticamente. No presente trabalho foram avaliados os seguintes parâmetros estatísticos: exatidão (teste de recuperação), e precisão (reprodutibilidade).

4.11.1 Exatidão

Uma das maneiras usadas para determinar a exatidão de um método analítico está baseado nas medidas de recuperação de brancos contaminados (CARDONE, 1993). Estes brancos podem ser amostras contendo concentrações variadas e conhecidas do analito. A percentagem de recuperação é calculada pela equação 3. A avaliação da exatidão do procedimento desenvolvido foi feita com base na recuperação de mercúrio em água de poço digerida. Esse procedimento foi adotado, em função da dificuldade de adquirir padrões de referência importados, devido seu alto custo. Portanto o teor de mercúrio foi previamente determinado na amostra, em seguida uma quantidade de mercúrio foi adicionado e determinado pelo método de adições padrão conforme visto na Tabela 7.

$$\% \text{ recuperação} = \frac{C(\text{encontrada})}{C(\text{adicionada})} \times 100 \quad \text{Eq. 3}$$

Tabela 7: Teste de recuperação de Hg(II) usando o EPCQM com sílica organofuncionalizada (mercaptopropilssiloxano).

Nº	Hg(II) adicionado (mol L ⁻¹)	Hg(II) recuperado (mol L ⁻¹)	% de recuperação
1	1,0 x 10 ⁻⁷	0,98 x 10 ⁻⁷	98
2	2,0 x 10 ⁻⁷	2,3 x 10 ⁻⁷	115
3	3,0 x 10 ⁻⁷	2,9 x 10 ⁻⁷	96,7
4	4,0 x 10 ⁻⁷	3,9 x 10 ⁻⁷	97,5
5	5,0 x 10 ⁻⁷	5,1 x 10 ⁻⁷	102
\bar{s}			101,8 ± 9,5
DPR			7,5

Na Tabela 7 têm-se os resultados da recuperação de Hg(II) adicionado na amostra de água de poço, na qual, o teor de Hg(II) havia sido determinado [(2,7 ± 0,2) x 10⁻⁷ mol L⁻¹]. De acordo com estes dados, a percentagem de recuperação apresentou um valor médio de (101,8 ± 9,5)%, e um desvio padrão relativo de 7,5% para um limite de confiança de 95%. Em análise de traços, em geral, é aceitável o nível de 75 a 125% de recuperação para os analitos em interesse (CARDONE e NOBRE, 1990). Baseado nestes resultados a reprodutibilidade foi considerada muito boa, pois em se tratando de análise de traços, vários fatores podem levar a baixos resultados por perdas, e altos por contaminação. Esses fatores estão relacionados com erros cometidos durante a análise tais como: incerteza da pesagem, variabilidade de alíquotas, heterogeneidade da amostra, ruído instrumental.

4.11.2 Repetibilidade

A repetibilidade para medidas voltamétricas foram avaliadas para cinco varredura sucessivas de $1,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ de Hg(II) em HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ no eletrodo de pasta de carbono modificado com sílica organofuncionalizada (mercaptopropilssiloxano), usando as condições ótimas sem regeneração da superfície do eletrodo entre sucessivas varreduras. A média da corrente de pico anódica para estas determinações foi de $(2,6 \pm 0,4) \times 10^{-6} \text{ (A)}$, com um desvio padrão relativo de 11,1%. Pode-se dizer que o procedimento e o sinal analítico apresentaram uma boa repetibilidade. Os resultados destas determinações estão na Tabela 8.

Tabela 8: Avaliação da repetibilidade das medidas voltamétricas

Nº	Corrente (A)
1	$2,2 \times 10^{-6}$
2	$2,4 \times 10^{-6}$
3	$2,6 \times 10^{-6}$
4	$2,8 \times 10^{-6}$
5	$2,9 \times 10^{-6}$
\bar{s}	$(2,6 \pm 0,4) \times 10^{-6}$
DPR	11,1%

Capítulo V

CONCLUSÃO

5 CONCLUSÃO

1 – No presente estudo, o EPC modificado com sílica organofuncionalizada (mercaptopropilssiloxano) mostrou-se mais sensível frente ao EPC não contendo a espécie modificadora.

2 – Com relação aos parâmetros experimentais estudados, os melhores resultados foram obtidos ao se usar: HCl 0,1 mol L⁻¹, pH 1,0 e 20% do modificador na composição da pasta de carbono.

3 – A otimização dos parâmetros experimentais e operacionais permitiram a obtenção de um pico bem resolvido e sensível, o que proporcionou um limite de detecção de 1,9 x 10⁻⁸ mol L⁻¹.

4 – Dos interferentes estudados, Fe(III) e Cu(II) foram os que tiveram influência significativa no sinal analítico do Hg(II), entretanto esta influência foi minimizada com adição de EDTA no meio.

5 – A avaliação estatística do procedimento eletroanalítico desenvolvido foi considerada bastante satisfatória, onde foi observado que a repetibilidade de cinco varreduras de uma solução contendo 1,0 x 10⁻⁷ mol L⁻¹ de Hg(II) apresentou um desvio padrão relativo de 11,1%.

6 – A exatidão do procedimento desenvolvido foi avaliada pela recuperação de mercúrio na própria amostra (água de poço). Cinco determinações de mercúrio foram feitas com

adições de mercúrio para contaminação da amostra ($1, 2, 3, 4$ e $5 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$), onde obteve-se um valor médio de recuperação de $101,8\% \pm 9,5\%$.

7 – O procedimento desenvolvido, empregado na determinação de mercúrio em água de poço próximo a atividades de garimpo permitiu encontrar um valor de mercúrio de $2,7 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, que está próximo do valor encontrado na mesma amostra (MARTINIANO, 2005), pela técnica de Análise por Injeção em Fluxo (FIA).

Capítulo VI

REFERÊNCIAS

6 REFERÊNCIAS

- ADAMS, R. N.; **Anal. Chem.**, 9, 30, 1576, 1958.
- AIROLDI, C.; CESTARI, A. R.; **J. Colloid Interface Sci.**, 2, 195, 338, 1997.
- ARAKAKI, L. N. H., AIROLDI, C.; **Química Nova**, 2, 22, 246, 1999.
- BAES Jr, C. F.; MESMER, R. E. **The Hydrolysis of Cations**, Wiley, New York, 301 - 312, 1976.
- BARBEIRA, D. J. S.; MAZO, J.; STRADIOTTO, N. R.; **Analyst**, 120, 1647 - 1650, 1995.
- BJERRUM, J.; SCHWARZENBACH, G.; SILLEN, C. G.; **Stability constants, Part II: Inorganic Ligand**, Chemical Society, Burlington, House: Lond, 1958.
- BJORKLUND, M.; HEARN, M. T. W.; **J. Chromatogr. A.**, 149, 278, 1996.
- BOWLES, K. C.; APTE, S. C.; **Anal. Chem.**, 2, 76, 395, 1998.
- BRABO, E. da S.; **Cad Saúde Pública**, 2, 15, 325 - 331, 1999.
- BRAININA, K. Z.; **Anal Chim. Acta**, 164, 1947.
- BROWN, J. MERCIER, L.; PINNAVAIA, T. J.; **Chem. Commun.**, 69, 1999.
- BUTTERWORTH, A. J.; CLARK, J. H.; WALTON, P. H.; BARLOW, S. J.; **Chem. Commun.**, 1859, 1996.
- CAI, Y.; RUDOLF, J.; JONES, R.; **Environ. Sci. Technol.**, 1, 31, 302, 1997.
- CANELA, M. C. **Determinação de Mercúrio em Nível de Traço: Aplicação em Amostras de Interesse Ambiental; Dissertação de Mestrado**. Unicamp, 1995.
- CARDONE, M. J.; **Anal. Chem.**, 6, 66, 1257, 1993.
- CESTARI, A. R.; AIROLDI, C.; **J. Braz. Chem. Soc.**, 6, 62, 291, 1995.
- CHILOV, S.; **Talanta**, 3, 22, 205, 1975.

- CHISEM, I. C.; RAFELT, J.; SHIEH, M. T.; CHISEM, J.; CLARK, J. H.; JACHUCK, R.;
MACQUARRIE, D.; RAMSHAW, C.; SCOTT, K.; **Chem. Commun.**, 1949, 1998.
- CLARK, J. H.; MACQUARRIE, D. J.; **Chem. Commun.**, 853, 1998.
- CLEVENGER, W. L.; SMITH, B. W.; WINEFORDNEI, J. D.; **Critical Reviews in
Analytical Chemistry**, 1, 27, 1997.
- COLLMAN, J. P. BELMONT, J. A.; BRAUMAN, J. I.; **J. Am. Chem. Soc.**, 25, 105, 7288,
1983.
- CRESPILHO, F. N.; SILVA, W. T. L.; REZENDE, M. O. O.; **An Assoc. Bras. Quím.**, 12,
52, 58, 2003.
- CRESPILHO, F. N.; AIROLDI, F. P. S.; SILVA, W. T. L.; REZENDE, M. O. O. **Resumos
do 15º Congresso da Sociedade Íbero-Americana de Eletroquímica**. Évora,
Portugal, 2002.
- CVRD, Companhia Vale do Rio Doce. **Monitoramento da Poluição por Mercúrio**.
Superintendência de Meio Ambiente. p. 10 - 27, 1988.
- DEMARS, R. D.; **Anal. Chem.**, 2, 32, 259 - 261, 1962.
- DEMIRCIGIL, B. T.; USLU, B.; OZKAN, Y.; OZKAN, S. A., SENTURK, Z.;
Electroanalysis, 3, 15, 230, 2003.
- FARIAS, R. F.; AIROLDI, C.; **Química Nova**, 4, 23, 496 - 499, 2000.
- FERANCOVÁ, A.; KORGOVÁ, E.; LABUDA, J.; ZIMA, J.; BAREK, J.; **Electroanalysis**,
23, 14, 1668, 2002.
- FERREIRA, J. R. **Mercury in Water and Fish from São Vicente near Santos**, Brasil,
Ambio, 8, 210 - 213, 1979.

- GONÇALVES, H.S. **Projeto Avaliação da Poluição Causada pelo Mercúrio nos Garimpos de Paracatu**. DNPM. Relatório preliminar. Fase I. 1987.
- GORTON, L.; KARAN, H. I.; HALE, P. D.; INAGAKI, T.; OKAMOTO, Y.; SKOTHEIM, T. A.; **Anal. Chim. Acta**, 23, 228, 1990.
- GROLLIS-D'HAMERS, I.; PHILIPPAERTS, J.; VAN DER VOORT, P.; VANSANT, E. F.; **J. Chem. Soc.**, Faraday Traps. 86, 3747, 1990.
- HAIR, M. L.; HERTL, W.; **J. Phys. Chem.**, 12, 73, 4269, 1969.
- HARMER, M. A.; SUN, Q. MICHALCZYK, M. J.; YANG, Z.; **Chem. Commun.**, 1803, 1997.
- HORVAT, M.; **In Global and Regional Mercury Cycles: Sources, Fluxes and Mass Balances**, Baegens. p. 1, 1996.
- HU, G. L.; WANG, X. R.; WANG, Y. R.; XI, C.; LI, J.; **Anal. Letters**, 30, 2579, 1997.
- ILER, R. K. **The Chemistry of Cílica**, John Wiley & Sons, New York, 1979.
- INAM, R.; SOMER, G.; **Food Chem.**, 3, 69, 345, 2000.
- I Seminário sobre Poluição por Metais Pesados**. Brasília, SEMA, SACT, 1980.
- JARDIM, W. de F.; **Ciência Hoje**, 7, 41, 78, 1997
- JIANG, X.; CAI, Q.; SHI, W. e LU, X.; **Fenxi Huaxue**, 11, 19, 311, 1991.
- KALCHER, K.; KAUFFMENN, J. M.; WANG, J.; SVANCARA, I; VYTRAS, K.; MEUHOLD, C.; YANG, Z.; **Electroanalysis**, 5, 7, 1995.
- KAMBUROVA, M.; **Chem. Anal.**, 40, 791, 1995.
- KATZ, E.; LOTZBEYER, T.; SCHLERETH, D. D.; SCHUMANN, W; SCHMIDT, H. L.; **J. Electroanal. Chem.**, 189, 373, 1994.
- KUBOTA, L. T.; GUSHIKEM, Y.; PEREZ, J.; TANAKA, A. A.; **Langmuir**, 3, 11, 1009, 1995.

- LABUDA, J.; **Selec. Electr. Ver.**, 14, 33, 1992.
- LACERDA, L. D.; PFEIFFER, W. C.; MALM, O.; SOUZA, C. M. M.; SILVEIRA, E. G. & BASTOS, W. R.; **Acta Limnologia**, 3, 969 - 977, 1990.
- LACERDA, L. D.; SALOMONS, W. **Mercury in the Amazon: A chemical time-bomb? Dutch Ministry of Housing, Planning and Environment**. Haren., p. 46, 1991.
- LAXEN, D. P. H.; HARRISON, R. M.; **Anal. Chem.**, 2, 53, 345 - 350, 1981.
- Legislação Federal CONAMA nº 20, **Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA)**, 18 de junho de 1986.
- LIM, M. H.; BLANHORD, C. F.; STEIN, A.; **Chem. Meter.**, 10, 467, 1998.
- LIN, C. E.; LI, F. K.; LIN, C. H.; **J. Chromatogr. A.**, 211, 722, 1996.
- LIND, B.; BODY, R.; FRIBERG, L.; Fresenius. **J. Anal. Chem.**, 345, 314, 1993.
- MARCZENKZO, Z. **Spectrophotometric Determination of Elements**, John Wiley & Sons. Inc, New York, 1976.
- MARINO, G.; BERGAMINI, M. F.; TEIXEIRA, F. S.; CAVALHEIRO, E. T. G.; **Talanta**, 5, 59, 1024, 2003.
- MARQUES, A. L. B. **Determinação de traços de Níquel e Eliminação da Interferência de Cu – Zn, em água do mar, por Voltametria de Redissolução**. IFQSC – São Carlos, Tese de Doutorado, julho de 1991.
- MARQUES, A. L.; CHIERICE, G. O.; **Journal of the Brazillian Chemical Society**, 1, 4, 17 - 19, 1993.
- MART, L.; **Talanta**, 11, 29, 1035 - 1040, 1982.
- MARTINIANO, L. C. **Desenvolvimento e Aplicação de Método Espectrofotométrico para Determinação de Mercúrio em Amostras de Interesse Ambiental e Toxicológico**. UFMA, Dissertação de Mestrado, setembro de 2005.

- MAURO, J. B. N.; GUIMARÃES, J. R. D.; MELAMED, R.; **Ciência Hoje**, 25, 150, 69 - 71, 1999.
- MEYER, S.; SCHOLZ, F.; TRITTER, R.; Fresenius. **J. Anal. Chem.**, 247, 356, 1996.
- MEYER, S.; KUBSCH, G.; LOVRIE, M.; SCHOLE, F.; **Int. J. Environ. Anal. Chem.**, 68, 347, 1997.
- MIFUNE, M.; SHIMOMURA, Y.; SAITO, Y.; MORI, Y.; ONODA, M.; IWADO, A.; MOTOHASHI, N.; HAGINAKA, J.; **Bull. Chem. Soc. Jpn.**, 71, 1825, 1998.
- MLAKAR, M.; **Electroanalysis**, 1, 15, 27, 2003.
- MOSES, P. R.; WIER, L.; MURRAY, R. W.; **Anal. Chem.**, 12, 47, 1882, 1975.
- MOUCHERЕК, V. E. **Eletrodo de Grafite Pirolítico Quimicamente Modificado por Vermelho de Alizarina S. Estudos Voltamétricos e Aplicações**. São Carlos, Dissertação de Mestrado-IFQSC-USP, p. 120, 1997.
- MULLOR, S. G.; SANCHEZ CABEZUDO, M.; ORDIERES, A. J. M.; RUIZ, B. L.; **Talanta**, 5, 43, 779, 1996.
- OLIVEIRA, S. F.; ESPINOLA, J. G. P.; LEMUS, W. E. S.; SOUZA, A. G. de ; AIROLDI, C.; **Colloids Surf. A.**, 136, 151, 1998.
- OSA, R. H.; **Mercury Atmospheric Processec: A Synthesis Report**, Workshop Proceedings, Tampa, Flórida, E.U.A 1994.
- OSLON, C.; ADAMS, R. N.; **Anal. Chim. Acta**, 22, 582, 1960.
- PALECEK, E.; **Electroanalysis**, 7. 8, 1996.
- PATIN, S. A., **Polution and the Biological Resources of the Oceans**. Batterworths Scientific, London, 1982.
- PERSSON, B.; **J. Electroanal. Chem.**, 61, 287, 1990.

- PIHLAR, B.; VALENTA, P.; NURNBERG, H. W.; **Frez. Z. Anal. Chem.**, 307, 337-346, 1981.
- Portaria nº 36, **Ministério sa Saúde**, 19 de janeiro de 1990.
- PRASAD, B. B.; ARORA, B.; **Electroanalysis**, 2, 15, 108, 2003.
- RAD, Y. V. S.; DE VOS, D. E.; BEIN, T.; JACOBS, P. A.; **Chem. Commun.**, 355, 1997.
- REGUERA, C.; ORTIZ, M. C.; ARCOS, M. J.; **Electroanalysis**, 24, 14, 1699, 2002.
- REZENDE, M. C. R.; CAMPOS, R. C.; CURTIUS, A. J.; **J. Anal. At. Spectrom.**, 2, 8, 247, 1993.
- SANTOS, M. R. M. C.; AIROLDI, C.; **J. Colloid Interface Sci.**, 2, 183, 416, 1996.
- SERGEEVA, T. A.; PALACIOS, M. A.; CRAIG, P. J.; **Quím. Anal.**, 16, 297, 1997.
- SILVA, A. M. da. **Toxicologia do Mercúrio no Meio Ambiente**. São Paulo: Centro de Recursos educacionais. p. 1 - 23, 1988.
- SILVA, A P. da. **As Diferentes formas de Garimpo de Ouro, sua Emissões de Mercúrio e Mecanismos de Dispersão nos Diversos Compartimentos Ambientais. In: Conseqüências da Garimpagem no Âmbito Social e Ambiental da Amazônia**. (A Mathis & R. Rehaag, org), Belém: Editora CEJUP. p. 48 - 56, 1993.
- SILVA, W. T. L.; THOBIE-GAUTIER, Cv.; REZENDE, M. O. O.; EL MURR, N.; **Electroanalysis**, 1, 14, 71, 2002.
- SOUZA, D.; MACHADO, S. A. S.; AVACA, L. A.; **Química Nova**, 1, 26, 81, 2003.
- SOUZA, J. R.; BARBOSA, A C.; **Química Nova**, 12, 3 - 4, 2000.
- Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater seventeenth edition, **APHA/AWWA/WPCF**. Washington, USA, p. 3 - 28, 3 - 118, 1989.
- STURGEON, R. E BERMAN, S. S.; **CRC Critical Reviews in Analytical Chemistry**, 3, 18, 209 - 244, 1987.

- TOMMASI, L. R.; **Ciência e Cultura**, 34, 325 - 332, 1980.
- TUBINO, M.; MAGALHÃES, M. E. A.; **Ciência Hoje**, 20, 23, 1997.
- USGS, U. S. **Geological Survey. Mercury Contamination of Aquatic Ecosystems.** Science for a Changing World. p. 1 - 11, 1997.
- VAN LOON, J. C. **Selected Methods of Trace Metal Analysis: Biological and Environmental Samples.** John Wiley & Sons. N. York, 1985.
- VAN DER VOORT, P.; GILLIS-D`HAMERS, I.; VRANCKEN, K. C.; VANSANT, E. F.; **J. Chem. Soc.**, Faraday Trans. 87, 3899, 1991.
- VEIGA, M. M.; BEINHOFF, C. **Processing Centers, a Definite Solution for Mercury Pollution from Artisanal Gold Mining Activities.** UNECA. p. 1 - 8, 1998.
- VOGEL, A. **Análise Inorgânica Quantitativa**, Rio de Janeiro, Guanabara, 1981.
- WANG, J.; **Amer. Lab.**, 5, 17, 41, 1985.
- WANG, J.; **J. Electroanal. Chem.**, 57, 158, 1985.
- WANG, J. **Stripping Analysis Principles, Instrumentation and Applications**, VCH Publishers, 1985, Deerfield Beach, 1985.
- WANG, J. **Voltammetry Following Non Electrolytic Preconcentration in** : BARD, A. Electroanalytical Chemistry. A Series of Advances. Vol. 16, Marcel Dekker, Inc., N. York, p. 1 - 88, 1989.
- WANG, J.; **Analytical Electrochemistry**, 2nd ed. Wiley: New York, 2000.
- WATRAS, J. C.; HUCKABEE, J. W. **Mercury Pollution-Integration and Sythesis.** Lewis Publishers, London, 1994. Apresentações feitas na Conferência Internacional de Mercúrio com um Poluente Global, Monterey, EUA, 1992.
- WEBER, J. H.; **Trends Anal. Chem.**, 16, 73, 1997.
- WILSON, K.; CLARCK, J. H.; **Chem. Commun.**, 2135, 1998.

WINDMOLLER, C. C.; WILKEN, R. D.; JARDIM, W. F.; **Water, Air and Soil Pollution**, 89, 399, 1996.

World Health Organization, Environmental Criteria I: **Mercury. Environmental Aspects**. W.H.O, Geneva. 86, p. 26, 1989.

YOKOI, K.; YAMAGUCHI, A.; MIZUMACHI, M.; KOIDE, T.; **Anal.Chim. Acta**, 316, 363, 1995.

Figura 15: (A) Resposta voltamétrica de Hg(II) em amostra digerida de água de poço próximo de garimpo (digestão nítrico-perclórica), com diferentes concentrações de Hg(II): ($4,0 \times 10^{-7}$ mol/L; $8,0 \times 10^{-7}$ mol/L e $1,2 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹). **(B)** Gráfico da curva de adição padrão para a determinação de Hg(II). Dados retirados da Figura 15 (A).

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)